

**Dünne Palladium-Wasserstoff-Schichten als Modellsystem:  
Thermodynamik struktureller Phasenübergänge unter  
elastischen und mikrostrukturellen Zwangsbedingungen**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

–

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

**Stefan Wagner**

aus Greifswald

Göttingen, 2014

## **Betreuungsausschuss**

Prof. Dr. Astrid Pundt  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans Christian Hofsäss  
II. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

## **Mitglieder der Prüfungskommission**

Referent: Prof. Dr. Reiner Kirchheim  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Hans Christian Hofsäss  
II. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

## **Weitere Mitglieder der Prüfungskommission**

Prof. Dr. Vasily Moshnyaga  
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Astrid Pundt  
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Konrad Samwer  
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Michael Seibt  
IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2014

# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis wichtiger Variablen und Parameter .....	vi
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Klassische Thermodynamik des Palladium-Wasserstoff-Systems.....</b>	<b>5</b>
2.1.1 Festkörperlösung.....	5
2.1.2 Phasenübergang und Hydridphase .....	7
<b>2.2 Mikrostrukturelle Einflüsse auf die Thermodynamik.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1 Defekte .....</b>	<b>10</b>
2.2.1.1 Korngrenzen .....	10
2.2.1.2 Oberflächen.....	11
2.2.1.3 Versetzungen .....	12
2.2.1.4 Punktdefekte.....	13
2.2.1.5 Defactants .....	13
<b>2.2.2 Hysterese .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3 Spannungen und Dehnungen in haftenden dünnen Schichten.....</b>	<b>16</b>
2.3.1 Randbedingungen der Dünnschichtgeometrie .....	16
2.3.2 Anisotropie der elastischen Konstanten .....	17
2.3.3 H-induzierte Spannungen und Dehnungen in haftenden Pd-Schichten.....	20
<b>2.3.4 Mechanismen und Grenzen der Spannungsrelaxation.....</b>	<b>22</b>
2.3.4.1 Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat .....	22
2.3.4.2 Versetzungsbildung an Ausscheidungen.....	23
2.3.4.3 Buckling .....	24
2.3.4.4 Einfluß von Korngrenzen .....	25
2.3.4.5 Kohärenz, Semi-Kohärenz und Inkohärenz .....	26
<b>2.3.5 Spannungen und Dehnungen bei kohärenter Entmischung .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4 Modellvorstellungen zur kohärenten Thermodynamik.....</b>	<b>28</b>
<b>2.4.1 Thermodynamik geschlossener kohärenter Systeme .....</b>	<b>29</b>
2.4.1.1 Zweiphasengleichgewicht und Mischungslücke .....	29
2.4.1.2 Das chemische Potential .....	33
<b>2.4.2 Thermodynamik offener kohärenter Systeme.....</b>	<b>36</b>
2.4.2.1 Homogene Lösungen: Einfluß der Haftung am Substrat.....	36
2.4.2.2 Einfluß der kohärenten Entmischung.....	37
<b>2.4.3 Résumé .....</b>	<b>40</b>

<b>2.5 Elektrischer Widerstand dünner Legierungsschichten .....</b>	<b>41</b>
<b>2.5.1 Relaxationszeitnäherung .....</b>	<b>41</b>
<b>2.5.2 Beiträge zum elektrischen Widerstand .....</b>	<b>43</b>
2.5.2.1 Streuung an substitutionellen Fremdatomen (Eisen) .....	43
2.5.2.2 Streuung an interstitiellen Atomen (Wasserstoff) .....	44
2.5.2.3 Streuung an Ausscheidungskeimen (Hydrid) .....	44
2.5.2.4 Streuung an Versetzungen (plastische Verformung; Misfit) .....	45
2.5.2.5 Streuung an Korngrenzen (nanokristalline Schichten) .....	45
2.5.2.6 Langreichweitige Phasenseparation (Zweiphasengebiet) .....	46
<b>2.5.3 Dünnschichteffekte .....</b>	<b>47</b>
2.5.3.1 Streuung an Schichtoberflächen .....	47
2.5.3.2 Streuung an Korngrenzen in dünnen Schichten .....	48
2.5.3.3 Streuung an Oberflächenrauigkeiten .....	48
<b>2.5.4 Pd-H-System: Elektronische &amp; vibronische Struktur und Widerstand .....</b>	<b>49</b>
<b>2.6 Résumé .....</b>	<b>52</b>
<b>3. Methoden .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Probenpräparation .....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Wasserstoff-Beladung .....</b>	<b>54</b>
3.2.1 Elektrochemische Beladung .....	54
3.2.2 Beladung aus der Gasphase .....	55
<b>3.3 Röntgendiffraktometrie: Struktur und Dehnung dünner Schichten .....</b>	<b>55</b>
3.3.1 Röntgenbeugung – Laue-Gleichung und Scherrer-Formel .....	56
3.3.2 Meßaufbauten .....	58
3.3.2.1 In-situ Röntgenmessungen bei Gasbeladung .....	59
3.3.2.2 In-situ Röntgenmessungen bei elektrochemischer Beladung .....	60
<b>3.4 Messung der Spannungen in dünnen Schichten .....</b>	<b>61</b>
3.4.1 Röntgenographische Spannungsanalyse .....	61
3.4.2 Spannungsmessung mit der Biegebalkenmethode .....	62
<b>3.5 Messung des elektrischen Widerstandes .....</b>	<b>64</b>
<b>3.6 Messung der akustischen Emission: Versetzungsbildung und Buckling .....</b>	<b>65</b>
<b>3.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX .....</b>	<b>66</b>
<b>3.8 Rastertunnelmikroskopie .....</b>	<b>66</b>
<b>3.9 Protonenstrahl-Analytik .....</b>	<b>67</b>

<b>4. Charakterisierung der hergestellten Palladium-Schichten .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1 Experimentelle Ergebnisse der Pd-Schichtcharakterisierung.....</b>	<b>69</b>
<b>4.1.1 Bestimmung der Mikrostruktur .....</b>	<b>70</b>
4.1.1.1 Palladium auf Silizium (100), 300 K .....	70
4.1.1.2 Palladium auf Saphir (0001), 673 K .....	72
4.1.1.3 Palladium auf 1 nm Vanadium/Saphir (0001), 673 K .....	76
<b>4.1.2 Quantitative Bestimmung von Spannungen und Dehnungen.....</b>	<b>81</b>
4.1.2.1 Röntgenographische Spannungsanalyse.....	81
4.1.2.2 Spannungsmessung während des Wachstums der Pd-Schichten.....	87
<b>4.1.3 Bestimmung des elektrischen Widerstands der Pd-Schichten.....</b>	<b>89</b>
4.1.3.1 Elektrischer Widerstand dünner Palladium-Schichten .....	89
4.1.3.2 Legierungseffekte.....	91
<b>4.2 Diskussion der Pd-Schichtcharakterisierung .....</b>	<b>92</b>
<b>4.2.1 Mikrostruktur und Spannungen der hergestellten Pd-Schichten.....</b>	<b>92</b>
<b>4.2.1.1 Mikrostruktur und Spannungen von Palladium auf Silizium.....</b>	<b>93</b>
<b>4.2.1.2 Mikrostruktur und Spannungen von Palladium auf Saphir.....</b>	<b>97</b>
4.2.1.2.1 Thermische Spannungen.....	97
4.2.1.2.2 Spannungen infolge Gitterfehlpassung.....	98
4.2.1.2.3 Vergleich der berechneten mit den gemessenen Spannungen .....	100
4.2.1.2.4 Möglicher Einfluß der Fe-Verunreinigung auf die Mikrostruktur von Palladium.....	102
<b>4.2.2 Elektrischer Widerstand der hergestellten Pd-Schichten .....</b>	<b>104</b>
<b>5. Wasserstoff-Beladung dünner Palladium-Schichten.....</b>	<b>107</b>
<b>5.1 Experimentelle Ergebnisse der Wasserstoff-Beladung .....</b>	<b>107</b>
<b>5.1.1 Änderung des elektrischen Widerstands.....</b>	<b>107</b>
5.1.1.1 Kleine Wasserstoff-Konzentrationen; Bereich der Randphase .....	107
5.1.1.2 Zweiphasengebiet und Hydridphase.....	108
5.1.1.3 Topologie der Hydridausscheidungen.....	112
<b>5.1.2 Elastische Zwangsbedingungen .....</b>	<b>113</b>
5.1.2.1 Änderung des Spannungszustandes bei elektrochemischer Beladung.....	114
5.1.2.2 Änderung des Spannungszustandes bei Gasbeladung.....	119
5.1.2.2.1 Phänomene.....	119
5.1.2.2.2 Spannungsrelaxation mit der Zeit und der Zyklenzahl .....	121
5.1.2.3 Gitterdehnung unter Wasserstoffbeladung.....	124
<b>5.1.3 Entwicklung der Mikrostruktur, Kohärenz und Semi-Kohärenz .....</b>	<b>128</b>
5.1.3.1 Spannungsrelaxation im elastischen Bereich.....	128

5.1.3.2 Spannungsrelaxation und akustische Emission.....	131
5.1.3.3 Spannungsrelaxation, Gitterstruktur und kritische Schichtdicken.....	133
5.1.3.3.1 XRD: Kritische Schichtdicke der Relaxation an Phasengrenzflächen .....	133
5.1.3.3.2 Verifikation durch STM .....	135
5.1.3.3.3 Kritische Schichtdicke der Relaxation zwischen Schicht und Substrat .....	138
5.1.3.3.4 Schichtglättung bei H-Beladung .....	141
5.1.3.3.5 H-induzierte Relaxation der in-plane Spannungen.....	142
5.1.3.3.6 Zugspannungen bei H-Beladung .....	143
<b>5.1.4 Thermodynamik dünner Palladium-Wasserstoff-Schichten .....</b>	<b>145</b>
5.1.4.1 H-Löslichkeit in der Randphase und Metall-H-Wechselwirkung.....	145
5.1.4.2 Hydridbildung – Plateau-Druck und H-H-Wechselwirkung.....	149
5.1.4.2.1 Spannungseinfluß auf den Plateaudruck, Bildungsenthalpie & -entropie.....	150
5.1.4.2.2 H-H-Wechselwirkung.....	154
5.1.4.3 Stabilisierung überkritischer Phasen durch mechanische Spannungen.....	161
5.1.4.4 Phasengrenzen.....	163
5.1.4.5 Hysterese .....	169
5.1.4.6 Kritische Temperatur .....	174
5.1.4.7 Wasserstoff-Verteilung in partiell enthafteten Schichten .....	178
<b>5.2 Diskussion der Wasserstoff-Beladung dünner Palladium-Schichten.....</b>	<b>182</b>
<b>5.2.1 Elektrischer Widerstand als Funktion der Wasserstoff-Konzentration.....</b>	<b>182</b>
5.2.1.1 Randphase.....	182
5.2.1.2 Zweiphasengebiet und Hydridphase.....	183
5.2.1.2.1 Widerstandsbeitrag von Korngrenzen in nc-Palladium auf Silizium.....	184
5.2.1.2.2 Topologie der Hydrid-Ausscheidungen in Palladium auf Saphir.....	185
5.2.1.3 Abschätzung des Fehlers der spezifischen Widerstände .....	188
<b>5.2.2 Spannungen, Dehnungen und Änderungen der Mikrostruktur .....</b>	<b>189</b>
5.2.2.1 Allgemeine Trends der H-induzierten Spannungsänderung .....	190
5.2.2.2 Spannungsrelaxation im elastischen Bereich der Schichtdehnung.....	191
5.2.2.3 Spannungsrelaxation und kritische Schichtdicken .....	193
<b>5.2.3 Thermodynamik dünner Palladium-Wasserstoff-Schichten .....</b>	<b>195</b>
5.2.3.1 Einfluß mechanischer Spannungen und der Mikrostruktur.....	195
5.2.3.2 Weiterführende Aspekte und Vergleich mit der Literatur.....	199
5.2.3.2.1 Destabilisierung der Hydridphase durch mechanische Spannungen .....	199
5.2.3.2.2 H-H-Wechselwirkung, kritische Temperatur und Finite-Size-Scaling .....	201
5.2.3.2.3 Hysterese .....	204
5.2.3.2.4 Ausblick.....	206

<b>6. Dünne Palladium-Wasserstoff-Schichten als Wasserstoffsensoren.....</b>	<b>208</b>
<b>6.1. Optimierung der Sensormorphologie .....</b>	<b>208</b>
<b>6.2 Wasserstoff-induzierte Widerstandsänderung .....</b>	<b>213</b>
<b>6.3 Diskussion.....</b>	<b>214</b>
<b>7. Zusammenfassung .....</b>	<b>217</b>
<b>8. Literatur.....</b>	<b>221</b>
<b>9. Liste der Veröffentlichungen .....</b>	<b>233</b>
<b>A Transformationsformel für den E-Modul .....</b>	<b>234</b>
<b>B Wasserstoff-Verluste bei elektrochemischer Beladung .....</b>	<b>236</b>

## Verzeichnis wichtiger Variablen und Parameter

$a$	Gitterparameter eines Metalls
$a_{ij}$	Komponenten der Rotationsmatrix bei Koordinatentransformation
$\alpha$	Randphase eines Metall-Wasserstoff-Systems
$\alpha'$	Hydridphase, isostrukturell zur $\alpha$ -Phase
$\alpha_H$	Koeffizient der H-induzierten Gitterdehnung eines Metalls
$\alpha_{ij}$	Richtungsabhängiger Dehnungskoeffizient
$b$	Burgers-Vektor
$c_{\alpha}^{max}$	Randlöslichkeit der $\alpha$ -Phase
$c_{\alpha'}^{min}$	Minimale Konzentration der Hydridphase
$c_{crit}$	Kritische H-Konzentration beim Einsetzen des Spannungsabbaus
$c_H$	Wasserstoff-Konzentration im Metall, zumeist als Atomzahlenverhältnis $n_H/n_{Me}$
$c_p$	Punktdefektdichte eines Materials
$c_0$	Nominelle (mittlere) H-Konzentration
$d$	Schichtdicke
$D$	Domänengröße
$D_{BA}$	Diffusionspotential
$d_c$	Kritische Schichtdicke beim Einsetzen des Spannungsabbaus
$d_{KG}$	Korngrenzbreite eines nanokristallinen Materials
$E_d$	Dissoziationsenergie von $H_2$ -Molekülen ( $4.74 \text{ eV}/H_2$ )
$E_{HH}$	Elastischer Beitrag der H-H-Wechselwirkungsenergie
$E_{[hkl]}$	Richtungsabhängiger Young-Modul eines Materials
$E_{WW}$	Gesamte H-H-Wechselwirkungsenergie
$E_0$	Platzenergie von Wasserstoff im Metall
$\epsilon_{el}$	Elastische Energiedichte eines Materials
$\epsilon_{GF}$	Elastische Grenzflächen-Energiedichte
$\epsilon_V$	Versetzungs-Energiedichte
$\epsilon_{crit}$	Kritische Dehnung beim Einsetzen des Spannungsabbaus
$\epsilon_{ij}$	Richtungsabhängige Dehnung
$F$	Faraday-Konstante
$F$	Freie Energie
$f$	Freie Energiedichte
$f_{el}$	Freie elastische Energiedichte
$\varphi$	Drehwinkel
$\Gamma$	Korngröße eines nanokristallinen Materials



$\Delta G$	Freie Enthalpie (Gibbs Enthalpie)
$\Delta G^0$	Freie Lösungsenthalpie
$\Delta H^B$	Bildungsenthalpie der Hydridphase
$\Delta H^0$	Lösungsenthalpie
$[hkl]$	Kristallographische Richtung mit Miller-Indizes
$(hkl)$	Kristallographische Ebene mit Miller-Indizes
$\vec{k}$	Wellenvektor eines Elektrons
$K_S(T)$	Sieverts-Konstante der H-Löslichkeit eines Metalls
$K_S^\sigma(T)$	Spannungsabhängiger Sieverts-Faktor der H-Löslichkeit einer dünnen Schicht
$\lambda_F$	Mittlere freie Weglänge
$\lambda_{KG}$	Mittlere freie Weglänge mit Korngrenzbeitrag
$M_{[hkl]}$	Richtungsabhängiger Biaxialmodul
$\mu_H$	Chemisches Potential von Wasserstoff im Metall
$\mu_{H_2}$	Chemisches Potential von Wasserstoff in der Gasphase
$\mu_H^0$	Standardpotential von Wasserstoff im Metall
$\mu_{H_2}^0$	Standardpotential von H <sub>2</sub> -Molekülen
$\Delta\mu_{e^-}$	Elektronischer Beitrag der H-H-Wechselwirkung zum chemischen Potential
$\Delta\mu_{H^+}$	Elastischer Beitrag der H-H-Wechselwirkung zum chemischen Potential
$\Delta\mu_H(\sigma_{ij})$	Beitrag mechanischer Spannungen zum chemischen Potential
$\Omega$	Atomvolumen
$p_{\alpha \rightarrow \alpha'}$	Phasenumwandlungsdruck der Hydridbildung
$p_{\alpha' \rightarrow \alpha}$	Druck bei Rückbildung der Hydridphase
$p_{H_2}$	Druck der H <sub>2</sub> -Atmosphäre
$p_0$	Standard-Druck der H <sub>2</sub> -Atmosphäre, fallweise $T$ -abhängig
$\psi$	Kippwinkel
$\vec{q}$	Allgemeiner Streuvektor
$R$	Elektrischer Widerstand
$R$	Allgemeine Gaskonstante
$r$	Maximale H-Löslichkeit eines Metalls oder Radius
$\rho$	Spezifischer elektrischer Widerstand
$\rho$	Partielle Volumendichte von Defekten in einem Material
$\rho_0$	Partielle Volumendichte von Zwischengitterplätzen im Referenzzustand
$\Delta S^B$	Bildungsentropie der Hydridphase
$\Delta S^0$	Lösungsentropie
$S_{ijkl}$	Komponenten des Tensors der elastischen Steifigkeiten eines Materials

## Verwendete Abkürzungen

$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\sigma$	Allgemeiner Spannungszustand
$\sigma$	Gitter-Unordnungsparameter
$\sigma_{crit}$	Kritische Spannung beim Einsetzen des Spannungsabbaus
$\sigma_{ij}$	Richtungsabhängiger Spannungszustand
$\sigma_0$	Intrinsischer Spannungszustand
$t$	Kohärenzlänge eines atomaren Gitters
$t$	Zeit
$T$	Absolute Temperatur
$T_c$	Kritische Temperatur der Hydridbildung
$T_0$	Standard-Temperatur (7.55 K)
$\tau$	Relaxationszeit
$\theta$	Streuwinkel
$U$	Elektrisches/elektrochemisches Potential
$U_0$	Elektrochemisches Standardpotential
$V_H$	Partielles Volumen von H-Atomen im Metall
$\Delta V$	H-induzierte Volumendehnung eines Metalls
$v_\alpha$	Volumenanteil der $\alpha$ -Phase
$\nu_{[hkl]}$	Richtungsabhängige Poisson-Zahl eines Materials
$\nu_0$	Partielles Volumen von Zwischengitterplätzen im Referenzzustand
$x$	Leitfähigkeitsexponent
$\xi$	Zahl der Elektronenlöcher nahe der Fermi-Energie
$z$	Koordinationszahl von Zwischengitterplätzen
$z$	Valenz eines Metalls
$Z$	Zustandsdichte

## 1. Einleitung

Im Zuge der voranschreitenden Miniaturisierung in technische Anwendungen implementierter Systeme der Mikroelektronik, der Datenspeicherung oder der Energiekonversion wird die Veränderung physikalischer Eigenschaften durch die Reduktion der räumlichen Erstreckung und durch Grenzflächeneffekte relevant. Die Veränderungen gehen aus der Mikrostruktur der Komponenten oder der Notwendigkeit hervor, sie auf Trägermaterialien zu stabilisieren. An dieser Stelle erwächst ein fundamentales Interesse, Größeneffekte von Grenzflächeneffekten zu unterscheiden, ihre Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften der Komponenten zu verstehen und sie für eine gezielte Optimierung der Eigenschaften zu nutzen.

Mit Blick auf Energiekonversionsprozesse birgt Miniaturisierung die Möglichkeit, die Kinetik und die thermodynamischen Eigenschaften von Energiespeichern zu verbessern, wie sie zum Beispiel bei der Entwicklung einer auf Wasserstoff als Energieträger basierenden Technologie seit einigen Jahren verfolgt wird [Zue<sup>08</sup>]. Eine verbesserte Kinetik erwächst aus einem vergrößerten Oberflächenanteil und verkürzten Diffusionswegen in mikrostrukturierten Materialien, während thermodynamische Eigenschaften durch veränderte atomare Konfigurationen an Grenzflächen und die Wirkung von Grenzflächenspannungen verändert werden können.

Der Einfluß der Mikrostruktur sowie äußerer und an inneren Grenzflächen entstehender mechanischer Spannungen auf die Thermodynamik von Metall-Wasserstoff-Systemen wird seit etwa 50 Jahren experimentell und theoretisch untersucht. Die Untersuchungen bezogen sich zunächst auf massive Systeme, während seit etwa 30 Jahren die Eigenschaften dünner Schichten einen zweiten Forschungsschwerpunkt bilden.

Unter anderen haben Wicke und Brodowski [Wic<sup>78</sup>], Alefeld [Ale<sup>72</sup>], Kirchheim und Mütschele [Kir<sup>86</sup>, Mue<sup>87</sup>, Kir<sup>88</sup>] sowie Weißmüller et al. [Wei<sup>00</sup>] massive Systeme studiert. Zabel und Peisl et al. [Son<sup>96</sup>, Ede<sup>99</sup>, Sch<sup>99</sup>], Griessen et al. [Fee<sup>83</sup>, Fee<sup>86</sup>, Gre<sup>07</sup>, Bal<sup>09</sup>, Piv<sup>11</sup>], Hjörvarsson et al. [Hjo<sup>97</sup>, Ols<sup>02</sup>, Ols<sup>05a</sup>], Dam et al. [Moo<sup>13</sup>] sowie Pundt et al. [Lau<sup>98</sup>, Dor<sup>02</sup>, Pun<sup>06</sup>, Nör<sup>08</sup>] haben dünne Metall-Wasserstoff-Schichten untersucht. Während Zabel, Peisl und Hjörvarsson et al. vornehmlich epitaktische dünne Schichten des Niob-Wasserstoff-Systems (NbH) und des Vanadium-Wasserstoff-Systems (VH) betrachten, behandeln Griessen et al. und Pundt et al. eine Bandbreite unterschiedlicher Dünnschichtsysteme (Palladium-H, Gadolinium-H, Yttrium-H, Niob-H, Vanadium-H, Magnesium-H) von nanokristalliner bis epitaktischer Mikrostruktur. Alle Autoren finden gegenüber den jeweiligen massiven Systemen modifizierte thermodynamische Eigenschaften der dünnen Schichten. Dies betrifft deren Wasserstoff-Löslichkeit, die Lage der Phasengrenzen, eine Veränderung der attraktiven H-H-Wechselwirkung, veränderte Bildungsenthalpien der Hydridphase und veränderte kritische Temperaturen. So finden Zabel und Peisl et al. [Son<sup>96</sup>, Ede<sup>99</sup>] für NbH-Schichten unterhalb 100 nm Dicke eine signifikante Reduktion der attraktiven H-H-Wechselwirkung, und Griessen et al. [Bal<sup>09</sup>] zeigen, daß der Umwandlungsdruck der Hydridbildung in dünnen MgH-Schichten von deren elastischer Energiedichte abhängt.

Den experimentellen Arbeiten stehen theoretische Modelle der Legierungsthermodynamik unter dem Einfluß mechanischer Spannungen gegenüber. Hier sind Arbeiten von Wagner und Horner [Wag<sup>74</sup>], Cahn und Larché [Cah<sup>84</sup>, Lar<sup>85</sup>], Schwarz und Khachatryan [Sch<sup>95</sup>, Sch<sup>06</sup>] sowie Weißmüller und Lemier [Wei<sup>00</sup>] zu nennen. Dabei sind prinzipiell an Phasengrenzflächen entstehende innere Kohärenzspannungen von inneren Spannungen zu unterscheiden, die an Korngrenzen oder aus dem Misfit dünner Schichten zum Substrat [Lau<sup>98</sup>] erwachsen. Cahn und Larché zeigen für geschlossene kohärente Zweiphasengemische [Cah<sup>62</sup>, Cah<sup>84</sup>] und dünne, auf einem Substrat wachsende Schichten ohne Phasenübergang [Lar<sup>85</sup>, Lar<sup>90</sup>], daß innere mechanische Spannungen allgemein in einem

## Einleitung

additiven Zusatzbeitrag zum chemischen Potential des Wasserstoffs resultieren. Dieser ist einem von Li und Oriani [Li<sup>66</sup>] angegebenen Ausdruck für den Einfluß von außen auf ein Metall-Wasserstoff-System wirkender Spannungen auf das chemische Potential mathematisch äquivalent.

Durch ihren Einfluß auf das chemische Potential können mechanische Spannungen stabile Gleichgewichte zweier Phasen destabilisieren, es können aber auch metastabile Phasen stabilisiert werden, wie Johnson et al. [Joh<sup>88</sup>] für heteroepitaktische dünne Schichten belegen. Schwarz und Khachaturyan [Sch<sup>95</sup>,Sch<sup>06</sup>] erweitern die theoretische Modellbildung schließlich auf die Thermodynamik freier, offener, kohärent entmischender Metall-Wasserstoff-Systeme. Sie sagen für solche Systeme eine prinzipielle Änderung der Thermodynamik des Phasenübergangs an sich voraus, bei der das Konzept des thermodynamischen Gleichgewichts aufgegeben werden muß und eine „natürliche Hysterese“ resultiert.

Während Kirchheim [Kir<sup>86</sup>] die Gültigkeit des Modells von Li und Oriani [Li<sup>66</sup>] für massive PdH-Drähte unter äußeren Zugspannungen experimentell verifiziert hat, sind die Modelle von Cahn, Larché, Schwarz und Khachaturyan et al. für dünne Metall-Wasserstoff-Schichten bislang nicht quantitativ überprüft worden. Einen Spezialfall bilden die Arbeiten von Hjörvarsson et al. [Hjo<sup>97</sup>,Ols<sup>02</sup>,Ols<sup>05a</sup>], die für dünne VH-Schichten den Einfluß mechanischer Spannungen auf die Platzbesetzung des Wasserstoffs und damit auf die H-Löslichkeit und die H-H-Wechselwirkung diskutieren. Diese Untersuchungen nutzen geometrische Anisotropien der H-Einlagerungsplätze, die unter der gewählten Textur der VH-Schichten die relative Lage der Platzenergien invertieren. Pundt und Shtaya et al. [Sht<sup>03</sup>] sowie Langhammer et al. [Lan<sup>10</sup>] betrachten den Einfluß mechanischer Spannungen auf die Hysterese der Phasenumwandlung in Metall-Wasserstoff-Clustern. Im allgemeinen wird der Einfluß innerer mechanischer Spannungen auf Phasengleichgewichte in den zitierten experimentellen Arbeiten jedoch nur qualitativ behandelt. Beispielhaft führen Zabel und Peisl et al. [Son<sup>96</sup>,Ede<sup>99</sup>] die gefundene Reduktion der H-H-Wechselwirkung in epitaktischen NbH-Schichten auf mechanische Spannungen zurück, ohne den Spannungsbeitrag zum chemischen Potential bei der Anpassung von Druck-Konzentrations-Isothermen zu berücksichtigen.

Das Palladium-Wasserstoff-System (PdH), das historisch das erste bekannte Metall-Wasserstoff-System darstellt [Graham, 1866], bietet sich aus unterschiedlichen Gründen als Modellsystem zur Untersuchung dünnschichtspezifischer Eigenschaften wie der speziellen Mikrostruktur, des Spannungszustandes und der charakteristischen Größe an. Palladium oxidiert an Luft praktisch nicht [Kan<sup>09</sup>], und es ist abweichend von den meisten anderen Metall-Wasserstoff-Systemen in der Lage, das Wasserstoff-Molekül H<sub>2</sub> an seiner Oberfläche katalytisch zu spalten. Zudem zeigt das PdH-System ein Phasendiagramm mit einfacher Mischungslücke, und aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften ist es möglich, die Wasserstoff-Konzentration im Palladium allein durch die Änderung des chemischen Potentials des Wasserstoffs in der Umgebung einzustellen. Schließlich ist Wasserstoff in Metallen bereits bei 300 K durch quantenmechanische Tunnelmechanismen extrem beweglich. Im Unterschied zu gewöhnlichen metallischen Legierungen läßt sich damit im Prinzip an einer einzelnen Palladium-Probe durch Variation der Temperatur und des umgebenden H<sub>2</sub>-Drucks innerhalb kurzer Zeit das gesamte Phasendiagramm ausmessen.

Im ungestörten Gitter des Palladiums wird Wasserstoff auf oktaedrischen Zwischengitterplätzen gelöst [Fuk<sup>93</sup>]. Nach der Überschreitung der Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase transformiert das massive System unterhalb einer kritischen Temperatur von 563 K in eine hoch konzentrierte Hydridphase. Die Hydridbildung wird durch die attraktive H-H-Wechselwirkung eingeleitet. Sie ist ein struktureller Phasenübergang 1. Ordnung, der mit einer sprunghaften Änderung des Gitterparameters einhergeht [Fuk<sup>93</sup>]. Die Änderung des Gitterparameters ist im weitesten Sinn die Ursache des Beitrags mechanischer Spannungen zum chemischen Potential des gelösten Wasserstoffs.

Überlagert werden die Spannungseinflüsse von einer modifizierten Thermodynamik der mikrostrukturellen Defekte, die primär im PdH-System vorhanden sind (Korngrenzen, Oberflächen) oder durch Mechanismen des Spannungsabbaus entstehen. Dies betrifft zum Beispiel Versetzungen, im Fall dünner Schichten kann Spannungsrelaxation aber auch durch Faltenbildung erfolgen [Pun<sup>06</sup>]. Die Defekte zeigen oftmals ein abweichendes Transformationsverhalten [Mue<sup>87</sup>], könnten aber auch bevorzugte Nukleationszentren neuer Phasen darstellen [Max<sup>01</sup>]. Unter anderen konnten Kirchheim et al. [Mue<sup>87</sup>,Kir<sup>88</sup>] für das massive PdH-System zeigen, daß Korngrenzen und Versetzungen durch eine Verringerung der Aktivität des gelösten Wasserstoffs zu einer signifikanten Erhöhung der Randlöslichkeit und zu einer Reduktion der Breite der Mischungslücke beitragen. Korngrenzen selbst wirken dabei auf den Spannungszustand des Systems zurück, denn sie erschweren maßgeblich die Relaxation innerhalb der Körner auftretender Verzerrungsfelder, und an ihnen lokalisieren sich durch die Wechselwirkung benachbarter Körner entstehende mikrostrukturelle Spannungen [Dor<sup>02</sup>,Pun<sup>06</sup>].

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, am Modell dünner PdH-Schichten die schichtspezifischen Beiträge der Mikrostruktur, der elastischen Zwangsbedingungen sowie der Schichtdicke zur Thermodynamik der Hydridbildung experimentell zu ermitteln und gezielt zu separieren. Dabei sollen sie unter Rückgriff auf thermodynamische Modellvorstellungen erstmals quantifiziert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Anwendbarkeit dünner PdH-Schichten als Wasserstoff-Sensor zu untersuchen. Hierbei wird genutzt, daß der Phasenumwandlungsdruck des massiven PdH-Systems mit 18 *mbar* in einem technologisch interessanten Bereich liegt, da der Flammpunkt von Wasserstoff in Luft etwa 40 *mbar* beträgt. Zur Herstellung eines H-Sensors soll die Oberflächenmorphologie dünner Pd-Schichten unter Berücksichtigung der obigen Ergebnisse gezielt optimiert werden.

Zur Erreichung der Ziele dieser Arbeit ist es notwendig, dünne Pd-Schichten unterschiedlicher Dicke mit definierten Ausgangszuständen herzustellen. Die Mikrostruktur und die elastischen Randbedingungen der Schichten werden dazu durch eine gezielte Wahl der Substrate und der Substrat-Temperaturen eingestellt. Die intrinsischen Eigenschaften werden mittels Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), mechanischer Spannungsmessung und durch Messung des elektrischen Widerstandes der Schichten charakterisiert.

Die Schichten werden anschließend aus der Gasphase und elektrochemisch mit Wasserstoff beladen. Die damit verknüpften Änderungen des mechanischen Spannungszustands der Schichten werden in-situ bestimmt. Aus den Spannungen resultierende Dehnungen der Schichten in freie Richtungen werden mittels XRD untersucht. Einen wichtigen Teil der Untersuchungen bildet das Studium der Kohärenz von Phasen- und Grenzflächen. Dazu werden Spannungs-induzierte mikrostrukturelle Änderungen der H-beladenen Schichten, die Mechanismen der Defektgeneration und die Geometrie von Versetzungsanordnungen betreffen, mittels XRD, optischer Mikroskopie, der Messung der akustischen Emission (AE) der Schichten und durch STM analysiert. Die Untersuchung der Defektgeneration erlaubt Aussagen über kritische Schichtdicken, unterhalb derer mechanische Spannungen in den Schichten nicht relaxieren.

Komplementär zur Spannungsmessung werden die thermodynamischen Eigenschaften der H-beladenen dünnen Schichten durch die Messung ihres elektrischen Widerstandes charakterisiert und analysiert. Schließlich wird die laterale Verteilung des Wasserstoffs in den Schichten mit Hilfe der Protonenstrahlanalytik gemessen.

Die thermodynamischen Eigenschaften dünner PdH-Schichten manifestieren sich in der H-Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials. Dieses ist bei Gasbeladung dem Druck der

## Einleitung

umgebenden  $H_2$ -Atmosphäre proportional und wird bei elektrochemischer Beladung durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft (EMK) der Schichten im Vergleich zu einer Ag/AgCl-Referenzelektrode direkt gemessen. Der Verlauf des chemischen Potentials wird durch die Konfigurationsentropie, die Metall-H-Wechselwirkung (Platzenergie), die H-H-Wechselwirkung und den Konzentrationsverlauf der mechanischen Spannungen der dünnen Schichten determiniert. Durch Auswertung der gemessenen Kurvenverläufe werden unter Einbeziehung des elektrischen Widerstands die H-Löslichkeit, die Lage der Phasengrenzen, die mittleren Platzenergien, die Größenordnung der H-H-Wechselwirkung, Enthalpien und Entropien der Hydridbildung sowie die kritischen Temperaturen der unterschiedlichen Schicht-Substrat-Systeme bestimmt. Dies erlaubt unter Rückgriff auf die Charakterisierung der Mikrostruktur und H-induzierter mikrostruktureller Änderungen der PdH-Schichten die Quantifizierung der Beiträge der Mikrostruktur, der mechanischen Spannungen und der Schichtdicke zur Abweichung der gemessenen Schichtparameter von den Eigenschaften des massiven PdH-Systems.

Schließlich wird dargelegt, daß es aufbauend auf den Erkenntnissen zur Thermodynamik dünner PdH-Schichten durch eine gezielte Optimierung der Morphologie, des Spannungszustandes und der Mikrostruktur der Schichten möglich ist, einen Wasserstoff-Sensor zu konstruieren, der bei Anwesenheit einer kritischen Wasserstoff-Atmosphäre unter Nutzung des Perkolationseffekts rasch eine große Änderung des elektrischen Widerstandes zeigt.

Die zum Verständnis der Resultate dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen werden im Kapitel 2 erläutert. Dabei werden zunächst eine kurze Einführung in die klassische Thermodynamik des Palladium-Wasserstoff-Systems und ein Ausblick auf die Thermodynamik nanoskaliger Systeme gegeben. Bei der Berechnung der in haftenden dünnen Schichten erwarteten Spannungen und Dehnungen wird im Abschnitt 2.3 eine Methode angewandt, die direkt und allgemein die Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstanten nutzt und die sonst übliche  $[S_{an}^{99}, D_{or}^{02}, G_{em}^{11}]$ , aufwändige und nur für bestimmte Schichtorientierungen einfach durchführbare Analyse der in den Schichten gespeicherten elastischen Energiedichte ersetzt. Im Kapitel 2.4 werden Modellvorstellungen zur Thermodynamik kohärenter Legierungen vorgestellt und erweitert. Modellvorstellungen zum Einfluß unterschiedlicher, in dünnen Schichten relevanter Elektronen-Streumechanismen auf den elektrischen Widerstand werden im Abschnitt 2.5 erläutert und auf das Palladium-Wasserstoff-System übertragen. Die Methodik der experimentellen Arbeiten wird im Kapitel 3 erläutert. Die hergestellten Pd-Schichten werden in Kapitel 4 charakterisiert. Die Thermodynamik der Wechselwirkung der dünnen Pd-Schichten mit Wasserstoff wird in Kapitel 5 analysiert. Davon ausgehend wird die Optimierung des Palladium-Wasserstoff-Sensors in Kapitel 6 vorgestellt. Im abschließenden Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes zusammengefaßt.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Klassische Thermodynamik des Palladium-Wasserstoff-Systems

Wasserstoffatome können aufgrund ihrer geringen Größe in Metallen auf Zwischengitterplätzen gelöst werden. Diese Art der H-Einlagerung in permanent verfügbaren Plätzen begünstigt eine hohe Mobilität des Wasserstoffs im Metall, die in Palladium bei 300 K mit einem Diffusionskoeffizient in der Größenordnung von  $D_0 = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  [Fuk<sup>93</sup>] der Beweglichkeit von Molekülen in Flüssigkeiten entspricht. Die dabei erzielbare Packungsdichte ist höher als in flüssigem Wasserstoff [Aki<sup>99</sup>].

Die Wasserstoffaufnahme von Palladium aus der Gasphase verläuft in einer Kaskade der Physisorption von Wasserstoffmolekülen, deren Dissoziation, der Chemisorption und der chemischen Bindung der Wasserstoff-Atome und ihrer diffusiven Absorption<sup>1</sup> [Ney<sup>10</sup>, Pun<sup>06</sup>, Con<sup>74</sup>]. Die Fähigkeit zur dissoziativen Adsorption des H<sub>2</sub>-Moleküls zeichnet das Palladium dabei gegenüber den meisten, gewöhnlich für die Speicherung von Wasserstoff genutzten Metallen aus. Intrinsische Ursachen hierfür sind in einem günstigen Abstand der Pd-Atome, der die Dissoziation des H<sub>2</sub>-Moleküls erlaubt, und einem vergleichsweise geringen Sticking-Koeffizient von Wasserstoff-Molekülen auf der Palladiumoberfläche zu sehen, der gewöhnlich in Bedeckungsgraden  $\leq 1 \text{ H/Pd}$  resultiert [Beh<sup>80</sup>]. Deshalb stehen auf Palladium mit hoher Wahrscheinlichkeit benachbarte Oberflächenplätze für die Anlagerung von H-Atomen zur Verfügung [Mit<sup>03</sup>, Pic<sup>79</sup>]<sup>2</sup>. Eine dritte Voraussetzung für die Wasserstoff-Aufnahme besteht darin, daß die Palladiumoberfläche bei 300 K eine lediglich bis zu 2.4 Monolagen dicke [Kan<sup>09</sup>], leicht reduzierbare [Han<sup>04</sup>] Oxidschicht ausbildet, während stabile Oberflächenoxide bei Metallen wie Magnesium oder Niob die Wasserstoffaufnahme unterdrücken [Fro<sup>98</sup>]. Darüber hinaus ist eine katalytische Wirkung der leicht reduzierbaren Oxidschicht bei der H<sub>2</sub>-Dissoziation selbst denkbar.

Neutronen-Streuexperimente zeigen, daß Wasserstoff im Palladium auf den oktaedrischen Zwischengitterplätzen gelöst wird [Fuk<sup>93</sup>], die im Modell harter Kugeln ein Volumen von  $1.43 \text{ \AA}^3$  besitzen. Die interstitielle Einlagerung des Wasserstoffs führt zu einer makroskopischen Volumendehnung  $\Delta V$  des Wirtsgitters, die für kubische Metalle isotrop ist und für Pd wie für viele Übergangsmetalle nahezu universell  $\Delta V = (2.8 \pm 0.2) \text{ \AA}^3$  pro H-Atom beträgt [Fuk<sup>93</sup>]<sup>3</sup>.

#### 2.1.1 Festkörperlösung

Bei niedriger Konzentration oder oberhalb der kritischen Temperatur liegt das PdH-System in der  $\alpha$ -Phase vor, in der der Wasserstoff statistisch auf die Oktaederplätze verteilt ist. Im Metall stellt sich unter dem jeweiligen Partialdruck der umgebenden Wasserstoff-Atmosphäre eine Gleichgewichtskonzentration  $c_H \doteq n_H/n_{Pd}$  ein, bei der an der Grenzfläche von Gas und Metall ein stationärer Teilchenaustausch  $H_2^{Gas} \leftrightarrow 2H^{Pd}$  realisiert ist. Dieses thermodynamische Gleichgewicht

<sup>1</sup> Die Beteiligung von fünf Elementarschritten impliziert, daß die Zeitskala der H-Aufnahme in Metallen nicht notwendig durch den Diffusionskoeffizient im Metall bestimmt wird.

<sup>2</sup> Für Niob geben Pick et al. [Pic<sup>79</sup>] einen Bedeckungsgrad von  $15 \text{ H/Nb}$  an, der in einer Sättigung der Oberflächenplätze mit H<sub>2</sub>-Molekülen resultiert.

<sup>3</sup> Ausnahmen betreffen die Lanthanoide, einige intermetallische Legierungen und Oktaederlücken in bcc- sowie hcp-Metallen. Für letztere beträgt die Volumendehnung pro H-Atom nur  $2.1 \text{ \AA}^3$ . Die Ursache für die veränderte Volumendehnung wird in der unterschiedlichen Koordinationszahl der Zwischengitterplätze und einer unterschiedlichen Beeinflussung der elektronischen Struktur des Wirtsgitters durch den Wasserstoff gesehen [Fuk<sup>93</sup>].

## Grundlagen

wird durch die Gleichheit der chemischen Potentiale des atomaren Wasserstoffs in der  $\alpha$ -Phase und des molekularen Wasserstoffs in der Gasphase charakterisiert,

$$\mu_H^\alpha = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^{Gas} \quad (2.1)$$

Die gelösten Wasserstoffatome wechselwirken mit dem Metallgitter, können in der verdünnten Festkörperlösung untereinander jedoch zunächst als wechselwirkungsfrei betrachtet werden, so daß sie in Analogie zum Modell des idealen Gases als „Gittergas“ beschrieben werden können [Ale<sup>69</sup>]. Ihr chemisches Potential wird dann durch die Mischungsentropie der statistischen Platzbesetzung und die materialspezifische Wechselwirkungsenergie  $E_0$  mit dem Gitter („Platzenergie“) bestimmt,

$$\mu_H^\alpha = RT \ln \left( \frac{c_H}{r - c_H} \right) + E_0, \quad (2.2a)$$

mit der Gaskonstante  $R$  und der Zahl  $r$  der Gitterplätze pro Metallatom. Für die Oktaederplätze im Palladium ist  $r = n_O/n_{Pd} \equiv 1$ .

Bei höherer Konzentration treten Beiträge der Palladium-Wasserstoff- und der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung hinzu, die sich in elastische Beiträge  $\Delta\mu_{H^+}$  [Wic<sup>78</sup>, Wag<sup>72</sup>, Esh<sup>56</sup>] und elektronische Beiträge  $\Delta\mu_{e^-}$  [Mye<sup>92</sup>, Wic<sup>78</sup>, Pap<sup>78</sup>] separieren lassen, vgl. Kap. 2.1.2.

Es gilt dann

$$\mu_H^\alpha = RT \ln \left( \frac{c_H}{1 - c_H} \right) + E_0 + \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_{e^-} \quad (2.2b)$$

Werden die Wechselwirkungen für  $c_H \ll 1$  vernachlässigt, so folgt die Löslichkeit des Wasserstoffs im Metall mit Gl. (2.1) und mit dem chemischen Potential  $\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_0(T_0)} \right)$  des Wasserstoffs in der Gasphase gemäß dem Sieverts-Gesetz

$$c_H = \sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_0(T_0)}} \exp \left( -\frac{E_0 - \mu_{H_2}^0/2}{RT} \right) \doteq K_S(T) \cdot \sqrt{p_{H_2}}, \quad (2.3)$$

mit der temperaturabhängigen, materialspezifischen Sieverts-Konstante  $K_S(T)$  und dem auf den Standarddruck  $p_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bei der Standardtemperatur  $T_0 = 7.55 \text{ K}$  geeichten Standardpotential  $\mu_{H_2}^0$  [Zue]. Die Wahl von  $T_0$  berücksichtigt die vibronischen Beiträge von  $\frac{7}{2} RT / \text{mol}_{H_2}$  zum Druck des  $H_2$ -Gases [Fuk<sup>93</sup>]. Würde der Wasserstoff im Metall nicht atomar sondern molekular gelöst, so wäre  $c_H$  proportional zu  $p_{H_2}$ .

Die Messung der Sieverts-Konstante ermöglicht mit Gl. (2.3) die Bestimmung der molaren Platzenergie  $E_0$ . Es folgt damit unmittelbar, daß das Sieverts-Gesetz streng nur dann erfüllt ist, wenn alle verfügbaren Plätze eine scharfe Energie besitzen. Für massives Palladium findet man bei  $300 \text{ K}$   $E_0 \approx -221.9 \text{ kJ/mol}_H \hat{=} -2.3 \text{ eV/H}$  [Gri]. Dieser große Wert subsumiert die halbe Dissoziationsenergie eines  $H_2$ -Moleküls ( $4.74 \text{ eV}/H_2$ ). Unter Vernachlässigung der Dissoziationsenergie geben [Mue<sup>87</sup>] die Platzenergie von Oktaederlücken mit  $3.8 \text{ kJ/mol}_H$  an.

Makroskopisch läßt sich die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem Wirtsgitter über die molare Freie Lösungsenthalpie  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  beschreiben, mit der konzentrationsabhängigen molaren Lösungsenthalpie  $\Delta H^0$  des Wasserstoffs im Wirtsgitter und der molaren Lösungsentropie  $\Delta S^0$ . Die molare Platzenergie  $E_0$  umfaßt damit energetische und entropische Beiträge. Für die Sieverts-Konstante gilt dann [Zue]

$$K_S(T) = \frac{1}{\sqrt{p_0}} \exp \left( -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT} \right). \quad (2.4)$$

Die physikalische Bedeutung der Lösungsenthalpie  $\Delta H^0$  und der Lösungsentropie  $\Delta S^0$  wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß interstitiell gelöster Wasserstoff im Fall des PdH-



Systems<sup>4</sup> sein Elektron unter exothermer Bildung bindender Hybridorbitale an die Bandstruktur des Wirtsgitters abgibt (Kap. 2.5.4) und im Metall als Proton gelöst ist, das durch die Leitungsbandelektronen des Wirtsgitters abgeschirmt wird.

Zur Lösungsenthalpie trägt die Energie bei, die zur Abschirmung der Protonen durch das Wirtsgitter benötigt wird. Sie wird in einem semi-empirischen Modell von Griessen et al. auf die Bandstruktur des Metalls und den Abstand der Protonen von den umgebenden Metall-Atomen zurückgeführt [Gri<sup>88</sup>] und entspricht der Bindungsenergie des Wasserstoffs in den Zwischengitterplätzen. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen wird damit allgemein durch deren Bandstruktur bestimmt.

Die Lösungsentropie subsumiert die Mischungsentropie der Protonen im Wirtsgitter, Beiträge der geänderten Elektronenkonfiguration sowie phononische Beiträge der Protonen und der durch deren Anwesenheit geänderten akustischen Moden des Wirtsgitters. Eine Zusammenfassung der Beiträge findet sich in Ref. [Ede<sup>99</sup>].

Für das massive PdH-System beträgt die Sieverts-Konstante für unendliche Verdünnung  $K_S^{Pd}(300K) = 1.43 \cdot 10^{-4} H/Pd/\sqrt{Pa}$ , mit  $\Delta H^0 = -9.6 \text{ kJ/mol}_H$  und  $\Delta S^0 = -58.2 \text{ J/mol}_H K$  [Zue].

### 2.1.2 Phasenübergang und Hydridphase

Die gelösten H-Atome sind im allgemeinen nicht unabhängig voneinander. Diese Beobachtung ist nicht selbstverständlich, denn die Wechselwirkung der H-Atome wird im wesentlichen durch das Palladium-Wirtsgitter vermittelt. Sie ist elastischer und elektronischer Natur, wobei die spezifischen Beiträge zum chemischen Potential des Wasserstoffs mit dessen Konzentration variieren. Ist die durch eine Wechselwirkungsenergie  $E_{HH}$  repräsentierte elastische Wechselwirkung attraktiv, so resultiert sie bei einer kritischen Konzentration des PdH-Systems in der Separation einer hochkonzentrierten Hydridphase, sobald der verdünnende Beitrag der Mischungsentropie zur Freien Energie des Systems nicht mehr groß gegenüber der gesamten Wechselwirkungsenergie  $E_{HH}c_H$  ist. Die elektronische Wechselwirkung bestimmt hingegen die obere Konzentrationsgrenze der Mischungslücke [Mye<sup>92</sup>, Wic<sup>78</sup>, Pap<sup>78</sup>].

Diese allgemeinen Ausführungen unterliegen zwei interessanten Einschränkungen. So wird zum einen empirisch gefunden, daß es auf kleinsten Längenskalen eine starke repulsive Wechselwirkung der H-Atome gibt, die sich in Metallen und Legierungen nicht näher als  $2.1 \text{ \AA}$  als kommen (Westlake-Kriterium, [Wes<sup>83</sup>]). Zum anderen ist die elastische Wechselwirkung nicht zwingend attraktiv, so daß die Tendenz zur Hydridbildung im PdH-System nicht universell ist: Die elastische Wechselwirkung resultiert aus der Überlagerung der elastischen Verzerrungsfelder  $\vec{u}(\vec{r})$  um die im Zwischengitter gelösten H-Atome, deren Form nach Eshelby [Esh<sup>56</sup>] von den mechanischen Randbedingungen abhängt, denen das Wirtsgitter unterworfen ist. In einem unbegrenzten Festkörper verschwindet die elastische Wechselwirkung, während sie in einem endlichen Festkörper mit freier Oberfläche attraktiv ist [Ale<sup>72</sup>, Esh<sup>56</sup>]. In einem vollständig eingespannten Festkörper mit verzerrungsfreier Oberfläche,  $\vec{u}(r = r_{Rand}) = 0$ , ist sie hingegen repulsiv [Ede<sup>99</sup>, Ale<sup>72</sup>], so daß es keine elastische Triebkraft der Hydridbildung gibt.

Die Natur der elastischen Wechselwirkung wird in der Literatur unterschiedlich beurteilt. Während Wicke und Brodowsky [Wic<sup>78</sup>] sie als dominant kurzreichweitige Paarwechselwirkung interpretieren, nach der sich H-Atome bevorzugt in bereits gedehnte Gitterbereiche einlagern, fassen Alefeld und Wagner [Ale<sup>72</sup>, Wag<sup>72</sup>] sie mit Eshelby [Esh<sup>56</sup>] als langreichweitig und unabhängig von der lokalen

<sup>4</sup> Der Bindungscharakter von H in Metallen ändert sich mit der Gruppennummer des Metalls im PSE.

Verteilung des Wasserstoffs auf. Im Modell von Wicke und Brodowsky resultiert in Gl. (2.2b) ein konzentrationsabhängiger elastischer Zusatzbeitrag [Wic<sup>78</sup>]

$$\Delta\mu_{H^+} = zRT \ln \left( \frac{2-2c_H}{\beta+1-2c_H} \right) \quad (2.5)$$

zum chemischen Potential, mit  $\beta = \sqrt{1 + 4c_H(1 - c_H)[\exp(-E_{HH}/RT) - 1]}$  und der Koordinationszahl  $z$  der Zwischengitterplätze. Für das massive (freie) PdH-System geben Wicke et al. bei 300 K für die Wechselwirkungsenergie einen Wert von  $E_{HH} = -2.8 \text{ kJ/mol}_H$  an [Wic<sup>78</sup>].

Für das massive PdH-System beträgt die Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase bei 300 K  $c_\alpha^{max} = 0.008 \text{ H/Pd}$  [Fuk<sup>93</sup>]. Bei dieser Konzentration setzt die Ausscheidung der Hydridphase ein, die wie die Festkörperlösung eine kubisch-flächenzentrierte Struktur besitzt und deshalb als  $\alpha'$ -Phase bezeichnet wird.

Griessen [Gri] zeigt, daß es aufgrund der effektiven elektronischen Abschirmung mit einer Abschirmlänge in der Größenordnung von  $\lambda < 1 \text{ \AA}$  zwischen H-Atomen (Protonen) in Metallen bei Berücksichtigung des Westlake-Kriteriums keine direkte elektronische Wechselwirkung gibt. Eine indirekte elektronische Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen wird jedoch durch den in Gl. (2.2b) eingeführten Beitrag  $\Delta\mu_e$  vermittelt. Während die Wechselwirkung bei niedrigen Konzentrationen durch die Bildung bindender Hybridorbitale mit  $sd$ -Charakter attraktiv ist, wird sie bei hohen Konzentrationen repulsiv, wenn Zustände geringer Zustandsdichte besetzt werden müssen und die weitere Wasserstoff-Zufuhr in einer endothermen Erhöhung der Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  des Systems resultiert [Wic<sup>78</sup>, Pap<sup>78</sup>]. Die Bandstruktur des PdH-Systems wird im Kapitel 2.5.4 vorgestellt. Das resultierende  $\Delta\mu_e$  ist bei 300 K bis  $c_H = 0.6$  vernachlässigbar, während sein steiler Anstieg bei dieser Konzentration die obere Grenze der Mischungslücke markiert:  $c_{\alpha'}^{min} = 0.60 \text{ H/Pd}$  [Fuk<sup>93</sup>, Wic<sup>78</sup>].

Unter der Pd-H- und der H-H-Wechselwirkung bei der Lösung von Wasserstoff in Palladium resultierende Druck-Konzentrationsisothermen sind in Abb. 2.1 dargestellt. Die Mischungslücke der Rand- und der Hydridphase ist markiert. Im freien massiven System beträgt die kritische Temperatur  $T_C = 563 \text{ K}$  [Zue]. Der Phasenübergang erfolgt temperaturabhängig bei einem konstanten Partialdruck der Wasserstoff-Atmosphäre, der bei 300 K etwa  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 18 \text{ mbar}$  beträgt<sup>5</sup>. Da beide Phasen die selbe Gitterstruktur besitzen, werden sie makroskopisch durch eine gemeinsame Freie Enthalpie  $G = \Delta H^B - T\Delta S^B$  beschrieben, mit der molaren Enthalpie  $\Delta H^B$  und der molaren Entropie  $\Delta S^B$  der Hydridbildung.

Zwischen den Phasen existiert ein thermodynamisches Gleichgewicht. Da zwischen ihnen effektiv lediglich der Wasserstoff, nicht aber das Palladium diffundiert, wird dieses durch die Gleichheit der chemischen Potentiale  $\mu_H = \frac{\partial G}{\partial n_H}$  des Wasserstoffs in den Phasen bestimmt. Im Kontext von Metall-Wasserstoff-Systemen ist es üblich, an Stelle der Änderung der Freien Enthalpie  $G$  mit  $n_H$ ,  $\frac{\partial G}{\partial n_H}$ , äquivalent den Ausdruck  $\frac{\partial G(c_H)}{\partial c_H}$  mit  $c_H = n_H/n_{Me}$  und konstanter Zahl  $n_{Me}$  der Metallatome zu betrachten. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

$$\mu_H^\alpha = \left. \frac{\partial G}{\partial c_H} \right|_{c_\alpha, T, p} = \left. \frac{\partial G}{\partial c_H} \right|_{c_{\alpha'}, T, p} = \mu_H^{\alpha'} \quad \text{mit der Doppeltangentensteigung} \quad \frac{G(c_{\alpha'}) - G(c_\alpha)}{c_{\alpha'} - c_\alpha} . \quad (2.6)$$

Mit der Konzentration  $c_H$  variieren die Volumenbruchteile der Phasen nach dem Hebelgesetz.

<sup>5</sup> Die Literaturangaben zum Plateaudruck des massiven Systems bei 300 K schwanken zwischen 5 und über 30 mbar [Kir<sup>14</sup>, Kuj<sup>02</sup>, Zue]; sie hängen von den angenommenen Werten für  $\Delta H^B$  und  $\Delta S^B$  ab, vgl. Gl. (2.7).

Die molare Bildungsenthalpie  $\Delta H^B$  und die molare Bildungsentropie  $\Delta S^B$  sind über die van't-Hoff-Gleichung mit dem Phasenumwandlungsdruck verknüpft [Zue],

$$\frac{1}{2} R \ln \left( \frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_0} \right) = \Delta H^B / T - \Delta S^B . \quad (2.7)$$

Sie betragen für das PdH-System  $\Delta H^B = -19.1 \text{ kJ/mol}_H$  und  $\Delta S^B = -46.3 \text{ J/mol}_H \text{ K}$  [Zha<sup>99</sup>]. Der Referenzdruck ist hier stets als  $p_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  definiert [Zue].

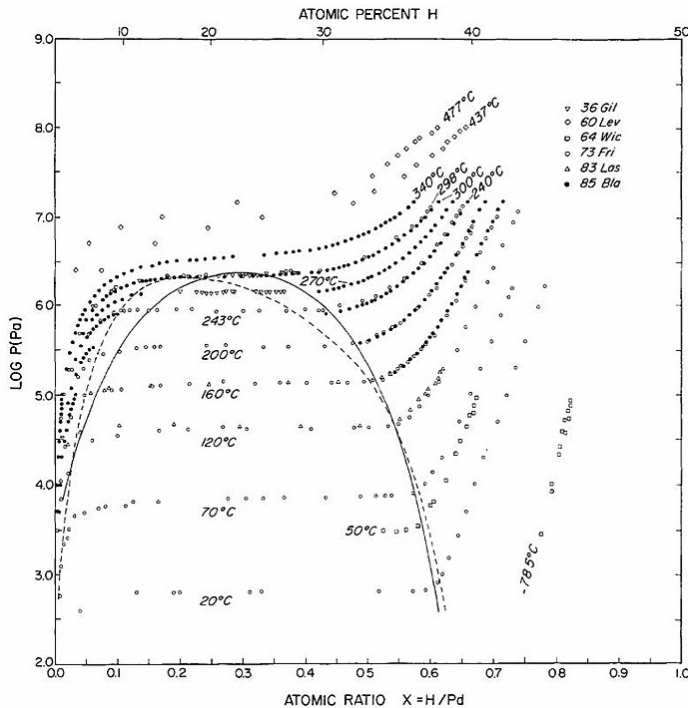


Abb. 2.1: Kompilation von verschiedenen Autoren gemessener Druck-Konzentrations-Isothermen des Palladium-Wasserstoff-Systems. Aus den Daten wurde die Mischungslücke (gestrichelt: Polynom 4. Grades, durchgezogen: Polynom 2. Grades) abgeleitet. Die kritische Temperatur beträgt etwa 563 K. Entnommen aus Ref. [Man<sup>94</sup>].

Nach den Ausführungen im Kap. 2.1 wird die Thermodynamik des PdH-Systems von der Stärke und dem Vorzeichen der Pd-H- und der H-H-Wechselwirkung bestimmt. Diese werden durch mikrostrukturelle Einflüsse modifiziert, die in Kap. 2.2 dargestellt werden.

Treten in einem Metall-Wasserstoff-System mechanische Spannungen  $\sigma_{ij}$  auf, so werden die bislang vorgestellten Beiträge durch einen weiteren Zusatzterm  $\Delta\mu_H(\sigma_{ij})$  zum chemischen Potential des Wasserstoffs in Gl. (2.2b) überlagert. Dieser Aspekt wird detailliert in den Kapiteln 2.3 und 2.4 untersucht. Der Ausdruck für das chemische Potential ist dann um den Spannungsterm zu erweitern und lautet

$$\mu_H = RT \ln \left( \frac{c_H}{1-c_H} \right) + E_0 + \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_{e^-} + \Delta\mu_H(\sigma_{ij}) . \quad (2.8)$$

## 2.2 Mikrostrukturelle Einflüsse auf die Thermodynamik

Wie unter anderem in Arbeiten von Kirchheim und Mütschele [Mue<sup>87</sup>] gezeigt wird, wird die Thermodynamik von Metall-Wasserstoff-Systemen durch die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit mikrostrukturellen Defekten modifiziert [Mye<sup>92</sup>, Pun<sup>06</sup>]. Diese Wechselwirkungen resultieren vorwiegend aus der Überlagerung der durch die gelösten H-Atome und die Defekte generierten elastischen Verzerrungsfelder. Thermodynamisch läßt sich die Stärke der Wechselwirkungen durch die Platzenergien der Defekte beschreiben, die gegenüber den interstitiellen Plätzen modifiziert sind. Die Defekte werden nach den Gesetzen der statistischen Mechanik in der Reihenfolge steigender Platzenergien besetzt, so daß lokale Variationen der Wasserstoff-Konzentration resultieren. Der Einfluß der Defekte auf die Thermodynamik nimmt mit ihrem Volumenanteil zu und wird damit in

nanokristallinen Systemen oder in Systemen reduzierter Dimension signifikant. Er resultiert in veränderten Löslichkeiten und veränderten Randkonzentrationen.

Darüber hinaus führen mit der Wasserstoff-Aufnahme verknüpfte mechanische Spannungen zu Hysterese-Effekten bei zyklischer Prozeßführung. Diese treten sowohl dann auf, wenn die Spannungen relaxieren können, als in qualitativ anderer Form auch dann, wenn die Spannungen nicht relaxieren. Sie sind damit für inkohärent bzw. kohärent entmischende Systeme prinzipiell verschieden.

### 2.2.1 Defekte

In diesem Kapitel werden mikrostrukturelle Defekte und ihr Einfluß auf die Thermodynamik des massiven PdH-Systems beschrieben.

#### 2.2.1.1 Korngrenzen

Korngrenzen (i.e. Großwinkel-Korngrenzen<sup>6</sup>) stellen aufgrund ihrer offenen Struktur bevorzugte Segregationsstellen für Wasserstoff dar. Da die Korngrenzen eines Materials topologisch nicht alle gleichartig beschaffen sind und es innerhalb der Korngrenzen sowohl elastisch als auch hinsichtlich ihrer elektronischen Umgebung verschiedenartige Plätze gibt, kann ihrer Gesamtheit keine scharfe Platzenergie zugeordnet werden. Kirchheim et al. [Mue<sup>87</sup>,Kir<sup>88</sup>] zeigen für nanokristallines Palladium vielmehr, daß sich die Verteilung der Platzenergien wie in amorphen Materialien durch eine Normalverteilung mit einer Breite von  $15 \text{ kJ/mol}_H$  um eine mittlere Platzenergie von  $9.1 \text{ kJ/mol}_H$  beschreiben läßt (hier ist die Dissoziationsenergie des  $H_2$ -Moleküls nicht berücksichtigt, vgl. Kap. 5.1.4.1). Bei geringen H-Konzentrationen sind Korngrenzen gegenüber Zwischengitterplätzen energetisch bevorzugt, obwohl die Bindungsenergie des Wasserstoffs in Korngrenzen bei  $300 \text{ K}$  mit [Mue<sup>87</sup>]  $\Delta H = -11.4 \text{ kJ/mol}_H$  nur geringfügig größer als im Zwischengitter ist. Die Korngrenzen sind mit Wasserstoff gesättigt, wenn Plätze besetzt werden müßten, deren Energie oberhalb derer der oktaedrischen Zwischengitterplätze liegt.

Mit wachsendem Korngrenzanteil des Palladiums resultiert dieser Effekt in einer Zunahme der Löslichkeit und der Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase<sup>7</sup>.

Gleichzeitig wird experimentell eine Verringerung der minimalen Konzentration der Hydridphase gefunden. Dieses Ergebnis interpretieren Kirchheim et al. mit einer Einschränkung der Hydridbildung auf das Innere der Körner, das sich wie das massive System verhält, während die gesättigten,  $d_{KG} = (0.9 \pm 0.2) \text{ nm}$  breiten Korngrenzen eine konstante, zwischen den Randwerten der  $\alpha$ - und der  $\alpha'$ -Phase des massiven Systems liegende H-Konzentration besitzen und keinen Phasenübergang durchlaufen [Mue<sup>87a</sup>]. Diese Interpretation steht im Einklang mit dem von Griessen [Gri<sup>83</sup>] vorhergesagten Verhalten von H in amorphen Metallen. Korngrenzlöslichkeiten werden mit der Konzentration bei der Hälfte der Mischungslücke,  $c_{KG} = 0.30 \text{ H/Pd}$ , angenommen, vgl. [Pun<sup>05</sup>].

Einen alternativen Zugang zur Erklärung der Einengung der Mischungslücke in nanokristallinem PdH, der gleichzeitig eine Reduktion der kritischen Temperatur vorhersagt, schlagen Weißmüller et al. vor [Lem<sup>07</sup>,Wei<sup>00</sup>]. Die Autoren berechnen eine größenabhängige Änderung der H-Löslichkeit im Inneren der Körner selbst, die sie auf den Druck zurückführen, den die oberste Atomlage der Körner auf deren Inneres ausübt. Dieser Druck hängt aufgrund der H-induzierten Gitterdehnung von der H-Belegung der Kornoberfläche im Vergleich zur Konzentration im Inneren der Körner ab. Wenn die H-

---

<sup>6</sup> Zwillingskorngrenzen bieten dem Wasserstoff gegenüber dem ungestörten Gitter keine zusätzlichen Einlagerungsplätze [Pun<sup>05</sup>].

<sup>7</sup> Siehe hierzu auch die Wiedergabe der Ergebnisse von Messungen der Phononenzustandsdichte in den Korngrenzen von nanokristallinem PdH in Kap. 2.5.4 nach Ref. [Stu<sup>95</sup>].

Konzentration in gesättigten Korngrenzen zwischen den Randkonzentrationen des Phasendiagramms liegt, resultieren demnach Zugspannungen auf das Innere der Körner im Bereich der  $\alpha$ -Phase, während im Bereich des Phasenübergangs Kompression erfolgt. Das chemische Potential des Wasserstoffs im Inneren der Körner wird entsprechend modifiziert (vgl. Kapitel 2.4). Für das nanokristalline PdH-System sagen Weißmüller et al. eine signifikante Reduktion der kritischen Temperatur und eine Einengung der Mischungslücke für Korngrößen unterhalb von 20 nm vorher.

Die experimentelle Bestimmung der kritischen Temperatur des nanoskaligen PdH-Systems kann demnach im Prinzip zur Aufklärung des Mechanismus beitragen, der zur Einengung der Mischungslücke führt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die kritische Temperatur in nanoskaligen Systemen auch durch mechanische Spannungen modifiziert sein kann, Kapitel 2.4.1, und daß die H-H-Wechselwirkung vom Spannungszustand abhängt, vgl. Kap. 5.1.4.2.2. Beide Tendenzen verdecken den mikrostrukturellen Beitrag zur Änderung der kritischen Temperatur.

Mit der Kenntnis der Korngrenzbreite  $d_{KG}$  und der Korngrenzkonzentration  $c_{KG}$  läßt sich die Erhöhung der Randlöslichkeit  $c_{\alpha}^{max}$  des nanoskaligen Systems berechnen. Nimmt man eine dreidimensionale Kornverteilung mit Korndurchmesser  $d$  an, so ist bei Vernachlässigung<sup>8</sup> von Beiträgen höherer Ordnung in  $d_{KG}$ ,  $d_{KG}^n$  mit  $n = 2 \vee 3$

$$c_{\alpha}^{max} = c_{\alpha,0}^{max} \cdot \left(1 - \frac{3d_{KG}}{d}\right) + c_{KG} \cdot \frac{3d_{KG}}{d} \quad (2.9)$$

In einer dünnen Schicht der Dicke  $d$  mit einer der Schichtdicke entsprechenden Korngröße gilt unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $d_{KG}^2$

$$c_{\alpha}^{max} = c_{\alpha,0}^{max} \cdot \left(1 - \frac{2d_{KG}}{d}\right) + c_{KG} \cdot \frac{2d_{KG}}{d} \quad (2.10)$$

### 2.2.1.2 Oberflächen

Über ihre Bedeutung für die Katalyse der H-Aufnahme aus der Gasphase hinaus beeinflussen Oberflächen mit ihrem großen freien Volumen auch die Thermodynamik nanoskaliger PdH-Systeme an sich. Bei beiden Aspekten ist die Diffusion des atomaren Wasserstoffs von Oberflächenplätzen in Sub-Oberflächenplätze des Palladiums der entscheidende Schritt [Ney<sup>10</sup>, Pun<sup>05</sup>]. Diese erstrecken sich in niedrig indizierten Oberflächen 1-2 Atomlagen [Rie<sup>83</sup>, Beh<sup>83</sup>] unter die Oberfläche<sup>9</sup>. H auf Sub-Oberflächenplätzen besitzt in reinem<sup>10</sup> Palladium im allgemeinen zwar eine geringere Bindungsenergie als auf Oberflächenplätzen, sie ist jedoch etwa doppelt so groß wie die Bindungsenergie von H auf regulären oktaedrischen Zwischengitterplätzen<sup>11</sup>. Eine Darstellung der entsprechenden Energielandschaft findet sich in Ref. [Beh<sup>83</sup>].

Auf Oberflächenplätzen erreicht Wasserstoff bei 300 K und Umgebungsdruck Bedeckungsgrade in der Größenordnung von 1 H/Pd [Beh<sup>80</sup>]<sup>12</sup>, und auch auf den Sub-Oberflächenplätzen ist die Sättigung mit Wasserstoff aufgrund der erhöhten Bindungsenergie bei gleichem H<sub>2</sub>-Partialdruck größer als im

<sup>8</sup> Die Abweichung von der exakten Rechnung beträgt bei  $d = 10 \text{ nm}$  etwa  $\Delta c/c = 7\%$ .

<sup>9</sup> Muschiol et al. konnten für (210)-Oberflächen eine Ausdehnung subsurface-artiger Plätze 5-10 Atomlagen unter die Oberfläche nachweisen [Mus<sup>98</sup>].

<sup>10</sup> Schauer mann et al. [Ney<sup>10</sup>] berichten von einer signifikanten Absenkung der Bindungsenergie von H an Pd-Oberflächen, wenn diese mit Kohlenstoff-Atomen dekoriert werden.

<sup>11</sup> Aufgrund der unterschiedlichen atomaren Abstände hängen die Bindungsenergien von der kristallographischen Orientierung der Palladium-Oberfläche ab. Sie liegen für subsurface-Plätze in reinem Palladium in der Größenordnung von  $-20 \text{ kJ/mol}_H$ , während die Energie der chemischen Bindung von H an Oberflächenplätze etwa  $-50 \text{ kJ/mol}_H$  beträgt, vgl. die Zusammenstellung der Daten in Ref. [Pun<sup>06</sup>].

<sup>12</sup> Bei tiefen Temperaturen wurden für (110)-Oberflächen auch höhere Bedeckungsgrade nachgewiesen, die aus einer durch den Wasserstoff getriggerten Oberflächen-Rekonstruktion resultieren [Pun<sup>05</sup>].

regulären Zwischengitter. In nanoskaligen Systemen mit erhöhter Oberflächendichte wird die Wasserstoff-Löslichkeit damit durch die Oberflächenphase erhöht. Betrachtet man eine dünne Schicht der Dicke  $d$  mit bis zur Dicke  $d_S$  reichenden Oberflächen- und Sub-Oberflächenplätzen mit mittlerer H-Konzentration  $c_S$ , so ist [Pun<sup>05</sup>]

$$c_{\alpha}^{max} = c_{\alpha,0}^{max} \cdot \left(1 - \frac{d_S}{d}\right) + c_S \cdot \frac{d_S}{d} \quad (2.11)$$

In Abb. 2.2 sind die für Korngrenzen und Oberflächen erwarteten Beiträge zur Randlöslichkeit der Festkörperlösung im Palladium-Wasserstoff-System nach Gl. (2.10,2.11) als Funktion der Schichtdicke  $d$  aufgetragen. Die mikrostrukturellen Beiträge werden für  $d < 50 \text{ nm}$  signifikant.

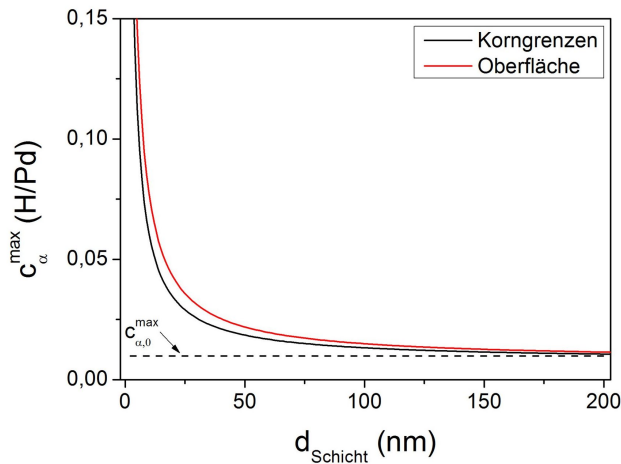


Abb.2.2: Erhöhung der Randlöslichkeit in dünnen Schichten durch Oberflächen- und Korngrenzbeiträge. Die Beiträge werden für Schichtdicken unterhalb  $50 \text{ nm}$  signifikant. Verwendete Parameter:  $c_{\alpha,0}^{max} = 0.008 \text{ H/Pd}$ ,  $d_{KG} = 0.9 \text{ nm}$ ,  $c_{KG} = 0.30 \text{ H/Pd}$ ,  $d_S = 0.7 \text{ nm}$ ,  $c_S = 1 \text{ H/Pd}$  [Pun<sup>05</sup>].

### 2.2.1.3 Versetzungen

Da gelöste Wasserstoff-Atome das umgebende Kristallgitter elastisch verzerren, stellen Zwischengitterplätze in den Dilatationsfeldern von Stufenversetzungen<sup>13</sup> energetische Senken mit hohem Wasserstoff-Segregationspotential dar. Durch Messung des chemischen Potentials von Wasserstoff in stark verformtem Palladium konnte Kirchheim [Kir<sup>81</sup>] zudem eine direkte Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem Versetzungskern in der Größenordnung von  $\Delta H = -60 \text{ kJ/mol}_H$  belegen, die sich in den untersuchten Proben in einem konstanten chemischen Potential für H-Konzentrationen im ppm-Bereich offenbart.

Maxelon et al. [Max<sup>01</sup>] haben die räumliche H-Verteilung in Versetzungen mittels SANS untersucht. Sie konnten zeigen, daß der Wasserstoff entlang der Versetzungslinien von Stufenversetzungen Segregationszylinder mit maximalen Radien  $r = 1.3(1) \text{ nm}$  bildet. In den Segregationszylindern sind die H-Atome kettenartig aufgereiht und erreichen Konzentrationen  $c_V$  in der Größenordnung der Hydridkonzentration. Diese Beobachtung weist auf eine Unterstützung der H-Segregation durch die attraktive H-H-Wechselwirkung hin. Die Randlöslichkeit erhöht sich dem entsprechend gemäß [Pun<sup>05</sup>]

$$c_{\alpha}^{max} = c_{\alpha,0}^{max} + \rho_V \cdot \pi \cdot r^2 (c_V - c_{\alpha,0}^{max}) \quad (2.12)$$

mit der Versetzungsdichte  $\rho_V$ .

Mit Blick auf dünne Schichten ist aufgrund der speziellen Probengeometrie zu beachten, daß Versetzungen an der Schicht-Substrat-Grenzfläche nur dann als Wasserstoff-Sorptionszentren fungieren, wenn ihre Dilatationsfelder in der Schicht liegen [Kir<sup>14</sup>].

<sup>13</sup> Da Wasserstoff in Palladium auf oktaedrischen Zwischengitterplätzen gelöst wird, erzeugt er dort elastische Kompressionsfelder kubischer Symmetrie. Diese wechselwirken mit den Dilatationsfeldern der Stufenanteile von Versetzungen, während die Wechselwirkung mit den Scherkomponenten der Schraubenanteile vernachlässigbar ist [Mye<sup>92</sup>, Kir<sup>81</sup>].

### 2.2.1.4 Punktdefekte

Unter den Punktdefekten stellen insbesondere Leerstellen mit ihrem offenen Volumen und lokal reduzierter Elektronendichte effiziente Wasserstoff-Senken dar. In Palladium beträgt die Bindungsenergie  $\Delta H = -22 \text{ kJ/mol}_H$ ; in vielen anderen Metallen ist sie noch größer [Mye<sup>92</sup>]. Interessanter Weise lagert sich der Wasserstoff dabei nicht zentral, sondern verschoben in Richtung eines benachbarten Zwischengitterplatzes in die Leerstelle ein.

Durch Messung der Positronenlebensdauer in defektreichem Niob konnten unter anderen Cizek et al. [Ciz<sup>04</sup>] zeigen, daß Leerstellen mit mehreren H-Atomen dekoriert und stabilisiert werden können (superabundant vacancies, SAV). Definiert man den Einfangfaktor  $f = H/L$  für die Zahl der H-Atome pro Leerstelle, so tragen Leerstellen der Konzentration  $c_L$  gemäß [Pun<sup>06</sup>]

$$c_{ges} = c_0 + f \cdot c_L \quad (2.13)$$

zur Gesamtkonzentration des Wasserstoffs bei.  $f$  beträgt typischer Weise 4 – 6 [Pun<sup>06</sup>]. Gl. (2.13) gibt auch mit Blick auf das Defactants-Konzept (Kap. 2.2.1.5) Anlaß zur Untersuchung leerstellenreicher Materialien als Wasserstoff-Speicher.

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit interstitiellen Atomen oder substitutionellen Fremdatomen ist im Vergleich zu der mit Leerstellen schwach. Sie speist sich aus elastischen und elektronischen Beiträgen, die mit dem Volumen der gelösten Atome und, bei den Übergangsmetallen, infolge der Hybridisierung mit dem H 1s-Elektron (siehe Kap. 2.5.4) mit der Zahl der  $d$ -Elektronen zunimmt [Mye<sup>92</sup>].

### 2.2.1.5 Defactants

Das von Kirchheim [Kir<sup>07a</sup>, Kir<sup>07b</sup>] entwickelte Defactants-Konzept (defect acting agents) kehrt die konventionelle Sichtweise auf die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Defekten um. Während gewöhnlich wie oben gezeigt die Reduktion der Energie des Wasserstoffs bei seiner Einlagerung in einen Defekt untersucht wird, betrachtet Kirchheim das System aus Defekt und Wasserstoff-Atom als Komplex, der bei der H-Segregation seine Gesamtenergie reduziert. In diesem Bild sinkt die Bildungsenergie des Defektes bei der Einlagerung von Wasserstoff, so daß es zwanglos die experimentell beobachtete Tendenz der Stabilisierung von Defekten in Wasserstoff-Umgebung und der H-induzierten Defektbildung in Materialien<sup>14</sup> erklären kann.

Ändert sich mit der Volumendichte  $\rho$  von Defekten in einem Material mit Gesamtvolumen  $V$  und Teilchenzahl  $n_M$  unter Wasserstoffumgebung konstanten chemischen Potentials  $\mu_H$  die Zahl  $n_H$  im Material gelöster H-Atome, so definiert [Kir<sup>07a</sup>]

$$\Gamma_H = \frac{1}{V} \frac{dn_H}{d\rho} \Big|_{V,T,n_M,\mu_H} \quad (2.14)$$

den zugehörigen Exzess-Wasserstoff gegenüber dem defektfreien System.

Ändert sich das chemische Potential des Wasserstoffs in der Umgebung, so wird die selbe Defektdichte den selben Exzess induzieren, wenn die Bildungsenergie  $\gamma$  des Defekt-Wasserstoff-Komplexes verändert ist. Durch die Definition eines generalisierten thermodynamischen Potentials und eines Arbeitsterms  $dW = \gamma V d\rho$  der Defektbildung zeigt Kirchheim [Kir<sup>07a</sup>]

$$\frac{d\gamma}{d\mu_H} \Big|_{V,T,\rho,n_M} = -\Gamma_H \quad (2.15)$$

<sup>14</sup> Cizek et al. beobachten in Niob eine Erhöhung der Leerstellendichte mit steigender H-Konzentration [Ciz<sup>07</sup>].

Ist  $\Gamma_H$  positiv, so stabilisiert die Einlagerung von Wasserstoff den Defekt. Tatsächlich zeigen obige Ausführungen, daß diese Bedingung für Korngrenzen, Oberflächen, Versetzungen und Leerstellen erfüllt ist. Für Korngrenzen in nanokristallinem Palladium ist zum Beispiel  $\Delta\gamma_{KG}^{PdH} = -0.24 \text{ J/m}^2$ , entsprechend etwa  $\frac{1}{4}$  der gesamten Korngrenzenergie  $[\text{Kir}^{07b}]^{15}$ .

## 2.2.2 Hysterese

Wie in anderen physikalischen Systemen mit Phasenübergängen 1. Ordnung so werden auch in Metall-Wasserstoff-Systemen bei zyklischer Prozeßführung Hysterese-Effekte beobachtet. Diese äußern sich phänomenologisch zum Beispiel in ungleichen Drücken der Hydridbildung bzw. -rückbildung (Druck-Hysterese), einer richtungsabhängigen kritischen Temperatur (Temperatur-Hysterese) oder von der Richtung der Prozeßführung abhängigen Werten der Hydrid-Bildungsenthalpie  $\Delta H^B$  und -entropie  $\Delta S^B$ .

Physikalisch ist das Auftreten von Hysterese-Effekten in klassischen Systemen an übersättigte Zustände gebunden, die erst bei der Überschreitung kritischer thermodynamischer Potentiale durch Keimbildung und Wachstum in neue Gleichgewichtszustände übergehen. Diese Zustände werden in der Terminologie von Flanagan et al. [Fla<sup>86</sup>] als metastabil bezeichnet<sup>16</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wird hingegen meist von überkritischen Zuständen gesprochen.

In Metall-Wasserstoff-Systemen resultiert Überkritikalität aus mechanischen Spannungen infolge der Volumendehnung bei Wasserstoff-Absorption, deren Grundlagen in Kap. 2.3 beschrieben werden. Für den Fall der Hydridbildung ist ein entsprechendes Diagramm der Druckabhängigkeit der freien Enthalpien der  $\alpha$ - und der  $\alpha'$ -Phase in Abb. 2.3a) dargestellt. Die Phasenübergänge des Systems an den Punkten 2 und 4 implizieren Irreversibilität der Prozeßführung – auf dem Weg vom Ausgangszustand 1 über den neuen Gleichgewichtszustand 3 zurück zum Ausgangszustand wird die freie Enthalpie  $\Delta G_{Exzess}$  umgesetzt, die zur Überschreitung der überkritischen Zustände aufgewandt werden muß. Flanagan et al. [Fla<sup>86</sup>] zeigen für die einfache isotherme Hysteresekurve in Abb. 2.3b)

$$\Delta G_{Exzess} = -\frac{RT}{2} \int \ln(p) dc = \frac{RT}{2} (c_\alpha - c_{\alpha'}) \cdot \ln(p_{\alpha \rightarrow \alpha'} / p_{\alpha' \rightarrow \alpha}) \quad , \quad (2.16)$$

mit den Drücken  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'}$  und  $p_{\alpha' \rightarrow \alpha}$  der Hydridbildung/-rückbildung. Die Existenz von  $\Delta G_{Exzess}$  impliziert die genannte Ungleichheit der experimentell bestimmten Enthalpien und Entropien der Hydridbildung/-rückbildung [Fla<sup>95</sup>].

Die Größenordnung von  $\Delta G_{Exzess}$  hängt von den Eigenschaften der Phasengrenzflächen des betrachteten Systems ab. Für das massive PdH-System ist  $\Delta G_{Exzess} = -0.5 \text{ kJ/mol}_H$  [Fla<sup>95</sup>].

Ist an den Phasengrenzflächen die Relaxation mechanischer Spannungen möglich, so läßt sich  $\Delta G_{Exzess}$  nach einem Modell von Makenas et al. [Mak<sup>80</sup>] auf zyklische plastische Deformation infolge der Bildung von Misfit-Versetzungen (Kap. 2.3.4.2) zwischen Ausscheidungen und umgebender Matrix zurückführen. Versetzungen werden sowohl bei der Hydridbildung als auch bei der Ausscheidung der Festkörperlösung aus dem Hydrid emittiert, so daß  $\Delta G_{Exzess}$  dann der molaren Enthalpie der Versetzungsbildung  $\Delta G_V$  entspricht, gemäß

$$\Delta G_{Exzess} = 2 \cdot \Delta G_V \quad . \quad (2.17)$$

<sup>15</sup> Defektbildungsenergien  $\leq 0$  durch Erhöhung der Zahl gelöster Atome erscheinen denkbar. Infolge der Ausscheidung von Hydridphasen werden entsprechende Konzentrationen in MeH-Systemen experimentell jedoch nicht erreicht. In anderen AB-Legierungen können sie zur Amorphisierung führen [Kir<sup>07b</sup>].

<sup>16</sup> Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung (i.e. ohne metastabile Phasen und latente Wärme), Energieverlusten durch Reibung oder Transportprozessen weit entfernt vom Gleichgewicht tritt keine Hysterese auf.



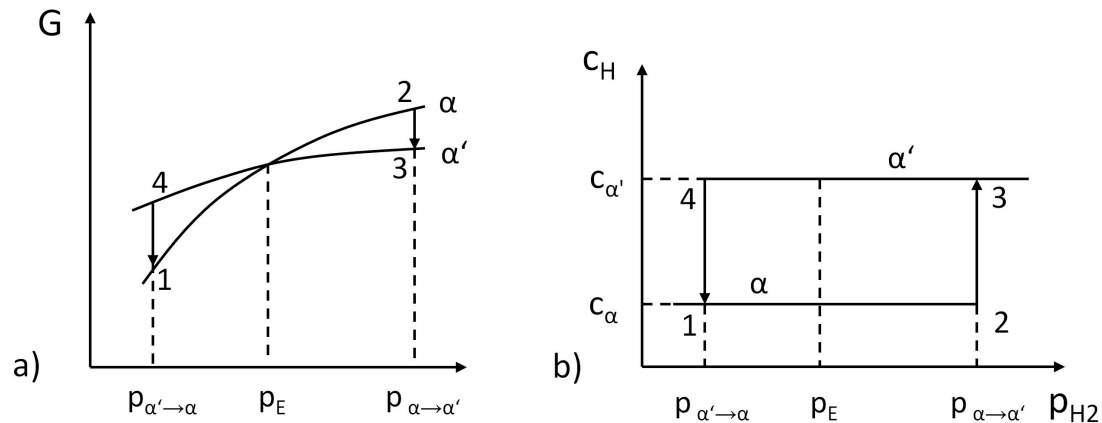


Abb. 2.3: Metastabilität und Hysterese, nach [Fla<sup>86</sup>]. a) Schematische Freie Enthalpien der  $\alpha$ - und der  $\alpha'$ -Phase. Ausgehend von Zustand (1) wird das System bei wachsendem Druck  $p_{H_2}$  oberhalb des (nicht meßbaren) Gleichgewichtsdrucks  $p_E$  metastabil, bis es bei (2) in die thermodynamisch stabile  $\alpha'$ -Phase übergeht. Bei der Entladung muß der Druck zu Bildung der Randphase unterhalb des Gleichgewichtsdrucks reduziert werden. Der Weg 1-2-3-4-1 ist irreversibel. b) Entsprechend der Prozeßführung in Teilbild a) resultierende Hystereseschleife.

Interessanter Weise tritt aber auch dann eine Hysterese auf, wenn die Relaxation mechanischer Spannungen an den Grenzflächen nicht möglich ist. Wie später in Kap. 2.4.2.2 dargestellt wird, zeigen Schwarz und Khachaturyan [Sch<sup>06</sup>,Sch<sup>95</sup>] für dem Vegard-Gesetz folgende Systeme, daß dann die elastische Grenzflächenenergie selbst als thermodynamische Barriere wirkt. Diese kann aufgrund der Langreichweitigkeit der elastischen Verzerrungsfelder jedoch nicht durch klassische Keimbildung überwunden werden. Es resultiert eine neuartige Thermodynamik mit einer „natürlichen Hysterese“ [Sch<sup>06</sup>]

$$\ln\left(\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}\right) = 4v_0 M \alpha_H^2 (c_{\alpha'}^{st} - c_\alpha^{st}) / k_B T, \quad (2.18)$$

mit dem Bulkmodul  $M$ , der Volumendichte interstitieller Plätze  $v_0$  und dem Gitter-Verzerrungsparameter  $\alpha_H$ .

Einen alternativen Zugang wählt Balasubramaniam [Bal<sup>95</sup>], der  $\Delta G_{Exzess}$  auf den hydrostatischen Druck von Hydrid-Ausscheidungen mit gekrümmter Oberfläche zurückführt, der einen vom Vorzeichen der Krümmung abhängigen Zusatzterm zum Phasenübergangsdruck liefert<sup>17</sup>.

<sup>17</sup> Während sphärische Hydrid-Ausscheidungen bei der Hydridbildung positive Krümmung besitzen, ist die Oberfläche der Hydridphase um Ausscheidungen der Festkörperlösung bei der Hydridrückbildung negativ gekrümmt.

## 2.3 Spannungen und Dehnungen in haftenden dünnen Schichten

Nach den allgemeinen Ausführungen zur Thermodynamik von Metall-Wasserstoff-Systemen und deren Beeinflussung durch mechanische Spannungen sollen die zugrunde liegenden Mechanismen und Modellvorstellungen nun und im folgenden Kapitel 2.4 genauer dargestellt werden.

Bei der expliziten Betrachtung anisotroper Spannungen in Festkörpern ist es prinzipiell erforderlich, äußere von inneren Spannungen zu unterscheiden. Der Begriff der mechanischen Spannung ist dabei an sich nur im Kontext der Betrachtung von Festkörpern erklärt, weil nur in Festkörpern innere Kräfte existieren, die sie unter der Wirkung gerichteter Spannungen nicht fließen lassen, sondern zu einer definierten Deformation, der Dehnung im Gleichgewicht, führen [Cah<sup>84</sup>]. Dieses Verhalten setzt eine kollektive Reaktion der den Festkörper konstituierenden Atome voraus, deren gegenseitige Positionen aufgrund ionischer oder kovalenter chemischer Bindungen nicht beliebig elastisch verändert werden können, sondern durch das „atomare Netzwerk“ [Cah<sup>84</sup>] in gewissen Grenzen fixiert sind.

Äußere Spannungen, die durch Zug, Druck oder Torsion auf eine äußere Grenzfläche des atomaren Netzwerks ausgeübt werden können, sind experimentell einfach zu realisieren, im Rahmen dieser Arbeit aber nur von untergeordnetem Interesse. Innere Spannungen entstehen hingegen durch lokale Modifikationen innerhalb des Netzwerks, wie sie neben Temperaturgradienten auch aus Konzentrationsänderungen oder Phasenübergängen resultieren können [Lar<sup>90</sup>].

In diesem Kapitel werden innere Spannungen des Schicht-Substrat-Systems betrachtet, die unter Änderungen der Schicht aus der Haftung der Schicht am Substrat erwachsen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen gelten zunächst in verdünnten Randphasen ohne Phasenübergang. Es erweist sich jedoch, daß sich ihre Gültigkeit auch auf kohärent entmischende Systeme erstreckt, sofern der mittlere Gitterparameter der entmischenden Systeme dem Vegard-Gesetz folgt. In diesem Fall ist die gesamte elastische Energiedichte des Systems bei der Erzeugung kohärenter Grenzflächen eine Erhaltungsgröße.

Im anschließenden Kapitel 2.4 werden theoretische Modelle vorgestellt, die die Wirkung der im Kapitel 2.3 berechneten intrinsischen Spannungen auf die Thermodynamik kohärent entmischender Systeme vorhersagen.

### 2.3.1 Randbedingungen der Dünnschichtgeometrie

Die mit der Wasserstoff-Aufnahme in massiven, spannungsfreien Me-H-Systemen einhergehende Gitteraufweitung  $\varepsilon_H(\vec{r})$  resultiert in einer makroskopischen, für kubische Systeme isotropen Volumendehnung  $\Delta V = \int \varepsilon_H(\vec{r}) d^3 r$ . Bei dünnen, ideal auf einem elastisch harten Substrat haftenden Schichten wird die laterale Erstreckung hingegen durch das Substrat festgelegt, so daß eine unabhängige Dehnung in  $\vec{x}$ - und  $\vec{y}$ -Richtung unterdrückt ist. Zur Realisierung der Volumendehnung  $\Delta V$  muß die Schicht folglich in der spannungsfreien  $\vec{z}$ -Richtung ( $\sigma_{zz} = 0$ ) über die H-induzierte Dehnung hinaus eine Zusatzdehnung  $\Delta\varepsilon_{zz}$  erfahren, während in der Schichtebene hohe, im allgemeinen anisotrope Kompressionsspannungen  $\sigma(\vec{x}, \vec{y})$  resultieren. Solange keine Mechanismen der Streß-Relaxation aktiviert werden, wächst  $\sigma(\vec{x}, \vec{y})$  mit Steigungen in der Größenordnung einiger  $GPa/c_H$  linear mit der Wasserstoffkonzentration an [Dor<sup>02</sup>, Lau<sup>99</sup>]. Die Modellierung der Schichtdehnung unter den beschriebenen Randbedingungen verdeutlicht Abb. 2.4. Dabei wird angenommen, daß in Fällen einfacher Epitaxie keine Scherdehnungen auftreten [San<sup>99</sup>], so daß  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz} = 0$ . Unter der Annahme einer isotropen Dehnung des freien Metalls mit  $\varepsilon_{xx}^H = \varepsilon_{yy}^H = \varepsilon_{zz}^H \doteq \varepsilon_0$  muß die haftende Schicht zur Erhaltung ihrer lateralen Erstreckung dann virtuelle Stauchungen  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -\varepsilon_0$  erfahren.

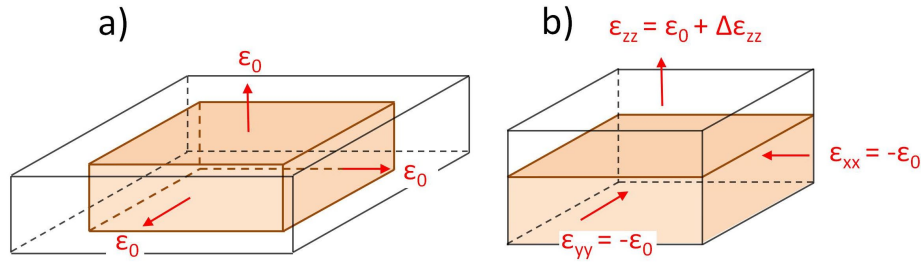


Abb. 2.4: Modell der Dehnung einer dünnen haftenden Schicht. Eine freie Schicht (a) dehnt sich in alle Richtungen isotrop um  $\epsilon_0$ . Eine auf einem Substrat haftende Schicht wird im Vergleich zu a) in x- und y-Richtung virtuell um  $-\epsilon_0$  gestaucht, während sie in z-Richtung über  $\epsilon_0$  hinaus eine Zusatzdehnung  $\Delta\epsilon_{zz}$  erfährt.

Die Zusatzdehnung und die Kompressionsspannungen im biaxialen Spannungsfeld lassen sich unter der Annahme von der Dimension der Me-H-Systeme unabhängiger elastischer Konstanten aus den Eigenschaften des massiven Materials bestimmen. Theoretische Untersuchungen von Miller und Shenoy [Mil<sup>00</sup>] zeigen für Aluminium, daß diese Annahme bis hinab zu 5 nm Schichtdicke erfüllt ist, bevor in Oberflächennähe veränderte atomare Abstände in einer merklichen Änderung der Moduln resultieren. Neuere Untersuchungen mit Hilfe der Nano-Indentation an nanokristallinen Palladium-Schichten belegen, daß sich der E-Modul dort unterhalb 22 nm Korngröße verringert [Naz<sup>09</sup>]; dieser Effekt läßt sich jedoch auch auf Spannungsrelaxation in den Korngrenzen zurückführen, während die Moduln im Inneren der Körner noch immer unverändert sind.

Im Gültigkeitsbereich der linearen Elastizitätstheorie sind die Komponenten der Spannungs- und der Dehnungsmatrizen  $(\sigma_{ij})$  und  $(\epsilon_{ij})$  unter Anwendung der Einstein-Summenkonvention über das Hooke'sche Gesetz [Nye<sup>57</sup>]

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \equiv S_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3. \quad (2.19)$$

verknüpft. Aufgrund der Symmetrie von  $(\sigma_{ij})$  und  $(\epsilon_{ij})$  sind von den 81 Komponenten  $S_{ijkl}$  des Tensors der elastischen Steifigkeiten  $(S_{ijkl})$  maximal 36 unabhängig, so daß  $(S_{ijkl})$  in kompakter Notation als 6x6-Matrix formuliert werden kann. Für kubische Systeme reduziert sich die Zahl unabhängiger Komponenten weiter auf drei, und Gl. (2.19) nimmt die Form [Nye<sup>57</sup>]

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{31} \\ 2\epsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ S_{1122} & S_{1111} & S_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ S_{1122} & S_{1122} & S_{1111} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4S_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4S_{2323} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4S_{2323} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

an. Die makroskopischen axialen Spannungen  $\sigma_{ii}$  und Dehnungen  $\epsilon_{ii}$ ,  $i = 1, 2, 3$  lassen sich nach Gl. (2.20) berechnen, wenn der Young-Modul  $E \doteq \frac{1}{S_{1111}}$  und die Querkontraktionszahl  $\nu \doteq -\frac{S_{1122}}{S_{1111}}$  der Schicht bekannt sind<sup>18</sup>.

### 2.3.2 Anisotropie der elastischen Konstanten

Die Minimierung ihrer Oberflächenenergie läßt dünne Schichten meist so auf Substraten wachsen, daß ihre Oberfläche von dichtgepackten kristallographischen Ebenen gebildet wird [Ohr<sup>92</sup>]. Zum Beginn des Schichtwachstums sind auch andere Orientierungen etabliert, diese treten jedoch durch

<sup>18</sup> Gewöhnlich werden die Bezeichnungen  $E$  und  $\nu$  auf isotrope Systeme beschränkt [Nye<sup>57</sup>]. Im Kap. 2.3.2 wird jedoch gezeigt, daß man sie unter Beachtung der Richtungsabhängigkeit auch auf anisotrope Systeme übertragen kann.

statistische Orientierungsauslese rasch zurück. Die Kristallite, aus denen sich die Schicht konstituiert, weisen in vertikaler Richtung eine von der Kristallstruktur abhängige und als Textur bezeichnete Vorzugsorientierung auf. Sind die Orientierungen der Kristallite in der Schichtebene statistisch verteilt, spricht man von einer Fasertextur. Stellt sich in der Schichtebene eine Orientierungsbeziehung zwischen den Kristalliten und dem Substrat ein, so wachsen die Schichten epitaktisch. Epitaktisches Wachstum kann die statistische Orientierungsauslese überkompensieren und auch andersartige Orientierungen erzwingen [Rup<sup>95</sup>].

Aufgrund der Textur unterscheidet sich das makroskopische Koordinatensystem dünner Schichten im allgemeinen vom inneren Koordinatensystem  $\{\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}'\}$  der Kristallite. Da  $E$  und  $\nu$  zunächst jedoch bezgl. der Kristallitachsen tabelliert und in der Regel anisotrop sind (vgl. Gl. (2.25)), muß der Tensor der elastischen Steifigkeiten aus dem Kristallit-Koordinatensystem in die kristallographischen Richtungen  $\{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}\}$  transformiert werden, die parallel zu den Achsen des Schicht-Koordinatensystems orientiert sind; im folgenden kurz als Schichtorientierung bezeichnet. Hierbei ist zu beachten, daß die Transformation in vollständiger Matrix-Notation durchgeführt werden muß, während Gl. (2.20) lediglich eine bequeme Schreibweise darstellt.

Die Transformation von  $(S_{ijkl})$  läßt sich hierarchisch auf die Transformation der Koordinatenachsen zurückführen. Die Abbildung des Kristallit-Koordinatensystems auf die Schichtorientierung kann dabei im Prinzip in eine zyklische Abfolge von Drehungen um die Kristallachsen zerlegt werden, die durch Drehmatrizen  $(D)$  des Typs

$$(D)_{xx'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

beschrieben werden. In Gl. (2.21) gibt  $\varphi$  den Drehwinkel um die  $\vec{x}'$ -Achse an, und das linksseitige Produkt der Drehmatrizen liefert die orthogonale Transformationsmatrix  $(a_{ij})$ . Wegen [Bro<sup>00</sup>]  $(a_{ij})^{-1} = (a_{ij})^T$  transformiert die Spannungsmatrix  $(\sigma_{ij})$  als Tensor 2. Stufe komponentenweise wie [Nye<sup>57</sup>]  $\sigma_{ij} = a_{ik}\sigma'_{kl}a_{lj}^T$ . Wirkt nämlich im Kristallkoordinatensystem die Spannung  $\sigma'_{kl}$  auf die Komponenten der Koordinatenachsen,  $r'_k = \sigma'_{kl}q'_l$ , und transformieren jene wie  $q'_l = a_{lj}^T q_j$ , so ist  $r_i = a_{ik}r'_k = a_{ik}\sigma'_{kl}q'_l = a_{ik}\sigma'_{kl}a_{lj}^T q_j \equiv \sigma_{ij}q_j$ .

Aus dem Transformationsverhalten von  $(\sigma_{ij})$  läßt sich unter Ausnutzung der Transformationsinvarianz der im verspannten Material gespeicherten elastischen Energiedichte  $\epsilon_{el} \equiv \epsilon'_{el}$  das Transformationsverhalten von  $(S_{ijkl})$  herleiten. Mit Gl. (2.19) gilt

$$\epsilon_{el} = \int tr(\sigma d\epsilon^T) \equiv \int \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} S_{ijkl} \sigma_{kl} + const. \equiv \frac{1}{2} \sigma'_{mn} S'_{mnop} \sigma'_{op} + const., \quad (2.22)$$

und damit transformiert  $(S'_{mnop})$  als symmetrischer Tensor 4. Stufe komponentenweise<sup>19</sup> wie [Nye<sup>57</sup>]

$$S_{ijkl} = a_{mi}^T a_{jn} a_{ok}^T a_{lp} S'_{mnop} \quad \text{mit } i, j, \dots, p = 1, 2, 3. \quad (2.23)$$

Die Auswertung von  $\frac{1}{E} \doteq S_{1111} = a_{m1}^T a_{1n} a_{o1}^T a_{1p} S'_{mnop}$  in den Richtungen der Schichtorientierung liefert bei Anwendung der Voigt-Notation auf die  $S'_{mnop}$  [Nye<sup>57</sup>, zur Herleitung siehe Anhang A]

$$\frac{1}{E} = S'_{11} - 2 \left( S'_{11} - S'_{12} - \frac{S'_{44}}{2} \right) (a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2). \quad (2.24)$$

<sup>19</sup> In der Summenschreibweise der Komponenten der S-Matrix können die Elemente der Transformationsmatrix (Zahlen!) vor die Elemente der S'-Matrix gezogen werden.

Das Transformationsverhalten des Young-Moduls wird neben den elastischen Konstanten der Kristallite damit nur durch die erste Zeile der Transformationsmatrix bestimmt. Da Drehmatrizen  $(a_{ij})$  nach Gl. (2.21) im allgemeinen nicht symmetrisch sind, darf die Voigt-Notation auf die  $a_{ij}$  nicht angewandt werden. Analog findet man für die Querkontraktionszahl [San<sup>99</sup>]

$$\nu \doteq -\frac{s_{12}}{s_{11}} = -\frac{s'_{12} + (s'_{11} - s'_{12} - \frac{s'_{44}}{2})(a_{11}^2 a_{21}^2 + a_{12}^2 a_{22}^2 + a_{13}^2 a_{23}^2)}{s'_{11} - 2(s'_{11} - s'_{12} - \frac{s'_{44}}{2})(a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2)}, \quad (2.25)$$

in deren Berechnung aufgrund ihrer Biaxialität die ersten zwei Zeilen der Transformationsmatrix einfließen. Aus den Gln. (2.24) und (2.25) ist darüber hinaus ersichtlich, daß die Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstanten neben der jeweiligen Schichtorientierung wesentlich durch den materialspezifischen Anisotropiefaktor

$$\Sigma = \left( s'_{11} - s'_{12} - \frac{s'_{44}}{2} \right) \quad (2.26)$$

bestimmt wird. Im Fall  $\Sigma = 0$  sind die elastischen Konstanten räumlich isotrop; für  $\Sigma \neq 0$  folgt Isotropie nur in ausgezeichneten kristallographischen Ebenen.

Die Bestimmung der Transformationsmatrix aus einer Folge von Partialdrehungen erweist sich im allgemeinen als nicht praktikabel, da sich die notwendigen Partialdrehungen nur in Spezialfällen leicht identifizieren lassen.

Deshalb wird in dieser Arbeit abweichend von der üblichen Herangehensweise [Dor<sup>02</sup>, San<sup>99</sup>] konsequent ein alternativer Zugang gewählt, der die direkte Bestimmung von  $(a_{ij})$  aus den paarweisen Richtungskosini der Achsen  $\{\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}'\}$  und  $\{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}\}$  ermöglicht.

Mit dem von je zwei Achsen eingeschlossenen Winkel  $\langle \vec{r}_i, \vec{r}'_j \rangle$  ist [Nye<sup>57</sup>]

$$a_{ij} = \cos \left( \langle \vec{r}_i, \vec{r}'_j \rangle \right) = \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{r}'_j}{|\vec{r}_i| |\vec{r}'_j|}. \quad (2.27)$$

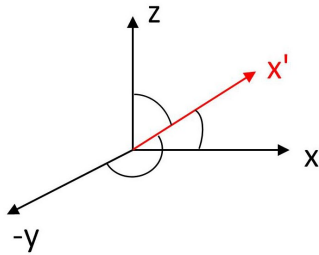


Abb. 2.5: Zur Definition des Richtungskosinus. Achse  $x'$  des Kristallkoordinatensystems wird eindeutig durch die mit den Achsen  $x, y, z$  des Probenkoordinatensystems eingeschlossenen Winkel bestimmt.

Diese Vorschrift folgt aus der Tatsache, daß die Komponentendarstellung jeder Richtung der Kristallite als Linearkombination der Achsen der Schichtorientierung durch die von der betrachteten Richtung und den Schichtachsen eingeschlossenen Winkel eindeutig bestimmt ist, vgl. Abb. 2.5. Damit ist

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos(\langle \vec{x}, \vec{x}' \rangle) & \cos(\langle \vec{x}, \vec{y}' \rangle) & \cos(\langle \vec{x}, \vec{z}' \rangle) \\ \cos(\langle \vec{y}, \vec{x}' \rangle) & \cos(\langle \vec{y}, \vec{y}' \rangle) & \cos(\langle \vec{y}, \vec{z}' \rangle) \\ \cos(\langle \vec{z}, \vec{x}' \rangle) & \cos(\langle \vec{z}, \vec{y}' \rangle) & \cos(\langle \vec{z}, \vec{z}' \rangle) \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Mit Gl. (2.28) lassen sich die elastischen Konstanten nach Gl. (2.24) und (2.25) für beliebige Richtungen  $[hkl]$  in einem Schritt berechnen. Die Komponenten der Transformationsmatrix sind dabei stets so zu wählen, daß die erste Zeile von  $(a_{ij})$  die Transformation von  $[hkl]$  beschreibt, während die weiteren Zeilen die Transformation der Quer- und der Normalenrichtung repräsentieren.

Für zunächst willkürliche  $\vec{x}$ -,  $\vec{y}$ - und  $\vec{z}$ -Richtung der Schichtorientierung folgt mit Gl. (2.20) und  $\sigma_{33} = 0$  der Zusammenhang zwischen den im makroskopischen Schichtkoordinatensystem realisierten axialen Spannungen und Dehnungen dann gemäß

$$\varepsilon_{11} = S_{1111}\sigma_{11} + S_{1122}\sigma_{22} = \left(\frac{1}{E}\right)_{[1]} \sigma_{11} - \frac{\nu_{[1,2]}}{E_{[1]}}\sigma_{22} \quad (2.29a)$$

und analog

$$\varepsilon_{22} = -\frac{\nu_{[2,1]}}{E_{[2]}}\sigma_{11} + \left(\frac{1}{E}\right)_{[2]} \sigma_{22} \quad (2.29b)$$

$$\varepsilon_{33} = -\frac{\nu_{[3,1]}}{E_{[3]}}\sigma_{11} - \frac{\nu_{[3,2]}}{E_{[3]}}\sigma_{22} . \quad (2.29c)$$

$\left(\frac{1}{E}\right)_{[1]}$  bezeichnet den Kehrwert des  $E$ -Moduls in Richtung  $\vec{x}$ , und  $\nu_{[1,2]}$  ist der Zahlenwert der Querkontraktionszahl in Richtung  $\vec{x}$  mit Querrichtung  $\vec{y}$ . Die durch den Poisson-Effekt vermittelte Dehnung  $\varepsilon_{33}$  gibt im angewandten Modell die Zusatzdehnung  $\Delta\varepsilon_{zz}$  an.

### 2.3.3 H-induzierte Spannungen und Dehnungen in haftenden Pd-Schichten

Als kubisch-flächenzentriertes Metall wächst Palladium in der Regel mit einer [111]-Orientierung auf Substraten auf; Abweichungen werden im Kapitel 4.1 vorgestellt. In diesem Fall gilt stets  $\vec{x} \perp \vec{y} \perp [111]$ . Die Auswertung der entsprechenden Skalarprodukte zeigt, daß diese Bedingung für alle Vektoren

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} \cos\phi \\ \sin\phi \\ -( \cos\phi + \sin\phi ) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{y} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{2\cos\phi + \sin\phi}{2\sin\phi + \cos\phi} \\ \frac{2\cos\phi + \sin\phi}{2\sin\phi + \cos\phi} - 1 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

mit  $\phi \in [0, 2\pi]$  erfüllt ist. Berechnet man mit der kanonischen Basis  $\{\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}'\} = \{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$  des Koordinatensystems der Kristallite die Komponenten  $a_{ij}(\phi)$  der Transformationsmatrix nach Gl. (2.28), so ergibt sich

$$a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2 = 1/4 \quad \forall \phi \quad (2.31)$$

$$a_{11}^2 a_{21}^2 + a_{12}^2 a_{22}^2 + a_{13}^2 a_{23}^2 = 1/6 \quad \forall \phi .$$

Damit sind entsprechend der Gln. (2.24), (2.25) und (2.31)

$$E_{[1]} = E_{[2]} = E_{(111)} = 2 \left( S'_{11} + S'_{12} + \frac{S'_{44}}{2} \right)^{-1} \quad (2.32)$$

und

$$\nu_{[1,2]} = \nu_{[2,1]} = \nu_{(111)} = -\frac{1}{3} \left( S'_{11} + 5S'_{12} - \frac{S'_{44}}{2} \right) \cdot \left( S'_{11} + S'_{12} + \frac{S'_{44}}{2} \right)^{-1} \quad (2.33)$$

in der (111)-Ebene isotrop.

Berücksichtigt man weiterhin  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = -\varepsilon_0$ , so folgt aus den Gln. (2.29a,b) auch Isotropie der in-plane Spannungen:  $\sigma_{11} = \sigma_{22} \doteq \sigma$ . Für [111]-orientierte Schichten reduziert sich das Gleichungssystem (2.29a,b) deshalb auf

$$-\varepsilon_0 = \left(\frac{1-\nu}{E}\right)_{(111)} \cdot \sigma \quad \text{oder} \quad (2.34a)$$

$$\sigma = -M_{(111)} \cdot \varepsilon_0 = -3 \left( 2S'_{11} + 4S'_{12} + \frac{S'_{44}}{2} \right)^{-1} \cdot \varepsilon_0 , \quad (2.34b)$$

mit dem im allgemeinen richtungs- und orientierungsabhängigen Biaxialmodul  $M_{[hkl]} = \left(\frac{E}{1-\nu}\right)_{[hkl]}$ .

Die Isotropie von  $M$  und  $E$  in der (111)-Ebene ist für Palladium in Abb. 2.6 dargestellt. Zum Vergleich zeigt die Abbildung zudem die Richtungsabhängigkeiten von  $E^{Pd}$  in der (110)- und der (001)-Ebene. In die Berechnungen fließen die elastischen Steifigkeiten  $S'_{11}^{Pd} = 13.66 \text{ TPa}^{-1}$ ,  $S'_{12}^{Pd} = -5.95 \text{ TPa}^{-1}$  und  $S'_{44}^{Pd} = 13.97 \text{ TPa}^{-1}$  [Lan<sup>79</sup>] ein.

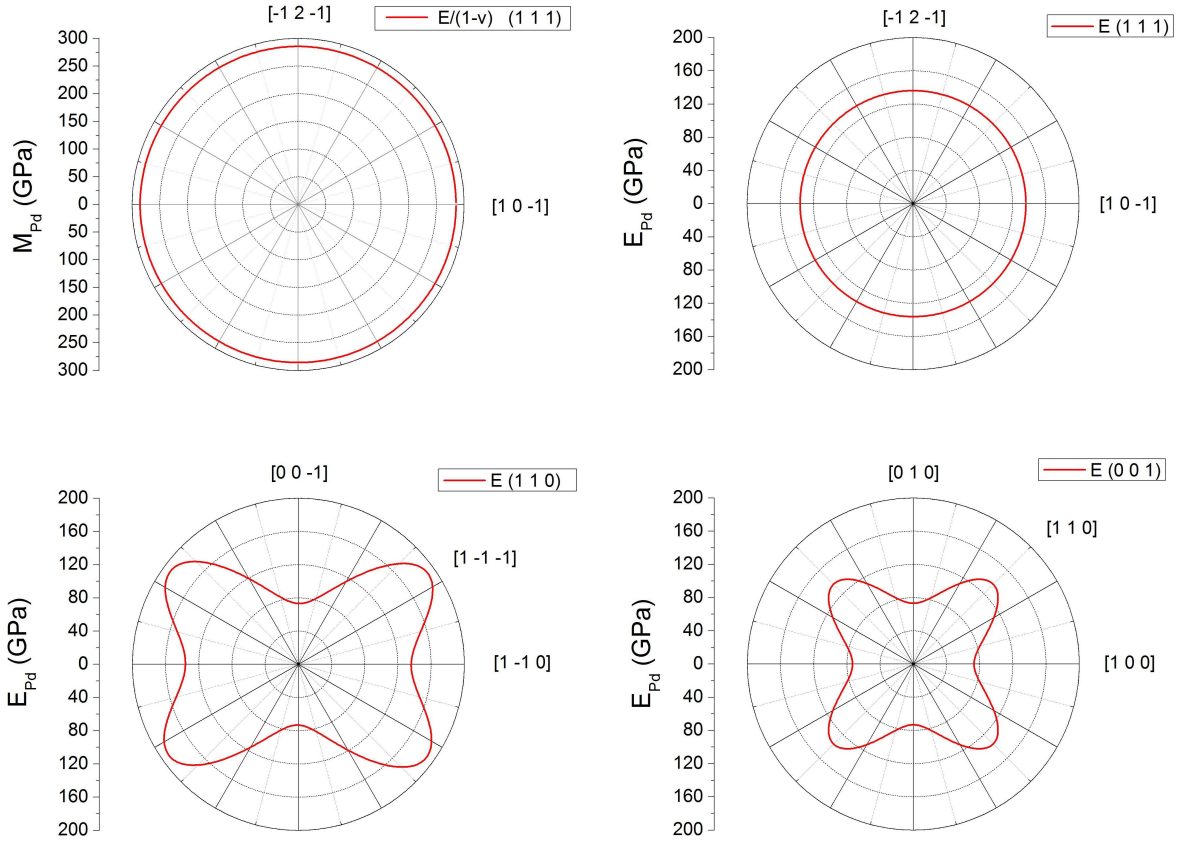


Abb. 2.6: Polardiagramme der Richtungsabhängigkeiten des Biaxialmoduls  $M$  und des Young-Moduls  $E$  von Palladium in den kristallographischen Ebenen (111), (110) und (001).

Die Dehnung  $\varepsilon_0$  wächst im elastischen Bereich linear mit der Wasserstoffkonzentration  $c_H$  an. Für die relative Volumendehnung gibt Peisl [Pei<sup>78</sup>] für das massive Pd-H-System bei 300 K im Bereich der  $\alpha$ -Phase

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 0.19(1) \cdot c_H \quad (2.35)$$

an. Bei kubischer Gittersymmetrie und unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung des Wasserstoffs auf die Zwischengitterplätze kann die Volumendehnung auf kleine lineare Änderungen des Gitterparameters  $a = a(c_H)$  zurückgeführt werden [Pei<sup>78</sup>],

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{a_{cH}^3 - a_0^3}{a_0^3} \cong 3 \frac{a_{cH} - a_0}{a_0} . \quad (2.36)$$

Damit ist

$$\varepsilon_0 \doteq \frac{a_{cH} - a_0}{a_0} = \alpha_H c_H . \quad (2.37)$$

Für Palladium beträgt der lineare Ausdehnungskoeffizient nach Gl. (2.35)  $\alpha_H^{Pd} \cong 0.063(3)$ .

In texturierten oder epitaktischen, ideal haftenden Pd-H-Schichten erwartet man nach Gl. (2.34) und (2.37) mit  $M_{(111)} = 285.6 \text{ GPa}$  in-plane eine konzentrationsabhängige Spannungszunahme von

$$\sigma_{(111)}^{Pd}/c_H = -M_{(111)}\alpha_H^{Pd} \cong -18.0(9) \text{ GPa} . \quad (2.38)$$

Die unter der in-plane Spannung  $\sigma$  über die Querkontraktion vermittelte vertikale Zusatzdehnung  $\Delta\varepsilon_{zz}$  der [111]-orientierten Schicht ergibt sich mit  $E_{[111]} = 3(S'_{11} + 2S'_{12} + S'_{44})^{-1}$  sowie  $\nu_{[111]} = \left(\frac{3S'_{44}}{2S'_{11}+4S'_{12}+2S'_{44}} - 1\right)$  aus den Gln. (2.29c) und (2.34) zu

$$\Delta\varepsilon_{zz} = 2\left(\frac{\nu}{E}\right)_{[111]} \cdot M_{(111)} \cdot \varepsilon_0 = \left(\frac{3S'_{44}}{4S'_{11}+8S'_{12}+S'_{44}} - 1\right) \cdot \varepsilon_0, \quad (2.39)$$

und folglich ist

$$\Delta\varepsilon_{zz}^{Pd}/c_H \cong 0.063(3) . \quad (2.40)$$

Die gesamte vertikale Dehnung ist damit doppelt so groß wie im freien System<sup>20</sup> und beträgt

$$\varepsilon_{zz}^{Pd}/c_H = (\varepsilon_0^{Pd} + \Delta\varepsilon_{zz}^{Pd})/c_H \cong 0.126(5). \quad (2.41)$$

Das bedeutet aber auch, daß die makroskopische Volumendehnung  $\Delta V$  der Schicht bei gleicher H-Konzentration aufgrund der Querkontraktion um 33.7 % kleiner als im freien System ist.

### 2.3.4 Mechanismen und Grenzen der Spannungsrelaxation

Bei der Überschreitung kritischer, an externen oder internen Grenzflächen entstehender mechanischer Spannungen in dünnen Schichten können diese durch plastische Verformungsprozesse abgebaut werden. Der Spannungsabbau kann durch Versetzungsbildung, Buckling (Faltenbildung) oder atomare Prozesse an Korngrenzen erfolgen. Weitere Relaxationsmechanismen, wie die Annihilation von Versetzungen oder die Diffusion von Leerstellen, werden hier nicht betrachtet.

Bei der Beschreibung der Spannungsrelaxation durch plastische Verformung ist zu beachten, daß die Erzeugung von Defekten selbst Energie erfordert. Bezgl. der verschiedenen Mechanismen der Versetzungsbildung und des Buckling gibt es deshalb eine Kaskade kritischer Systemgrößen, bei deren Unterschreitung der Abbau mechanischer Spannungen durch den betrachteten Mechanismus energetisch nicht mehr günstig ist. In derartigen Systemen verbleiben die betrachteten Grenzflächen stets kohärent, und es können ungewöhnlich große mechanische Spannungen auftreten.

#### 2.3.4.1 Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat

Die elastische (Volumen-)Energiedichte einer verspannten dünnen Schicht wird nach Gl. (2.22) unter Beachtung der Summenkonvention durch  $\varepsilon_{el} = \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = M_{(hkl)}\varepsilon^2 + \varepsilon_0$  gegeben. In der Grenzfläche zwischen Substrat und haftender Schicht wird damit die linear mit der Schichtdicke  $d$  anwachsende elastische Grenzflächenenergie

$$\varepsilon_{GF} = M_{(hkl)} \cdot d \cdot \varepsilon^2 \quad (2.42)$$

gespeichert. Im Unterschied dazu wächst die elastische Linienenergie einer Versetzung, deren Verzerrungsfeld durch die Schichtdicke begrenzt ist, nur logarithmisch mit der Schichtdicke an. Es existiert deshalb eine kritische Schichtdicke  $d_c$ , oberhalb derer die Gesamtenergie des Systems durch den Einbau von Misfit-Versetzungen (Abb. 2.8a) mit Burgersvektor  $b$  und lateralem Abstand  $L$  an der Grenzfläche verringert werden kann. Die mittlere Verzerrung reduziert sich dabei um  $\varepsilon - b/L$ . Im Fall von Stufenversetzungen ist für zwei orthogonale Versetzungen zur Kompensation der biaxialen Spannungen die Flächenenergiedichte [Has<sup>96</sup>, Nix<sup>89</sup>, Mat<sup>75</sup>]

<sup>20</sup> Nach Gl. (2.39) gilt die Verdoppelung der z-Dehnung haftender Palladiumschichten durch den Poisson-Effekt nicht nur für die Einlagerung von Wasserstoff, sondern allgemein für alle Punktdefekte, vgl. auch Kap. 4.2.1.1.



$$\epsilon_V = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{2}{L} \cdot \ln\left(\frac{d}{b} - 1\right) \approx \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{2}{L} \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right) , \quad (2.43)$$

aufzuwenden, mit dem Schubmodul  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ , der sich anteilig auf Schicht und Substrat verteilt und im vorgestellten Modell in [Nix<sup>89</sup>] für beide Komponenten als gleich angenommen wird. Die Gesamtenergiedichte einer Schicht mit Versetzungen lautet damit [Nix<sup>89</sup>]

$$\epsilon = M_{(hkl)} \cdot \left[ (\epsilon - b/L)^2 + \frac{b^2}{8\pi(1+\nu)} \cdot \frac{2}{L} \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right) \right] \quad (2.44)$$

Minimierung von  $\partial\epsilon/\partial(1/L)$  und Betrachtung des Grenzfalles  $L \rightarrow \infty$  liefert schließlich die kritische Schichtdicke  $d_c$  der Emission der ersten Versetzung [Nix<sup>89</sup>],

$$d_c = \frac{b}{\epsilon} \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \ln\left(\frac{d_c}{b}\right) . \quad (2.45)$$

Für reines Palladium auf Saphir (0001) beträgt der Gittermisfit bei 300 K lediglich  $|\epsilon| = 0.08\%$ , vgl. Kap. 4.2.1.2.2. Wie Abb. 2.7 belegt, liefert eine graphische Lösung von Gl. (2.45) in diesem Fall eine kritische Schichtdicke von  $d_c = 53 \text{ nm}$ . Ein zweiter im Rahmen dieser Arbeit wichtiger Wert ist der Gittermisfit bei 673 K. Dieser beträgt nach Kap. 4.2.1.2.2 etwa 0.35 % und resultiert in einer kritischen Schichtdicke von 8 nm.

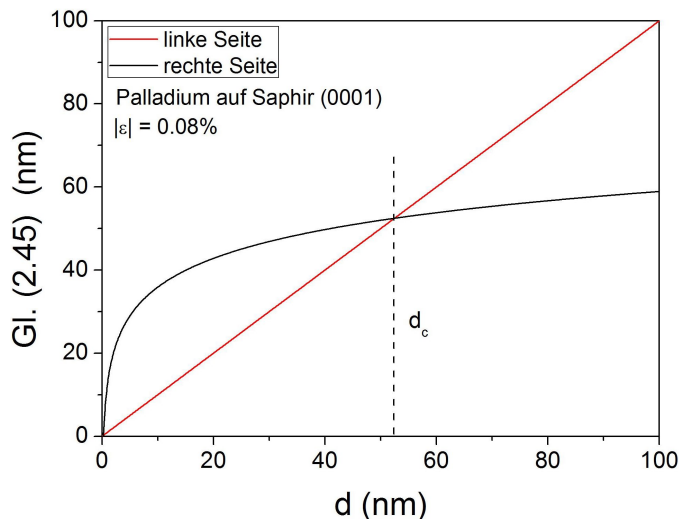


Abb. 2.7: Graphische Bestimmung der kritischen Schichtdicke von Palladium auf Saphir (0001) bei 300 K gemäß Gl. (2.45).

Aufgrund des geringen Misfits ergibt sich eine große kritische Schichtdicke von 53 nm.

Wird allein die Verzerrung einer Schicht durch Wasserstoffbeladung gemäß  $\epsilon = \epsilon_0 = \alpha_H c_H$  [Gl. (2.37)] berücksichtigt, so lässt sich an Stelle der kritischen Schichtdicke die von der Schichtdicke abhängige kritische Wasserstoff-Konzentration  $c_{crit}$  der Versetzungsbildung bestimmen [Pun<sup>05</sup>],

$$c_{crit} = \frac{b}{\alpha_H d} \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \ln\left(\frac{d}{b}\right) . \quad (2.46)$$

Die Gln. (2.45,2.46) beschreiben dabei ideale kritische Größen, die zum Beispiel durch eine Behinderung der Versetzungsbildung oder deren Bewegung modifiziert werden. Experimentell bestimmte kritische Schichtdicken können wesentlich größer als der durch Gl. (2.45) gegebene Wert sein [Dor<sup>02</sup>].

### 2.3.4.2 Versetzungsbildung an Ausscheidungen

Über die bislang betrachteten Grenzflächenspannungen zwischen Schicht und Substrat hinaus können innerhalb einer dünnen Schicht bei strukturellen Phasenübergängen, wie der Hydridbildung, signifikante mechanische Spannungen an den Grenzflächen von Ausscheidungen und umgebender Matrix entstehen, vgl. Kap. 2.3.5. Die Spannungsrelaxation an solchen internen Grenzflächen haben Makenas et al. [Mak<sup>80</sup>] und Nörthemann et al. [Nör<sup>08</sup>] im Detail experimentell und durch Finite-

Elemente-Simulationen untersucht. Aus dem Vergleich der in der Schicht beim Phasenübergang gespeicherten elastischen Energiedichte mit der Energiedichte von Versetzungsringen mit dem Radius  $r$  und der Höhe  $h$  des Verzerrungsfeldes,

$$\epsilon_{VR}(r, h) = \frac{Eb^2}{4\pi(1-\nu)h} \left( \ln\left(\frac{24r}{b}\right) - 1 \right) , \quad (2.47)$$

folgern Nörthemann et al. [Nör<sup>08</sup>], daß es in Abhängigkeit vom Ausscheidungsradius eine kritische Schichtdicke  $d_c$  gibt, oberhalb derer die Ausscheidung einen Versetzungsring (Abb. 2.8b) emittiert. Dieser Mechanismus wurde durch Makenas et al. [Mak<sup>80</sup>] für Hydridausscheidungen in Niob mittels TEM nachgewiesen. Ein analytischer Ausdruck für die kritische Dicke existiert nicht. Für epitaktische Niob-Schichten auf Saphir wird numerisch  $d_c = 26.3(2) \text{ nm}$  gefunden [Nör<sup>08</sup>].

### 2.3.4.3 Buckling

Ist die Haftung zwischen Schicht und Substrat gering, so kann die an der Grenzfläche gespeicherte elastische Energie die Adhäsionsenergie übersteigen. Dieser Mechanismus ermöglicht den Abbau mechanischer Spannungen durch Rißbildung zwischen Schicht und Substrat und anschließende Faltenbildung der sich dehnenden Schicht (Abb. 2.8c). Da einzelne Falten Spannungen nur senkrecht zu ihrer Längsachse kompensieren, bilden sich in der Folge verzweigte Faltenmuster unterschiedlicher, bisweilen fraktaler Geometrie aus. Gezielte Faltenbildung kann zur Bestimmung der Adhäsionsenergiedichte  $\gamma$  von Schicht und Substrat genutzt werden [Pun<sup>07</sup>, Pun<sup>04</sup>].

Faltenbildung ist im Vergleich zur Versetzungsbildung ein wesentlich effizienterer Mechanismus der Spannungsreduktion, denn während Versetzungen lediglich den weiteren Anstieg mechanischer Spannungen kompensieren, können diese durch Faltenbildung weitgehend abgebaut werden.

Der initiale Mechanismus der Rißbildung wird in Refs. [Nik<sup>08</sup>, Pun<sup>04</sup>] untersucht. Betrachtet man eine Falte mit initialem Volumen  $V = d \cdot b \cdot t$  mit der Schichtdicke  $d$ , der Faltenbreite  $b$  und der Faltenlänge  $t$ , so wird die gesamte in der Falte gespeicherte elastische Energie durch

$$E_{el} = M_{[hkl]} \cdot \epsilon^2 \cdot d \cdot b \cdot t \quad (2.48)$$

gegeben. Vor ihrer Ablösung vom Substrat wurde die Falte mit der Adhäsionsenergie

$$E_{adh} = \gamma \cdot b \cdot t \quad (2.49)$$

auf dem Substrat gehalten. Unter der Bedingung  $E_{el} = E_{adh}$  folgt die kritische Spannung der Faltenbildung dann gemäß

$$\epsilon_{crit} = \sqrt{\frac{\gamma}{M_{[hkl]} \cdot d}} . \quad (2.50)$$

Wird allein eine Wasserstoff-induzierte Dehnung der Schicht betrachtet, so ergibt sich äquivalent eine kritische Wasserstoff-Konzentration von

$$c_{crit} = \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha_H^2 \cdot M_{[hkl]} \cdot d}} . \quad (2.51)$$

In der Literatur wurden weitergehende Modelle der Faltenbildung entwickelt, die den Prozeß der Auffaltung einer ebenen Schicht durch Überschreitung der Euler-Instabilität, die in der verbogenen Schicht gespeicherte Energie und unterschiedliche Faltengeometrien berücksichtigen [Pun<sup>07</sup>, Moo<sup>04</sup>, Pun<sup>04</sup>].

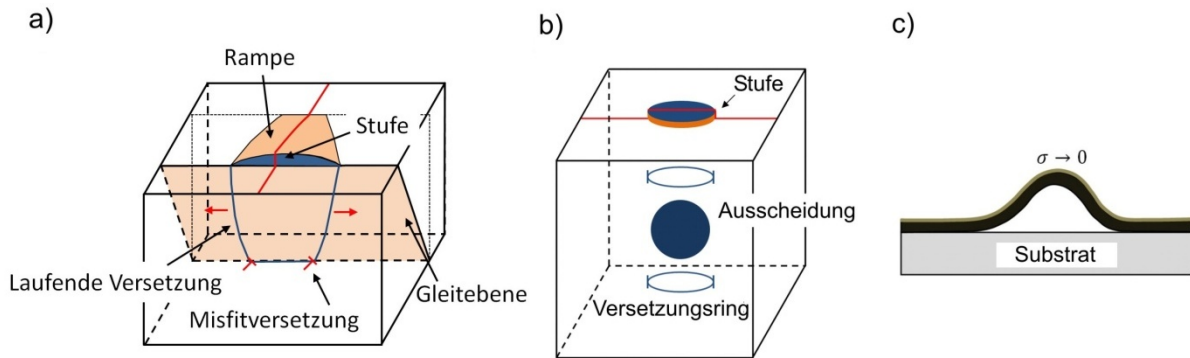


Abb. 2.8: Spannungsrelaxation in dünnen Schichten. a) Bildung einer Misfit-Versetzung mit Stufencharakter an der Schicht-Substrat-Grenzfläche und in der Gleitebene laufenden „threading arms“. Diese haben Schraubencharakter und hinterlassen an der Schichtoberfläche eine Gleitstufe. b) Versetzungsringe um eine Ausscheidung, die an der Schichtoberfläche eine prismatische Stufe hinterlassen, c) Buckling (Faltenbildung) durch lokale Ablösung einer dünnen Schicht vom Substrat.

### 2.3.4.4 Einfluß von Korngrenzen

Liegt die Korngröße  $D$  einer dünnen Schicht in der Größenordnung der Schichtdicke oder darunter, so ist sie bei der Betrachtung der Mechanismen des Spannungsabbaus zu berücksichtigen, da sich auf Gleitebenen bewegende Versetzungen an Korngrenzen aufstauen. Infolge der Versetzungsaufstauung ist der Spannungsabbau in nanokristallinen Materialien erschwert; die kritische Schubspannung ist erhöht. Sanchez et al. [Pun<sup>05</sup>,San<sup>92</sup>] zeigen empirisch

$$\sigma_{crit}^{Schicht} = \sigma_{crit} + \frac{C_1}{d^m} + \frac{C_2}{D^n} \quad , \quad (2.52)$$

mit der kritischen Schubspannung  $\sigma_{crit}$  des massiven Materials, Skalensexponenten  $(m, n) \in [0.5; 1]$  und von der Kornorientierung abhängigen Konstanten  $C_i$ , wobei  $C_1 \sim Gb$ . Ein Skalensexponent  $n = 0.5$  entspricht der Hall-Petch-Beziehung [Has<sup>96</sup>], während  $m = 1$  dem Versetzungsmodell in Kap. 2.3.4.1 entspricht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es unterhalb einer kritischen Korngröße nicht mehr möglich ist, in den Körnern Versetzungen (Versetzungsringe) zu etablieren. Der minimale Durchmesser  $d_{VR}$  eines Versetzungsringes bei Wirkung der kritischen Schubspannung  $\sigma_{crit}$  wird äquivalent der Orowan-Spannung [Arz<sup>98</sup>,Has<sup>96</sup>] durch

$$\sigma_{crit} = \frac{Gb}{d_{VR}} \quad (2.53)$$

gegeben. Ist  $d_{VR} > D$ , so können keine Versetzungen emittiert werden.

Alternativ bestimmten Nieh et al. [Nie<sup>91</sup>] durch Betrachtung der Versetzungsaufstauung an Korngrenzen für Palladium aus dem minimalen Versetzungsabstand eine kritische Korngröße von  $D = 11 \text{ nm}$ , unterhalb derer in den Körnern maximal noch eine Versetzung existieren kann. In kleineren Körnern ist damit keine Aufstauung von Versetzungen mehr möglich, so daß man interessanter Weise mit abnehmender Korngröße wieder eine Reduktion der kritischen Schubspannung beobachtet (inverse Hall-Petch-Beziehung). So gilt für Palladium im Bereich von  $D = 10 \text{ nm}$  in Gl. (2.52)  $n = -0.8$  [Nie<sup>91</sup>].

Stehen nanokristalline dünne Schichten unter Kompressionsspannungen, die aufgrund der erhöhten kritischen Schubspannung nicht relaxieren, so kann in den Korngrenzen die Diffusion von Atomen in die spannungsfreie Richtung (Druckschatten) zur Schichtoberfläche einsetzen. Die zur Dekoration der Korngrenzen mit Oberflächenatomen führende Kriechrate der Atome skaliert nach einem Modell von Coble et al. [Cob<sup>63</sup>] mit  $1/D^3$  (Coble-Kriechen). Zudem können die Körner an den Korngrenzen insgesamt gegeneinander gleiten (Korngrenzgleiten).

### 2.3.4.5 Kohärenz, Semi-Kohärenz und Inkohärenz

Im Kapitel 2.4 werden Modell-Vorstellungen zum Einfluß nicht relaxierter mechanischer Spannungen auf die Thermodynamik von Metall-Wasserstoff-Systemen vorgestellt. Der Spannungseinfluß auf die Thermodynamik gibt Anlaß, diese entsprechend der Struktur der Grenzflächen, an denen die Spannungen auftreten, zu klassifizieren und zwischen den Extremfällen kohärenter und klassischer inkohärenter Thermodynamik zu unterscheiden.

Eine mathematische Beschreibung der Bedingungen kontinuumsmechanischer Kohärenz findet sich zum Beispiel bei Schmid [Sch<sup>99</sup>]. Phänomenologisch gehen die kristallographischen Ebenen aneinander grenzender Phasen an kohärenten Grenzflächen stetig ineinander über, so daß die Gitterparameter sich in der Umgebung der Grenzfläche kontinuierlich ändern. An semikohärenten Grenzflächen enden kristallographische Ebenen durch den Einbau von Versetzungen hingegen diskontinuierlich, und die Gitterparameter der beteiligten Phasen ändern sich sprunghaft. Da die Versetzungsbildung nach Gl. (2.43) eine minimale Verzerrungsenergie erfordert, ist die Ausbildung idealer inkohärenter Grenzflächen, an denen alle Gitterebenen diskontinuierlich enden, nicht möglich. Die größte Annäherung an inkohärente Grenzflächen wird in Großwinkel-Korngrenzen erreicht. Umgekehrt ist die Ausbildung ideal kohärenter Grenzflächen nur bei Übereinstimmung der Gitterparameter der Phasen möglich.

Die Grenzfälle kohärenter und inkohärenter sowie der vermittelnde Fall semi-kohärenter Grenzflächen sind in Abb. 2.9 dargestellt. Insbesondere bei semi-kohärenten Grenzflächen entscheidet die Lage des Dilatationsfeldes der eingebauten Versetzungen über die Beeinflussung der Wasserstoff-Löslichkeit einer dünnen Schicht durch die Versetzungen, vgl. Kap. 2.2.1.3 [Kir<sup>14</sup>].

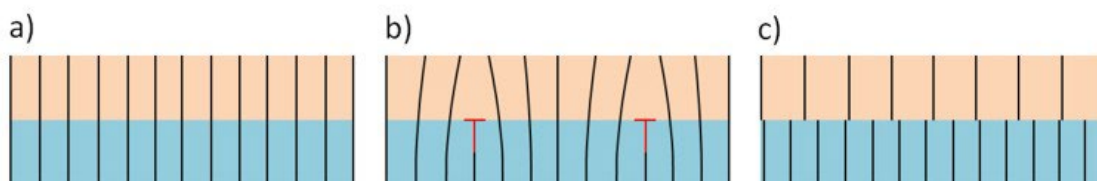


Abb. 2.9: Struktur von Grenzflächen, a) kohärent, b) semi-kohärent mit 2 Versetzungen, c) inkohärent. Die Ausbildung inkohärenter Grenzflächen in Materialien ist nicht möglich, da die Bildung von Versetzungen eine Mindestverzerrung erfordert.

### 2.3.5 Spannungen und Dehnungen bei kohärenter Entmischung

Die Berechnung der Spannungen und Dehnungen haftender dünner Palladium-Schichten unter Wasserstoffbeladung gemäß der Gln. (2.37) bis (2.41) setzt voraus, daß die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat unverändert verbleibt und daß sich das Palladium-Gitter linear und elastisch mit der Wasserstoff-Konzentration dehnt. Es stellt sich damit die Frage, ob diese Berechnungen auch dann noch gültig sind, wenn die dünne Schicht kohärent in eine niedrig- und eine hochkonzentrierte Phase entmischt.

Die Beantwortung dieser Frage erfordert eine Fallunterscheidung hinsichtlich der Änderung des Gitterparameters der Phasen mit der Wasserstoff-Konzentration.

Den ersten Fall, in dem der mittlere Gitterparameter  $a$  einer  $(A, B)$ -Legierung mit kohärenten Phasengrenzen dem Vegard-Gesetz

$$a = v_{\alpha} a_{\alpha} + (1 - v_{\alpha}) a_{\alpha'} \quad (2.54)$$

mit den Gitterparametern  $a_j$  der reinen Phasen  $j = \alpha, \alpha'$  und deren Volumenbruchteilen  $v_j$  folgt, hat Eshelby [Esh<sup>56</sup>] allgemein untersucht. Unter der Annahme, die Atome der Komponente  $B$  würden das

Metallgitter der Komponente  $A$  rein elastisch dehnen, konnte Eshelby zeigen, daß die gesamte elastische Energiedichte  $\epsilon_{el} = \int \text{tr}(\sigma d\epsilon^T)$  der Legierung von der lokalen Verteilung der Komponente  $B$  unabhängig ist. Sie hängt nur von der mittleren Konzentration  $c_0$  der Legierung ab,

$$\epsilon_{el} = \epsilon_{el}(c_0) . \quad (2.55)$$

Insbesondere ändert sich die gesamte elastische Energiedichte der Legierung dann beim kohärenten Phasenübergang nicht. Erfüllt eine kohärent entmischende Legierung folglich Gl. (2.54), so kann den Phasengrenzen selbst keine zusätzliche elastische Energiedichte zugeordnet werden, sondern die gesamte elastische Energiedichte der Legierung steckt in ihrem langreichweitigen elastischen Verzerrungsfeld, wie es den Berechnungen in den Kap. 2.3.2 und 2.3.3 zugrunde gelegt ist.

Wie bereits im Kap. 2.1.2 angedeutet, heißt das aber auch, daß es keine elastische Triebkraft zur Phasenseparation gibt. Hieraus erwächst eine neuartige Thermodynamik, die im Kap. 2.4.2.2 vorgestellt wird. Die mittleren (makroskopischen) Spannungen und Dehnungen einer kohärent entmischenden Legierung ergeben sich dann weiterhin im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie unter Berücksichtigung der mittleren Konzentration  $c_0$ .

Folgt der mittlere Gitterparameter im zweiten Fall hingegen nicht dem Vegard-Gesetz, so zeigt es sich [Cha<sup>84</sup>, Sch<sup>06</sup>], daß die gesamte elastische Energiedichte von den Volumenbruchteilen der Phasen, und damit von der Gesamtfläche der Phasengrenzen abhängt. Die Berechnungen in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3, deren lineare Übertragung auf das Zweiphasengebiet für beide Phasen gleichartige Abhängigkeiten der Spannungen und Dehnungen von der Konzentration voraussetzt, sind dann zu modifizieren. Die gesamte elastische Energiedichte des Systems ist dann die Summe der mit den Volumenbruchteilen gewichteten elastischen Volumenenergiedichten der reinen Phasen und der elastischen Energiedichte der kohärenten Grenzflächen [Sch<sup>06</sup>], die im Abschnitt 2.4.1.1 diskutiert wird.

Es zeigt sich experimentell [Pei<sup>78</sup>], daß das Pd-H-System, ähnlich wie viele andere Me-H-Systeme auch, in guter Näherung das Vegard-Gesetz erfüllt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.10 schematisch illustriert. Der Konzentrationssprung  $\Delta c_H = c_{\alpha'}^{min} - c_{\alpha}^{max}$  beim Phasenübergang resultiert in einem sprunghaften, aber stetig an die Dehnung in der  $\alpha$ -Phase anschließenden Anstieg des Gitterparameters.

Werden keine Mechanismen der Spannungsrelaxation aktiviert, gilt Gl. (2.37) damit auch in der hochkonzentrierten  $\alpha'$ -Phase, und die makroskopischen Spannungen und Dehnungen einer haftenden Pd-H-Schicht werden damit auch im Fall der kohärenten Entmischung unter Zugrundelegung der mittleren Konzentration  $c_H = c_0$  durch die Gln. (2.37) bis (2.41) gegeben.

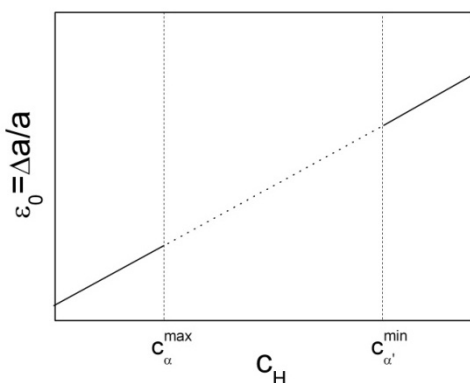


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der linearen Dehnung des Metall-Gitters bei H-Aufnahme. Im Zweiphasengebiet resultiert ein Sprung des Gitterparameters.

## 2.4 Modellvorstellungen zur kohärenten Thermodynamik

In diesem Kapitel werden in der Literatur entwickelte Modellvorstellungen zur Thermodynamik kohärent entmischender Systeme systematisch dargestellt und kommentiert. Die Darstellung geht von der inkohärenten Entmischung aus und umfaßt entsprechend der zunehmenden Komplexität die Entmischung in geschlossenen kohärenten Systemen und schließlich in offenen kohärenten Systemen. Die entwickelten Gleichungen werden zum Verständnis des Einflusses innerer mechanischer Spannungen auf die Thermodynamik von PdH-Schichten bei schrittweiser elektrolytischer Beladung (geschlossenes System) und Beladung aus der Gasphase (offenes System) benötigt<sup>21</sup>.

Der Einfluß innerer Spannungen auf die thermodynamischen Eigenschaften von Legierungen manifestiert sich in deren Beeinflussung der freien Enthalpie, und damit des chemischen Potentials. Er ist seit etwa 50 Jahren Gegenstand eingehender theoretischer Untersuchungen. Anders als bei äußeren Spannungsfeldern ist die experimentelle Überprüfung der theoretischen Vorhersagen über die Wirkung innerer Spannungen auf die Legierungsthermodynamik bis heute aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit von Modellsystemen jedoch nur in Ansätzen erfolgt.

Bereits früh wurde der Einfluß äußerer Spannungsfelder auf Metall-Wasserstoff-Systeme untersucht. Wriedt et al. [Wri<sup>70</sup>] haben durch einachsige Zug- und Druckversuche die Wasserstoff-Konzentration in Pd-Ag-Legierungen modifiziert. Kirchheim konnte den Einfluß einachsiger Zugspannungen auf das elektrochemische Potential für kristalline, deformierte Pd-Drähte und amorphe PdSi-Drähte direkt nachweisen [Kir<sup>86</sup>]. Er fand eine lineare Änderung des chemischen Potentials mit der H-Konzentration um  $\Delta\mu_H = -0.54 \frac{kJ}{mol_H} / GPa$ .

Die Wirkung innerer Grenzflächen auf die Legierungs-Thermodynamik wird in aktuellen Arbeiten an unterschiedlichen Systemen studiert. Johnson et al. [Joh<sup>96</sup>] wenden Berechnungen kohärenter Phasengleichgewichte auf III-V-Halbleiter an. Wilde und Weißmüller et al. [Mor<sup>11</sup>, Wei<sup>04</sup>] untersuchen an geschlossenen Systemen facettierter Nanopartikel in fester oder flüssiger Umgebung die Abhängigkeit von Phasengleichgewichten von der Grenzflächenorientierung und der Zusammensetzung. Mit Blick auf Metall-Wasserstoff-Systeme sind unter anderen die Arbeiten von Hjörvarsson et al. zu nennen. Diese untersuchen die Schichtdicken-Abhängigkeit der H-Löslichkeit für das offene V-H-System und finden signifikante Veränderungen bei Schichtdicken unterhalb 10 nm [Blo<sup>10</sup>]. Dabei arbeiten sie im kohärenten Regime, ohne die Kohärenz der Grenzflächen jedoch explizit in die Interpretation ihrer Ergebnisse einzubeziehen. Baldi und Dam et al. [Bal<sup>09a</sup>] untersuchen den Einfluß von Grenzflächen auf die Thermodynamik von Multischichtsystemen. Für offene Ti-Mg-Pd-H-Systeme finden sie abgestufte Druck-Transmissions-Isothermen, die sie auf die sequentielle Beladung durch kohärente oder inkohärente Grenzflächen unterschiedlich stabilisierter Mg-Zwischenschichten zurückführen. Dornheim et al. [Dor<sup>02</sup>] und Nörthemann et al. [Nör<sup>06</sup>] haben in ihren Arbeiten jeweils auf den Einfluß elastischer Verzerrungsfelder auf die Thermodynamik von Nb-H-Dünnschichten

---

<sup>21</sup> Unter der Prämisse der Beschreibung kohärenter Systeme wird hier bei der Definition der thermodynamischen Potentiale und ihrer totalen Differentiale der im Rahmen des erst später entwickelten Defactants-Konzepts (Kap. 2.2.1.5, [Kir<sup>07a</sup>]) entscheidende Arbeitsterm der Bildung neuer Defekte durch die Einlagerung gelöster Atome in binären Legierungen nicht berücksichtigt. Dabei handelt es sich in gewisser Weise um eine Über-Simplifizierung, da das Defactants-Konzept nicht auf (Misfit-)Versetzungen beschränkt ist. Es wäre somit interessant, die beiden nebeneinander stehenden thermodynamischen Theorien über kohärente Systeme und Defactants mit ihren Implikationen über Löslichkeiten und Phasengrenzen in Zukunft zusammenzuführen.

hingewiesen. Nörthemann et al. konnten zeigen, daß die Phasengrenzflächen unterhalb einer kritischen Nb-Schichtdicke kohärent verbleiben [Nör<sup>08</sup>].

Grundlegende Beiträge zum Verständnis des Einflusses mechanischer Spannungen auf die Legierungs-Thermodynamik wurden in einer Reihe theoretischer Arbeiten von Cahn und Larché geleistet. Dabei wurden bereits im Rahmen einer semi-klassischen Theorie gegenüber der klassischen Gibbs-Thermodynamik veränderte Eigenschaften von Phasendiagrammen vorhergesagt. In Erweiterung der Arbeiten von Cahn und Larché haben Schwarz und Khachatryan für offene, kohärent entmischende Systeme eine prinzipiell neue Thermodynamik etabliert.

## 2.4.1 Thermodynamik geschlossener kohärenter Systeme

Ein Teil der in dieser Arbeit untersuchten dünnen Pd-Schichten wurde schrittweise elektrochemisch mit Wasserstoff beladen. Dabei wurde in jedem Schritt eine gezielte Änderung der H-Konzentration in den Schichten realisiert. Thermodynamisch lassen sich diese Schichten als geschlossenes System mit schrittweise konstanter Konzentration betrachten.

### 2.4.1.1 Zweiphasengleichgewicht und Mischungslücke

In ihren grundlegenden Arbeiten betrachten Cahn und Larché an Stelle der in Kapitel 2 eingeführten Freien Enthalpie  $G$  meist die Freie Energiedichte  $f = \epsilon - Ts$ , mit der inneren Energiedichte  $\epsilon$ , deren Änderung bei kohärenter Entmischung sich direkt auf die elastische Energiedichte zurückführen läßt. Für klassische Systeme wird das Gleichgewicht einer nicht mischbaren Legierung der Komponenten  $i = A, B$  mit koexistierenden isostrukturellen Phasen  $j = \alpha, \alpha'$  dann analog zu Gl. (2.6) durch

$$\mu_i^j = \left. \frac{\partial f}{\partial c_i} \right|_{c_{\alpha}, T, p} = \left. \frac{\partial f}{\partial c_i} \right|_{c_{\alpha'}, T, p} \quad \text{mit der Doppeltangentensteigung} \quad \frac{f(c_{\alpha'}) - f(c_{\alpha})}{c_{\alpha'} - c_{\alpha}} \quad (2.56)$$

bestimmt. Wird die mittlere Konzentration  $c_i$  variiert, so ändern sich die Volumenbruchteile der Phasen nach dem Hebelgesetz.

Die als Tangentenregel bezeichnete Relation (2.56) impliziert, daß die Diffusion von Atomen zwischen den Phasen  $\alpha \leftrightarrow \alpha'$  die chemischen Potentiale nicht verändert; Gl. (2.56) ist also offenbar nur dann gültig, wenn beide Phasen nicht elastisch gekoppelt sind.

Cahn et al. [Cah<sup>62</sup>] weisen jedoch darauf hin, daß sich die atomaren Abstände an kohärenten Phasengrenzen beim Übertritt von einer Phase in die andere kontinuierlich ändern, so daß die Diffusion von Atomen über die Grenzfläche hinweg das lokale elastische Verzerrungsfeld der Legierung modifiziert. Diese Beobachtung ist auch dann richtig, wenn sich die gesamte elastische Energie beim Phasenübergang nicht verändert (vgl. Kapitel 2.3.5). Aus den langreichweitigen Verzerrungsfeldern resultiert deshalb in kohärenten Systemen ein zusätzlicher Arbeitsterm der Freien Energiedichte [Kir<sup>88</sup>], der das chemische Potential gegenüber spannungsfreien Systemen modifiziert. Der elastische Zusatzbeitrag zur Freien Energiedichte kann für geschlossene Systeme isotroper Festkörper nach Cahn et al. [Cah<sup>62</sup>] gemäß Gl. (2.22)

$$\Delta f_{el} = \epsilon_{el} = \int \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = M\epsilon^2 + \epsilon_0. \quad (2.57)$$

geschrieben werden. Analog zu Gl. (2.37) wird die Gitterdehnung in Ref. [Cah<sup>62</sup>] als lineare Funktion der Konzentrationsänderung angesetzt,  $\epsilon = \alpha_H(c - c_0)$ , mit der konstanten mittleren Konzentration  $c_0$  der Legierung und lokalen Konzentrationen  $c$ . Der allgemeine Dehnungsparameter wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit wieder mit  $\alpha_H$  bezeichnet.

Es stellt sich dann die Frage, unter welchen Bedingungen in dem elastisch verzerrten System mit der Zusatzenergie  $\Delta f_{el}$  ein kohärentes Phasengleichgewicht existiert.

Dazu wird die Freie Energiedichte  $f_0(c)$  eines spannungsfreien Referenzzustandes betrachtet, der bereits ein inkohärentes Gleichgewicht zweier Phasen mit den Konzentrationen  $c_{\alpha}^{ik} < c_0$  und  $c_{\alpha'}^{ik} > c_0$  darstellt. Mit Gl. (2.57) lassen sich dann die Bedingungen eines entsprechenden kohärenten Phasengleichgewichts bestimmen, das durch die gesamte Freie Energiedichte  $\Phi = f_0(c) + \Delta f_{el}$  beschrieben wird [Cah<sup>62</sup>]. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Entropie der durch  $f_0$  bzw.  $\Phi$  beschriebenen Zustände gleich ist, da die Gesamtentropie in geschlossenen Systemen im Gleichgewicht eine Erhaltungsgröße ist [Lar<sup>73</sup>].

Gl. (2.57) hängt von der lokalen Konzentration  $c$  und der mittleren Konzentration  $c_0$  ab. Es bietet sich deshalb an, ein neues thermodynamisches Potential gemäß [Cah<sup>62</sup>]

$$\Phi_1(c) \doteq f_0(c) + M\alpha_H^2 c^2 \equiv \Phi - M\alpha_H^2 (c_0^2 - 2cc_0) , \quad (2.58)$$

zu definieren, das sich unter der Bedingung von der Konzentration unabhängiger elastischer Moduln  $M \neq M(c)$  nur durch eine lineare Funktion in  $c$  von der gesamten Freien Energiedichte  $\Phi(c, c_0)$  unterscheidet. Seine Extrempunkte liegen deshalb bei den selben Konzentrationswerten. Den Vergleich der aus  $f_0(c)$  und  $\Phi_1(c)$  folgenden Gleichgewichtsbedingungen zeigt schematisch Abb. 2.11. Nach Gl. (2.58) schneiden sich die Potentiale bei  $c = c_0$ , und die Freie Energiedichte des kohärenten Systems wächst gegenüber dem inkohärenten System mit dem Quadrat der Konzentration,  $c^2$ , an.

Es existiert ein Phasengleichgewicht, und die kohärenten Gleichgewichtskonzentrationen folgen mit der Festlegung, daß  $c$  die Konzentration der Komponente  $B$  bezeichnet, nun aus einer modifizierten Tangentenregel für die gesamte Freie Energiedichte gemäß

$$\mu_B^{\alpha}(c_{\alpha}^k) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right|_{c=c_{\alpha}^k, T, p} = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right|_{c=c_{\alpha'}^k, T, p} = \mu_B^{\alpha'}(c_{\alpha'}^k) . \quad (2.59)$$

Ein erstes wichtiges Resultat des Spannungseinflusses auf das Phasengleichgewicht besteht folglich darin, daß die kohärenten Phasengrenzen stets innerhalb derer des inkohärenten Systems liegen,

$$c_{\alpha}^{ik} < c_{\alpha}^k < c_0 < c_{\alpha'}^k < c_{\alpha'}^{ik} . \quad (2.60)$$

Das elastische Verzerrungsfeld resultiert damit in einer Verringerung der Breite der Mischungslücke.

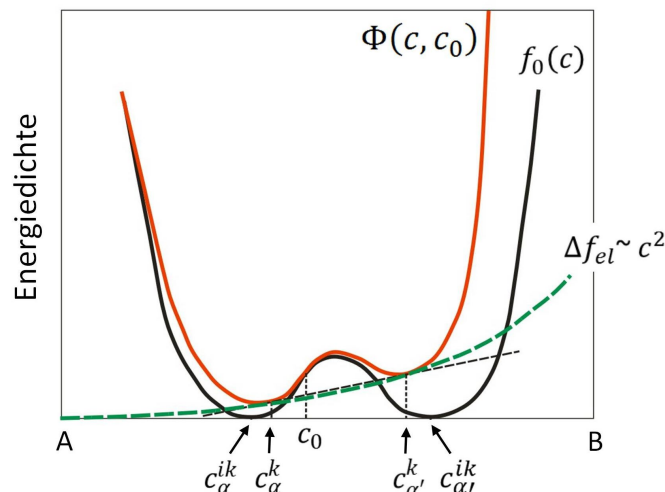


Abb. 2.11: Elastischer Zusatzbeitrag zur Freien Energiedichte. Der elastische Beitrag  $\Delta f_{el}$  skaliert mit  $c^2$  und verschiebt die gesamte Freie Energiedichte  $\Phi$  gegenüber dem inkohärenten Zustand  $f_0$ . In beiden Fällen existiert ein thermodynamisches Gleichgewicht der Phasen (Doppeltangenten); die Phasengrenzen des kohärenten Systems liegen dabei innerhalb derer des inkohärenten Systems. Der elastische Zusatzbeitrag reduziert zudem die Tiefe der Potentialmulden der Freien Energiedichte, so daß verknüpft mit deren Zusammenrücken eine Reduktion der kritischen Temperatur resultiert.



Der Ansatz (2.57) vernachlässigt die aus Fluktuationen resultierenden Konzentrationsgradienten  $\nabla c$  innerhalb des Systems, die im allgemeinen erst die Voraussetzung der Entmischung liefern und den durch (2.57) definierten Spannungszustand ändern. Er ist deshalb streng nur in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_C$  zulässig, wo Konzentrationsfluktuationen wenig Energie kosten und deshalb langreichweitig mit kleinen Gradienten sind. Unterhalb der kritischen Temperatur muß  $\nabla c$  hingegen stets groß sein, da energetisch nur lokale Fluktuationen möglich sind. Cahns Analyse ist deshalb speziell in der Nähe von  $T_C$  aussagekräftig, und sie ermöglicht umgekehrt Vorhersagen über  $T_C$  selbst. Es zeigt sich, daß das elastische Verzerrungsfeld im geschlossenen System zu einer Absenkung  $\Delta T$  der kritischen Temperatur führt, die als Maximaltemperatur definiert ist, bei der  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial c^2} = 0$  bzw. unter Berücksichtigung der mechanischen Spannungen  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} = 0 \equiv \frac{\partial^2 \phi}{\partial c^2} - 2\alpha_H^2 M$  existieren, so daß Einphasengebiete instabil werden können. Es gilt [Cah<sup>61</sup>]

$$\Delta T_C = \frac{\alpha_H^2}{2k_B N_A} M, \quad (2.61)$$

mit der Avogadro-Zahl  $N_A$ . Das kohärente elastische Verzerrungsfeld destabilisiert über den Bulkmodul  $M$  das Zweiphasengleichgewicht. Dieses Ergebnis folgt qualitativ direkt aus der quadratischen Abhängigkeit der Freien Energiedichte von der Konzentration, da die Potentialmulden bei gleicher Temperatur mit wachsendem  $\Delta f_{el}$  flacher werden und enger zusammenrücken, vgl. Abb. 2.11.

Um den Gültigkeitsbereich des vorgestellten Modells auf den gesamten Bereich unterhalb der kritischen Temperatur des kohärenten Phasendiagramms auszuweiten, schlagen Cahn und Larché [Cah<sup>84</sup>] vor, für den elastischen Zusatzbeitrag eine Beschreibung zu wählen, die die Volumenbruchteile  $v_j$  der kohärenten Phasen berücksichtigt. Die Autoren setzen für isotrope Materialien mit weiterhin von der Konzentration unabhängigen elastischen Konstanten [Cah<sup>84</sup>]

$$\Delta f_{el} = v_\alpha(1 - v_\alpha)M\eta^2, \quad (2.62)$$

mit dem relativen Gittermisfit  $\eta = (a_{\alpha'} - a_\alpha)/a_\alpha$ . Tatsächlich zeigt es sich jedoch, daß die Rückführung der elastischen Energiedichte auf die Volumenbruchteile eine sehr spezielle Wahl ist, weil Gl. (2.62) nach Eshelby [Esh<sup>56</sup>, vgl. Kapitel 2.3.5] nur dann einen echten Zusatzbeitrag zur elastischen Energiedichte liefert, wenn der mittlere Gitterparameter  $a$  einer Legierung nicht dem Vegard-Gesetz (2.54) folgt<sup>22</sup>. Gl. (2.62) gibt damit in nicht dem Vegard-Gesetz folgenden Systemen im engeren Sinn die in den kohärenten Grenzflächen gespeicherte elastische Energiedichte an [Sch<sup>06</sup>].

Obwohl die meisten Metall-Wasserstoff-Systeme dem Vegard-Gesetz folgen<sup>23</sup>, sollen die Konsequenzen aus Ansatz (2.62) kurz skizziert werden, da sie eine zweite wichtige Implikation der kohärenten Thermodynamik enthalten: Phasengrenzen können zu Phasengrenzgebieten ausgeschmiert sein, so daß der Begriff des Phasendiagramms aufweicht.

Cahn et al. [Cah<sup>84</sup>] nehmen mit der Definition  $\eta = (a_{\alpha'} - a_\alpha)/a_\alpha$  an, daß die Dehnung unabhängig von der Konzentration  $c$  ist. Diese Annahme erscheint in Systemen, in denen der Sprung des Gitterparameters beim Phasenübergang gemäß Abb. 2.10 sehr viel größer als die Änderung der Gitterparameter mit  $c$  ist, sinnvoll. Weiterhin nehmen die Autoren an, daß sich die Freie

<sup>22</sup> Eshelby hat für den Fall rein elastischer Dehnung des Gitters  $A$  durch Komponente  $B$  gezeigt, daß die gesamte elastische Energiedichte  $\epsilon_{el} = \int \text{tr}(\sigma d\varepsilon^T)$  der Legierung von der lokalen Verteilung der Komponente  $B$  (entsprechend den Volumenbruchteilen der Phasen) unabhängig ist. Sie hängt nur von der mittleren Konzentration  $c_0$  der Legierung ab,  $\epsilon_{el} = \epsilon_{el}(c_0)$ .

<sup>23</sup> Abweichungen treten erst bei höheren Wasserstoff-Konzentrationen auf, da die elastischen Konstanten sich mit der Konzentration geringfügig verändern [Gow<sup>10</sup>].

Energiedichte des kohärenten Systems im Bereich der Potentialminima des inkohärenten Systems von dessen Freier Energiedichte parabolisch in  $K(c_j^{ik} - c_j^k)^2$  unterscheidet, bei angenommener Gleichheit der elastischen Konstanten  $M_j$  mit gleicher Parabelöffnung  $K$  der Freien Energiekurven beider Phasen.

Die Gleichgewichtsbedingungen folgen dann nach der Einführung generalisierter Koordinaten aus der Minimierung eines generalisierten thermodynamischen Potentials. Für eine mittlere Legierungszusammensetzung

$$c_0 \rightarrow w = 1 - \frac{2(c_0 - c_\alpha^{ik})}{c_{\alpha'}^{ik} - c_\alpha^{ik}} \quad (2.63)$$

bei konstanter Temperatur  $T \rightarrow A = \frac{4M\eta^2}{K(c_{\alpha'}^{ik} - c_\alpha^{ik})^2}$  ergeben sich kohärente Phasengrenzen gemäß [Cah<sup>84</sup>]

$$c_\alpha^k \rightarrow x = 1 - \frac{Aw}{4-A} \quad \text{und} \quad c_{\alpha'}^k \rightarrow y = -1 - \frac{Aw}{4-A} \quad , \quad (2.64)$$

sowie Volumenbruchteile

$$v_\alpha \rightarrow \frac{1}{2} + \frac{2w}{4-A} \quad . \quad (2.65)$$

Diese Vorhersagen sind schematisch in dem Feld-Diagramm in Abb. 2.12 dargestellt. Dort entspricht der Punkt  $w = -1$  bei  $T = 0$  einer mittleren Konzentration von  $c_0 = c_{\alpha'}^{ik}$  (reine  $\alpha'$ -Phase).

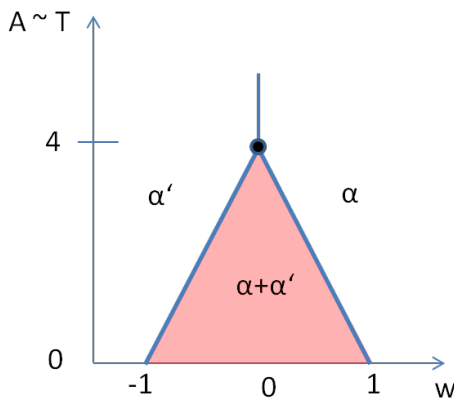


Abb. 2.12: Feld-Diagramm der Entmischung einer Legierung, die nicht dem Vegard-Gesetz folgt, nach [Cah<sup>84</sup>].

Bei der kritischen Temperatur  $T_c \sim A \rightarrow 4$  degeneriert das Zweiphasengebiet ( $\alpha + \alpha'$ ) zu einer verbotenen Zone, in der der Phasenübergang bei isothermer Änderung der Konzentration  $c \sim w$  unstetig abläuft. Für kleinere Temperaturen sind die klassischen Phasengrenzen zu Phasengrenzgebieten ausgeschmiert, da der Konzentrationshub  $\Delta c \equiv 2$  größer als die Breite der Mischungslücke  $2 - A/2$  ist.

Nach Gl. (2.64) hängen die kohärenten Phasengrenzen nicht wie in klassischen Systemen nur von der Temperatur, sondern auch von der konstanten mittleren Zusammensetzung  $c_0$  der Legierung ab. Damit gibt es einen Freiheitsgrad mehr als nach der Gibbs-Phasenregel, die für alle koexistierenden Phasen den selben Druck voraussetzt. Dieses Resultat folgt aus der Existenz der kohärenten Spannungsfelder und hier explizit aus der angenommenen nichtlinearen Abhängigkeit der elastischen Energiedichte von  $v_\alpha^2$ .

Der Konzentrationshub  $\Delta c = c_{\alpha'}^k - c_\alpha^k \rightarrow |y - x| \equiv 2$  ist größer als die Breite der Mischungslücke  $2 - A/2$  des Felddiagramms 2.12, so daß die klassischen Phasengrenzen zu Phasengrenzgebieten ausgeschmiert sind: Die Gleichgewichtskonzentrationen unterscheiden sich von den Konzentrationen, bei denen die homogenen Phasen instabil werden.

Bei der kritischen Temperatur  $T_c \rightarrow A = 4$  degeneriert nach Liu et al. [Liu<sup>89</sup>] das Zweiphasengebiet zu einer „verbotenen Zone“, an der bei einer isothermen Änderung der Konzentration ein unstetiger Phasenübergang stattfindet. Dieser nach R. Williams [Wil<sup>80</sup>] als „Williams-Punkt“ [Cah<sup>84</sup>] bezeichnete „Tripelpunkt“ des Phasendiagramms hat in inkohärenten Phasendiagrammen keine Entsprechung. Berücksichtigt man  $M_\alpha \neq M_{\alpha'}$ , so findet man überdies entlang der gesamten Phasengrenzgebiete

verbotene Zonen, bei denen die Freie Energie des Zweiphasengemisches un stetig größer als die Freie Energie des jeweiligen Einphasengebietes wird [Liu<sup>89</sup>].

Für das kohärente geschlossene PdH-System erwartet man damit gegenüber dem massiven System eine reduzierte Breite der Mischungslücke und eine Absenkung der kritischen Temperatur. Da das PdH-System dem Vegard-Gesetz folgt, besitzt es hingegen keinen Williams-Punkt.

### 2.4.1.2 Das chemische Potential

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Spannungseinflüsse auf die Mischungslücke eines geschlossenen kohärenten Zweiphasengemischs resultieren letztlich aus dem Einfluß mechanischer Spannungen auf die chemischen Potentiale der Komponenten. Dieser Einfluß soll in diesem Abschnitt nach einem Modell von Cahn und Larché [Lar<sup>88</sup>, Lar<sup>85</sup>] zunächst für epitaktische Schichten substitutioneller  $(A, B)$ -Legierungen verallgemeinert werden, die mit einer mobilen Phase beider Komponenten unter dem hydrostatischen Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  im Gleichgewicht stehen. Die mobile Phase (flüssig oder gasförmig) wird von Cahn et al. als Fluid bezeichnet; diese Bezeichnung wird hier übernommen. Die Variable  $T$  wird im folgenden nicht explizit mitgeführt, da konstante Temperatur angenommen wird. Die Resultate von Cahn und Larché werden in dieser Arbeit im Anschluß auf interstitielle Me-H-Systeme übertragen. Sie werden genutzt, um den erwarteten Einfluß mechanischer Spannungen auf das chemische Potential in schrittweise elektrolytisch beladenen dünnen Me-H-Schichten zu beschreiben.

Cahn und Larché [Lar<sup>88</sup>, Lar<sup>85</sup>] betrachten ein geschlossenes System, in dem sich bei einer Änderung der Legierungszusammensetzung  $c_B$  unter der Randbedingung einer konstanten Gesamtkonzentration  $c_0$  des Systems die chemischen Potentiale im Fluid so verändern, daß die Grenzflächenbedingung

$$\mu_{A/B}^{FK}(p, \sigma_{ij}, c_B) \Big|_{c_0=const.} = \mu_{A/B}^{fl}(p, \sigma_{ij}, c_{fl}) \Big|_{c_0=const.} \quad (2.66)$$

erfüllt ist.  $c_B, c_{fl}$  und  $c_0$  sind über das Hebelgesetz verknüpft. Die Zusammensetzung der einphasigen Legierung variiert unter dem Einfluß anisotroper Spannungen gemäß (Volumenkonzentration)

$$c_B(\sigma_{ij}) \doteq \rho_B / \rho_0 \quad (2.67)$$

$\rho_0$  ist die Volumendichte interstitieller Plätze mit dem partiellen Volumen  $v_0 = 1/\rho_0$  in einem spannungsfreien Referenzzustand, und  $\rho_B$  gibt die Volumendichte mit B besetzter Plätze an.

Cahn und Larché [Lar<sup>88</sup>, Lar<sup>85</sup>] schlagen das folgende Gedankenexperiment vor: Die epitaktische Schicht werde infolge der Anwesenheit des elastisch harten Substrats in der Schichtebene gestaucht, und die Stauchung ändere sich im allgemeinsten Fall linear mit der Konzentration gemäß  $\varepsilon_{ij} = -\alpha_{ij} c_B$ . Die dabei resultierenden intrinsischen Spannungen  $\sigma_{ij}$  folgen in direkter Analogie aus den Berechnungen im Kapitel 2.3. Ein Phasenübergang innerhalb der Legierung wird in diesem Modell zunächst nicht betrachtet.

Die Gleichgewichtskonzentration  $c_B(\sigma_{ij})$  der Legierung folgt aus der Minimierung des totalen Differentials der Freien Energiedichte  $f$ . Dazu wird das Diffusionspotential

$$D_{BA}(p, \sigma_{ij}) \doteq \mu_B^{fl}(p, \sigma_{ij}) - \mu_A^{fl}(p, \sigma_{ij}) \quad (2.68)$$

definiert, das die Differenz der chemischen Potentiale der Komponenten  $A, B$  in der mobilen Phase angibt. Seine Spannungsabhängigkeit  $D_{BA}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial f}{\partial c_B} \Big|_{c_A}$  wird unter Berücksichtigung von  $f = \epsilon - Ts$  durch zweimalige partielle Differentiation der Legendre-Transformation  $\Phi = f - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}$  nach  $c_B$  und  $\sigma_{ij}$  bestimmt. Man erhält die Maxwell-Relation [Lar<sup>85</sup>]

$$\left. \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial c_B} \right|_{p,T,\sigma_{kl}} = -\rho_0 \left. \frac{\partial D_{BA}}{\partial \sigma_{ij}} \right|_{c_B,p,T,\sigma_{kl} \neq ij} , \quad (2.69)$$

die das Spannungsfeld  $\sigma_{ij}$ , die Dehnungen  $\varepsilon_{ij}$ , das Diffusionspotential und die Konzentration der Legierung  $c_B$  verknüpft. Interessanter Weise ist Gl. (2.69) unabhängig von der Entropie. Die Komponenten des Dehnungstensors lassen sich nach Gl. (2.19) und (2.37) formal in rein elastische und rein chemische Anteile zerlegen, wenn die elastischen Konstanten als unabhängig von der Konzentration betrachtet werden. Die rein elastischen Anteile berücksichtigen dabei im Fall der epitaktischen Schicht einen im allgemeinen zu verzeichnenden Misfit zwischen dem Substrat und der Schicht für  $c_B = 0$ . Es gilt

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} + \varepsilon_{ij}^c = S_{ijkl} \sigma_{kl} - \alpha_{ij} c_B . \quad (2.70)$$

Setzt man Gl. (2.70) in die Maxwell-Relation (2.69) ein und integriert bei konstanter Temperatur über die Spannungen  $\sigma_{ij}$ , so erhält man einen analytischen Ausdruck des Diffusionspotentials, das von den chemischen Potentialen der Komponenten  $A, B$  im Referenzzustand und den Spannungen  $\sigma_{ij}$  abhängt [Lar<sup>85</sup>],

$$D_{BA}(\sigma_{ij}) = -v_0 \alpha_{ij} \sigma_{ij} - \frac{1}{2} V_0 \left( \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c_B} \sigma_{ij} \right) \sigma_{kl} + D_{BA}(p, \sigma_{ij} = 0) , \quad (2.71)$$

mit  $D_{BA}(p, \sigma_{ij} = 0) \doteq \mu_B(p, 0) - \mu_A(p, 0)$  und den konventionellen chemischen Potentialen  $\mu_A(p) = \mu_A^0(p) + k_B T \ln c_A$ ,  $\mu_B(p) = \mu_B^0(p) + k_B T \ln c_B$  sowie  $c_A \approx 1 - c_B$ .

Der Beitrag der Abhängigkeit der elastischen Steifigkeiten von der Konzentration wird im folgenden wegen des Ansatzes (2.69) wieder unterdrückt; anderenfalls liefert er im Endergebnis einen gleichlautenden Zusatzterm.

Aufgrund der Dimensionsgleichheit der elastischen Energiedichte und des chemischen Potentials läßt sich mit Gl. (2.71) der in Abb. 2.13 skizzierte, zentrale Ansatz des Modells von Cahn und Larché gewinnen. Im spannungsfreien Zustand gilt für  $c_B$  ohne explizite Kenntnis der Form von  $f$

$$v_0 \cdot f_0(c_B^0) = (1 - c_B^0) \cdot \mu_A(p, 0) + c_B^0 \cdot \mu_B(p, 0) \quad \text{und} \quad \mu_A(p, 0) = \mu_A^{fL}(p, 0) , \quad (2.72)$$

und damit gilt an der Grenzfläche von Schicht und mobiler Phase

$$v_0 \cdot f_0(c_B^0) - c_B^0 \cdot D_{BA}(p, 0) \equiv \mu_A^{fL}(p, 0) . \quad (2.73)$$

Diese Bedingung muß auch im verspannten Zustand erfüllt sein [Lar<sup>85</sup>],

$$v_0 \cdot f(c_B) - c_B \cdot D_{BA}(p, \sigma_{ij}) \equiv \mu_A^{fL}(p, \sigma_{ij}) , \quad (2.74)$$

und sie definiert damit die Gleichgewichtskonzentration  $c_B(p, \sigma_{ij})$  der Legierung und die chemischen Potentiale unter Streß.

Die zur Konzentration<sup>24</sup>  $c_B = c_B(p, \sigma_{ij})$  gehörige Freie Energie findet man durch Integration des vollständigen Differentials der Legendre-Transformation  $d\Phi = -\varepsilon_{ij} d\sigma_{ij} - s dT + \rho_0 D_{BA}(p, \sigma_{ij}) dc_B$  unter Berücksichtigung von Gl. (2.70) bei konstanten  $(p, T)$  über  $\sigma_{ij}$  [Lar<sup>85</sup>],

$$f(c_B) = \frac{1}{2} S_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + f_0(c_B) . \quad (2.75)$$

<sup>24</sup> Die Gleichgewichtskonzentration  $c_B$  wird durch Gl. (2.74) definiert und deshalb bei der Integration von  $d\Phi$  als konstant angenommen. Der Integrationspfad schließt damit vor der Integration über  $\sigma_{ij}$  eine „Anpassung“ von  $c_B$  an  $\sigma_{ij}$  ein. Das Modell liefert deshalb keine Konstruktionsvorschrift für den expliziten Wert von  $c_B$  selbst. Dieser kann gemäß Gl. (2.75) jedoch aus den gemessenen Spannungen bestimmt werden. Gl. (2.74) stellt dabei sicher, daß  $c_B$  zur minimalen Freien Energie führt.

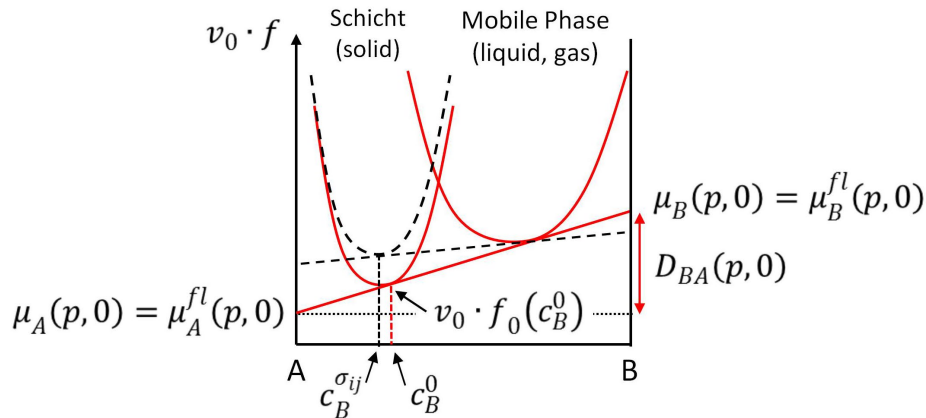


Abb. 2.13: Graphische Darstellung des Ansatzes Gl. (2.73) zur Berechnung chemischer Potentiale ohne mechanische Spannungen (rot). Unter hydrostatischem Druck  $p$  existiert ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Schicht und der mobilen Phase. Der Ansatz muß mit veränderter Doppeltangente und veränderter Konzentration  $c_B(p, \sigma_{ij})$  auch unter Spannungen  $\sigma_{ij}$  in der Schicht gelten (schwarz), Gl. (2.74).

Die Freie Energiedichte wird gegenüber dem spannungsfreien Referenzzustand allein durch die elastische Energiedichte gemäß Gl. (2.22) und (2.57) modifiziert; der im geschlossenen System ohnehin konstante Beitrag der Gesamtentropie verschwindet wegen  $dT = 0$ .

Aufgrund der linearen Abhängigkeit der Spannungen von  $c_B$  ist dieses Resultat äquivalent zur Vorhersage aus Abb. 2.11, daß die Freie Energiedichte einer verspannten Legierung in geschlossenen Systemen mit dem Quadrat der Konzentration  $c_B^2$  variiert. Während dort jedoch kohärente Phasengrenzen betrachtet wurden, resultiert die Spannung hier aus dem Misfit der Schicht und des Substrats.

Mit den Gln. (2.20), (2.70) und (2.74) folgt aus Gl. (2.75) schließlich das chemische Potential der Komponente  $A$  im verspannten Zustand gemäß [Lar<sup>88</sup>]

$$\mu_A^0(p) + k_B T \ln(1 - c_B) + \frac{1}{\rho_0} \left( -c_B \alpha_{ij} \sigma_{ij} + \frac{1}{2} (S_{ijkl} \sigma_{ij}) \sigma_{kl} \right) = \mu_A^{fl}(p, \sigma_{ij}) , \quad (2.76)$$

entsprechend einer rein elastischen Änderung des chemischen Potentials

$$\Delta \mu_A(\sigma_{ij}) = -\frac{1}{\rho_0} \left( c_B \alpha_{ij} \sigma_{ij} - \frac{1}{2} (S_{ijkl} \sigma_{ij}) \sigma_{kl} \right) . \quad (2.77)$$

Die Änderung des chemischen Potentials der mobilen Komponente  $B$  ergibt sich analog zu

$$\Delta \mu_B(\sigma_{ij}) = -\frac{1}{\rho_0} \left( (1 - c_B) \alpha_{ij} \sigma_{ij} - \frac{1}{2} (S_{ijkl} \sigma_{ij}) \sigma_{kl} \right) . \quad (2.78)$$

Der von Cahn und Larché [Lar<sup>85</sup>] etablierte mathematische Beschreibungsrahmen des Spannungseinflusses auf chemische Potentiale ist heute weithin akzeptiert und bildet die Grundlage neuerer theoretischer Arbeiten zur Legierungsthermodynamik, vgl. Refs. [Fro<sup>10</sup>, Joh<sup>03</sup>, Spe<sup>00</sup>].

Das vorgestellte Modell von Cahn und Larché soll hier nun auf geschlossene interstitielle Me-H-Systeme übertragen werden, die in jeweils konstanten Konzentrationsschritten aus einem Elektrolyt beladen werden. Die Berechnungen vereinfachen sich dabei signifikant. In Me-H-Systemen ist nur der Wasserstoff mobil, der in definierter Menge  $\Delta c_H$  aus dem Elektrolyt atomar auf der Oberfläche des Metalls abgeschieden wird, während das Metall im Elektrolyt unlöslich ist und lediglich das Netzwerk bildet, in das der Wasserstoff hinein diffundiert;  $\mu_{Me}^{fl} \doteq 0$ .

Das Diffusionspotential entspricht dann sinngemäß dem chemischen Potential des Wasserstoffs im Fluid. Mit Gl. (2.71) erhält man unter der Annahme von der Konzentration unabhängiger elastischer Konstanten folglich

$$\mu_H^{fl}(p, \sigma_{ij}) = \mu_H^0(p) + k_B T \ln c_H - \frac{1}{\rho_0} \alpha_{ij} \sigma_{ij} . \quad (2.79)$$

Das chemische Potential des Wasserstoffs im Metall ändert sich unter der Wirkung mechanischer Spannungen damit gemäß

$$\Delta \mu_H(\sigma_{ij}) = -\frac{1}{\rho_0} \alpha_{ij} \sigma_{ij} , \quad (2.80)$$

mit der Volumendichte  $\rho_0$  der interstitiellen Plätze in einem spannungsfreien Referenzzustand.

Für haftende dünne Metallschichten unter Kompressionsspannungen ( $\sigma_{ij} < 0$ ) sind nach Gl. (2.80) bei der sequentiellen Beladung in Konzentrationsstufen folglich gegenüber freien Systemen erhöhte chemische Potentiale zu erwarten.

Man könnte vermuten, daß sich die Gln. (2.76) bzw. (2.79) direkt auf das kohärente Gleichgewicht zweier Phasen einer Legierung übertragen lassen, wenn für  $\mu_A^{fl}(\sigma_{ij})$  bzw.  $\mu_H^{fl}(\sigma_{ij})$  zu den Ausdrücken für  $\mu_A^{FK}(\sigma_{ij})$  bzw.  $\mu_H(\sigma_{ij})$  analoge Terme unter Berücksichtigung der Grenzkonzentrationen  $c_\alpha$  und  $c_\beta$  eingesetzt werden. Diese Vermutung ist für geschlossene kohärente Systeme mit konstanter mittlerer Konzentration richtig [Lar<sup>90</sup>, Lar<sup>88</sup>]. Schwarz und Khachatryan [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] zeigen hingegen, daß die Prämisse der Vermutung in offenen Systemen falsch ist, weil sich dort an kohärenten Phasengrenzen a priori kein thermodynamisches Zweiphasen-Gleichgewicht etablieren kann.

## 2.4.2 Thermodynamik offener kohärenter Systeme

Insbesondere bei der Betrachtung von Me-H-Systemen ist der im Kapitel 2.4.1.2 noch nicht berücksichtigte Fall relevant, daß eine kohärente interstitielle Legierung mit einem unbegrenzten Reservoir (sinngemäß einer umgebenden Gasatmosphäre mit unbegrenztem Volumen) der interstitiellen Komponente  $B$  im Gleichgewicht steht, in dem die Komponente  $A$  nicht löslich ist. Das chemische Potential von  $B$  ist damit konstant. Für haftende dünne Schichten ohne Phasenübergang läßt sich der durch Cahn und Larché [Lar<sup>85</sup>] etablierte Zugang für geschlossene Systeme direkt übertragen. Schwarz und Khachatryan [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] untersuchen hingegen die kohärente Entmischung in offenen, freien Systemen. Aus der Konstanz des chemischen Potentials der mobilen Komponente und der elastischen Verzerrungsenergie erwächst für kohärent entmischende Systeme eine prinzipiell neue Thermodynamik.

### 2.4.2.1 Homogene Lösungen: Einfluß der Haftung am Substrat

Für offene interstitielle Systeme mit einem unbegrenzten Reservoir der mobilen Komponente  $B$  unter Druck  $p$  und Temperatur  $T$  lautet die Grenzflächenbedingung im Unterschied zum geschlossenen System nun [Lar<sup>73</sup>]

$$\mu_B^{FK}(c_B) = \mu_B^{fl}(p, T) = \text{const.}(p, T) . \quad (2.81)$$

Sie legt die Legierungszusammensetzung  $c_B$  fest. Die Legierungszusammensetzung  $c_B^0$  eines spannungsfreien Referenzzustandes  $v_0$  ändert sich in Analogie zu Gl. (2.67), wenn bei konstanten  $(p, T)$  auf die Legierung anisotrope mechanische Spannungen ausgeübt werden,

$$c_B^0 \rightarrow c_B(\sigma_{ij}) \doteq \rho_B / \rho_0 . \quad (2.82)$$

Im Unterschied zu geschlossenen Systemen ist die Gesamtentropie offener Systeme nicht konstant. Berücksichtigt man aber, daß das chemische Potential von  $B$  in diesem Fall nach Gl. (2.68) wieder mit

dem Diffusionspotential  $D_{BA}$  übereinstimmt und daß Gl. (2.69) unabhängig von der Entropie des Systems ist, so stellt sich gemäß der Gln. (2.69) und (2.71) in der Legierung eine Konzentration  $c_B$  ein, die einer Spannung  $\sigma_{ij}(c_B)$  mit

$$\mu_B^{fl}(p, T) = \mu_B^0(p) + k_B T \ln c_B - \frac{1}{\rho_0} \alpha_{ij} \sigma_{ij}(c_B) \quad (2.83)$$

entspricht.<sup>25</sup> Die Konzentration der Legierung wird sich damit so weit verändern, wie es einer Änderung des chemischen Potentials um

$$\Delta \mu_B(\sigma_{ij}) = -\frac{1}{\rho_0} \alpha_{ij} \sigma_{ij} \quad (2.84)$$

in einem spannungsfreien Referenzzustand entspräche.

Dieses Ergebnis, das von Larché bereits in Ref. [Lar<sup>73</sup>] hergeleitet wurde, ist mit der Änderung des chemischen Potentials in einem geschlossenen System mit konstanter Gesamtkonzentration identisch, die Randbedingungen sind hingegen konträr. Die mathematische Beschreibung offener und geschlossener kohärenter interstitieller Systeme unter intrinsischen mechanischen Spannungen erweist sich damit als symmetrisch.

Gl. (2.84) ist darüber hinaus in führender Ordnung in  $\sigma_{ij}$  zu einem von Li und Oriani [Li<sup>66</sup>] für offene Systeme unter äußeren anisotropen Spannungen angegeben Ausdruck äquivalent. Die Wirkungen intrinsischer Spannungen zwischen Schicht und Substrat und äußerer Spannungen in offenen Systemen ohne Entmischung erweisen sich damit als weitgehend identisch.

Übertragen auf das PdH-System ergibt sich insgesamt, daß das chemische Potential des Wasserstoffs im kohärenten System linear mit dem Spannungszustand anwächst.

#### 2.4.2.2 Einfluß der kohärenten Entmischung

Im Fall der kohärenten Entmischung in offenen, freien Systemen gemäß [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] lautet die Grenzflächenbedingung für die chemischen Potentiale der mobilen Komponente  $B$  (Wasserstoff) im Gleichgewicht

$$\mu_B^\alpha(c_\alpha) = \mu_B^{fl}(p, T) = \mu_B^{\alpha'}(c_{\alpha'}) \quad (2.85)$$

Die mittlere Konzentration der Legierung

$$c_0 = (1 - v_{\alpha'})c_\alpha + v_{\alpha'}c_{\alpha'} \quad (2.86)$$

ist variabel und wird unter der Randbedingung (2.85) wie die Konzentrationen  $c_\alpha, c_{\alpha'}$  und die Volumenbruchteile  $v_\alpha, v_{\alpha'}$  der Phasen durch das Minimum der Freien Energie des Zweiphasengemisches festgelegt. Diese läßt sich mit Bezug auf die Anmerkungen zu den Gln. (2.54) und (2.62) gemäß Schwarz und Khachaturyan [Sch<sup>06</sup>] entsprechend<sup>26</sup>

$$F(p, T, c_0, c_\alpha, c_{\alpha'}, v_{\alpha'}) = (1 - v_{\alpha'})f(p, T, c_\alpha) + v_{\alpha'}f(p, T, c_{\alpha'}) + v_0 M \alpha_H^2 c_0 (1 - c_0) \quad (2.87)$$

in ihre rein chemischen (Freie Energiedichten im spannungsfreien Zustand) und rein elastischen Beiträge zerlegen: In Gl. (2.87) wird explizit berücksichtigt, daß die gesamte elastische Energiedichte eines kohärenten Zweiphasengemischs nicht von der Konfiguration der Phasen abhängt [Esh<sup>56</sup>], wenn der Gitterparameter dem Vegard-Gesetz (2.54) folgt. Abweichend von Gl. (2.54) ist die isotrope

<sup>25</sup> Auch hier liefert das Modell wie im geschlossenen System keine Konstruktionsvorschrift für  $c_B$ .

<sup>26</sup> Ein Spannungsbeitrag  $\sim v_0 M \alpha_H^2 c$  wird plausibel, wenn man den Spannungsbeitrag zum chemischen Potential in Gl. (2.84) beachtet, dort isotrope Dehnung  $\alpha_{ii} = \alpha_H$  annimmt und  $\sigma = M \cdot \varepsilon = -M \cdot \alpha_H \cdot c$  berücksichtigt.

Dehnung nun wie in Kap. 2.3  $\alpha_H = \frac{1}{a} \frac{da}{dc_H}$  mit dem Gitterparameter  $a$ .  $v_0$  bezeichnet wieder die Volumendichte der Zwischengitterplätze.

Die zweite qualitative Neuerung des Modells von Schwarz und Khachatryan gegenüber der Betrachtung geschlossener Systeme nach [Cah<sup>84</sup>] besteht darin, wie in der klassischen Theorie neben Gl. (2.87) auch die Freien Energien der homogenen Einphasengebiete  $j = \alpha, \alpha'$  zu betrachten. Diese folgen mit [Esh<sup>56</sup>] für  $v_{\alpha'} \rightarrow (0 \vee 1)$  direkt aus Gl. (2.87),

$$F(p, T, c_j) = f(p, T, c_j) + v_0 M \alpha_H^2 c_j (1 - c_j), \text{ mit } c_j \equiv c_0. \quad (2.88)$$

Aus Gl. (2.88) lassen sich die Stabilitätskriterien der Einphasengebiete bestimmen – und diese legen fest, wann in den Einphasengebieten Entmischung einsetzt.

Da sich gemäß Gl. (2.87) und (2.88) die elastischen Beiträge zur gesamten Freien Energie nicht verändern, wenn homogene Phasen unter Gl. (2.54) kohärent entmischen, werden die Konzentrationen  $c_j^{st}$ , bei denen die Phasen instabil werden, allein durch die chemischen Beiträge zur Freien Energie bestimmt. Die Instabilitätsbedingungen für die homogene Phase entsprechen der klassischen Tangentenregel Gl. (2.56) und lauten

$$\mu_{ch,B}^{\alpha}(c_{\alpha}^{st}) = \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{c=c_{\alpha}^{st}} = \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{c=c_{\alpha'}^{st}} = \mu_{ch,B}^{\alpha'}(c_{\alpha'}^{st}), \quad (2.89)$$

sowie

$$\frac{f(c_{\alpha'}^{st}) - f(c_{\alpha}^{st})}{c_{\alpha'}^{st} - c_{\alpha}^{st}} - \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{c=c_j^{st}} = 0. \quad (2.90)$$

Die (elasto-)chemischen Potentiale der Phasen werden jedoch durch die gesamte Freie Energie bestimmt, und sind gemäß Gl. (2.88) für  $c_j = c_j^{st}$  durch<sup>27</sup>

$$\mu_B^j(c_j^{st}) = \left. \frac{\partial F}{\partial c} \right|_{c=c_j^{st}} = \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{c=c_j^{st}} + v_0 M \alpha_H^2 (1 - 2c_j^{st}) \quad (2.91)$$

gegeben. Gl. (2.89) beschreibt im offenen, kohärent entmischenden System wegen o.B.d.A.  $c_{\alpha}^{st} < c_{\alpha'}^{st}$  damit einen metastabilen Zustand. Aufgrund der Gln. (2.89) und (2.91) gilt nämlich

$$\mu_B^{\alpha'}(c_{\alpha'}^{st}) < \mu_B^{\alpha}(c_{\alpha}^{st}). \quad (2.92)$$

Diese Ungleichung ist ein zentrales Resultat der Thermodynamik offener, kohärent entmischender Systeme und folgt aus der Existenz des elastischen Verzerrungsfeldes.

Für den Fall, daß das System vor der Entmischung in der  $\alpha$ -Phase vorlag, könnte die Entmischung ohne elastische Beiträge bereits einsetzen, wenn  $\mu_B^{\alpha}(c_{\alpha}) = \mu_B^{\alpha'}(c_{\alpha'}^{st})$  erreicht ist. Die Existenz der elastischen Verzerrungsenergie resultiert jedoch in einer makroskopischen thermodynamischen Barriere, die die homogene  $\alpha$ -Phase so lange in einem metastabilen Zustand fixiert, bis ihre Konzentration den Wert  $c_{\alpha}^{st}$  erreicht. Dies ist nur möglich, wenn das chemische Potential der mobilen Komponente  $B$  im Reservoir so weit erhöht wird, daß

$$\mu_B^{\alpha}(c_{\alpha}^{st}) \equiv \mu_B^{fl}(p_{\alpha \rightarrow \alpha'}, T) = const. \quad (2.93)$$

Die Entmischung der metastabilen  $\alpha$ -Phase wird damit durch das chemische Potential des Fluids getriggert; der notwendige Phasenübergangsdruck ist  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'}$ .

<sup>27</sup> An dieser Stelle ist zu beachten, daß mit dem Einsetzen des Phasenübergangs die Identität  $c_j \equiv c_0$  nicht mehr erfüllt ist. Dies wirkt sich insbesondere auf die Bestimmung des partiellen Beitrags der Phasen zur gesamten elastischen Energiedichte aus. Die zugrundeliegende Algebra wird in Ref. [Sch<sup>06</sup>] dargestellt.



Bei diesem Druck läuft die Entmischung der  $\alpha$ -Phase wegen  $\mu_B^{\alpha'}(c_{\alpha'}^{st}) < \mu_B^\alpha(c_\alpha^{st})$  dann jedoch kollektiv und vollständig ab. Dabei absorbiert die  $\alpha'$ -Phase so lange  $B$ -Atome, bis mit der Randbedingung (2.85)

$$\mu_B^{\alpha'}(c_{\alpha'}^{st} \rightarrow c_{\alpha'}) = \mu_B^l(p_{\alpha \rightarrow \alpha'}, T). \quad (2.94)$$

Folglich ändert sich die mittlere Zusammensetzung der Legierung, und aufgrund der Konstanz von  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'}$  in den Gln. (2.93) und (2.94) endet der Phasenübergang erst, wenn  $c_0 = c_{\alpha'}$  erreicht ist.

Dementsprechend existiert im Fall der kohärenten Entmischung bei der Abwesenheit äußerer Spannungsfelder prinzipiell kein Zweiphasengleichgewicht. Eine metastabile Phase transformiert nach dem Einsetzen der Entmischung vollständig. Diese Situation wird in Abb. 2.14 verdeutlicht.

Die Abb. 2.14 beinhaltet auch den Fall des rückwärtigen Phasenübergangs  $\alpha' \rightarrow \alpha$ , der bei  $c_{\alpha'}^{st}$  bzw.  $c_\alpha^{st}$  startet und bei  $c_0 \rightarrow c_\alpha$  abgeschlossen ist. Zusammen mit Gl. (2.94) ist nun ersichtlich, daß die Phasengrenzen in offenen kohärent entmischenden Systemen zu Phasengrenzgebieten ausgeschmiedet sind, wie es Cahn und Larché [Cah<sup>84</sup>] analog, aber unter qualitativ anderen Randbedingungen für geschlossene kohärente Systeme gezeigt haben. Verbotene Zonen werden im Modell von Schwarz und Khachatryan hingegen nicht vorhergesagt; diese sind offenbar an den Ansatz (2.62) geknüpft.

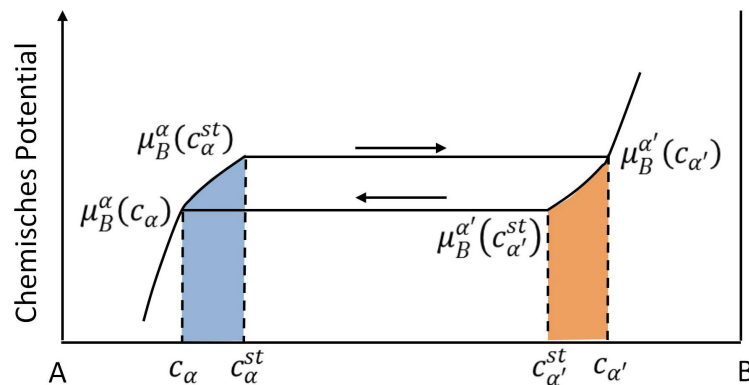


Abb. 2.14: Phasenübergänge im freien, offenen kohärenten System. Bei der Beladung setzt der Phasenübergang bei den Randkonzentrationen  $c_{\alpha'}^{st}$  und  $c_\alpha^{st}$  ein, und läuft dann vollständig bis  $c_{\alpha'}$  ab, wenn das chemische Potential der  $\alpha'$ -Phase den Startwert der  $\alpha$ -Phase erreicht hat. Damit existiert zwischen den Phasen kein thermodynamisches Gleichgewicht und es resultiert bezgl. der analog ablaufenden Entladung eine Hysterese sowohl der Phasengrenzen als auch der Phasenumwandlungsdrücke. Die zugehörigen Phasengrenzgebiete der Beladung (orange) und der Entladung (blau) sind farbig markiert.

Neben ihrer Ausschmierung [Gl. (2.94)] hängen die Phasengrenzen in offenen kohärenten Systemen nach [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] von der Richtung ab, in der der Phasenübergang durchlaufen wird. Neben der Existenz einer makroskopischen Transformationsbarriere markieren die Determinierung von  $c_j^{st}$  durch  $f$  und von  $c_j$  durch  $F$  sowie die Nichtlinearität der Freien Energien in  $c_0$  den zweiten qualitativen Unterschied offener kohärenter und inkohärenter Systeme: Die kohärenten Phasengrenzen unterliegen einer Hysterese, so daß es für Be- und Entladung zwei gegeneinander verschobene Mischungslücken gibt.

Wegen  $c_{\alpha'}^{st} > c_\alpha^{st}$  müssen sich nach Gl. (2.93) aber auch die chemischen Potentiale und damit die Drücke unterscheiden, bei denen die Phasenübergänge in den verschiedenen Richtungen ablaufen. Es gilt  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} > 1$ . Wie in klassischen Systemen zeigen auch die Phasenübergangsdrücke eine Hysterese.

Die gesamte für offene, kohärent entmischende Systeme ohne äußere Spannungen vorhergesagte  $(c, p)$ -Hysterese erwächst im Unterschied zu klassischen Systemen nicht aus der irreversiblen Relaxation mechanischer Spannungen, sondern ihre Existenz ist an das elastische Verzerrungsfeld und die Variabilität von  $c_0$  geknüpft. Sie ist deshalb thermodynamisch reversibel. Die Öffnungsweite dieser „natürlichen Hysterese“ beträgt nach Gl. (2.89) und (2.91)

$$\mu_B^\alpha(c_\alpha^{st}) - \mu_B^{\alpha'}(c_{\alpha'}^{st}) = 2v_0 M \alpha_H^2 (c_{\alpha'}^{st} - c_\alpha^{st}). \quad (2.95)$$

Die Druck-Hysterese für interstitielle Atome, die in der mobilen Phase als Moleküle (diatomar) vorliegen, wird wegen  $\mu_B^j = \mu_B^0 + k_B T / 2 \cdot \ln(p_j/p_0)$  gemäß [Sch<sup>06</sup>]

$$\ln\left(\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}\right) = 4v_0 M \alpha_H^2 (c_{\alpha'}^{st} - c_\alpha^{st}) / k_B T. \quad (2.96)$$

vorhergesagt.

Der Einfluß der Haftung einer dünnen Schicht auf die kohärente Thermodynamik nach Schwarz und Khachaturyan ist bislang in der Literatur noch nicht explizit untersucht worden. Prinzipiell ist dabei zu berücksichtigen, daß der Spannungsterm in Gl. (2.91) anisotrop wird und die elastischen Moduln von Schicht und Substrat verschieden sind. Hieraus resultiert eine spannungsabhängige Modifikation der chemischen Potentiale analog Gl. (2.84), die nach den Berechnungen im Kapitel 2.3 für kohärente Grenzflächen linear mit der mittleren Konzentration der Legierung anwächst.

Es ist dann in erster Näherung zu erwarten, daß die Phasenübergangsdrukke unter der additiven Wirkung der Substrat-induzierten Spannungen weiter erhöht werden.

### 2.4.3 Résumé

Die Vorhersagen der Modelle von Cahn, Larché, Schwarz und Khachaturyan et al. zur Phänomenologie der Phasendiagramme und zum Einfluß innerer mechanischer Spannungen auf chemische Potentiale kohärent entmischender, geschlossener und offener Systeme sollen im folgenden noch einmal mit Blick auf Metall-Wasserstoff-Systeme zusammengefaßt werden.

Die Freie Energiedichte eines kohärenten Systems wächst nach Gl. (2.58) gegenüber jener eines inkohärenten Systems mit  $c^2$  an. Dieser Zusammenhang manifestiert sich im Spannungseinfluß auf das chemische Potential des Wasserstoffs, der nach den Modellannahmen bei kohärenter Entmischung für geschlossene und offene Systeme äquivalent ist. Es wird

$$\Delta\mu_H(\sigma_{ij}) = -\frac{1}{\rho_0} \alpha_{ij} \sigma_{ij}, \quad (2.80)$$

erwartet, mit der Volumendichte  $\rho_0$  der interstitiellen Plätze in einem spannungsfreien Referenzzustand und den Dehnungskoeffizienten  $\alpha_{ij}$ .

Es wird erwartet, daß die Phasengrenzen klassisch kohärent entmischender Systeme innerhalb derer äquivalenter inkohärenter Systeme liegen,

$$c_\alpha^{ik} < c_\alpha^k < c_0 < c_{\alpha'}^k < c_{\alpha'}^{ik}, \quad (2.60)$$

so daß die Breite der Mischungslücke reduziert ist. Mit der Einengung der Mischungslücke ist nach Gl. (2.61) eine Verringerung der kritischen Temperatur assoziiert.

Metall-Wasserstoff-Systeme folgen meist dem Vegard-Gesetz. In geschlossenen Systemen werden aufgrund der konstanten mittleren Konzentration deshalb auch bei kohärenter Entmischung konstante Phasengrenzen erwartet, und keine Änderung der Phasengrenzen mit dem Spannungszustand.

In freien offenen kohärenten Systemen manifestiert sich das langreichweitige elastische Verzerrungsfeld nach [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] hingegen als makroskopische Entmischungsbarriere, die nicht durch lokale, statistische Fluktuationen zu überwinden ist und zu einer neuen Thermodynamik führt - nach dem Modell existiert kein thermodynamisches Gleichgewicht der Phasen. Eine Randphase wird bei der Grenzkonzentration des äquivalenten inkohärenten Systems metastabil, der Phasenübergang setzt jedoch erst bei einer höheren Konzentration ein. Ab diesem Punkt läuft er dann unter weiterer Wasserstoff-Aufnahme des Systems und einer Änderung der Zusammensetzung der sich neu bildenden Phase vollständig ab. Dabei bleibt die Konzentration der Ausgangsphase konstant, während sich die Konzentration der sich neu bildenden Phase nach Gl. (2.94) im Zuge der Angleichung der chemischen Potentiale der Phasen kontinuierlich erhöht. Bei kohärent entmischenden, offenen Systemen wird in Abhängigkeit von der Prozeßrichtung folglich eine Verschiebung (klassisch) und eine Ausschmierung (neue Thermodynamik) der Phasengrenzen zu Phasengrenzgebieten erwartet, so daß zusätzlich zur Druckhysterese eine Konzentrationshysterese resultiert. Unter diesen Voraussetzungen ist die gesamte Hysterese in offenen kohärent entmischenden Systemen aufgrund der Reversibilität der elastischen Verzerrungen nicht von der Vorgeschichte des Systems abhängig.

## 2.5 Elektrischer Widerstand dünner Legierungsschichten

In diesem Kapitel werden in der Literatur etablierte Modellvorstellungen zum elektrischen Widerstand dünner Schichten vorgestellt. Dazu werden zunächst allgemein die Widerstandsbeiträge mikrostruktureller Defekte und einer Phasenseparation in massiven Systemen erläutert. Anschließend werden Erweiterungen dieser Modelle auf dünne Schichten dargestellt. Im Kapitel 2.5.4 werden schließlich die Widerstandsbeiträge des massiven Pd-H-Systems vorgestellt, und es werden qualitative Erwartungen zur Änderung des Widerstandsverhaltens in dünnen Pd-H-Schichten formuliert.

### 2.5.1 Relaxationszeitnäherung

In den Anfangsstadien des Wachstums dünner Metallschichten auf isolierenden Substraten weisen die Schichten zumeist eine diskontinuierliche Morphologie auf (Volmer-Weber-Wachstum). Ihr elektrischer Widerstand wird dann durch quantenmechanische Tunnelmechanismen zwischen isolierten Wachstumsinseln und die Perkolation der Inseln unter Ausbildung kontinuierlicher Leitungspfade bestimmt. Diese Mechanismen wurden in der Diplomarbeit des Autors für wachsende dünne Palladiumschichten detailliert untersucht, vgl. Ref. [Wag<sup>08a</sup>, Wag<sup>05</sup>]. Mit der Ausbildung einer kontinuierlichen Schichtmorphologie treten an die Topologie der Schichten geknüpfte Leitungsmechanismen schließlich in ihrer Bedeutung zurück, und der elektrische Schichtwiderstand wird durch elastische und inelastische Streuprozesse der Leitungselektronen bestimmt, wie sie auch im massiven Material auftreten.

In Dünnschichtlegierungen, die einen Phasenübergang durchlaufen, treten zu diesen Mechanismen weitere Widerstandsbeiträge hinzu, die sich für die Regimes des homogenen Einphasengebietes sowie das der kurz- und das der langreichweitigen Entmischung im Zweiphasengebiet unterscheiden. Während der elektrische Widerstand in Einphasengebieten und bei kurzreichweitiger Entmischung aus quantenmechanischen Streumechanismen resultiert, treten bei langreichweitiger Phasenseparation wieder topologische Effekte hinzu [Ros<sup>87</sup>].

Im folgenden sollen kurz die Grundlagen des elektrischen Widerstandes von Metallen dargestellt werden, aus denen sich die Widerstandsbeiträge verschiedener Defekte ableiten lassen. Bei der

Betrachtung elektronischer Streuprozesse ist prinzipiell die Streuung an Phononen und an Punktdefekten zu unterscheiden.

Der Impulsübertrag bei der Streuung von Elektronen an Phononen wird durch die Auswahlregel [Ros<sup>87</sup>]

$$\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{Q} + \vec{G} \quad (2.97)$$

bestimmt, mit dem Wellenvektor  $\vec{Q}$  eines bei der Streuung erzeugten (-) oder vernichteten (+) Phonons und einem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$ . Der Fall  $\vec{Q} = 0$  beschreibt den Grenzfall rein elastischer Bragg-Reflektion des Elektrons an der durch  $\vec{G}$  repräsentierten Ebenenschar des Gitters. Im Fall eines reinen Phononenprozesses (Normalprozeß, Kleinwinkel-Streuung) ist  $\vec{G} = 0$ .

Für die Streuung von Elektronen an Punktdefekten gilt hingegen keine Gl. (2.97) entsprechende Auswahlregel - die Streuung erfolgt hier rein elastisch. Die kinetische Energie der gestreuten Elektronenwelle ist deshalb eine Erhaltungsgröße, und die Impulsdifferenz  $\hbar(\vec{k}' - \vec{k}) \doteq \hbar\vec{q}$  wird rückstoßfrei auf das Metall übertragen.  $\vec{q}$  bezeichnet in diesem Fall allgemein den Streuvektor.

Für die im folgenden besonders interessierende elastische Streuung an Defekten läßt sich zeigen [Kop<sup>93</sup>], daß die elektrische Leitfähigkeit durch

$$\sigma = -\frac{2e^2}{3V} \int Z_{\vec{k}} v^2(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d^3k \quad (2.98)$$

beschrieben werden kann, mit der Relaxationszeit  $\tau(\vec{k})$  der gestreuten Elektronen, der Gleichgewichtsverteilung  $f_0$  der Elektronen, deren Gruppengeschwindigkeit  $\vec{v}(\vec{k})$  und der Zustandsdichte  $Z_{\vec{k}}$ .

Der elektrische Widerstandsbeitrag unterschiedlicher Streuprozesse folgt nach Gl. (2.98) aus deren charakteristischen Relaxationszeitskalen  $\tau(\vec{k})$ . Die mittlere Lebensdauer eines ungestreuten Zustands ist [Ash<sup>88</sup>]

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int W(\vec{k}, \vec{k}') (1 - f(\vec{k}')) d^3k', \quad (2.99)$$

mit der Verteilungsfunktion  $f(\vec{k}')$  unbesetzter Zustände und der Wahrscheinlichkeit  $W(\vec{k}, \vec{k}')$ , daß eine Elektronenwelle  $\vec{k}$  in einen der freien Zustände  $\vec{k}'$  gestreut wird. Die Streuwahrscheinlichkeit ist durch Fermis Goldene Regel gegeben [Ash<sup>88</sup>],

$$W(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} Z(\epsilon_F) |\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle|^2, \quad (2.100)$$

mit der Streuamplitude  $\langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle = \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi_{\vec{k}} d^3r$  mit normierten Blochwellen der Eigenzustände  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = b_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$  und hängt deshalb von der Zustandsdichte  $Z(\epsilon_F)$  an der Fermi-Kante, und darüber hinaus vom Streupotential  $U(\vec{r})$  des Kristallgitters ab. Bei elastischer Streuung läßt sich die Streuamplitude zerlegen in den Strukturfaktor  $S(\vec{k}' - \vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}_j}$ , der den symmetrieabhängigen Streubeitrag des Basisgitters aus  $N$  Streuern repräsentiert, und den Formfaktor  $\langle \vec{k}' | u(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$ , mit dem von der Ladungsverteilung des einzelnen streuenden Atoms abhängigen Potentialbeitrag  $u(\vec{r})$  [Ros<sup>87</sup>],

$$\langle \vec{k}' | U(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = S(\vec{k}' - \vec{k}) \langle \vec{k}' | u(\vec{r}) | \vec{k} \rangle. \quad (2.101)$$

Im Modell freier Elektronen definieren  $\tau(\vec{k}_F)$  und die Fermi-Geschwindigkeit  $\vec{v}(\vec{k}_F)$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen [Kop<sup>93</sup>],

$$\lambda_F \doteq v(\vec{k}_F)\tau(\vec{k}_F). \quad (2.102)$$

Ist der Abstand  $\Lambda$  der Streuzentren mit  $\Lambda < \lambda_F$  kurzreichweitig, so werden die Elektronen kohärent gestreut, und die Streueignisse sind nicht unabhängig. Für langreichweitige Abstände  $\Lambda > \lambda_F$  geht die Phaseninformation der Elektronen hingegen verloren [Ros<sup>87</sup>]. Der elektrische Widerstand hängt damit wesentlich von der Korrelationslänge der Störungen des periodischen Gitters ab.

Sind an der Elektronenstreuung unterschiedliche Streuprozesse beteiligt, so gilt für die mittlere Relaxationszeit unter der Voraussetzung unabhängiger Streueignisse, isotroper Streuung und isotroper Relaxationszeiten die Matthiessen-Regel [Ros<sup>87</sup>]

$$\frac{1}{\tau} = \sum_j \frac{1}{\tau_j}. \quad (2.103)$$

## 2.5.2 Beiträge zum elektrischen Widerstand

Ausgehend von den Gln. (2.98), (2.99) und (2.101) soll im folgenden ein Überblick über den Einfluß verschiedener, in dieser Arbeit relevanter Streuprozesse auf den elektrischen Widerstand binärer Legierungen gegeben werden.

Dabei werden im Fall der Widerstandsbeiträge substitutioneller und interstitieller Fremdatome deren Wirkungen auf die elektronische und die vibronische Bandstruktur des Wirtsmetalls zunächst vernachlässigt. Da diese Beiträge jedoch insbesondere für die Übergangsmetalle mit ihrer hohen  $d$ -Zustandsdichte wichtig sind, werden sie im Kap. 2.5.4 bei der Darstellung des elektrischen Widerstandes des PdH-Systems qualitativ erläutert.

### 2.5.2.1 Streuung an substitutionellen Fremdatomen (Eisen)

Die Volumendichte der Fremdatome sei  $c_{FA}$  und sie seien so gering konzentriert, daß Streueignisse an benachbarten Fremdatomen unabhängig sind. Die Wahrscheinlichkeit der elastischen Streuung an einem der Fremdatome unter expliziter Berücksichtigung der Energieerhaltung des gestreuten Elektrons ergibt sich dann zu [Ash<sup>88</sup>]

$$W(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} c_{FA} \delta(\epsilon(\vec{k}) - \epsilon(\vec{k}')) |\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle|^2. \quad (2.104)$$

Für Fremdatome am Ort  $\vec{r}_0$  unterscheidet sich das Potential  $u_{FA}(\vec{r}_0)$  vom mittleren Potential der Atome des Wirtsgitters  $\bar{u}(\vec{r}_0)$ . Unter Vernachlässigung von Gitterverzerrungen wird der Streuamplitude nach Gl. (2.101) damit ein Summand  $[u_{FA}(\vec{k}' - \vec{k}) - \bar{u}(\vec{k}' - \vec{k})] e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}_0}$  hinzugefügt. Der Streubeitrag zum spezifischen Widerstand  $\rho = 1/\sigma$  folgt durch Auswertung von Gl. (2.98) zu [Ros<sup>87</sup>]

$$\Delta\rho_{FA} = c_{FA} \cdot C \int_0^{2k_F} |u_{FA}(\vec{q}) - \bar{u}(\vec{q})|^2 q^3 dq, \quad (2.105)$$

mit dem Vorfaktor  $C = \frac{3\pi m^* \Omega}{4\hbar^3 e^2 k_F^6}$  und dem Atomvolumen  $\Omega$  des Wirtsgitters.

Nach Gl. (2.105) wächst der spezifische Widerstand für verdünnte Legierungen linear mit der Konzentration der Fremdatome an. Dieses Resultat ist empirisch als Nordheim-Gesetz bekannt.

In der Nähe der Streuzentren mit der Valenz  $z$  hat das Streupotential Coulomb-Charakter,  $U(\vec{r}) \sim \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_0|}$ . Die Differenz  $u_{FA}(\vec{q}) - \bar{u}(\vec{q})$  ist deshalb der Differenz der Valenzen der Fremdatome und der Atome des Wirtsgitters proportional, so daß für den Restwiderstand das Lindemann-Gesetz resultiert,

$$\Delta\rho_{FA} \sim (\Delta z)^2. \quad (2.105a)$$

Für Pd und Fe beträgt  $|\Delta z| = 2$ .

### 2.5.2.2 Streuung an interstitiellen Atomen (Wasserstoff)

Interstitielle Atome der Konzentration  $c_I$  stellen Streuzentren des zusätzlichen Potentials  $u_I(\vec{r}_0)$  an Orten  $\vec{r}_0$  dar, die keine Gitterplätze sind. Unter Vernachlässigung der Gitterverzerrung werden der Streuamplitude nach Gl. (2.101) damit weitere Summanden  $u_I(\vec{q})e^{-i\vec{q}\vec{r}_0}$  hinzugefügt. Damit folgt der Streubeitrag zum spezifischen Widerstand in direkter Analogie zu Gl. (2.105) gemäß [Ros<sup>87</sup>]

$$\Delta\rho_I = c_I \cdot C \int_0^{2k_F} |u_I(\vec{q})|^2 q^3 dq. \quad (2.106)$$

### 2.5.2.3 Streuung an Ausscheidungskeimen (Hydrid)

Die Keimbildung neuer Phasen stört die Translationssymmetrie des Metallgitters auf Längenskalen  $\leq \lambda_F$ . Die mittlere freie Weglänge wird dabei aufgrund der unterschiedlichen Ordnung in Ausscheidungskeimen und umgebender Matrix ortsabhängige Werte  $\lambda_F^i$  annehmen [Ros<sup>87</sup>]. In den initialen Stadien der Keimbildung wird der Widerstandsbeitrag von Ausscheidungen durch kohärente Streuung an Fremdatomen beeinflusst, die sich als Bragg-Streuung interpretieren läßt [Hil<sup>75</sup>, Gla<sup>84</sup>, Clo<sup>06</sup>].

Da an der Streuung nur Elektronen nahe der Fermi-Fläche beteiligt sind und Bragg-Streuung an reziproken Gittervektoren erfolgt, ist anhand des Abstands der Fermi-Fläche von der Oberfläche der 1. Brillouin-Zone (BZ) der Anteil der Fermi-Fläche  $\zeta$  identifizierbar, auf dem überhaupt Bragg-Streuung möglich ist. Auf dem restlichen Flächenanteil erfolgt die Streuung diffus; die Streuung ist damit anisotrop, da sie von der Richtung des Wellenvektors der Elektronen abhängt. Unter der Annahme einer von der Ausscheidungsgröße unabhängigen Bandstruktur<sup>28</sup> gilt für kleine Ausscheidungen  $\zeta \approx 1$ , während für sehr große Ausscheidungen  $\zeta \rightarrow 0$ . Ursache dessen ist, daß sich die Breite von Bragg-Reflexen im  $\vec{k}$ -Raum umgekehrt proportional zur Ausscheidungsgröße verhält, und damit bei kleinen Ausscheidungen ein größerer Anteil der Fermi-Fläche nah genug an den Rändern der 1. BZ liegt, um zur Bragg-Streuung beitragen zu können [Ros<sup>87</sup>]. Bei großen Ausscheidungen erfolgt Bragg-Streuung dagegen nur auf der Schnittlinie von Fermi-Fläche und Rand der 1. BZ.

Hillel et al. [Hil<sup>75</sup>] berechnen im Rahmen eines phänomenologischen Modells den elektrischen Widerstand einer Legierung mit isolierten Fremdatomen und sphärischen Ausscheidungen von Fremdatomen, deren lokale Konzentration an Fremdatomen  $v_{FA}$  beträgt. Mit der Gesamtzahl  $N_{FA}$  der Fremdatome in der Legierung, der Zahl  $N$  der insgesamt in Ausscheidungen agglomerierten Atome, der Volumendichte  $\rho_A$  der Ausscheidungen, dem Widerstandsbeitrag  $\rho_{FA}$  eines Fremdatoms, dem Widerstand  $\rho_N$  einer Ausscheidung und der Hintergrundstreuung  $\rho_p$  an Phononen folgt

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1 - \zeta(N/v_{FA})}{\rho_p + (N_{FA} - \rho_A v_{FA} N) \rho_{FA}} + \frac{\zeta(N/v_{FA})}{\rho_p + (N_{FA} - \rho_A v_{FA} N) \rho_{FA} + \rho_A \rho_N}. \quad (2.107)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Beschaffenheit der Grenzfläche (vgl. Kap. 2.3.4.5) erwartet man darüber hinaus eine Änderung des Streubeitragtes beim Übergang von kohärenten zu semi-kohärenten Ausscheidungen. Zu dem laut Gl. (2.107) berechneten Widerstand kommen dann noch Anteile entsprechend des Widerstandsbeitrags von Versetzungen hinzu, die im folgenden dargestellt werden.

<sup>28</sup> Diese Annahme vernachlässigt die bekannte [Har<sup>63</sup>] größenabhängige Aufspaltung der Energie-Niveaus in kleinen Ausscheidungen (Cluster).

### 2.5.2.4 Streuung an Versetzungen (plastische Verformung; Misfit)

Prinzipiell tragen Versetzungen durch ihr Verzerrungsfeld und durch die Streuung von Elektronen am Versetzungskern zum elektrischen Widerstand eines Metalls bei. Durch den Vergleich von Modellrechnungen mit dem gemessenen Widerstand konnte gezeigt werden, daß der Anteil des langreichweitigen elastischen Verzerrungsfeldes am gesamten Widerstandsbeitrag vernachlässigbar ist [Kar<sup>01</sup>]. Das erste, einfache Modell für den Streubeitrag des Versetzungskerns wurde von Harrison et al. [Har<sup>58</sup>] entwickelt. Der Versetzungskern wird als eine Reihe von Leerstellen in Form eines quadratischen Zylinders mit Längserstreckung  $L$  und Kernradius  $l/2$  approximiert, wobei  $\vec{q}$  in der lateralen Querschnittsebene des Zylinders liegt. Die elektronische Abschirmung des virtuell gedehnten Versetzungskerns erfordert eine Umverteilung des Elektronengases [Hun<sup>53</sup>], die zur Akkumulation einer negativen Überschußladung im Versetzungskern führt. Das resultierende Stufenpotential hängt nur von der Fermi-Energie ab und ergibt sich als Quotient der Elektronendichte im ungestörten Metall und der Zustandsdichte an der Fermikante zu [Har<sup>58</sup>]  $U_V^{Kern} = \frac{2}{3} \varepsilon_F$ . Unter diesen Randbedingungen folgt die Streuamplitude gemäß  $\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \frac{2\varepsilon_F l^2 L \sin(ql/2)}{3V ql/2}$ , und der resultierende Widerstandsbeitrag bei der Versetzungs-Flächendichte  $\rho_V$  ist

$$\Delta\rho_V = \rho_V \cdot \frac{\hbar k^2 l^2}{9e^2 n} \left(1 - \frac{\sin(2kl)}{2kl}\right) \approx \rho_V \cdot \frac{\hbar k^2 l^2}{9e^2 n} \text{ für } l = O(b). \quad (2.108)$$

$b$  bezeichnet den Burgers-Vektor einer Versetzung und  $n$  ist die Elektronendichte.

Unter anderen merkt Watts [Wat<sup>88</sup>] an, daß der aus dem Harrison-Modell resultierende Widerstandsbeitrag eine Größenordnung hinter experimentellen Meßwerten zurückbleibt und führt diesen Umstand auf die isolierte Betrachtung des Versetzungskerns zurück. Bezieht man hingegen die lokale, inelastische Gitterverzerrung um den Versetzungskern in die Berechnungen mit ein, so findet man in der direkten Umgebung der Versetzungslinie infolge der Deformation des Randes der 1. BZ eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für Bragg-Streuung der Elektronen, die einen signifikanten Zusatzbeitrag zum elektrischen Widerstand von Versetzungen liefert. Bezeichnet  $\kappa$  den Abstand des Wellenvektors eines Elektrons im  $\vec{k}$ -Raum von der nächstliegenden Begrenzungsfläche der undeformierten 1. BZ, und ist  $A$  der Abstand dieser BZ-Fläche vom Koordinatenursprung, so genügt eine Deformation  $\kappa/A$  des BZ-Randes, damit das Elektron an der entsprechenden Fläche der deformierten 1. BZ gestreut werden kann. Der Widerstandsbeitrag des Verzerrungsfeldes von Versetzungen mit Burgers-Vektor  $b$  folgt dann durch Integration von  $\kappa/A$  über die Fermi-Fläche gemäß [Wat<sup>88</sup>]

$$\Delta\rho_V = \rho_V \cdot \frac{12\pi^2 \hbar b}{e^2} \left( \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} (\kappa/A) dS \right)^{-1}, \quad (2.109)$$

in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment [Wat<sup>88</sup>]. Die Aussagen der Gln. (2.108) und (2.109) erscheinen im Detail dennoch fraglich [Kar<sup>01</sup>], da die geometrische Anordnung der Versetzungen nicht in die Modelle einfließt. Diese kann je nach dem Spannungszustand eines Materials signifikant variieren und beeinflußt den spezifischen Widerstand meßbar. Aufwändigere Rechnungen beziehen anisotrope Versetzungsnetzwerke [Sac<sup>76</sup>], die Aufspaltung von Versetzungen in Partialversetzungen [How<sup>60</sup>] und quasistationäre Zustände im Kompressionsfeld der Versetzungen [Kar<sup>01</sup>] mit ein.

### 2.5.2.5 Streuung an Korngrenzen (nanokristalline Schichten)

Die Berechnung des Streubeitrags von Korngrenzen erweist sich als diffiziles Problem, da die zufällige Anordnung und Orientierung der Korngrenzen in polykristallinen Materialien theoretisch schwer zu fassen ist. Der allgemeinste Zugang führt den Widerstandsbeitrag in Anbetracht der offenen Struktur der Korngrenzen auf den Widerstandsbeitrag von Versetzungen zurück [Kar<sup>94</sup>, Zeh<sup>89</sup>].

Für Kleinwinkel-Korngrenzen hängt er dann vom Kippwinkel  $\theta$  der Korngrenzen ab, der den Abstand  $D$  der Versetzungskerne bestimmt. Kleinwinkel-Korngrenzen in kubischen Materialien repräsentieren nach dem Polygonisationsmodell Anordnungen von Stufenversetzungen [Has<sup>96</sup>] mit dem Kernabstand  $D = b/(2\sin(\theta/2))$ . In Großwinkel-Korngrenzen konvergiert  $D$  hingegen gegen atomare Abstände und das Bild von Einzelversetzungen bricht zusammen. Vernachlässigt man spezielle Korngrenzen mit dichtem Koinzidenzgitter [Has<sup>96</sup>], so wird in Großwinkel-Korngrenzen gleichzeitig aber auch das offene Volumen der Korngrenzen größer, das dann als Agglomeration gedehnter Versetzungskerne zu Übertversetzungen aufgefaßt werden kann [Gle<sup>77</sup>]. Karolik et al. [Kar<sup>94</sup>] definieren den kritischen Versetzungsabstand gemäß  $D^* \doteq 7b$  (entsprechend  $\theta = 8^\circ$ ) und konstruieren daraus in Umkehrung der Verhältnisse bei Kleinwinkelkorngrenzen virtuelle Burgers-Vektoren der Übertversetzungen  $b^* = 2D^*\sin(\theta/2)$ . Der Widerstandsbeitrag der Großwinkel-Korngrenzen hängt dann von  $D^*$  ab und ist praktisch unabhängig vom Kippwinkel.

Insgesamt folgt für polykristalline Materialien [Kar<sup>94</sup>]

$$\Delta\rho_{KG} = \rho_{KG} \cdot \Delta\rho_V \frac{\mathcal{A}}{\rho_V D^{(*)}} \quad (2.110)$$

mit der Korngrenzdichte  $\rho_{KG}$ , der Versetzungsflächendichte  $\rho_V$  und dem Probenquerschnitt  $\mathcal{A}$ .

Details zur Bestimmung der Modellparameter finden sich in Refs. [Bro<sup>77</sup>, Nak<sup>96</sup>]. Erweiterungen des Modells geben Dannenberg et al. in [Dan<sup>00</sup>].

### 2.5.2.6 Langreichweitige Phasenseparation (Zweiphasengebiet)

Überschreitet die Größenskala von Ausscheidungen nach den initialen Stadien von Keimbildung und Wachstum  $\lambda_F$  deutlich, so wird die resultierende Änderung des Gesamtwiderstands einer Legierung neben Grenzflächenbeiträgen wesentlich durch die Topologie (Volumenanteil, Verteilung, geometrische Form) der Ausscheidungen bestimmt. Umgekehrt können damit anhand des Widerstandes Aussagen über die Topologie der Ausscheidungen getroffen werden, wie es in Kap. 5.2.1.2 für dünne Pd-H-Schichten untersucht wird.

Der aus den atomistischen Streumechanismen resultierende spezifische Widerstand der Einzelphasen bleibt beim Phasenübergang konstant, sofern sich die Zusammensetzung der Phasen nicht ändert. Diese Bedingung ist nach Kap. 2.4 explizit in inkohärent entmischenden Metall-Wasserstoff-Systemen erfüllt, während sie in kohärent entmischenden Systemen unter Umständen nicht gilt.

Während die Volumenbruchteile der Phasen über das Hebelgesetz gut zugänglich sind, sind die Form und die räumliche Anordnung der Ausscheidungen nur über zusätzliche morphologische Untersuchungen bestimmbar. Repräsentiert man diese beiden Kenngrößen durch einen freien Parameter  $x \in [-1; 1]$ , der die Anteile von paralleler ( $x = -1$ ) und serieller ( $x = +1$ ) Leitung zwischen den Phasen gewichtet, so läßt sich der Gesamtwiderstand  $\rho$  eines Zweiphasen-Gemisches als Funktion der Widerstände und der Volumenbruchteile  $v_\alpha$  und  $v_{\alpha'} = (1 - v_\alpha)$  der Einzelphasen ( $\alpha, \alpha'$ ) gemäß [Fle<sup>70</sup>]

$$\rho^x = v_\alpha \rho_{\alpha, max}^x + (1 - v_\alpha) \rho_{\alpha', min}^x \quad (2.111)$$

schreiben, mit dem Widerstand  $\rho_{\alpha, max}$  der  $\alpha$ -Phase beim Einsetzen der Ausscheidung der  $\alpha'$ -Phase und dem Widerstand  $\rho_{\alpha', min}$  bei vollständiger Umwandlung der Legierung in die  $\alpha'$ -Phase. Der Fall  $x = 0$  liefert die Identität  $1 = v_\alpha + 1 - v_\alpha$  und ist damit physikalisch nicht sinnvoll.

Für Legierungen mit statistischer Verteilung zweier Phasen unterschiedlicher Dielektrizitätszahl  $\epsilon_i$  gibt Brown [Bro<sup>55</sup>] eine Reihenentwicklung für die dielektrische Leitfähigkeit an, die keinen freien Parameter enthält und bis zur zweiten Ordnung in den Dielektrizitätszahlen unabhängig von der



Ausscheidungsform ist. In dieser Arbeit wird Gl. (5.2) aus [Bro<sup>55</sup>] auf den elektrischen Legierungswiderstand übertragen, so daß durch die Ersetzung  $\varepsilon \rightarrow 1/\rho$  und die Definitionen  $\delta \doteq \rho_{\alpha,max}^{-1} - \rho_{\alpha,min}^{-1}$  sowie  $\sigma_L \doteq v_\alpha \rho_{\alpha,max}^{-1} + (1 - v_\alpha) \rho_{\alpha,min}^{-1}$  der Ausdruck

$$\frac{1}{\rho} = \sigma_L \cdot \left[ 1 - \frac{v_\alpha(1-v_\alpha)}{3} \left( \frac{\delta}{\sigma_L} \right)^2 \right] + O(\delta^3) \quad (2.112)$$

gewonnen wird.

Unter expliziter Berücksichtigung der Geometrie, der Konfiguration und der Wechselwirkung der Ausscheidungen wurden in der Literatur zahlreiche Leitungsmodelle entwickelt. Oftmals werden dabei ellipsoidale Ausscheidungen mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen angenommen, so daß sich die Modelle auf einen allgemeinen Fall zurückführen lassen: Wird die Gestalt der Ellipsoide durch einen Formfaktor  $\Phi(F_j)$  repräsentiert, so folgt die mittlere Leitfähigkeit einer isotropen binären Legierung im Rahmen der Molekularfeldnäherung zu [Ros<sup>87</sup>]

$$\sigma = \sigma_\alpha + (\sigma_{\alpha'} - \sigma_\alpha) v_{\alpha'} \epsilon_{\alpha'} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{\alpha'} = \sum_{j=1}^3 \frac{\cos^2 \alpha_i}{1 + F_j \left[ \frac{\sigma_{\alpha'}}{\sigma} - 1 \right]}. \quad (2.113)$$

$\epsilon_{\alpha'}$  gibt das Verhältnis der elektrischen Feldstärke in den  $\alpha'$ -Ausscheidungen zur mittleren Feldstärke in der Legierung an, wenn  $\alpha_i$  die Winkel zwischen den Ellipsoidachsen und den Feldlinien sind, und die  $F_j$  die Achsenverhältnisse der Ellipsoide mit der Randbedingung  $\sum_{j=1}^3 F_j = 1$  beschreiben.

## 2.5.3 Dünnschichteffekte

Die Reduktion der Geometrie einer Legierung auf essentiell 2 Dimensionen kann die Gewichtung der unter Kap. 2.5.2.1 bis 2.5.2.6 beschriebenen Streumechanismen ändern und weitere Streumechanismen hinsichtlich ihres Gesamtbeitrags zum elektrischen Widerstand in den Vordergrund rücken lassen.

### 2.5.3.1 Streuung an Schichtoberflächen

Infolge der Reduktion des Verhältnisses von Oberfläche und Volumen wird in dünnen Schichten die Streuung der Elektronen an äußeren Grenzflächen signifikant. Unter der Annahme, die Elektronen würden ausschließlich diffus und isotrop an den Oberflächen einer Schicht der Dicke  $d$  gestreut, berechnet Fuchs [Ang<sup>85</sup>] den über die Schichtdicke gemittelten spezifischen Widerstand  $\rho$  in Relation zum spezifischen Widerstand  $\rho_0$  des massiven Metalls. Sondheimer modifiziert das Modell von Fuchs [Son<sup>52</sup>] unter der Annahme, daß nur ein Teil  $(1 - p)$  der Elektronen diffus gestreut wird, während ein Anteil  $p$  spekulär reflektiert wird. Der rein phänomenologische Spekularitätsparameter  $p$  bezeichnet damit den Anteil der unter einem Winkel  $\theta$  zur Oberflächennormalen reflektierten Elektronen an allen Elektronen, die die Oberfläche unter dem Winkel  $\theta$  erreichen. Er ist im allgemeinen anisotrop, denn es gilt  $p \rightarrow 0$ , wenn  $\vec{v}(\vec{k})$  senkrecht zur Grenzfläche gerichtet ist, und  $p \rightarrow 1$  für grenzflächenparalleles  $\vec{v}(\vec{k})$  [Ros<sup>87</sup>]. In der Näherung sehr dicker bzw. sehr dünner Schichten gibt Sondheimer die als Fuchs- Sondheimer- Gleichungen bekannten Ausdrücke

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \begin{cases} 1 + \frac{3}{8\gamma} (1 - p) & \gamma \gg 1 \\ \frac{4}{3\gamma} \frac{1-p}{1+p} \left( \ln \left( \frac{1}{\gamma} \right) \right)^{-1} & \gamma \ll 1 \end{cases} \quad \text{für} \quad (2.114)$$

mit  $\gamma = \frac{d}{\lambda_F}$  an. Um die empirischen Gleichungen besser an realistische Randbedingungen anzupassen, wurden zahlreiche Modifikationen des Fuchs-Sondheimer-Modells mit modifizierten Definitionen des Spekularitätsparameters  $p$  vorgeschlagen. Einen Überblick gibt Ref. [Ang<sup>85</sup>].

### 2.5.3.2 Streuung an Korngrenzen in dünnen Schichten

Unter Nutzung der Dünnschichtgeometrie, in der die mittlere Korngröße nanokristalliner Schichten in der Größenordnung der Schichtdicke liegen kann, wird ein zu Gl. (2.110) alternativer, auf Arbeiten von Mayadas et al. [May<sup>70</sup>] zurückgehender Erklärungsansatz des Streubeitrags von Korngrenzen verfolgt. Der Korngrenzbeitrag wird dabei relativ zum Gesamtwiderstand eines Metalls berechnet. Die Korngrenzen werden als eine rechteckige Anordnung von Delta-Potentialen mit zufälligem Abstand aufgefaßt, wobei die senkrecht zu den elektrischen Feldlinien orientierten Korngrenzen zur diffusen Streuung der Elektronen beitragen, während die in Feldrichtung angeordneten Korngrenzen spekulär reflektieren. Das Streuvermögen einer Korngrenze wird durch den Streuparameter  $\alpha = \frac{\lambda_F R}{\Gamma (1-R)}$  beschrieben, mit der mittleren Korngröße  $\Gamma$  und einem vom Korngrenztyp abhängigen Reflektionsparameter  $0 \leq R \leq 1$ . Der Grenzfall  $R = 1$  impliziert unendlichen Korngrenzwiderstand. Durch Lösung der entsprechenden Transportgleichung im Modell freier Elektronen folgt das Verhältnis des spezifischen Widerstandes  $\rho_{KG}$  mit Korngrenzen zum spezifischen Widerstand  $\rho_e$  eines Einkristalls zu

$$\frac{\rho_e}{\rho_{KG}} \doteq f(\alpha) = 1 - \frac{3\alpha}{2} + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) . \quad (2.115)$$

Tellier et al. [Tel<sup>79</sup>] modifizieren Gl. (2.115) durch die Feststellung, daß die Korngröße in nanokristallinen Metallschichten begrenzt ist und einen konstanten Wert anstrebt; nach dem Erreichen einer maximalen Korngröße erhöht sich die Anzahl der Körner demnach durch neue Nukleationsprozesse. In Abgrenzung dazu werden Schichten mit stetig wachsender Korngröße  $\Gamma \approx d$  als monokristallin bezeichnet. Für das nanokristalline Material wird eine reduzierte freie Weglänge  $\lambda_{KG} = f(\alpha)\lambda_F$  eingeführt, so daß unter Einbeziehung der Streuung an äußeren Grenzflächen gemäß Gl. (2.114) der gesamte Schichtwiderstand  $\rho_F$  im Verhältnis zum Korngrenzbeitrag zu

$$\frac{\rho_F}{\rho_{KG}} = \begin{cases} 1 + \frac{3\alpha}{2} + \frac{3}{8\gamma_{KG}}(1-p) & \gamma_{KG} \gg 1 \\ \left( \frac{4}{3\gamma_{KG}} \frac{1-p}{1+p} \left( \ln\left(\frac{1}{\gamma_{KG}}\right) + 0.4228 \right) \right)^{-1} & \gamma_{KG} \ll 1 \end{cases} \quad (2.116)$$

mit  $\gamma_{KG} \doteq \frac{d}{\lambda_{KG}}$  folgt.

### 2.5.3.3 Streuung an Oberflächenrauigkeiten

Die Modellvorstellungen im Kontext der Fuchs-Sondheimer-Theorie wurden ursprünglich unter der Randbedingung glatter Schichtoberflächen entwickelt. Bezieht man die Oberflächenrauigkeit der Schichten mit ein, so ist neben der globalen Winkelabhängigkeit  $p = p(\vec{v}(\vec{k}))$  eine orts- und lokale Winkelabhängigkeit des Spekularitätsparameters zu berücksichtigen [Sof<sup>67</sup>]. In Abhängigkeit von der Parametrisierung der Rauigkeit resultieren unterschiedliche Beiträge zum spezifischen Schichtwiderstand [Ang<sup>85</sup>]. Einen besonders einfachen Zugang wählen Finzel et al. [Fin<sup>86</sup>] mit der Annahme einer normalverteilten Oberflächenrauigkeit der Halbwertsbreite  $B$ . Für den Fall  $B \ll d$  folgt der spezifische Widerstandsbeitrag  $\rho_{OR}$  in Relation zur Hintergrundstreuung dann als Funktion der Korngrenzdichte gemäß

$$\frac{\rho_{OR}}{\rho_0} = N_{KG} A_{KG} P B^2 \frac{\lambda_F}{d^3} \quad (2.117)$$

mit der Anzahl  $N_{KG}$  der Korngrenzen mit mittlerer Korngrenzfläche  $A_{KG}$  und einem die Schichtmorphologie berücksichtigenden Parameter  $P \approx 1$ . Bemerkenswert ist das rasche Abklingen der Rauigkeitsstreuung mit  $d^{-3}$ , während die Oberflächenstreuung nach Gl. (2.114) mit  $d^{-1}$  skaliert.

### 2.5.4 Pd-H-System: Elektronische & vibronische Struktur und Widerstand

Übertragen auf das Palladium-Wasserstoff-System überlagern sich die in den allgemeinen Ausführungen zum elektrischen Widerstand von dünnen Legierungsschichten beschriebenen Effekte zu einem komplexen Gesamtbild. Änderungen des elektrischen Widerstandes mit steigender Wasserstoff-Konzentration resultieren dabei zum einen aus Änderungen der elektronischen und der vibronischen Bandstruktur des Palladium-Wasserstoff-Systems. Die elektronische Zustandsdichte ändert sich auf lokaler (Abschirmungseffekte, Bildung von Hybridorbitalen) und schließlich globaler (Bildung von Hybridbändern) Skala, so daß der elektrische Widerstand allgemein nach Gl. (2.98) modifiziert wird. Zusätzlich werden durch den H-Einbau in das Pd-Gitter aber auch optische Phononenzustände generiert, und das gesamte Phononenspektrum ändert sich infolge der Zunahme des Gitterparameters der Legierung. Diese Aspekte werden bei der vereinfachten Betrachtung von H-Atomen als elastisch streuende Punktdefekte in Gl. (2.106) noch nicht berücksichtigt. Zum anderen können sich die Ausscheidung der Hydridphase und die damit gekoppelte Ausbildung innerer Grenzflächen, die mögliche Bildung von Versetzungen und lokale Variationen der Oberflächenrauigkeit im elektrischen Widerstand spiegeln.

Da die elektronische Bandstruktur des PdH-Systems sich nicht nur auf dessen elektrischen Widerstand auswirkt, sondern auch die Wasserstoff-Löslichkeit (Kap. 2.1.1) und insbesondere den elektronischen Beitrag zum chemischen Potential des Wasserstoffs nach Gl. (2.2b) bestimmt, soll sie hier kurz beschrieben werden. Abb. 2.15a) zeigt die durch  $4d$ -Zustände geprägte elektronische Zustandsdichte reinen Palladiums nach [Fuk<sup>93</sup>] in der Nähe der Fermi-Energie; diese beträgt etwa 6.8 eV und liegt knapp unterhalb eines Maximums der Zustandsdichte. Pro Pd-Atom gibt es  $\xi = 0.36$  freie  $4d$ -Zustände [Vui<sup>65</sup>]. Überlagert werden die  $4d$ -Zustände durch  $5s$ - und  $5p$ -Zustände, wobei sich die Anteile der  $5s$ -Zustände bis weit oberhalb der  $4d$ -Bandkante erstrecken.

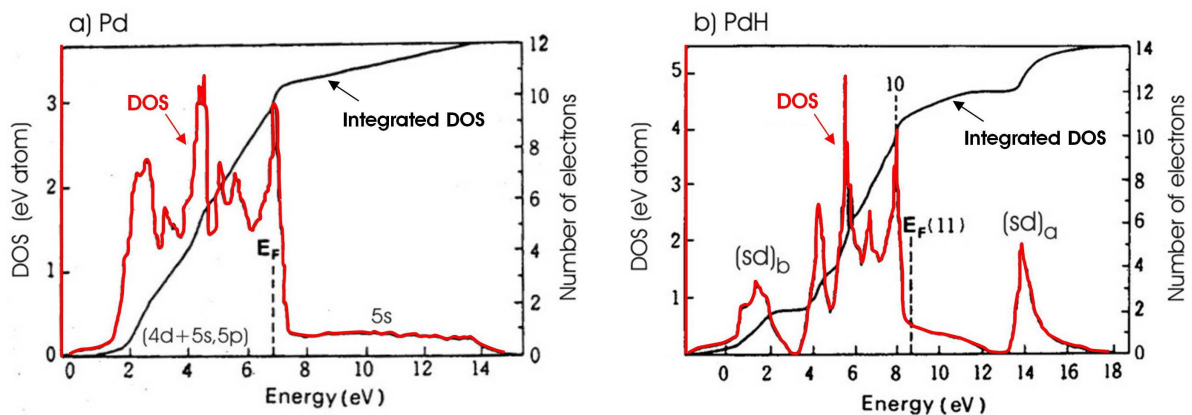


Abb. 2.15: Elektronische Zustandsdichte des PdH-Systems, verändert nach [Fuk<sup>93</sup>]. a) Reines Palladium mit überlagerten  $4d$ -,  $5s$ - und  $5p$ -Zuständen; die Fermi-Energie liegt im  $4d$ -Band. b) Durch Hybridisierung haben sich in  $\text{Pd}_1\text{H}_1$  bindende und antibindende Hybridorbitale gebildet. Bei der gewählten Konzentration sind alle  $d$ -Zustände mit Elektronen besetzt, so daß nur noch Zustände mit  $s$ -Charakter besetzt werden können. Die Fermi-Energie steigt deshalb mit wachsender H-Konzentration rasch an.

Bei geringer Wasserstoff-Konzentration formieren sich durch Hybridisierung mit den  $\text{H}1s$ -Orbitalen zunächst lokal um die in der  $\alpha$ -Phase verteilten H-Atome bindende und antibindende Hybridorbitale mit überwiegendem  $sd$ -Charakter<sup>29</sup>. Bei höherer Wasserstoff-Konzentration verschmelzen die Hybridorbitale zu Hybridbändern, wie es in Abb. 5.2 b) exemplarisch für  $\text{Pd}_1\text{H}_1$  dargestellt ist. Deren Energien sind um 1.6 eV bzw. 14 eV gepeakt. Wichtig ist, daß bei der Hybridisierung die selbe

<sup>29</sup> Der Wasserstoff geht damit eine „echte“ chemische Bindung mit dem Palladium-Wirtsgitter ein.

Anzahl von Pd-Zuständen in bindende und antibindende Zustände verschoben wird, so daß sich die Gesamtzahl der Zustände unterhalb der Oberkante des  $4d$ -Bandes nicht verändert [Fuk<sup>93</sup>]. Entsprechend der Anzahl der vom Wasserstoff zusätzlich eingebrachten Elektronen werden deshalb freie  $4d$ - und  $5s$ -Zustände in der Nähe der Fermi-Energie besetzt. Trotzdem steigt die Fermi-Energie des Gesamtsystems bei Wasserstoff-Zufuhr aufgrund der hohen Dichte der  $4d$ -Zustände zunächst kaum an. Bei einer Grenzkonzentration von  $c_{\alpha'}^{min}(300\text{ K}) = 0.60\text{ H/Pd}$  [Mye<sup>92</sup>, Wic<sup>78</sup>, Pap<sup>78</sup>] sind jedoch schließlich alle Zustände des  $4d$ -Bandes und isoenergetische  $5s$ -Zustände besetzt, so daß mit weiter steigender Konzentration nur noch Zustände mit reinem  $s$ -Charakter besetzt werden können. Deren geringe Zustandsdichte resultiert nachfolgend in einem raschen (endothemen) Anstieg der Fermi-Energie.

Übertragen auf den elektronischen Beitrag  $\Delta\mu_e$  zum chemischen Potential des Wasserstoffs nach Gl. (2.2b) ergibt sich das folgende Bild: Bei kleinen Konzentrationen ist der elektronische Beitrag klein. Bei der Grenzkonzentration  $c_{\alpha'}^{min}$  wächst er hingegen steil an, da eine weitere Wasserstoff-Zufuhr energetisch ungünstig wird. Der elektronische Beitrag bestimmt damit die obere Grenze der Mischungslücke<sup>30</sup>.

Gleichzeitig werden das Nordheim-Gesetz Gl. (2.105/2.106) und das Linde-Norbury-Gesetz Gl. (2.105a) durch die Bildung der Hybridorbitale und die hohe  $d$ -Zustandsdichte des Palladiums modifiziert. Da im Bereich kleiner Wasserstoff-Konzentrationen stets ein Teil  $\sim(\xi - c_H)$  freier  $4d$ -Zustände in der Nähe der Fermi-Kante existiert, in die am elektrischen Strom beteiligte  $s$ -Elektronen gestreut werden können (Mott-Streuung)<sup>31</sup>, resultiert ein additiver Zusatzbeitrag zum elektrischen Widerstand gemäß [Ros<sup>87</sup>, Ho<sup>83</sup>]

$$\Delta\rho_{s-d} \sim (\xi - c_H)^2 \cdot c_H^2 \quad . \quad (2.118)$$

Das Phononenspektrum des Palladium-Deuterids PdD<sub>0.63</sub> und die Phononenzustandsdichte von PdD und PdH nach Ref. [Row<sup>74</sup>] zeigt Abb. 2.16. Man erkennt das Neuaufreten optischer Moden und eine Reduktion der Frequenzen der akustischen Moden gegenüber dem zum Vergleich eingetragenen Spektrum von reinem Pd<sup>32</sup>. Der Beitrag der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zum elektrischen Widerstand wird in Ref. [Ros<sup>87</sup>] berechnet. Die Phononmoden  $j$  der Frequenzen  $\omega_j(\vec{Q})$  resultieren in Gitterschwingungen  $\vec{\varphi}_{Q,j} = \vec{\Phi}_Q \cdot e^{i(\vec{Q}\vec{r}_j - \omega_{Q,j}t)}$  der Amplitude  $\vec{\Phi}_Q$ , die in Gl. (2.101) zu einem dynamischen Strukturfaktor  $S = S(\vec{q}, \omega)$  mit dem Streuvektor  $\vec{q}$  des Elektrons beitragen.

Für das massive Palladium-Wasserstoff-System haben Geerken et al. [Ger<sup>83a</sup>, Ger<sup>83b</sup>] ein numerisches Modell entwickelt, das die Änderung des elektrischen Widerstandes mit wachsender Wasserstoff-Konzentration unter Einbeziehung der elektronischen und der vibronischen Bandstruktur approximiert. Für die  $\alpha$ -Phase finden die Autoren einen mittleren Anstieg des spezifischen Widerstandes  $\rho$  mit der Wasserstoffkonzentration  $c_H$  gemäß

<sup>30</sup> Diese Interpretation wurde durch Brodowski et al. [Bro<sup>72</sup>, Bro<sup>65</sup>] durch die Zulegierung des im PSE Pd benachbarten  $5s$ -Elements Silber zum PdH-System eindrucksvoll bestätigt: Mit steigendem Ag-Anteil verringert sich die Mischungslücke durch Hybridisierung der  $Ag5s$ -Zustände mit dem  $Pd4d$ -Band. Elastische Effekte infolge der unterschiedlichen Atomgrößen von Ag und Pd sind hierbei von untergeordneter Bedeutung.

<sup>31</sup> Die Drude-Gleichung  $\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \cdot \tau(\vec{k}_F)$  [Kop<sup>93</sup>] veranschaulicht, daß  $s$ -Elektronen, die in  $d$ -Zustände mit ihrer größeren effektiven Masse  $m^*$  gestreut wurden, geringer zur elektrischen Leitung beitragen.

<sup>32</sup> Der Peak in der optischen L-[100] Mode in Abb. 2.15a) weist nach [Row<sup>74</sup>] darauf hin, daß zwischen übernächsten Wasserstoff-Atomen eine attraktive Wechselwirkung existiert, die ähnlich stark wie die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn ist. Die Reduktion der Frequenzen der akustischen Moden resultiert aus einer Schwächung der Pd-Pd-Wechselwirkung mit zunehmendem Atomabstand [Feo<sup>03</sup>].

$$\left. \frac{d\rho}{dc_H} \right|_{T=273\text{ K}} = 451 \Omega \text{ nm} \quad . \quad (2.119)$$

Mit dem Einsetzen der Phasenseparation wird der Widerstandsanstieg infolge der Leitung über beide Phasen gemäß Gl. (2.111) geringer.

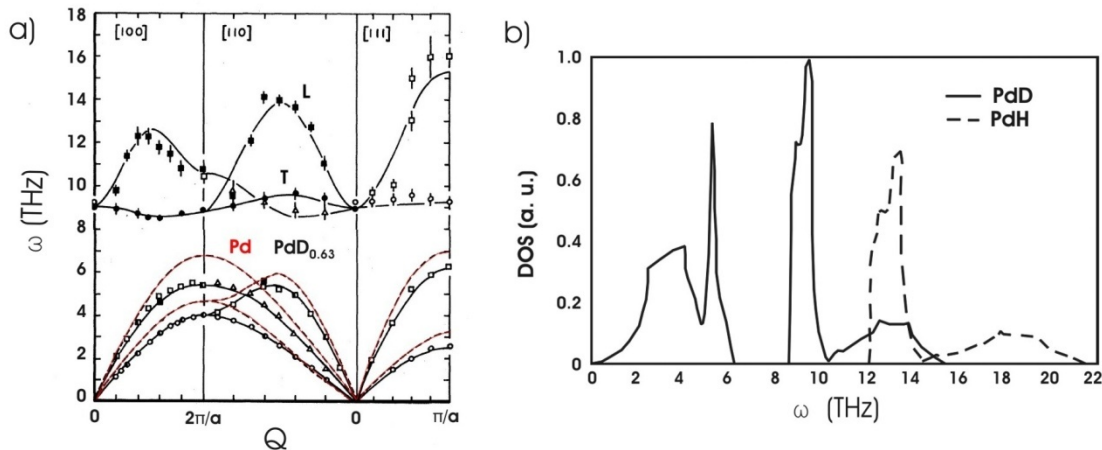


Abb. 2.16: a) Dispersionsrelation der Phononen mit Wellenvektor  $\vec{Q}$  für  $\text{PdD}_{0.63}$  und reines Pd, verändert nach [Row<sup>74</sup>], gemessen bei 150 K (fette Symbole) bzw. 295 K (offene Symbole). Im Pd-Deuterid treten aufgrund der diatomaren Basis optische Moden (L – longitudinal, T – transversal) auf, und die Frequenzen der akustischen Moden sind aufgrund des vergrößerten Gitterparameters gegenüber reinem Pd (rot) um etwa 20 Prozent reduziert. b) Phononen-Zustandsdichte von PdD und PdH, verändert nach [Row<sup>74</sup>]. Die nicht eingetragene Zustandsdichte von reinem Pd ist nach (a) gegenüber den akustischen Moden von PdD zu um 20 % höheren Frequenzen verschoben.

Beim Übergang zu nanoskaligen Systemen ist zu berücksichtigen, daß die elektronische und die vibronische Bandstruktur zusätzlich lokal durch die Mikrostruktur modifiziert werden, weil ein hoher Anteil der Atome gegenüber dem massiven Material reduzierte Koordinationszahlen besitzt [Sun<sup>07</sup>]. Hinsichtlich der elektronischen Struktur resultieren vergrößerte atomare Abstände an Korngrenzen in einer geringeren Bandaufspaltung. Im Phononenspektrum werden zudem Frequenzverschiebungen der akustischen und der optischen Moden beobachtet, die unter anderem auf makroskopische Schwingungszustände ganzer Körner und die geänderte Bindungsstärke von Grenzflächenatomen zurückgeführt werden [Sun<sup>07</sup>].

Für nanokristallines PdH konnten Stühr et al. [Stu<sup>00</sup>, Stu<sup>95</sup>] in den Korngrenzen die Existenz neuer Vibrationszustände belegen. Pd-Atome weisen dort zusätzliche akustische Moden auf, deren Zustandsdichte sich nicht mit dem Quadrat, sondern linear mit der Frequenz verändert. Dies deutet auf ihre Einschränkung auf zwei Dimensionen hin. Gleichzeitig besetzen H-Atome dort zu höheren Frequenzen verschobene Vibrationszustände. Beide Effekte lassen sich mit der Einlagerung der H-Atome in der Nähe der Korngrenz-Oberflächenatome erklären<sup>33</sup>.

<sup>33</sup> In [Stu<sup>95</sup>] wird im Widerspruch zu [Eas<sup>93</sup>] durch quantitative Auswertung des Beitrags der Korngrenzzustände zum gesamten Phononenspektrum die erhöhte H-Löslichkeit in Korngrenzen nanokristallinen PdHs bewiesen.

## 2.6 Résumé

Im PdH-System wird Wasserstoff gewöhnlich in Oktaederlücken des Pd-Gitters gelöst (Kap. 2.1). An Phasengrenzen entsteht ein Konzentrationshub  $\Delta c_H$  (Kap. 2.1). H-Einlagerung in Defekten wie Korngrenzen und Versetzungen kann die H-Löslichkeit der Randphase und die obere Konzentrationsgrenze der Mischungslücke signifikant modifizieren (Kap. 2.2).

Die H-Aufnahme im Palladium ist mit einer Volumendehnung verknüpft, die ungefähr linear mit der H-Konzentration anwächst (Kap. 2.3). Deshalb liefern jegliche mechanische Spannungen (sowohl von außen an das PdH-System angelegte als auch an inneren Grenzflächen infolge des Konzentrationshubs  $\Delta c_H$  entstehende) einen additiven Zusatzbeitrag zum chemischen Potential des Wasserstoffs. Nach der Theorie von Cahn, Larché und anderer wächst dieser linear mit dem Spannungszustand an (Kap. 2.4).

Es wird erwartet, daß unter der Wirkung mechanischer Kompressionsspannungen die H-Löslichkeit, die Breite der Mischungslücke und die kritische Temperatur der Hydridbildung des PdH-Systems reduziert sind (Kap. 2.4). Ursache des Spannungseinflusses auf die Breite der Mischungslücke und auf die kritische Temperatur ist der Einfluß mechanischer Spannungen auf die attraktive, über die H-induzierten elastischen Verzerrungsfelder des Pd-Gitters vermittelte H-H-Wechselwirkung, die im PdH-System den Phasenübergang einleitet (Kap. 2.2). Eshelby und Alefeld sagen voraus, daß die H-H-Wechselwirkung in einem in allen drei Raumrichtungen eingespannten Festkörper repulsiv wird.

Mechanische Spannungen können durch plastische Deformation des PdH-Systems relaxieren (Kap. 2.3.4). Ist dies nicht möglich, so sagen Schwarz und Khachatryan für das kohärente PdH-System eine prinzipielle Modifikation der Thermodynamik voraus, bei der thermodynamisches Gleichgewicht zweier Phasen nicht existieren kann und bei zyklischer Be- und Entladung eine „natürliche Hysterese“ auftritt (Kap. 2.4.2.2).

Mit der H-Aufnahme im Palladium erhöht sich auch dessen elektrischer Widerstand (Kap. 2.5.4). Wasserstoff fungiert als Streuzentrum der Elektronen, induziert zusätzliche Streuzentren (Hydride, Defekte) und er ändert die elektronische und die vibronische Bandstruktur des Palladiums.

In dünnen, auf einem harten Substrat stabilisierten PdH-Schichten wird die elastische Volumendehnung in der Schichtebene unterdrückt. Hieraus resultieren hohe, von der Textur der Schichten abhängige mechanische Spannungen und eine infolge des Poisson-Effektes verstärkte vertikale Schichtdehnung (Kap. 2.3.3).

Die Messung H-induzierter Änderungen des mechanischen Spannungszustandes, der vertikalen Dehnung und des elektrischen Widerstandes dünner PdH-Schichten wird es in den folgenden Kapiteln damit ermöglichen, den Einfluß mechanischer Spannungen auf die thermodynamischen Kenngrößen im Vergleich zu den Eigenschaften des freien massiven Systems zu ermitteln. Dies betrifft zum Beispiel die H-Löslichkeit, die Breite der Mischungslücke, die Enthalpie der Hydridbildung, die Größenordnung der H-H-Wechselwirkung, die kritische Temperatur und die laterale H-Verteilung. Die Spannungsbeiträge sind dabei von überlagerten Beiträgen der intrinsischen Mikrostruktur und H-induzierter mikrostruktureller (plastischer) Änderungen der Schichten zu separieren. Nach Modellen von Brown und Fletcher et al. (Kap. 2.5.2.6) ist zu erwarten, daß insbesondere die Messung des elektrischen Widerstandes neben der Bestimmung thermodynamischer Systemparameter Aussagen zur Topologie der Hydridausscheidungen in dünnen PdH-Schichten erlaubt.

### 3. Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angewandten Methoden der Schichtherstellung, der H-Beladung und der Charakterisierung der Schichten hinsichtlich deren Struktur, deren Spannungs- und Dehnungszustandes, deren elektrischen Widerstands und deren thermodynamischer Eigenschaften dargestellt.

Zunächst werden die Herstellung der dünnen Palladium-Schichten und die Methoden zur Charakterisierung ihrer Mikrostruktur und ihres intrinsischen Spannungszustands beschrieben. Anschließend wird dargestellt, wie die Schichten mit Wasserstoff beladen wurden und wie dabei H-induzierte Spannungen und Dehnungen, mikrostrukturelle Änderungen wie die Bildung von Versetzungen und Korngrenzgleiten sowie thermodynamische Systemparameter wie das chemische Potential und die Wasserstoff-Verteilung in den Schichten untersucht wurden.

#### 3.1 Probenpräparation

Dünne Palladium-Schichten wurden in dieser Arbeit zumeist durch Ionenstrahlputtern in einer UHV-Sputteranlage mit einem Hintergrunddruck in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar bei einem Argon-Druck von  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Sputteranlage geben Nörthemann et al. [Nör<sup>06</sup>]. Die Reinheit des verwendeten Palladium-Targets betrug 99.98 at%.

Zur gezielten Einstellung der Mikrostruktur und der Substrat-Adhäsion der Schichten wurden unterschiedliche Substrate genutzt. So wurden die Pd-Schichten auf Silizium (100) mit seiner natürlichen Oxidschicht, Saphir (0001) und KBr-Kristalloberflächen deponiert. Zur Herstellung epitaktischer Schichten wurden zwischen Palladiumschicht und Saphirsubstrat etwa 1 nm dünne Vanadium- oder Niob-Zwischenschichten eingebracht. Die Pd-Sputterrate betrug bei dem eingestellten Sputter-Gasdruck  $1 - 3$  nm/min.

Zur Modifikation der Mikrostruktur und des intrinsischen Spannungszustands der Schichten wurden diese bei Temperaturen zwischen 300 K und 873 K hergestellt; die Substrate wurden dabei von der Rückseite mittels eines Strahlungsheizers mit Wolfram-Glühdrähten geheizt. Bei der Schichtherstellung bei 300 K ist zu beachten, daß sich die Substrate infolge der eingebrachten Energien der gesputterten Atome auf etwa 310 K erwärmten.

Für vergleichende in-situ Spannungsmessungen (vgl. Kap. 3.4) wurden alternativ gemeinsam mit Dipl. Phys. Thilo Kramer an der Ionenstrahl-Sputteranlage der AG Prof. Dr. Christian Jooss (IMP Göttingen, Restgasdruck:  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar, Sputtergas Mischung: Xenon ( $2 \cdot 10^{-4}$  mbar) und Argon ( $1.5 \cdot 10^{-4}$  mbar), Sputter-Rate: 10 nm/min; technische Details in Ref. [Kra<sup>10</sup>]) dünne Palladium-Schichten auf Saphir (0001) hergestellt.

KBr-Substrate wurden genutzt, um durch anschließende Lösung des Substrates in Wasser freistehende, spannungsfreie Palladium-Schichten zu erhalten, die auf Si-Wafern oder mittels eines dünnen Rahmens aus Epoxid-Harz stabilisiert wurden [Wag<sup>10</sup>].

Bei der Schichtherstellung in der gruppeneigenen Sputteranlage ergab sich das Problem, daß die Schichten durch eine in den primären Argonstrahl reichende Stahl-Kühlleitung mit Eisen variierender Gehalte verunreinigt wurden. Dieses Problem wurde in der Arbeitsgruppe im Zeitraum der Anfertigung dieser Arbeit erkannt und durch die Ersetzung der Kühlleitung durch einen flexiblen Schlauch schrittweise behoben. Der Eisengehalt beeinflusst die strukturellen, elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften dünner Pd-Schichten signifikant und ist deshalb bei der Interpretation der in dieser Arbeit erzielten experimentellen Ergebnisse zu berücksichtigen. Die Eisengehalte der Schichten wurden mittels EDX bestimmt.

## 3.2 Wasserstoff-Beladung

Die Wasserstoff-Beladung der dünnen Palladiumschichten erfolgte durch Einstellung des chemischen Potentials bei Gasbeladung oder durch direkte Änderung der Konzentration in den Schichten durch elektrochemische Beladung.

### 3.2.1 Elektrochemische Beladung

Die elektrochemische Beladung bietet gegenüber der Beladung aus der Gasphase den Vorteil, daß die H-Konzentration einer dünnen Schicht gezielt eingestellt werden kann. Die Beladung erfolgte in einer Elektrolytmischung aus 2/3 Glycerin (85%) und 1/3 Phosphorsäure (85%) [Kir<sup>88b</sup>]. Dabei wird zwischen der als Kathode (-) geschalteten Pd-Schicht und einer Gegenelektrode aus Platin ein elektrisches Potential so eingestellt, daß ein definierter Strom von  $H_3O^+$ -Ionen zur Pd-Oberfläche fließt und dort entladen wird. Vor der Beladung wurde der Elektrolyt etwa 24 h mit Argon gespült, um den Gehalt an im Elektrolyt gelöstem Sauerstoff zu reduzieren. Die Elementarschritte der Entladung von Wasserstoff an der Pd-Oberfläche werden zum Beispiel durch Dornheim et al. [Dor<sup>02</sup>] erläutert.

Zur elektrischen Kontaktierung wird an einer Ecke der Pd-Schicht ein Nickel-Draht mit Leitsilber befestigt. Anschließend wird die Klebestelle mit Epoxid-Harz abgedeckt, um einen Kontakt mit dem Elektrolyt zu verhindern. Anderenfalls würde die Klebestelle als Lokalelement fungieren.

Aus der in einer vorgegebenen Zeitspanne an der Pd-Oberfläche abgeschiedenen Ladungsmenge  $\Delta Q = I \cdot \Delta t$  läßt sich mittels des Faraday-Gesetzes die in der Probe erzielte Konzentrationsänderung

$$\Delta c_H = \frac{I \cdot \Delta t}{F} \cdot \frac{V_{mol}^{Pd}}{V^{Pd}} [H/Pd] \quad (3.1)$$

berechnen, mit der Faraday-Konstante  $F = 96485 \text{ C/mol}$ , dem molaren Volumen  $V_{mol}^{Pd}$  von Palladium und dem Probenvolumen  $V^{Pd}$ . Hierbei wird angenommen, daß der auf der Schichtoberfläche entladene Wasserstoff vollständig absorbiert wird. Dies wird für nicht zu hohe H-Konzentrationen durch eine Limitierung der Stromdichte auf weniger als  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  gewährleistet [Lau<sup>98</sup>]. Einschränkungen werden im Anhang B vorgestellt.

Das chemische Potential des Wasserstoffs in den Pd-Schichten wurde in Referenz zu einer gesättigten Ag/AgCl-Elektrode gemessen. Die gemessene elektromotorische Kraft (EMK)  $U$  zwischen Schicht und Referenzelektrode ist dabei gemäß der Nernst-Gleichung

$$U = U_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_0(T_0)} \right) \quad (3.2)$$

mit dem der H-Konzentration in der Schicht entsprechenden  $H_2$ -Druck verknüpft.  $U_0$  ist ein der Referenzelektrode zugeordnetes Standardpotential, und  $p_0(T_0) = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bei  $T_0 = 7.55 \text{ K}$ . Das chemische Potential des Wasserstoffs in der Gasphase ist  $\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_0(T_0)} \right)$ , mit dem Standardpotential [Fuk<sup>93</sup>]

$$\mu_{H_2}^0(T) = -RT \ln \left( \frac{p_0(T)}{p_0(T_0)} \right) - E_d \quad (3.3)$$

Hier bezeichnet  $E_d$  die Dissoziationsenergie von  $H_2$ -Molekülen,  $E_d = 4.74 \text{ eV}/H_2 \cong 457.3 \text{ kJ/mol}_{H_2}$ , und  $p_0(T) = b \cdot T^{7/2}$ . Die Konstante  $b$  folgt aus der statistischen Thermodynamik.

Mit  $\mu_{H_2}/2 = \mu_H$  folgt schließlich das chemische Potential des Wasserstoffs in der Schicht zu

$$\mu_H = (U - U_0) \cdot F + \mu_{H_2}^0/2 \quad (3.4)$$

Der Korrekturterm  $\mu_{H_2}^0/2$  wird in der Literatur oft vernachlässigt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird er im folgenden auch in dieser Arbeit zumeist unterdrückt.



Für das hier untersuchte System wurde das Standardpotential  $U_0$  durch Referenzmessungen an dicken Pd-Folien, für die das chemische Potential während des Phasenübergangs bekannt ist (vgl. Kap. 5.1.4.2), zu  $U_0 = 0.181 \text{ V}$  bestimmt.

Bei der elektrochemischen Beladung der dünnen Pd-Schichten ergab sich das Problem, daß die Schichten kontinuierlichen H-Verlusten unterlagen. Die Tendenz zu H-Verlusten durch Ausdiffusion gelösten Wasserstoffs nimmt mit abnehmender Schichtdicke, mit steigenden mechanischen Spannungen der Schichten und mit steigendem chemischem Potential des Wasserstoffs (Hydridphase) zu. Zur Verminderung der H-Verluste wurde die elektrochemische Beladung, soweit unter den experimentellen Gegebenheiten möglich, unter kontinuierlicher Argon-Spülung des Elektrolyts durchgeführt, um eine Absenkung des chemischen Potentials durch Oxidation an der Probenoberfläche zu verhindern. Dies war bei der in-situ Widerstandsmessung (Kap. 3.5) möglich, während bei der in-situ Spannungsmessung (Kap. 3.4.2) aufgrund der Erschütterungsempfindlichkeit des Abstandssensors nicht im Argonstrom gearbeitet werden konnte.

Bei hohen Konzentrationen sind die Wasserstoff-Verluste der Schichten anhand der Bildung von  $\text{H}_2$ -Bläschen auf der Schichtoberfläche direkt meßbar. Dies wird in Anhang B demonstriert.

### 3.2.2 Beladung aus der Gasphase

Alternativ zur elektrochemischen H-Beladung wurden dünne Pd-Schichten in dieser Arbeit aus der Gasphase beladen. Die Gasbeladung bietet den Vorteil, daß das chemische Potential des Wasserstoffs in der Umgebung der Schichten leicht konstant gehalten werden kann. Im Unterschied zur elektrochemischen Beladung, bei der die Pd-Schichten ständig Wasserstoff verlieren, können somit lange Wartezeiten für die Gleichgewichtseinstellung des chemischen Potentials in den Schichten und damit verknüpfte Änderungen der Schichteigenschaften realisiert werden.

Prinzipiell erfolgte die Gasbeladung in Vakuumanlagen, deren Hintergrunddruck  $10^{-4} - 10^{-7} \text{ mbar}$  betrug. Der  $\text{H}_2$ -Druck wird dabei zunächst in einem Vorvolumen verändert, so daß durch das Öffnen eines Verbindungsventils zur Probenkammer dort rasch der gewünschte Druck realisiert werden kann.

Die für die Mehrzahl der Experimente genutzte Apparatur wird in Ref. [Wag<sup>05</sup>] beschrieben. Bei dieser Apparatur ist es möglich, die zu untersuchenden Schichten in einem an die Probenkammer angeflanschten Glasrohr zu positionieren, das in einen Rohrofen mit einer Temperatursteuerung der Firma Eurotherm geschoben werden kann. Dies ermöglicht die Einstellung der Temperatur im Probenraum zwischen Umgebungstemperatur und  $1073 \text{ K}$  in Schritten von  $\Delta T = 1 \text{ K}$ .

Der  $\text{H}_2$ -Druck, der auf bis zu  $1000 \text{ mbar}$  eingestellt wurde, wurde mittels MKS-Baratrons gemessen. Simultan mit der Gasbeladung wurden Widerstands- und Spannungsmessungen durchgeführt.

### 3.3 Röntgendiffraktometrie: Struktur und Dehnung dünner Schichten

Zur Charakterisierung der kristallinen Struktur und der Dehnung der dünnen Palladium-Wasserstoff-Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit ex-situ und in-situ Röntgenuntersuchungen an einem Phillips XPert-Diffraktometer mit Cobalt-Quelle sowie an Synchrotron-Strahlungsquellen am DESY in Hamburg (Hasylab B2, Petra P08) und am ESRF in Grenoble (BM20) durchgeführt. Die methodischen Grundlagen der Röntgenbeugung werden in Ref. [Spi<sup>09</sup>] erläutert. Die in dieser Arbeit eingesetzten Wellenlängen der Röntgenstrahlung sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt.

Die Untersuchungen umfaßten die Bestimmung der Gitterparameter und der Domänengrößen der Schichten in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta/2\theta$ ), die Messung von Rocking-Kurven zur Bestimmung der Mosaizität der Schichten sowie Texturmessungen für ausgewählte Röntgenpeaks.

Quelle	Wellenlänge $\lambda$ (nm)
Co $K_{\alpha 1}$	0.178902 [Des <sup>03</sup> ]
Co $K_{\alpha 2}$	0.179286 [Des <sup>03</sup> ]
Co $K_{\alpha}$ (gewichtetes Mittel)	0.179026
Synchrotron (variabel)	0.04990 – 0.11900

Tab. 3.1: Wellenlängen der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Röntgenquellen.

Zur Wellenlängen-unabhängigen Darstellung der an den unterschiedlichen Strahlungsquellen erhaltenen Meßergebnisse werden die Streuwinkel  $\theta$  in dieser Arbeit zumeist in Streuvektoren des Betrages [Spi<sup>09</sup>]

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad (3.5)$$

umgerechnet. Erfüllt der Streuvektor analog zu Gl. (2.97) die Bragg-Bedingung  $\vec{q} = \vec{G}$  mit einem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  zur streuenden Netzebenenchar  $\{h, k, l\}$ , so ist ihm im kubischen Kristallsystem der Gitterparameter

$$a = \frac{2\pi}{q} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.6)$$

zugeordnet.

Der Gitterparameter reiner Pd-Schichten und H-beladener Pd-Schichten liefert nach Kap. 2.3 und Kap. 2.4 durch Vergleich mit einem Referenzzustand Informationen über den Spannungs- und Dehnungszustand der Schichten.

### 3.3.1 Röntgenbeugung – Laue-Gleichung und Scherrer-Formel

In diesem Kapitel wird dargestellt, wie sich über die Messung des Gitterparameters hinausgehend in Bragg-Brentano-Geometrie Informationen über die kristalline Qualität einer dünnen Schicht und mikrostrukturelle Änderungen gewinnen lassen. Dazu wird zunächst die Laue-Gleichung der Beugung an einem Kristall erläutert, die durch Messung der Abstände der Laue-Oszillationen um einen Bragg-Peak im  $q$ -Raum die Bestimmung der vertikalen Kohärenzlänge der streuenden Kristallite ermöglicht. Alternativ läßt sich die Kohärenzlänge nach der Scherrer-Formel aus der Breite des Bragg-Reflexes ermitteln.

Da Röntgenstrahlung an den Elektronen eines kristallinen Materials gebeugt wird, ergibt sich dessen Streuamplitude  $A(\vec{q})$  im engeren Sinn als Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung. Mit dem Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  einer Einheitszelle des Gitters [Spi<sup>09</sup>, vgl. sinngemäß Gl. (2.101)] folgt für  $M$  Einheitszellen am Ort  $\vec{r}_n$  [Sch<sup>99</sup>]

$$A(\vec{q}) = \sum_{n=0}^{M-1} S(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_n} , \quad (3.7)$$

mit  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ . Man kann Gl. (3.7) anstelle der Einheitszellen für  $N$  kohärent streuende Netzebenen formulieren, wenn man die Gitterparameter  $a_i$  und die Anzahl  $M_i$  der Einheitszellen in den Gitterrichtungen  $i = 1, 2, 3$  betrachtet [Ede<sup>99</sup>, Sch<sup>99</sup>]. Nach Einführung des Abstandes  $d_{hkl} = 2\pi/|\vec{G}|$  der Netzebenen ist [Zol<sup>98</sup>]

$$A(q) \sim \sum_{n=0}^{N-1} S(q) e^{i n q d} , \quad (3.8)$$

mit  $q = |\vec{q}|$ . Beim Meßprozeß wird unter Verlust der Information über die Phasenänderung der gestreuten Röntgenstrahlung deren Intensität gemessen. Diese entspricht dem Betragsquadrat der komplexen Streuamplitude,  $I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2$ . Gl. (3.8) hat die Form einer geometrischen Reihe - ihre Auswertung liefert die Laue-Gleichung der Beugung an einem Kristall<sup>34</sup> [Sch<sup>99</sup>, Ay<sup>04</sup>],

$$I(q) \sim |S(q)|^2 \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{Nd}{2}q\right)}{\sin^2\left(\frac{d}{2}q\right)} . \quad (3.9)$$

Gl. (3.9) ist in Abb. 3.1 exemplarisch für  $N = 200$  und  $d = 0.22 \text{ nm}$  als Funktion des Streuvektors dargestellt (schwarze Kurve). Die Intensitätsverteilung erreicht bei  $\vec{q} = \vec{G}$  ein Hauptmaximum (Bragg-Reflex). Daneben treten symmetrisch um den Bragg-Reflex Nebenmaxima (Laue-Oszillationen) der Ordnung  $m$  auf, deren Position wegen  $\left|\sin\left(\frac{Nd}{2}q\right)\right| = 1$  durch

$$|\Delta q_{max}| = \frac{(2m+1)\pi}{t} , \quad t \doteq Nd, \quad m = 1, 2, \dots \quad (3.10)$$

bestimmt ist. Anschaulich resultieren die Laue-Oszillationen aus der konstruktiven Interferenz an der Ober- und der Unterseite eines Kristallits reflektierter Röntgenstrahlung. Da  $N$  die Gesamtzahl der kohärent streuenden Netzebenen bezeichnet, gibt  $Nd \doteq t$  die Kohärenzlänge des kristallinen Gitters an. Der Abstand und die Breite der Röntgenreflexe nehmen mit wachsendem  $N$  ab. Betrachtet man ein kristallines Material, das aus Domänen kohärent streuender Netzebenen besteht, so können die Reflexbreite [Gl. (3.14)] und die Reflexabstände [Gl. (3.10)] zur Bestimmung der jeweiligen out-of-plane Domänengröße genutzt werden.

Übertragen auf dünne Schichten beschreibt Gl. (3.9) die Röntgenbeugung an dünnen Schichten der Kohärenzlänge  $t$  mit ideal glatten Grenzflächen. Besitzt die Schicht in out-of-plane-Richtung eine perfekte Lagenstruktur, so gibt die Kohärenzlänge die Schichtdicke an. Dies ist unabhängig von einer möglichen in-plane-Mosaizität der Schicht. Reale dünne Schichten besitzen jedoch Grenzflächenrauigkeiten, die die Intensitätsverteilung zwischen den Nebenmaxima verschmieren, so daß im Grenzfall rauer Schichten nur eine in der Maximalintensität reduzierte Einhüllende von Gl. (3.9) gemessen wird. Insgesamt gibt die Messung von Laue-Oszillationen damit Aufschluß über die Domänengröße und die Grenzflächenbeschaffenheit dünner Schichten.

Um „Rauigkeiten“ im weitesten Sinn in die Modellbildung einzubeziehen, kann Gl. (3.8) mit einer statistischen Verteilungsfunktion der kohärenten Netzebenen multipliziert werden, die zum Beispiel aus Verschiebungen, Verkippen oder graduellen Änderungen der Netzebenenabstände resultiert. Atomistische Simulationen hat Schmid in [Sch<sup>99</sup>] durchgeführt. Zolotoyabko [Zol<sup>98</sup>] nimmt eine Gaußverteilung des Deformationsgrades der Netzebenen an, der auf einer Störung der kristallinen Ordnung der Grenzflächen beruht. Die Verteilungsbreite  $\sigma$  beschreibt als „Gitter-Unordnungsparameter“ die Variation  $\delta d_n$  des Gitterparameters jeder der  $N$  Netzebenen. Es gilt dann [Zol<sup>98</sup>]

$$A(q) \sim S(q) \cdot \left[ 1 + e^{iq(d+\delta d_1)} + e^{iq(2d+\delta d_1+\delta d_2)} + \dots + e^{iq((N-1)d+\delta d_1+\delta d_2+\dots+\delta d_{N-1})} \right] . \quad (3.11)$$

Es folgt [Zol<sup>98</sup>]

---

<sup>34</sup> Im engeren Sinn resultiert für jede Raumrichtung  $i$  ein separater  $\sin^2\left(\frac{1}{2}M_i\vec{a}_i\vec{q}\right)/\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{a}_i\vec{q}\right)$ -Term. Im Bild der Netzebenen werden die  $M_i$  in lateralen Richtungen als beliebig groß angenommen;  $\sin^2\left(\frac{1}{2}M_i\vec{a}_i\vec{q}\right)/\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{a}_i\vec{q}\right) \rightarrow M_i^2 \cdot \delta(\vec{q} = n\vec{G}), n \in \mathbb{N}_0$ .

$$I(q) \sim |S(q)|^2 \cdot \frac{1 + \beta^{2N} - 2\beta^N \cos(Ndq)}{1 + \beta^2 - 2\beta \cos(dq)}, \quad (3.12)$$

mit dem Dämpfungsterm der Laue-Oszillationen

$$\beta = \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2} q^2\right). \quad (3.13)$$

Die Dämpfung der Laue-Oszillationen nach Gl. (3.12) zeigt exemplarisch Abb. 3.1 für  $\sigma = 0.004 \text{ nm}$  (rote Kurve). Dabei ist zu beachten, daß der Unordnungsparameter aufgrund seiner Definition verschieden von und im allgemeinen wesentlich kleiner als die RMS-Rauhigkeit einer dünnen Schicht ist.

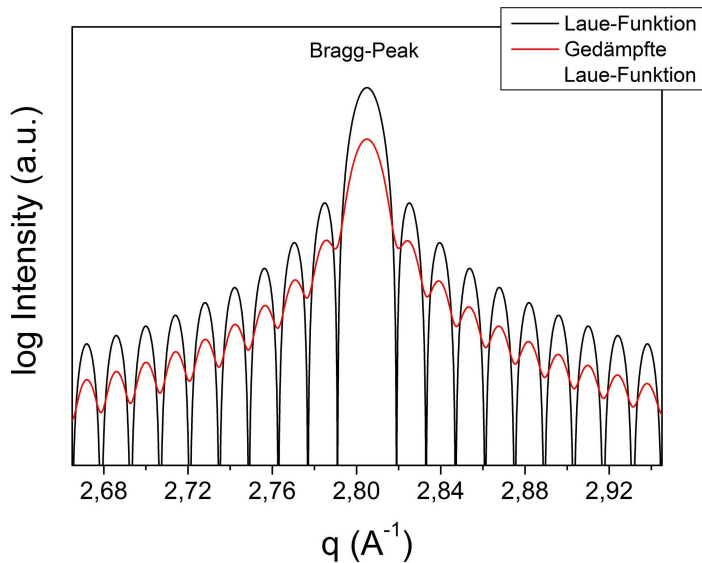


Abb. 3.1: Verlauf der Laue-Gleichung (3.9) und Dämpfung der Laue-Oszillationen durch Gitterdeformationen nach Gl. (3.12) für  $N = 200$  Netzebenen mit dem mittleren Abstand  $d = 0.22 \text{ nm}$  und einem Unordnungsparameter  $\sigma = 0.004 \text{ nm}$ .

Mathematisch ist der Dämpfungsterm mit der geometrischen Verbreiterung des Bragg-Reflexes und der Laue-Oszillationen durch Störungen der Gitterperiodizität (Beschränkung von  $N$ ) in Realstrukturen verknüpft. Diese kann genutzt werden, um die out-of-plane Domänengröße  $D$  aus der Halbwertsbreite  $\Delta(2\theta)$  des Bragg-Reflexes im  $\theta$ -Raum zu bestimmen. Für große  $N$  erhält man nach Näherung des Bragg-Reflexes nach Gl. (3.9) durch eine Gaußverteilung die Scherrer-Formel [Ay<sup>04</sup>]

$$D = Nd = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \sim \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}. \quad (3.14)$$

Dabei wird vernachlässigt, daß der Bragg-Reflex neben der Kohärenzlänge additiv zum Beispiel durch die Anwesenheit von Versetzungen und lokale Dehnungsgradienten verbreitert wird. Deren Separation erfordert die Bestimmung der Lage unterschiedlicher ( $hkl$ )-Reflexe [Spi<sup>09</sup>], während für die in dieser Arbeit untersuchten Palladium-Schichten infolge ihrer Textur und der Dünnschicht-Geometrie in out-of-plane-Richtung zumeist nur Vielfache des (111)-Reflexes meßbar sind.  $D$  gibt deshalb eine untere Schranke der Domänengröße an.

### 3.3.2 Meßaufbauten

Über gewöhnliche Messungen der Gitterparameter und der Kohärenzlängen dünner Pd-Schichten am XPert-Diffraktometer hinaus wurden an Synchrotron-Strahlungsquellen in-situ Messungen der H-induzierten Dehnung und mikrostruktureller Änderungen der Schichten durchgeführt. Dazu wurden für gas- und elektrolytisch beladene Schichten zwei unterschiedliche Meßaufbauten genutzt.

### 3.3.2.1 In-situ Röntgenmessungen bei Gasbeladung

Zur Messung der Änderung des Röntgenspektrums dünner PdH-Schichten bei Gasbeladung wurde in dieser Arbeit eine Beladeapparatur mit integrierter H<sub>2</sub>-Flasche (2 l, 10 bar) mit Reduzierventil, Vorvolumen, drei Computer-gesteuerten Ventilen, MKS-Baratrons (10 mbar, 1000 mbar), Pumpstand und Probenkammer mit Kapton-Fenster genutzt. Die Beladeapparatur zeigt Abb. 3.2.

Die Apparatur ließ sich direkt in die Eulerwiege der Beamline B2 am Hasylab (Hamburg) einbauen, so daß die Probenkammer mit Kaptonfenster axial im Strahlengang positioniert war.

Gleichzeitig mit den XRD-Messungen wurde die Änderung des elektrischen Widerstandes der Schichten bei H-Beladung gemessen. Dazu wurden die zu untersuchenden Schichten mit ihrem Substrat mit doppelseitigem Tesafilm auf einen länglichen Probenhalter geklebt, der an einer 4-poligen elektrischen Durchführung befestigt war (in Abb. 3.2 nicht gezeigt). An den Ecken der Schicht wurden mit Leitsilber vier Nickeldrähte zur Vierpunktmessung des Widerstandes befestigt. Der Probenhalter wurde mit Flansch auf der von der Beladeapparatur abgewandten Seite in die Probenkammer geschoben, so daß die dünne Schicht achsial und horizontal unter dem Kaptonfenster lag.

Die Justage der zu untersuchenden Schichten in Bragg-Brentano-Geometrie erfolgte im Vakuum bei einem Restgasdruck von  $10^{-4}$  mbar. Anschließend wurden bei Raumtemperatur schrittweise Belade-Isothermen vermessen. Dazu wurde zunächst im Vorvolumen und schließlich nach dem Öffnen eines Verbindungsventils in der Probenkammer der jeweils gewünschte H<sub>2</sub>-Druck eingestellt. Bei jedem Druckschritt wurden so lange XRD-Spektren der PdH-Schichten aufgenommen, bis die Lage der Röntgenpeaks und der elektrische Widerstand konstante Werte (Sättigung) erreichten. Die Schrittweite der Beladezyklen wurde so gewählt, daß vollständige Zyklen in 6 – 24 h vermessen werden konnten.

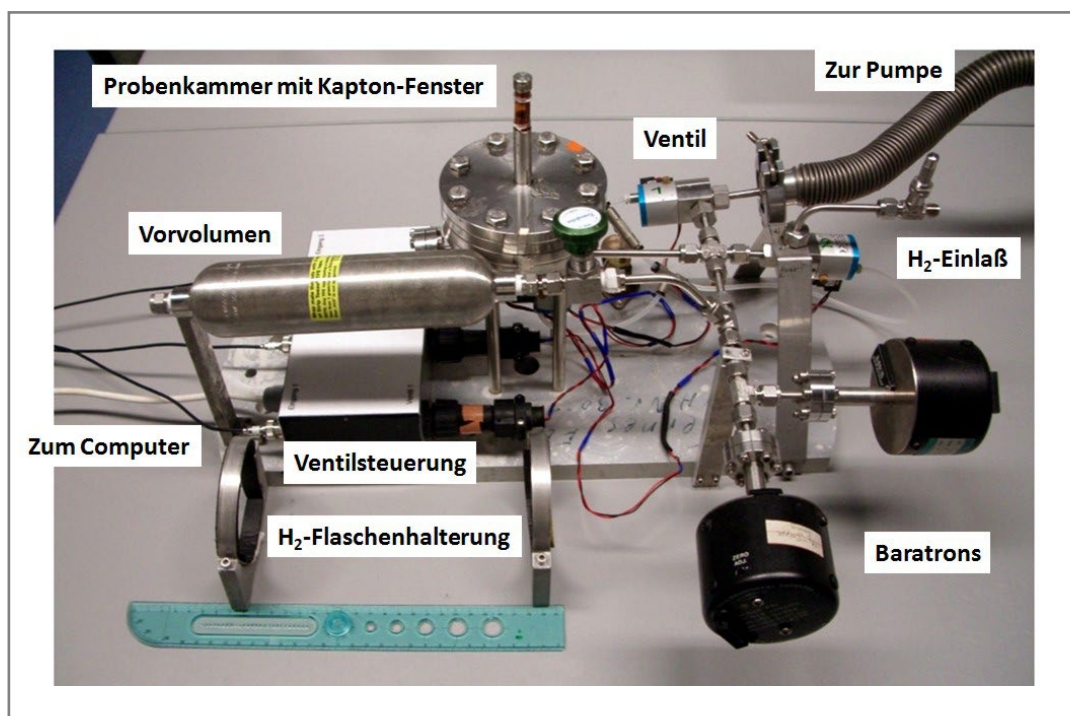


Abb. 3.2: Apparatur zur in-situ Röntgenmessung bei H<sub>2</sub>-Gasbeladung an der Beamline B2 am Hasylab (Hamburg). Maßstab: 30 cm.

### 3.3.2.2 In-situ Röntgenmessungen bei elektrochemischer Beladung

Zur in-situ Messung der Röntgenspektren dünner PdH-Schichten bei elektrochemischer Beladung diente eine becherförmige, von Dornheim et al. [Dor<sup>02</sup>] optimierte Beladezelle mit Plexiglasboden und Polymerfolienwandung. Eine Platin-Gegenelektrode wurde durch eine seitliche, mit einem Gummistopfen verschließbare Bohrung in die Zelle geführt, und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode wurde seitlich der Zelle an einer U-förmigen Elektrolytbrücke befestigt.

Die zu untersuchenden Schichten wurden auf einen Plexiglassockel geklebt. Dann wurden sie wie in Kap. 3.1 beschrieben elektrisch kontaktiert. Dabei wurde seitlich ein Draht für die elektrochemische Beladung befestigt, und an den Ecken der Schichten wurden vier Drähte für eine in-situ Widerstandsmessung aufgeklebt, vgl. auch Abb. 3.6a). Anschließend wurden die Schichten mit dem Sockel in die Beladezelle geschraubt. Die Zelle konnte so auf die Vielkreis-Eulerwiegen der Meßplätze an den Beamlines B2 am Hasylab, P08 am Petra-III-Strahlring (Hamburg) und BM20 am ESRF (Grenoble) geschraubt werden, daß die Schichten horizontal im Strahlengang lagen. Den Aufbau des Meßplatzes an der BM20 am ESRF zeigt Abb. 3.3.

Zur elektrochemischen Beladung der Schichten wurde mittels einer an einer weiteren seitlichen Bohrung befestigten Spritze Elektrolyt in die Zelle gefüllt. Nach dem jeweiligen Beladeschritt mußte der Elektrolyt für die anschließenden XRD-Messungen wieder mit der Spritze abgesaugt werden. Da die Schichten während der XRD-Messungen folglich nicht mit Elektrolyt bedeckt waren, wurde die Zelle zur Verringerung von Wasserstoff-Verlusten während der gesamten Arbeiten mit einem Polymerdeckel verschlossen und mit Argon im Dauerfluß gespült.

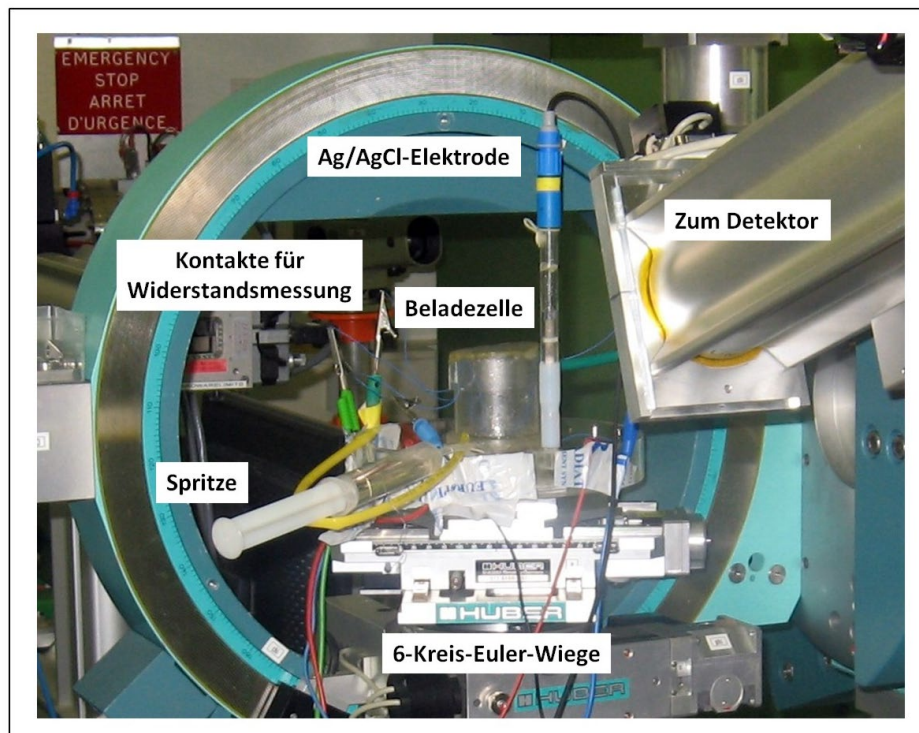


Abb. 3.3: Aufbau für XRD-Messungen an dünnen PdH-Schichten bei elektrochemischer Beladung an der Beamline BM20 am ESRF (Grenoble). Der Aufbau wurde zudem an den Beamlines B2 am Hasylab und P08 am Petra-III-Strahlring am DESY (Hamburg) genutzt.

### 3.4 Messung der Spannungen in dünnen Schichten

Der mechanische Spannungszustand der dünnen Pd-Schichten nach der Schichtherstellung und seine Änderung bei Wasserstoffbeladung wurden in dieser Arbeit röntgenographisch am XPert-Diffraktometer und durch die Analyse der Substratkrümmung mit der Biegebalkenmethode gemessen.

#### 3.4.1 Röntgenographische Spannungsanalyse

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich aus Röntgenmessungen Informationen über den Spannungszustand dünner Schichten gewinnen lassen.

Nach Gl. (2.29c) lassen sich die in-plane Spannungen dünner Schichten in Bragg-Brentano-Geometrie aus der out-of-plane Verschiebung  $\Delta a = 2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q_\infty}\right)$  der Position  $q = q_{hkl}$  eines  $(hkl)$ -Reflexes gegenüber der Referenzposition  $q_\infty$  eines spannungs- und defektfreien Referenzzustandes bestimmen. In Ref. [Deb<sup>07</sup>] wurde für unter verschiedenen Bedingungen gesputterte Mo-Schichten gezeigt, daß dieser im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Referenzwert des massiven Materials übereinstimmt. Davon ausgehend wird im Rahmen dieser Arbeit stets der Gitterparameter  $a_\infty$  des massiven Materials als Referenz genutzt.

Ist die Richtung  $[hkl]$  der Kristallite senkrecht zur Schichtebene  $[x', y'] = [1, 2]$  orientiert, so gilt

$$\varepsilon_{33}^{[hkl]} = \left(\frac{\Delta a}{a_\infty}\right)_{[hkl]} = -\frac{\nu_{[3,1]}}{E_{[3]}} \sigma_{11}^{\perp[hkl]} - \frac{\nu_{[3,2]}}{E_{[3]}} \sigma_{22}^{\perp[hkl]} . \quad (3.15)$$

Im Fall in der Ebene  $(hkl)$  isotroper elastischer Konstanten oder bei statistischer Verteilung der in-plane Orientierung der Kristallite ( $\sigma_{ii} \rightarrow \bar{\sigma} \doteq \sigma$ ,  $\nu_{[3,i]} \rightarrow \bar{\nu}_{[3,1]} \doteq \nu_{[3,1]}$ ) vereinfacht sich Gl. (3.15) zu<sup>35</sup>

$$\sigma^{(hkl)} = \sigma^{\perp[hkl]} = -\frac{1}{2} \left(\frac{E}{\nu}\right)_{[hkl]} \cdot \left(\frac{\Delta a}{a_\infty}\right)_{[hkl]} . \quad (3.16)$$

Genauere Informationen über die in-plane Spannungen kann man erhalten, wenn man neben der out-of-plane Richtung auch die Lage der  $(hkl)$ -Reflexe unter Kippwinkeln  $\psi$  und Drehwinkeln  $\varphi$  (Abb. 3.4) gegenüber der Schichtnormalen und einer Referenzrichtung der Schichtebene betrachtet. Allgemein läßt sich die Dehnung  $\varepsilon(\psi, \varphi)$  zerlegen in [Spi<sup>09</sup>]

$$\varepsilon(\psi, \varphi) = (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33}) \cos^2 \varphi \sin^2 \psi + (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}) \sin^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{33} + \varepsilon_{12} \sin 2\varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{13} \cos \varphi \sin 2\psi + \varepsilon_{23} \sin \varphi \sin 2\psi . \quad (3.17)$$

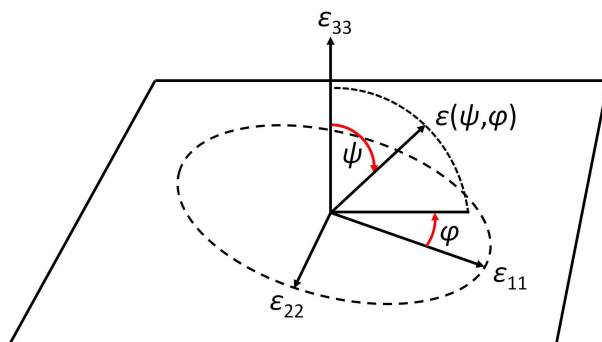


Abb. 3.4: Definition von Drehwinkel  $\varphi$  und Kippwinkel  $\psi$  bei der röntgenographischen Spannungsanalyse.

<sup>35</sup> Bei der Anwendung von Gl. (3.16) bei Wasserstoff-Beladung ist die Wasserstoff-induzierte Änderung des Referenzgitterparameters  $a_\infty$  zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit wird bei der Spannungsanalyse auf die häufig [Spi<sup>09</sup>] gemachte Annahme räumlich isotroper elastischer Konstanten verzichtet. Statt dessen wird hier die in Kap. 2.3 bestimmte Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstanten in Betracht gezogen. Nimmt man wie in Kapitel 2.3.2  $\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$  sowie  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \doteq \varepsilon$  an und berücksichtigt  $\sigma_{33} = 0$  für dünne Schichten, so folgt mit den Gleichungen (2.29a-c)

$$\varepsilon(\psi) = (\varepsilon - \varepsilon_{33})\sin^2\psi + \varepsilon_{33} \quad , \quad (3.18)$$

so daß

$$\varepsilon(\psi) = \left[ \left( \frac{1-\nu}{E} \right)_{\perp[hkl]} + 2 \left( \frac{\nu}{E} \right)_{[hkl]} \right] \sin^2\psi \cdot \sigma^{(hkl)} - 2 \left( \frac{\nu}{E} \right)_{[hkl]} \cdot \sigma^{(hkl)} \quad . \quad (3.19)$$

Eine graphische Auftragung der Dehnung  $\varepsilon(\psi) = \Delta a(\psi)/a_\infty$  gegen  $\sin^2\psi$  des Kippwinkels liefert damit zwei Bestimmungsgleichungen für die in-plane Spannung  $\sigma^{(hkl)}$  sowie für die elastischen Konstanten senkrecht und parallel zur Schichtoberfläche. Der offset-Term

$$b = -2 \left( \frac{\nu}{E} \right)_{[hkl]} \cdot \sigma^{(hkl)} \quad (3.20a)$$

entspricht Gl. (3.16), und die Steigung ist

$$m = \left[ \left( \frac{1-\nu}{E} \right)_{\perp[hkl]} + 2 \left( \frac{\nu}{E} \right)_{[hkl]} \right] \cdot \sigma^{(hkl)} \quad . \quad (3.20b)$$

Das Gleichungssystem (3.20a,b) läßt sich im Prinzip eindeutig lösen, wenn die Richtungsabhängigkeit von mindestens drei unterschiedlichen  $(hkl)$ -Reflexen gemessen wird. Setzt man die Kenntnis der elastischen Konstanten voraus, so läßt sich die in-plane Spannung bereits aus einer Reflex-Schar bestimmen.

Diese sollte unter möglichst vielen verschiedenen Kippwinkeln  $\psi$  gemessen werden, da der Verlauf der Dehnung mit  $\sin^2\psi$  zwischen den Meßpunkten nicht a priori bekannt: in Abhängigkeit vom Spannungszustand der Kristallite sind beliebige Kurvenverläufe oder eine richtungsabhängige Aufspaltung der Meßwerte denkbar [Noy<sup>95</sup>]. Die Bestimmung der in-plane Spannungen aus einer globalen Steigung  $m$  nach Gl. (3.20b) bedarf damit einer expliziten Verifikation der Methode. Aus diesem Grund ist die  $\sin^2\psi$ -Methode streng nur für polykristalline Materialien anwendbar [Spi<sup>09</sup>], in denen sich beliebige Reflexscharen unter beliebigen Kippwinkeln messen lassen, während die Reduktion der Zahl der möglichen Meßpunkte in texturierten dünnen Schichten problematisch ist.

### 3.4.2 Spannungsmessung mit der Biegebalkenmethode

Alternativ zu Gitterparameter-Messungen kann der Spannungszustand einer dünnen Schicht aus der elastischen Verbiegung des Substrates bestimmt werden. Aus der Bedingung im Schicht-Substrat-System verschwindender Gesamtkräfte  $F = \int \sigma dA$  und Biegemomente  $M = \int \sigma \cdot z dA$ , mit der Querschnittsfläche  $A$  des Systems und dem Abstand  $z$  von der neutralen Faser, folgt für kleine Verbiegungen unter Nutzung des Hooke'schen Gesetzes und  $d_f \ll d_s$  die Stoney-Gleichung [Ohr<sup>92</sup>]

$$\sigma_{Stoney} = \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu_s) d_f} \cdot \frac{1}{R} \quad . \quad (3.21)$$

Die in-plane Spannung  $\sigma_{Stoney}$  der Schicht hängt damit neben dem Krümmungsradius  $R$  des Substrates, der Substratdicke  $d_s$  und der Schichtdicke  $d_f$  unter der Bedingung sehr kleiner Schichtdicken nur von den richtungsabhängigen elastischen Konstanten des Substrates  $\{E_s, \nu_s\}$  ab.

Bei der experimentellen Spannungsmessung mit der Biegebalkenmethode ist der dem spannungsfreien Zustand zugeordnete absolute Krümmungsradius des Substrates im allgemeinen nicht bekannt. Mit dieser Methode lassen sich deshalb im engeren Sinn nur Spannungsänderungen



gegenüber einem Referenzzustand messen, indem die Änderung des Krümmungsradius bestimmt wird,

$$\Delta\sigma_{Stoney} = \frac{E_S d_S^2}{6(1-\nu_S)d_f} \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right). \quad (3.22)$$

Gl. (3.21) gilt exakt nur für die isotrope Biegung einer runden Platte, während für andere Substratgeometrien und Halterungsbedingungen Korrekturfaktoren in Betracht zu ziehen sind. So zeigen Schwarzer et al. [Sch<sup>06b</sup>], daß bei der Verwendung freier, rechteckiger Substrate in Abhängigkeit von deren in-plane und out-of-plane Aspektverhältnissen Abweichungen in der Substratkrümmung von typischerweise +3 % bis maximal +5% auftreten. Die Halterung des Substrates an einem Ende führt aufgrund der Beeinflussung der Querbiegung zu Abweichungen, die für rechteckige Substrate mit Aspektverhältnissen  $< 1$  insgesamt bis zu  $-5\%$  betragen [Wat<sup>97</sup>]. Ngo et al. [Ngo<sup>06</sup>] geben Korrekturformeln für eine anisotrope Spannungsverteilung in der Schicht an.

Die in-plane Aspektverhältnisse  $B/L$  der Substrate mit Breite  $B$  lagen in dieser Arbeit bei allen Messungen im Intervall  $[0.25, 0.50]$ . Zur Spannungsmessung wurden dabei zwei prinzipiell verschiedene Meßaufbauten verwandt. Während der Herstellung dünner Schichten und ihrer  $H_2$ -Beladung aus der Gasphase wurden Zweistrahl-Laserzeiger-Apparaturen der Firma Sigma-Physik (Abb. 3.5a) genutzt. Während der elektrochemischen Wasserstoffbeladung wurde die Substratkrümmung hingegen induktiv gemessen (Abb. 3.5b).

In den Zweistrahl-Laserzeiger-Apparaturen wird ein von einer Laserdiode emittierter Laserstrahl mit Hilfe einer Kristalloptik aufgespalten. Die beiden Laserstrahlen mit dem Abstand  $\Delta d$  treffen auf ein rechteckiges, an einem Ende gehaltenes Substrat und werden von dort auf einen PSD-Chip (Zeilenkamera) reflektiert, wo ihr aufgrund der Substratkrümmung von  $\Delta d$  abweichender Abstand  $\Delta x_0$  mit einer Ortsauflösung von  $1 \mu m$  gemessen wird. Ändert sich der Spannungszustand der Schicht während der Messung, so ändert sich mit der Krümmung des Substrates insbesondere der Abstand der Laserstrahlen auf dem Detektorchip,  $\Delta x_0 \rightarrow \Delta x_i$ . Mit dem Abstand  $L$  von Substrat und Detektor folgt wegen  $L \gg \{\Delta d, \Delta x_i\}$  schließlich [Kra<sup>10</sup>]

$$\left( \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_0} \right) = \frac{1}{2L} \cdot \frac{\Delta x_i - \Delta x_0}{\Delta d}. \quad (3.23)$$

Bei der induktiven Spannungsmessung im Elektrolyt wird die elektromagnetische Wechselwirkung eines Sensor-Schwingkreises und eines Palladium-Plättchens gemessen, das an der Unterseite eines rechteckigen Substrates befestigt ist. Durch Energieverluste an Wirbelströme im Palladium-Plättchen im Abstand  $z$  vom Schwingkreis wird dessen Induktivität reduziert. Das Ausgangssignal der Messung ist proportional zur Kondensatorspannung  $U = U(z)$  im Schwingkreis, die vor der (mechanischen) Spannungsmessung mit Hilfe einer Mikrometerschraube im Elektrolyt geeicht werden muß.

Ändert sich während der elektrochemischen Beladung der mechanische Spannungszustand der Schicht auf der Oberseite des Substrates, so kann die zugehörige Änderung der Substratkrümmung über die Änderung der elektrischen Spannung  $U_0(z_0) \rightarrow U_i(z_i)$  ermittelt werden. Mit der bekannten Länge  $L$  des Substrates folgt mit  $L \gg z_i - z_0$  [Nik<sup>08</sup>]

$$\left( \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_0} \right) = \frac{2}{L^2} \cdot (z_i - z_0) \quad (3.24)$$

Die genutzten Laser-Apparaturen wiesen die folgenden technischen Spezifikationen auf: Bei der für die Spannungsmessung bei Gasbeladung genutzten Apparatur betrug der Abstand zwischen Schicht und Detektor  $L = 0.373(2) m$ , und der Abstand der Laserspots auf dem Substrat betrug  $\Delta d = 5.70(5) mm$ . Bei der zur in-situ Spannungsmessung während der Schichtherstellung genutzten Apparatur betragen  $L = 0.510(2) m$  und  $\Delta d = 2.50(5) mm$ . Die elastischen Konstanten der

## Methoden

verwendeten Saphir-Substrate sind  $E_S = 418 \text{ GPa}$  und  $\nu_S = 0.226$  [Tho<sup>95</sup>]. Die elastischen Konstanten von Silizium wurden mit  $E_S = 130 \text{ GPa}$  und  $\nu_S = 0.279$  angenommen. Diese Werte entsprechen dem mittleren Bulk-Modul der im Prinzip elastisch anisotropen Si (100)-Substrate [Jan<sup>07</sup>].

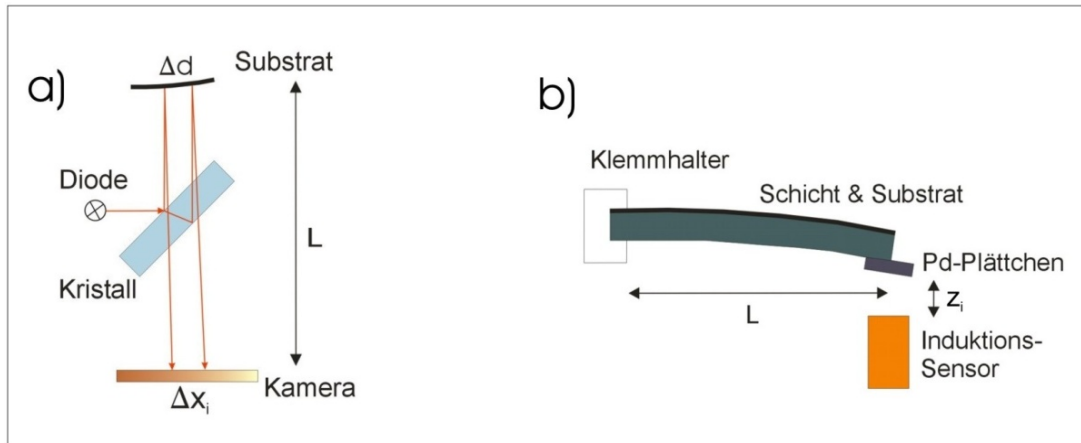


Abb. 3.5: Meßaufbauten zur Bestimmung der Substratkrümmung. a) Zweistrahl-Laserzeiger-Apparatur mit Laserdiode, Kristalloptik und Zeilenkamera, b) Apparatur mit induktivem Sensor zur Spannungsmessung im Elektrolyt.

### 3.5 Messung des elektrischen Widerstandes

Der elektrische Widerstand der dünnen Palladiumschichten und seine Änderung bei Wasserstoff-Beladung wurden im Rahmen dieser Arbeit durch Vierpunkt-Messungen mit Hilfe eines Keithley 2000-Multimeters bestimmt. Für die Widerstandsmessung bei Gasbeladung wurde der in Ref. [Wag<sup>05</sup>] vorgestellte Meßkopf aus Stenan mit vier Meßspitzen verwandt, die die Ecken der quadratischen Schichten kontaktierten. Der Widerstand wurde in dieser Anordnung über Kreuz gemessen, um mögliche Anisotropien der Schichtdicke auszugleichen. Zur Widerstandsmessung bei elektrochemischer Beladung wurde die Geometrie der Schichten modifiziert, wie es in Abb. 3.6a) dargestellt ist. An den Ecken der rechteckigen Schichten mit Länge  $L = 11 \text{ mm}$  und Breite  $B = 10 \text{ mm}$  wurden während der Schichtherstellung durch eine Maske  $D = 1 \text{ mm}$  breite, längliche Kontaktstreifen gesputtert, auf die mit Hilfe von Leitsilber dünne Nickeldrähte geklebt werden konnten. Anschließend wurden die Kontaktstellen wie bei den H-Beladedrähten (Kap. 3.1) mit Zweikomponentenkleber abgedeckt, um einen Kontakt mit dem Elektrolyt zu vermeiden.

Vor der Wasserstoffbeladung wurde für Serien von Schichten der spezifische Widerstand mit Hilfe der van-der-Pauw-Methode [Pau<sup>58</sup>] gemessen, vgl. Abb. 3.6b). Dazu wurde die selbe Schichtgeometrie verwandt wie bei den elektrochemisch beladenen Schichten. Die Nutzung von Kontaktstreifen an den Ecken der Schichten hat den Vorteil, daß bei der Messung exakt der Rand des zusammenhängenden, inneren, rechteckigen Schichtbereiches kontaktiert werden kann, um so Geometrie-abhängige Meßfehler zu minimieren. Bei der genutzten Probengeometrie ist der geometrische Meßfehler des spezifischen Widerstandes  $\Delta\rho/\rho < -8.5 D^4/(B - D)^4$  [Koo<sup>89</sup>]. Er liegt in der Größenordnung von  $-0.2 \%$  und kann damit gegenüber den Unsicherheiten der Bestimmung der Schichtdicke vernachlässigt werden.

Bei der van-der-Pauw-Methode wird zyklisch an benachbarten Ecken  $(i, j = A, B, C, D)$  der Schicht der Strom  $I_{ij}$  angelegt und an den verbleibenden Ecken  $(k, l)$  der resultierende Spannungsabfall  $U_{kl}$

gemessen. Mit bekannter Schichtdicke  $d$  folgt der spezifische Schichtwiderstand durch graphische Lösung von [Pau<sup>58</sup>]

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot \frac{R_{CD/AB} + R_{DC/BA} + R_{AB/CD} + R_{BA/DC}}{4}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot \frac{R_{DA/BC} + R_{AD/CB} + R_{BC/DA} + R_{CB/AD}}{4}\right) = 1 \quad (3.25)$$

Die Inversion der Meßrichtungen korrigiert dabei mögliche thermische Spannungs-Offsets.

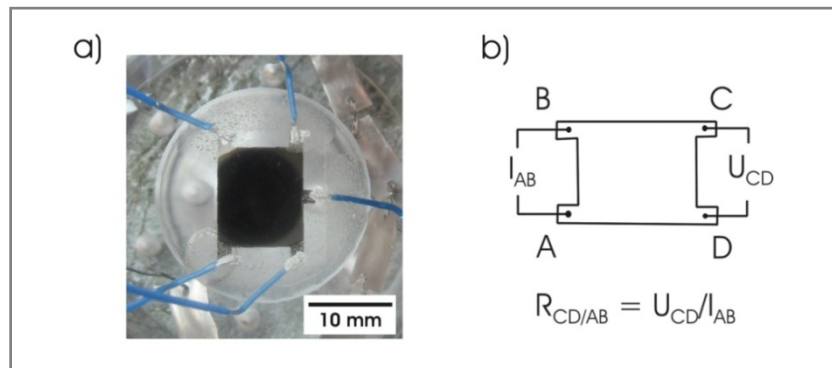


Abb. 3.6: a) Dünne Palladium-Schicht auf Saphirsubstrat und Plexiglas-Substrathalter im Elektrolyt. An den Ecken der Schicht und an der rechten Kante wurden auf dünne Kontaktstreifen Nickel-Drähte geklebt. Die Klebestellen wurden zur Vermeidung des Kontaktes mit dem Elektrolyt mit Zweikomponenten-Kleber abgedeckt. An den Eck-Kontakten wird der Widerstand gemessen, während der Seitenkontakt zur H-Beladung der Schicht dient. b) Prinzip der Messung des Flächenwiderstandes  $R_{CD/AB}$ , aus dem mit der van-der-Pauw-Methode der spezifische Schichtwiderstand berechnet wird.

### 3.6 Messung der akustischen Emission: Versetzungsbildung und Buckling

In Zusammenarbeit mit Dr. Patrik Dobron und Prof. Dr. Jakub Cizek wurden am Institut für Tieftemperaturphysik der Universität Prag Messungen der akustischen Emission (AE) dünner PdH-Schichten bei der elektrochemischen und, in Göttingen, bei der Gasbeladung durchgeführt.

Mittels AE-Messung ist es möglich, die mit der plastischen Deformation von Materialien infolge der Bildung von Versetzungen, Korngrenzgleiten oder Faltenbildung einhergehenden Oberflächenwellen zu messen. Die in der Literatur zumeist auf massive Systeme angewandte Technik der AE-Messung wird in Ref. [Mil<sup>87</sup>] beschrieben.

Wie in Abb. 3.7 schematisch dargestellt, wurde für in-situ AE-Messungen bei der elektrochemischen Beladung ein Piezosensor (MST8S, Frequenzbereich 100 – 600 kHz) durch ein Loch in der Probenhalterung auf die Rückseite der Substrate gedrückt, während die dünnen Pd-Schichten auf der Vorderseite der in die Halterung geklebten Substrate in den Elektrolyt eintauchten. Bei der Gasbeladung wurde ein vergleichbarer Aufbau genutzt.

Der Sensor wurde mittels eines DAKEL-XEDO-3-AE-Systems computergesteuert ausgelesen. Um von zufälligen Erschütterungen in der Umgebung des Probenraums unabhängig zu sein, wurde der Schwellwert für die Erkennung von AE-Ereignissen auf 480 mV eingestellt. Dies entspricht 20 % des maximalen Sensorsignals.

Die Zeit- und Energie-aufgelöst gemessenen AE-Signale wurden im Anschluß an eine Messung qualitativ mit dem schrittweise veränderten H-Konzentrationsverlauf der untersuchten Schicht korreliert, so daß kritische H-Konzentrationen bestimmt werden konnten, bei denen in der Schicht plastische Deformation stattfand. Dabei wurde lediglich die Gesamtenergie der AE-Ereignisse

ausgewertet, während der Zeitverlauf der Einzelereignisse, der im Prinzip weitere Rückschlüsse auf die Art der plastischen Deformation zuläßt, nicht berücksichtigt wurde.

Gleichzeitig mit der Messung der akustischen Emission wurden der elektrische Widerstand der Schichten und deren chemisches Potential gemessen.

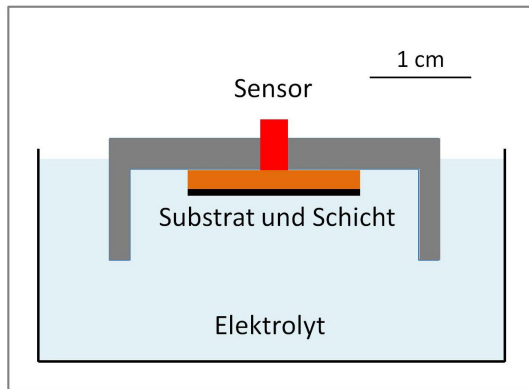


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau für AE-Messungen. Ein Substrat mit dünner Pd-Schicht wurde rückseitig in einen Probenhalter mit Loch geklebt, der die Schicht in einen Elektrolyt tauchte.

Durch das Loch im Probenhalter wurde der Sensor auf die Rückseite des Substrates gedrückt.

### 3.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie lassen sich zweidimensionale Projektionen der Oberfläche von Materialien gewinnen [Ard<sup>38</sup>]. Dabei werden aus der zu untersuchenden Probe durch den Beschuß mit Primärelektronen freigesetzte Sekundärelektronen detektiert. Die Primärelektronen werden in einer Elektronenkanone erzeugt, in der von einer Wolfram-Kathode emittierte Elektronen auf eine ringförmig um die Strahlachse liegende Anode beschleunigt werden [Wag<sup>05</sup>]. Der mittels magnetischer Linsen fokussierte Primärelektronenstrahl wird zeilenweise über die Probe geführt, wo aus den oberen Lagen der Probenatome durch inelastische Streuung niederenergetische Sekundärelektronen emittiert werden. Diese werden durch Anlegen einer elektrischen Spannung zum Detektor geführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Leo Supra 35 REM genutzt, dessen Beschleunigungsspannung bis zu 15 kV beträgt. Der Arbeitsabstand zur Probe betrug etwa 3 – 5 mm, das laterale Auflösungsvermögen liegt in der Größenordnung weniger nm.

Die Elementzusammensetzung der Pd-Schichten wurde mittels EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) untersucht. Dies diente der Messung der Verunreinigung der Schichten mit Eisen, vgl. Kap. 3.1. EDX detektiert die beim Rückfall von Elektronen höherer Atomschalen in tiefer liegende Zustände, aus denen zuvor Elektronen emittiert wurden, abgestrahlte charakteristische Röntgenstrahlung.

### 3.8 Rastertunnelmikroskopie

Dreidimensionale Abbilder von Pd-Schichten und die Änderung von deren Oberflächentopographie bei Wasserstoff-Beladung aus der Gasphase wurden in dieser Arbeit mittels STM (Scanning Tunneling Microscopy) untersucht [Bin<sup>82</sup>]. Dabei wird die Spitze eines bis zum Bruch gezogenen Platin-Iridium-Drahtes in einem STM der Firma Omicron mittels Piezo-Steuerung so dicht an die Schichtoberfläche geführt, daß unter der Wirkung einer Bias-Spannung  $U_{gap}$  ein Tunnelstrom fließt. Der Arbeitsabstand zwischen Schicht und STM-Spitze liegt in der Größenordnung von weniger als 1 nm.

Aufgrund des geringen Arbeitsabstands und einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes ist im Prinzip die Messung der Oberflächentopographie der untersuchten Schicht mit atomarer Auflösung möglich. Da das in dieser Arbeit genutzte STM jedoch in einer UHV-Anlage mit

stetig arbeitenden Turbopumpen stationiert ist, ist das Auflösungsvermögen des STM trotz seiner Lagerung mit Wirbelstrombremsen reduziert.

In dieser Arbeit wurde das STM im Constant-Current-Mode betrieben. Dabei wird die Schichtoberfläche in lateraler Richtung abgerastert, und der Arbeitsabstand wird stetig so justiert, daß der fließende Tunnelstrom konstant bleibt. Der Tunnelstrom lag in der Größenordnung von  $I_{gap} = 1 \text{ nA}$ .

Von besonderem Interesse war die Änderung der Oberflächentopographie der untersuchten Pd-Schichten bei H-Beladung. Dabei wird genutzt, daß infolge der durch den Poisson-Effekt vermittelten vertikalen Zusatzdehnung einer dünnen PdH-Schicht bei der Hydridbildung eine besonders große Änderung der Probenhöhe resultiert, die zur Detektion der Hydridausscheidungen dienen kann.

Bei einem typischen Konzentrationshub von  $\Delta c_H = 0.5 \text{ H/Pd}$  in dünnen Palladium-Wasserstoff-Schichten [Wag<sup>11b</sup>] folgt mit Gl. (2.41), daß sich das Hydrid in einer dünnen Schicht der Ausgangsdicke  $d_0$  im Idealfall einachsiger elastischer Dehnung um

$$\Delta d = 0.063 \cdot d_0 \quad (3.26)$$

über die umgebende  $\alpha$ -Phase erhebt.

Diese Situation ist schematisch in Abb. 3.8 dargestellt. In der Darstellung wird die in den Arbeiten von Nörthemann et al. [Nör<sup>08</sup>] gewonnene Erkenntnis berücksichtigt, daß sich Hydridausscheidungen vom Substrat durch die gesamte Schicht erstrecken.

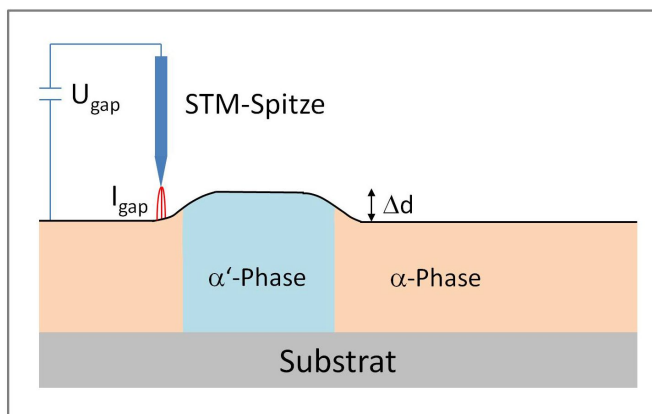


Abb. 3.8: Schematische Darstellung von STM an einer dünnen PdH-Schicht.

Bei der Hydridbildung resultiert ein Oberflächenhub  $\Delta d$  zwischen Hydrid-Phase und umgebender  $\alpha$ -Matrix, der durch den Poisson-Effekt verstärkt ist.

Der Oberflächenhub ermöglicht die Detektion der Hydridausscheidungen mittels STM.

### 3.9 Protonenstrahl-Analytik

In Kooperation mit Dipl. Phys. Marcus Moser, Dr. Patrick Reichart, Prof. Dr. Günther Dollinger und Mitarbeitern vom Institut für angewandte Physik und Meßtechnik der Universität der Bundeswehr München wurden Proton-Proton-Streuexperimente am Münchner Tandem-Beschleuniger „SNAKE“ (Supraleitendes Nanoskop für angewandte kernphysikalische Experimente) im Maier-Leibnitz-Laboratorium in Garching durchgeführt. Proton-Proton-Streuung am SNAKE erlaubt die dreidimensionale Kartierung von Wasserstoff in Materialien mit einer lateralen Auflösung von  $1 \mu\text{m}$  und einer Tiefenauflösung von  $5 - 8 \mu\text{m}$  [Rei<sup>04a</sup>, Rei<sup>04b</sup>, Rei<sup>02</sup>]. In dieser Arbeit wurden laterale H-Profile für partiell vom Substrat abgelöste Schichten gemessen.

Am SNAKE werden zunächst negativ geladene, Plasma-induzierte  $H^-$ -Ionen mit bis zu  $10 \text{ MeV}$  beschleunigt. Die beschleunigten Ionen durchqueren  $10 \text{ nm}$  dicke Kohlenstoff-Folien (Stripper), an denen sie ihre Elektronen abgeben. Die so erzeugten Protonen ( $H^+$ ) werden in einem zweiten Schritt nochmals mit  $10 \text{ MeV}$  beschleunigt (Tandem-Beschleuniger). Der Protonenstrahl wird mit He-

## Methoden

gekühlten, supraleitenden Linsen auf eine Strahlbreite vom  $0.3 \mu\text{m}$  fokussiert. Über die Linsen ist eine laterale Auslenkung des Protonenstrahls mit einer Genauigkeit von  $1 \mu\text{m}$  möglich, so daß im Strahlengang befindliche Proben abgerastert werden können.

Das Meßprinzip der Proton-Proton-Streuung und die Eichung des Detektor-Signals zeigt Abb. 3.9. Details der Messungen werden in Ref. [Wag<sup>13b</sup>] dargestellt.

Bis zu  $800 \text{ nm}$  dicke NbH-Schichten auf  $65 \mu\text{m}$  dicken Si-Substraten, die von dem  $20 \text{ MeV}$ -Protonenstrahl durchstrahlt werden können, wurden wie in Abb. 3.9a) veranschaulicht im Vakuum in den Strahlengang gebracht. Trifft ein Proton auf ein im Nb gelöstes H-Atom, so wird dessen Atomkern (Proton) beschleunigt. Die Protonen führen einen zweidimensionalen elastischen Stoß aus, so daß sich aufgrund ihrer Massengleichheit zeigen läßt, daß sie unter einem Winkel von  $90^\circ$  auseinander fliegen. Beide Protonen werden hinter der Probe in einer Koinzidenz-Anordnung durch zwei Si-Detektoren Orts-, Energie- und Zeit-aufgelöst detektiert. Die gemessene Gesamtenergie der Protonen kann anhand des bekannten [Mos<sup>11</sup>] Energieverlusts hochenergetischer Protonen auf ihrem Weg durch Materie in eine Tiefenskala des Ortes, an dem der elastische Stoß in der Probe stattfand, konvertiert werden.

Die in den gezählten Streuereignissen kodierte H-Konzentration der Probe kann durch Messung der gesamten Strahlintensität mittels eines Faraday-Käfigs hinter der Probe und mit Hilfe von Polymerfolien bekannter H-Konzentration geeicht werden. Die Folien wurden dazu in einem Blindexperiment mit unbeladener Nb-Schicht vor und hinter der Probe positioniert. Es läßt sich zeigen, daß die Konzentrationsauflösung im sub-ppm-Bereich liegt [Mos<sup>11</sup>].

Aus der Eich-Anordnung läßt sich ebenfalls die Tiefenauflösung des Experiments von  $5 - 8 \mu\text{m}$  bestimmen. Diese ist für die vor der Probe positionierte Polymerfolie etwas geringer als für die nachgeordnete Folie, da die in der ersten Folie gestreuten Protonen eine höhere Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung besitzen. Die Tiefenauflösung veranschaulicht Abb. 3.9b). Die erreichte Tiefenauflösung genügt bei den hier untersuchten dünnen Schichten damit nicht, um Tiefenprofile des Wasserstoffs zu erstellen.

Die natürliche H-Belegung von ungereinigten Oberflächen beträgt etwa  $10^{15} \text{ H/cm}^2$  [Wag<sup>13b</sup>]. Die H-Konzentration in einer Schicht sollte deshalb signifikant oberhalb dieser Belegungsdichte liegen. Für  $c_H = 0.11 \text{ H/Nb}$  beträgt die Flächendichte bei einer Schichtdicke von  $800 \text{ nm}$  etwa  $4.9 \cdot 10^{17} \text{ H/cm}^2$ . Die H-Dichte der Eichfolien beträgt  $3 \cdot 10^{18} \text{ H/cm}^2$ .

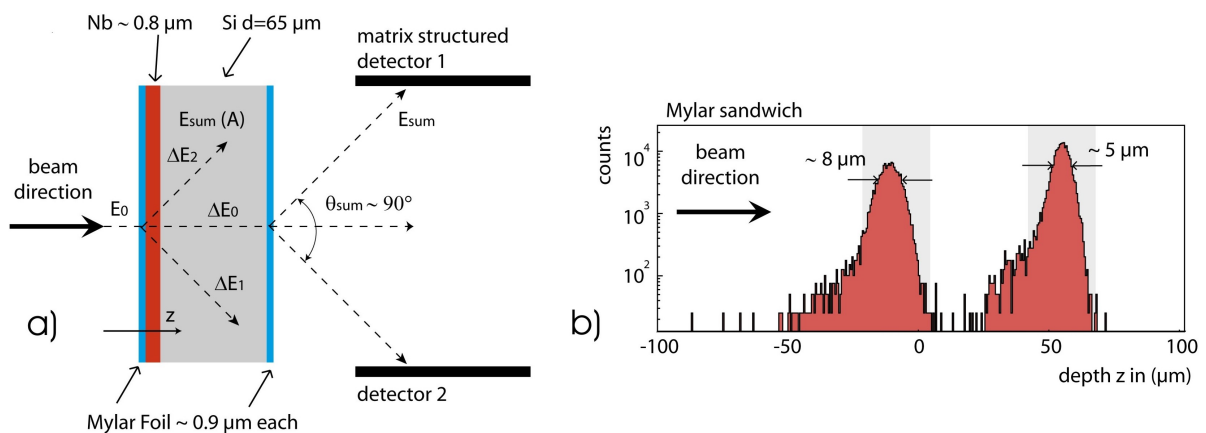


Abb. 3.9: Meßprinzip (a) und Eichung der Tiefenauflösung (b) der Proton-Proton-Streuexperimente am SNAKE im Maier-Leibnitz-Laboratorium in Garching, verändert nach [Wag<sup>13b</sup>]. Erläuterungen im Text.

## 4. Charakterisierung der hergestellten Palladium-Schichten

In diesem Kapitel wird der Ausgangszustand der untersuchten Palladium-Schichten hinsichtlich der Mikrostruktur, mechanischer Spannungen und des elektrischen Widerstandes charakterisiert. Im anschließenden Kapitel 5 werden die Veränderungen der Schichten bei Wasserstoff-Beladung beschrieben und thermodynamische Kenngrößen abgeleitet. Wesentliche Teile der Ergebnisse wurden in 6 Publikationen [Wag<sup>08b</sup>, Wag<sup>10</sup>, Wag<sup>11a</sup>, Wag<sup>11b</sup>, Wag<sup>13a</sup>, Wag<sup>13b</sup>] veröffentlicht. Einige spezielle Fragestellungen wurden in verschiedene Bachelor-, Master- und Diplomarbeiten ausgegliedert [Sch<sup>09</sup>, Pol<sup>11</sup>, Bec<sup>11</sup>, Ham<sup>11</sup>, Wil<sup>13</sup>, Wan<sup>13</sup>, Kür<sup>14</sup>], die im Rahmen dieser Arbeit mitbetreut wurden.

### 4.1 Experimentelle Ergebnisse der Pd-Schichtcharakterisierung

Zur Realisierung unterschiedlicher Mikrostrukturen, Streßzustände und Substrathaftungen wurden dünne Palladium-Schichten im Dickenbereich zwischen 5 und 2000 nm auf unterschiedlichen Substraten hergestellt. Die Depositionstemperaturen wurden zwischen 300 K eingestellt 873 K, so daß die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Schicht und Substrat und deren unterschiedliche Gitterpassung genutzt werden konnten.

Als Substrate dienten polierte Silizium (100)-Oberflächen mit ihrer natürlichen amorphen Oxidschicht, polierter  $\alpha$ -Saphir (0001) und polierter  $\alpha$ -Saphir (0001), der mit einer 1 nm dünnen Vanadium-Oberflächenschicht beschichtet war. Die Substrate maßen 0.5 – 2.1 cm<sup>2</sup> und waren 0.1 – 0.5 mm dick.

Zur Realisierung großer epitaktischer Domänen wurden die Pd-Schichten bei 673 K hergestellt. Zuvor wurden die Schichtmorphologien in einem Temperaturbereich bis 873 K untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Schichtmorphologien mit wachsender Temperatur offener wurden (Mäandermorphologie, vgl. Kap. 4.1.1.2 und 4.1.1.3). Um möglichst glatte Schichten mit großen Domänen zu erhalten, wurde in Abwägung der Tendenzen der Bildung von Mäandern und des Domänenwachstums schließlich eine Temperatur von 673 K gewählt. Nanokristalline Palladium-Schichten auf Silizium wurden ausschließlich bei 300 K gesputtert<sup>36</sup>. Bei dieser Temperatur wird die Silizid-Bildung an der Schicht/Substrat-Grenzfläche vermieden.

Alle Substrate wurden im Lieferzustand genutzt und vor der Schichtherstellung nicht gesondert gereinigt, da Standardprozeduren wie die Reinigung in Lösungsmitteln im Ultraschallbad nach unserer Erfahrung Kontaminationen auf den Substratoberflächen zurücklassen, die die Adhäsion der Schichten reduzieren.

Die Einbringung einer Vanadium-Zwischenschicht auf Saphir diene der Erhöhung der Adhäsion zwischen Schicht und Substrat und der Erzwingung eines epitaktischen Wachstums der Pd-Schichten. Als leichter Oxidbildner bildet Vanadium mit den Sauerstoff-Atomen der Saphir-Oberfläche zunächst ionische Bindungen aus (vgl. das Niob-Saphir-System in [Gut<sup>97</sup>]), so daß über die korrespondierende metallische Bindung zwischen Vanadium und Palladium eine starke Haftung der Palladium-Schichten resultiert.

---

<sup>36</sup> Palladium bildet mit der Silizium-Oberfläche bereits bei 300 K bei der Schichtherstellung eine wenige Nanometer dicke Pd<sub>2</sub>Si Grenzflächenphase aus [Oka<sup>80</sup>]. Nach Untersuchungen von Laudahn und Pundt et al. (unveröffentlicht) wächst diese in der Zeit und mit der Temperatur kontinuierlich an.

Die untersuchten Palladium-Schichten wiesen aufgrund der technischen Gegebenheiten der Sputteranlage geringe Eisengehalte von  $0 - 5 \text{ at}\%_{Fe}$  auf, vgl. Kap. 3.1. Die exakten Eisengehalte sind bei jeder Probe angegeben und bei der Interpretation der erzielten Meßergebnisse zu berücksichtigen. Sie wurden für jede Probencharge durch EDX bestimmt.

#### 4.1.1 Bestimmung der Mikrostruktur

In diesem Kapitel wird die Mikrostruktur der in dieser Arbeit hergestellten Pd-Schichten charakterisiert. Röntgenmessungen in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta/2\theta$ ), Rockingkurven und Texturmessungen dienen der Bestimmung der Gitterparameter, der Kornstruktur und der Textur der Schichten. Die Ergebnisse werden mit REM-Untersuchungen korreliert.

##### 4.1.1.1 Palladium auf Silizium (100), 300 K

Abb. 4.1 zeigt exemplarisch Röntgendiffraktogramme im Bereich der (111)-Reflexe von 21 bis 1600 nm dicken Palladium-Schichten. Die Diffraktometerwinkel wurden nach Gl. (3.5) in Streuvektoren umgerechnet. Die Eisengehalte der Palladium-Schichten lagen bei  $1 - 2 \text{ at}\%_{Fe}$ . Zum Vergleich wurde gestrichelt die Referenz-Reflexposition von massivem PdFe(1.8 at%) [Bie<sup>78</sup>] eingetragen<sup>37</sup>. Die Röntgendiffraktogramme zeigen breite, gegenüber dem Referenz-Reflex zu kleineren Streuvektoren verschobene Intensitätsverteilungen. Die zugehörigen out-of-plane Gitterparameter der Schichten sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Sie sind bis zu  $\Delta a/a_{\infty}^{1.8} = +0.50\%$  größer als der Standardwert  $a_{\infty}^{1.8} = 0.38907 \text{ nm}$  [Bie<sup>78</sup>] und zeigen damit mit wachsender Schichtdicke graduell geringfügig abnehmende in-plane Kompressionsspannungen der Schichten an, vgl. Kap. 4.1.2 und die Diskussion in Kap. 4.2.1. Die mit der Scherrer-Formel Gl. (3.14) aus den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe bestimmten out-of-plane Korngrößen liegen für alle untersuchten Schichten unterhalb 23 nm (Tab. 4.1) und weisen die Schichten somit als nanokristallin aus. Dabei ist zu beachten, daß die angegebenen Korngrößen nach den Erläuterungen zur Scherrer-Formel lediglich die untere Grenze der tatsächlichen Korngrößen der Schichten angeben.

Qualitativ wird die nanokristalline Struktur der Schichten durch die in Abb. 4.1 gezeigte, sehr breite Rocking-Kurve einer 200 nm dicken Pd-Schicht bestätigt. Diese belegt, daß die Schicht aus kleinen, leicht gegeneinander verkippten Körnern besteht (Mosaizität, [Kle<sup>98</sup>]).

Betrachtet man die Form der Röntgenpeaks in Abb. 4.1 im Detail, so fällt auf, daß sie nicht symmetrisch sind, sondern an der rechten Flanke eine geringfügig erhöhte Intensität besitzen. Dies deutet darauf hin, daß die mechanischen Spannungen in den Schichten lateral nicht isotrop verteilt sind, so daß einzelne Körner unterschiedliche out-of-plane Dehnung erfahren. Die in-plane Spannungsverteilung der Schichten wird in Kap. 4.1.2 weiter untersucht.

Präzisere Informationen über die Korngröße lassen sich durch bildgebende Verfahren wie REM und TEM gewinnen. So zeigt Abb. 4.2 ein REM-Bild einer 200 nm dicken Palladium-Schicht, aus dem sich laterale Korngrößen von etwa 30 nm ergeben. Gemeinsam mit J. Cizek et al. [Ciz<sup>13</sup>] wurde vergleichend die Struktur nanokristalliner, bei 300 K auf Saphir gesputterter Palladium-Schichten untersucht. Messungen mit dem TEM belegen für eine 1000 nm dicke Schicht eine laterale Korngrößen von 50 nm, und sie zeigen gleichzeitig, daß die Körner eine kolumnare Gestalt besitzen, deren Längsachse ungefähr der halben Schichtdicke entspricht.

Aufgrund der ähnlichen gefunden Korngrößen von nanokristallinem Palladium auf Silizium und Saphir wird angenommen, daß auch die Kornstruktur der Schichten vergleichbar ist.

---

<sup>37</sup> Untersuchungen massiver Pd-Fe-Legierungen in Ref. [Bie<sup>78</sup>] ergaben folgende Gitterparameter  $a_{\infty}^x$ , mit  $x$  in [at%<sub>Fe</sub>]:  $a_{\infty}^0 = 3.8900 \text{ \AA}$ ,  $a_{\infty}^{1.0} = 3.8933 \text{ \AA}$ ,  $a_{\infty}^{1.8} = 3.8907 \text{ \AA}$ ,  $a_{\infty}^{2.8} = 3.8895 \text{ \AA}$ ,  $a_{\infty}^{3.7} = 3.8873 \text{ \AA}$ .



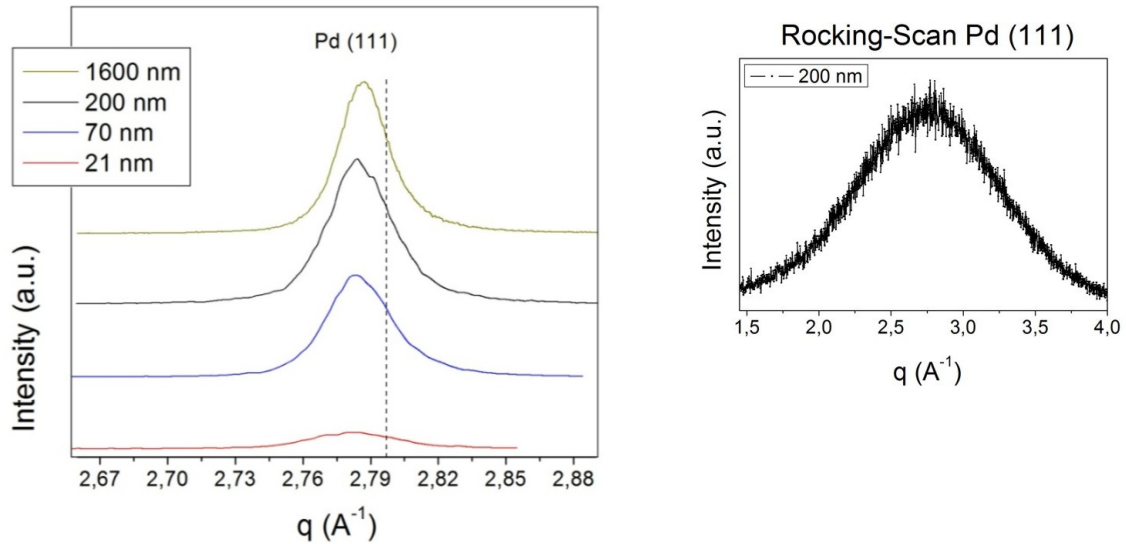


Abb. 4.1: Röntgendiffraktogramme 21  $nm$  bis 1600  $nm$  dicker Palladium-Schichten mit geringen Fe-Gehalten von  $1 - 2at\%_{Fe}$ , die bei 300  $K$  auf Silizium (100)-Substraten mit einer natürlichen Oxidhaut hergestellt wurden. Die Pd (111)-Reflexlagen sind gegenüber der gestrichelten Referenzposition von massivem PdFe(1.8  $at\%$ ) zu kleineren Streuvektoren verschoben und weisen damit auf eine in-plane Stauchung der Schichten hin. Die breite, oben rechts gezeigte Rocking-Kurve einer 200  $nm$  dicken Schicht belegt einen Mosaikbau der nanokristallinen Palladiumschichten.

Die kristallographische Orientierung der Schichten wurde durch Texturmessungen bestimmt. Exemplarisch zeigt Abb. 4.3 die (111)-Polfigur von 300  $nm$  Palladium auf Silizium. Neben einem breiten Intensitätsmaximum in Normalenrichtung der Schicht (vgl. die Rockingkurve in Abb. 4.1) tritt in der Polfigur unter einem Kippwinkel  $\psi \cong 70.5^\circ$  (Tetraederwinkel) ein ringförmiges Maximum hervor. Die Kristallite der Schicht wachsen folglich mit ihren (111)-Ebenen bevorzugt parallel zur Schichtoberfläche, während energetisch ungünstigere Orientierungen während des Schichtwachstums zurückgedrängt werden (vgl. Kap. 2.3.3). In lateralen Richtungen weisen die Körner hingegen eine statistische Orientierungsverteilung auf. Sie verleihen der Schicht damit eine (111)-Fasertextur.

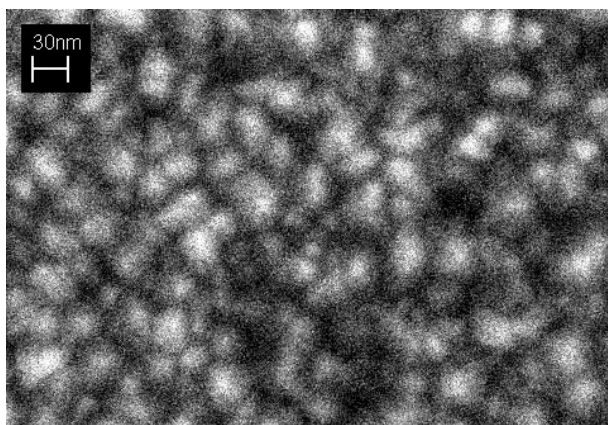


Abb. 4.2: REM-Aufnahme von 200  $nm$  nanokristallinem Palladium auf Silizium. Die laterale Korngröße liegt in der Größenordnung von 30  $nm$ . Messung mit frdl. Unterstützung durch M. Hahn.

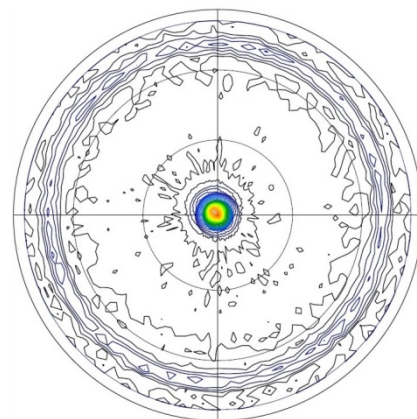


Abb. 4.3: (111)-Polfigur von 300  $nm$  Palladium auf Silizium. Das zentrale Intensitätsmaximum und die ringförmige Intensitätsverteilung bei  $\psi = 70.5^\circ$  belegen eine (111)-Fasertextur.

#### 4.1.1.2 Palladium auf Saphir (0001), 673 K

Abb. 4.4 zeigt Röntgendiffraktogramme 22 bis 2000 nm dicker Palladium-Schichten mit Eisengehalten von 1 – 2 at%<sub>Fe</sub>, die bei 673 K auf Saphir gesputtert wurden. Neben den Pd-(111)-Reflexen erkennt man den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0006)-Reflex, der im Prinzip als Referenz für die Pd-Reflexpositionen fungieren kann. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Beugungsbedingungen bei den Röntgenmessungen jeweils für die Palladium-Reflexe optimiert wurden. Die Substrat-Reflexe wurden deshalb nur in ihren Flanken erfaßt, so daß ihre Lage in den Diffraktogrammen nicht exakt identisch sein muß. Alle gezeigten Diffraktogramme wurden am Philipps-XPert gemessen; für den Substrat-Reflex, aber auch für die dickeren Pd-Schichten lösen sie die Cobalt- $K_{\alpha 1}$ - und - $K_{\alpha 2}$ -Reflexe auf.

Die gemessenen Palladium-Reflexe sind gegenüber der Referenzposition des massiven PdFe(1.8 at%) zu größeren Streuvektoren verschoben. Sie zeigen damit in-plane Zugspannungen der Schichten an. Die out-of-plane Gitterparameter (Tab. 4.1), die im Fall der Unterscheidbarkeit von  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  für den  $K_{\alpha 1}$ -Reflex und sonst für die gewichtete Wellenlänge von Cobalt- $K_{\alpha}$  berechnet wurden (vgl. Tab. 3.1), liegen um bis zu  $\Delta a/a_{\infty}^{1.8} = -0.39\%$  unter dem Standardwert. Die aus den Reflex-Breiten berechneten Domänengrößen erreichen bis zu 176 nm und liegen damit um eine Größenordnung über den Werten, die für bei 300 K auf Silizium gesputterte Schichten ermittelt wurden. Dieser Trend wird durch die sehr schmale Rockingkurve der 100 nm dicken Schicht in Abb. 4.4 bestätigt.

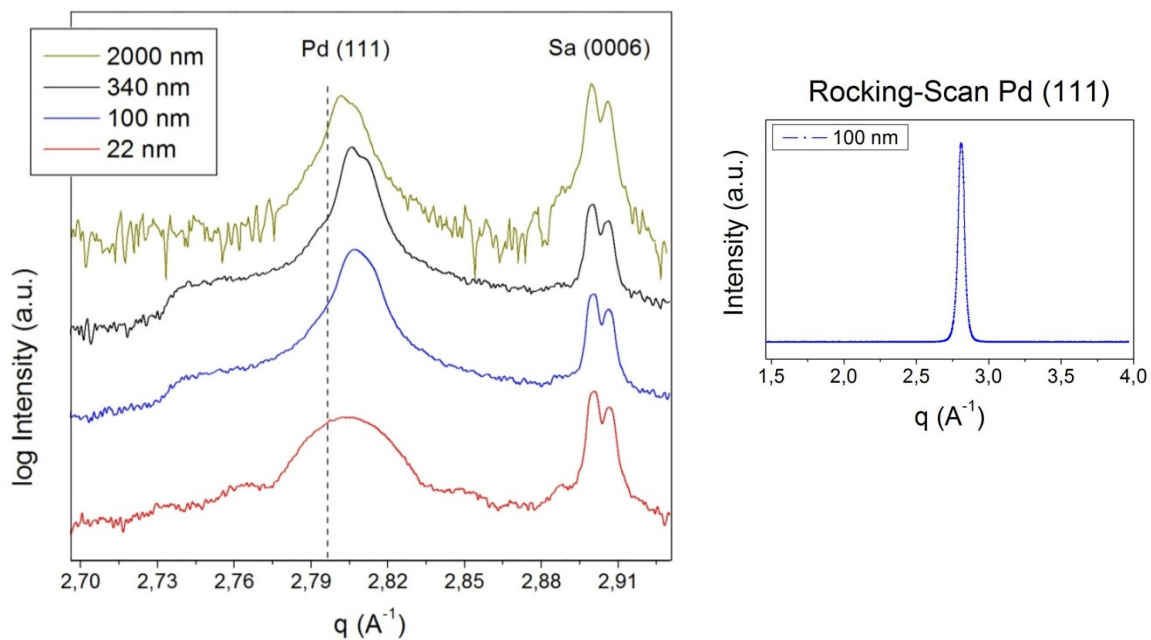


Abb. 4.4: Röntgendiffraktogramme 22 – 2000 nm dicker Palladium-Schichten mit 1 – 2 at%<sub>Fe</sub>, die bei 673 K auf Saphir (0001) hergestellt wurden. Die Pd (111)-Reflexe sind gegenüber der Referenzposition massiven Palladiums zu größeren Streuvektoren verschoben und zeigen damit in-plane Zugspannungen der Schichten an. Diese wachsen mit zunehmender Schichtdicke zunächst an, werden dann jedoch durch Versetzungsbildung und eine Texturänderung der Schichten abgebaut, vgl. Abb. 4.5. Die oben rechts gezeigte schmale Rocking-Kurve der 100 nm dicken Schicht belegt eine geringe Mosaizität. Diese nimmt infolge der Neubildung von Kornorientierungen mit wachsender Schichtdicke zu.

Die Zugspannungen resultieren qualitativ aus der Überlagerung der Gitterfehlpassung von Palladium und Saphir und deren unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, sowie zu deren Ausgleich erfolgender plastischer Deformation der Schichten. Details dieses Wechselspiels werden in

Kapitel 4.2.1.2 diskutiert. Bemerkenswert dabei ist, daß die Zugspannungen bis in den Bereich von  $300\text{ nm}$  Schichtdicke zu- und dann wieder abnehmen. In diesem Trend offenbaren sich spannungsabbauende mikrostrukturelle Veränderungen der Schichten, die sich anhand der (111)-Polfiguren in Abb. 4.5 eindrucksvoll durch Änderung der Texturen der Schichten nachvollziehen lassen.

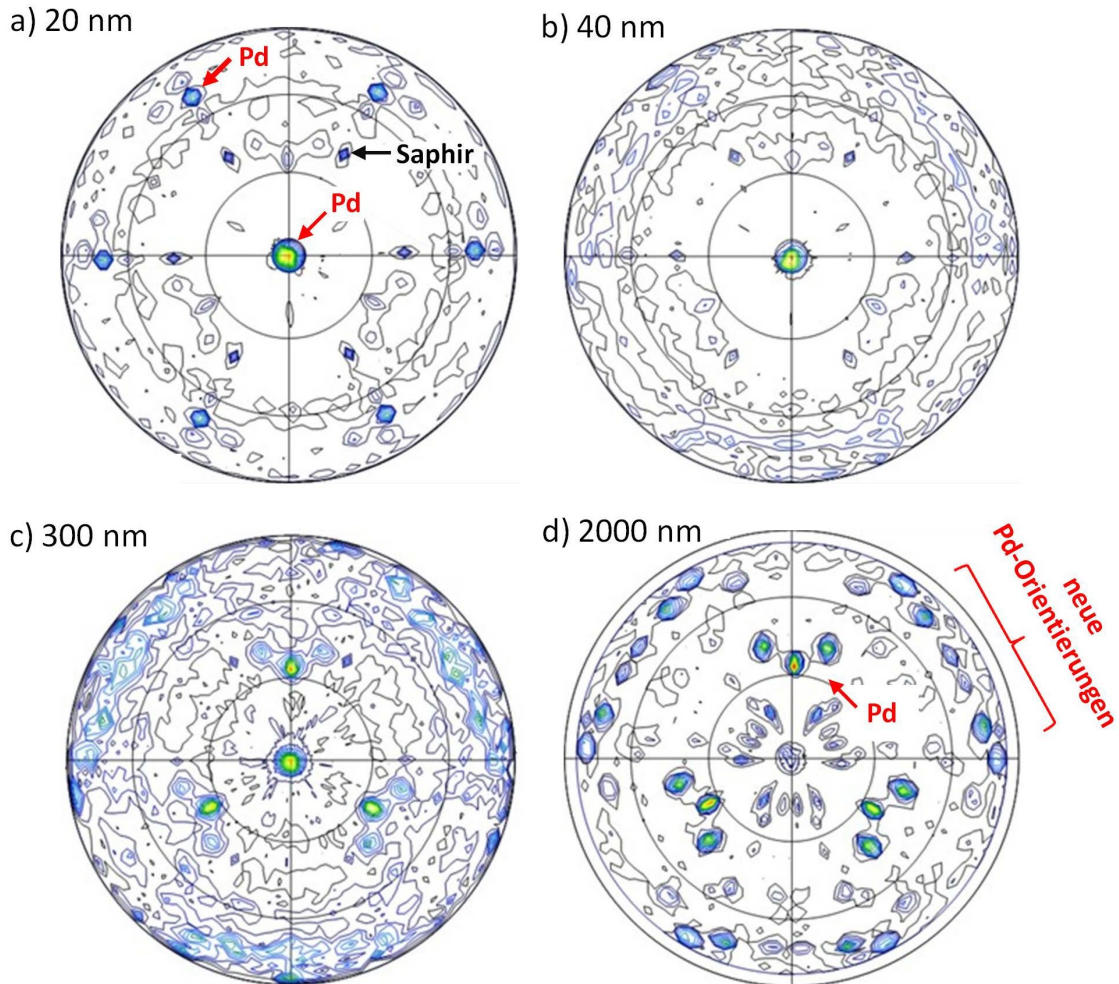


Abb. 4.5: (111)-Polfiguren bei  $673\text{ K}$  auf Saphir hergestellter Palladium-Schichten mit  $1 - 2\text{ at}\%_{\text{Fe}}$ . Während die  $20\text{ nm}$  dicke Schicht (a) weitgehend epitaktisch ist, ändert sich die Orientierungsverteilung der Körner mit zunehmender Schichtdicke. Die Ursache dafür ist im Abbau mechanischer Spannungen während der Abkühlung der Schichten zu suchen. Die Polfigur der  $2000\text{ nm}$  dicken Schicht (d) wird durch drei neue Orientierungsfamilien bestimmt, vgl. Abb. 4.6.

Die Polfigur von  $20\text{ nm}$  Palladium in Abb. 4.5a) wird neben einem zentralen Intensitätsmaximum durch 6 isolierte Reflexe unter einem Kippwinkel  $\psi = 70.5^\circ$  bestimmt, die untereinander Abstände von  $\phi = 60^\circ$  besitzen. Diese gehören zwei unterscheidbaren Domänenorientierungen an und belegen dominant epitaktisches Wachstum der Schicht mit (111)-Ebenen parallel zum Substrat. Details der Epitaxiebeziehung dieser Orientierungen zum Substrat werden in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

Neben den 7 Hauptmaxima treten in Abb. 4.5a) weitere deutliche Röntgenreflexe unter  $\psi = 41^\circ$  hervor, die dem Saphir-Substrat zuzuordnen sind, sowie eine Vielzahl schwächerer Reflexe, die als Keime zusätzlicher Palladium-Domänenorientierungen betrachtet werden können.

Aus der Abfolge der Intensitätsverteilungen in den Polfiguren in Abb. 4.5 ist ersichtlich, daß der Volumenanteil dieser neuen Orientierungen mit zunehmender Schichtdicke anwächst – in der 2000 nm dicken Palladium-Schicht in Abb. 4.5d) sind die ursprünglichen Hauptorientierungen weitgehend durch die neuen Orientierungen verdrängt worden. Diese Verdrängung ist deutlich an der Abschwächung des zentralen Reflexes erkennbar.

Die neuen Orientierungen lassen sich mindestens drei Orientierungsfamilien zuordnen, die jeweils 6 unterschiedliche in-plane Orientierungen umfassen. Beispielorientierungen sind in Abb. 4.6 in die Polfiguren eingezeichnet. Dabei fällt auf, daß es in den Familien a) und b) zu den innen liegenden Röntgenreflexen jeweils symmetrische Orientierungen gibt (schwarze Linien, voll und gestrichelt) – diese repräsentieren vermutlich Zwillingsbildungen in den Palladium-Körnern. Die Texturwicklung der Schichten wird vermutlich durch ihren geringen Eisengehalt beeinflusst, vgl. die Diskussion in Kap. 4.2.1.2.4.

Insgesamt läßt sich schlußfolgern, daß die in den Palladium-Schichten infolge ihres thermischen Misfits zum Substrat akkumulierte elastische Energie (siehe Kap. 4.2.1.2) durch die Bildung neuer Kornorientierungen mit niedereenergetischen  $\Sigma$ -Korngrenzen [Has<sup>96</sup>] reduziert wird. Diese formen eine thermodynamisch stabilere Schichtstruktur.

Die hohen Indizes  $[16\ 8\ \bar{1}]$ ,  $[18\ 7\ \bar{1}]$  und  $[23\ 23\ \bar{10}]$  der neuen Orientierungen (vgl. Abb. 4.6) lassen sich so interpretieren, daß sie zu niedriger indizierten kristallographischen Ebenen gemäß  $[2\ 1\ 0]$  bzw.  $[2\ 2\ \bar{1}]$  mit geringem Miscut von  $1^\circ - 6^\circ$  zum Substrat gehören.

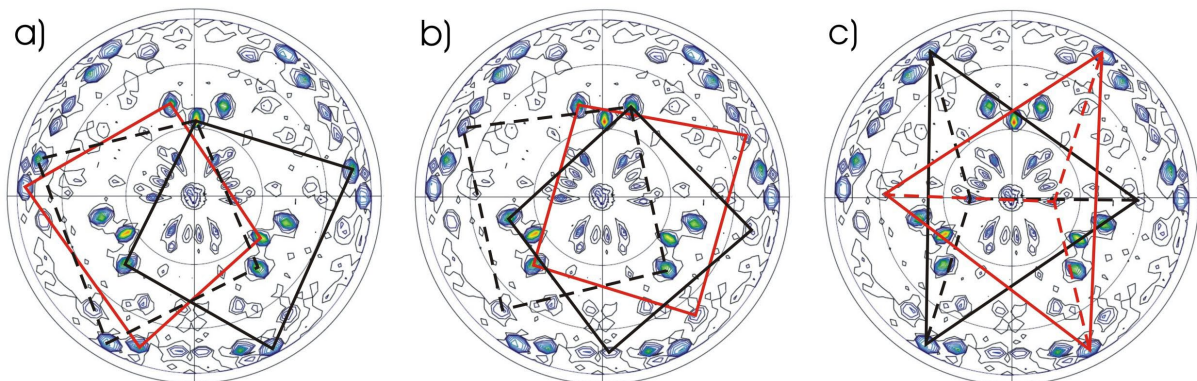


Abb. 4.6: Dominierende Domänenorientierungen in 2000 nm Palladium auf Saphir. Die Orientierungsfamilien umfassen jeweils 6 Orientierungen mit den gemeinsamen out-of-plane-Richtungen a)  $[16\ 8\ \bar{1}]$ , b)  $[18\ 7\ \bar{1}]$  und c)  $[23\ 23\ \bar{10}]$ . Letztere Orientierung liegt nah an der von Poulat et al. [Pou<sup>02</sup>] für Germanium auf (0001)-Saphir gefundenen  $[2\ 2\ \bar{1}]$ -Richtung. Die anderen Orientierungen liegen nah an  $[2\ 1\ 0]$ . Es ist daher zu vermuten, daß die angegebenen Orientierungen niedriger indizierten kristallographischen Ebenen mit geringem Miscut von  $1^\circ - 6^\circ$  zum Substrat entsprechen. Dabei lassen sich alle drei angegebenen Orientierungen klar voneinander trennen.

Die mikrostrukturellen Änderungen zeigen sich neben den Röntgenmessungen auch im REM. In Abb. 4.7 sind die Mikrostrukturen einer 34 nm und einer 500 nm dicken Palladium-Schicht dargestellt. Die 34 nm dünne Schicht besitzt eine kontinuierliche, aber nicht geschlossene Morphologie. Diese wird von vernetzten Mäandern geformt, die durch etwa 10 nm schmale, isolierte Gräben begrenzt werden.<sup>38</sup> Innerhalb der Mäander sind Domänengrenzen erkennbar, die etwa 100 nm breite Körner

<sup>38</sup> Diese Mikrostruktur ist im Kapitel 6 bei der Vorstellung eines Palladium-Wasserstoff-Sensors von zentraler Bedeutung.

trennen. Im Unterschied dazu besitzt die 500 nm dicke Schicht eine geschlossene Morphologie mit wenigen Löchern, die von 100 – 200 nm breiten, scharf begrenzten und gegeneinander verdrehten Körnern gebildet wird.

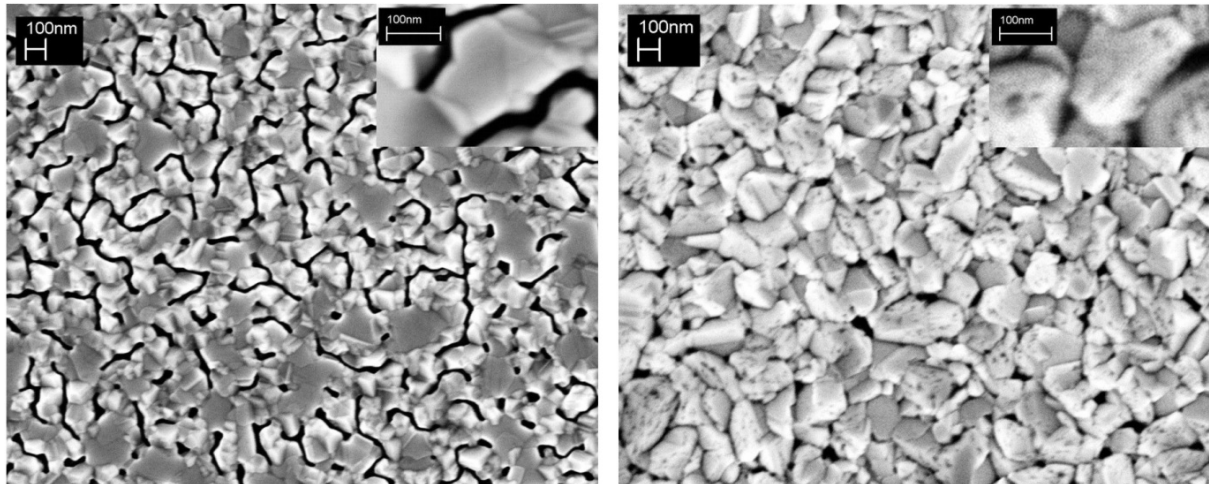


Abb. 4.7: REM-Bilder von 34 nm (a) und 500 nm (b) Palladium auf reinem Saphir, hergestellt bei 673 K. Die 34 nm dicke Schicht zeigt eine Mäander-Morphologie. Innerhalb der Mäanderstrukturen zeigen sich Domänengrenzen der Körner. Die 500 nm dicke Schicht zeigt eine geschlossene Morphologie mit großen, gegeneinander verdrehten Körnern. Messung mit frdl. Unterstützung durch M. Hahn.

In Abb. 4.4 sind im Röntgenspektrum der 22 nm dicken Schicht auf Saphir symmetrisch um den Pd-(111)-Reflex schwache Nebenmaxima der Intensitätsverteilung ausgebildet, die in Kap. 3.3 als Laue-Oszillationen eingeführt wurden. Laue-Oszillationen wurden für 18 – 50 nm dicke Palladium-Schichten auf Saphir gefunden. Abb. 4.8 zeigt dazu noch einmal exemplarisch ein mit Synchrotronstrahlung an der BM20 in Grenoble gemessenes Röntgenspektrum einer 50 nm dicken Schicht (schwarze Kurve). Dank der hohen Strahlungsintensität lassen sich deutliche Laue-Oszillationen um den Bragg-Reflex erkennen, die hier bis zur Ordnung  $m > 13$  [vgl. Gl. (3.10)] aufgelöst werden konnten. Die Existenz der Laue-Oszillationen belegt, daß die Schicht glatte Grenzflächen und große Domänen besitzt.

Zur Abschätzung der Grenzflächenrauigkeit wurde das Röntgenspektrum durch Gl. (3.12) angepaßt (rote Kurve, zur besseren Erkennbarkeit auf der Intensitätsskala verschoben). Die beste Reproduktion der Amplituden und des Abstandes der Laue-Oszillationen liefern  $\sigma = 0.0034 \text{ nm}^{39}$  und  $N = 225.9$ .

Es fällt auf, daß das Hauptmaximum in der Modellkurve in Abb. 4.8 eine Doppelpeak-Struktur besitzt. Dabei handelt es sich um ein Artefakt der Berechnung, das auf das nicht ganzzahlige  $N$  zurückgeht.

<sup>39</sup> Im Kapitel 3.3.1 wurde dargestellt, daß  $\sigma$  als „Gitter-Unordnungsparameter“ verschieden von und im allgemeinen wesentlich kleiner als die RMS-Rauigkeit einer dünnen Schicht ist. Diese liegt bei den hier untersuchten Schichten in der Größenordnung von 1 nm.

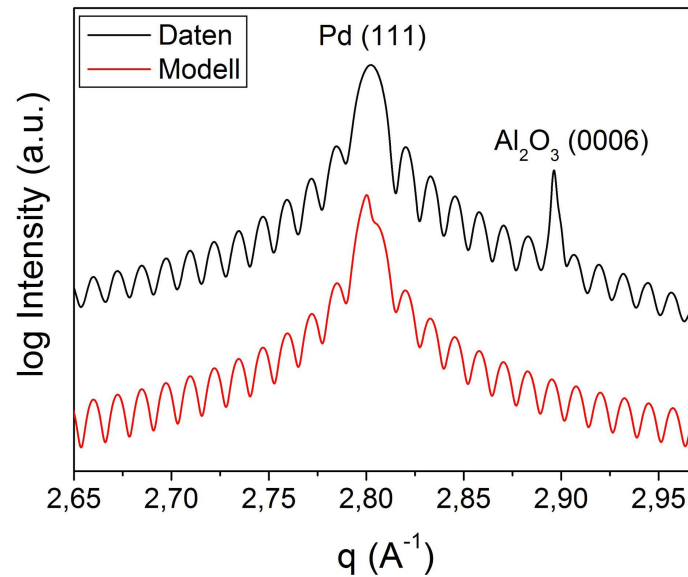


Abb. 4.8: Messung und Simulation des Röntgenspektrums von 50 nm Palladium mit 2 at%<sub>Fe</sub> auf Saphir mittels Gl. (3.12). Das gemessene Spektrum (schwarz) zeigt deutliche Laue-Oszillationen um den Pd-(111)-Reflex, die sehr glatte Schichtoberflächen belegen. Das Spektrum läßt sich mit den Modellparametern  $N = 225.9$  (Ebenenzahl) und  $\sigma = 0.0034$  nm (Gitter-Unordnungsparameter) anpassen (rote Kurve).

#### 4.1.1.3 Palladium auf 1 nm Vanadium/Saphir (0001), 673 K

Abb. 4.9 zeigt am XPert-Diffraktometer gemessene Röntgendiffraktogramme 18 bis 1500 nm dicker Palladium-Schichten mit Eisengehalten von 1 – 4 at%<sub>Fe</sub> und eine Rockingkurve von 120 nm Pd, die bei 673 K auf Saphir mit einer 1 nm dicken Vanadium-Zwischenschicht hergestellt wurden. Wie für Palladium auf reinem Saphir sind die (111)-Reflexe gegenüber dem Standardwert zumeist zu größeren Streuvektoren verschoben. Die out-of-plane Gitterstauchung (Tab. 4.1) nimmt dabei bis in den Bereich von 85 nm (siehe Abb. 4.13) Schichtdicke auf  $\Delta a/a_{\infty}^{3.7} = -0.29\%$  zu. Bei größeren Schichtdicken kehrt sich dieser Trend um, und für die 1500 nm dicke Schicht wird eine signifikante out-of-plane Dehnung  $\Delta a/a_{\infty}^{1.8} = +0.23\%$  beobachtet.

Die Ursache für diesen Trend kann in der Überlagerung thermischer Spannungen und der sequentiellen Bildung von Misfit-Versetzungen zwischen Schicht und Substrat gesehen werden, vgl. Kap. 2.3.4.1 und die Diskussion in Kap. 4.2.1.2.

Betrachtet man die Polfiguren 18, 330 und 1500 nm dicker Palladium-Schichten in Abb. 4.10a)-c), so erkennt man, daß die Schichten stets epitaktisch gewachsen sind. Die Epitaxie wird durch die Vanadium-Zwischenschicht erzwungen. Bei den dünneren Palladium-Schichten gibt es zwei unterscheidbare, um 60° verdrehte in-plane Domänenorientierungen, die aus den zwei Möglichkeiten der Stapelfolge des kubisch-flächenzentrierten Palladium-Gitters auf dem kubisch raumzentrierten Vanadium resultieren. Bei der dicksten Schicht hat sich schließlich eine Orientierung durchgesetzt. Wie die (011)-Polfigur von Vanadium und die Indizierung der Röntgenreflexe in Abb. 4.11 belegen, wächst Palladium auf den Vanadium-Inseln in der Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehung [San<sup>99a</sup>] auf. Berücksichtigt man zudem die Indizierung des Saphir-Substrates in Abb. 4.24, Kap. 4.2.1.2.2, so folgt

$$\begin{aligned}
 \text{out-of-plane: } & [111]_{Pd} || [011]_V || [0001]_{Sa} \\
 \text{in-plane: } & [\bar{1}\bar{1}2]_{Pd} || [0\bar{1}1]_V || [1\bar{2}10]_{Sa} \quad (\text{Orientierung 1}) \\
 & [1\bar{2}1]_{Pd} || [0\bar{1}1]_V || [1\bar{2}10]_{Sa} \quad (\text{Orientierung 2})
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

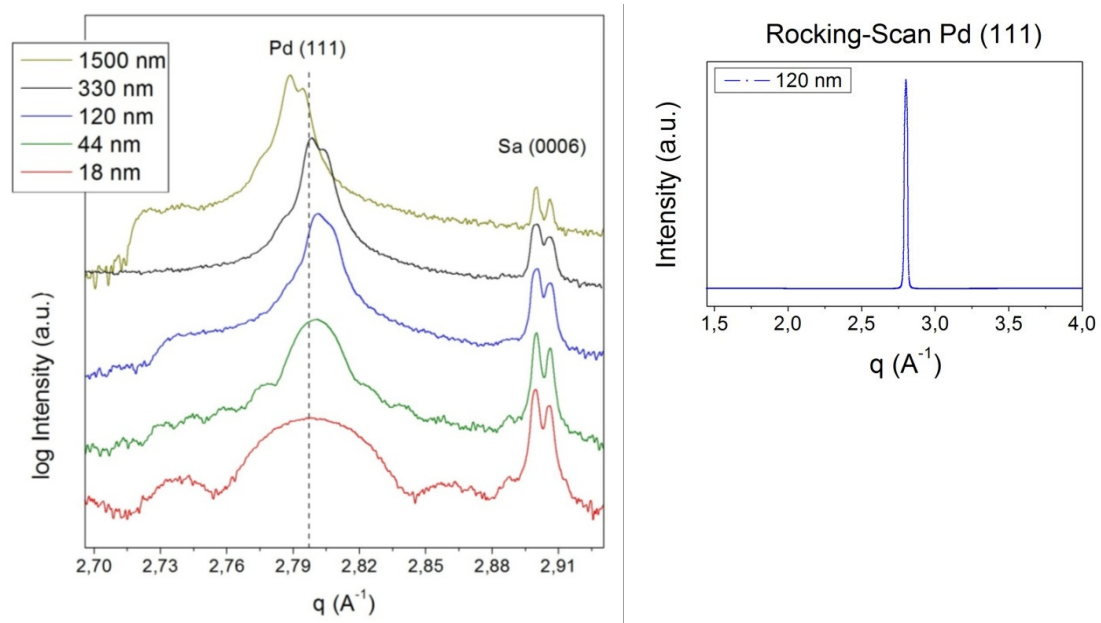


Abb. 4.9: Röntgendiffraktogramme 18 nm bis 1500 nm dicker Palladium-Schichten mit 1 – 2 at% $_{Fe}$ , die bei 673 K auf 1 nm Vanadium/Saphir (0001) hergestellt wurden. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen die in-plane Zugspannungen der Schichten zunächst an, bis sich der Trend oberhalb von 85 nm Schichtdicke (Abb. 4.13) durch Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat umkehrt. Die Vanadium-Zwischenschicht erzwingt epitaktisches Wachstum der Palladium-Schichten, die aus einkristallinen Domänen bestehen. Die hohe kristalline Qualität wird durch die scharfe, oben rechts gezeigte Rocking-Kurve der 120 nm dicken Schicht belegt.

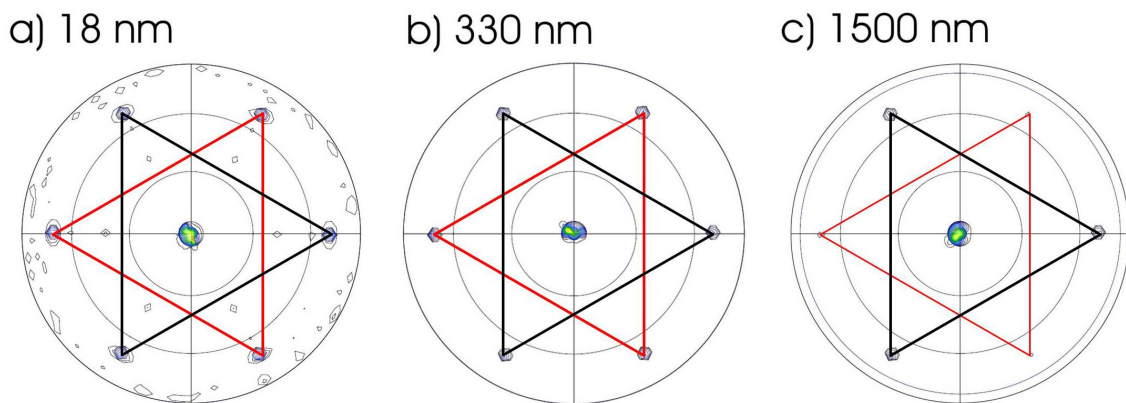


Abb. 4.10: (111)-Polfiguren dünner Palladium-Schichten, die bei 673 K auf 1 nm Vanadium/Saphir (0001) hergestellt wurden. Die Schichten wachsen epitaktisch. In der 18 nm (a) und der 330 nm (b) dicken Schicht gibt es zwei unterscheidbare in-plane Domänenorientierungen, die gegeneinander um  $60^\circ$  verdreht sind. In der 1500 nm (c) dicken Schicht hat sich eine Orientierung weitgehend durchgesetzt.

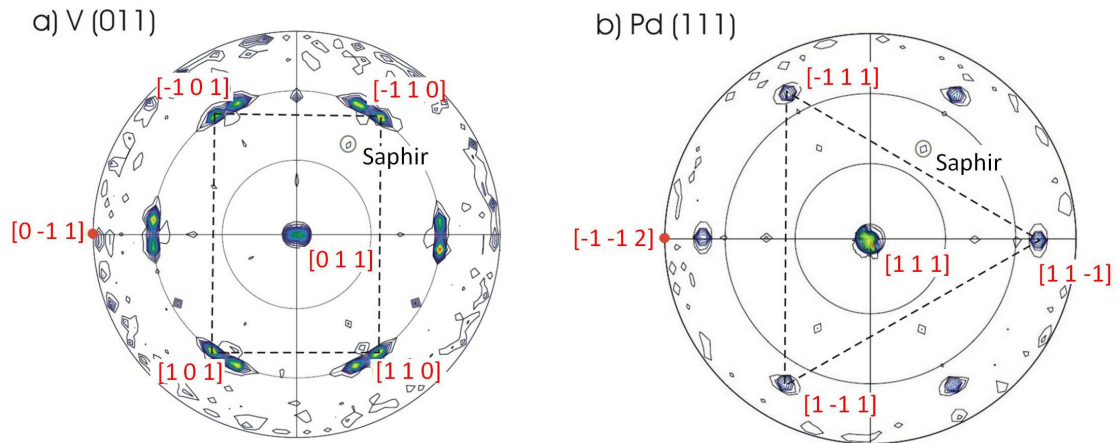


Abb. 4.11: Orientierungsbeziehung zwischen Vanadium und Palladium. a) (011)-Polfigur von 100 nm Vanadium auf Saphir (0001). Vanadium wächst in drei Domänenorientierungen, die in-plane um 60° gegeneinander verdreht sind [Gem<sup>11</sup>]. Die Indizierung der markierten Orientierung ermöglicht die Bestimmung der Lage des zugehörigen (0 $\bar{1}$ 1)-Pols am Rand der Polfigur. Zusätzlich wurde ein Substrat-Reflex markiert, der die relative Lage der Vanadium- und der Palladium-Polfiguren festlegt. b) (111)-Polfigur von Palladium aus Abb. 4.10a). Aus der Indizierung der markierten Orientierung ergibt sich die Lage des ( $\bar{1}\bar{1}2$ )-Pols. Damit folgt für diese Orientierungen  $[111]_{Pd}||[011]_V$  und  $[\bar{1}\bar{1}2]_{Pd}||[0\bar{1}1]_V$ . Die Beziehungen der anderen Orientierungen ergeben sich durch Permutation der Indizes.

REM-Aufnahmen der Palladium-Schichten auf 1 nm Vanadium/Saphir, wie sie Abb. 4.12 exemplarisch für eine 80 nm und eine 1200 nm dicke Schicht präsentiert, zeigen sich lateral über mehrere 100 nm erstreckende Domänen. Während die dünnere Schicht noch morphologische Löcher besitzt, zwischen denen sich die Domänengrenzen durchbiegen, besteht die dickere Schicht aus einer einzigen Domäne mit kontinuierlicher Morphologie, die Terrassen mit Gruppen von Misfit-Versetzungen zum Substrat zeigt.

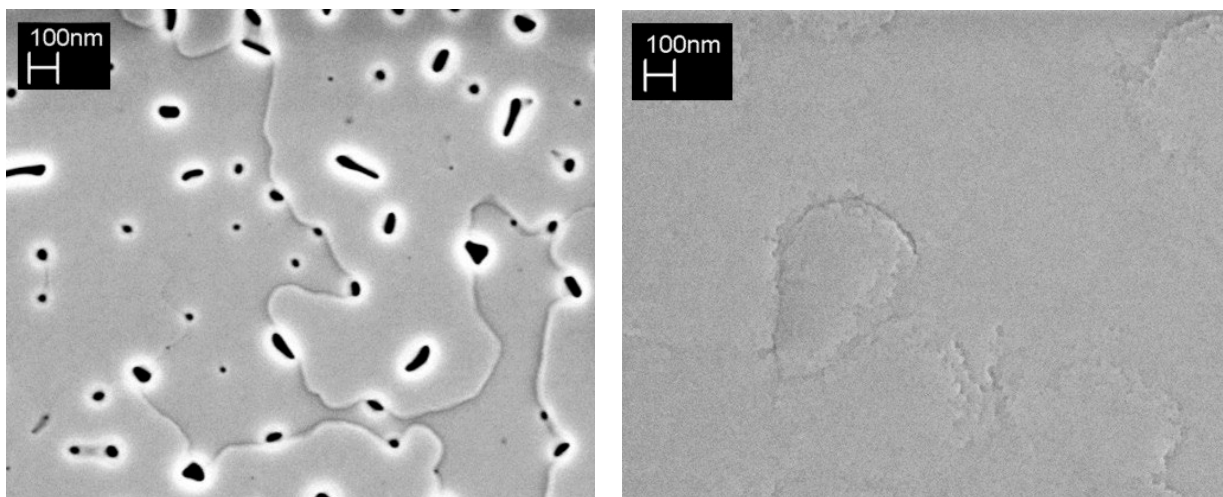


Abb. 4.12: REM-Aufnahmen 80 nm (links) bzw. 1200 nm (rechts) dicker Palladium-Schichten auf 1 nm Vanadium/Saphir. Die 80 nm dicke Schicht zeigt sich lateral über mehrere 100 nm erstreckende Domänen und morphologische Löcher, zwischen denen sich die Domänengrenzen erstrecken. Die dickere Schicht besteht aus einer Domäne, auf der Terrassenstufen erkennbar sind, die sich als Gruppen von Misfit-Versetzungen zum Substrat interpretieren lassen. Messung mit frdl. Unterstützung durch M. Hahn.



Die hohe kristalline Qualität der epitaktischen Palladium-Schichten offenbart sich auch im Auftreten deutlicher Laue-Oszillationen um die (111)-Bragg-Reflexe, die sich für Schichtdicken zwischen  $5\text{ nm}$  und  $120\text{ nm}$  nachweisen ließen. Abb. 4.13a) zeigt Laue-Oszillationen für eine  $85\text{ nm}$  dicke Schicht, deren Amplitude sich nach Gl. (3.12) im Mittel durch einen Gitter-Unordnungsparameter  $\sigma \sim 0.0025\text{ nm}$  annähern läßt.

Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Amplitude der gemessenen Laue-Oszillationen links und rechts des Bragg-Reflexes signifikant verschieden ist. Man könnte vermuten, daß die Beugungsbedingung bei der Messung des Bragg-Reflexes nicht exakt eingestellt wurde. Die atomistischen Simulationen von Schmid et al. in Ref. [Sch<sup>99</sup>] deuten hingegen darauf hin, daß die Störung der Gitterperiodizität in der untersuchten Schicht nicht nur auf einer Rauigkeit der Grenzflächen beruht, sondern daß sie durch die Anwesenheit von Misfit-Versetzungen an der Schicht-Substrat-Grenzfläche bestimmt wird, die während der Schichtherstellung und der Abkühlung der Schicht von der Herstellungstemperatur auf  $300\text{ K}$  entstehen (Kap. 4.2.1). Die Asymmetrie der Laue-Oszillationen um den Bragg-Reflex wäre damit ein unabhängiger Beleg für die Existenz von Versetzungen an der Grenzfläche zum Substrat.

Die stärkere Dämpfung der Laue-Oszillationen rechts des Bragg-Peaks in Abb. 4.13a) läßt sich in Analogie zu Schmid et al. [Sch<sup>99</sup>] darauf zurückführen, daß das Kompressionsfeld der erzeugten Versetzungen in Wachstumsrichtung der Schicht zeigt, vgl. Abb. 4.13b). Eine entsprechende Asymmetrie wurde bei der Mehrheit der untersuchten Schichten gefunden, vgl. auch Kap. 4.2.1.2.3 und 5.1.3.3.1.

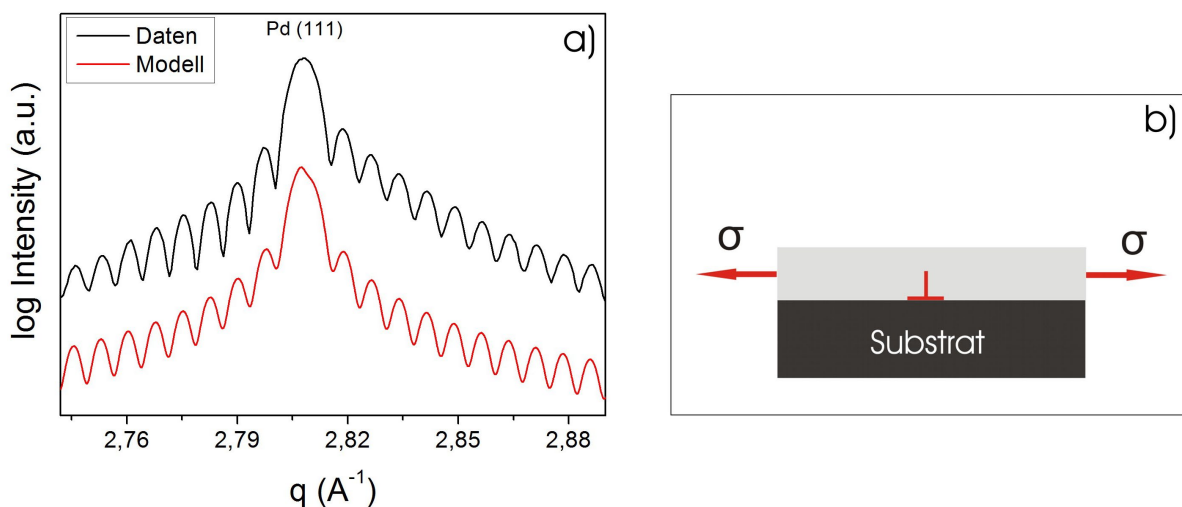


Abb. 4.13: Laue-Oszillationen und Mikrostruktur. a) Laue-Oszillationen bei  $85\text{ nm}$  Pd/V//Sa mit  $4\text{ at}\%_{Fe}$ . Anpassung von Gl. (3.12) an die Meßwerte liefert  $N \approx 380$  und im Mittel  $\sigma \sim 0.0025\text{ nm}$ . Das Modell von Zolotoyabko [Zol<sup>98</sup>] kann die gemessene Asymmetrie der Laue-Oszillationen nicht erklären. Diese läßt sich mit den Simulationsergebnissen von Schmid et al. [Sch<sup>99</sup>] auf die Anwesenheit von Versetzungen mit nach oben gerichtetem Kompressionsfeld an der Schicht-Substrat-Grenzfläche zurückführen. Sie belegt damit die partielle Relaxation von Zugspannungen der Schicht durch die Bildung von Misfit-Versetzungen (b) während der Abkühlung der Schicht von der Herstellungstemperatur auf  $300\text{ K}$ .

Tab. 4.1 faßt die Ergebnisse der mikrostrukturellen Charakterisierung der untersuchten Palladium-Schichten zusammen.

Ergebnisse – Pd-Schichtcharakterisierung

Dicke (nm)	out-of-plane Gitterparameter $a$ (nm)	$a - a_{\infty}^{1.8}$ ( $10^{-3}$ nm)	Domänengröße aus XRD (nm)	Laue-Oszillationen	Orientierungs-Beziehungen
------------	---------------------------------------	--	---------------------------	--------------------	---------------------------

Palladium auf Silizium (100) ( $T_{\text{dep}} = 300$  K)

21	0.3911(6)	+2.0(1)	14.3(1)	--	(111)-Fasertextur
70	0.3908(1)	+1.7(1)	18.5(1)	--	
200	0.3907(1)	+1.6(1)	18.4(1)	--	
1600	0.3905(1)	+1.4(1)	22.8(1)	--	

Palladium auf Saphir (0001) ( $T_{\text{dep}} = 673$  K)

22	0.3881(1)	-1.0(1)	24.6(1)	✓	wechselnde Anteile von <sup>(5)</sup> : [111] <sub>Pd</sub>    [0001] <sub>Sa</sub>
50	0.3879(1)	-1.2(1)	61.7(1)	✓	
100	0.3876(1)	-1.5(1)	55.9(1)	--	
340	0.3877(1)	-1.4(1)	111.1(5)	--	
2000	0.3883(1)	-0.8(1)	176 (2)	--	

Palladium auf 1 nm Vanadium/Saphir (0001) ( $T_{\text{dep}} = 673$  K)

18	0.3889(1)	-0.2(1)	18.0(1)	✓	out-of-plane: [111] <sub>Pd</sub>    [011] <sub>V</sub>    [0001] <sub>Sa</sub> in-plane: [112] <sub>Pd</sub>    [011] <sub>V</sub>    [1210] <sub>Sa</sub>
44	0.3886(1)	-0.5(1)	40.6(1)	✓	
85*	0.3876(1)	-1.1(1)	102.1(4)	✓	
120	0.3883(1)	-0.8(1)	94.4(4)	✓	
330	0.3887(1)	-0.4(1)	127.7(4)	--	
1500	0.3900(1)	+0.9(1)	133.6(4)	--	

Tab. 4.1: Zusammenfassung der für die verschiedenen untersuchten Palladium-Substrat-Systeme mit Eisengehalten von 1 – 2 at%<sub>Fe</sub> (\*: 4 at%<sub>Fe</sub>) aus Röntgenmessungen bestimmten mikrostrukturellen Parameter. Zum Vergleich wird die Abweichung der Gitterparameter vom Standardwert [Bie<sup>78</sup>] für PdFe(1.8at%),  $a_{\infty}^{1.8} = 0.38907$  nm, angegeben (\*:  $a_{\infty}^{3.7} = 0.38873$  nm). Die Variation des Gitterparameters massiver Pd-Fe-Legierungen mit dem Fe-Gehalt ist typischer Weise um eine Größenordnung kleiner als die für die dünnen Schichten gefundenen spannungsinduzierten Abweichungen.

Hinsichtlich der berechneten out-of-plane Domänengrößen ist zu beachten, daß diese untere Grenzen der tatsächlichen Domänengrößen darstellen. Für die jeweils dünnsten Schichten, in denen eine Bragg-Reflex-Verbreiterung durch die Bildung von Misfit-Versetzungen zum Substrat noch von untergeordneter Bedeutung ist, ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Domänengrößen mit der Schichtdicke. Für dickere, insbesondere epitaktische Schichten wird die Domänengröße durch die Scherrer-Formel hingegen unterschätzt, da die gemessene Breite der Röntgenreflexe oberhalb 100 bis 200 nm Domänengröße nicht mehr durch die Domänengröße determiniert wird.

<sup>(5)</sup>Die hohen Indizes der Orientierungen in Pd//Sa lassen sich so interpretieren, daß sie niedriger indizierte kristallographische Ebenen ([210], [221]) mit Miscuts von 1° – 6° zum Substrat repräsentieren.

### 4.1.2 Quantitative Bestimmung von Spannungen und Dehnungen

Im folgenden werden die gemessenen mechanischen Spannungen der hergestellten Palladium-Schichten quantifiziert. Der Schwerpunkt der Analyse liegt dabei zunächst auf dem mit ex-situ Röntgenmethoden bestimmten Spannungszustand. Bei den Berechnungen wird vernachlässigt, daß die effektiven elastischen Konstanten von der Domänengröße der Schichten abhängen können. Tatsächlich findet man in nanokristallinen Palladium-Schichten unterhalb 22 nm Korngröße einen signifikanten Abfall<sup>40</sup> des E-Moduls und einen Anstieg der Poisson-Zahl [Afs<sup>10</sup>,Naz<sup>09</sup>]. Diese Änderungen beruhen nach unserer Ansicht jedoch auf dem Beitrag der Korngrenzen, während die Moduln der Körner im betrachteten Schichtdickenbereich den Bulkwerten entsprechen, vgl. Kap. 2.3.1.

Aus methodischer Sicht haben die mit der für polykristalline, massive Materialien entwickelten  $\sin^2\psi$ -Methode (vgl. Kap. 3.4.1) bestimmten Spannungen nur einen qualitativen Charakter, da die Anwendbarkeit dieser Methode auf texturierte und epitaktische dünne Schichten nicht selbstverständlich ist. Mit dieser Methode lassen sich jedoch Trends einer Richtungsabhängigkeit der in-plane Spannungen erkennen.

Die Gesamtspannungen resultieren aus der Überlagerung atomistischer Prozesse bei der Schichtherstellung (intrinsische Fehlpassungs-Spannungen), thermischer Spannungen und spannungsabbauender Mechanismen. Diese werden im Kapitel 4.2.1 gemeinsam mit den Tendenzen diskutiert, die sich aus in-situ Spannungsmessungen während des Wachstums zweier Vergleichsschichten mit der Biegebalkenmethode ergaben.

#### 4.1.2.1 Röntgenographische Spannungsanalyse

Abb. 4.14 zeigt nach der  $\sin^2\psi$ -Methode für ausgewählte Palladium-Schichten auf Silizium, Saphir und 1 nm Vanadium/Saphir die gemessene Dehnung der (111)-Netzebenenabstände als Funktion des Kippwinkels  $\psi$ . Die Dehnung wurde für die markantesten in den jeweiligen (111)-Polfiguren der Schichten erkennbaren Reflexe bestimmt. Für die out-of-plane Richtungen ( $\psi = 0^\circ$ ) wurde die Dehnung dabei jeweils unter drei äquidistanten Drehwinkeln  $\varphi$  gemessen, und für die Faser-texturierten Schichten auf Silizium wurde sie auf dem ringförmigen Intensitätsmaximum bei  $\psi = 70.5^\circ$  in jeweils sechs Drehrichtungen bei zwei geringfügig verschiedenen Kippwinkeln ermittelt. Für jede gemessene Reflexlage wurden der  $\omega$ -offset, der Drehwinkel  $\varphi$  und der Kippwinkel  $\psi$  in zweifacher Iteration justiert.

In Abb. 4.14 erkennt man für die jeweiligen Kippwinkel  $\psi$  in Abhängigkeit von den zugehörigen Drehwinkeln  $\varphi$  bisweilen eine starke Streuung der gemessenen Dehnungen, so daß die Steigungen  $m = \Delta\varepsilon(\psi)/\Delta\sin^2\psi$  scheinbar große Unsicherheitsintervalle aufweisen.

Interessanter Weise zeigt es sich jedoch, daß die Streuung der gemessenen Reflexlagen nicht zufällig ist. Exemplarisch sind dazu Abb. 4.15 Polardiagramme der gemessenen Richtungsabhängigkeit der Dehnungen in 200 nm dicken Palladium-Schichten auf Vanadium/Saphir dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. Man sieht nun, daß die Dehnungswerte Ellipsen mit variierenden Deformationsgraden bilden. Während die unter verschiedenen Drehwinkeln gemessenen out-of-plane Dehnungen (schwarze Kreise) stets nahezu isotrop sind,

<sup>40</sup> Nach der Hall-Petch-Beziehung würde man mit abnehmender Korngröße eine Zunahme der Härte eines Materials erwarten; dieser Effekt wird offenbar durch die erhöhte Porosität nanokristalliner Schichten überkompensiert.

nimmt die Homogenität der Dehnungsellipsen der  $\psi = 70.5^\circ$ -Reflexlagen (rot) mit steigender Herstellungstemperatur signifikant zu.

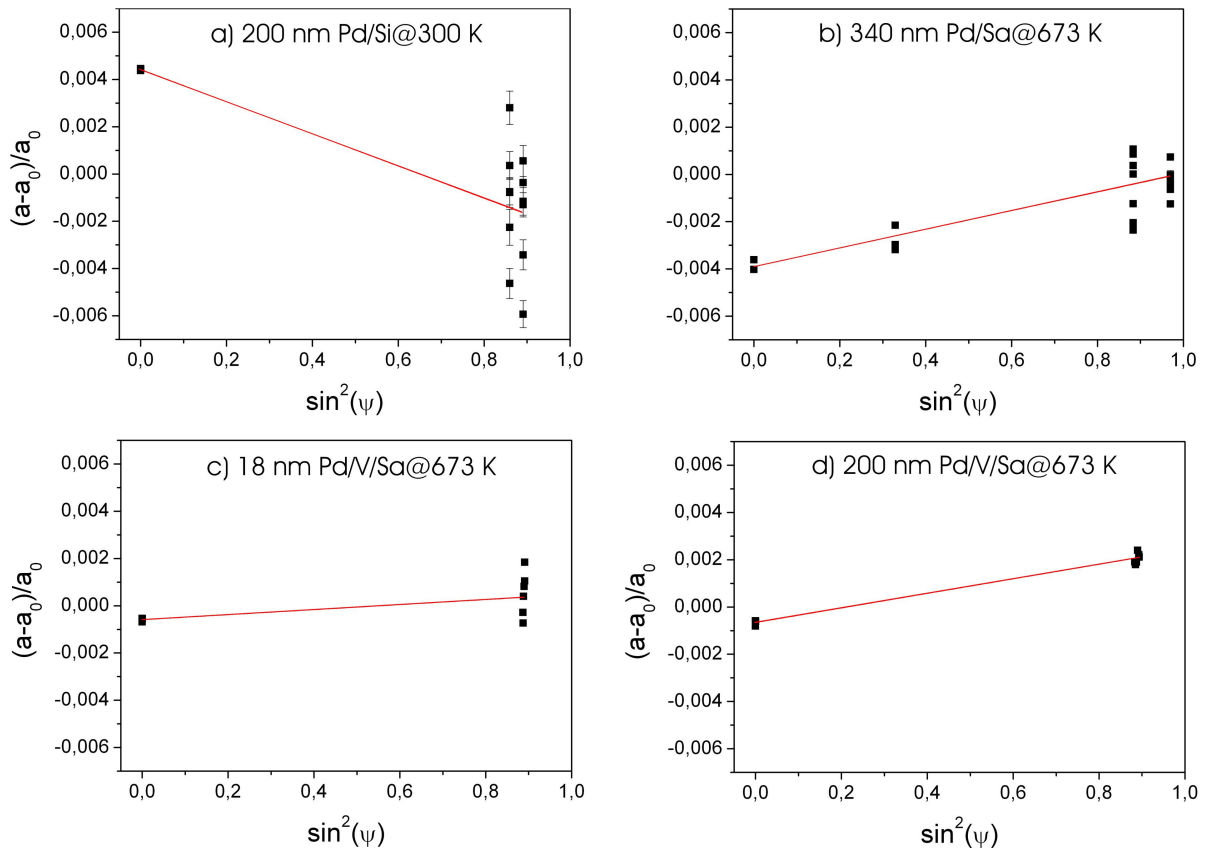


Abb. 4.14: Nach der  $\sin^2\psi$ -Methode aufgetragene Dehnungen der (111)-Netzebenenabstände von Palladium-Schichten auf Silizium (a), Saphir (b) und auf 1 nm Vanadium/Saphir (c,d). Jede Reflexlage wurde unter drei bis sechs äquidistanten Drehwinkeln  $\varphi$  gemessen. Deutlich erkennbar ist, daß die Dehnung der Schichten in den Schichtebenen anisotrop ist, vgl. dazu Abb. 4.15.

Es liegt zunächst nahe, die gemessene Anisotropie der Dehnungswerte auf eine ungenaue Justage der Schichten im Diffraktometer zurückzuführen. Am Beispiel eines unter  $\psi = 70.5^\circ$  und  $\varphi = 300^\circ$  gemessenen (111)-Bragg-Reflexes bei 300 K hergestellter 200 nm Pd/V/Sa belegt Abb. 4.16 jedoch, daß selbst ein  $\omega$ -offset von  $\pm 0.25^\circ$  identische Reflexlagen liefert.

Es ist damit davon auszugehen, daß die gemessene Anisotropie der Dehnungen einen physikalischen Effekt repräsentiert – die in-plane Spannungsverteilung in den untersuchten Palladium-Schichten ist a priori nicht isotrop. Die Isotropie der Spannungen nimmt jedoch zu, wenn mit steigender Herstellungstemperatur (300 K – 873 K) mehr thermische Energie zur Aktivierung spannungsabbauender Prozesse (Oberflächendiffusion während des Sputterns und Spannungsabbau in den formierten Kristalliten) bereit gestellt wird.

Dabei belegt das Beispiel der multi-orientierten 340 nm Palladium auf Saphir in Abb. 4.14b), daß sich die Verteilungsbreite der Dehnungen für verschiedene Domänen-Orientierungen unterscheidet. Die Diskussion in Kap. 4.2.1 wird zeigen, daß die  $[111]_{Pd}||[0001]_{Sa}$ -Orientierung entsprechend  $\sin^2(\psi) = 0.89$  hinsichtlich der thermischen Spannungen ungünstig ist. Sie weist in Abb. 4.14b) die breiteste Verteilung der unter  $70.5^\circ$  gemessenen Dehnungen auf.

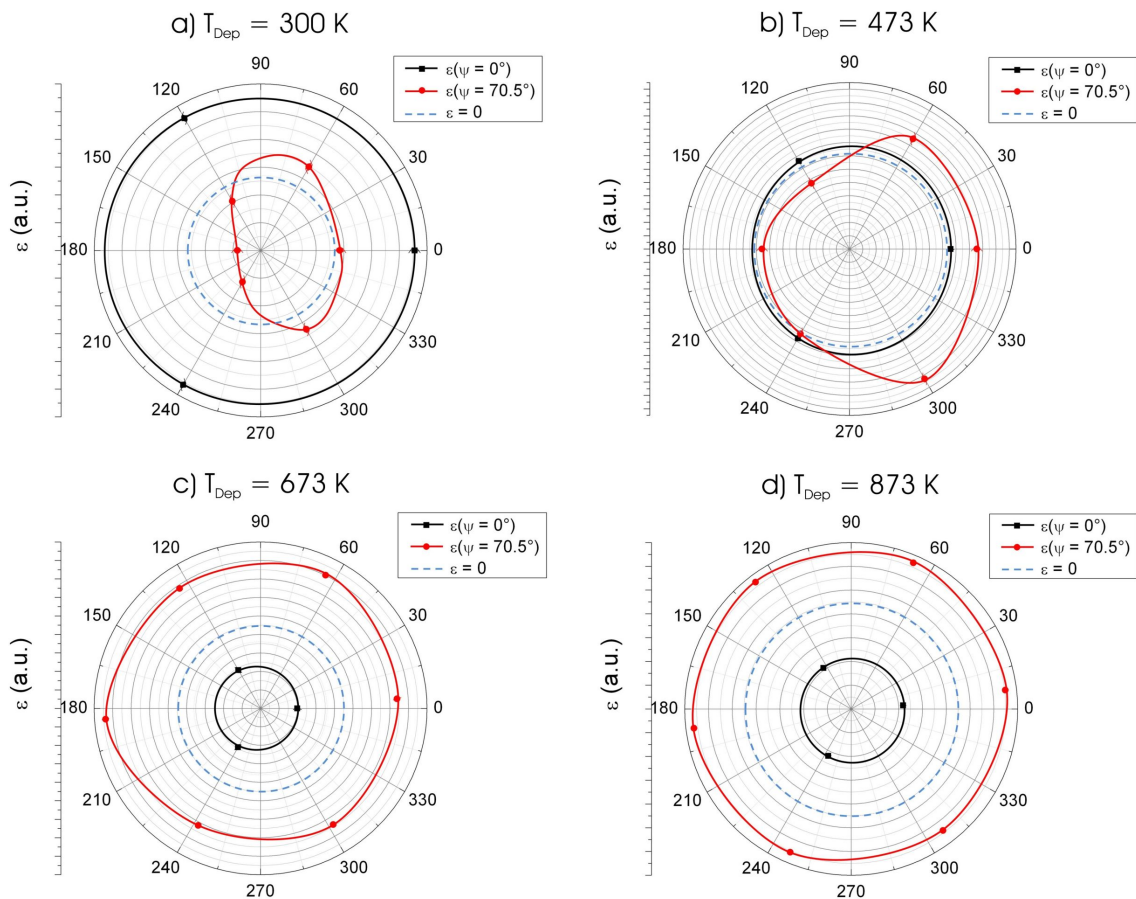


Abb. 4.15: Polardiagramme der gemessenen Dehnungen in 200 nm dicken Palladium-Schichten auf V/Saphir, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. Aufgetragen sind die unter drei Drehwinkeln  $\varphi$  gemessenen Dehnungswerte der out-of-plane Richtung (schwarz) und die Dehnungswerte von sechs (111)-Reflexen unter  $\psi = 70.5^\circ$ . Zum Vergleich wurde jeweils die dehnungsfreie Isolinie eingetragen. Man erkennt, daß die gemessenen out-of-plane Dehnungen in erster Näherung nicht vom Drehwinkel  $\varphi$  abhängen, während die Dehnungen unter  $\psi = 70.5^\circ$  in der Schichtebene deformierte Ellipsen bilden, deren Homogenität mit steigender Herstellungstemperatur anwächst. Für die niedrigen Herstellungstemperaturen weisen die Dehnungsellipsen eine signifikante Anisotropie der in-plane Spannungsverteilung aus.

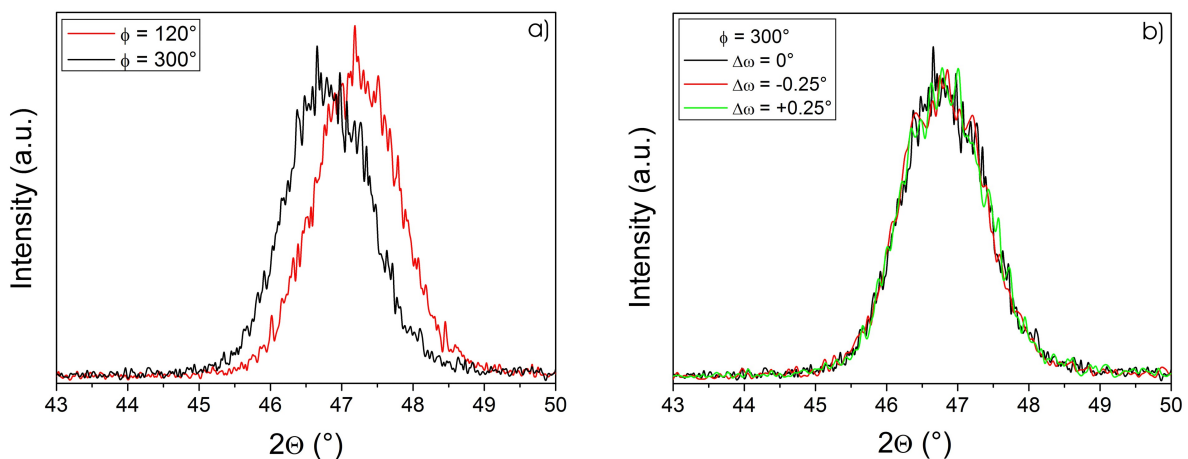


Abb. 4.16: Richtungsabhängigkeit der in-plane Spannungen in 200 nm Palladium ( $\lambda_{XRD} = 0.1789 \text{ nm}$ ), die bei 300 K auf Vanadium/Saphir hergestellt wurden. a) Die Lage der (111)-Reflexe unter Kippwinkel  $\psi = 70.5^\circ$  unterscheidet sich für die Drehwinkel  $\varphi = 120^\circ$  und  $\varphi = 300^\circ$  signifikant. b) Variation des  $\omega$ -offsets des (111)-Reflexes unter ( $\psi = 70.5^\circ$ ;  $\varphi = 300^\circ$ ) um  $\pm 0.25^\circ$  ändert die gemessene Reflexlage nicht. Es kann damit ausgeschlossen werden, daß die Abweichungen der Reflexlagen in (a) auf eine ungenaue Justage der Palladium-Schicht im Diffraktometer zurückzuführen sind.

Insgesamt ist mit Blick auf die Anwendbarkeit der  $\sin^2\psi$ -Methode zur Spannungsmessung in dünnen Schichten (vgl. die in Kap. 3.4.1 genannten möglichen Einschränkungen) damit festzustellen, daß die gemessenen Dehnungen sich ungefähr linear mit  $\sin^2\psi$  ändern, dabei jedoch starke systematische Streuungen auftreten können. Die gemessenen Spannungswerte stellen deshalb nur Richtwerte dar; insbesondere würde eine Spannungsmessung unter nur einem Drehwinkel  $\varphi$  die Ergebnisse signifikant verfälschen. Andererseits erlaubt die  $\sin^2\psi$ -Methode die Messung von Spannungs-Inhomogenitäten in der Schichtebene.

Tabelle 4.3 führt zusammenfassend die aus den out-of-plane Gitterparametern (siehe Tab. 4.1) nach Gl. (3.16) und zum Vergleich die mit der  $\sin^2\psi$ -Methode nach Gl. (3.20b) bestimmten in-plane Spannungen der untersuchten Palladium-Schichten auf,

$$\sigma^{(hkl)} = -\frac{1}{2} \left( \frac{E}{\nu} \right)_{[hkl]} \cdot \left( \frac{\Delta a}{a_\infty} \right)_{[hkl]} \quad (3.16)$$

$$\sigma^{(hkl)} = \left[ \left( \frac{1-\nu}{E} \right)_{\perp[hkl]} + 2 \left( \frac{\nu}{E} \right)_{[hkl]} \right]^{-1} \cdot m \quad (3.20b)$$

Die über die Schichtebene geometrisch gemittelten Werte der in die Berechnungen einfließenden richtungsabhängigen elastischen Konstanten sind in Tab. 4.2 verzeichnet. Diese wurden nach dem in Gl. (2.24), (2.25) und (2.28) angegebenen Algorithmus bestimmt.

Eine mögliche Parametrisierung aller  $\vec{x}$ - und  $\vec{y}$ -Richtungen zu den Texturen vom Typ  $\vec{z} = [hk\bar{1}]_{Pd} || [0001]_{S\alpha}$  von Palladium auf reinem Saphir lautet

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi \\ \frac{c-ha}{k} \\ \sin\phi \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{y} = \begin{pmatrix} d \\ e \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\phi \\ -d \frac{hc+a}{kc+b} \\ hd + ke \end{pmatrix}, \quad \text{mit}^{41} \phi \in [0, 2\pi[ \quad (4.2)$$

Abb. 4.17 zeigt beispielhaft die Richtungsabhängigkeiten des E-Moduls und der Querkontraktionszahl von Palladium in der Ebene senkrecht zur Richtung  $[16\ 8\ \bar{1}]$ .

Zufälliger Weise liegen die Mittelwerte der für alle Richtungen in Tab. 4.2 bestimmten Werte der elastischen Konstanten dicht bei den Werten des isotropen polykristallinen Materials,  $E = 121\text{ GPa}$  und  $\nu = 0.39$ .

Bei den Spannungs-Berechnungen wurde vereinfachend angenommen, daß die Palladium-Domänen eine statistische in-plane Orientierung besitzen. Für die Faser-texturierten Schichten auf Silizium ist diese Annahme erfüllt. Auch für die multi-orientierten Schichten auf reinem Saphir ist sie plausibel. In der Diskussion im Kapitel 4.2.1 wird zudem gezeigt, daß sich hinter den zwei unterscheidbaren Domänen-Orientierungen in den Polfiguren der epitaktischen Palladium-Schichten auf 1 nm Vanadium/Saphir drei unterschiedliche in-plane Domänen-Orientierungen verbergen, die gegeneinander um  $120^\circ$  verdreht sind. Insgesamt kann man damit auch in diesen Schichten näherungsweise von in der Schichtebene isotropen elastischen Eigenschaften ausgehen.

Insgesamt zeigen die in Tab. 4.3 verzeichneten absoluten, aus dem Gitterparameter bzw. mit der  $\sin^2\psi$ -Methode bestimmten Spannungszustände der Schichten qualitativ eine gute Übereinstimmung. Dabei ist zu beachten, daß die mit der  $\sin^2\psi$ -Methode bestimmten Werte weniger verlässlich wären, wenn die Spannungen nicht unter verschiedenen in-plane Richtungen gemessen worden wären. Die aus dem out-of-plane Gitterparameter bestimmten Spannungswerte sind tendentiell etwas größer als die mit der  $\sin^2\psi$ -Methode bestimmten Werte.

<sup>41</sup> Bei der graphischen Darstellung ist zu beachten, daß  $\phi$  nicht in der  $(hk\bar{1})$ -Ebene liegt.

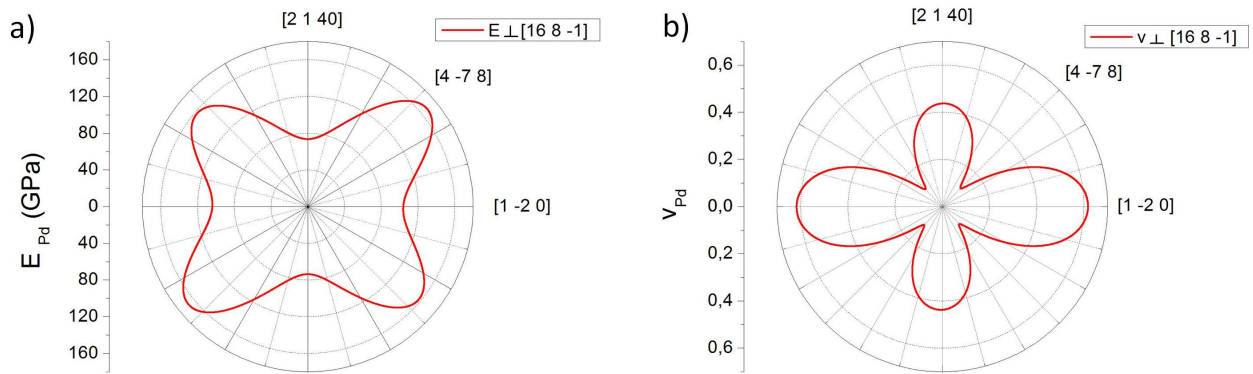


Abb. 4.17: Richtungsabhängigkeit des E-Moduls und der Poisson-Zahl von Palladium in der  $(16\ 8\ \bar{1})$ -Ebene, die der häufigsten neuen Domänenorientierung in  $2000\ nm$  Palladium auf reinem Saphir in Abb. 4.6d) entspricht.

Richtung	$[1\ 1\ 1]$	$\perp [1\ 1\ 1]$	$[16\ 8\ \bar{1}]$	$\perp [16\ 8\ \bar{1}]$	$[18\ 7\ \bar{1}]$	$\perp [18\ 7\ \bar{1}]$	$[23\ 23\ \bar{1}0]$	$\perp [23\ 23\ \bar{1}0]$	isotrop
Mittelwert $E_{Pd}$ (GPa)	190.7	136.1	104.5	123.1	93.2	112.1	156.3	140.3	121
Mittelwert $\nu_{Pd}$	0.332	0.523	0.328	0.410	0.355	0.375	0.309	0.502	0.39

Tab. 4.2: Geometrische Mittelwerte des E-Moduls und der Poisson-Zahl von Palladium in Richtung  $[h\ k\ l]$  und in der Ebene senkrecht zur Richtung  $[h\ k\ l]$ . Die gewählten Orientierungen entsprechen den unterschiedlichen Texturen von Palladium auf Silizium, Saphir und Vanadium/Saphir. Zufälliger Weise liegen die Mittelwerte über alle bestimmten Richtungen ( $\bar{E} = 132.0\ GPa$ ,  $\bar{\nu} = 0.392$ ) dicht an den isotropen Werten polykristallinen Palladiums,  $E = 121\ GPa$ ,  $\nu = 0.39$ .

Ergebnisse – Pd-Schichtcharakterisierung

Dicke (nm)	$T_{Dep}$ (K)	$\sigma$ (GPa) aus out-of-plane Gitterparameter (Gl. 3.16)	$\sigma$ (GPa) $\sin^2(\psi)$ - Methode (Gl. 3.20b)	Berücksichtigte [h k l]
<u>Palladium auf Silizium (100)</u>				
21	300	-1.499(2)	nb	
70	300	-1.276(2)	nb	
200	300	-1.190(2)	-0.976(0.104)	[1 1 1]
1600	300	-1.055(2)	--	
<u>Palladium auf Saphir (0001)</u>				
22	673	+0.532(2)	+0.307(0.043)	
50	673	+0.641(2)	--	[1 1 1]
100	673	+0.801(2)	+0.460(0.068)	[16 8 $\bar{1}$ ]
340	673	+0.750(2)	+0.402(0.062)	[17 8 $\bar{1}$ ]
2000	673	+0.427(2)	--	[23 23 $\bar{10}$ ]
<u>Palladium auf 1 nm Vanadium/Saphir (0001)</u>				
18	673	+0.169(2)	+0.151(0.178)	
44	673	+0.315(2)	+0.287(0.050)	
85	673	+0.346(2)	--	
120	673	+0.573(2)	+0.481(0.023)	[1 1 1]
200	673	+0.279(2)	+0.422(0.065)	
330	673	+0.295(2)	--	
1500	673	-0.664(2)	--	
200	873	+0.673(2)	+0.713(0.010)	
200	473	-0.139(9)	+0.027(0.156)	[1 1 1]
200	300	-1.636(80)	-1.125(0.211)	

Tab. 4.3: Spannungen in dünnen Palladium-Schichten (Sputtergas: Argon): Aus den out-of-plane Gitterparametern und zum Vergleich mit der  $\sin^2\psi$ -Methode bestimmte in-plane Spannungen in Palladium auf Silizium, Saphir und Vanadium/Saphir. Bei der Berechnung der Spannungen wurden die unterschiedlichen Texturen der Palladium-Schichten durch geometrische Mittelung der elastischen Konstanten berücksichtigt. Die Herstellungstemperaturen der untersuchten Schichten lagen zwischen 300 K und 873 K.



#### 4.1.2.2 Spannungsmessung während des Wachstums der Pd-Schichten

Während das vorangehende Kapitel den Ist-Zustand der Spannungen in dünnen Palladium-Schichten nach der Schicht-Herstellung beschrieben hat, beleuchten die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse von in-situ Spannungsmessungen mit der Biegebalkenmethode den Pfad der Spannungsentwicklung während des Schichtwachstums. Anhand der gemessenen Spannungsverläufe lassen sich die atomaren Mechanismen identifizieren, die den Spannungszustand dünner Schichten bestimmen. Diese werden im Kapitel 4.2.1 analysiert.

Die Spannungsänderungen, die bei den hier vorgestellten Messungen den Absolutspannungen der Schichten entsprechen, wurden exemplarisch für 2 Schichten aus der Änderung der Substratkrümmung während der Schichtherstellung gemäß Gl. (3.22) berechnet.

**300 K:** Abb. 4.18 zeigt die Spannungsentwicklung einer bei 300 K auf Saphir bis zur finalen Dicke von 220 nm gewachsenen Palladium-Schicht. Wie der Inset der Abbildung belegt, weist die Schicht im initialen Stadium des Schichtwachstums bis 0.5 nm zunächst Kompressionsspannungen auf. Diese gehen unterhalb von einem Nanometer Schichtdicke in signifikante Zugspannungen über, die bei 2.4 nm Schichtdicke eine Größenordnung von +3 GPa erreichen. Danach erfährt die Schicht wiederum Kompressionsspannungen, die bei 50 nm Schichtdicke einen Minimalwert von  $-0.52 \text{ GPa}$  durchlaufen und schließlich einen Sättigungswert von  $\sigma_{\text{Stoney}} = -0.185(15) \text{ GPa}$  anstreben. Nach dem Abschluß des Wachstums der Schicht verbleibt deren Spannungszustand nahezu konstant.

Eine anschließende röntgenographische Spannungsmessung anhand des out-of-plane Gitterparameters ergab  $\sigma_{\text{XRD}} = -0.321(2) \text{ GPa}$ . Dieser Wert stimmt mit dem nach der Stoney-Gleichung [Gl. (3.22)] gemessenen Spannungszustand in der Größenordnung überein. Unabhängig von Meß-Ungenauigkeiten weist die Abweichung beider Ergebnisse um einen Faktor 1.7 jedoch darauf hin, daß mit der Biegebalkenmethode und XRD gemessene Spannungszustände prinzipiell verschieden sein können, vgl. die Diskussion in Kap. 4.2.1.

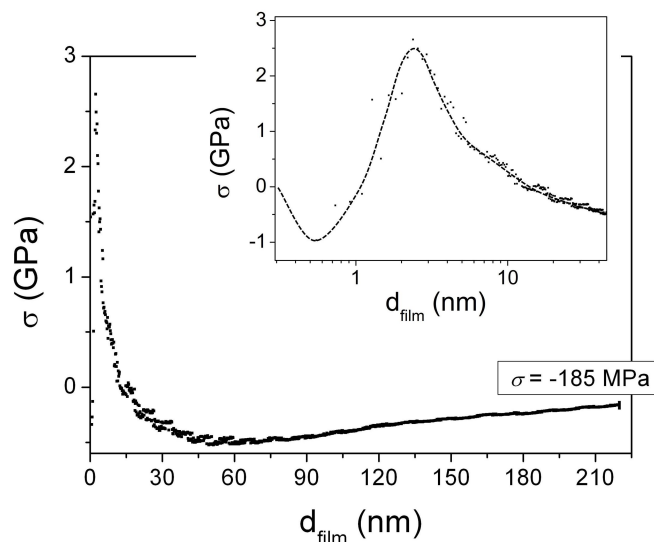


Abb. 4.18: Aus der Substratkrümmung während des Wachstums von 220 nm Palladium auf Saphir bei 300 K bestimmte Spannungsentwicklung.

Die Spannungen zeigen eine charakteristische Abfolge: Kompression – Zug – Kompression.

Die finalen Kompressionsspannungen von  $-0.185(15) \text{ GPa}$  werden in ihrer Größenordnung durch die Messung des out-of-plane Gitterparameters und die zugehörige Spannung von  $-0.321(2) \text{ GPa}$  bestätigt.

**673 K:** Abb. 4.19 zeigt die Spannungsentwicklung in 220 nm Palladium auf Saphir während der Schichtherstellung bei 673 K und der anschließenden Abkühlung auf 300 K. Im Vergleich zur bei 300 K hergestellten Schicht ist der während des Schichtwachstums durchlaufene Spannungsbereich um eine halbe Größenordnung kleiner. Zunächst treten auch hier nach dem Start der Schichtherstellung Kompressionsspannungen auf, die bei einem Nanometer Schichtdicke in Zugspannungen übergehen und bei 2 nm Schichtdicke ein Maximum von +0.47 GPa durchlaufen. Anschließend fallen die Spannungen kurzzeitig ab, durchlaufen bei 38 nm Schichtdicke aber ein

zweites Maximum von  $+0.28 \text{ GPa}$ . Danach streben die Spannungen einen Gleichgewichtswert von  $\sigma_{\text{Stoney}} = +0.085(15) \text{ GPa}$  an. Insgesamt wächst die Schicht unter geringen Zugspannungen auf.

Bei der anschließenden Abkühlung auf  $300 \text{ K}$  wachsen die Zugspannungen signifikant bis auf  $\sigma_{\text{Stoney}} = +0.55(2) \text{ GPa}$  an. Der an den hergestellten Schichten gemessene Spannungszustand wird damit im wesentlichen während des Abkühlvorgangs eingestellt. Der Spannungsanstieg erfolgt dabei nicht gleichförmig, sondern durchläuft mindestens zwei ausgeprägte Haltebereiche.

Der gemessene Spannungszustand der abgekühlten Schicht wird durch eine anschließende röntgenographische Spannungsanalyse bestätigt. Die Messung des out-of-plane Gitterparameters liefert  $\sigma_{\text{XRD}} = +0.741(2) \text{ GPa}$ , während die  $\sin^2\psi$ -Methode  $\sigma_{\text{XRD}} = +0.831(0.034) \text{ GPa}$  ergibt. Auch hier sind die röntgenographisch bestimmten Spannungen größer als der mit der Biegebalkenmethode bestimmte Wert.

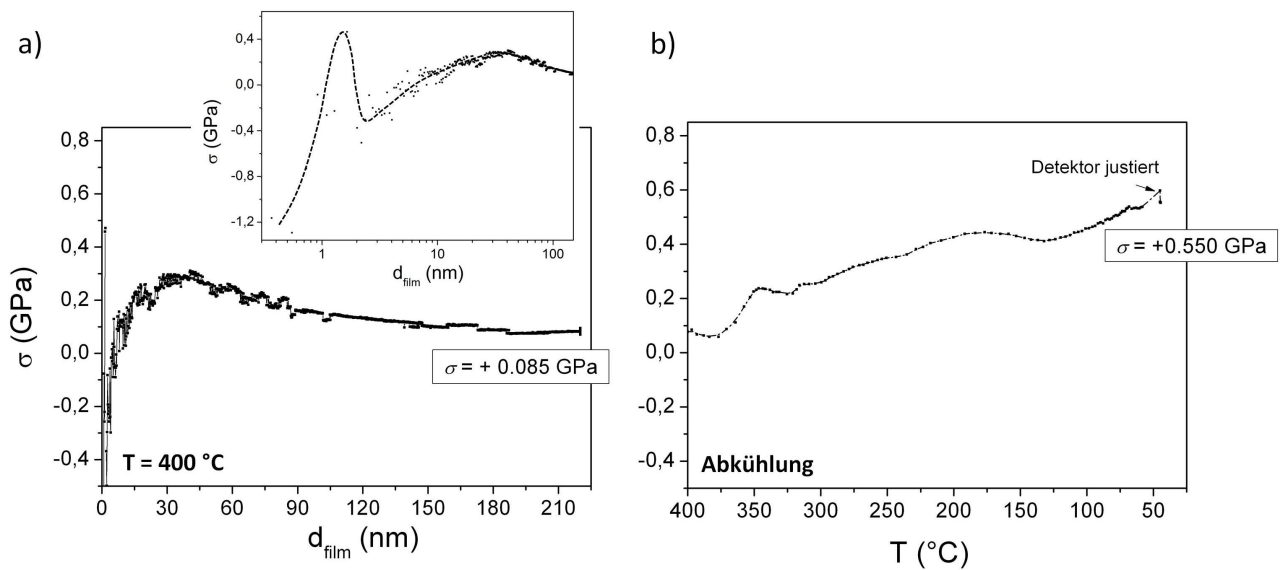


Abb. 4.19: Spannungsentwicklung in  $220 \text{ nm}$  Palladium auf Saphir während der Herstellung bei  $673 \text{ K}$  (a) und der anschließenden Abkühlung auf  $300 \text{ K}$  (b). Nachdem die Schicht initial unter Kompressionsspannungen steht, durchläuft sie bei  $2$  und  $38 \text{ nm}$  Schichtdicke zwei lokale Zugspannungsmaxima und verbleibt dann bis zum Abschluß des Schichtwachstums unter geringen Zugspannungen. Während der Abkühlung wächst der Spannungszustand unstetig an.

Die gefundenen Sequenzen von Kompressions- und Zugspannungen sind charakteristisch für das Wachstum dünner gesputterter Schichten bei  $300 \text{ K}$  und bei erhöhten Substrattemperaturen, vgl. die Diskussion in Kap. 4.2.1. Die Abweichung der gemessenen Absolutspannung der bei  $300 \text{ K}$  auf Saphir hergestellten Schicht von den in Tab. 4.3 gelisteten Werten läßt sich dabei auf die unterschiedlichen eingesetzten Sputtergase zurückführen, die zu unterschiedlichen Energieeinträgen in die wachsenden Schichten führen. Unabhängig davon bestätigt sich der in Tab. 4.3 gefundene Trend, daß die Kompressionsspannungen bei  $300 \text{ K}$  hergestellter Palladiumschichten mit wachsender Schichtdicke tendenziell abnehmen.

### 4.1.3 Bestimmung des elektrischen Widerstands der Pd-Schichten

In diesem Kapitel wird der elektrische Widerstand der hergestellten Pd-Schichten charakterisiert. Es werden die Schichtdickenabhängigkeit der Widerstände und die mittleren freien Weglängen gestreuter Elektronen bestimmt. Damit liefert der Widerstand komplementär zu den Ergebnissen der Röntgen- und REM-Untersuchungen in Kap. 4.1.1. Informationen über die Mikrostruktur der Schichten. Anschließend werden Legierungseffekte auf den elektrischen Widerstand der Schichten infolge ihrer Verunreinigung mit Eisen untersucht. Es wird gezeigt, daß diese die in Kap. 5.1.1 vorzustellenden H-induzierten Widerstandseffekte übertreffen.

Über die in diesem Kapitel zunächst im Fokus stehenden fundamentalen Aspekte des Widerstands der dünnen Pd-Schichten hinausgehend wird der elektrische Widerstand in den folgenden Kapiteln als Meßgröße zur Analyse H-induzierter Änderungen der Mikrostruktur der PdH-Schichten und thermodynamischer Systemgrößen genutzt.

#### 4.1.3.1 Elektrischer Widerstand dünner Palladium-Schichten

In Abb. 4.20a) ist die Schichtdicken-Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von Palladium-Schichten mit den unterschiedlichen in dieser Arbeit untersuchten Mikrostrukturen dargestellt. Die Fe-Gehalte der Schichten lagen unterhalb der Nachweisgrenze des EDX, geringe Fe-Verunreinigungen sind aufgrund der apparativen Gegebenheiten bei der Schichtherstellung jedoch auch hier wahrscheinlich. Der Fe-Einfluß auf den spezifischen Widerstand der Schichten wird im folgenden Kapitel 4.2 abgeschätzt. Abb. 4.20b) zeigt exemplarisch den Schichtwiderstand 300 nm dicker Palladiumschichten auf V/Saphir in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur. Hierbei ist zu beachten, daß die bei 300 K hergestellte Schicht abweichend von den bei höheren Temperaturen hergestellten Schichten nicht epitaktisch wuchs, sondern wie Palladium auf Silizium eine nanokristalline Struktur<sup>42</sup> und dem entsprechend einen ähnlichen spezifischen Widerstand wie 300 nm Palladium auf Silizium besaß.

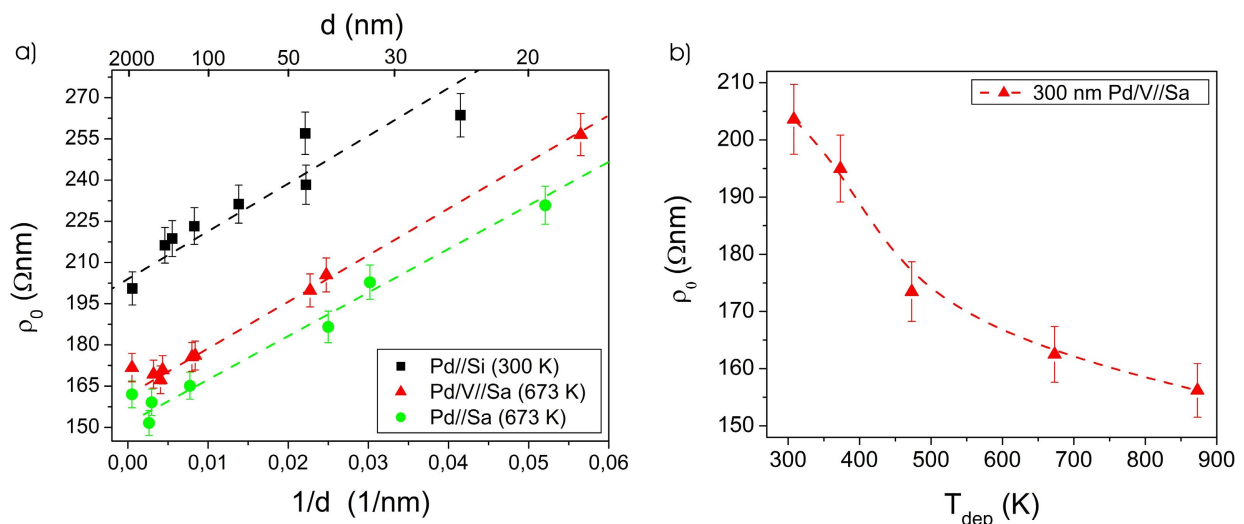


Abb. 4.20: a) Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Palladium-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur von deren Schichtdicke [ $\text{Wag}^{11b}$ ]. b) Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes 300 nm dicker Palladium-Schichten auf V/Saphir von der Herstellungstemperatur.

Global zeigt sich in Abb. 4.20a) im hier betrachteten Dickenbereich eine lineare Reduktion der spezifischen Widerstände mit der reziproken Schichtdicke, und zwar für alle untersuchten

<sup>42</sup> Vgl. auch die Charakterisierung des Spannungszustands äquivalenter Schichten in den Tab. 4.3.

Mikrostrukturen mit ähnlicher Steigung. Dieser Trend belegt nach Gl. (2.114) einen dominanten Streubeitrag der Schichtoberflächen zur Schichtdicken-Abhängigkeit der Restwiderstände. Gleichzeitig treten signifikante Unterschiede in den finalen Schichtwiderständen  $\rho_0^\infty$  bei großer Schichtdicke (Tab. 4.4) auf, wie es auch Abb. 4.20b) zeigt. Die finalen Widerstände sind zudem um 40 – 90 % größer als der Standardwert des massiven Materials,  $\rho_{bulk}^\theta = 108.04 \Omega nm$  [Ang<sup>85</sup>].

In diesen Tendenzen spiegeln sich drei Aspekte wider: Zum einen offenbart sich in den unterschiedlichen finalen Widerständen der Beitrag der Korngrenzstreuung. Dieser Aspekt wird durch die mikrostrukturelle Analyse der unterschiedlichen Palladium-Schichten im Kap. 4.1.1 belegt, die eine Kaskade der lateralen Domänengrößen  $\Gamma$  ergab. Für nanokristallines Palladium überschreiten diese Werte von 30 nm nicht, während sie für epitaktisches Palladium auf V/Saphir um bis zu 2 Größenordnungen größere Werte annehmen. Dabei zeigte sich insgesamt jedoch nur eine schwache Abhängigkeit der jeweiligen lateralen Domänengrößen von der Schichtdicke, so daß der Korngrenzbeitrag zur Schichtdickenabhängigkeit der Restwiderstände nach Gl. (2.116),  $\frac{\rho_F}{\rho_{KG}} \sim \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda_F}{\Gamma} \frac{R}{1-R}$  mit dem Reflektionsvermögen  $R$  der Grenzflächen und der mittleren freien Weglänge  $\lambda_F$  der Elektronen, in erster Näherung als Widerstandsoffset wirkt. Er wird in der Diskussion in Kap. 4.2.2 berücksichtigt. Ergänzend dazu impliziert Abb. 4.20b) eine signifikante Abhängigkeit der Domänengrößen von der Herstellungstemperatur der Schichten.

Zum anderen ist die Dichte von zum elektrischen Widerstand beitragenden Defekten mit lateralen Periodizitäten in der Größenordnung von  $\lambda_F$  auch in den Schichten ohne nanokristalline Struktur offenbar größer als im massiven Material. Ursächlich kommen hier neben Korngrenzen, Gitterbaufehlern und möglichem Fe-Gehalt insbesondere Fehlpassungsversetzungen an den Schicht-Substrat-Grenzflächen und Oberflächenrauigkeiten in Betracht. Schließlich weist der gegenüber Palladium auf Saphir erhöhte Widerstand der epitaktischen Palladium-Schichten auf V/Saphir auf eine geringfügige Durchmischung der Pd-V-Grenzfläche hin<sup>43</sup>.

Aus den Steigungen  $\partial\rho_0/\partial(1/d)$  der Widerstandsverläufe in Abb. 4.20a) läßt sich durch Auswertung von Gl. (2.114) das Produkt aus mittlerer freier Weglänge  $\lambda_F$  und dem Anteil  $(1-p)$  an den Schichtoberflächen diffus gestreuter Elektronen im Limit  $d/\lambda_F > 1$  abschätzen, vgl. Tab. 4.4.

Schichtsystem	$\rho_0^\infty$ [ $\Omega nm$ ]	$\partial\rho_0/\partial(1/d)$ [ $\Omega nm^2$ ]	$\lambda_F \cdot (1-p)$ [nm]
Pd//Si (300 K)	200(7)	$1738.0 \pm 58.9$	$22.7 \pm 0.8$
Pd//Sa (673 K)	152(5)	$1539.5 \pm 91.1$	$27.0 \pm 1.6$
Pd/V//Sa (673 K)	163(5)	$1666.3 \pm 28.0$	$27.3 \pm 0.5$
Bulk [Ang <sup>85</sup> ]	108.04	–	$\lambda_F = 25 nm$

Tab. 4.4: Finale elektrische Widerstände  $\rho_0^\infty$  von Palladium-Schichten unterschiedlicher Mikrostrukturen, Inkremente der Schichtdickenabhängigkeit der Widerstände  $\partial\rho_0/\partial(1/d)$  und daraus folgende Produkte  $\lambda_F \cdot (1-p)$  aus mittlerer freier Weglänge der Elektronen und ihrem diffus an den Oberflächen gestreuten Mengenanteil. Zum Vergleich sind Bulk-Werte angegeben.

<sup>43</sup> V. Burlaka (aktuelle Arbeiten) hat durch Messung der Röntgenreflektivität für Nb-Schichten mit Pd-Deckschichten, die bei 350 K auf das Nb aufgebracht wurden, eine Grenzschichtbreite von 0.4 nm bestimmt. Da das PdNb- und das PdV-System thermodynamisch ähnlich sind, ist für die hier untersuchten Pd-Schichten auf V die Durchmischung aufgrund der höheren Herstellungstemperatur größer anzunehmen.

Der Vergleich der gefundenen Modellparameter mit der mittleren freien Weglänge des massiven Materials,  $\lambda_F^\theta = 25 \text{ nm}$  [Ang<sup>85</sup>], zeigt in Anbetracht der vereinfachenden Annahmen des Fuchs-Sondheimer-Modells eine gute Übereinstimmung. Er weist für alle Schichten auf einen hohen Anteil diffus gestreuter Elektronen hin.

#### 4.1.3.2 Legierungseffekte

Die Charakterisierung der spezifischen Widerstände der hergestellten Palladium-Schichten in Kap. 4.1.3.1 liefert für das Pd/V//Saphir-System Hinweise darauf, daß der Restwiderstand  $\rho_0$  durch eine Legierungsbildung an der Pd-V-Grenzfläche erhöht ist. Die Widerstandserhöhung wird nach dem Linde-Norbury-Gesetz, Gl. (2.105a), erwartet. Zudem kann auch für die dort vorgestellten Schichten nicht ausgeschlossen werden, daß sie aufgrund der apparativen Gegebenheiten geringe Fe-Gehalte aufwiesen, die unterhalb der Nachweisgrenze des EDX lagen. Den Einfluß des Fe-Gehaltes auf den spezifischen Widerstand der Palladium-Schichten illustriert Abb. 4.21 für bei 673 K hergestellte Schichten.

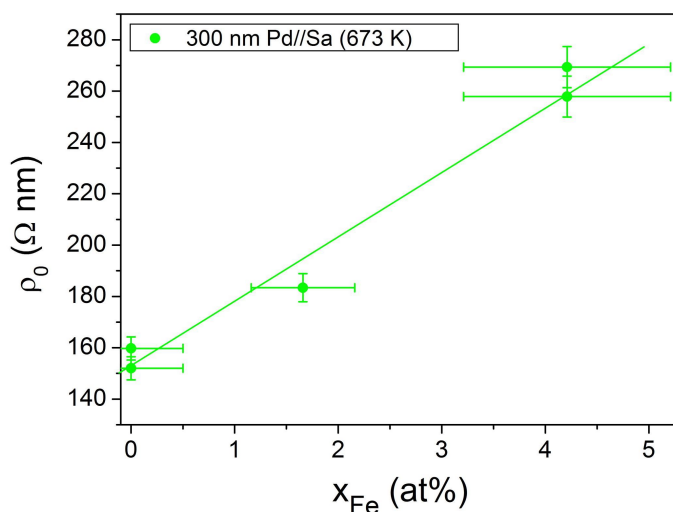


Abb. 4.21: Änderung des spezifischen Widerstandes dünner Palladium-Schichten auf Saphir infolge ihrer Verunreinigung mit Eisen.

Es zeigt sich, daß bereits geringe Fe-Verunreinigungen einen großen Einfluß auf den elektrischen Widerstand von Pd-Schichten haben.

Es ist ersichtlich, daß bereits geringe Fe-Gehalte einen deutlichen Anstieg des intrinsischen spezifischen Widerstandes zur Folge haben, der den in Abb. 4.20a) gezeigten Schichtdickeneffekt und den in Kap. 5.1.1 vorzustellenden H-induzierten Effekt übertrifft. 5 at% Fe bewirken eine Widerstandsverdoppelung; der mittlere Anstieg<sup>44</sup> beträgt  $25(3) \Omega \text{ nm/at}\%_{\text{Fe}}$ . Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Verunreinigung der Schichten wird in Kap. 4.2.2 diskutiert.

Ergänzend zu den Ausführungen im vorhergehenden Kapitel soll hier jedoch bereits darauf hingewiesen werden, daß die Fe-Abhängigkeit des spezifischen Rest-Widerstandes der Pd-Schichten belegt, daß dünne Pd-Schichten der hier untersuchten Mikrostrukturen auch dann einen signifikant über dem Bulk-Wert liegenden finalen Widerstand  $\rho_0^\infty$  besitzen würden, wenn eine Fe-Verunreinigung sicher ausgeschlossen werden könnte.

Insgesamt ist festzuhalten, daß für eine quantitative Analyse des spezifischen Schichtwiderstandes oder die Bestimmung der Dicke einer Schicht aus deren Flächenwiderstand eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung der dünnen Schicht erforderlich ist.

<sup>44</sup> Ausgehend von der elektronischen Bandstruktur und dem Beitrag der Mott-Streuung zum elektrischen Widerstand verdünnter PdFe-Legierungen ist es denkbar, daß der Widerstand nicht linear, sondern parabolisch mit der Fe-Konzentration wächst, vgl. Kap. 4.2.2.

## 4.2 Diskussion der Pd-Schichtcharakterisierung

In diesem Kapitel wird die Interpretation der in Kapitel 4.1 vorgestellten Ergebnisse der Charakterisierung der hergestellten Pd-Schichten weiter vertieft, und die Ergebnisse werden in Relation zu in der Literatur publizierten Resultaten gesetzt.

### 4.2.1 Mikrostruktur und Spannungen der hergestellten Pd-Schichten

In diesem Abschnitt wird der Ausgangszustand der hergestellten Pd-Schichten hinsichtlich der Mikrostruktur, des Spannungszustandes und des elektrischen Widerstandes diskutiert.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Gesamtspannungen der Schichten nach der Herstellung (intrinsische Spannungen) aus einer Überlagerung atomistischer Prozesse beim Sputtern, thermischer Spannungen, Fehlpassungsspannungen und spannungsabbauender Mechanismen ergeben. Der resultierende Spannungszustand ist direkt mit der Mikrostruktur der Schichten verknüpft.

Für die Diskussion der Spannungsentwicklungen wird hier über die Darstellung der gemessenen Gesamtspannungen  $\sigma_{Stoney}$  in Abb. 4.18/4.19 hinaus die Linienspannung  $\sigma_L = \sigma_{Stoney} \cdot d_{Schicht}$  betrachtet, wie es in der Literatur allgemein üblich ist [Koc<sup>94</sup>].  $\sigma_L$  gibt den normierten Spannungszustand der Schicht an und erleichtert damit die Unterscheidung der unterschiedlichen Spannungsbeiträge zur Gesamtspannung einer dünnen Schicht.

Um den Gang der Diskussion zu erleichtern, sollen die zentralen Ergebnisse aus Kap. 4.1 zunächst noch einmal zusammengefaßt werden.

- Die in dieser Arbeit hergestellten Pd-Schichten auf Silizium, Saphir und V/Saphir wiesen unterschiedliche **Mikrostrukturen** auf. Auf Silizium wuchsen bei 300 K nanokristalline Schichten mit (111)-Fasertextur. Die bei 673 K auf Saphir hergestellten Schichten besaßen eine multiorientierte Struktur, in der mit wachsender Schichtdicke zunehmend neue Orientierungen auftraten. Die bei 673 K auf V/Saphir gesputterten Schichten wuchsen epitaktisch in der Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehung zum Vanadium.
- Die Röntgenspektren der multi-orientierten und der epitaktischen Schichten zeigten oftmals **Laue-Oszillationen** um den (111)-Peak, die glatte Grenzflächen und große Domänen der Schichten belegen. Asymmetrien der Laue-Oszillationen links und rechts des Bragg-Peaks wurden mit dem Auftreten von **Misfit-Versetzungen** an der Schicht-Substrat-Grenzfläche assoziiert.
- Die **intrinsischen Spannungszustände** der Schichten unterschieden sich signifikant. Während die nanokristallinen Schichten hohe Kompressionsspannungen in der Größenordnung von  $-1.2 \text{ GPa}$  aufwiesen, standen die multi-orientierten Schichten nach der Herstellung unter Zugspannungen von  $0.4 - 0.8 \text{ GPa}$ . Die epitaktischen Schichten wiesen etwas geringere Zugspannungen von  $0.2 - 0.6 \text{ GPa}$  auf.
- Die mit der  $\sin^2\psi$ -Methode bestimmte **in-plane Spannungsverteilung** der Schichten erwies sich insbesondere bei den dünnsten epitaktischen bzw. bei den nanokristallinen Schichten als stark **anisotrop**.
- Mit der Biegebalkenmethode an wachsenden Schichten in-situ gemessene Spannungen waren stets kleiner als die anschließend röntgenographisch bestimmten Spannungen. Beim Schichtwachstum zeigten sich charakteristische Sequenzen von Kompressions- und Zugspannungen.

- Die **spezifischen Widerstände** der hergestellten Schichten wiesen eine ungefähr lineare Abhängigkeit von der reziproken Schichtdicke auf. Die zu großen Schichtdicken extrapolierten Grundwiderstände waren stets größer als der Bulk-Standardwert. Dabei zeigten die multiorientierten Schichten die geringsten Widerstände, während die Widerstände der nanokristallinen Schichten etwa 20 % größer waren.
- Die Schichtwiderstände wiesen eine starke Abhängigkeit von der Verunreinigung der Schichten mit Eisen auf, die bei 5 at% Fe zu einer Widerstandsverdoppelung führt.

#### 4.2.1.1 Mikrostruktur und Spannungen von Palladium auf Silizium

Nach den Untersuchungen von Takahashi et al. [Tak<sup>98</sup>] und Lida et al. [Lid<sup>91</sup>] an thermisch oxidierten Silizium (001)-Oberflächen bildet das Silizium-Oxid eine Lagenstruktur, die mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche zum kristallinen Silizium rasch einen amorphen Zustand annimmt. Während an der Grenzfläche zunächst eine epitaktische, wenige Ångstrom dicke Lage mikrokristallinen Silizium-Oxids mit Cristobalit-Struktur gebildet wird, nimmt die Packungsdichte der Kristallite zugunsten von amorphem SiO<sub>2</sub> rasch ab. Es ist deshalb zu erwarten, daß das Wachstum der Palladiumschichten auf dem amorphen SiO<sub>2</sub> bei 300 K nicht durch das Substrat bestimmt wird. Darüber hinaus konnten Okada et al. [Oka<sup>80</sup>] für reine Silizium (100)-Oberflächen zeigen, daß auch die bei 300 K gebildete Pd<sub>2</sub>Si-Grenzflächenphase (Kap. 4.1) polykristallin ist und keine Orientierungsbeziehung zum Substrat aufweist.

Neben Substrat-Einflüssen erweist sich für bei 300 K gesputterte Schichten auch der Einfluß thermischer Spannungen auf die Mikrostruktur und den Spannungszustand der Schichten als vernachlässigbar. Während der Schichtherstellung steigt die Substrattemperatur unter dem Targetatom-Beschuß in der gewählten UHV-Anlage gewöhnlich um etwa 10 K an. Die daraus resultierenden thermischen Spannungsbeiträge der Schichten liegen lediglich in der Größenordnung von 0.02 GPa [vgl. Gl. (4.9)].

Aufgrund der niedrigen Herstellungstemperatur ( $T_{Dep}/T_{Schmelz} = 0.17$ ) sind die Mikrostruktur und die intrinsischen Spannungen der Palladium-Schichten hingegen mit der geringen Oberflächenmobilität der Palladium-Atome und wahrscheinlich mit dem Sputter-Prozeß an sich korreliert. Ihre niedrige Oberflächenmobilität reduziert die Diffusionswege der Palladiumatome auf der Substrat-Oberfläche. Sie sind damit nicht in der Lage, große, thermodynamisch stabile Domänen zu bilden, sondern sie formen ein hochgradig metastabiles, nanokristallines Gefüge mit (111)-Fasertextur. Unter dieser Prämisse können die für Palladium auf Silizium erzielten Ergebnisse qualitativ mit den Spannungsmessungen an bei 300 K auf Saphir gesputterten Schichten (Kap. 4.1.2.2) verglichen werden.

Wie Tab. 4.3 und Abb. 4.18 belegen, weisen bei 300 K gesputterte Palladiumschichten Kompressionsspannungen auf. Diese werden im Schichtdickenbereich zwischen 1 und 10 nm von einer Zugspannungssequenz überlagert, so daß sich mit zunehmender Schichtdicke eine Abfolge von Kompressions-, Zug- und wieder Kompressionsspannungen ergibt. Diese Sequenz ist durch Auftragung der Linienspannung nochmals in Abb. 4.22 dargestellt.

Ursächlich für das Auftreten von Kompressionsspannungen sind im wesentlichen zwei Mechanismen<sup>45</sup>. Im initialen Wachstumsstadium diskontinuierlicher Schichten wird die Struktur der Palladium-Wachstumsinseln durch ihre Oberflächenspannung beeinflusst. Abermann et al. [Spa<sup>00</sup>, Abe<sup>79</sup>] zeigen, daß der Gitterparameter in isolierten Metallpartikeln kleiner als der Referenzwert des massiven Systems ist. Infolge der Haftung der Cluster am Substrat wird dieser Zustand in der

<sup>45</sup> Weitere Mechanismen werden zum Beispiel in Refs. [Afs<sup>10</sup>, San<sup>08</sup>] diskutiert.

Schichtebene auch beim weiteren Wachstum der Schicht konserviert, so daß die Schicht in-plane Kompressionsspannungen erfährt. Nach der Koaleszenz der Wachstumsinseln, die nach der Analyse des elektrischen Widerstandes wachsender Palladium-Schichten bei 300 K unterhalb von einem Nanometer Schichtdicke einsetzt [Wag<sup>08a</sup>, Wag<sup>05</sup>], nimmt der resultierende Spannungsbeitrag jedoch ab, da neue Palladium-Atome dann nur noch auf Palladium deponiert werden. Dieser Übergang zeigt sich im Inset der Abb. 4.18 durch Vorzeichenänderung des Gradienten  $\Delta\sigma/\Delta d$  bei  $d \approx 0.8 \text{ nm}$ . Die Linienspannung der Schicht in Abb. 4.22 wächst ab dieser Schichtdicke an.

Der zweite in der Messung von Kompressionsspannungen resultierende Mechanismus ist im Energieeintrag (atom peening) durch hochenergetische Atome (Metallatome, vor allem aber vom Target rückgestreute Sputtergas-Atome) in die wachsenden Schichten zu suchen. Dabei können zum einen Atome in Korngrenzen und Leerstellen getrieben werden [Sch<sup>01</sup>], so daß die Schichten verdichtet werden. Zum anderen können in den Schichten Punktdefekte erzeugt werden<sup>46</sup> (Zwischengitteratome, Frenkelpaare, [Ave<sup>10</sup>, Deb<sup>04</sup>, Sch<sup>01</sup>]).

Die Verdichtung der Schichten und der Einbau von Punktdefekten tragen zum fortgesetzten Auftreten von Kompressionsspannungen im Bereich größerer Dicken der untersuchten Palladium-Schicht in Abb. 4.18 bei. In Abb. 4.22. resultiert mit wachsender Schichtdicke zwischen  $d = 2.4 \text{ nm}$  und  $d = 70 \text{ nm}$  ein linearer Spannungsabfall, entsprechend eines konstanten Spannungsbeitrags von  $\sigma = -0.675(5) \text{ GPa}$ .

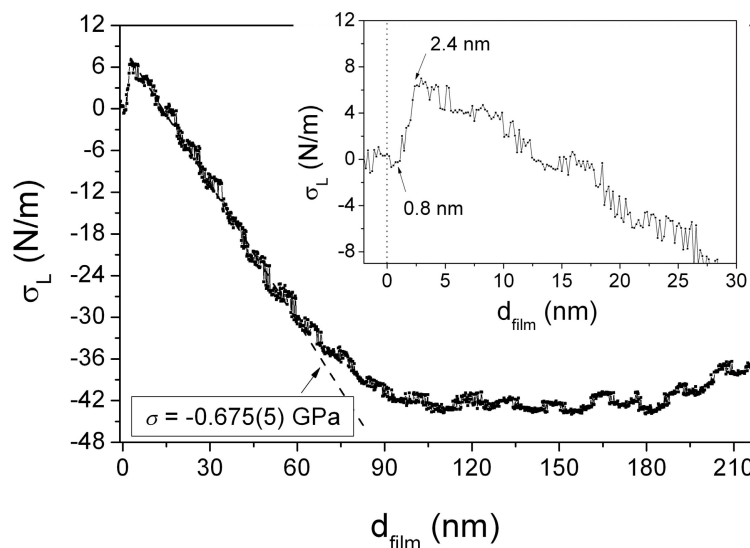


Abb. 4.22: Linienspannung von Palladium, das bei 300 K auf Saphir gesputtert wurde. Die kleinskaligen Schwankungen der Meßkurve sind ein Meßartefakt.

Der Verlauf der Linienspannung mit der Schichtdicke ermöglicht die Unterscheidung von Zugspannungsbeiträgen durch Inselkoaleszenz (island zipping) zwischen 0.8 und 2.4 nm Schichtdicke von zu Druck-Spannungen führenden Beiträgen der Oberflächenspannung von Palladium und des atom peening. Oberhalb von 70 nm Schichtdicke werden an der Grenzfläche von Schicht und Substrat vermutlich Misfit-Versetzungen emittiert.

Man kann abschätzen, wie stark die Materialverdichtung in Korngrenzen und der Einbau von Punktdefekten zu den Kompressionsspannungen der Pd-Schichten beitragen. Ist das Relaxationsvolumen  $\Delta v$  der Punktdefekte bekannt und nimmt man zunächst an, daß die

<sup>46</sup> Die Bildungsenergie von Frenkelpaaren beträgt etwa 25 eV (Wigner-Energie) [Ave<sup>10</sup>], während die Energie gesputterter Atome unter den gewählten Sputter-Bedingungen typischer Weise einen Peak bei etwa 5 eV mit einem hochenergetischen Schwanz bis 80 eV aufweist [Stu<sup>69</sup>]. Deshalb tragen vermutlich vor allem vom Target rückgestreute Sputtergas-Atome zur Erzeugung von Defekten in den Pd-Schichten bei.



Kompressionsspannungen allein aus der Erzeugung von Punktdefekten resultieren, so läßt sich analog zu den Gln. (2.34-2.37) zur Beschreibung der H-induzierten Dehnung einer dünnen Schicht eine obere Schranke für die Punktdefektdichte  $c_P$  bestimmen. Für Zwischengitteratome ist  $\Delta v \sim (1 - 2) \cdot \Omega$  [Ave<sup>10</sup>], und für Frenkelpaare gilt  $\Delta v \sim 1.1 \cdot \Omega$  [Deb<sup>07</sup>], mit dem Atomvolumen  $\Omega$  des Wirtsgitters. Aus der jeweiligen isotropen Dehnung  $\frac{\Delta V}{V} = 3\varepsilon_P = \frac{\Delta v}{\Omega} \cdot c_P$  folgt

$$c_P = -3 \frac{\Omega}{\Delta v} \cdot M_{(111)}^{-1} \cdot \sigma . \quad (4.3)$$

Die resultierenden maximalen Punktdefektdichten sind sehr hoch; für die in Abb. 4.22 betrachtete Schicht ist je nach Typ der Punktdefekte  $c_P = 0.35 - 0.71\%$ , und für die Schichten in Tab. 4.3 findet man maximal  $c_P = 0.79 - 1.57\%$ .

Den berechneten maximalen Punktdefektdichten stehen die Ergebnisse von Positronen-Lebensdauer-Messungen in nanokristallinem Palladium gegenüber. Diese legen um eine Größenordnung kleinere Punktdefektdichten nahe<sup>47,48</sup>. Berücksichtigt man, daß Positronen nur mit Punktdefekten mit offenem Volumen wechselwirken, so daß reine Zwischengitteratome ohne Leerstellenanteil für sie nicht sichtbar sind, so wird die Diskrepanz der berechneten und der gemessenen Punktdefektdichten kleiner, wenn man annimmt, daß ein Teil der bei Stoßkaskaden erzeugten Leerstellenanteile von Frenkelpaaren in die Korngrenzen diffundiert.

Insgesamt zeigt es sich jedoch, daß die Kompressionsspannungen vermutlich nicht allein aus dem Einbau von Punktdefekten resultieren, sondern daß auch der Materialverdichtung an sich eine wichtige Rolle zukommt.

Die zu Kompressionsspannungen führenden Mechanismen stehen in Konkurrenz mit Zugspannungen, die in koaleszierenden und kontinuierlichen Schichten aus der Wechselwirkung benachbarter Körner erwachsen. Die Koaleszenz von Wachstumsinseln erzeugt Zugspannungen, da die Verschmelzung benachbarter Inseln oder die Bildung einer Korngrenze zwischen diesen effizient Oberflächenenergie der gesputterten Schicht und des Substrates abbaut. Dieser als island zipping [See<sup>03</sup>, Nix<sup>99</sup>] bezeichnete Mechanismus setzt bei der in Abb. 4.18 und 4.22 charakterisierten Schicht bei  $d \approx 0.8 \text{ nm}$  ein und resultiert im Spannungsmaximum bei  $d = 2.4 \text{ nm}$ , wenn die Schicht kontinuierlich wird. In analoger Weise treten an den Korngrenzen benachbarter Körner in kontinuierlichen Schichten Zugspannungen auf<sup>49</sup>.

Zur Relaxation von Kompressionsspannungen trägt schließlich der Einbau von Misfit-Versetzungen zwischen der wachsenden Schicht und dem Substrat bei (Kap.2.2). Versetzungen kompensieren den weiteren Spannungsanstieg, wie es in Abb. 4.22 ab  $d = 70 \text{ nm}$  Schichtdicke beobachtet wird. Dieser Wert stimmt in guter Näherung mit dem nach Gl. (2.45), Abb. 2.7, für 300 K berechneten Gleichgewichtswert von 53 nm überein.

Die Übereinstimmung des in Abb. 4.18 durch Messung der Substratkrümmung bestimmten Spannungszustandes  $\sigma$  der Palladiumschicht mit der Größenordnung der anschließend röntgenographisch gemessenen Spannungen  $\tilde{\sigma}$  (vgl. die Legende von Abb. 4.18) ist aus zwei Gründen nicht selbstverständlich.

Zum einen impliziert die Rückführung der gemessenen Kompressionsspannungen  $\sigma$  auf das „atom peening“ einen systematischen Unterschied der mit den verschiedenen Methoden bestimmten

<sup>47</sup> Frdl. Mitteilung von J. Cizek, Universität Prag.

<sup>48</sup> Über die Positronenlebensdauer bestimmte Punktdefektdichten sind im Vergleich zur Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt eines Metalls ( $\sim 0.01\%$ ) noch immer groß.

<sup>49</sup> Typische Korngrenzenergien betragen  $\sim 1/3$  der Oberflächenenergie der Körner [Ohr<sup>92</sup>].

Spannungen. Dies wird deutlich, wenn man wieder allein die erzeugten Punktdefekte betrachtet. Analog zur H-induzierten Dehnung einer dünnen Schicht resultieren beliebige Punktdefekte infolge des Poisson-Effektes in einer vertikalen Zusatzdehnung. Während sich nach Gl. (4.3) die tatsächliche in-plane Spannung allein aus der Punktdefekt-induzierten Dehnung  $\varepsilon_P = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{\Omega} \cdot c_P$  ergibt, ist die gesamte vertikale Dehnung nach Gln. (2.39,2.41)

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_P + \Delta\varepsilon_{zz} = \left(1 + 2 \left(\frac{\nu}{E}\right)_{[111]} \cdot M_{(111)}\right) \cdot \varepsilon_P \quad , \quad (4.4)$$

bezw. mit Gl. (4.3)

$$\varepsilon_{zz} = - \left(M_{(111)}^{-1} + 2 \left(\frac{\nu}{E}\right)_{[111]}\right) \cdot \sigma \quad . \quad (4.5)$$

Bei der röntgenographischen Spannungsanalyse wird diese Dehnung nach Gl. (3.16) jedoch allgemein auf eine in-plane Spannung  $\tilde{\sigma}$  zurückgeführt,

$$\varepsilon_{zz} = -2 \left(\frac{\nu}{E}\right)_{[111]} \cdot \tilde{\sigma} \quad . \quad (4.6)$$

Setzt man die Dehnungen nach Gl. (4.5) und (4.6) gleich und berücksichtigt die richtungsabhängige Darstellung der elastischen Konstanten durch die  $S_{ij}$  (Kap. 2.3), so folgt, daß die röntgenographisch bestimmte virtuelle Spannung  $\tilde{\sigma}$  bei gleicher Punktdefektdichte  $c_P$  für (111)-texturierte Schichten ungefähr doppelt so groß wie der aus der Substratkrümmung bestimmte Wert ist,

$$\frac{\sigma}{\tilde{\sigma}} = \frac{4S'_{11} + 8S'_{12} + 2S'_{44} - 16(S'_{11}^2 + 4S'_{12}^2 + 4S'_{11}S'_{12})/S'_{44}}{12S'_{11} + 24S'_{12} + 3S'_{44}} \approx 0.5 \quad . \quad (4.7)$$

Der physikalische Hintergrund dieses großen Effektes liegt darin, daß die Zusatzdehnung in Palladium nach Gl. (4.4) die selbe Magnitude hat wie die allein durch Punktdefekte induzierte Dehnung,  $\varepsilon_P + \Delta\varepsilon_{zz} \approx 2\varepsilon_P$ .

Zum anderen ist zu berücksichtigen, daß die aus der Substratkrümmung bestimmte Spannung  $\sigma$  über die gesamte Schicht mittelt, während zur röntgenographisch bestimmten Spannung die kohärent streuenden Schichtbereiche beitragen, und damit nur die Nanokristallite an sich [Edl<sup>10</sup>]. Infolge des „atom peening“ gestörte Kristallit-Bereiche und Korngrenzen weisen lokal andere Spannungszustände auf. Da insbesondere Korngrenzen durch die Wirkung der Grenzflächenenergie auch eine Zugspannungskomponente besitzen, bleiben die aus der Substratkrümmung bestimmten Spannungen auch aus diesem Grund hinter den röntgenographisch bestimmten Spannungen zurück.

Diese Beobachtung koinzidiert mit der gefundenen Abnahme [Naz<sup>09</sup>] des E-Moduls nanokristalliner Schichten mit abnehmender Korngröße. Beispiele für den Unterschied der Spannungswerte liefern auch die H-induzierten Spannungen in Tab. 5.3, Tab. 5.5 und Abb. 5.15.

Mit Blick auf das „atom peening“ konnten Thornton et al. [Tho<sup>79</sup>, Win<sup>92</sup>, Ple<sup>05</sup>] zeigen, daß es hinsichtlich des Spannungszustandes nanokristalliner Schichten Grenzdrücke des Sputter-Plasmas gibt, bei deren Überschreiten dieser von einem in-plane Kompressions- in einen Zug-Zustand übergeht. Je höher der Druck des Sputter-Plasmas ist, desto stärker werden die (gesputterten) Atome vor ihrem Auftreffen auf der Schichtoberfläche thermalisiert, so daß der Energieeintrag in die Schichten abnimmt. Typische Grenzdrücke für die Änderung des Spannungszustandes verschiedener Metalle bei Verwendung von Magnetron-Sputterquellen werden durch Thornton et al. [Tho<sup>79</sup>] mit  $(2 - 20) \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  angegeben.

Da die Palladium-Schichten im Rahmen dieser Arbeit durch Ionenstrahl-Sputtern hergestellt wurden ( $p_{Ar} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  bzw.  $p = p_{Xe} + p_{Ar} = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ ), das zu einem höheren Energieeintrag in die gesputterten Schichten führt, sind die angewandten Plasma-Drücke hinsichtlich

des „atom peening“ mit den in [Tho<sup>79</sup>] genannten Werten nicht direkt vergleichbar. Aufgrund des geringeren Plasmadrucks werden die gesputterten Atome beim Ionenstrahl-Sputtern geringer thermalisiert<sup>50</sup>, so daß in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Debelle et al. [Deb<sup>07</sup>] die in Tab. 4.3 gefundene Tendenz des Auftretens hoher Kompressionsspannungen realistisch erscheint.

Im Unterschied der absolut gemessenen Kompressionsspannungen der Palladiumschichten, die bei 300 K im Argon-Plasma bzw. in einer alternativen HV-Sputteranlage im Xenon-Argon-Plasma gesputtert wurden (vgl. Tab. 4.3 und Abb. 4.18), zeigen sich vermutlich zwei Einflüsse: Zum einen ist der Grad der Thermalisierung der gesputterten Atome unter den geringfügig verschiedenen Sputtergas-Drücken verschieden, zum anderen ist die Rückstreuwahrscheinlichkeit vom Target für die dreimal schwereren Xenon-Atome kleiner als für Argon-Atome [Deb<sup>07</sup>].

#### 4.2.1.2 Mikrostruktur und Spannungen von Palladium auf Saphir

Aufgrund ihrer hohen Oberflächenmobilität bei der Schichtherstellung bei 673 K können die gesputterten Palladium-Atome auf Saphir und auf 1 nm Vanadium/Saphir während des Schichtwachstums in energetisch günstige Plätze diffundieren, wie Stufen auf der Substratoberfläche oder bereits deponierte Palladium-Aggregate [Ven<sup>94</sup>]. Ihre hohe Mobilität ermöglicht damit die Bildung großer Palladium-Domänen, die zum kristallinen Substrat in einer Epitaxiebeziehung stehen und deren Oberflächen unter den Randbedingungen der durch die Epitaxie erzwungenen Kristallorientierung niedrig indizierte Oberflächen ausbilden. Auf der (0001)-Saphir-Oberfläche koinzidiert die Epitaxiebeziehung nach den Ergebnissen in Kapitel 4.1.1 mit der Bildung der thermodynamisch stabilen Palladium-(111)-Textur.

Überlagert werden die Ausbildung der Mikrostruktur und der Spannungszustand der Palladium-Schichten durch Fehlpassungsspannungen zwischen Schicht und Substrat und durch deren unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten. Die in bei 300 K gesputterten Schichten dominierenden mikrostrukturellen Mechanismen (Kap. 4.2.1.1) treten hier in ihrer Bedeutung zurück, da zum Beispiel atom peening-induzierte Punktdefekte ausheilen können.

##### 4.2.1.2.1 Thermische Spannungen

Bei der Vorstellung der Mikrostrukturen dünner Palladium-Schichten auf reinem Saphir hat es sich gezeigt, daß sich die Textur der Schichten mit zunehmender Schichtdicke ändert (Abb. 4.6). Triebkraft der Änderungen ist die Reduktion der in den Schichten aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Palladium ( $\alpha_{Pd} = 11.8 \cdot 10^{-6}/K @ 283K$ ) und Saphir ( $\alpha_{Sa}^{\perp c} = 4.5 \cdot 10^{-6}/K @ 298K$ )<sup>51</sup> [Whi<sup>70</sup>,Cry] während der Abkühlung von  $T_{Dep} = 673 K$  auf  $T_0 = 300 K$  gespeicherten elastischen Energie. Nimmt man Isotropie der in-plane Dehnung

$$\Delta \varepsilon_{th} = (\alpha_{Sa}^{\perp c} - \alpha_{Pd}) \cdot (T_{Dep} - T_0) \quad (4.8)$$

und im betrachteten  $T$ -Bereich konstante Ausdehnungskoeffizienten an, so resultiert bei kohärenten Grenzflächen (keine Versetzungen) nach Gl. (2.34) ein von der Textur der Schichten abhängiger thermischer Spannungsbeitrag

$$\Delta \sigma_{th} = -M_{(hkl)} \cdot \Delta \varepsilon_{th} \quad (4.9)$$

Für (111)-texturierte Palladium-Schichten auf Saphir findet man für  $\Delta T = 373 K$  die Zugspannung

$$\Delta \sigma_{th}^{\perp [111]} = -3 \left( 2S'_{11} + 4S'_{12} + \frac{S'_{44}}{2} \right)^{-1} \cdot \Delta \varepsilon_{th} = +0.782 \text{ GPa} \quad (4.10)$$

<sup>50</sup> Die mittlere freie Weglänge der Atome beträgt bei  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  etwa 1 m [Deb<sup>07</sup>].

<sup>51</sup> Die Ausdehnungskoeffizienten hängen faktisch von der Temperatur ab und unterscheiden sich für das Al- und das O-Untergitter sowie für gemischte Bindungen [Dob<sup>09</sup>].

Für die in 2000 nm dicken Palladium-Schichten auf Saphir nach Abb. 7.6 d) am häufigsten vertretene Kornorientierung  $[16\ 8\ \bar{1}]_{Pd}||[0001]_{Sa}$  (stärkster Reflex unter  $\psi = 34.8^\circ$ ) ist die nach dem Algorithmus der Gln. (2.24), (2.25) und (2.28) berechnete Richtungsabhängigkeit des Bulkmoduls  $M$  in der zur Richtung  $[16\ 8\ \bar{1}]$  senkrechten Ebene in Abb. 4.23 dargestellt. Man erkennt, daß der Bulkmodul in der höher indizierten Ebene signifikant kleiner als sein zum Vergleich eingezeichneter Verlauf in der (111)-Ebene ist; lediglich in Richtung  $[\bar{1}\bar{2}0]$  nähert er sich dem Vergleichsmodul an. Im geometrischen Mittel ist  $M^{\perp[16\ 8\ \bar{1}]} = 216.3\ GPa$ .

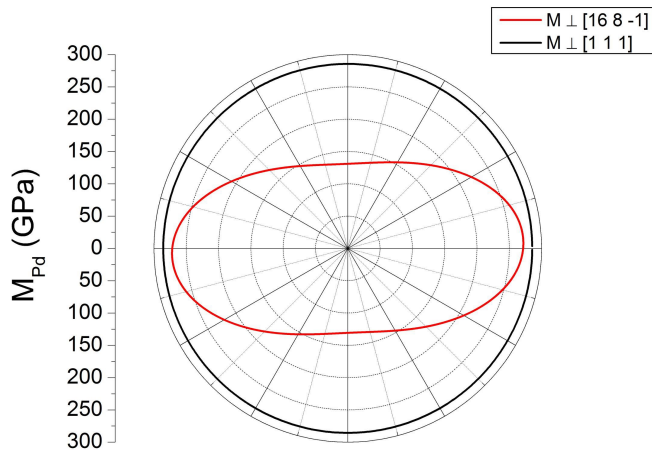


Abb. 4.23: Polardiagramm des Bulkmoduls von Palladium in der Ebene senkrecht zur  $[16\ 8\ \bar{1}]$ -Richtung im Vergleich zur (111)-Ebene. Ersterer gehört zur Haupt-Kornorientierung in dicken Palladium-Schichten auf reinem Saphir (vgl. Abb. 4.6). Sein Verlauf zeigt, daß die Schicht ihre elastische Energiedichte durch die Orientierungsneubildung signifikant reduzieren kann.

Analoge Rechnungen für die anderen Orientierungen in Abb. 4.6d) ergeben für  $\Delta T = 373\ K$  die folgenden Idealwerte der thermischen Spannungen:

$$\Delta\sigma_{th}^{\perp[168\bar{1}]} = +0.592\ GPa$$

$$\Delta\sigma_{th}^{\perp[187\bar{1}]} = +0.503\ GPa \quad (4.11)$$

$$\Delta\sigma_{th}^{\perp[2323\bar{1}0]} = +0.860\ GPa .$$

Das Palladium-Saphir-System kann die thermischen Spannungen damit durch Orientierungsneubildung um bis zu 280 MPa reduzieren. Gleichzeitig ist aber auch ersichtlich, daß die  $[23\ 23\ \bar{1}0]_{Pd}||[0001]_{Sa}$ -Orientierung hinsichtlich der Spannungsauslese benachteiligt ist. Bezgl. der hohen Indizes der gefundenen Orientierungen wurde bereits in Kap. 4.1.1.2 darauf hingewiesen, daß sich diese auf niedriger indizierte Ebenen des Typs  $[210]$  bzw.  $[22\bar{1}]$  zurückführen lassen, die zum Substrat einen Miscut von  $1^\circ - 6^\circ$  aufweisen.

#### 4.2.1.2.2 Spannungen infolge Gitterfehlpassung

Für epitaktisches Wachstum gemäß  $[111]_{Pd}||[0001]_{Sa}$  zeigt Abb. 4.24a) drei mögliche in-plane Orientierungen der Palladium (111)-Ebenen auf der idealisiert dargestellten  $\alpha$ -Saphir (0001)-Oberfläche. In Analogie zu Untersuchungen von Gutekunst et al. [Gut<sup>97</sup>] an Nb auf Saphir besetzen die Pd-Atome dabei oberhalb der das Saphir-Gitter abschließenden O-Atome die Positionen der fehlenden Al-Atome. Die drei resultierenden Orientierungen überlagern sich zu den zwei in Abb. 4.6a) und 4.11 unterscheidbaren, in-plane um  $60^\circ$  gegeneinander verdrehten Domänen-Orientierungen.

Abb. 4.24b) zeigt die in-plane Orientierung von Palladium auf Vanadium/Saphir entsprechend  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{Pd}||[0\bar{1}1]_V||[\bar{1}\bar{2}10]_{Sa}$ . Abb. 4.24c) zeigt die mit der Kristallstruktur-Simulationssoftware VICS [Mom<sup>11</sup>] anhand der in Ref. [Lew<sup>82</sup>] tabellierten lokalen Gitterverzerrungen berechnete, faktische Konfiguration der Al- und O-Atome in drei Ebenen senkrecht zu  $[0001]_{Sa}$ . Die Al-Atome sind

zwischen den O-Ebenen nicht symmetrisch angeordnet, so daß die markierten O-O-Abstände bei 300 K im Verhältnis 1:2 alternierend zwischen 2.523 Å und 2.867 Å schwanken. Der mittlere Abstand der Al-Plätze in der Saphir (0001)-Ebene ergibt sich zu 2.748 Å.

Bei der Berechnung der reinen Gitterfehlpassung ist die thermische Dehnung der Materialien zu berücksichtigen. Vergleicht man bei 673 K die Abstände der Pd-Atome mit den mittleren Al-Platzabständen auf der Saphir-Oberfläche, so zeigt es sich, daß das Palladium bei kohärentem Wachstum in der angenommenen Konfiguration im Mittel isotrop um  $\Delta\varepsilon_{FP} = 0.35\%$  gestaucht wird. Diese Stauchung entspricht der Kompressionsspannung

$$\Delta\sigma_{FP}^{\perp[111]} \Big|_{673 K} = -3 \left( 2S'_{11} + 4S'_{12} + \frac{S'_{44}}{2} \right)^{-1} \cdot \Delta\varepsilon_{FP} = -1.00 \text{ GPa} . \quad (4.12)$$

Wachsen die Schichten hingegen bei 300 K, so erwartet man bei epitaktischem Wachstum geringere Kompressionsspannungen von

$$\Delta\sigma_{FP}^{\perp[111]} \Big|_{300 K} = -0.24 \text{ GPa} . \quad (4.13)$$

Die Differenz der beiden Spannungszustände entspricht Gl. (4.10). Da die Pd-Schichten jedoch bereits bei der Herstellung bei 673 K durch Versetzungsbildung gegenüber dem Substrat relaxieren können, kann sich der finale Spannungszustand von den hier berechneten Idealwerten unterscheiden. Dieser Aspekt wird im folgenden Abschnitt untersucht.

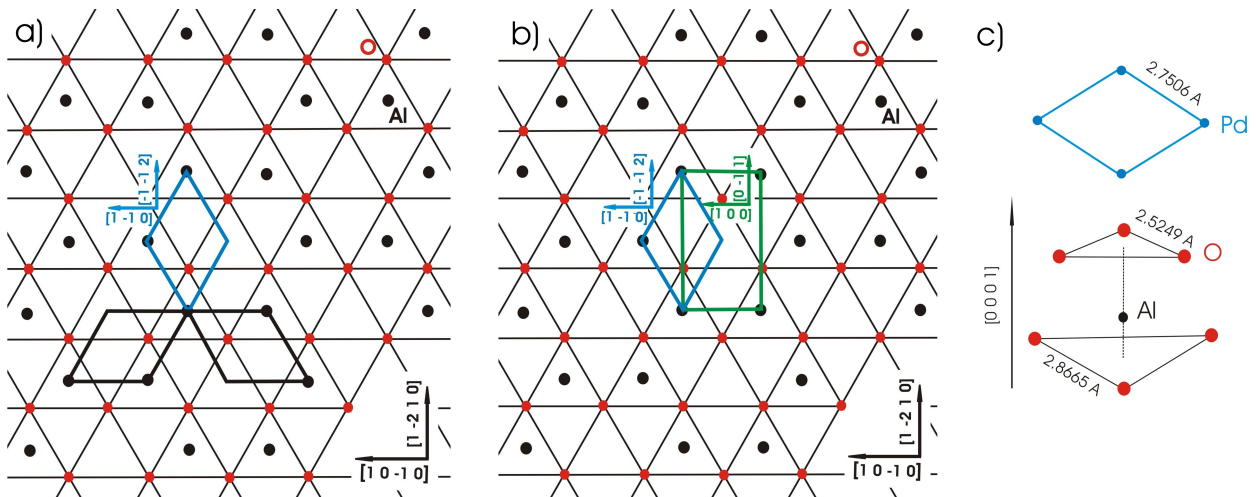


Abb. 4.24: Epitaxie von Palladium auf Saphir (a) und auf Vanadium/Saphir (b): Idealisierte Darstellung der  $\alpha$ -Saphir (0001)-Oberfläche nach [Dob<sup>09</sup>] sowie möglicher Orientierungen der Palladium (111)-Ebenen (Rauten) und einer Vanadium (011)-Ebene (Rechteck). Die Sauerstoff-Atome (rot) sind idealisiert hexagonal dicht gepackt, und die Al-Atome befinden sich unter (zwischen) den O-Atomen in 2/3 der Oktaederlücken.

a) Die drei möglichen in-plane Orientierungen der Pd (111)-Ebenen überlagern sich zu den beiden in den (111)-Polfiguren unterscheidbaren Domänen-Orientierungen. Die Pd-Atome setzen das Al-Untergitter fort.

b) Zur indizierte (blauen) Palladium-Orientierung in (a) entsprechend der Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehung gehörige Lage einer Vanadium (011)-Ebene (grün). Bei der zweiten Orientierungsbeziehung in Gl. (4.1) ist die Palladium-Ebene in-plane um 60° gedreht.

c) Zellparameter der Palladium (111)-Ebenen und tatsächliche Konfiguration der Aluminium- und der Sauerstoff-Atome in  $\alpha$ -Saphir bei (300 K), berechnet mit VICs mit Gitterparametern entsprechend [Lew<sup>82</sup>]. Die Al-Atome sind zwischen den O-Ebenen alternierend asymmetrisch angeordnet; bei größerem Al-O-Abstand wird der O-O-Abstand kleiner. Es gilt: O-O = 2.52492 Å wenn Al weit weg, O-O = 2.86653 Å wenn Al nah oder fehlend, dann aber in nächster Ebene nah. Der mittlere Al-Al-Abstand ist 2.74830 Å.

#### 4.2.1.2.3 Vergleich der berechneten mit den gemessenen Spannungen

Vergleicht man die Spannungsentwicklung der in Abb. 4.19a) und Abb. 4.25a) (Linienspannung) charakterisierten Schicht mit dem nach Gl. (4.12) bei 673 K berechneten Idealzustand epitaktischen Palladiums auf Saphir, so fällt auf, daß Kompressionsspannungen entgegen der Berechnung nur im initialen Bereich des Schichtwachstums auftreten, und daß die Schicht asymptotisch weitgehend spannungsfrei wächst. Ihren wesentlichen Spannungszuwachs erfährt die Schicht nach Abb. 4.19b) und 4.25b) während der anschließenden Abkühlung auf 300 K. Die gemessenen Endwerte der Spannungen stimmen dabei nach Tab. 4.3 für alle untersuchten Schichten entsprechend der jeweiligen Mikrostrukturen mit den Erwartungswerten für die thermischen Spannungen nach Gln. (4.10-4.11) überein.

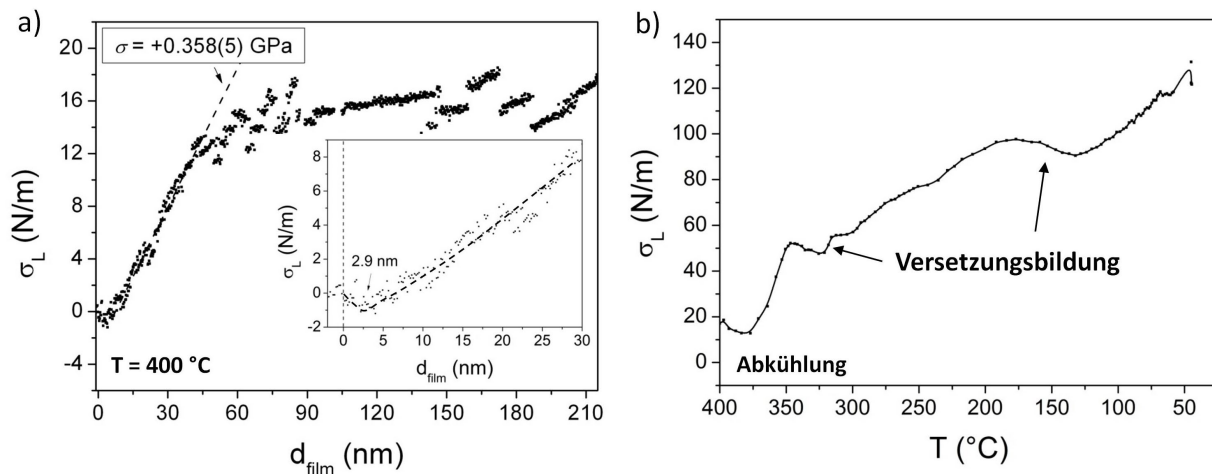


Abb. 4.25: Entwicklung der Linienspannung in Palladium auf Saphir während des Schichtwachstums bei 673 K und anschließender Abkühlung auf 300 K. a) Der Spannungszustand wird durch die Koaleszenz der Wachstumsinseln und der Schichtmäander bestimmt, während die erwarteten Misfit-Spannungen durch kontinuierliche Versetzungsbildung kompensiert werden. b) Während der Abkühlung wirken die beim Schichtwachstum generierten Misfit-Versetzungen Zugspannungs-verstärkend; sie werden durch neu emittierte Versetzungen mit entgegengesetzten Burgers-Vektoren teilweise kompensiert. Durch atom peening erzeugte Defekte können bereits während des Schichtwachstums ausheilen. Die Abkühlung erfolgte innerhalb von 75 Minuten.

Die beobachtete Spannungssequenz kann wie folgt interpretiert werden:

Die anfänglich auftretenden Druckspannungen lassen sich wie bei den nanokristallinen Schichten mit einer zunächst diskontinuierlichen Schichtmorphologie und zusätzlich mit dem Gittermisfit zum Saphir assoziieren. Interessant sind die beiden Zugspannungs-Maxima bei 2 nm und bei 38 nm Schichtdicke in Abb. 4.19 (Kap. 4.1.2.2). Auch wenn für das erste Maximum nur wenige Meßpunkte vorliegen und seine Aussagekraft damit geschwächt ist, lassen sich beide Maxima physikalisch erklären, wenn man sie auf unterschiedliche Stadien der Koaleszenz der Schicht zurückführt. Beim ersten Maximum koaleszieren demnach die initialen Wachstumsinseln zu Schicht-Mäandern (vgl. Abb. 4.7a), während beim zweiten Maximum die Mäander zu einer kontinuierlichen Schicht verschmelzen. Diese Interpretation wird durch eine Serie von REM-Messungen an Palladium-Schichten unterschiedlicher Dicke im Rahmen dieser Arbeit und der zugeordneten Bachelorarbeit von M. Hamm [Ham<sup>11</sup>] gestützt, die bereits bei 50 nm dicken Schichten die Schließung der Gräben zwischen den Mäandern belegen. Zudem konnte A. Beckstedt [Bec<sup>11</sup>] in seiner dieser Arbeit zugeordneten Bachelorarbeit durch Widerstandsmessungen an bei 873 K auf Saphir gesputterten

Palladiumschichten eine Perkolationsschwelle in der Größenordnung von  $1.5 \text{ nm}$  nominaler Schichtdicke nachweisen

Der asymptotisch spannungsfreie Zustand der wachsenden Schicht weist darauf hin, daß die Palladiumatome bei  $673 \text{ K}$  genügend thermische Energie besitzen, um den Gitter-Misfit zum Substrat bereits bei kleinen Schichtdicken durch die Bildung von Versetzungen fortwährend auszugleichen. Die kritische Schichtdicke der Versetzungsbildung beträgt bei der nach Abb. 4.24 berechneten Fehlpassung von  $\Delta\varepsilon_{FP} = 0.35 \%$  nach Gl. (2.45), Kap. 2.3.4.1, etwa  $8 \text{ nm}$ .

Da die Schicht während des Wachstums Druckspannungen ausgleichen muß, weisen die Dilatationsfelder der an der Grenzfläche zum Substrat emittierten Versetzungen in die Schicht. Diese Situation ist in Abb. 4.26 (links) illustriert.

Bei der anschließenden Abkühlung der Schicht wirken die vorhandenen Versetzungen dann jedoch Zugspannungs-verstärkend. Die Beobachtung, daß der finale Spannungszustand der Schicht den thermischen Spannungen entspricht, bedeutet deshalb, daß die beim Schichtwachstum erzeugten Versetzungen bei der Abkühlung durch neu gebildete Versetzungen mit in die Schicht zeigenden Kompressionsfeldern ungefähr kompensiert werden müssen, vgl. Abb. 4.26 (rechts).<sup>52</sup> Die Versetzungsneubildung bzw. die Annihilation von Versetzungen kann mit den Halteintervallen der Spannungsentwicklung in Abb. 4.25b) assoziiert werden.

Bezieht man in diese Interpretation die in den Röntgenspektren gefundene Asymmetrie der Laue-Oszillationen links und rechts des Bragg-Peaks ein, so läßt sich nach den atomistischen Simulationen von Schmid et al. [Sch<sup>99</sup>] schlußfolgern, daß bei den meisten untersuchten Schichten der Beitrag von bei der Abkühlung gebildeten Versetzungen mit Kompressionsfeldern in der Schicht dominiert (vgl. zum Beispiel Abb. (5.26), bei einigen Schichten konnte jedoch auch der umgekehrte Fall beobachtet werden, vgl. Abb. 4.8.

Insgesamt liegt die Versetzungsdichte in bei hoher Temperatur hergestellten Palladiumschichten auf reinem Saphir nach den Ergebnissen von Messungen der Positronenlebensdauer in der Größenordnung von  $\rho_V = 2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$  [Ciz<sup>13</sup>].

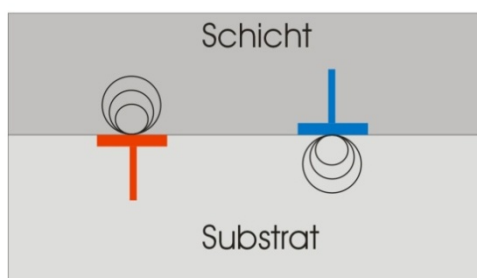


Abb. 4.26: Idealisiertes Schema der Versetzungsbildung in Palladium auf reinem Saphir: Während des Schichtwachstums werden zum Ausgleich der Kompressionsspannungen Versetzungen mit in der Schicht liegendem Dilatationsfeld emittiert (rot), während bei der Schichtabkühlung Versetzungen mit entgegengesetzten Burgers-Vektoren erzeugt werden (blau). Die während des Schichtwachstums generierten Versetzungen verstärken die Zugspannungen in der abgekühlten Schicht. Tatsächlich sind die eingeschobenen Halbebenen gegenüber dem Substrat verkippt.

Für Palladium auf  $1 \text{ nm}$  Vanadium/Saphir konnte keine in-situ Spannungsmessung während des Schichtwachstums durchgeführt werden. Angesichts in der Größenordnung vergleichbarer Zugspannungen nach der Schichtherstellung und auch für diese Schichten gefundener Asymmetrie der Laue-Oszillationen mit stärkerer Dämpfung rechts des Bragg-Peaks (Abb. 4.13, 5.26) kann eine ähnliche Spannungssequenz wie für Pd auf reinem Saphir erwartet werden.

<sup>52</sup> Die in-situ charakterisierte Pd-Schicht wies abweichend von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Schichten auf Saphir keine Orientierungsneubildung auf. Die (111)-Polfigur der Pd/Sa-Schicht belegt Epitaxie gemäß Abb. 4.24, vgl. Abb. 4.28. Eine mögliche Ursache der unterschiedlichen mikrostrukturellen Entwicklungen der in den verschiedenen Sputteranlagen hergestellten Palladium-Schichten kann in ihrem Eisengehalt gesehen werden und wird in Kap. 4.2.1.2.4 vorgestellt.

Die bei vielen Schichten beobachtete Anisotropie der in-plane Spannungen nach der Schichtherstellung (vgl. Abb. 4.14, 4.15) kann als Hinweis gedeutet werden, daß der Spannungsabbau durch Versetzungsbildung nicht isotrop erfolgte. Ist die thermische Aktivierung oder die aufgrund geringer Schichtdicke in der Schicht gespeicherte elastische Verzerrungsenergie nicht groß genug, so stoppt die Versetzungsbildung offenbar in einem Nichtgleichgewichtszustand. Interessanter Weise zeigt sich in später Abb. 5.29, daß der Spannungsabbau in den Schichten bei anschließender zyklischer H-Beladung so weit voranschreitet, daß die in-plane Spannungsverteilung isotrop wird.

#### 4.2.1.2.4 Möglicher Einfluß der Fe-Verunreinigung auf die Mikrostruktur von Palladium

T. Edler [Edl<sup>10</sup>] hat in seiner Arbeit Struktur und Phasenumwandlungen dünner Fe<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>-Schichten mit  $x \sim 0.3$  untersucht. Wie für reines Eisen, das oberhalb 1184 K [Has<sup>96</sup>] eine fcc-Struktur besitzt und bei Abkühlung einen martensitischen Übergang in eine bcc-Struktur vollzieht, wird in den untersuchten FePd-Legierungen eine martensitische Strukturänderung von einer fcc-Phase in eine tetragonal verzerrte fct-Struktur beobachtet.

Martensitische Strukturänderungen zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß zwischen den Strukturen vor und nach der Umwandlung eine exakte Orientierungsbeziehung besteht, die sich auf Gleitung oder Zwillingsbildung an kristallographischen Ebenen zurückführen läßt [Edl<sup>10</sup>, San<sup>99a</sup>]. Ein Schema einer martensitischen Umwandlung zeigt Abb. 4.27.

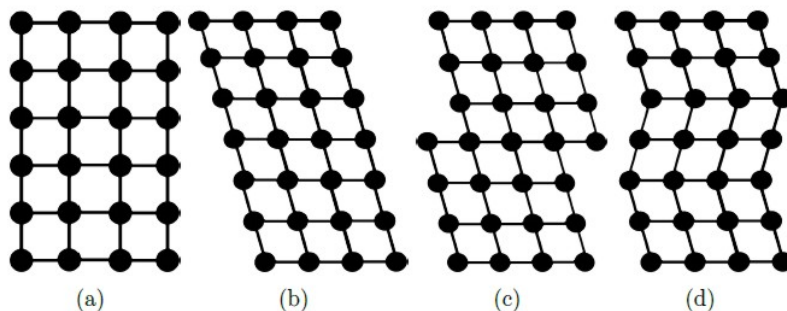


Abb. 4.27: Martensitische Umwandlung von Struktur (a) nach (b). Um seine äußere Form näherungsweise zu erhalten, kann das Kristallgitter entweder abgleiten (c) oder Zwillingsgrenzen ausbilden (d). Entnommen aus [Edl<sup>10</sup>].

Das Phasendiagramm des FePd-Systems (vgl. [Edl<sup>10</sup>]) belegt bei den in der vorliegenden Arbeit aufgetretenen Verunreinigungen des Palladiums von weniger als 5 at%<sub>Fe</sub> vollständige Mischbarkeit. Es wird hier vorgeschlagen, daß die Fe-Verunreinigung bei dünnen Pd-Schichten auf reinem Saphir neben der Relaxation Substrat-induzierter mechanischer Spannungen durch den Einbau von Misfit-Versetzungen die Möglichkeit eröffnet, daß die Schichten durch Zwillingsbildung relaxieren.

Diese Interpretation wird durch Abb. 4.6 nahelegt, in der gezeigt wird, daß der Anteil neugebildeter, multipler Domänen-Orientierungen mit zunehmender Pd-Schichtdicke anwächst. Sie wird durch die Beobachtung gestützt, daß die in der Sputteranlage der AG Jooss zur in-situ Spannungsmessung hergestellten Pd-Schichten keine Fe-Verunreinigung aufwiesen und stets epitaktisch auf dem reinen Saphir-Substrat aufwuchsen. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 4.28 (111)-Polfiguren von 300 nm Pd//Sa mit 1 – 2 at%<sub>Fe</sub> und 220 nm Pd//Sa ohne Fe, die jeweils bei 673 K hergestellt wurden.

Es wäre interessant, zu untersuchen, in welchem Maß die Fe-Verunreinigung die Stapelfehler-Energie von Pd herabsetzt.



300 nm Pd auf Saphir @673 K  
mit 1-2 at% Fe

220 nm Pd auf Saphir @673 K  
ohne Fe

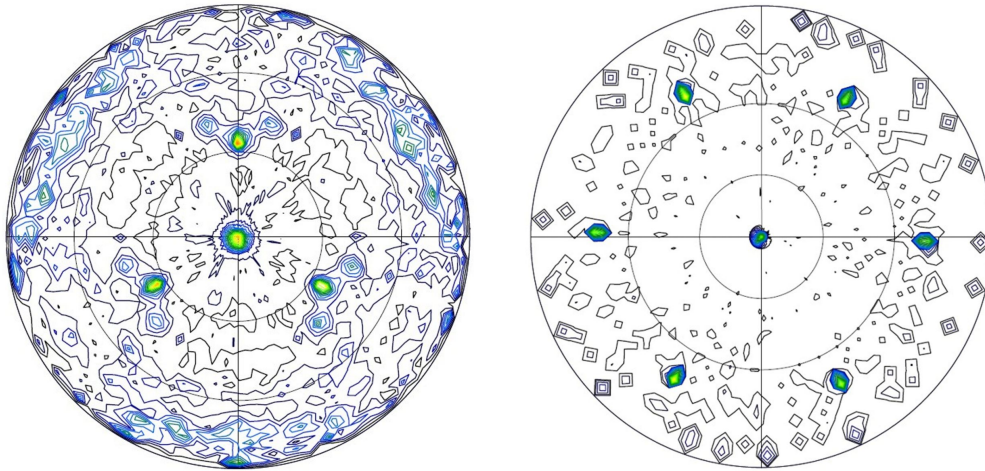


Abb. 4.28: (111)-Polfiguren dünner Pd-Schichten, die bei 673 K auf reinem Saphir (0001) hergestellt wurden. a) mit Fe-Verunreinigung, b) ohne Fe-Verunreinigung. Während die Schicht mit Fe-Verunreinigung Orientierungsneubildung zeigt, ist die Pd-Schicht ohne Fe-Verunreinigung epitaktisch gewachsen.

Abschließend sollen die unterschiedlichen Mikrostrukturen der in dieser Arbeit untersuchten dünnen Palladium-Schichten in Abb. 4.29 zusammengefaßt werden.

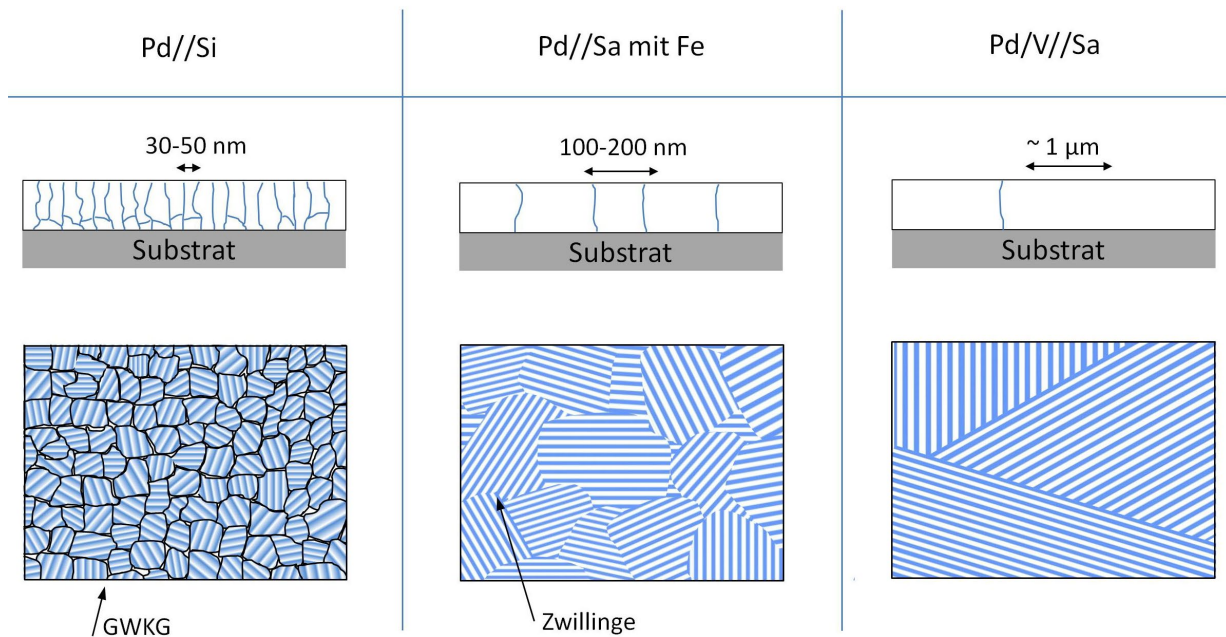


Abb. 4.29: Mikrostrukturen der untersuchten dünnen Palladium-Schichten in Seiten- und Aufsicht. Die Schraffur repräsentiert die in-plane Orientierung der Kristallgitter. Pd//Si ist nanokristallin mit (111)-Fasertextur und besitzt von Großwinkel-Korngrenzen (GWKG) begrenzte, lateral 30 – 50 nm große Körner. Pd//Sa ist, vermutlich infolge der Fe-Verunreinigung der Schichten, zumeist multi-orientiert mit 100 – 200 nm großen, zum Teil von Zwillingsgrenzen begrenzten Domänen. Pd/V//Sa ist epitaktisch und wird von großen Domänen mit drei Domänen-Orientierungen gebildet, von denen in den (111)-Polfiguren zwei Orientierungen unterscheidbar sind.

## 4.2.2 Elektrischer Widerstand der hergestellten Pd-Schichten

Die Analyse der spezifischen Widerstände der unterschiedlichen Palladium-Mikrostrukturen in Kap. 4.1.3 ergab Hinweise, daß ein wesentlicher Beitrag zur Schichtdickenabhängigkeit der Widerstände aus der Streuung der Leitungselektronen an den äußeren Grenzflächen der Schichten resultiert. Die berechneten Produkte  $\lambda_F \cdot (1 - p)$  (Tab. 4.4) aus mittlerer freier Weglänge der Elektronen und ihrem Spekularitätsparameter weisen auf eine überwiegend diffuse Streuung der Elektronen an den Grenzflächen hin. Dieses Verhalten ist typisch für polykristalline Schichten [Lim<sup>06</sup>] und korreliert mit der in den Abb. 4.2 und 4.7 erkennbaren signifikanten Oberflächenrauigkeit nanokristallinen Palladiums auf Silizium und, im Bereich größerer Schichtdicken, des multi-orientierten Palladiums auf Saphir. Für die glatten epitaktischen Schichten auf V/Saphir würde man hingegen einen größeren Anteil spekulär gestreuter Elektronen erwarten [May<sup>70</sup>].

Die Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der elektrischen Widerstände kann gegenüber Tab. 4.4 durch Einbeziehung der dort vernachlässigten Dickenabhängigkeit der lateralen Domänengrößen der Schichten präzisiert werden. In ihrem der Gl. (2.116) zugrunde liegenden Modell nehmen Mayadas et al. [May<sup>70</sup>] an, daß sich die laterale Domänengröße linear mit der Schichtdicke ändert,  $\Gamma = c \cdot d$  mit  $c \sim 1$ . Betrachtet man die Domänengrößen in den REM-Bildern der hier untersuchten Schichten, so sieht man jedoch, daß diese Relation für die Pd-Schichten nicht erfüllt ist; der Gradient des Domänenwachstums ist wesentlich kleiner. Eine obere Grenze des lateralen Domänenwachstums läßt sich abschätzen, wenn man die Entwicklung der vertikalen Domänengrößen in Tab. 4.1 berücksichtigt<sup>53</sup>. Interessanter Weise gilt für diese in guter Näherung

$$\frac{1}{\Gamma} = K \cdot \frac{1}{d} + k \quad , \quad (4.14)$$

mit einem Offset  $k$ . Setzt man Gl. (4.14) in Gl. (2.116) ein, so folgt für  $\lambda_{KG} < d$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial (1/d)} = \frac{3}{2} \cdot \rho_0^\infty \cdot \left[ \frac{R}{(1-R)} \cdot K + \frac{1-p}{4} \right] \cdot \lambda_{KG}. \quad (4.15)$$

Der Korngrenz-Reflektionsparameter  $R$  von Palladium wird in Ref. [Ang<sup>84</sup>] untersucht. Er zeigt ein weites Spektrum,  $R \in [0.0; 0.84]$  mit dem Mittelwert  $R = 0.19(30)$ . Dieser stimmt in der Größenordnung mit Simulationsergebnissen für unterschiedliche Korngrenztypen in Cu und Ag [Fel<sup>10</sup>] überein. Mit  $p = 0$  für nanokristallines Pd,  $p = 0.3$  für polykristallines Pd [Ang<sup>84</sup>] bzw.  $p = 0.5$  [May<sup>70</sup>] für epitaktische Schichten und den in Tab. 4.5 verzeichneten  $K$ -Werten ergeben sich schließlich modifizierte mittlere freie Weglängen  $\lambda_{KG}$ .

Die in Tab. 4.5 berechneten Werte für  $\lambda_{KG}$  geben untere Grenzen der mittleren freien Weglängen der Elektronen in den unterschiedlichen Pd-Mikrostrukturen an. Insbesondere für die nanokristallinen Schichten auf Silizium und die multi-orientierten Schichten auf Saphir sind gegenüber dem Bulk-Wert signifikant reduzierte mittlere freie Weglängen realistisch. Die berechneten Werte für  $\lambda_{KG}$  hängen dabei empfindlich von dem aus der Literatur entnommenen Korngrenz-Reflektionsparameter ab; kleinere  $R$ -Werte verschieben  $\lambda_{KG}$  in Richtung des Bulk-Wertes. Im Detail ist zu erwarten, daß  $R$  mit der Struktur der Korngrenzen in den unterschiedlichen dünnen Schichten variiert. Hierin liegt eine Ursache des großen Streubereichs der zitierten  $R$ -Werte.

Die gegenüber dem Bulk-Wert signifikant erhöhten finalen Widerstände  $\rho_0^\infty$  der verschiedenen Palladium-Substrat-Systeme wurden in Kap. 4.1.3 auf eine gegenüber dem massiven Material erhöhte Dichte morphologischer Defekte in allen untersuchten Mikrostrukturen zurückgeführt. Die Beobachtung erhöhter finaler Widerstände ist jedoch nicht universell gültig. Die Untersuchungen in

<sup>53</sup> Die Änderungsrate der Domänengrößen mit der Schichtdicke ist für alle untersuchten Pd-Mikrostrukturen klein, es gilt  $0.02(0.02)_{Pd/Si} \leq \partial\Gamma/\partial d \leq 0.30(0.12)_{Pd/V//Sa}$ .

Refs. [Lim<sup>06</sup>, Shi<sup>03</sup>, Ang<sup>84</sup>] belegen, daß der finale elektrische Widerstand bereits für polykristalline dünne Schichten durch eine gezielte Wahl der Herstellungsbedingungen abgesenkt werden kann und den Bulk-Wert anstrebt [Shiv<sup>80</sup>].

Schichtsystem	$\rho_0^\infty$ [ $\Omega nm$ ]	$\frac{\partial \rho_0}{\partial (1/d)}$ [ $\Omega nm^2$ ]	$K$	$p$	$\lambda_{KG}$ [ $nm$ ]
Pd//Si (300 K)	200(7)	$1738.0 \pm 58.9$	$0.48 \pm 0.11$	0	$16.0 \pm 1.7$
Pd//Sa (673 K)	152(5)	$1539.5 \pm 91.1$	$0.73 \pm 0.10$	0.3	$19.5 \pm 2.0$
Pd/V//Sa (673 K)	163(5)	$1666.3 \pm 28.0$	$0.92 \pm 0.07$	0.5	$20.1 \pm 1.2$
Bulk [Ang <sup>85</sup> ]	108.04	—			$\lambda_F = 25 nm$

Tab. 4.5: Parameter der Anpassung von Gl. (4.15) an die Dickenabhängigkeit der Widerstände unterschiedlicher Pd-Mikrostrukturen.  $K$  bezeichnet den Proportionalitätsfaktor der Zunahme der out-of-plane Domänengrößen und der Schichtdicke gemäß Gl. (4.14),  $p$  ist der Spekularitätsparameter der Schichtoberflächen. Gegenüber dem einfachen Fuchs-Sondheimer-Modell ergeben sich realistischere mittlere freie Weglängen  $\lambda_{KG}$  der Elektronen.

Shi [Shi<sup>03</sup>] erzielt durch eine Erhöhung der Sputterrate eine Zunahme der mittleren Korngröße polykristalliner Pd-Schichten. Dieser Effekt wird auf eine mit der Sputter-Leistung erhöhte Substrattemperatur zurückgeführt und koinzidiert mit den im Kap. 4.2.1.1 diskutierten Einflüssen des „atom peening“ auf die Mikrostruktur und den Spannungszustand dünner Schichten. Lim et al. [Lim<sup>06</sup>] stellen dünne Cu-Schichten durch Ionenstrahl-Sputtern unter negativer Substrat-Biasspannung her. Die Bias-Spannung beschleunigt Argon- und zufällig im Argon-Plasma ionisierte Cu-Ionen zum Substrat. Dies bewirkt neben einer Korngrößenzunahme und der Ausheilung morphologischer Defekte der dünnen Schichten durch erhöhte Oberflächendiffusion auch eine Verringerung ihrer Verunreinigung mit Fremdatomen<sup>54</sup>.

Die in Abb. 4.21 dargestellte Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Palladium-Schichten von ihrer Verunreinigung mit Eisen zeigt gegenüber der eingetragenen Ausgleichsgeraden einen leicht aufwärts gekrümmten Verlauf. Aufgrund der großen Meßunsicherheiten bei der Bestimmung des absoluten Eisengehaltes der Schichten mit dem REM ist die Abweichung von der Geraden nicht signifikant. Aus der elektronischen Struktur der PdFe-Legierungen läßt sich jedoch ein qualitatives Argument dafür ableiten, daß tatsächlich ein parabolischer Verlauf erwartet werden kann.

Dabei ist zunächst zu berücksichtigen, daß die PdFe-Legierungen im hier betrachteten Konzentrationsbereich nicht ferromagnetisch sind. So beträgt die magnetische Ordnungstemperatur einer Pd<sub>0.91</sub>Fe<sub>0.09</sub>-Legierung  $T_{Curie} = 210 K$  [Kaw<sup>69</sup>], und sie sinkt mit abnehmendem Fe-Gehalt. Eine Spin-Abhängigkeit ist deshalb nicht relevant.

Fe besitzt knapp oberhalb der Fermi-Energie einen hohen Peak in der 3d-Zustandsdichte. Infolge der Hybridisierung mit den Pd-Zuständen wächst die d-Zustandsdichte der Legierung an der Fermi-Kante deshalb mit zunehmendem Fe-Gehalt an [Ste<sup>12</sup>, Moh<sup>93</sup>]. Zugleich ist die Zahl der Elektronenlöcher im d-Band pro Atom für Fe signifikant höher als für Pd,  $\xi_{Fe} = 2.95$  [Get<sup>08</sup>] gegenüber  $\xi_{Pd} = 0.36$  [Vui<sup>65</sup>]. Aufgrund dieser Unterschiede in der Bandstruktur ist zu erwarten, daß der Beitrag der Mott-Streuung zum elektrischen Widerstand mit der Fe-Konzentration der Legierung steigt. Hieraus kann im Bereich kleiner Konzentrationen analog Gl. (2.118) mit zunehmender Konzentration eine wachsende Abweichung der Widerstandsentwicklung vom linearen Nordheim-Gesetz Gl. (2.105a) resultieren,

<sup>54</sup> Dies betrifft aufgrund ihrer hohen Ionisierungsenergien nach Tab. 1 in [Lim<sup>06</sup>] insbesondere eine Verunreinigung mit Restgas-Atomen (C, N, O).

## Diskussion – Pd-Schichtcharakterisierung

das lediglich den Widerstandsbeitrag der Störung des Pd-Gitterpotentials durch den Fe-Einbau beschreibt.

Ähnlich gekrümmte Verläufe des elektrischen Widerstands mit der Fremdatom-Konzentration findet Muth [Mut<sup>83</sup>] für das Majoritäts-Spin-Band ferromagnetischer Nickellegierungen mit Cr, Mo und W.

## 5. Wasserstoff-Beladung dünner Palladium-Schichten

### 5.1 Experimentelle Ergebnisse der Wasserstoff-Beladung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Wasserstoff-Beladung der in Kap. 4 charakterisierten Palladiumschichten dargestellt. Mit dem Ziel, Informationen über die Wasserstoffverteilung, die geometrische Anordnung von Hydridausscheidungen, Mechanismen mikrostruktureller Änderungen der Schichten unter H-Beladung und kritische Schichtdicken, unterhalb derer die plastische Deformation der Schichten unterdrückt wird, zu gewinnen, werden zunächst der elektrische Widerstand der Schichten sowie ihre elastischen Zwangsbedingungen als solche untersucht.

Darüber hinaus wird erwartet, daß H-induzierte mechanische Spannungen über ihren Beitrag zum chemischen Potential des Wasserstoffs direkt auf die Thermodynamik der dünnen Palladium-Wasserstoff-Schichten zurückwirken. Unter diesem Gesichtspunkt dienen der elektrische Widerstand sowie Spannungen und Dehnungen als Meßgrößen für thermodynamische Schichtparameter, wie die Wasserstoff-Löslichkeit<sup>55</sup>, die Enthalpie der Hydridbildung oder die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung.

#### 5.1.1 Änderung des elektrischen Widerstands

Zunächst soll die Änderung des elektrischen Widerstandes der Pd-Schichten bei Wasserstoff-Beladung dargestellt werden. Sie gibt Hinweise auf Defektstrukturen und Mechanismen der Phasenseparation und wird später zur Bestimmung thermodynamischer Kenngrößen genutzt.

##### 5.1.1.1 Kleine Wasserstoff-Konzentrationen; Bereich der Randphase

Abb. 5.1 zeigt das H-induzierte Widerstandsinkrement  $\Delta\rho_H$  elektrochemisch beladener dünner Palladium-Schichten mit nanokristalliner (Pd//Si, Pd//V//Sa@300 K), multi-orientierter (Pd//Sa@673 K) und epitaktischer (Pd/V//Sa@673 K) Mikrostruktur für kleine H-Konzentrationen  $c_H \leq 0.10$  H/Pd. Zum Vergleich ist der nach Geerken et al. (Kap. 2.5.4, [Ger<sup>83b</sup>]) unter Vernachlässigung des Phasenübergangs berechnete Widerstandsverlauf massiven Palladiums eingezeichnet.

Bei der Widerstandsberechnung wurde die vertikale Dehnung der Schichten infolge der H-Beladung vernachlässigt. Nach Gl. (2.41) liegt der hiermit verknüpfte maximale systematische Fehler gemäß  $\Delta\rho_H/\rho_H = \Delta d/d = 0.126(5) \cdot c_H$  in der Größenordnung von 1 Prozent.

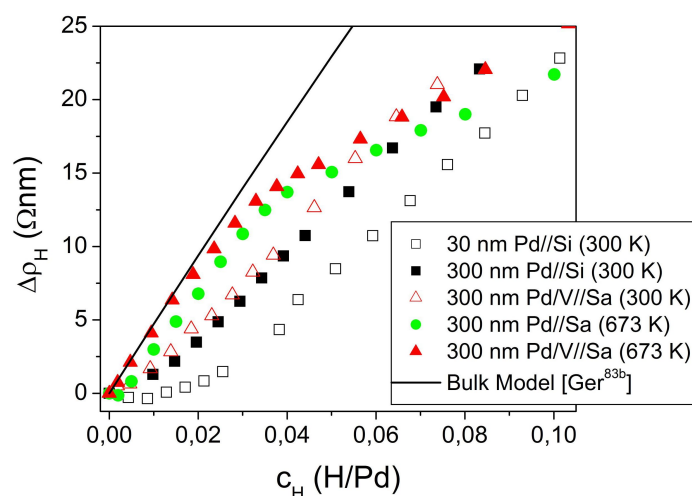


Abb. 5.1: H-induzierte Widerstands-Änderung dünner Palladium-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur bei 300 K im Bereich kleiner Wasserstoff-Konzentrationen [Wag<sup>11b</sup>]. Zum Vergleich ist der nach Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>] unter Vernachlässigung des Phasenübergangs berechnete Widerstandsverlauf massiven Palladiums eingetragen. Die Widerstandsverläufe werden durch H-Segregation in mikrostrukturellen Defekten modifiziert.

<sup>55</sup> Die Löslichkeit entspricht der bei einem bestimmten Druck  $p_{H_2}$  der umgebenden Wasserstoff-Atmosphäre im Metall erreichten Wasserstoffkonzentration  $c_H$ .

Man erkennt, daß der Widerstand der epitaktischen Schicht auf V/Saphir zunächst linear mit der Wasserstoff-Konzentration anwächst, bis er bei  $c_H = 0.028 H/Pd$  einen Knickpunkt aufweist. Bis dahin folgt er in guter Näherung dem berechneten Widerstandsverlauf massiven Palladiums. Der Knickpunkt koinzidiert für diese Schicht mit dem Löslichkeitslimit der Randphase, vgl. Kap. 5.1.4.4.

Bei den anderen Schichten zeigt sich ein modifiziertes Widerstandsverhalten, das im Bereich kleinster Wasserstoff-Konzentrationen durch einen retardierten Widerstandsanstieg ausgezeichnet ist, an den sich ein linearer Bereich stärkerer Widerstandserhöhung anschließt. Der Konzentrationsbereich des verzögerten Widerstandsanstiegs wird mit zunehmender Nanokristallinität der Schichten breiter. Die Konzentrationsbereiche, in denen die Widerstände linear anwachsen, und die zugehörigen Steigungen sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt.

In den modifizierten Widerstandsanstiegen zeigen sich Tendenzen der Wasserstoff-Segregation in mikrostrukturellen Defekten wie Korngrenzen, Leerstellen aber auch Versetzungen. Diese Beiträge werden in Kap. 5.2.1 diskutiert.

Schichtsystem	Bereich linearer Steigung $c_H (H/Pd)$	$d\Delta\rho_H/dc_H (\Omega nm)$
30 nm Pd//Si (300 K)	0.03 – 0.10	$270.5 \pm 3.6$
300 nm Pd//Si (300 K)	0.009 – 0.083	$291.5 \pm 7.8$
300 nm Pd/V//Sa (300 K)	0.005 – 0.074	$305.2 \pm 5.7$
300 nm Pd//Sa (673 K)	0.002 – 0.035	$391.2 \pm 5.7$
300 nm Pd/V//Sa (673 K)	0 – 0.028	$414.1 \pm 7.8$
Massives Material [Ger <sup>83b</sup> ]	--	451

Tab. 5.1: Maximale Widerstandsanstiege von Palladiumschichten unterschiedlicher Mikrostrukturen im Bereich der  $\alpha$ -Phase, gemessen bei 300 K [Wag<sup>11b</sup>]. Für das Geerken-Modell [Ger<sup>83b</sup>] des massiven Systems wird kein Grenzbereich der linearen Steigung angegeben, da das Modell den Phasenübergang vernachlässigt.

### 5.1.1.2 Zweiphasengebiet und Hydridphase

Abb. 5.2a) zeigt für unterschiedliche 300 nm dicke Palladium-Schichten die Widerstandsänderung bis  $c_H = 0.65 H/Pd$ . Da die Dehnung der Schichten infolge der Wasserstoff-Beladung nicht für alle hier vorgestellten Schichten gemessen werden konnte, wird diese wieder vernachlässigt. Eine Abschätzung des damit verknüpften Fehlers in der Widerstandsbestimmung findet sich in Kap. 5.2.1; er beträgt maximal etwa 6 %.

Man erkennt, daß der Widerstand aller Schichten nach dem Einsetzen des Phasenübergangs mit verringerter Steigung monoton weiter anwächst. Im Detail zeigen sich jedoch Unterschiede im Kurvenverlauf; betrachtet man den vergrößerten Ausschnitt in Abb. 5.2b), so ist ersichtlich, daß sich die Krümmung der Widerstandskurven oberhalb der Knickpunkte an den Phasengrenzen unterscheidet. Während die Widerstandskurven von Palladium auf Silizium insgesamt mathematisch positiv gekrümmt (konvex) mit in der Tendenz stetig abnehmender Steigung sind, sind die Widerstandskurven von Palladium auf Saphir und V/Saphir oberhalb der Knickpunkte mathematisch negativ (konkav) gekrümmt.

Bei einer Konzentration von  $c_H = 0.65 H/Pd$  sind die Palladium-Schichten nach den Erwartungen aus Kap. 2.1.2 und den Ergebnissen in Kap. 5.1.4.4 vollständig in die Hydridphase übergegangen. Ab

dieser Konzentration ließ sich die in die Schichten eingebrachte Wasserstoffmenge elektrochemisch zumeist nicht mehr definiert steigern, da sich bei höheren Konzentrationen ein Teil des entladenen Wasserstoffs in molekularer Form auf den Schichtoberflächen abschied, ohne absorbiert zu werden. Eine Abschätzung der Wasserstoff-Verluste durch  $H_2$ -Bläschenbildung findet sich in Anhang B. Zudem ist zu berücksichtigen, daß die Palladiumschichten kontinuierlichen, in Kap. 3.2.1 beschriebenen H-Verlusten unterlagen.

Bei der Interpretation der Widerstandsentwicklungen in Abb. 5.2 ist zu berücksichtigen, daß sich die nanokristallinen Palladium-Schichten auf Silizium im betrachteten Schichtdickenbereich durch Faltenbildung partiell vom Substrat ablösen. Während eine Schicht bereits bei  $c_H = 0.03 H/Pd$  erste Falten zeigte und nach der Beladung vollständig abgelöst war, löste sich die zweite Schicht ab  $c_H = 0.25 H/Pd$  nur partiell. Beide Schichten weisen im Bereich hoher Konzentrationen signifikant verschiedene Widerstandsentwicklungen auf.

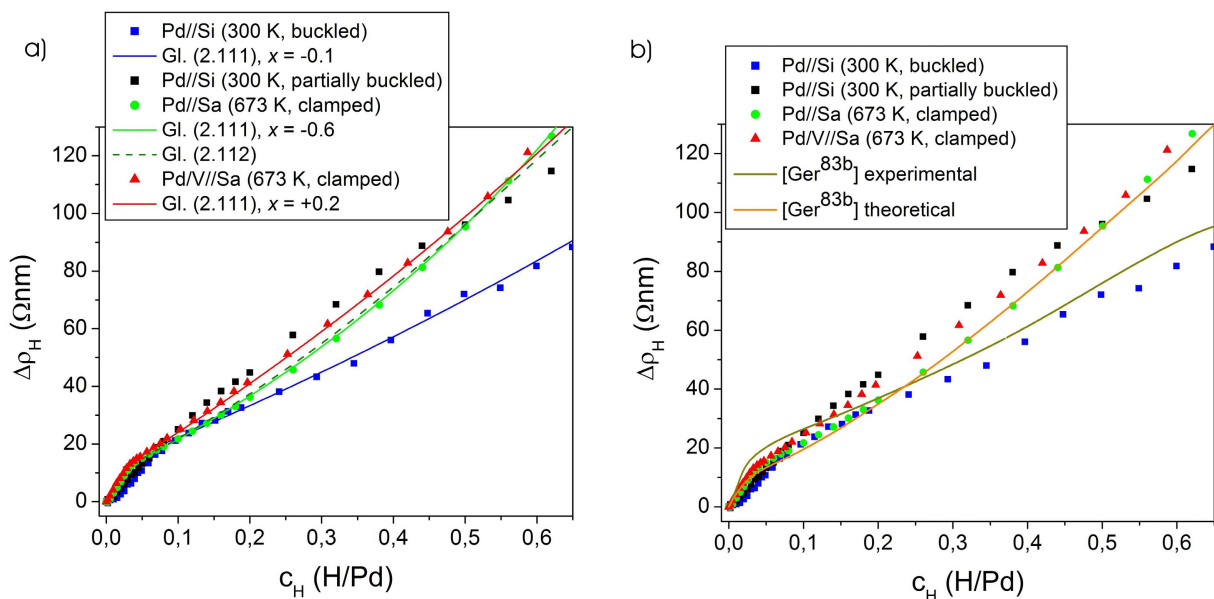


Abb. 5.2: Widerstandsverläufe 300 nm dicker Palladiumschichten unterschiedlicher Mikrostruktur und Substrathaftung bei H-Beladung bei 300 K [Wag<sup>11b</sup>]. a) Gesamter Konzentrationsbereich, b) Ausschnitt bis  $c_H = 0.20 H/Pd$ . Die Schichten auf Saphir und V/Saphir weisen oberhalb der Randlöslichkeit konkave Widerstands-Verläufe auf, während die Schichten auf Silizium konvexe Widerstandsverläufe zeigen.

Für die ersten drei Beladezyklen wird die Abhängigkeit der Widerstandsänderung einer dünnen PdH-Schicht von der Haftung am Substrat nochmals in Abb. 5.3a) und b) illustriert, die die Widerstandsänderung 27 nm bzw. 35 nm dünner nanokristalliner Schichten auf Silizium (geringe Adhäsion) und V/Saphir (starke Adhäsion) darstellt. Bei der Schicht auf Silizium ist ersichtlich, daß der Widerstand bei der dritten Beladung im Bereich großer Konzentrationen signifikant hinter dem der ersten beiden Beladungen zurückbleibt. Zudem zeigen alle Widerstandskurven eine konvexe Krümmung. Abweichend davon zeigt die haftende Schicht auf V/Saphir für alle Zyklen oberhalb der Randlöslichkeiten konkave und insgesamt besser reproduzierbare Widerstandskurven.

Es liegt nahe, die Unterschiede in der Kurvenkrümmung als Hinweis darauf zu deuten, daß sich das Wachstum der Hydridphase in beiden Schichten unabhängig von der Krümmung in der  $\alpha$ -Phase unterscheidet. Dieser Aspekt wird in Kap. 5.2.1 wieder aufgegriffen.

## Ergebnisse – H-Beladung

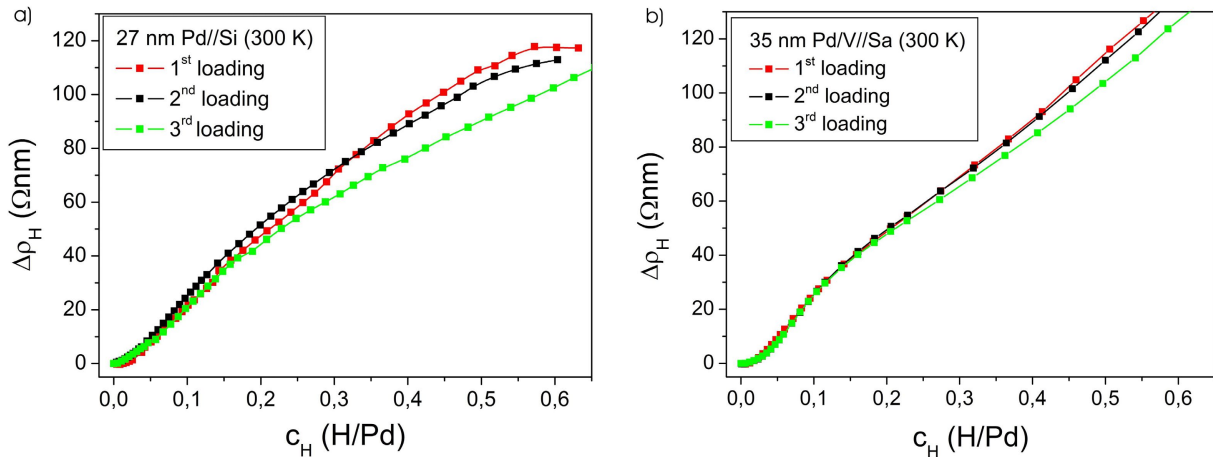


Abb. 5.3: Abhängigkeit des H-induzierten Widerstandsinkrements nanokristalliner Pd-Schichten von ihrer Haftung auf dem Substrat. a) Gering haftende 27 nm Pd auf Silizium lösen sich bei zyklischer elektrochemischer Beladung sukzessive partiell vom Substrat ab. Eine laterale Modifikation der H-Konzentration in haftenden und abgelösten Schichtbereichen reduziert das gesamte Widerstandsinkrement. b) Stark auf dem Substrat haftende 35 nm Pd/V//Sa liefern besser reproduzierbare Widerstandsverläufe. Die unterschiedlichen Krümmungen der Widerstandsverläufe in a) und b) können als Hinweis darauf gedeutet werden, daß sich das Hydridwachstum in beiden Schichten unterscheidet. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht zwingend gegeben, vgl. Text.

Unter Bezugnahme auf Abb. 5.2 läßt sich die signifikante Widerstandsreduktion bei der dritten Beladung von Palladium auf Silizium in Abb. 5.3 phänomenologisch darauf zurückführen, daß sich die Schicht sukzessive partiell vom Substrat ablöste<sup>56</sup> und am Rand und in der Mitte Faltenbildung zeigte. Mit der Faltenbildung geht eine laterale Modifikation der Wasserstoff-Konzentration in der Schicht einher, da sich die Wasserstoff-Konzentration in haftenden und abgelösten Schichtbereichen aufgrund deren unterschiedlicher mechanischer Spannungszustände unterscheidet. In der Schicht kann hieraus Parallel-Leitung zwischen Schichtbereichen mit unterschiedlichen lokalen elektrischen Widerständen resultieren. Die Wasserstoff-Verteilung in partiell abgelösten Schichten wird im Kap. 5.1.4.7 detailliert untersucht.

Abb. 5.4 zeigt ergänzend die H-induzierte Widerstandsentwicklung nanokristalliner Palladium-Schichten unterschiedlicher Dicke auf Silizium. Man erkennt, daß die Kurvenverläufe insgesamt ähnlich sind, so daß sich kein deutlicher Trend einer Dickenabhängigkeit des Widerstandsinkrements ergibt. Im Bereich kleiner Konzentrationen retardieren die Widerstandsanstiege entsprechend Abb. 5.1 infolge der unterschiedlichen Dichte mikrostruktureller Defekte (Korngrenzen) der Schichten, während sich der Trend im Bereich großer Konzentrationen oberhalb  $c_H = 0.30$  H/Pd umkehrt und mit abnehmender Schichtdicke eine geringfügig erhöhte Widerstandszunahme auftritt. Diese läßt sich für die hier vorgestellten Schichten wieder auf Faltenbildung zurückführen, die mit wachsender Schichtdicke aufgrund der größeren gespeicherten elastischen Energie eher einsetzt.

Die gemessenen Widerstandsverläufe der unterschiedlichen Mikrostrukturen in Abb. 5.2 und 5.3 sollen hier im Vorgriff auf die Diskussion im Kap. 5.2.1 bereits mit den im Kap. 2.5.2.6 vorgestellten Modellen des elektrischen Widerstandes bei langreichweitiger Phasenseparation verglichen werden. Nach Gl. (2.111) läßt sich der Gesamtwiderstand eines Zweiphasengemisches ( $\alpha, \alpha'$ ) allgemein gemäß

$$\rho^x = v_\alpha \rho_{\alpha, \max}^x + (1 - v_\alpha) \rho_{\alpha', \min}^x \quad (2.111)$$

<sup>56</sup> Die Tendenz zur Faltenbildung der Schichten ist bei elektrochemischer Beladung signifikant größer als bei Beladung aus der Gasphase [Wag<sup>10</sup>].



schreiben, mit dem Widerstand  $\rho_{\alpha,max}$  der  $\alpha$ -Phase beim Einsetzen der Ausscheidung der  $\alpha'$ -Phase, dem Widerstand  $\rho_{\alpha',min}$  bei vollständiger Umwandlung der Legierung in die  $\alpha'$ -Phase, dem Volumenbruchteil  $v_\alpha$  und dem Leitungsexponenten  $x \in [-1; 1]$ .

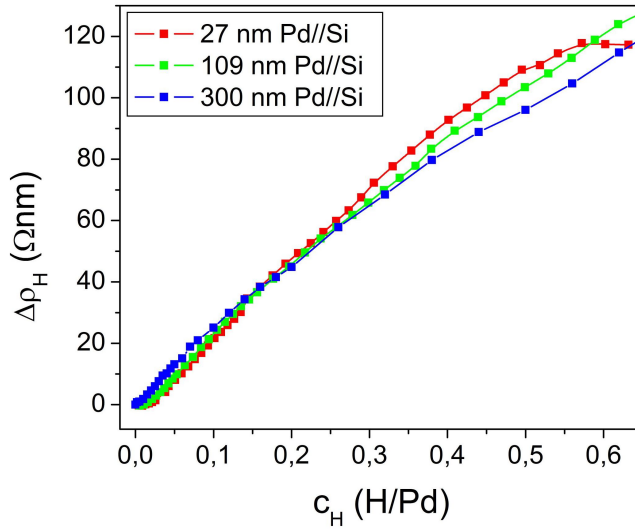


Abb. 5.4: Abhängigkeit des H-induzierten Widerstandsinkrements von der Dicke nanokristalliner Pd-Schichten auf Silizium.

Gl. (2.111) ist eine konkave Funktion, so daß sie nach Abb. 5.2 und 5.3 prinzipiell nur die Widerstandsentwicklungen von PdH auf Saphir und V/Saphir beschreiben kann. Darüber hinaus läßt sich der Widerstandsverlauf der stark abgelösten Palladium-Schicht auf Silizium in Abb. 5.2 beschreiben, wenn man den Startpunkt der Funktionsanpassung verschieden von der Randlöslichkeit wählt.

Der Anpassung von Gl. (2.111) an die gemessenen Widerstandsverläufe zugrundeliegende Schicht-Parameter sind in Tab. 5.2 zusammengefaßt. Die Randlöslichkeit  $c_\alpha^{max}$  der Randphase und die obere Grenze des Zweiphasengebietes  $c_{\alpha'}^{min}$  wurden aus der elektromotorischen Kraft (EMK) der Schichten bestimmt, vgl. Kap. 5.1.4.4. Die Volumenbruchteile der Phasen wurden nach dem Hebelgesetz berechnet. Dabei wurde die vertikale Dehnung der Schichten wie bei der Widerstandsrechnung vernachlässigt. Als einziger freier Parameter verbleibt der Leitungsexponent  $x$ .

Die Anpassung von Gl. (2.111) an die gemessenen Widerstandsverläufe aus Abb. 5.2 ist in Abb. 5.5a) dargestellt. Darüber hinaus wird dort gezeigt, daß der Widerstandsverlauf von PdH auf Saphir in guter Näherung durch Gl. (2.112),

$$\frac{1}{\rho} = \sigma_L \cdot \left[ 1 - \frac{v_\alpha(1-v_\alpha)}{3} \left( \frac{\delta}{\sigma_L} \right)^2 \right] \quad (2.112)$$

mit  $\sigma_L \doteq v_\alpha \rho_{\alpha,max}^{-1} + (1 - v_\alpha) \rho_{\alpha',min}^{-1}$  und  $\delta \doteq \rho_{\alpha,max}^{-1} - \rho_{\alpha',min}^{-1}$  beschrieben wird, die den elektrischen Widerstand einer Legierung mit statistisch verteilten Ausscheidungen modelliert und keinen freien Parameter enthält. Die anderen Widerstandskurven lassen sich hingegen nicht durch Gl. (2.112) anpassen, da sie eine zu geringe Krümmung aufweisen. Abb. 5.5b) zeigt zum Vergleich den nach Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>] unter Berücksichtigung des Phasenübergangs berechneten Widerstandsverlauf von massivem PdH und dort angegebene experimentelle Ergebnisse.

Man erkennt, daß sich die konkaven Widerstandsverläufe durch Gl. (2.111) gut beschreiben lassen. Dabei ist zu beachten, daß Gl. (2.111) prinzipiell nur im Zweiphasengebiet gilt, während die angepaßten Kurven sich mathematisch auch über das Zweiphasengebiet hinaus erstrecken; physikalisch haben sie dort keine Bedeutung. Die unterschiedlichen Leitungsexponenten weisen auf unterschiedliche Beiträge der Parallellleitung ( $x = -1$ ) und der seriellen ( $x = +1$ ) Leitung zwischen Hydridausscheidungen und verbleibender  $\alpha$ -Matrix hin, vgl. auch Abb. 5.60.

Schichtsystem	$c_{\alpha}^{max}$ (H/Pd)	$\rho_{\alpha}^{max}$ ( $\Omega$ nm)	$c_{\alpha'}^{min}$ (H/Pd)	$\rho_{\alpha'}^{min}$ ( $\Omega$ nm)	$\rho_0$ ( $\Omega$ nm)	$x$
35 nm Pd/V//Sa (300 K)	0.075 $c_H^* = 0.12$	254.5 $\rho^* = 268.8$	0.44	337.1	237.5	+0.4*
300 nm Pd/V//Sa (673 K)	0.028	181.8	0.51	270.8	169.3	+0.2
300 nm Pd//Sa (673 K)	0.035	172.6	0.51	258.0	159.7	-0.6
300 nm Pd//Si (300 K)	0.047 $c_H^* = 0.096$	224.9 $\rho^* = 237.8$	0.43	277.0	216.0	-0.1*

Tab. 5.2: Schichtparameter zur Anpassung von Gl. (2.111) an die gemessenen H-induzierten Widerstandsverläufe unterschiedlicher Palladiumschichten im Zweiphasengebiet [Wag<sup>11b</sup>]. Bei den nanokristallinen 35 nm Pd/V//Sa und 300 nm Pd//Si werden die Kurvenverläufe erst bei  $c_H^*$  oberhalb der Randlöslichkeit  $c_{\alpha}^{max}$  konkav, so daß zur Kurvenanpassung die entsprechenden Schichtparameter gewählt wurden. Alle Messungen wurden bei 300 K durchgeführt.

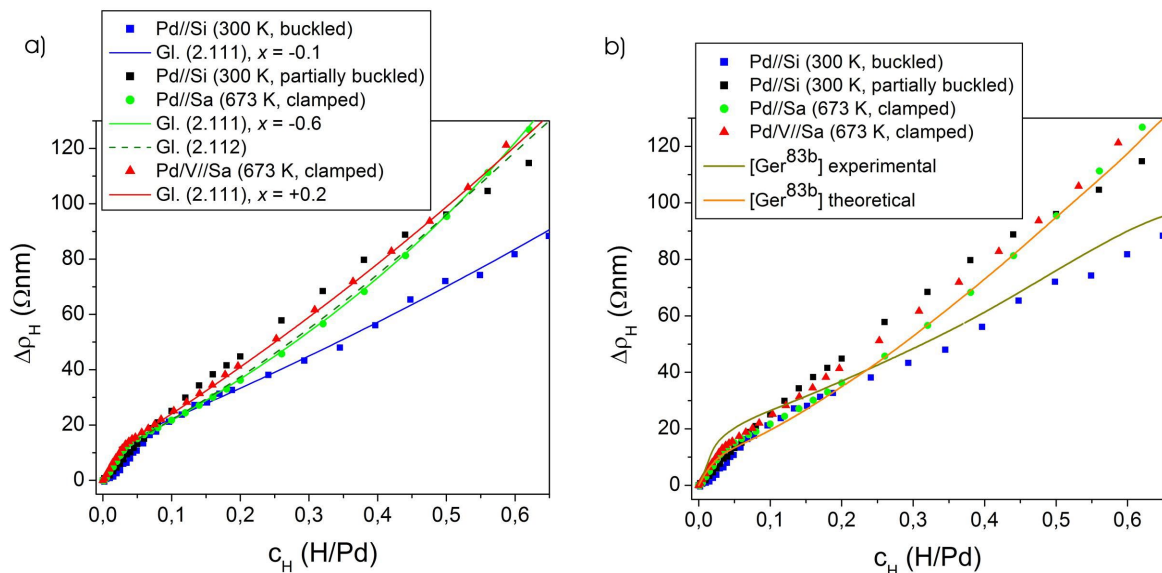


Abb. 5.5: Vergleich der gemessenen Widerstandsverläufe 300 nm dicker PdH-Schichten aus Abb. 5.2 mit verschiedenen Leitungsmodellen [Wag<sup>11b</sup>]. a) Anpassung der Kurvenverläufe durch das Fletcher-Modell Gl. (2.111) und das Brown-Modell Gl. (2.112). b) Vergleich mit dem Leitungsmodell des massiven PdH-Systems nach Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>] und mit dort angegebenen experimentellen Werten.

### 5.1.1.3 Topologie der Hydridausscheidungen

In diesem Kapitel soll ein Ausblick gegeben werden, wie der Widerstandsverlauf dünner PdH-Schichten von der Topologie der Hydridausscheidungen geprägt wird. Dieser Aspekt wird in Kap. 5.2.1 weiter untersucht.

Die fundiertesten Aussagen lassen sich über das Widerstandsverhalten multi-orientierter (polykristalliner) PdH-Schichten auf reinem Saphir treffen, da sich dieses zusätzlich sowohl durch Gl. (2.112) als auch in guter Näherung durch das von Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>] entwickelte Leitungsmodell für massives PdH anpassen läßt. Offenbar erfolgt die Ausscheidungsbildung hier wie im massiven Material räumlich (lateral) statistisch. Dieser Befund wird durch STM-Messungen der Hydridverteilung in einer 120 nm dicken Palladiumschicht auf Saphir gestützt, die schrittweise aus der Gasphase mit Wasserstoff beladen wurde; Abb. 5.6 zeigt die Bildung isolierter Hydridkeime ohne

laterale Vorzugsrichtung in der umgebenden  $\alpha$ -Matrix, die im Zuge des Hydridwachstums Ausdehnungen von mehreren hundert Nanometern erreichen.

In einer solchen Konfiguration erscheint es sinnvoll, daß Parallel-Leitung mit einem dominanten Beitrag des elektrischen Stromflusses über vernetzte Bereiche der niederohmigen Matrix begünstigt ist, solange die Hydridausscheidungen nicht perkolieren.

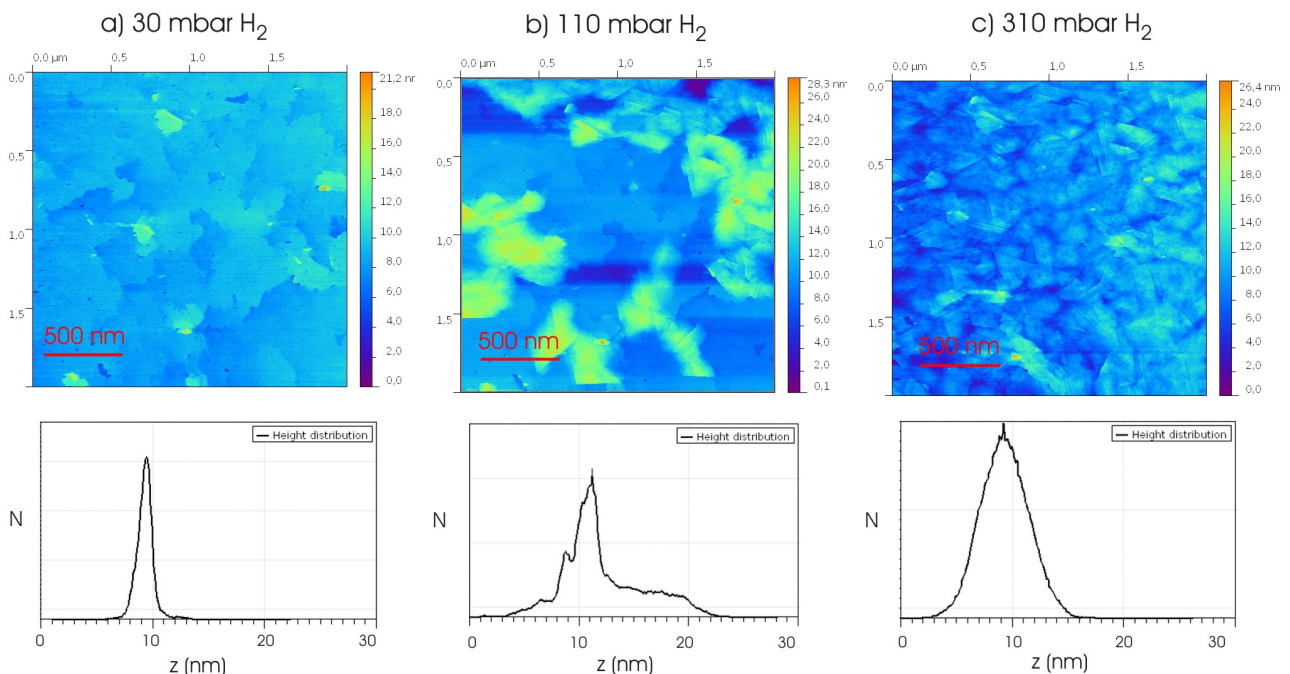


Abb. 5.6 STM-Messung der Hydridbildung in  $120 \text{ nm Pd//Sa}$  ( $673 \text{ K}$ ) bei in-situ Wasserstoffbeladung aus der Gasphase bei  $300 \text{ K}$ . a) Im Untergrund des STM-Bildes sind einzelne Palladium-Terrassen erkennbar. Darauf haben sich bei  $30 \text{ mbar H}_2$ -Atmosphäre erste Hydridkeime (gelb) gebildet, die sich im Höhenprofil der Schicht als kleine Schulter rechts des Hauptpeaks abzeichnen. Ihre laterale Erstreckung liegt in der Größenordnung von  $150 \text{ nm}$ . b) Die Hydridkeime wachsen bei steigendem  $\text{H}_2$ -Druck weiter an, so daß sich eine breite bimodale Höhenverteilung der Schicht ergibt, bis in c) die gesamte Schicht hydriert ist.

Abweichend davon weisen positive Leitungsexponenten in den Palladium-Schichten auf V/Saphir auf einen größeren Anteil der seriellen Leitung über  $\alpha$ -Matrix und Hydrid hin. Mögliche Ursachen der veränderten Widerstandsentwicklung werden im Kap. 5.2.1 untersucht.

### 5.1.2 Elastische Zwangsbedingungen

Dieses Kapitel bildet gemeinsam mit dem vorangehenden Kapitel über die H-induzierte Widerstandsänderung dünner Palladiumschichten die Grundlage für die in den Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4 herauszuarbeitenden Einflüsse von Zwangsbedingungen auf die mikrostrukturelle Entwicklung und die Thermodynamik dünner Palladium-Wasserstoff-Schichten.

Zunächst werden die Ergebnisse von Spannungsmessungen an dünnen Pd-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur und Substrathftung unter H-Beladung vorgestellt. Wie bei der Darstellung der Änderung des elektrischen Widerstandes wird bei der Beschreibung der Spannungsänderung zunächst die Abhängigkeit der Spannungen von der Wasserstoff-Konzentration bei elektrochemischer Beladung erläutert. Da sich in der Spannungsentwicklung bei Beladung aus der Gasphase systematische Abweichungen von den Spannungen bei elektrochemischer Beladung zeigten, werden Ergebnisse der Gasbeladung anschließend vorgestellt. Schließlich wird ein Überblick über die Ergebnisse von in-situ Röntgenmessungen gegeben, die komplementär zu den

Spannungsmessungen Aussagen über lokale Mechanismen der Spannungsrelaxation in dünnen Schichten erlauben.

Die erzielten Ergebnisse werden jeweils anhand ausgewählter PdH-Schichten erläutert und am Ende der Unterkapitel tabellarisch für alle untersuchten Schichten zusammengefaßt.

### 5.1.2.1 Änderung des Spannungszustandes bei elektrochemischer Beladung

Abb. 5.7 zeigt für 80 nm dicke Palladium-Schichten der unterschiedlichen Mikrostrukturen exemplarisch die mit der Biegebalkenmethode mit der kapazitiven Spannungsmeßapparatur (vgl. Kap. 3.4.2) gemessene Spannungsänderung  $\Delta\sigma$  und den gleichzeitig gemessenen Verlauf der elektromotorischen Kraft (EMK).

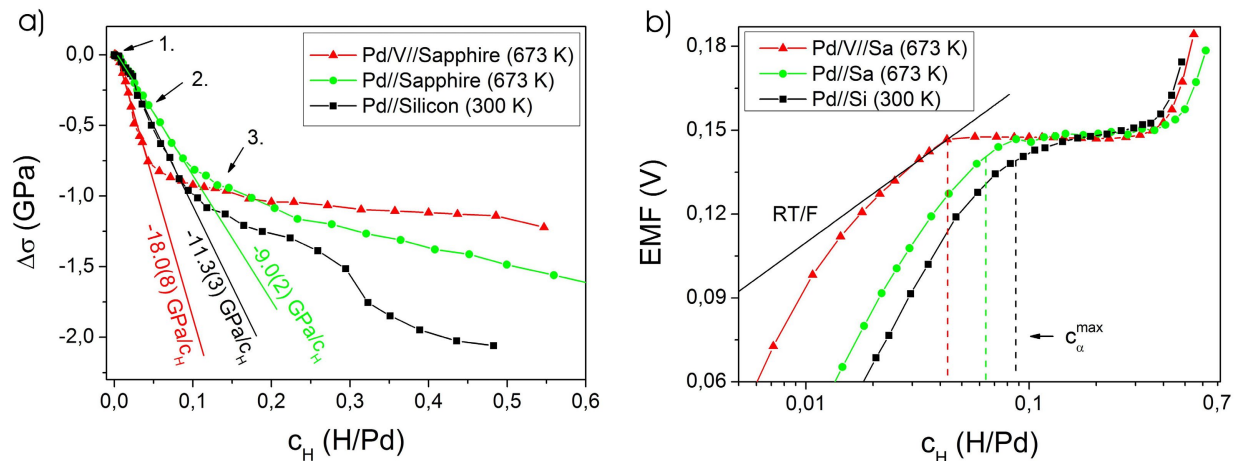


Abb. 5.7: H-induzierte Änderung des Spannungszustandes (a) und Verlauf der elektromotorischen Kraft (EMK, b) 80 nm dicker Palladiumschichten unterschiedlicher Mikrostruktur. Bei den hier dargestellten ersten Beladungen lösten sich die Schichten nicht durch Buckle-Bildung vom Substrat ab.

Die H-Beladung resultiert zunächst in mit der Konzentration ungefähr linear zunehmenden Kompressionsspannungen, wobei die epitaktische Schicht ideal eindimensionale Dehnung erfährt. Die Spannungsverläufe knicken infolge der Aktivierung von Relaxationsmechanismen bei kritischen Konzentrationen ab, die in der Nähe der Randlöslichkeiten  $c_{\alpha}^{max}$  liegen. Diese Koinzidenz ist jedoch nicht zwingend gegeben, vgl. Text.

Der Spannungsverlauf gliedert sich für alle Schichten in drei Abschnitte. Zunächst ist erkennbar, daß der Spannungsaufbau mit beginnender Wasserstoff-Beladung ähnlich wie der elektrische Widerstand zunächst kurz retardiert (1.). Danach werden mit wachsender Konzentration bis zu einer kritischen Spannung  $\Delta\sigma_{crit}(c_H^{crit})$  Kompressionsspannungen generiert, die mit ungefähr konstantem Spannungsinkrement  $d\sigma/dc_H$  anwachsen (2.). Bei der kritischen Spannung (bzw. der kritischen Konzentration) knickt der Spannungsverlauf schließlich ab, und der weitere Spannungszuwachs ist signifikant reduziert (3.).

Die anfängliche Unterdrückung des Spannungsaufbaus läßt sich wieder dahingehend interpretieren, daß Wasserstoff in mikrostrukturellen Defekten wie Korngrenzen, Leerstellen und prä-existierenden Versetzungen segregiert, die gegenüber dem ungestörten Gitter mehr offenes Volumen besitzen, vgl. dazu die Diskussion in Kap. 5.2.2. Danach treten die Schichten in einen Bereich der linear elastischen Dehnung ein, bis die Verringerung der Spannungszunahme oberhalb der kritischen Spannung auf die Aktivierung neuer Spannungs-Relaxationsmechanismen in den Schichten hinweist. Die kritische Wasserstoff-Konzentration  $c_H^{crit}$  liegt dabei zumeist dicht bei der aus dem EMK-Verlauf bestimmten Randlöslichkeit  $c_{\alpha}^{max}$  der  $\alpha$ -Phase. Dies ist nach den im Kap. 2.4 vorgestellten Modellvorstellungen zur kohärenten Thermodynamik jedoch keine notwendige Bedingung, da die Ausscheidung der

Hydridphase nicht hinreichend für die Aktivierung des Spannungsabbaus ist. Da Spannungsrelaxation nach Kap. 2.2 im wesentlichen durch Bildung von Misfit-Versetzungen an der Schicht-Substrat-Grenzfläche oder um Ausscheidungen erfolgt, wird die kritische Spannung allein durch die elastische Energie bestimmt, die zur Aktivierung eines der beiden Versetzungstypen in einer Schicht gespeichert werden muß. Die kritische Konzentration hängt deshalb von den elastischen Eigenschaften der Schicht-Substrat-Grenzfläche und der Matrix-Ausscheidungs-Grenzflächen ab.

Für  $c_H < c_H^{crit}$  wird das größte Spannungsinkrement mit  $d\sigma/dc_H = -18.0(8) \text{ GPa}$  bei der stark haftenden epitaktischen Palladiumschicht auf V/Saphir beobachtet; der Spannungsaufbau weist für diese Schicht nach Gl. (2.38) eindimensionale Dehnung aus. In den anderen Schichttypen ist der Spannungszuwachs bei kleinen Konzentrationen hingegen geringer. Da die Schichten in dem betreffenden Konzentrationsbereich elastisch deformiert werden, weisen geringere Spannungszunahmen im Einklang mit der anfänglichen Retardierung der Spannungen auf Spannungsrelaxation in bei der Schichtherstellung generierten Defekten hin. Die Spannungsrelaxation offenbart sich im Detail in einer stufenartigen Modulation des Spannungszuwachses [Gem<sup>11</sup>], die in Kap. 5.1.2.3 näher untersucht wird.

Die Abhängigkeit des Spannungszustandes der Schichten von der H-Konzentration ändert sich für  $c_H > c_H^{crit}$ , wenn die Spannungsrelaxation an die Neubildung von Misfit-Versetzungen geknüpft ist. Ab diesem Punkt ist die Spannungsrelaxation in der nanokristallinen Schicht auf Silizium am geringsten. Dies läßt sich damit erklären, daß Korngrenzen die Versetzungsbewegung behindern.

Betrachtet man den Verlauf der EMK in Abb. 5.7b), so fällt auf, daß die EMK der stark haftenden Schicht auf V/Saphir oberhalb der Randlöslichkeit zunächst überraschend hinter der EMK der anderen Schichten zurückbleibt. Diese Beobachtung, die ein direktes Abbild des Einflusses mechanischer Spannungen auf das chemische Potential des Wasserstoffs darstellt, korreliert jedoch mit der Beobachtung, daß diese Schicht oberhalb  $\Delta\sigma_{crit}$  den geringsten Spannungszuwachs und die geringste Maximalspannung aufweist. Dem entsprechend findet man für diese Schicht im Zweiphasengebiet ein ebenes EMK-Plateau, während das Plateau der nanokristallinen Schicht auf Silizium infolge des kontinuierlichen Spannungsaufbaus geneigt ist.

Sowohl die Spannungs- als auch die EMK-Verläufe von Pd//Si und Pd//Sa schneiden die jeweiligen Meßkurven von Pd/V//Sa im Bereich von  $c_H = 0.1 \text{ H/Pd}$ . Die Reihenfolge auf der Konzentrationsachse, in der die Kurven sich schneiden, ist zwischen den Abbildungen jedoch invertiert. Hierin zeigt sich der Einfluß der intrinsischen Spannungen  $\sigma_0$  der Schichten (vgl. Tab. 4.3), die in der Darstellung in Abb. 5.7a) nicht berücksichtigt wurden und als Spannungsoffset fungieren. Diese Aspekte werden im Kap. 5.1.4 weiter untersucht.

Abb. 5.8 zeigt die Spannungsentwicklung bei zyklischer Be- und Entladung der 80 nm dicken Palladium-Schichten. Die Entladeäste sind prinzipiell symmetrisch zu den Beladeästen, und es werden signifikante Zugspannungen erreicht.

Die Symmetrie der Entladeäste zu den Beladeästen offenbart den rückwertigen Prozeß der Ausscheidung der  $\alpha$ -Phase in der Hydrid-Matrix. Die dabei erreichten Zugspannungen lassen sich als Beweis für die Bildung von Misfit-Versetzungen mit in den Schichten liegenden Dilatationsfeldern bei der vorangehenden Beladung interpretieren.

## Ergebnisse – H-Beladung

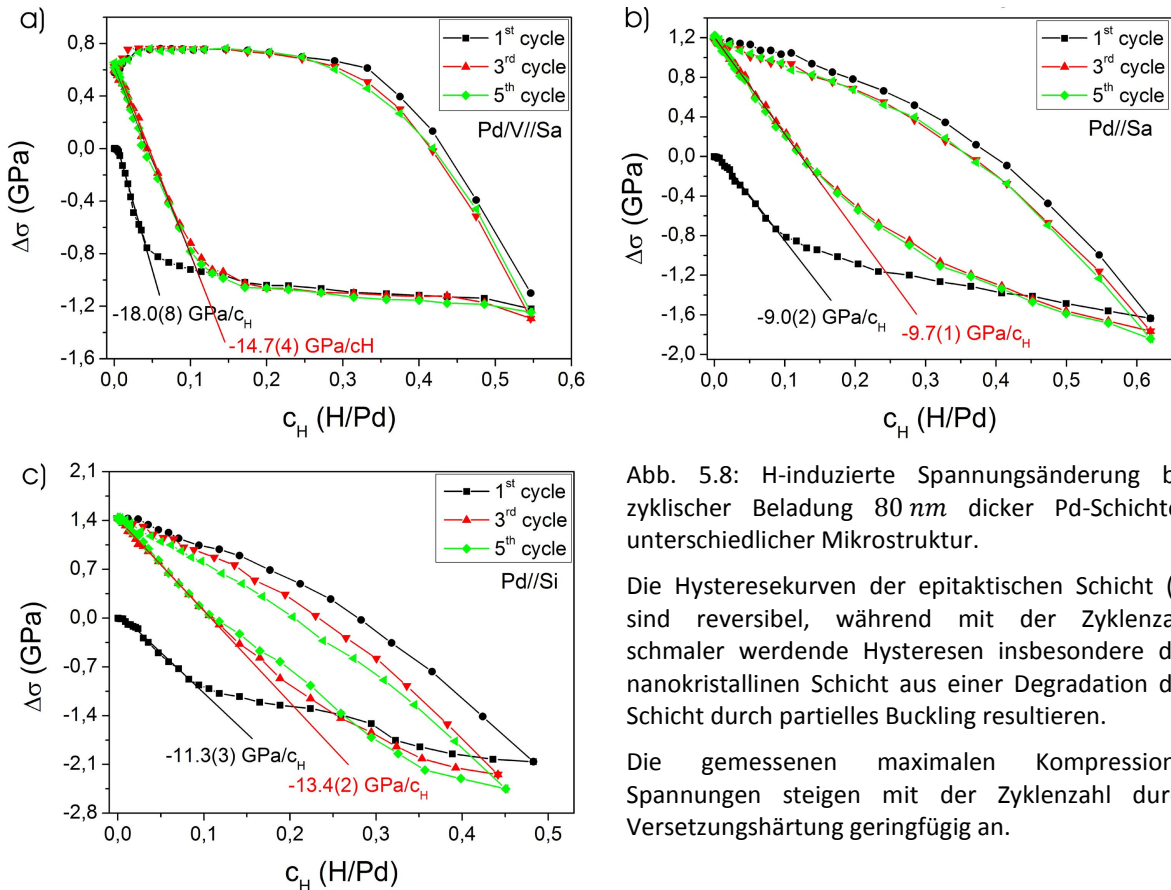


Abb. 5.8: H-induzierte Spannungsänderung bei zyklischer Beladung 80 nm dicker Pd-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur.

Die Hysteresekurven der epitaktischen Schicht (a) sind reversibel, während mit der Zyklenzahl schmalere Hystereseinsbesondere der nanokristallinen Schicht aus einer Degradation der Schicht durch partielles Buckling resultieren.

Die gemessenen maximalen Kompressions-Spannungen steigen mit der Zyklenzahl durch Versetzungshärtung geringfügig an.

Bei der Auftragung der Daten wurde bei den Entladeästen versucht, die Wasserstoff-Konzentrationen um die in Kap. 3.2.1 beschriebenen Wasserstoff-Verluste der Schichten bei der Beladung zu korrigieren. Deshalb wurden bei der schrittweisen Entladung jeweils die nominellen Konzentrationen, bei denen die EMK der Schichten bereits vollständige Entladung anzeigte ( $c_H^{nom} \sim 0.03 - 0.12$  H/Pd), als Offset von den Konzentrationswerten abgezogen, vgl. auch Abb. 5.47.

Insgesamt sind die Spannungskurven der stark haftenden, epitaktischen Schicht auf V/Saphir reversibel, während die Hysteresekurven insbesondere der nanokristallinen Schichten schmaler werden. Der Bereich ungefähr linearer Spannungszunahme mit der Wasserstoff-Konzentration erstreckt sich dabei ab der zweiten Beladung zu größeren Konzentrationswerten.

Mit der Zyklenzahl schmaler werdende Hysteresekurven lassen sich auf eine Degradation der nanokristallinen Schichten durch lokale Falten-Bildung zurückführen. Der sich ab der zweiten Beladung bis zu höheren Konzentrationen erstreckende Bereich linearen Spannungszuwachses kann zum einen so interpretiert werden, daß die Schichten vor der jeweiligen Beladung unter Zugspannungen standen, die die H-induzierte Gitterdehnung unterstützten, zum anderen behindern bereits gebildete Versetzungen aber auch die Emission und die Bewegung weiterer Versetzungen (Versetzungshärtung), so daß die gemessenen maximalen Kompressionsspannungen geringfügig anwachsen.

Abb. 5.9 zeigt zusammenfassend die Schichtdicken-Abhängigkeit der H-induzierten Spannungsänderung epitaktischer PdH-Schichten auf V/Saphir (10 – 200 nm). Man erkennt prinzipiell für alle Schichten die anhand Abb. 5.7 und 5.8 erläuterten Kurvenverläufe.

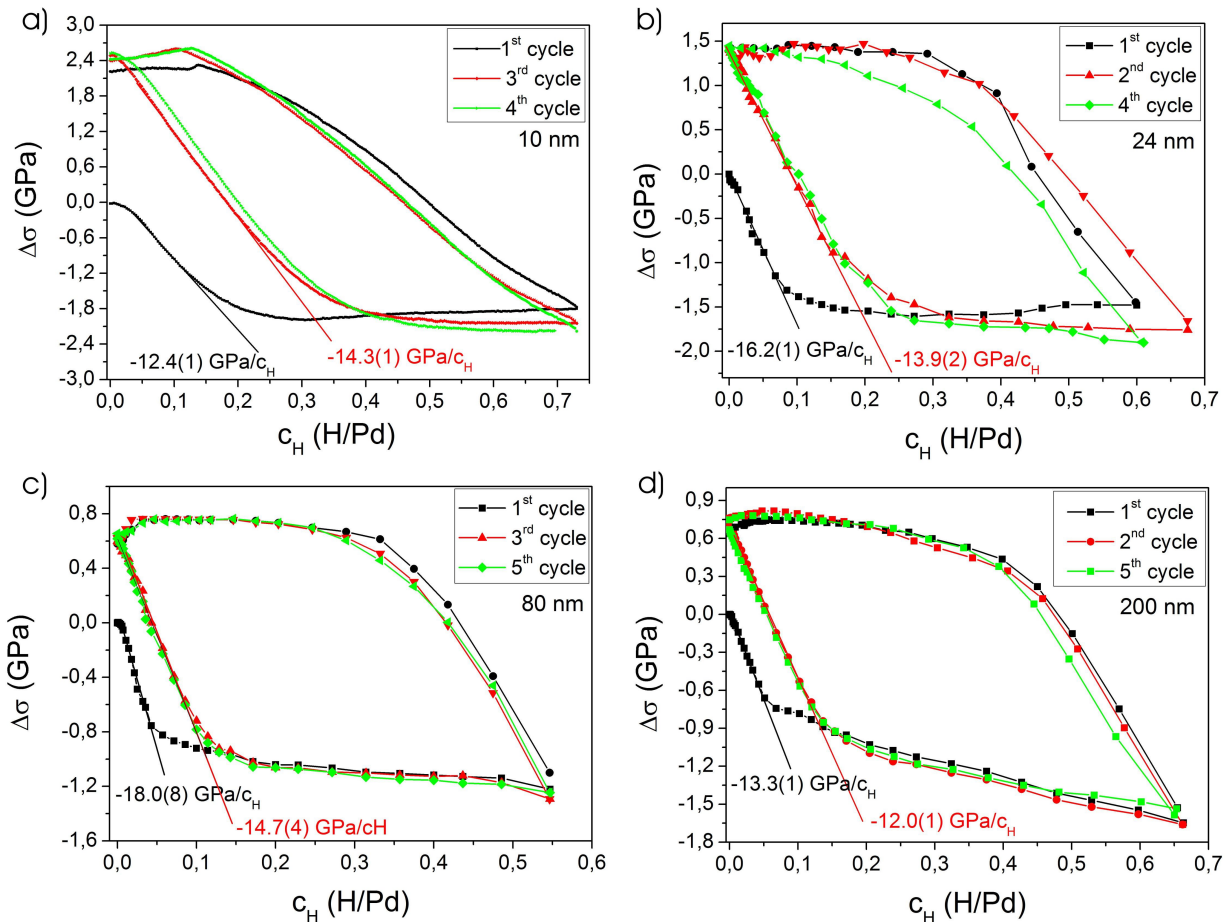


Abb. 5.9: Abhängigkeit der H-induzierten Spannungsänderung epitaktischer Palladiumschichten (Pd/V//Sa) von der Schichtdicke. Bei der elektrochemischen Beladung nehmen die gemessenen Maximalspannungen und die Hysteresebreiten mit zunehmender Schichtdicke tendentiell ab. Das H-induzierte Spannungskrement im elastischen Bereich ist für die 80 nm dicke Schicht (c) maximal.

Für die 10 nm dicke Schicht wurde die Spannung bei kontinuierlicher Beladung gemessen, da die erhaltenen Meßwerte unter Berücksichtigung verfälschender Effekte infolge der Selbstentladung der Schicht bei kontinuierlicher Beladung verlässlicher sind<sup>57</sup>. Die Spannungswerte mußten für die erste Beladung dieser Schicht aufgrund von Sprüngen im Sensorsignal jedoch korrigiert werden, so daß die Aussagekraft des initialen Spannungszuwachses geschmälert ist. Bei der Entladung knicken die Spannungskurven für diese Schicht bereits im Bereich von  $c_H = 0.15 H/Pd$  ab und verbleiben ungefähr konstant. Dies deutet darauf hin, daß die jeweiligen H-Konzentrationen in dieser Schicht trotz der angewandten Konzentrationskorrektur überschätzt wurden.

Insgesamt zeigt es sich nun, daß es hinab bis zu 10 nm Schichtdicke eine kritische Konzentration gibt, bei der in den Schichten plastische Deformation initiiert wird – somit entmischte keine der untersuchten Schichten vollständig kohärent. Ein zweiter interessanter Aspekt besteht darin, daß das maximale Spannungskrement im elastischen Regime für die 80 nm dicke Schicht gemessen wurde.

Dies läßt sich auch mit Blick auf die REM-Analyse der dünnen Schichten in Abb. 4.12 darauf zurückführen, daß die dünneren (10 – 24 nm) Schichten im Vergleich zur 80 nm dicken Schicht eine offenere Schichtmorphologie besitzen, die eine elastische in-plane Dehnung ermöglicht.

<sup>57</sup> Vergleichende Spannungsmessungen an 80 nm dicken Schichten bei kontinuierlicher und schrittweiser Beladung zeigen, daß die resultierenden Spannungskurven dort weitgehend übereinstimmen.

Ein vergleichbarer Trend wird von Laudahn et al. [Lau<sup>98</sup>] für Niob-Schichten berichtet. Dort wird er auf den Einfluß der Palladium-Deckschicht auf die Spannungsmessungen zurückgeführt; offenbar ist diese Erklärung nicht auf die Palladium-Schichten übertragbar.

Die aus der Analyse der H-induzierten Spannungsänderung dünner Palladium-Schichten bei elektrochemischer Beladung gewonnenen Systemparameter sind für alle untersuchten Mikrostrukturen zusammenfassend in Tab. 5.3 verzeichnet. Für die erste Beladung der Schichten werden das maximale Spannungsinkrement, die kritische Spannung der Aktivierung von Spannungs-Relaxationsprozessen und die zugehörige kritische Wasserstoff-Konzentration, die erreichte Maximalspannung, die Breite der Hysteresekurven bei Be- und Entladung sowie die um die intrinsischen Spannungen korrigierten maximalen Kompressionsspannungen angegeben. Für nachfolgende Beladezyklen sind das maximale Spannungsinkrement und die kritische Konzentration tabelliert.

Dicke	1. Beladung			2./3. Beladung		1. Beladung		
	$d\sigma/dc_H$ (GPa/ $c_H$ )	$\Delta\sigma_{crit}$ (GPa)	$c_H^{crit}$ (H/Pd)	$d\sigma/dc_H$ (GPa/ $c_H$ )	$c_H^{crit}$ (H/Pd)	$\Delta\sigma_{max}$ (GPa)	$\Delta\sigma_{cycle}$ (GPa)	$\sigma_0 + \Delta\sigma_{max}$ (GPa)
<u>Palladium auf 1 nm V/Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>								
10 nm	-12.4(1)	-1.32(5)	0.130(5)	-14.3(1)	0.230(5)	-2.0(1)	4.3(2)	-1.9(2)*
24 nm	-16.2(1)	-1.20(5)	0.076(5)	-13.9(1)	0.160(5)	-1.6(1)	3.1(2)	-1.4(2)
80 nm	-18.0(8)	-0.72(2)	0.050(4)	-14.7(4)	0.079(4)	-1.1(1)	1.9(1)	-0.8(2)
200 nm	-13.3(1)	-0.67(2)	0.051(1)	-12.0(1)	0.076(4)	-1.6(1)	2.3(1)	-1.3(2)
<u>Palladium auf Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>								
10 nm	-6.3(1)	-1.48(5)	0.240(5)	-8.0(1)	0.258(5)	-2.2(1)	3.6(2)	-1.8(2)*
24 nm	-7.8(1)	-0.67(2)	0.097(5)	-8.3(1)	0.126(5)	-1.7(1)	2.8(1)	-1.2(2)
80 nm	-9.0(2)	-0.70(2)	0.082(3)	-9.7(2)	0.146(5)	-1.6(1)	2.8(1)	-0.9(2)
200 nm	-10.4(2)	-0.58(3)	0.055(2)	-9.0(2)	0.087(5)	-1.5(1)	2.0(1)	-0.8(2)
<u>Palladium auf Silizium (100), T<sub>Dep</sub> = 300 K</u>								
10 nm	-9.6(1)	-1.00(2)	0.124(6)	-10.6(1)	0.157(4)	-2.0(1)	3.5(2)	-3.6(2)*
24 nm	-9.1(1)	-0.80(2)	0.094(3)	-10.7(1)	0.130(5)	-1.5(1)	3.4(2)	-3.0(2)
80 nm	-11.3(3)	-0.96(2)	0.092(3)	-13.4(2)	0.127(5)	-2.1(1)	3.5(2)	-3.3(2)
200 nm	-10.7(2)	-1.30(2)	0.127(4)	--	--	-2.2(1)	2.6(1)	-3.4(2)

Tab. 5.3: Spannungsinkremente  $d\sigma/dc_H$ , kritische Spannungen  $\Delta\sigma_{crit}$  und kritische Konzentrationen  $c_H^{crit}$  der Aktivierung neuer Relaxationsmechanismen, maximale Kompressionsspannungen  $\Delta\sigma_{max}$  bei der Beladung, Breiten  $\Delta\sigma_{cycle}$  der Spannungshysteresen bei zyklischer Be- und Entladung sowie maximal erreichte Absolutspannungen  $\sigma_0 + \Delta\sigma_{max}$  bei der Beladung für die unterschiedlichen elektrochemisch beladenen Schichten. Die mit (\*) markierten Werte wurden extrapoliert, da für die 10 nm dicken Schichten die intrinsischen Spannungen  $\sigma_0$  nicht mit XRD bestimmt werden konnten.



### 5.1.2.2 Änderung des Spannungszustandes bei Gasbeladung

Für einige der im vorangehenden Abschnitt behandelten Palladiumschichten wurden an simultan hergestellten Schichten Spannungsmessungen bei H-Beladung aus der Gasphase durchgeführt. Da die einzelnen Gasbeladungszyklen dieser Schichten aufgrund sehr langsamer Kinetik bis zu 6 Wochen in Anspruch nahmen<sup>58</sup> und zumeist mehrere Zyklen gemessen wurden, wurden nur einige Schichten ausgewählt. Die Spannungen bei Gasbeladung wurden abweichend von den Spannungen bei elektrochemischer Beladung mit der Laserzeiger-Apparatur bestimmt (vgl. Kap. 3.4.2).

#### 5.1.2.2.1 Phänomene

Abb. 5.10 a) und b) (obere Reihe) zeigt den Vergleich der Spannungsentwicklung einer 24 nm dicken epitaktischen Palladiumschicht auf V/Saphir bei elektrochemischer und bei Gasbeladung. Die Spannungsachsen sind identisch skaliert, während die Druckachse in Abb. 5.10b) die Quadratwurzel des Druckes zeigt, da die Konzentration in der Randphase nach dem Sieverts-Gesetz Gl. (2.3) der Wurzel des Druckes proportional ist. Dem entsprechend erkennt man bei der Gasbeladung wie bei der elektrochemischen Beladung zunächst eine ungefähr lineare Spannungszunahme<sup>59</sup> mit  $\sqrt{p_{H_2}}$ . Im Bereich  $8 \sqrt{mbar} < \sqrt{p_{H_2}} < 11 \sqrt{mbar}$  nimmt das Spannungsinkrement geringfügig zu, bevor die Spannung mit einsetzender Spannungsrelaxation einen Sättigungswert anstrebt. Die Zunahme des Spannungsinkrements läßt sich mit dem Einsetzen der Hydridbildung in der Schicht assoziieren. Bei der Entladung werden hohe Zugspannungen erreicht.

Man erkennt, daß die Hysteresekurven der Gasbeladung eine hohe Reversibilität aufweisen. Dies belegt eine hohe Stabilität der Meßapparatur, da die einzelnen Zyklen jeweils über 1 bis 3 Tage gemessen wurden und die Daten nicht driftkorrigiert sind. Interessant ist, daß die Gesamtbreiten der Hysteresekurven (in den Bildern durch orangene Pfeile markiert) bei elektrochemischer und bei Gasbeladung mit  $\Delta\sigma_{cycle}^{elec} = 3.1(2) GPa$  bzw.  $\Delta\sigma_{cycle}^{gas} = 2.7(2) GPa$  ähnlich sind, während die Spannungskurven bei Gasbeladung gegenüber der elektrochemischen Beladung insgesamt zu positiven Spannungswerten verschoben sind.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die Unterschiede der absolut gemessenen Spannungen aus systematischen Unterschieden der mit den verschiedenen Apparaturen gemessenen Spannungen resultieren, oder ob sie aus physikalischen Effekten erwachsen. Dazu zeigt Abb. 5.10 c)-f) den Vergleich der gemessenen Spannungen 200 nm dicker epitaktischer Schichten auf V/Saphir und 24 nm dicker nanokristalliner Schichten auf Silizium.

Betrachtet man die Spannungskurven der epitaktischen 200 nm dicken Schicht (Meßdauer: 8 Tage), so erkennt man hinsichtlich der Maximalspannungen und der Breite der Hysteresekurven nahezu quantitative Übereinstimmung. Sehr deutlich ist dabei eine Zunahme des Spannungsinkrements bei Gasbeladung bei  $\sqrt{p_{H_2}} = 7.6(2)\sqrt{mbar}$  ersichtlich, die sich auf das Einsetzen der Hydridbildung zurückführen läßt.

Im Unterschied dazu zeigen die Spannungskurven der nanokristallinen 24 nm dicken Schicht signifikante Unterschiede. Während beim ersten Beladezyklus quantitative Übereinstimmung besteht, wächst die Maximalspannung (grüne Pfeile) bei kontinuierlicher elektrochemischer Beladung beim zweiten Beladezyklus von  $\Delta\sigma_{max}^{1st} = -1.52(9) GPa$  auf  $\Delta\sigma_{max}^{2nd} = -1.75(9) GPa$  an, bei der Gasbeladung (28 Tage) fällt sie hingegen signifikant von  $\Delta\sigma_{max}^{1st} = -1.62(9) GPa$  auf  $\Delta\sigma_{max}^{2nd} = -1.10(7) GPa$  ab. Dieser Effekt wird im folgenden Abschnitt weiter untersucht.

<sup>58</sup> Bei elektrochemischer Beladung beansprucht die Messung eines Zyklus 0.5 bis 3 Stunden.

<sup>59</sup> Aufgrund des Spannungseinflusses auf das chemische Potential des Wasserstoffs kann keine exakte Linearität erwartet werden, vgl. Kap. 5.1.4.1.

# Ergebnisse – H-Beladung

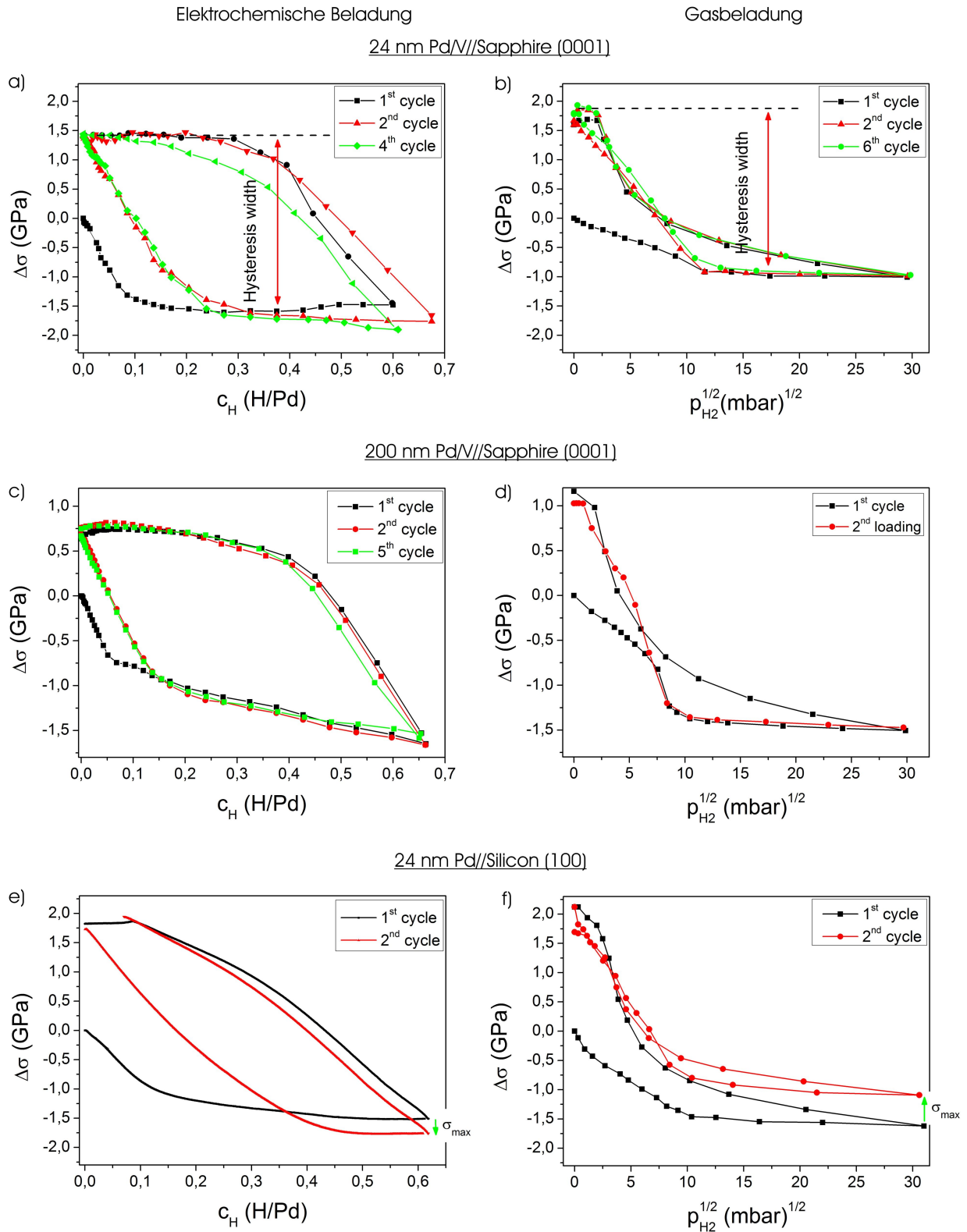


Abb. 5.10: H-induzierte Spannungsänderung in 24 nm Pd/V//Saphir (a,b), 200 nm Pd/V//Saphir (c,d) und 24 nm Pd//Silizium (e,f); links: elektrochemische Beladung, rechts: Gasbeladung. In (a,b) sind die Spannungen bei Gas- gegenüber der elektrochemischen Beladung insgesamt zu positiven Werten verschoben, während die Breite der Spannungshysteresen (orangene Pfeile) ähnlich ist. In (c,d) besteht hinsichtlich der erzielten Maximalspannungen und der Hysteresebreiten hingegen quantitative Übereinstimmung. In (e,f) sind die Maximalspannungen bei elektrochemischer und Gasbeladung vom ersten zum zweiten Zyklus invertiert (grüne Pfeile). Erläuterungen im Text.

### 5.1.2.2 Spannungsrelaxation mit der Zeit und der Zyklenzahl

Die in Abb. 5.10 gezeigten Spannungskurven bei elektrochemischer bzw. Gasbeladung sind im Prinzip nicht direkt vergleichbar, da die Wasserstoff-Konzentration der gasbeladenen Schichten nicht unmittelbar bekannt ist, vgl. Kap. 5.1.4. Dennoch läßt sich feststellen, daß die Unterschiede der gemessenen Spannungskurven nicht auf die unterschiedlichen verwendeten Apparaturen zurückzuführen sind, sondern daß sich die Spannungsrelaxation der Schichten bei Gas- und elektrochemischer Beladung unterscheiden kann. Dieser Effekt tritt insbesondere dann auf, wenn bei der elektrochemischen Beladung hohe Maximalspannungen erreicht werden.

Offenbar gibt die langsame Kinetik der Gasbeladung den Palladium-Schichten Zeit, durch Umorganisation der Versetzungsnetzwerke effizienter zu relaxieren.

Dazu zeigt Abb. 5.11 die Zeitentwicklung der Spannung einer 200 nm dicken nanokristallinen Pd-Schicht auf Silizium unter 200 mbar  $H_2$ -Atmosphäre. Die Spannung fällt nach der Druckerhöhung in der Beladekammer zunächst innerhalb von 30 Minuten auf  $\Delta\sigma = -1.230(8)$  GPa und steigt dann über 22 Stunden auf  $\Delta\sigma = -1.080(7)$  GPa an. Nach weiterer Druckerhöhung auf 430 mbar fällt die Spannung wieder auf  $-1.270(8)$  GPa ab, um dann abermals auf finale  $-1.110(7)$  GPa zu steigen.

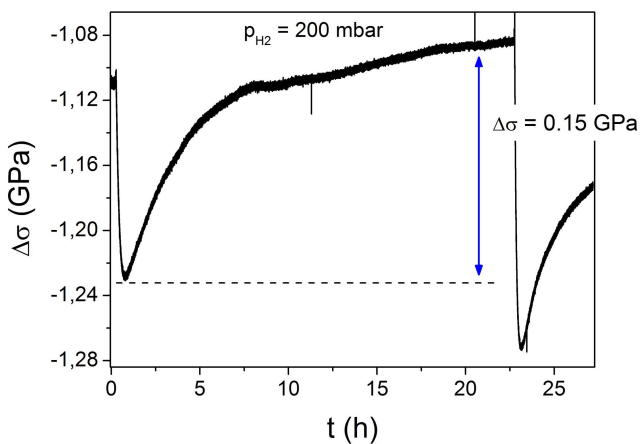


Abb. 5.11: Spannungskriechen in nanokristallinen 200 nm Palladium bei Gasbeladung unter 200 mbar  $H_2$ -Atmosphäre. Nach der Druckerhöhung in der Beladekammer wächst die in-plane Kompressions-Spannung rasch an, relaxiert danach jedoch innerhalb eines Tages über den Startwert hinaus.

Gegenüber elektrochemischer Beladung erlauben die langsame Kinetik und die Konstanz des chemischen Potentials bei der Gasbeladung (keine Ausdiffusion) in Palladium-Schichten effizienteren Spannungsabbau.

Am deutlichsten wird dieser Effekt bei den dünnsten untersuchten Schichten – hier bleiben die bei der Gasbeladung erreichten Maximalspannungen und Hysteresebreiten nach Abb. 5.12 (10 nm Pd//Si) und Tab. 5.4 bis zu einem Faktor 2 hinter den Werten bei elektrochemischer Beladung zurück.

Diese Beobachtung ist wahrscheinlich wieder mit der bereits genannten Tendenz zur morphologischen Umordnung sehr dünner Schichten unter  $H_2$ -Atmosphäre verknüpft, die in Kap. 6 ( $H_2$ -Sensor) beschrieben wird. Dies korreliert mit der Beobachtung, daß auch die in-situ an kleinen Teilstücken dieser Schichten gemessenen elektrischen Widerstände eine konstante Drift zu höheren Werten aufwiesen, so daß sich die Widerstandskurven bei Be- und Entladung aus der Gasphase nicht schlossen (Abb. 5.12c).

Ein zweiter wichtiger Aspekt des Vergleichs der Spannungsänderungen in elektrochemisch oder gasbeladenen Schichten berührt den Anfangsbereich der elastischen Spannungsänderung. Während die Steigungen  $d\sigma/dc_H$  bei elektrochemischer Beladung nach Tab. 5.3 bei der ersten und weiteren Beladungen insgesamt ähnlich sind, zeigt Abb. 5.10 für die gasbeladenen Schichten im Schnitt eine Verdoppelung der Steigung  $d\sigma/d\sqrt{p_{H_2}}$  vom ersten zum zweiten Zyklus. Nach dem Sieverts-Gesetz weist die Zunahme des Spannungsinkrements bei Gasbeladung auf eine Erhöhung der Wasserstoff-Löslichkeit der Schichten hin. Dieser Befund wird in Kap. 5.1.4.1 eingehend untersucht.

## Ergebnisse – H-Beladung

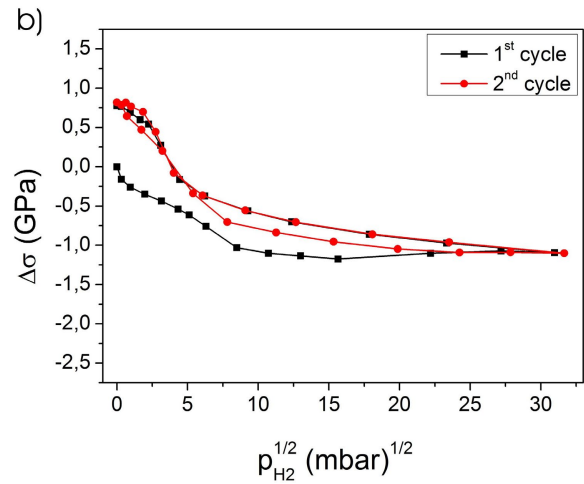
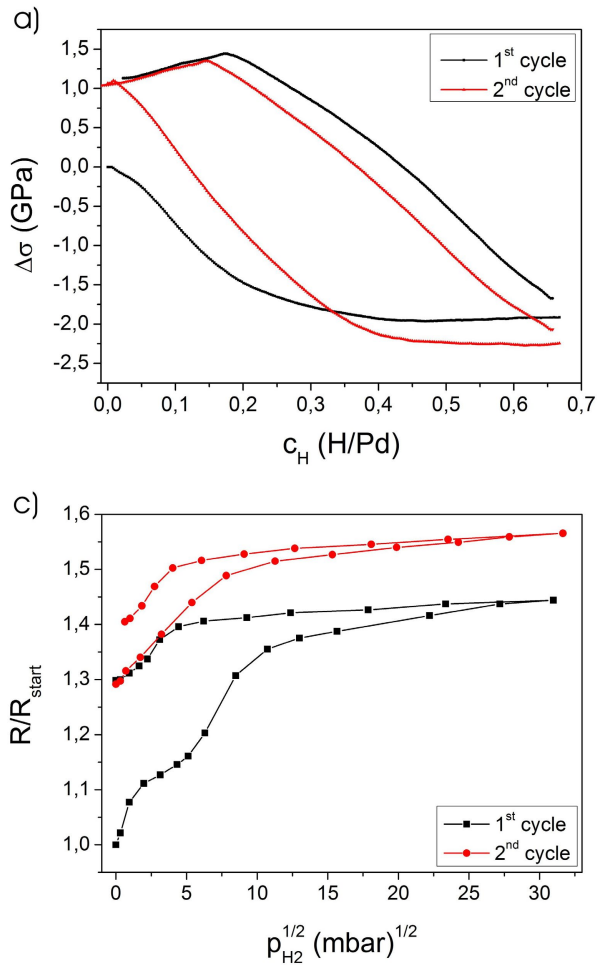


Abb. 5.12: 10 nm Pd/Silizium. a) Spannungsänderung bei elektrochemischer Beladung, b) Gasbeladung, c) Änderung des elektrischen Widerstandes bei Gasbeladung.

Bei der Gasbeladung werden um einen Faktor 2 kleinere Spannungswerte als bei der elektrochemischen Beladung erzielt. Dieser Trend spiegelt sich in den sich nicht schließenden Widerstandskurven bei Gasbeladung, die auf eine morphologische Umordnung der Schicht in  $H_2$ -Atmosphäre hinweisen.

In Tab. 5.4 sind abschließend die bei elektrochemischer bzw. Gasbeladung gemessenen Spannungszunahmen im linear elastischen Bereich zusammen mit den jeweils erreichten Maximalspannungen und den Breiten der Spannungshysteresen vergleichend tabelliert.

		1. Beladung			2./3. Beladung		
Dicke	Gas	$d\sigma/d\sqrt{p_{H_2}}$ (GPa/ $\sqrt{\text{mbar}}$ )	$\Delta\sigma_{max}$ (GPa)	$\Delta\sigma_{cycle}$ (GPa)	$d\sigma/d\sqrt{p_{H_2}}$ (GPa/ $\sqrt{\text{mbar}}$ )	$\Delta\sigma_{max}$ (GPa)	$\Delta\sigma_{cycle}$ (GPa)
	Elek	$d\sigma/dc_H$ (GPa/ $c_H$ )			$d\sigma/dc_H$ (GPa/ $c_H$ )		
<u>Palladium auf 1 nm V/Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>							
10 nm	Gas	-0.093(3)	-1.6(1)	2.4(1)	-0.200(5)	-1.7(1)	2.5(1)
	Elek	-12.4(1)	-2.0(1)	4.3(2)	-14.3(1)	-2.0(1)	4.6(2)
24 nm	Gas	-0.069(3)	-1.0(1)	2.7(1)	-0.203(5)	-1.0(1)	2.8(1)
	Elek	-16.2(1)	-1.6(1)	3.1(2)	-13.9(1)	-1.8(1)	3.2(2)
200 nm	Gas	-0.094(3)	-1.5(1)	2.7(1)	-0.224(18)	-1.5(1)	2.5(1)
	Elek	-13.3(1)	-1.6(1)	2.3(1)	-12.0(1)	-1.7(1)	2.5(1)
<u>Palladium auf Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>							
24 nm	Gas	-0.162(9)	-2.0(1)	2.8(1)	-0.293(27)	-2.1(1)	2.8(1)
	Elek	-7.8(1)	-1.7(1)	2.8(1)	-8.3(1)	-1.8(1)	3.0(2)
<u>Palladium auf Silizium (100), T<sub>Dep</sub> = 300 K</u>							
10 nm	Gas	-0.104(9)	-1.2(1)	2.0(1)	-0.212(8)	-1.1(1)	1.9(1)
	Elek	-9.6(1)	-2.0(1)	3.5(2)	-10.6(1)	-2.3(1)	3.6(2)
24 nm	Gas	-0.148(9)	-1.6(1)	3.7(1)	-0.302(10)	-1.1(1)	2.8(1)
	Elek	-9.1(1)	-1.5(1)	3.4(2)	-10.7(1)	-1.8(1)	3.7(2)
200 nm	Gas	-0.117(8)	-1.2(1)	3.7(1)	-0.401(16)	-1.0(1)	3.8(1)
	Elek	-10.7(2)	-2.2(1)	2.6(1)	--	--	--

Tab. 5.4: H-induzierte Spannungsinkremente im elastischen Bereich sowie erzielte Maximalspannungen und Breiten der Spannungshysteresen bei zyklischer Gas- und elektrochemischer Beladung. Die Spannungsinkremente wachsen bei Gasbeladung vom ersten zum zweiten Zyklus signifikant an und weisen damit auf eine Erhöhung der H-Löslichkeit der Schichten hin. Man beachte zudem den großen Unterschied der erreichten Maximalspannungen und Hysteresebreiten der 10 nm dicken Schichten bei Gas- oder elektrochemischer Beladung. Dieser Aspekt ist wahrscheinlich mit der Tendenz sehr dünner Palladiumschichten zur morphologischen Umordnung unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre verknüpft, die in Kap. 6 beschrieben wird.

### 5.1.2.3 Gitterdehnung unter Wasserstoffbeladung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über allgemeine Trends der mittels in-situ XRD gemessenen H-induzierten Gitterdehnung dünner Palladiumschichten unter elektrochemischer und Gasbeladung. Die Röntgenspektren erlauben über die Peakintensitäten direkt die Abschätzung der Volumenanteile von  $\alpha$ - und Hydridphase in den Schichten, und sie liefern zu den über die gesamte Schicht mittelnden Spannungsmessungen komplementäre Informationen über lokale Mechanismen des Spannungsabbaus.

Abb. 5.13 zeigt die Änderung des Röntgenspektrums einer 300 nm dicken, multi-orientierten Palladiumschicht im Bereich des  $Pd_{111}$ -Peaks bei elektrochemischer Beladung. Die  $c_H$ -Werte mußten aufgrund von Wasserstoff-Verlusten der Schicht während der XRD-Messungen, bei denen der Elektrolyt temporär von der Schicht entfernt wurde, anhand des in-situ gemessenen Widerstandsverlaufs korrigiert werden und stellen deshalb im Bereich größerer Konzentrationen oberhalb 0.33 H/Pd nur Richtwerte dar.

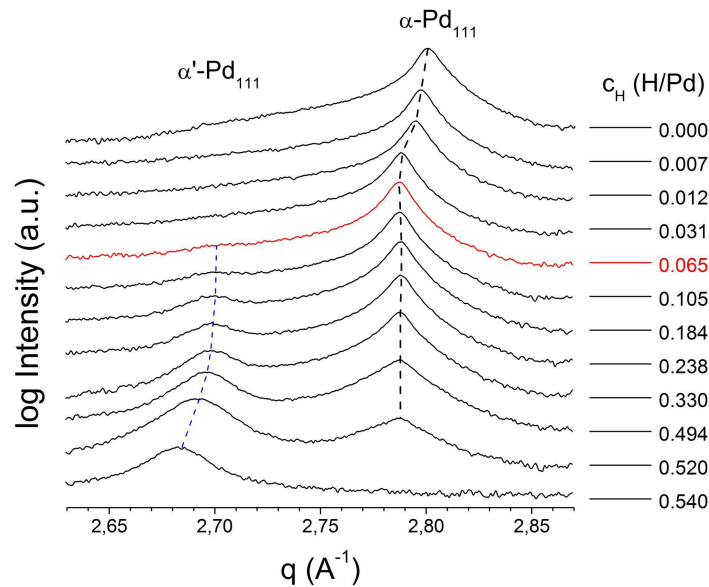


Abb. 5.13: Entwicklung des Röntgenspektrums von 300 nm Pd//Sa (673 K) bei elektrochemischer H-Beladung im Bereich des Pd-(111)-Peaks.

Anfangs ist nur der Peak der  $\alpha$ -Phase erkennbar, der mit wachsender Konzentration zu kleineren  $q$ -Werten wandert (schwarze gestrichelte Linie). Bei  $c_H = 0.065$  H/Pd taucht der Hydridpeak auf, dessen Intensität im Zuge des Phasenübergangs auf Kosten des Matrixpeaks zunimmt (blau gestrichelt).

Vor der Beladung erkennt man im Röntgenspektrum den  $\alpha$ -Pd<sub>111</sub>-Peak. Dieser verschiebt sich bei der Beladung infolge der H-induzierten Gitterdehnung nach links zu kleineren  $q$ -Werten (gestrichelte schwarze Linie), bis bei einer Konzentration von  $c_H = 0.065$  H/Pd (rote Kurve) bei  $q = 2.7 \text{\AA}^{-1}$  der (111)-Peak des Palladiumhydrids im Spektrum auftaucht. Mit dem Erscheinen des Hydridpeaks stoppt die Verschiebung des  $\alpha$ -Peaks und sie kehrt sich geringfügig um. Mit voranschreitender Beladung wächst infolge der Zunahme des Hydridanteils in der Schicht die Intensität des Hydridpeaks (blau gestrichelt) auf Kosten des  $\alpha$ -Peaks an, bis der Phasenübergang oberhalb  $c_H > 0.52$  H/Pd abgeschlossen ist.

Zum Vergleich zeigt Abb. 5.14a) die Änderung des Röntgenspektrums einer 300 nm dicken epitaktischen PdH-Schicht auf V/Saphir. Hier wird die Hydridphase im XRD-Spektrum bereits bei  $c_H = 0.054$  H/Pd (rote Kurve) sichtbar. Zudem erkennt man hier deutlich, daß der  $\alpha$ -Pd<sub>111</sub>-Peak im Zuge des Wachstums der Hydridphase seine Verschiebungsrichtung umkehrt – offenbar relaxiert die  $\alpha$ -Matrix oberhalb  $c_H \sim 0.20$  H/Pd. Interessant ist die Änderung des Spektrums im Bereich der oberen Grenze der Mischungslücke bei  $c_H > 0.5$  H/Pd – hier spaltet der Hydridpeak auf und bildet eine Doppelpeakstruktur (grüne Kurve). Mit der Peakaufspaltung geht eine deutliche rückwärtige Verschiebung des verbleibenden  $\alpha$ -Peaks einher. Damit belegt das Röntgenspektrum in diesem Konzentrationsbereich Prozesse des Spannungsabbaus, die die Hydridphase inhomogen erfassen.

Schließlich zeigt Abb. 5.14b) das Röntgenspektrum 300 nm dicken, nanokristallinen PdHs. Abweichend von den anderen Mikrostrukturen sind die Peaklagen der  $\alpha$ - und der  $\alpha'$ -Phase hier im  $q$ -Raum nur undeutlich separiert. Der Hydridpeak taucht vielmehr bei  $c_H = 0.12$  H/Pd als Schulter in der linken Flanke des  $\alpha$ -Peaks im Röntgenspektrum auf, und die Intensitätsverteilung des resultierenden Doppelpeaks verschiebt sich im Zuge der weiteren Beladung kontinuierlich zugunsten des Hydridpeaks.

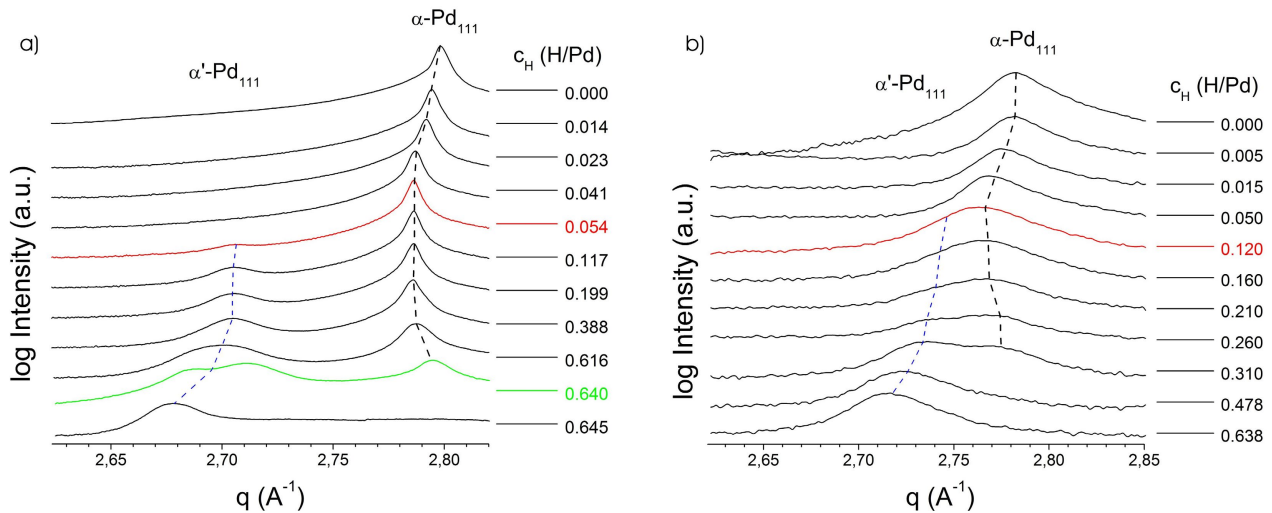


Abb. 5.14: Röntgenspektren 300 nm dicker Palladiumschichten auf V/Saphir (673 K, a) und auf Silizium (300 K, b). Abweichend vom Spektrum in Abb. 5.13 spaltet der Hydridpeak in der epitaktischen Schicht (a) bei höheren Konzentrationen auf und zeigt damit sequentielle Spannungsrelaxation an. Die Peaks in nanokristallinen Schichten (b) sind im  $q$ -Raum weniger separiert als in den anderen Schichten.

Abb. 5.15a) zeigt die aus den Röntgenspektrum der 300 nm dicken PdH-Schichten resultierenden Konzentrationsabhängigkeiten der out-of-plane Gitterparameter von  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Phase. Zum Vergleich sind zudem die Positionen des maximalen bzw. minimalen Gitterparameters der Phasen des massiven Systems eingetragen. Man erkennt, daß die initialen Gitterparameter der Schichten entsprechend deren intrinsischer Spannungszustände nach der Schichtherstellung verschieden sind, vgl. Tab. 4.1. Mit wachsender Wasserstoff-Konzentration wachsen die Gitterparameter bis in den Bereich der Randlöslichkeit  $c_\alpha^{max}$  linear an. Bei weiter anwachsender Konzentration verbleiben die Gitterparameter ungefähr konstant. Dies deutet darauf hin, daß sich die Konzentration der  $\alpha$ -Phase in erster Näherung nicht mehr verändert.

Hierbei sind zwei gegenläufige Randbedingungen zu beachten: Zum einen kann die  $\alpha$ -Phase in der Umgebung von Hydridausscheidungen lokal aufgedehnt werden, solange die Grenzfläche von Hydrid und Matrix kohärent verbleibt. Mit dem Einsetzen der Hydridbildung ist es deshalb denkbar, daß auch der Gitterparameter  $a_\alpha$  der  $\alpha$ -Phase weiter anwächst. Zum anderen kann die  $\alpha$ -Phase lokal durch Versetzungsbildung gegenüber dem Substrat oder der Hydridphase relaxieren. Wie anhand Abb. 5.14 erläutert, bewirkt Relaxation einen Rückgang des  $\alpha$ -Gitterparameters, wie es in Abb. 5.15a) für höhere Konzentrationen erkennbar ist. Das Verhalten von  $a_{\alpha'}$  ist symmetrisch zu  $a_\alpha$  - im Zweiphasengebiet verbleibt er infolge der Konstanz der lokalen Konzentrationen ungefähr konstant, infolge der Relaxation gegenüber der  $\alpha$ -Phase oder dem Substrat kann er jedoch ebenso anwachsen wie nach dem Passieren der oberen Grenze der Mischungslücke. Der Vergleich der Schichtparameter mit den Gitterparametern des massiven Systems im Zweiphasengebiet zeigt zudem, daß  $a_\alpha^{max}$  der Schichten stets größer als der Bulkwert ist, während  $a_{\alpha'}^{min}$  der Schichten über einen weiten Konzentrationsbereich hinter dem entsprechenden Bulkwert zurückbleibt. Dies ist ein deutlicher

Beleg für die gegenseitige Beeinflussung der Gitterparameter der Phasen durch nicht relaxierte Spannungen an den Phasengrenzflächen.

Die hier skizzierten mikrostrukturellen Änderungen der Schichten werden in Kap. 5.1.3.3.1 eingehend untersucht.

Nach der Entladung der Palladium-Wasserstoff-Schichten nach vollständiger Beladung ( $c_H^{max} > 0.6 H/Pd$ ) war der resultierende Peak der  $\alpha$ -Phase im Vergleich zur Peaklage nach Schichtherstellung stets zu größeren  $q$ -Werten verschoben. Dieser Effekt belegt wie die Spannungsmessungen mit der Biegebalkenmethode das Auftreten konsiderabler Zugspannungen in den Schichten, die aus der Relaxation H-induzierter Kompressionsspannungen bei der Beladung resultieren. Die Entwicklung der out-of-plane Gitterparameter vor (volle Symbole) und nach zyklischer Be-/Entladung (offene Symbole) zeigt exemplarisch Abb. 5.15b) für epitaktische Palladiumschichten auf V/Saphir und nanokristalline Schichten auf Silizium. Die rückwärtige Verschiebung des  $\alpha$ -Peaks kann mit der Zahl der Beladungszyklen zunehmen.

Die entsprechenden, nach Gl. (3.16) berechneten Zugspannungen betragen  $1.2 - 1.9 GPa$  für Pd/V//Sa,  $1.2 - 1.8 GPa$  für Pd//Sa und  $1.5 - 2.4 GPa$  für Pd//Si. Diese Spannungen sind insbesondere für die nanokristallinen Schichten signifikant größer als die mit der Biegebalkenmethode gemessenen absoluten Zugspannungen, vgl. Tab. 5.3,5.4. Dies ist darauf zurückzuführen, daß XRD die Spannungen im Inneren der Körner mißt, während die Biegebalkenmethode über die gesamte Schicht mittelt, vgl. die Diskussion in Kap. 4.2.1.1.

Die einzige Ausnahme bildet die  $300 nm$  dicke Pd-Schicht auf Silizium (O) – diese ist nach der Entladung weitgehend spannungsfrei, da sie sich bei der Beladung durch Falten-Bildung vollständig vom Substrat abgelöst hat und vermutlich nur noch durch van-der-Waals-Kräfte auf dem Substrat gehalten wird. Ihr Gitterparameter liegt dicht am Wert des massiven Systems.

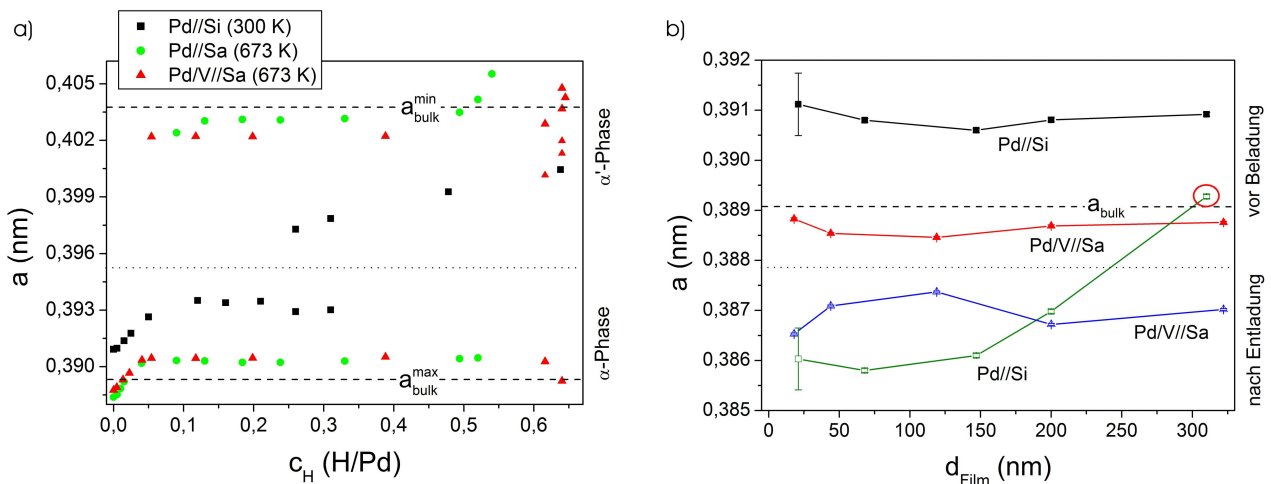


Abb. 5.15: H-induzierte Änderung der Gitterparameter dünner PdH-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur.

a) Entwicklung der out-of-plane Gitterparameter  $300 nm$  dicker Palladiumschichten bei elektrochemischer H-Beladung. Zum Vergleich sind die entsprechenden maximalen bzw. minimalen Gitterparameter der Phasen des massiven Systems eingetragen. Aufgrund von H-Verlusten sind die Konzentrationsangaben bei höheren Konzentrationen nur Richtwerte.

b) Nach Be- und Entladung (offene Symbole) treten in den Schichten ( $15 - 350 nm$ ) infolge der Spannungsrelaxation bei der Beladung Zugspannungen auf, die sich in der Verschiebung des  $\alpha$ -Gitterparameters zu kleineren Werten offenbaren. Einzig die  $300 nm$  dicke Schicht auf Silizium ist nach der Entladung infolge Faltenbildung bei der Beladung weitgehend spannungsfrei.



Die Röntgenspektren in Abb. 5.13 und 5.14 belegen, daß der Hydridpeak der Schichten in Abhängigkeit von deren Mikrostruktur bei unterschiedlichen H-Konzentrationen sichtbar wird. Dieser Effekt ist größer als der Unterschied der Randlöslichkeiten der verschiedenen Schichten.

Er kann darauf zurückgeführt werden, daß die Hydridphase erst dann im Röntgenspektrum identifiziert werden kann, wenn mit wachsender Ausscheidungsgröße eine gewisse Zahl kohärent streuender Netzebenen überschritten wird. Dieser Effekt ist insbesondere bei nanokristallinen Schichten relevant, wie Abb. 5.16 anhand des Vergleichs der H-induzierten Änderung des Gitterparameters und des in-situ gemessenen Widerstandes einer 30 nm dicken Palladiumschicht auf Silizium unter Gasbeladung belegt<sup>60</sup>. Man erkennt, daß die Ausscheidung der Hydridphase sich im Widerstand bemerkbar macht, bevor sie im Röntgenspektrum in Erscheinung tritt. Die scheinbaren Plateaudrucke der Hydridbildung, die als Wendepunkte der Isothermen im Zweiphasengebiet bei Gasbeladung definiert sind, sind bei beiden Methoden verschieden - die Randlöslichkeit der Schichten bzw. der Plateaudruck der Hydridbildung können folglich durch Messung der EMK oder des Widerstandes mit größerer Sicherheit bestimmt werden als durch in-situ XRD.

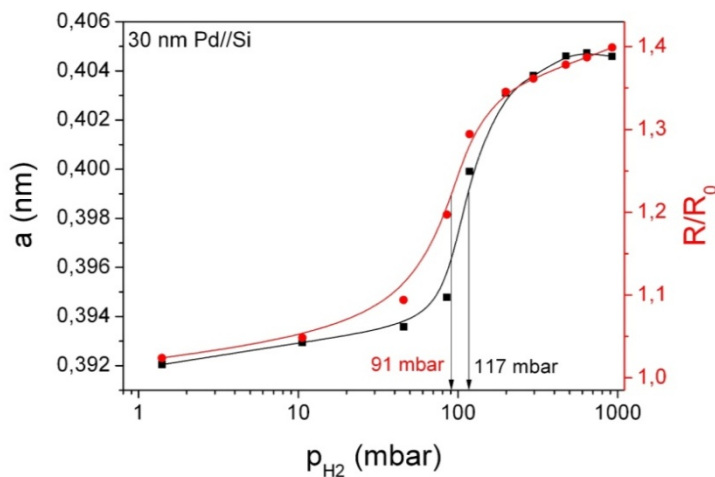


Abb. 5.16: 30 nm nanokristallines Pd auf Silizium: Änderung des Gitterparameters und des in-situ gemessenen elektrischen Widerstandes bei H-Beladung aus der Gasphase.

Die Hydridphase macht sich im Widerstand bemerkbar, bevor sie im XRD-Spektrum auftritt. Entsprechend sind die aus den Wendepunkten der Isothermen bestimmten (scheinbaren) Phasenumwandlungsdrücke verschieden.

In Tab. 5.5 sind die initialen Änderungsraten  $d(\Delta a/a)/dc_H$  des Gitterparameters unterschiedlicher Palladium-Wasserstoff-Schichten im elastischen Bereich der Schichtdehnung verzeichnet. Im Fall der Pd-Schichten auf V/Saphir und Saphir war eine in-situ Messung der Dehnung bei definierter Konzentration trotz Argon-Schutzatmosphäre für Schichten, die signifikant dünner waren als 300 nm, aufgrund starker H-Verluste nicht möglich. Die dünneren in der Tabelle aufgeführten Pd-Schichten auf Silizium wurden unter anderen apparativen Bedingungen (Fe-Gehalt) hergestellt und waren signifikant stabiler gegenüber H-Verlusten.

Die den Dehnungen  $\varepsilon_{zz} = \Delta a/a$  äquivalenten in-plane Spannungsänderungen  $\Delta\sigma$  können unter Beachtung der vertikalen Zusatzdehnung infolge des Poisson-Effekts nach Gl. (2.39) und (2.41) berechnet werden. Es gilt

$$\Delta\sigma = - \left[ \left( \frac{1-\nu}{E} \right)_{(hkl)} + 2 \left( \frac{\nu}{E} \right)_{[hkl]} \right]^{-1} \cdot \varepsilon_{zz} \quad (5.1)$$

<sup>60</sup> Bei dünnen nanokristallinen Schichten ist beim Phasenübergang keine klare Doppelpeakstruktur erkennbar, sondern ein Röntgenpeak wandert kontinuierlich im  $q$ -Raum.

Die entsprechenden, unter Berücksichtigung der Textur der Schichten berechneten Spannungsinkremente sind ebenfalls in Tab. 5.5 verzeichnet<sup>61</sup>.

Vergleicht man diese Inkremente mit den Ergebnissen der Spannungsmessungen mit der Biegebalkenmethode in Tab. 5.3, so fällt auch hier auf, daß die laut XRD bestimmten Spannungen systematisch größer sind. Ursache ist auch hier vermutlich, daß XRD selektiv den Spannungszustand im Inneren der Körner mißt.

Aufgrund der Instabilität der Schichten gegenüber H-Verlusten bei elektrochemischer Beladung bezieht sich ein Großteil der im folgenden Kap. 5.1.3.3.1 vorgestellten Ergebnisse zur Gitterrelaxation der Schichten auf bei der Gasbeladung erzielte Resultate.

System	$d(\Delta a/a)/dc_H$	$d\sigma/dc_H$ (GPa/ $c_H$ )
300 nm Pd/V//Sa (673 K)	0.105(3)	-15.0(5)
300 nm Pd//Sa (673 K)	0.118(8)	-11.8(8)
300 nm Pd//Si (300 K)	0.094(2)	-13.5(3)
100 nm Pd//Si (300 K)	0.060(1) – 0.092(5)	-8.6(2) – -13.1(7)
30 nm Pd//Si (300 K)	0.075(4) – 0.085(12)	-10.7(6) – -12.1(9)
<hr/>		
1-dimensional (Gl. (2.41))	0.126(5)	-18.0(8)
3-dimensional (Gl. (2.37))	0.063(3)	0

Tab. 5.5: Initiale Dehnung dünner Palladiumschichten bei H-Beladung im elastischen Bereich. Zudem sind die den Dehnungen unter Beachtung des Poisson-Effektes äquivalenten in-plane Spannungsinkremente verzeichnet. Diese sind systematisch größer als die Spannungsinkremente laut Biegebalkenmethode in Tab. 5.3, da XRD selektiv den Spannungszustand im Inneren der Körner mißt (vgl. Kap. 4.2.1.1).

### 5.1.3 Entwicklung der Mikrostruktur, Kohärenz und Semi-Kohärenz

In diesem Kapitel werden Mechanismen und Grenzen der Spannungsrelaxation in den dünnen Palladium-Wasserstoff-Schichten beschrieben, die sich hinter den bei Spannungs- und Dehnungsmessungen beobachteten Phänomenen verbergen. Die Ergebnisse werden mit Resultaten der Messung der akustischen Emission der Schichten korreliert.

Es wird gezeigt, daß die kritische Schichtdicke der Versetzungsbildung an  $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasengrenzflächen größer ist als die kritische Schichtdicke, die zur Emission von Misfit-Versetzungen an der Schicht-Substrat-Grenzfläche erforderlich ist. Für PdH-Schichten wird ein neuer Typ eines partiell kohärenten Phasenübergangs nachgewiesen.

#### 5.1.3.1 Spannungsrelaxation im elastischen Bereich

Bei der Vorstellung der H-induzierten Spannungszuwächse bei elektrochemischer Beladung wurde im Kap. 5.1.2.1 darauf hingewiesen, daß die Spannungen auch im elastischen Bereich der Schichtdehnung für  $c_H < c_H^{crit}$  nicht immer exakt linear anwachsen. Vielmehr haben Gemma et al. [Gem<sup>14</sup>,Gem<sup>11</sup>] für epitaktische Vanadium-Schichten auf Saphir für diesen Bereich anhand von Spannungs- und in-situ Messungen der akustischen Emission (AE) erstmals die Möglichkeit diskutiert,

<sup>61</sup> Gl. (5.1) ähnelt Gl. (3.19). Während Gl. (5.1) jedoch H-induzierte Spannungen beschreibt, gilt Gl. (3.19) für allein durch den Misfit zum Substrat induzierte Spannungen in dünnen Schichten, vgl. Kap. 4.2.1.1.

daß Spannungen durch die unkorrelierte Bewegung in den Schichten prä-existierender Versetzungen abgebaut werden können (DSR – discrete stress relaxation), so daß eine stufenartige Modulation des Spannungszuwachses resultiert, bei der der elastische Bereich der Schichtdehnung immer wieder sichtbar wird.

Um zu prüfen, ob dieses Modell auf dünne Palladiumschichten unterschiedlicher Mikrostruktur übertragen werden kann, zeigt Abb. 5.17a)-c) für die in Abb. 5.7 vorgestellten, 80 nm dicken Palladium-Schichten Ausschnitte der Spannungs-Konzentrationskurven im Bereich kleiner Konzentrationen bei der ersten H-Beladung. Für diese Schichtdicke ergaben Messungen der akustischen Emission für Palladiumschichten keine signifikanten Ergebnisse, an dickeren Schichten gewonnene Resultate werden jedoch anschließend in Kap. 5.1.3.2 in die Diskussion einbezogen.

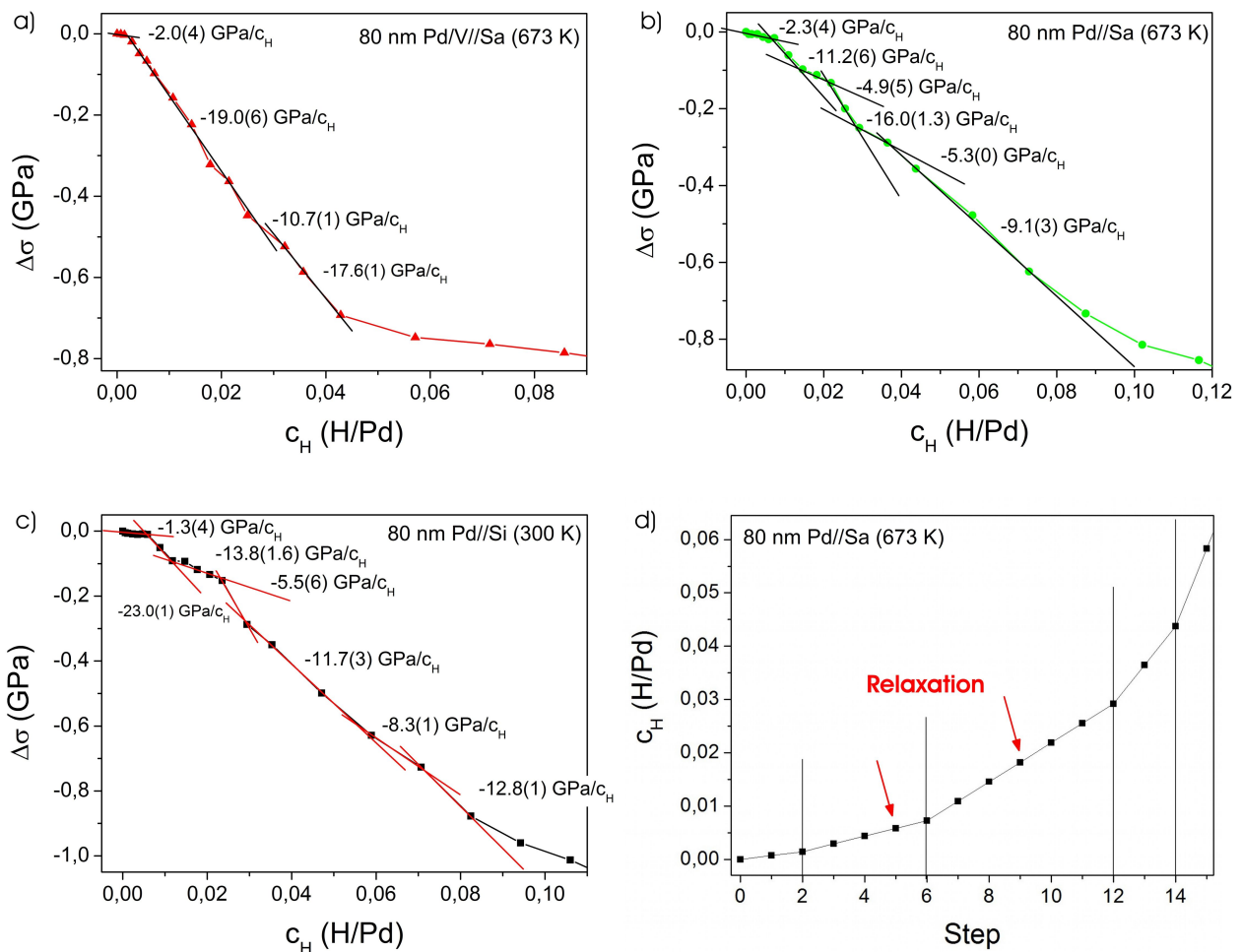


Abb. 5.17: H-induzierte Spannungszunahme in 80 nm dicken Pd-Schichten im elastischen Bereich. Man erkennt, daß der Spannungszuwachs insbesondere in der multi-orientierten Schicht (b) und der nanokristallinen Schicht (c) nicht gleichförmig erfolgt, sondern gestaffelt durch Stufen intermediärer Spannungsrelaxation. Für die epitaktische Schicht findet sich nur eine Stufe im unteren Drittel des elastischen Bereichs. Spannungsrelaxation im elastischen Bereich läßt sich auf die Bewegung intrinsischer Versetzungen [Gem<sup>11</sup>] oder Korngrenzgleiten zurückführen. Die Stufen sind nicht an Änderungen der Beladeschrittweite geknüpft (d).

Die Spannungskurven zeigen zwei unterschiedliche Aspekte des Spannungszuwachses. Zum einen ist der anfängliche Spannungszuwachs bei den ersten 3-6 Beladeschritten bei allen Schichten gering. Diese Beobachtung läßt sich analog zur Entwicklung des elektrischen Widerstandes H-beladener Pd-Schichten auf die H-Segregation in intrinsischen Defekten und bei der H-Beladung erzeugten Leerstellen zurückführen. In epitaktischen Vanadium-Schichten konnten Gemma et al. [Gem<sup>11</sup>] die

Leerstellenerzeugung durch das Auftreten von Zugspannungen belegen, die aus der lokalen Gitterrelaxation um die Leerstellen resultieren. Zugspannungen werden bei den PdH-Schichten nicht beobachtet.

Zum anderen ist ersichtlich, daß die Spannungskurven in multi-orientiertem Pd auf Saphir und nanokristallinem Pd auf Silizium, in denen die mittleren Spannungsinkremente nach Tab. 5.3 mit  $-9.0(2) \text{ GPa}/c_H$  bzw.  $-11.3(3) \text{ GPa}/c_H$  signifikant hinter dem Wert bei eindimensionaler Dehnung zurückbleiben, tatsächlich Plateaus geringen und nachfolgend erhöhten Spannungszuwachses aufweisen. Im Unterschied hierzu verläuft die Spannungszunahme in der epitaktischen Schicht nahezu linear – nur so kann das mittlere Spannungsinkrement dieser Schicht mit  $-18.0(8) \text{ GPa}/c_H$  den Wert des Grenzfalls eindimensionaler Dehnung erreichen. Im unteren Drittel des linearen Bereiches ist jedoch auch hier ein geringer Versatz der Meßkurve erkennbar.

Da die Schichten insgesamt mit sukzessiv größer werdenden Beladeschritten  $\Delta c_H$  beladen wurden, sollte geprüft werden, ob die Knickpunkte in den Spannungskurven mit Änderungen der Schrittweite zusammenfallen. Dazu zeigt Abb. 5.17d) exemplarisch die Beladesequenz der Pd-Schicht auf Saphir (Abb. 5.17b). In dieser Schicht sind die lokalen Änderungen der Steigung der Spannungskurve an den 4. (steiler werdend), den 6. (Plateau), den 8. (steiler werdend), den 10. (Plateau) und den 11. (steiler werdend) Beladeschritt geknüpft. Man erkennt, daß  $\Delta c_H$  sich bei diesen Schritten gegenüber den jeweils vorhergehenden Schritten nicht verändert hat – eine Beeinflussung der Spannungskurve durch die Beladesequenz ist damit auszuschließen. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß die lokalen Spannungsplateaus um den 6. ( $c_H = 0.015 \text{ H/Pd}$ ) und den 10. ( $c_H = 0.030 \text{ H/Pd}$ ) Beladeschritt in dieser Schicht tatsächlich auf lokalen Spannungsabbau zurückgehen. Gleiches findet man für die anderen Palladiumschichten.

Spannungsabbau im elastischen Bereich der Schichtdehnung zeigte sich bisweilen auch bei der Dehnungsmessung der Schichten mit in-situ XRD. Diesen in Kap. 5.1.2.3 noch nicht behandelten Fall der Gitter-Relaxation in der Randphase illustriert Abb. 5.18 für eine  $200 \text{ nm}$  dicke Palladiumschicht auf Glas. Ein Rückgang des Gitterparameters in der Randphase wurde insbesondere für gering haftende, nanokristalline Schichten beobachtet, die nach der Herstellung unter Kompressionsspannungen standen. Nach der Relaxation wächst der Gitterparameter linear mit der H-Konzentration an.

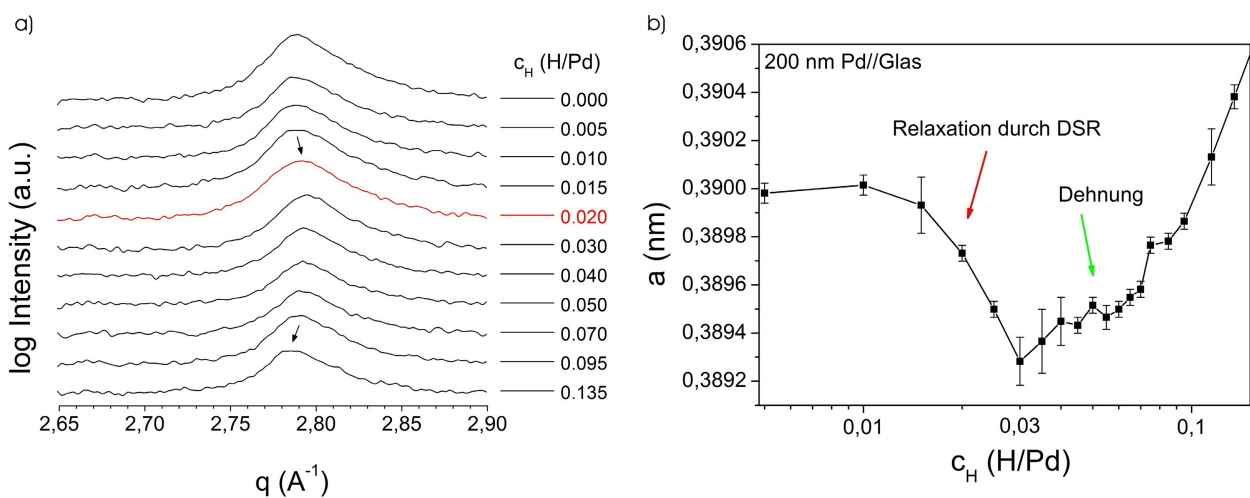


Abb. 5.18: Relaxation von  $200 \text{ nm}$  nanokristallinem Pd auf Glas im Bereich der elastischen Schichtdehnung.

a) Ab  $c_H = 0.02 \text{ H/Pd}$  ist mit wachsender Konzentration eine rückwertige Bewegung des (111)-Peaks im  $q$ -Raum zu beobachten, die sich ab  $c_H = 0.04 \text{ H/Pd}$  wieder umkehrt. b) Entsprechende Relaxation des out-of-plane Gitterparameters der Schicht (roter Pfeil). Dieser wächst anschließend linear mit der H-Konzentration an (grüner Pfeil).

### 5.1.3.2 Spannungsrelaxation und akustische Emission

Die Interpretation der Ergebnisse des vorangehenden Kapitels als Resultat lokalen, unkorrelierten Spannungsabbaus (DSR) wird durch deren Verschränkung mit Ergebnissen der Messung der akustischen Emission dicker Palladium-Schichten gestützt. Dazu zeigt Abb. 5.19a) den Verlauf des elektrischen Widerstandes und die Summe der AE-Ereignisse einer 2000 nm dicken Pd-Schicht auf Saphir als Funktion der Wasserstoff-Konzentration. Es wird erwartet, daß jedes AE-Ereignis plastische Relaxationsprozesse in der Schicht anzeigt<sup>62</sup>. Man erkennt, daß die Zahl der kumulierten AE-Ereignisse einen ähnlichen Verlauf wie der Widerstand besitzt. Im Bereich der Randphase nimmt die Zahl der Ereignisse zunächst ungefähr linear mit der Konzentration zu. Oberhalb der Randlöslichkeit wird die Steigung kleiner, die Zahl der AE-Ereignisse wächst jedoch weiterhin stetig an.

Methodisch verbirgt sich hier das Problem, daß die Häufigkeit der AE-Ereignisse durch die Beladezeit verzerrt werden kann. Da nach jedem Beladeschritt 60 Sekunden auf die Gleichgewichtseinstellung gewartet wurde, akkumulieren insbesondere bei den kleinen Beladeschritten am Anfang der Beladung viele Wartezeiten, die zu einer Häufung von AE führen können. Um auszuschließen, daß die AE-Ereignisse statistisch in der Zeit verteilt sind, wird in Abb. 5.19b) eine Darstellung gewählt, bei der die Summe der AE-Ereignisse mit der jeweils verstrichenen Zeit normiert wird. Zusätzlich wird der EMK-Verlauf gezeigt, der Aufschluß über die Phasengrenzen gibt.

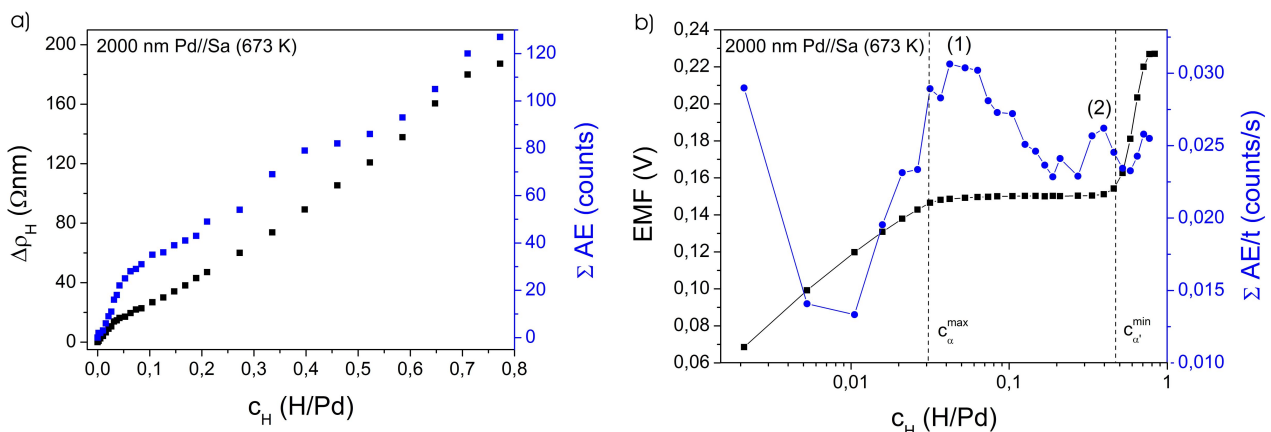


Abb. 5.19: a) Akkumulierte AE-Ereignisse und in-situ gemessener Verlauf des elektrischen Widerstandes von 2000 nm Pd//Sa. Die Kurvenverläufe sind überraschend ähnlich mit steiler Zunahme in der Randphase und dann geringerem Zuwachs. b) Normierung der Summe der AE-Ereignisse mit der Beladezeit liefert lokale AE-Häufungspunkte im Bereich der aus der EMK bestimmten Phasengrenzen (1,2). Zusätzlich treten bereits in der Randphase AE-Ereignisse auf, die Spannungsrelaxation im elastischen Bereich der Schichtdehnung belegen.

Man erkennt nun, daß die AE-Ereignisse nicht gleichverteilt sind – sie können damit tatsächlich mit plastischen Prozessen in der Schicht in Verbindung gebracht werden. Nach einem AE-Ereignis beim ersten Beladeschritt werden zunächst keine Ereignisse mehr beobachtet<sup>63</sup>, bis ab  $c_H = 0.015 H/Pd$  innerhalb der Randphase wieder AE einsetzt. Diese nimmt bis knapp über die Randlöslichkeit  $c_\alpha^{max}$  hinaus stetig zu, wo sie ein globales Maximum (1) durchläuft. Ein zweites ausgeprägtes lokales Maximum (2) wird vor dem Erreichen der oberen Grenze  $c_\alpha^{min}$  der Mischungslücke beobachtet. Akustische Emission in dieser Schicht ist damit unter anderem an Spannungsrelaxationsprozesse in der Nähe der Phasengrenzen geknüpft.

<sup>62</sup> Mit AE lassen sich keine einzelnen, sondern nur kollektive Relaxationsprozesse messen. So ist in Aluminium die simultane Bewegung von 50 Versetzungen erforderlich, damit der AE-Sensor die resultierende Oberflächenwelle detektieren kann (frdl. Mitteilung von P. Dobron, Universität Prag).

<sup>63</sup> Die zwei „Meßwerte“ bei 0.005 H/Pd und 0.01 H/Pd entstehen durch die Auftragung von  $\Sigma AE/t$ .

Oberhalb der Randlöslichkeit ist bei der betrachteten Schichtdicke zu erwarten, daß die Hydridausscheidungen lokal gegenüber dem Substrat relaxieren oder Versetzungsringe an den Grenzflächen zur umgebenden Matrix emittieren. Entsprechend der schrittweise linear elastischen Zunahme der mechanischen Spannung können die AE-Ereignisse in der Randphase schließlich am ehesten mit der Bewegung intrinsischer Defekte in Verbindung gebracht werden, wie es Gemma et al. [Gem<sup>14</sup>,Gem<sup>11</sup>] vorschlagen.

Dazu zeigt Abb. 5.20 für nanokristalline bzw. epitaktische Pd-Schichten vergleichbarer Dicke die Korrelation von AE, EMK und Spannungsmessungen. Ähnlich wie bei der multi-orientierten Schicht aus Abb. 5.19 werden bei der 350 nm dicken nanokristallinen Schicht (Abb. 5.20a) erste AE-Ereignisse in der Randphase bei  $c_H = 0.016 H/Pd$  beobachtet, die dort ein lokales Maximum bilden. Weitere Häufungen von AE werden wieder an den Phasengrenzen beobachtet. Der steile Anstieg der AE-Ereignisse in der Hydridphase ist schließlich darauf zurückzuführen, daß die Schicht sich dort schlagartig vom Substrat ablöste. In der 300 nm dicken epitaktischen Schicht (Abb. 5.20b) setzt AE bereits bei  $c_H = 0.010 H/Pd$  ein; der weitere Verlauf entspricht wieder dem bekannten Verhalten.

Beim Vergleich der AE-Ereignisse mit den Spannungsverläufen in 200 nm dicken Schichten in Abb. 5.20c) und d) erkennt man nun sowohl bei der nanokristallinen Schicht auf Silizium als auch bei der epitaktischen Schicht auf V/Saphir eine bemerkenswerte Übereinstimmung der mit den beiden komplementären Methoden bestimmten Grenzkonzentrationen des Spannungsabbaus im elastischen Bereich der Schichtdehnung. Lediglich die ersten Relaxationsprozesse werden nicht durch AE detektiert; eventuell ist hier der Schalldruck noch nicht groß genug.

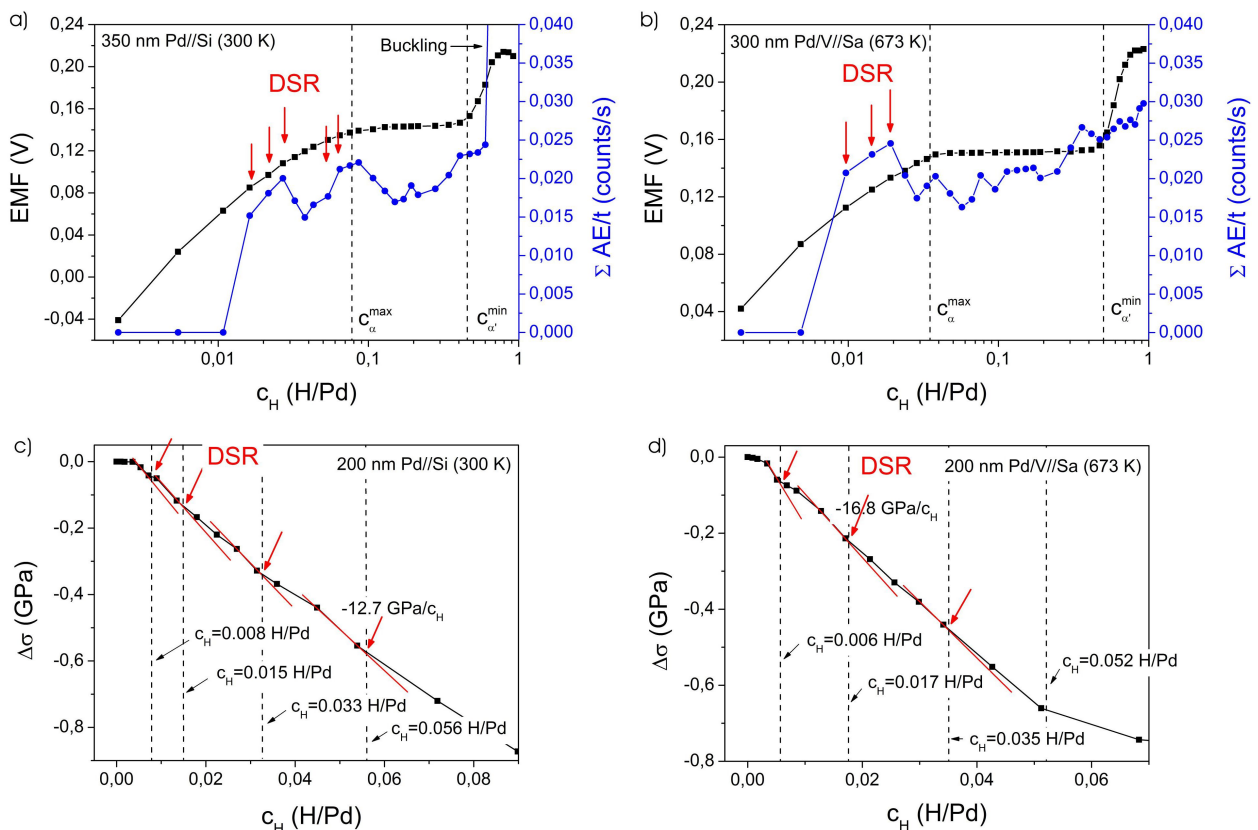


Abb. 5.20: Vergleich der Verteilung von AE-Ereignissen in 350 nm nanokristallinem Pd (a) und 300 nm epitaktischem Pd (b) mit dem EMK-Verlauf und Spannungsverläufen ähnlicher, 200 nm dicker Schichten (c,d). Die AE-Verläufe ähneln Abb. 5.19b), mit dem Unterschied stärkerer relativer Häufung von AE im elastischen Bereich der Schichtdehnung. Die Einsatzpunkte von AE stimmen gut mit den Grenzkonzentrationen lokaler Spannungsrelaxation in den 200 nm dicken Schichten überein, markiert durch orangene Pfeile.

Zusammenfassend läßt sich schlußfolgern, daß es in dünnen PdH-Schichten mit wachsender H-Konzentration eine Kaskade von Spannungsrelaxationsprozessen gibt, die zum einen an die Ausscheidung und das Wachstum der Hydridphase gebunden sind, die zum anderen aber bereits in der Randphase auftreten. Aus energetischer Sicht ist im Bereich niedriger Konzentrationen und damit geringer in die Schichten eingebrachter elastischer Energiedichte Spannungsabbau durch die Reorganisation in den Schichten prä-existierender Versetzungen wahrscheinlich, bevor neue Versetzungen generiert werden.

In nanokristallinen Schichten ist zudem ein Abbau mechanischer Spannungen durch Korngrenzgleiten denkbar. Dieser zweite Mechanismus erscheint auch insofern relevant, als daß die Tendenz zum Spannungsabbau in der Randphase von PdH-Schichten mit Dicken  $d \leq 80 \text{ nm}$  nach Kap. 5.1.3.1 für nanokristalline und multi-orientierte Schichten größer ist als für epitaktische Palladiumschichten.

Die Triebkraft der Bewegung intrinsischer Defekte wird in Kap. 5.2.2.2 weiter erörtert.

Hinsichtlich der Versetzungsneubildung im Zusammenhang mit der Hydridbildung ist es mit den bislang vorgestellten Ergebnissen noch nicht möglich, zu entscheiden, ob der Spannungsabbau bevorzugt an Phasengrenzflächen oder zwischen Schicht und Substrat erfolgt. Zudem wurde bei der Darstellung der Ergebnisse bislang die Frage ausgespart, ob es möglich ist, die Versetzungsneubildung in dünnen PdH-Schichten zu unterbinden. Diese Aspekte werden im folgenden Kap. 5.1.3.3 untersucht.

### 5.1.3.3 Spannungsrelaxation, Gitterstruktur und kritische Schichtdicken

In diesem Kapitel wird untersucht, wo in den dünnen PdH-Schichten Spannungsabbau stattfindet. Dabei werden Schlußfolgerungen über kritische Schichtdicken der Versetzungsbildung an  $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasengrenzen und zwischen Schicht und Substrat gezogen. Zu diesem Zweck werden XRD-Messungen mit STM-Messungen korreliert.

#### 5.1.3.3.1 XRD: Kritische Schichtdicke der Relaxation an Phasengrenzflächen

Abb. 5.21a) zeigt das Röntgenspektrum einer  $22.5 \text{ nm}$  dicken, multi-orientierten Pd-Schicht auf Saphir unter H-Beladung aus der Gasphase. Im Ausgangszustand der Schicht (oberste Kurve) erkennt man bei  $q = 2.82 \text{ \AA}^{-1}$  wieder den Pd-(111)-Peak. Anders als bei den bislang behandelten dickeren Schichten treten nun jedoch symmetrisch um den Bragg-Peak die in Kap. 3.3.1 eingeführten Schichtdicken- (Laue-) Oszillationen auf, die eine glatte Schicht mit großen Domänen charakterisieren. Mit wachsendem Wasserstoffdruck verschiebt sich der  $\alpha$ -Peak nach links zu kleineren  $q$ -Werten, bis bei einem Druck von  $p_{H_2} = 88 \text{ mbar}$  (rote Kurve) der Hydridpeak im Spektrum auftaucht. Gleichzeitig reduzieren sich Anzahl und Amplitude der Schichtdickenoszillationen. Mit dem Erscheinen des Hydridpeaks ist eine deutliche Verbreiterung des  $\alpha$ -Peaks verküpft, die bei weiterer Beladung wieder zurückgeht. Die im Kontext dieses Kapitels wichtigste Beobachtung besteht jedoch darin, daß der  $\alpha$ -Peak bis zur vollständigen Umwandlung der Schicht in die Hydridphase oberhalb  $p_{H_2} = 500 \text{ mbar}$  immer weiter nach links wandert.

Die beobachtete Peakverbreiterung beim Einsetzen der Hydridbildung läßt sich so interpretieren, daß die  $\alpha$ -Phase mit dem Auftreten der Hydridphase lateral in Bereiche unterschiedlichen Spannungszustandes aufspaltet – während Matrixbereiche um die Ausscheidungen kohärent gedehnt werden, befinden sich Matrixbereiche weit entfernt von den Ausscheidungen in einem weniger verspannten Zustand. Mit wachsendem Volumenanteil der Hydridphase verbleibt dann bis zur vollständigen Umwandlung der Schicht nur der dem kohärent gedehnten Matrixanteil zugeordnete  $\alpha$ -Peak.

In Abb. 5.21b) sind die entsprechenden Änderungen der Gitterparameter der beiden Phasen der dünnen Schicht und der Verlauf des in-situ gemessenen elektrischen Widerstandes dargestellt. Zusätzlich zur ersten Beladung werden die Ergebnisse der zweiten Beladung gezeigt. Man erkennt deutlich die Aufspaltung von  $a_\alpha$  bei 88 mbar bei der ersten Beladung, während die Matrix bei der zweiten Beladung homogen gedehnt wird. Zudem ist erkennbar, daß  $a_\alpha$  bei der ersten und der zweiten Beladungen so lange monoton anwächst, bis die Schicht vollständig umgewandelt ist. Betrachtet man die Verläufe der Hydridgitterparameter  $a_{\alpha'}$  in Abb. 5.21b), so zeigen auch diese monotonen Wachstum mit steigendem Druck, wobei  $a_{\alpha'}$  bei der ersten Beladung zwischen 130 und 190 mbar retardiert. Bis in diesen Druckbereich ist  $a_{\alpha'}$  bei der ersten Beladung größer als bei der zweiten Beladung. Betrachtet man den Widerstandsverlauf der Schicht, so ist erkennbar, daß der Widerstand bei der zweiten Beladung mit dem Druck schneller anwächst als bei der ersten Beladung.

Diese Beobachtung weist darauf hin, daß sich die Hydridbildung bei der zweiten Beladung bei insgesamt geringeren  $H_2$ -Drücken vollzieht.

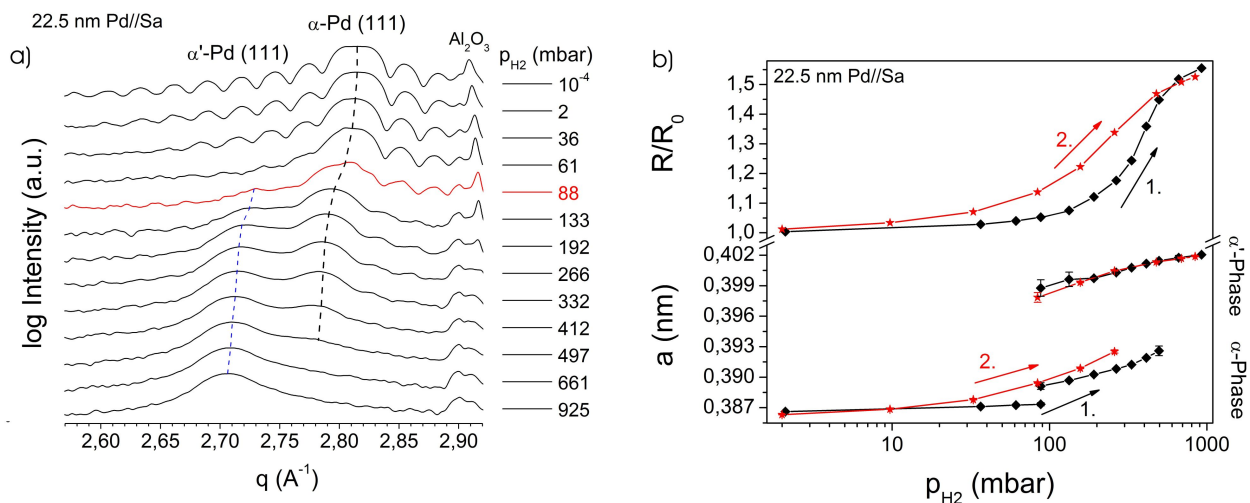


Abb. 5.21: a) Röntgendiffraktogramme von 22.5 nm Pd//Sa (673 K) bei H-Beladung aus der Gasphase. Bei 88 mbar  $H_2$ -Druck erscheint im Röntgenspektrum der Hydridpeak (rote Kurve), und der Matrixpeak verbreitert sich. b) Out-of-plane Gitterparameter und in-situ gemessener Widerstand der Schicht bei erster und zweiter Beladung. Der  $\alpha$ -Gitterparameter wächst bei beiden Beladungen monoton an, bis die Schicht vollständig in die Hydridphase übergegangen ist [Wag<sup>11a</sup>].

Um weitere Informationen über die in Abb. 5.21 kodierten mikrostrukturellen Änderungen der 22.5 nm dünnen Schicht zu erhalten, zeigt Abb. 5.22 den Verlauf der Gitterparameter dieser Schicht bei der ersten Beladung vergleichend mit den Gitterparametern einer 34 nm dünnen Schicht.

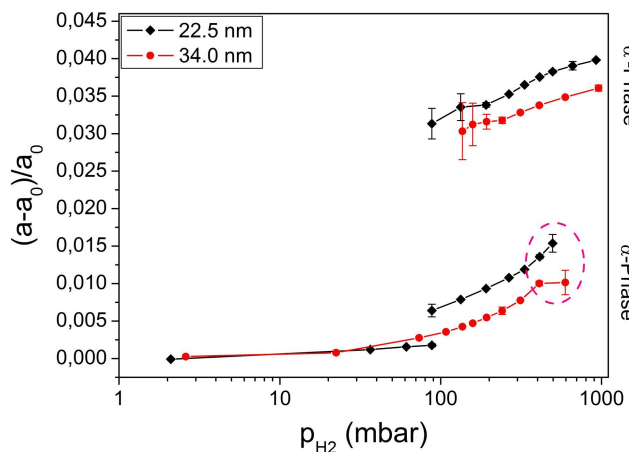


Abb. 5.22: Vergleich der Entwicklung der Gitterparameter von 22.5 nm und 34.0 nm Pd//Sa bei der ersten Beladung.

Während  $a_\alpha$  der dünneren Schicht monoton anwächst, retardiert  $a_\alpha$  der dickeren Schicht, bevor diese vollständig in die Hydridphase umgewandelt ist. Die Gitterparameter der Hydridphasen beider Schichten retardieren unterhalb 300 mbar  $H_2$ -Druck [Wag<sup>11a</sup>].



Man erkennt nun, daß  $a_{\alpha'}$  der 34 nm dünnen Schicht einen ähnlichen Verlauf wie jener der 22.5 nm dünnen Schicht mit lokaler Retardierung zeigt, während sich der Verlauf des Matrix-Gitterparameters  $a_{\alpha}$  grundlegend von dem der dünneren Schicht unterscheidet. Der Gitterparameter spaltet nicht auf, und er verbleibt vor der vollständigen Umwandlung der Schicht zwischen 400 und 700 mbar  $H_2$ -Druck konstant (rote Ellipse).

Die Röntgenmessungen legen damit den Schluß nahe, daß die  $\alpha$ -Phase der 22.5 nm dünnen Schicht während der gesamten Phasenumwandlung durch die Hydridphase out-of-plane gedehnt wird, ohne daß an den Phasengrenzflächen Spannungen abgebaut werden – die Grenzflächen der Phasen verbleiben offenbar kohärent. Bei der 34 nm dünnen Schicht relaxiert die  $\alpha$ -Phase bei hohen Drücken hingegen gegenüber der Hydridphase; an den Phasengrenzflächen werden Versetzungsringe emittiert, und  $a_{\alpha}$  wächst nicht weiter an. Die Retardierung der Hydridgitterparameter  $a_{\alpha'}$  beider Schichten unterhalb 300 mbar deutet andererseits darauf hin, daß die Hydridphase in diesem Druckbereich in-plane gegenüber dem Substrat relaxiert, so daß das out-of-plane Dehnungsinkrement zwischenzeitlich abnimmt. Dies wird durch den Vergleich von  $a_{\alpha'}$  der 22.5 nm dicken Schicht bei der ersten und der zweiten Beladung in Abb. 5.21b) gestützt.

### 5.1.3.3.2 Verifikation durch STM

Um die im vorangehenden Abschnitt formulierten Vermutungen zur Unterdrückung der Spannungsrelaxation an den Phasengrenzen einer 22.5 nm dicken PdH-Schicht auf Saphir zu verifizieren, wurden an einem zweiten Teilstück dieser Schicht Messungen der Oberflächentopographie unter Gasbeladung mittels in-situ STM vorgenommen. Nach Kap. 3.7 erlaubt STM die Detektion der Hydridphase aus deren Höhenhub gegenüber der  $\alpha$ -Phase. Abb. 5.23a) zeigt in der Randphase bei  $p_{H_2} = 55 \text{ mbar}$  eine glatte Schichtoberfläche mit großen Terrassen mit einer RMS-Rauigkeit von 0.3 nm, die durch morphologische Löcher getrennt werden und geschwungene Bögen einatomarer Stufen aufweisen. Diese repräsentieren bei der Schichtherstellung zwischen Schicht und Substrat emittierte Misfit-Versetzungen [Nör<sup>03</sup>].

Interessanter Weise ist die Hydridbildung in der dünnen Schicht bei  $p_{H_2} = 155 \text{ mbar}$  in Abb. 5.23b) nicht direkt in einer Änderung der Oberflächentopographie der Schicht erkennbar – die Schichtoberfläche hat sich gegenüber dem vorherigen Bild lediglich homogen um  $\Delta z = 0.84 \text{ nm}$  erhöht<sup>64</sup>. In Abb. 5.23c) erkennt man in der Nähe der oberen Grenze der Mischungslücke der dünnen Schicht bei  $p_{H_2} = 530 \text{ mbar}$  schließlich ein lokales Auftreten dreieckiger, von monoatomaren Stufen begrenzter Oberflächenerhöhungen, deren Abstufung in Abb. 5.23d) gezeigt wird. Hierbei handelt es sich um Gleitstufen, die von Misfit-Versetzungen mit (111)-Gleitebenen an der Schicht-Substrat-Grenzfläche gebildet werden, die die Schichtoberfläche in {110}-Richtungen schneiden. Diese schließen untereinander 60°-Winkel ein, so daß jeweils drei Versetzungen ein Dreieck bilden. Die gesamte Schichtoberfläche hat sich gegenüber Abb. 5.23b) nochmals um  $\Delta z = 0.90 \text{ nm}$  erhöht.

Der mittels der WSxM-Software ermittelte Oberflächenhub der Schicht beträgt bei 530 mbar insgesamt  $\varepsilon_{zz} = \Delta z/z = 0.077$ . Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie die mittels XRD bestimmte maximale Dehnung der Schicht, vgl. Abb. 5.22.

Für diese Abweichung gibt es zwei mögliche Ursachen. Zum einen ist es während der STM-Messung nicht möglich, die absolute Höhe einer Schicht zu messen, da die STM-Spitze auch in den morphologischen Löchern der Schicht nicht bis auf das Substrat mißt. Höhenangaben sind deshalb

<sup>64</sup> Die mittlere Höhe der Schicht wurde mittels der WSxM-Software nach Glättung des STM-Bildes und seiner Projektion auf eine globale Ebene ermittelt.

relative Angaben bezgl. des tiefsten gemessenen Punktes der Schicht, der sich von Bild zu Bild unterscheiden kann. Eine zweite Ursache hat M. Waninger im Rahmen seiner Diplomarbeit [Wan<sup>13</sup>] gefunden, die der vorliegenden Arbeit zugeordnet war und die Fragestellung untersuchte, ob in dünnen PdH-Schichten durch Indentation künstlich erzeugte Defekte als bevorzugte Keimbildungszentren für Hydride fungieren. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Arbeit mit dem STM unter den hohen hier angewandten Wasserstoffdrücken von bis zu 800 *mbar* zu einer Änderung des Abbildungsverhaltens des STM führt, die in einer Drift des Höhenoffsets resultiert. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen elektronischen Effekt im Regelkreis des STM in  $H_2$ -Atmosphäre. Es ist davon auszugehen, daß sich dieser Effekt auch in der gemessenen Sprunghöhe der Gleitstufen in Abb. 5.23d) zeigt.

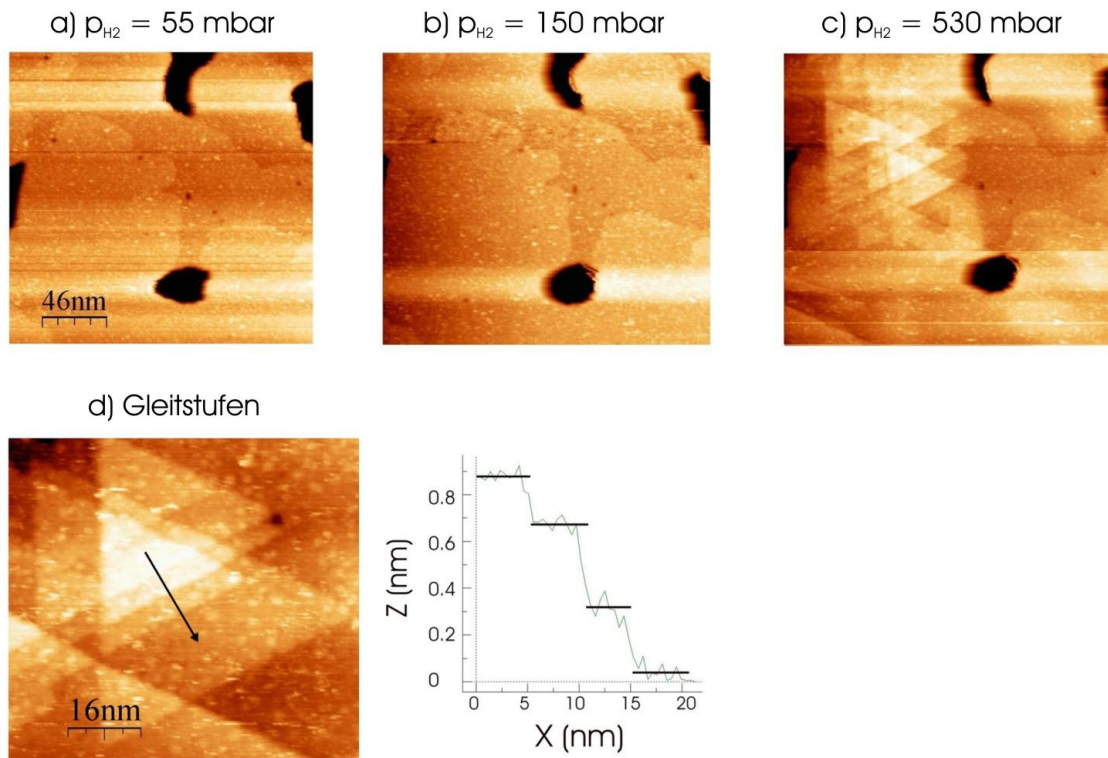


Abb. 5.23: STM-Bilder der 22.5 *nm* dicken Pd//Sa-Schicht bei in-situ  $H_2$ -Beladung [Wag<sup>11a</sup>]. a) Glatte Schichtoberfläche aus großen Domänen, die einatomare, geschwungene Stufen aufweisen. Diese deuten auf bei der Schichtherstellung generierte Versetzungen zwischen Schicht und Substrat. b) Bei der Hydridbildung verbleibt die Schichtoberfläche zunächst unverändert. c) In der Nähe der oberen Grenze der Mischungslücke erscheinen auf den Terrassen dreieckige Strukturen mit atomaren Gleitstufen, die an der Schicht-Substrat-Grenzfläche neu gebildete Stufenversetzungen repräsentieren. d) Die mittlere gemessene Stufenhöhe beträgt 0.28(7) *nm* und ist damit etwas größer als die erwartete Sprunghöhe von Stufenversetzungen im Pd-Hydrid (0.23 *nm*). Vermutlich geht diese Abweichung auf Änderungen des Abbildungsverhaltens des STM unter hohen  $H_2$ -Drücken zurück, vgl. Text.

Unabhängig von diesen Einschränkungen legt die Größenordnung der gemessenen Höhenänderung nahe, daß sie aus der Hydridbildung der Schicht resultiert. Das Modell der linear elastischen Dehnung liefert für den gemessenen Höhenhub der Schicht als untere Schranke eine H-Konzentration von  $c_H = 0.61 H/Pd$ . Da in der Schicht Versetzungen gebildet wurden, die die out-of-plane Dehnung reduzieren, ist die nominale H-Konzentration noch etwas größer anzunehmen. In jedem Fall liegt die nominale Konzentration in der Größenordnung der Randkonzentration der Hydridphase der Schicht von etwa  $c_H = 0.5 H/Pd$ , so daß die Versetzungen höchstwahrscheinlich an die Hydridphase gebunden sind.

Der Gleitstufen aufweisende Flächenanteil der Schicht beträgt bei 530 mbar 34 %. Da bei diesem Druck entsprechend der Widerstandsänderung in Abb. 5.21a) 80 % der Schicht hydriert sind, liegen die Versetzungen innerhalb der Hydridausscheidungen, sie begrenzen diese aber nicht.

Die STM-Untersuchungen stützen damit das anhand Abb. 5.21 und 5.22 entwickelte Bild, nach dem die Phasengrenzen zwischen  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Phase in der 22.5 nm dünnen Schicht während der gesamten Phasenumwandlung kohärent verbleiben, während die Hydridphase lokal gegenüber dem Substrat relaxiert. Die Phasengrenzen treten in den STM-Bildern morphologisch nicht hervor, da sich die Gitterdehnung an ihnen kontinuierlich verändert.

Damit wurde für die dünnen PdH-Schichten ein neuer Typ eines partiell kohärenten Phasenübergangs gefunden. Die kritische Schichtdicke der Versetzungsbildung an Phasengrenzflächen in dünnen Palladium-Wasserstoff-Schichten beträgt

$$22.5 \text{ nm} < d_{crit}^{PG} < 34 \text{ nm} . \quad (5.2)$$

Die kritische Schichtdicke  $d_{crit}^{Sub}$  der Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat liegt hingegen unterhalb von 22.5 nm.

**Dickere Schichten:** Ergänzend zeigt Abb. 5.24a) neben der 22.5 nm dünnen Schicht exemplarisch die Entwicklung der Gitterparameter dickerer multi-orientierter Pd-Schichten auf Saphir. Man erkennt, daß die Relaxation der  $\alpha$ -Phase mit zunehmender Schichtdicke bei geringerem Hydridanteil einsetzt. In der 110 nm dicken Schicht bleibt  $a_\alpha$  in einem weiten Druckbereich konstant, während  $a_\alpha$  in der 360 nm dicken Schicht im Zuge des Phasenübergangs sogar zurückgeht – hier relaxiert die  $\alpha$ -Phase offenbar selbst gegenüber dem Substrat.

Abb. 5.24b) zeigt nochmals ein STM-Bild einer 120 nm dicken Schicht bei in-situ Gasbeladung. In dem gegenüber Abb. 5.6 vergrößerten Bildausschnitt erkennt man bereits bei 110 mbar  $H_2$ -Druck deutlich von der umgebenden Matrix abgesetzte Hydridausscheidungen mit signifikanter Versetzungsbildung (sich kreuzende gerade Linien in den Bereichen der Hydridphase).

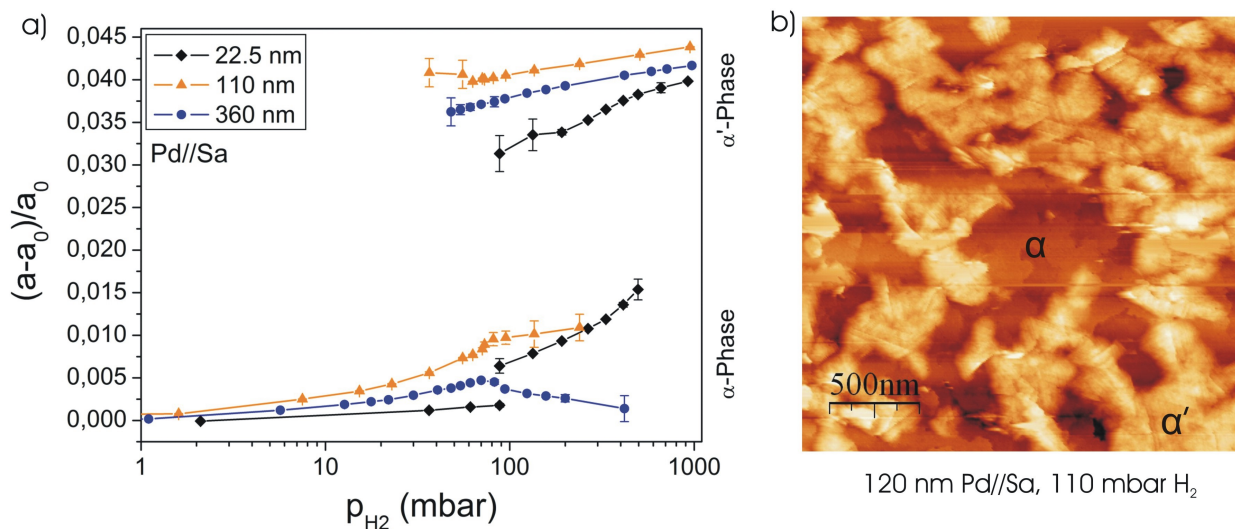


Abb. 5.24: Vergleich der Gitterparameteränderungen in multi-orientierten Pd-Schichten auf Saphir bei unterschiedlicher Schichtdicke unter  $H_2$ -Beladung. Während  $a_\alpha$  der dünnsten Schicht monoton wächst, verbleibt  $a_\alpha$  der 110 nm dicken Schicht im Zweiphasengebiet weitgehend konstant, und  $a_\alpha$  der 360 nm dicken Schicht geht sogar zurück. In dieser Schicht relaxiert die  $\alpha$ -Phase offenbar selbst gegenüber dem Substrat. b) Das STM-Bild einer 120 nm dicken Schicht zeigt abweichend von Abb. 5.23 bereits bei 110 mbar deutlich von der Matrix abgesetzte Hydridausscheidungen und in diesen Versetzungsbildung zum Substrat.

Die gesamte H-induzierte  $z$ -Dehnung ist bei der 110 nm dicken Schicht am größten. Offenbar wird die out-of-plane Dehnung der Hydridphase in der partiell kohärent entmischenden 22.5 nm dünnen Schicht durch die verspannte  $\alpha$ -Phase verringert, während die Relaxation sowohl der  $\alpha$ - als auch der  $\alpha'$ -Phase gegeneinander und gegenüber dem Substrat in der 360 nm dicken Schicht ebenfalls eine verringerte  $z$ -Dehnung bewirkt. Hierin unterscheidet sich die 360 nm dicke Schicht von den in Abb. 5.15 vorgestellten, elektrochemisch beladenen Schichten.

Quantitative Aussagen über die Ursachen der unterschiedlichen  $z$ -Dehnung der Schichten bei Gasbeladung sind dabei jedoch nur eingeschränkt möglich, da die Schichten unterschiedliche Fe-Gehalte besaßen und damit zusätzlich zum Einfluß mechanischer Spannungen die Phasenübergänge nicht in identischen Druckbereichen zu erwarten sind, vgl. Kap. 5.1.4.

### 5.1.3.3 Kritische Schichtdicke der Relaxation zwischen Schicht und Substrat

Im vorangehenden Abschnitt wurde unter anderem gezeigt, daß plastische Deformation in dünnen PdH-Schichten an der Grenzfläche zum Substrat erfolgen kann, während Phasengrenzflächen noch kohärent verbleiben. In diesem Abschnitt soll nun in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht werden, ob und bei welcher minimalen H-Konzentration in den Schichten Versetzungsbildung an der Grenzfläche zum Substrat erfolgt. Da Laue-Oszillationen empfindlich auf mikrostrukturelle Änderungen der Schichten reagieren, können sie als Marker der Relaxation einer Schicht gegenüber dem Substrat genutzt werden. Dies ist insbesondere bei sehr dünnen elektrochemisch beladenen Schichten relevant, bei denen in-situ XRD bei definierten H-Konzentrationen aufgrund von H-Verlusten nicht möglich ist.

Die nur geringen morphologischen Änderungen der im vorangehenden Abschnitt untersuchten 22.5 nm dünnen Schicht bei H-Beladung werden unabhängig von den bislang dargestellten Ergebnissen durch die Entwicklung der Schichtdicken-Oszillationen bei zyklischer Beladung belegt. Um dies zu illustrieren, zeigt Abb. 5.25 ergänzend zu Abb. 5.21 Röntgenspektren der 22.5 nm Pd//Sa-Schicht bei Be – und Entladung. Wie bereits dargestellt, verschwinden die Schichtdickenoszillationen während der Hydridbildung – sie tauchen im Zuge der Entladung der Schicht jedoch wieder auf (rote Kurve).

Die Grenzflächen-Aufrauhung der Schicht durch den Materialtransport bei Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat ist damit nicht groß genug, um die Schichtdickenoszillationen vollständig zu dämpfen; der Gitter-Unordnungsparameter  $\sigma$  nach Gl. (3.13) wächst jedoch von  $\sigma = 0.0042 \text{ nm}$  vor der Beladung auf  $\sigma = 0.0076 \text{ nm}$  nach der Entladung.

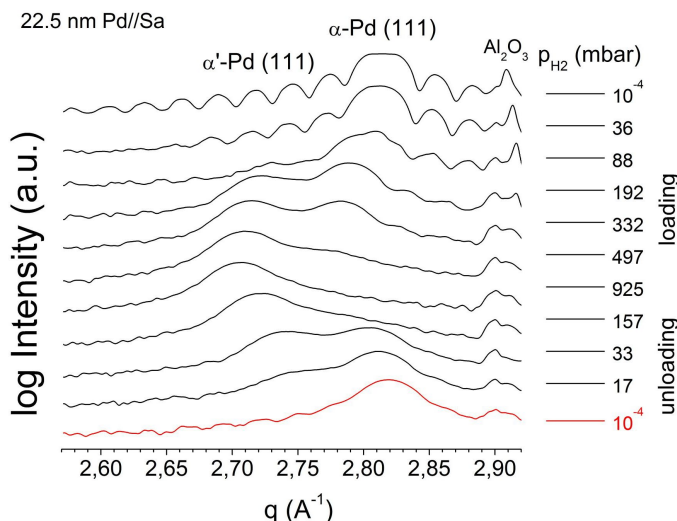


Abb. 5.25: Bei der  $\text{H}_2$ -Beladung von 22.5 nm Pd//Sa verschwinden die Schichtdicken-Oszillationen im Zuge der Hydridbildung.

Bei anschließender Entladung tauchen die Oszillationen jedoch mit gedämpfter Amplitude wieder auf (rote Kurve), und belegen damit eine nur geringe Änderung der Schicht-Oberflächen durch plastische Deformation bei der Beladung [Wag<sup>11a</sup>].

Abb. 5.26 zeigt vergleichend die Entwicklung der Schichtdickenoszillationen für epitaktische 16 nm Pd/V//Sa und multi-orientierte 18 nm Pd//Sa bei elektrochemischer Beladung. Abweichend von den vorangehenden Kapiteln sind die Röntgenspektren im jeweils *vollständig entladenen* Zustand der Schichten nach vorheriger Beladung bis zu einer Maximalkonzentration  $c_H^{bef}$  dargestellt.

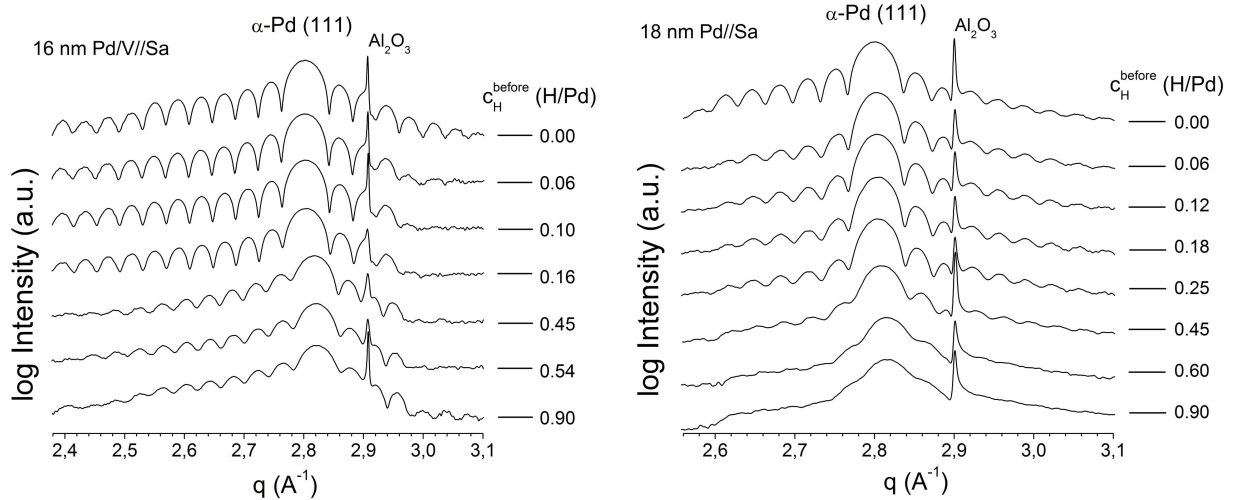


Abb. 5.26: Vergleich der Entwicklung der Schichtdickenoszillationen in 16 nm Pd/V//Sa und 18 nm Pd//Sa bei elektrochemischer Beladung bis  $c_H^{bef}$  und anschließender vollständiger Entladung. Beide Schichten unterliegen Degradationsprozessen, die zur Abschwächung der Oszillationen führen. In der epitaktischen Schicht setzt plastische Deformation jedoch erst bei höherer H-Konzentration ein als bei der multi-orientierten Schicht. Die Asymmetrie der Oszillationen links und rechts der Bragg-Peaks gibt Auskunft über an den Schicht-Substrat-Grenzflächen gebildete Versetzungen, vgl. Text am Ende dieses Kapitels.

Die Röntgenmessungen belegen wie die Ergebnisse der Spannungsmessungen, daß auch in 16 nm dicken epitaktischen Schichten auf V/Saphir Spannungsabbau durch Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat erfolgt. Die Tendenz zum Spannungsabbau ist aufgrund der stärkeren Bindung der Schicht an das Substrat durch die V-Zwischenschicht jedoch geringer – die Schichtdickenoszillationen erweisen sich bis zu einer Konzentration von  $c_H^{bef} = 0.16 \text{ H/Pd}$  als stabil, während in der Schicht auf reinem Saphir bereits nach  $c_H^{bef} = 0.06 \text{ H/Pd}$  ein Rückgang der Amplitude der Oszillationen erkennbar ist.

Einschränkend ist anzumerken, daß nach Kap. 5.1.3 die Degradation einer Schicht in diesem niedrigen Konzentrationsbereich nicht zwangsläufig auf die Neubildung von Versetzungen weist, sondern daß die Pd//Sa-Schicht vermutlich bereits im elastischen Bereich der Schichtdehnung durch die Bewegung prä-existierender Versetzungen deformiert wurde<sup>65</sup>. Bezieht man jedoch das Abknicken der Spannungskurven ähnlicher Schichten bei H-Konzentrationen im Bereich unterhalb  $c_H \sim 0.13 \text{ H/Pd}$  (Tab. 4.7) mit in Betracht, so ist für höhere Konzentrationen von einer Neubildung von Versetzungen an der Grenzfläche zum Substrat auszugehen.

Um eine mögliche Obergrenze für die Pd-Schichtdicke zu finden, unterhalb derer keine Spannungsrelaxation zwischen Schicht und Substrat mehr erfolgt, wurden als dünnste Schichten epitaktische Pd-Schichten unterhalb 5 nm Schichtdicke mit in-situ XRD untersucht, die auf einer Nb-Zwischenschicht hergestellt wurden. Die Ergebnisse der zyklischen Beladung einer solchen Schicht

<sup>65</sup> Deformation der Schicht kann, muß aber nicht zwangsläufig zu einer Verringerung der Schichtdicken-Oszillationen führen, siehe Abb. 5.28.

zeigt Abb. 5.27<sup>66</sup>. Die Anpassung von Gl. (3.12) an das Röntgenspektrum der Schicht vor der Beladung liefert eine Kohärenzlänge von  $4.71(5) \text{ nm}$  und einen Gitterunordnungsparameter  $\sigma = 0.011(5) \text{ nm}$ .

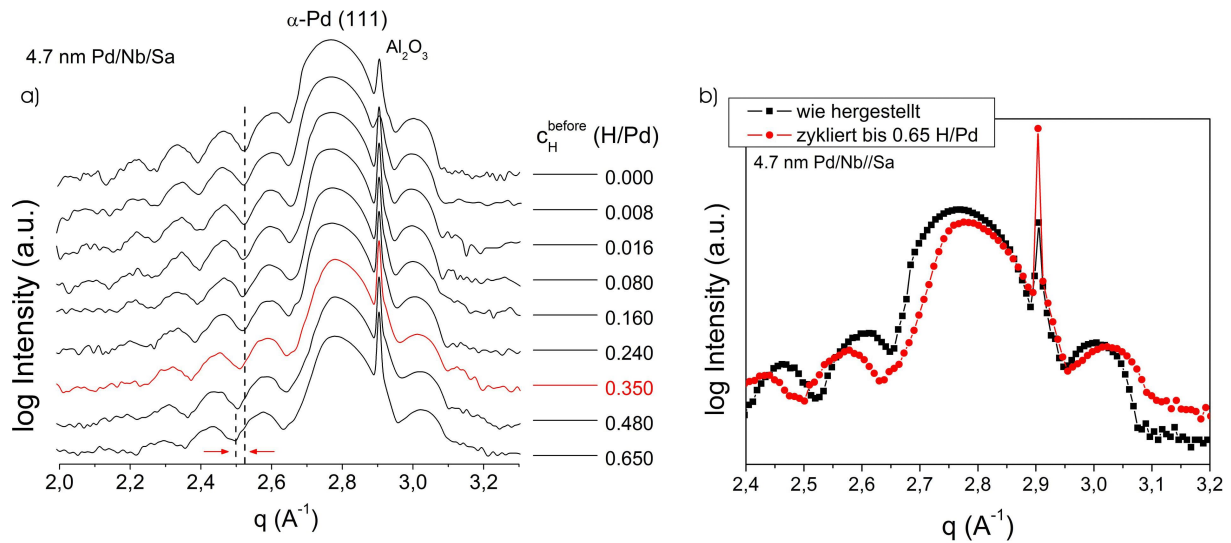


Abb. 5.27: Laue-Oszillationen von  $4.7 \text{ nm}$  Pd/Nb/Sa. Dargestellt sind Röntgenspektren im jeweils vollständig entladenen Zustand nach elektrochemischer Beladung bis  $c_H^{bef}$ . Die Röntgenspektren verändern sich ab  $c_H^{bef} = 0.35 \text{ H/Pd}$ ; die Schichtdickenoszillationen links des Bragg-Peaks wandern nach links (a), und der Bragg-Peak wandert nach rechts (b). Dies belegt, daß bis hinab zu  $4.7 \text{ nm}$  Pd-Schichtdicke Versetzungsbildung zum Substrat erfolgt.

Man erkennt, daß sich die Röntgenspektren der Schicht bis zu einer Maximalkonzentration oberhalb  $c_H^{bef} = 0.24 \text{ H/Pd}$  faktisch nicht verändern. Nach der Beladung auf  $c_H^{bef} = 0.35 \text{ H/Pd}$  (rote Kurve in a) setzt jedoch eine Linksverschiebung der Minima zwischen den Schichtdickenoszillationen links des Bragg-Peaks ein (Pfeile), und die Bragg-Peaks werden in der linken Flanke zunehmend asymmetrisch. Die Verschiebung der Schichtdickenoszillationen belegt, daß die Schicht nach größeren Beladeschritten gegenüber dem Ausgangszustand unter Zugspannungen stand; die Kohärenzlänge der entladenen Schicht nach  $c_H^{bef} = 0.65 \text{ H/Pd}$  betrug  $4.53(5) \text{ nm}$ . Zudem zeigen auch die Asymmetrie der Bragg-Peaks und ihre Rechtsverschiebung, die in Abb. 5.27b) noch einmal gesondert durch den Vergleich der Peaks vor der ersten und nach maximaler Beladung veranschaulicht sind, eine partielle Relaxation der Schicht gegenüber dem Substrat an.

Gemeinsam mit den Ergebnissen der Spannungsmessungen läßt sich schlußfolgern, daß die kritische Schichtdicke  $d_{crit}^{Sub}$  der Versetzungsbildung zum Substrat in H-beladenen Palladiumschichten unterhalb

$$d_{crit}^{Sub} < 4.7 \text{ nm} \quad (5.3)$$

liegt; experimentell konnte für PdH-Schichten keine obere Grenze der Schichtdicke gefunden werden, unterhalb derer die Grenzfläche zum Substrat bei H-Beladung kohärent bleibt.

Hinsichtlich der Form der Schichtdickenoszillationen fällt in den gezeigten Röntgenspektren auf, daß die Fringes rechts des Bragg-Peaks stets schwächer ausgebildet sind. Auf dieses Ergebnis wurde bereits im Kontext von Abb. 4.13 (Kap. 4.1.1.3) hingewiesen, und es wurde erläutert, daß sich eine

<sup>66</sup> Bei den Messungen waren die in die Meßplatz-Datenbank eingetragenen Abschwächungskoeffizienten des automatischen Beam-Attenuators fehlerhaft, so daß die Meßkurven im Bereich der Bragg-Peaks Intensitätssprünge aufwiesen; diese wurden in den gezeigten Kurven manuell korrigiert.

solche Konfiguration nach Simulationsergebnissen von Schmid et al. [Sch<sup>99</sup>] ergeben kann, wenn in den Schichten Versetzungen mit in die Schichten weisenden Kompressionsfeldern existieren, die aus der Relaxation von Zugspannungen bei der Abkühlung der Schichten nach ihrer Herstellung bei 673 K resultieren.

In Kap. 4.2.1.2.3 werden die kritischen Schichtdicken der Versetzungsbildung bei der Pd-Schichtherstellung berechnet. Es wird gezeigt, daß die theoretisch erwartete intrinsische kritische Schichtdicke auf Saphir bei 673 K etwa 8 nm beträgt. Die Meßergebnisse legen den Schluß nahe, daß diese kritische Schichtdicke sogar noch etwas kleiner anzusetzen ist.

Insbesondere für die 18 nm dicke Pd-Schicht auf Saphir in Abb. 5.26 ergibt sich die interessante Beobachtung, daß die Schichtdickenoszillationen im Zuge der Beladung vor allem auf der linken Seite des Bragg-Reflexes schwächer werden. Dies kann eine zufällige Entwicklung sein, dieses Ergebnis korreliert jedoch mit der Erzeugung von Misfit-Versetzungen mit in der Schicht liegendem Dilatationsfeld zur Kompensation von Druckspannungen bei der H-Beladung<sup>67</sup>.

Zusammenfassend sollen in Tab. 5.6 die in dieser Arbeit ermittelten kritischen Dicken der Versetzungsbildung in dünnen PdH-Schichten aufgelistet werden.

Mechanismus	Kritische Schichtdicke
<b>Intrinsische</b> Versetzungen bei Herstellung	$T_{Dep} = 300 K: d_{crit}^{int} = 53 nm$ $T_{Dep} = 673 K: d_{crit}^{int} < 8 nm$
Versetzungsbildung an $\alpha$ - $\alpha'$ -Phasengrenzen	$22.5 nm \leq d_{crit}^{PG} \leq 34 nm$
Versetzungsbildung <b>zwischen</b> <b>Schicht (<math>\alpha'</math>-Phase) und Substrat</b>	$d_{crit}^{Sub} < 4.7 nm$

Tab. 5.6: Kritische Schichtdicken von Pd-Schichten für die Bildung intrinsischer Versetzungen bei der Herstellung und der Versetzungsbildung bei H-Beladung.

#### 5.1.3.3.4 Schichtglättung bei H-Beladung

In diesem und dem folgenden Kapitel werden mit der Spannungs-Relaxation in dünnen PdH-Schichten verknüpfte Effekte vorgestellt, die über die Ergebnisse hinausgehen, die in den vorangehenden Abschnitten über kritische Schichtdicken dargelegt wurden. Es wird gezeigt, daß eine Relaxation dünner Pd-Schichten sich nicht zwangsläufig in der bislang dargestellten Weise äußert.

So führt eine Deformation der Schichten nicht immer zu einer Verringerung der Amplitude der Schichtdicken-Oszillationen, wie es Abb. 5.26 noch nahegelegt hat. Wie Abb. 5.28 exemplarisch für eine 117.1(2) nm dicke Pd-Schicht auf V/Saphir veranschaulicht, wurde bisweilen auch der umgekehrte Fall beobachtet. Man erkennt, daß die Schicht im Ausgangszustand vor der Gasbeladung nur undeutliche Schichtdicken-Oszillationen aufweist. Bei der H-Beladung nimmt die Amplitude der Oszillationen im Konzentrationsbereich der  $\alpha$ -Phase dann jedoch zu (rote Kurve), und mit dem Beginn der Ausscheidung der Hydridphase<sup>68</sup> durchläuft die Amplitude der Oszillationen ein Maximum (blaue Kurve, vgl. rot eingerahmte Gebiete).

<sup>67</sup> Da die Oszillationen bereits nach dem ersten Beladeschritt auf  $c_H^{bef} = 0.06 H/Pd$  zurückgehen, ist diese Interpretation nicht widerspruchsfrei zu den Resultaten der Spannungsmessung.

<sup>68</sup> Die blaue Kurve zeigt, daß die  $\alpha$ -Phase bei beginnender Hydridbildung gedehnt wird; der  $\alpha$ -Peak wird breiter.

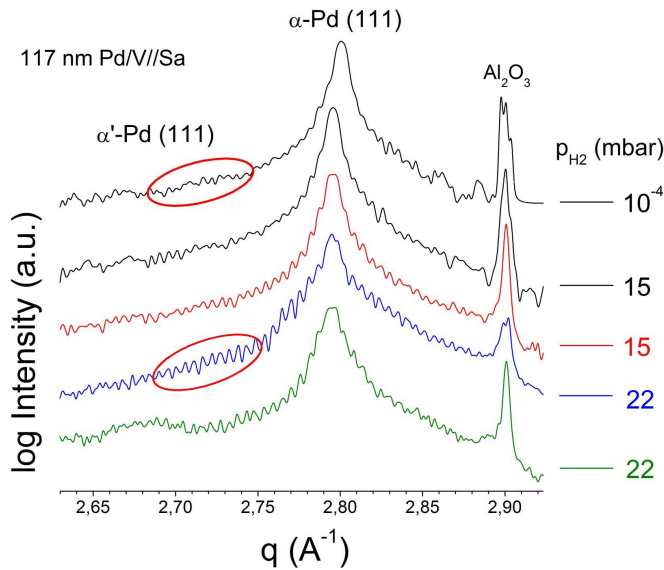


Abb. 5.28: Zunahme der Amplitude der Schichtdickenoszillationen von 117.1(2) nm Pd/V//Sa (673 K) bei Gasbeladung im Bereich der Randphase (15 mbar) und bei beginnender Hydridbildung (22 mbar); jeweils zwei aufeinander folgende Scans.

Man erkennt, daß die anfangs gering ausgebildeten Oszillationen im Zuge der H-induzierten Deformation der Schicht stärker werden (eingerahmte Gebiete). Dies läßt sich zum Beispiel auf eine Glättung der Schicht durch lokal unterschiedliche Dehnung unterstützt durch eine günstigere Anordnung prä-existierender Versetzungen oder eine erhöhte Mobilität von Pd-Oberflächenatomen zurückführen.

Die Zunahme der Amplituden der Laue-Oszillationen weist auf eine Erhöhung der Qualität der Schicht hin, für die sich verschiedene mögliche Ursachen angeben lassen. Zum einen ist es denkbar, daß die Schicht durch lokal unterschiedliche Dehnung geglättet wird. Dies kann durch eine Spannungsgetriebene Bewegung prä-existierender Versetzungen (DSR) unterstützt werden, die zu einer günstigeren Konfiguration des Versetzungsnetzwerkes führt. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, führen die Emission und die Bewegung von Versetzungen zu einer Homogenisierung des in-plane Spannungszustandes einer dünnen Schicht, so daß lokale Dehnungs-Inhomogenitäten ausgeglichen werden können. Zum anderen ist in Betracht zu ziehen, daß die Schicht auch durch eine erhöhte Mobilität der Pd-Oberflächenatome unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geglättet werden kann, vgl. Kap. 6.

### 5.1.3.3.5 H-induzierte Relaxation der in-plane Spannungen

In Abb. 4.15 (Kap. 4.1.2.1) wurde dargestellt, daß die Spannungsverteilung in hergestellten Pd-Schichten in der Schichtebene nicht a priori isotrop ist. Vielmehr ergab sich für bei niedriger Temperatur hergestellte epitaktische Schichten auf V/Saphir eine signifikante Anisotropie der gemessenen Dehnungen unter Kippwinkeln von  $\psi = 70.5^\circ$  gegenüber der Schichtnormalen, die mit steigender Herstellungstemperatur geringer wird.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit beobachtet, daß die Anisotropie der in-plane Spannungen mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Dies belegt Abb. 5.29 ergänzend zu Abb. 4.15 für eine epitaktische, 18 nm dicke Pd/V//Sa-Schicht nach der Schichtherstellung. Zum Vergleich zeigt die Abbildung auch die Dehnungsverteilung der 22.5 nm dicken Pd//Sa-Schicht aus Kap. 5.1.3.3.1, die nach der Herstellung ebenfalls eine anisotrope in-plane Spannungsverteilung ausweist.

Interessanter Weise nimmt die Anisotropie der in-plane Spannungen nicht nur mit steigender Schichtdicke und steigender Herstellungstemperatur ab, sondern sie verringert sich auch bei zyklischer H-Beladung. So sind die Dehnungselipsen der Schichten in Abb. 5.29 nach zyklischer H-Beladung nahezu kreisförmig, entsprechend einer isotropen Spannungsverteilung.

Die Ursache hierfür ist wie bei der Schichtherstellung im Spannungsabbau durch die Emission von Misfit-Versetzungen zwischen Schicht und Substrat zu suchen, die durch den H-induzierten Eintrag elastischer Verzerrungsenergie ermöglicht wird.



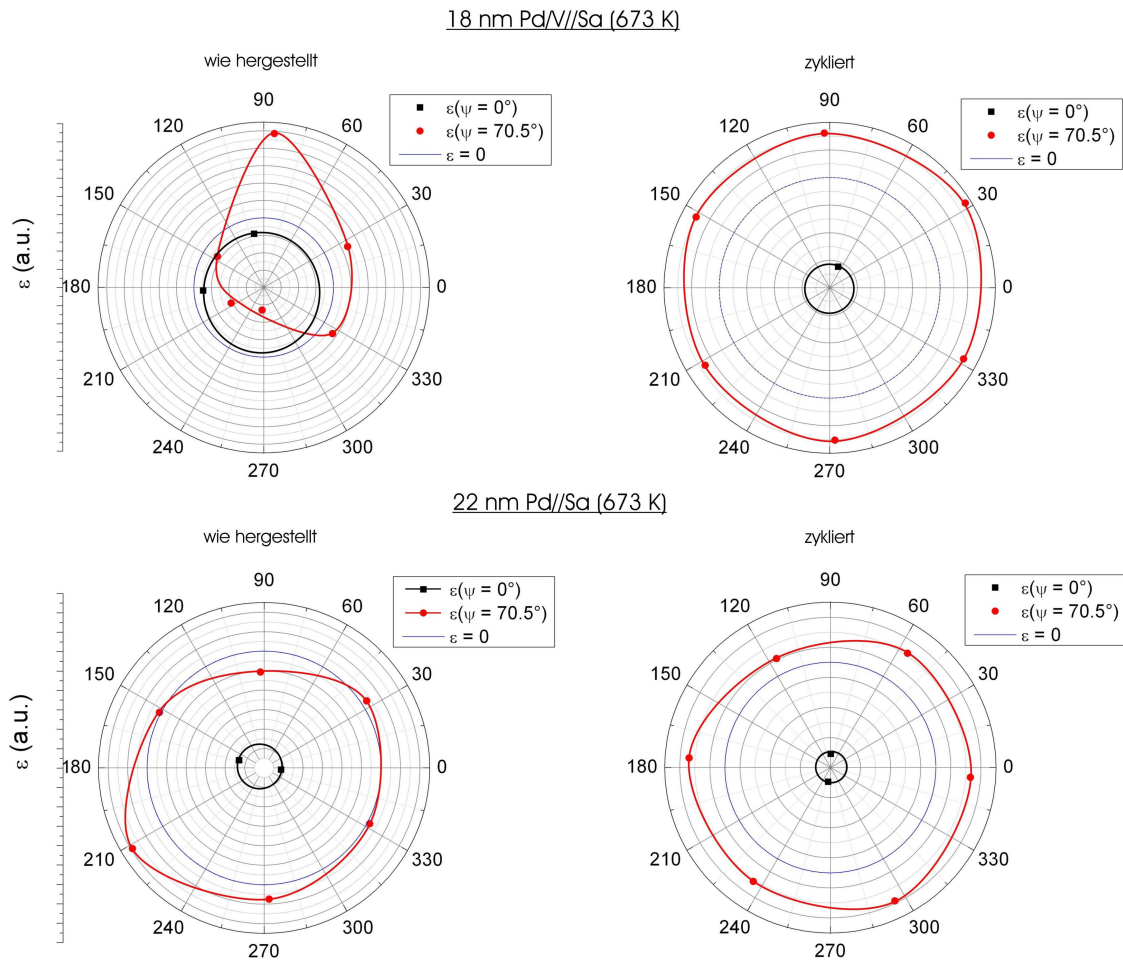


Abb. 5.29: Relaxation der Anisotropie der in-plane Spannungsverteilung in Pd-Schichten bei zyklischer H-Beladung: Nach der Schichtherstellung (links) wird in den Schichten oftmals eine anisotrope Schichtdehnung beobachtet (vgl. auch Abb. 4.15). Die in-plane Spannungsverteilung der hier gezeigten 18 nm dicken epitaktischen Pd/V//Sa-Schicht und der 22.5 nm dicken Schicht auf Saphir wird durch mehrfache zyklische H-Beladung (rechts) hingegen nahezu isotrop. Dies läßt sich auf die Emission von Misfit-Versetzungen an der Schicht-Substrat-Grenzfläche zurückführen.

### 5.1.3.3.6 Zugspannungen bei H-Beladung

Ein von den Ergebnissen der H-Beladung aller anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pd-Schichten abweichender Effekt zeigte sich bei der Gasbeladung der 18 nm dicken Pd-Schicht auf V/Saphir aus Abb. 5.29. Wie Abb. 5.30 für den ersten und den zweiten Beladezyklus dieser Schicht veranschaulicht, wandert der  $\alpha$ -Peak im Zuge der Beladung sehr weit nach rechts zu größeren  $q$ -Werten. Abweichend von den anderen Schichten, bei denen eine Rechtsverschiebung des  $\alpha$ -Peaks Relaxation gegenüber dem Substrat anzeigt und nicht reversibel ist, wandert der  $\alpha$ -Peak dieser Schicht bei der anschließenden Entladung dann überraschender Weise wieder deutlich nach links, siehe Abb. 5.30b). Damit unterliegt die  $\alpha$ -Phase bei der *Beladung* hohen in-plane Zugspannungen, die nach Gl. (5.1) gegenüber dem Ausgangsgitterparameter bis zu  $\Delta\sigma = +3 \text{ GPa}$  betragen.

Die zugehörige Änderung der Gitterparameter der Phasen zeigt Abb. 5.31. Neben den reversiblen Zugspannungen erkennt man dort zwei Aspekte. So ist  $a_{\alpha'}$  (Hydrid) bei der zweiten Beladung kleiner als bei der ersten Beladung (grüner Pfeil), und der Phasenübergang setzt bei kleinerem  $\text{H}_2$ -Druck ein (orangener Pfeil). Zudem relaxiert  $a_{\alpha'}$  bei der ersten Beladung bei dem  $\text{H}_2$ -Druck, bei dem in der  $\alpha$ -Phase signifikante in-plane Zugspannungen einsetzen. Dies bedeutet, daß die Hydridphase gegenüber dem Substrat relaxiert.

Diese Randbedingung und die beobachteten Zugspannungen bei H-Beladung legen den Schluß nahe, daß Hydrid- und  $\alpha$ -Phase eine Lagenstruktur mit kohärenter Grenzfläche bilden, bei der die  $\alpha$ -Phase oberhalb des Hydrids angeordnet ist. Relaxiert die Hydridphase in-plane gegenüber dem Substrat, so resultiert ihre in-plane Dehnung in einer Mitdehnung der  $\alpha$ -Phase. Offenbar war es bei den hier angewandten  $H_2$ -Drücken nicht möglich, die Schicht vollständig in die Hydridphase zu überführen, so daß stets gedehnte  $\alpha$ -Phase verblieb, deren Bragg-Peak bei der Entladung zurückwandert.

Die Frage, warum die gedehnte  $\alpha$ -Phase nicht (bevorzugt) hydriert, muß hier offen bleiben. Die Untersuchungen der Schicht im vorangehenden Kapitel belegen jedoch zumindest, daß die Zugspannungen nicht aus der Anisotropie der in-plane Spannungen der Schicht resultieren<sup>69</sup>; während die Anisotropie bei H-Beladung relaxiert, sind die Zugspannungen reversibel<sup>70</sup>.

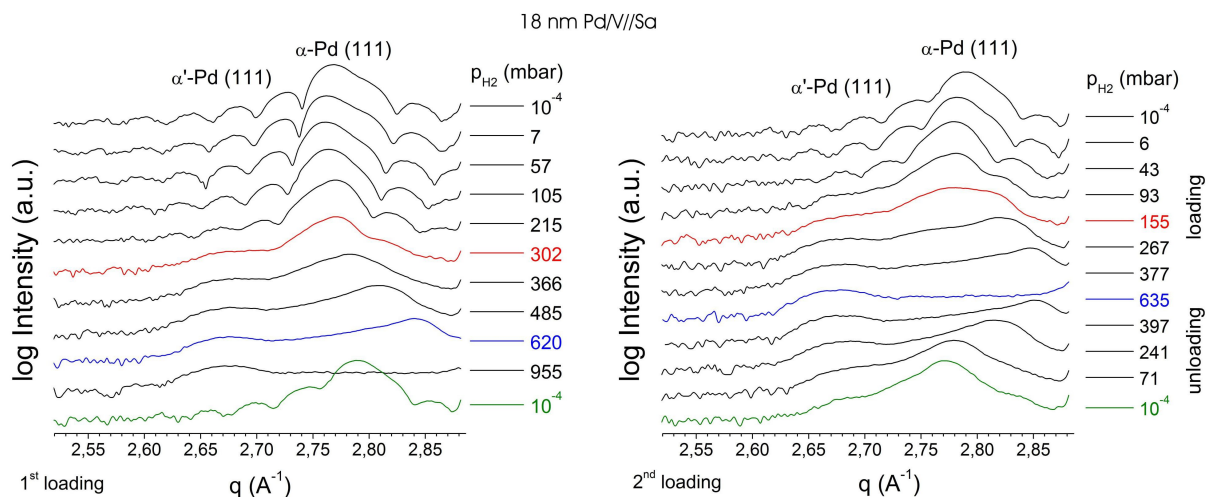


Abb. 5.30: XRD-Spektren bei der Gasbeladung von 18 nm Pd/V//Sa (673 K). a) erster Zyklus, b) zweiter Zyklus. Abweichend von allen anderen untersuchten Schichten steht die  $\alpha$ -Phase in dieser Schicht bei der Beladung unter hohen in-plane Zugspannungen.

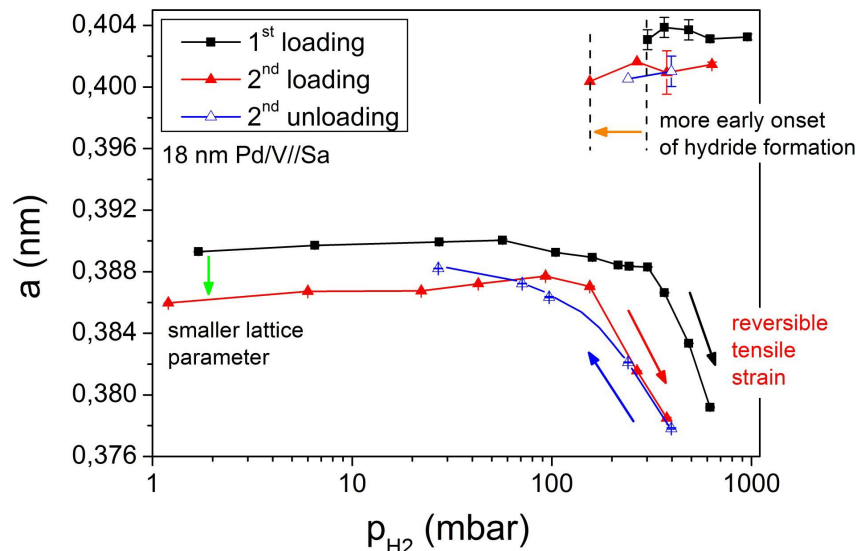


Abb. 5.31: Änderung der Gitterparameter in 18 nm Pd/V//Sa (673 K) bei zyklischer Gasbeladung. Der out-of-plane Gitterparameter  $a_\alpha$  der  $\alpha$ -Phase wird im Zuge der Hydridbildung signifikant, aber reversibel kleiner. Relaxation der  $\alpha$ -Phase gegenüber dem Substrat kann demnach nicht ursächlich für diesen Effekt sein.

<sup>69</sup> Messungen am XPert ergaben, daß die Anisotropie der in-plane Dehnungen die Doppelpeakstruktur der  $\alpha$ -Phase in Abb. 5.30 nicht erklärt; vermutlich war die Schicht bei den in-situ-Messungen nicht ganz exakt justiert.

<sup>70</sup> Nach Abb. 5.30 klingen in der 18 nm Pd/V//Sa-Schicht die Laue-Oszillationen durch Versetzungsbildung ab.

In diesem Kapitel wurde bislang kein Bezug auf die in Abb. 5.14 gezeigte Doppelpeak-Aufspaltung des Hydridpeaks einer 300 nm dicken epitaktischen Pd-Schicht auf V/Saphir genommen. Dieser Aspekt wird in Kap. 5.1.4.3 mit Blick auf die Thermodynamik des Phasenübergangs genauer untersucht.

### 5.1.4 Thermodynamik dünner Palladium-Wasserstoff-Schichten

In diesem Kapitel wird untersucht, wie sich die in den vorausgehenden Kapiteln charakterisierten Spannungszustände in Abhängigkeit von der Mikrostruktur und deren spannungsinduzierten Änderungen auf die Thermodynamik der H-Absorption und der Hydridbildung in dünnen Palladiumschichten auswirken. Neben Spannungs- und Dehnungsmessungen sowie der elektromotorischen Kraft (EMK) der Schichten ist der elektrische Widerstand eine zentrale Meßgröße zur Quantifizierung thermodynamischer Systemparameter.

#### 5.1.4.1 H-Löslichkeit in der Randphase und Metall-H-Wechselwirkung

In Kap. 5.1.2.2, Abb. 5.10 wurde bei der Vorstellung der H-induzierten Spannungsänderung in dünnen Pd-Schichten bereits darauf hingewiesen, daß sich das Spannungsinkrement  $d\sigma/d\sqrt{p_{H_2}}$  bei der Gasbeladung im Bereich der Randphase vom ersten zum zweiten Beladezyklus signifikant erhöht, während das Spannungsinkrement  $d\sigma/dc_H$  bei elektrochemischer Beladung nahezu konstant bleibt, vgl. Tab. 5.4. Entsprechend Gl. (2.3) bedeutet dies, daß sich infolge der Relaxation mechanischer Spannungen bei der ersten Beladung gemäß

$$c_H = K_S(T) \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad , \quad (2.3)$$

mit der Sieverts-Konstante  $K_S(T)$ , die Wasserstoff-Löslichkeit der Schicht bei der zweiten Beladung erhöht. Die Sieverts-Konstante erweist sich damit als abhängig vom Spannungszustand  $\sigma_{ij}$  (und der Mikrostruktur) einer Schicht und wird nach Gl. (2.3) zu einem Proportionalitätsfaktor

$$K_S^\sigma(T, \sigma_{ij}) = \frac{d\sigma/d\sqrt{p_{H_2}}}{d\sigma/dc_H} \quad . \quad (5.4)$$

Dabei sind zwei Einschränkungen zu beachten. Zum einen wurde in Kap. 5.1.2.2 gezeigt, daß sich der Spannungsabbau in H-beladenen Schichten bei der Gas- und der elektrochemischen Beladung unterscheiden kann. Das nach Gl. (5.4) berechnete  $K_S^\sigma(T, \sigma_{ij})$  ist deshalb ein *scheinbarer* Sieverts-Faktor, da bei der Gasbeladung nicht a priori davon ausgegangen werden kann, daß die selbe in der Schicht erreichte H-Konzentration  $c_H$  im selben Spannungszustand wie bei der elektrochemischen Beladung resultiert. Zum anderen tragen nach Kap. 5.1.2 in Defekten gelöste H-Atome weniger zum Spannungsaufbau bei als H in Oktaederlücken.

Die Ursache für die Spannungsabhängigkeit von  $K_S^\sigma$  ist im Beitrag der mechanischen Spannungen einer Schicht zum chemischen Potential des Wasserstoffs zu sehen. Dieses ist unter Vernachlässigung der H-H-Wechselwirkung bei kleinen H-Konzentrationen nach Gl. (2.8) gegeben durch

$$\mu_H = RT \ln \left( \frac{c_H}{1-c_H} \right) + \bar{E}_0 + \Delta\mu_H(\sigma_{ij}) \quad \text{in [J/mol}_H] \quad (5.5)$$

so daß nach Gl. (2.3) und (2.4)

$$K_S(T, \sigma_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{p_0(T_0)}} \exp \left( -\frac{\Delta G^0}{RT} \right) = \frac{1}{\sqrt{p_0(T_0)}} \exp \left( -\frac{\bar{E}_0 - \mu_{H_2}^0/2 + \Delta\mu_H(\sigma_{ij})}{RT} \right) \quad (5.6)$$

folgt.

Der Sieverts-Faktor beschreibt die Wechselwirkung der gelösten H-Atome mit dem Wirtsgitter (Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung), die mikroskopisch durch die molare Platzenergie  $\bar{E}_0$  und makroskopisch durch die Freie Lösungsenthalpie  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  ausgedrückt wird.

In Gl. (5.5) ist zu berücksichtigen, daß Kirchheim und Mütschele [Kir<sup>88</sup>, Mue<sup>87</sup>] für nanokristallines massives PdH gezeigt haben, daß der Wasserstoff aufgrund der Defektstruktur des Palladiums keine feste Platzenergie  $E_0$  vorfindet, sondern eine Verteilung der Platzenergien, deren Korngrenzbeitrag sich durch die Zustandsdichte  $Z(E) = \frac{1}{\omega\sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{E-E_0}{\omega}\right)^2\right)$  mit der Breite  $\omega$  beschreiben läßt<sup>71</sup>. Dieses Problem soll in dieser Arbeit nicht behandelt werden, ihm wird in Gl. (5.6) jedoch durch die Annahme einer mittleren Platzenergie  $\bar{E}_0$  Rechnung getragen, die nicht dem Standardwert entsprechen muß.

Gl. (5.6) zeigt, daß sich  $K_S^\sigma(T, \sigma_{ij})$  kontinuierlich mit dem Spannungszustand und der Besetzung von Plätzen aufsteigender Energie verändern wird. Deshalb ist zu erwarten, daß die Steigung  $d\sigma/d\sqrt{p_{H_2}}$  im Bereich der Randphase nicht konstant ist, sondern daß ihr Betrag mit wachsender H-Konzentration in der Schicht und mit dieser wachsender Kompressionsspannung abnimmt.

Dieser Effekt läßt sich tatsächlich beobachten. Er ist in Abb. 5.32a) ergänzend zu Abb. 5.10 für die Änderung des Spannungszustandes in der Randphase von 24 nm Pd//Si bei Gasbeladung gezeigt.

Wie Abb. 5.32b) belegt, ergeben sich analoge Befunde auch für die H-induzierte Änderung des elektrischen Widerstandes  $\Delta\rho_H$ . Entsprechend Gl. (5.4) läßt sich auch für die Widerstandsmessung ein Sieverts-Faktor  $K_S^\rho(T, \sigma_S)$  definieren. Dies wurde in Ref. [Wag<sup>10</sup>] dargestellt.

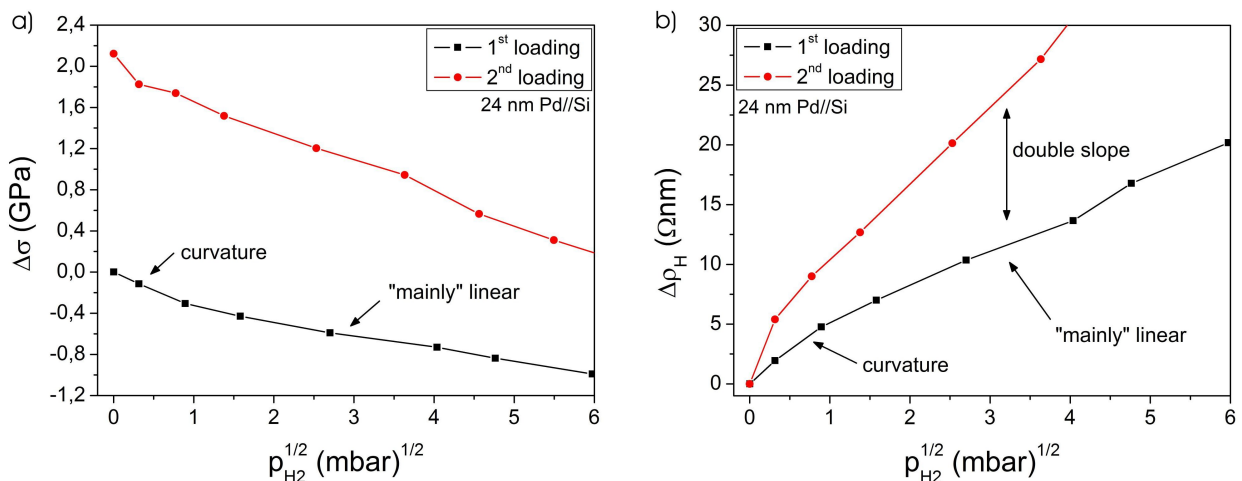


Abb. 5.32: H-induzierte Änderung der Spannung (a) und des Widerstandes (b) von 24 nm Pd//Si im Bereich der Randphase. Die mittleren Steigungen nehmen von der ersten zur zweiten Beladung signifikant zu. Zudem sind die jeweiligen Steigungen nicht konstant, sondern ihre Absolutwerte nehmen im Zuge der Beladung geringfügig ab. Hierin zeigt sich der Einfluß der mechanischen Spannung und der Verteilung der Platzenergien auf den Sieverts-Faktor, vgl. Text.

Da die gemessenen Abweichungen in  $d\sigma/d\sqrt{p_{H_2}}$  bzw.  $d\rho/d\sqrt{p_{H_2}}$  von der Linearität nach Abb. 5.32 insgesamt klein sind, lassen sich nach Gl. (5.4) mit den in Tab. 5.4 angegebenen Spannungsinkrementen  $d\sigma/dc_H$  für die jeweiligen Beladezyklen mittlere Werte  $K_S^\sigma(T, \sigma_{ij})$  angeben. Diese sind für den Bereich der Randphase für unterschiedliche Pd-Mikrostrukturen und Schichtdicken in Tab. 5.7 verzeichnet.

<sup>71</sup> Der Korngrenzbeitrag ist  $c_{KG} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{E_0 - \mu_H}{\omega}\right)$  [Kir<sup>14</sup>]. Die numerische Behandlung der Fehlerfunktion wird in Ref. [Pre<sup>92</sup>] beschrieben.

Mit der Kenntnis von  $K_S^\sigma(T, \sigma_{ij})$  ist es möglich, auch  $\bar{E}_0$  und  $\Delta G^0$  nach Gl. (5.6) zu bestimmen. Dazu benötigt man den expliziten Beitrag von  $\Delta\mu_H(\sigma_{ij})$  und das in Gl. (3.3) angegebene Standardpotential

$$\mu_{H_2}^0(T) = -RT \ln \left( \frac{p_0(T)}{p_0(T_0)} \right) - E_d \text{ in } [J/mol_{H_2}] . \quad (3.3)$$

Der Spannungsbeitrag zum chemischen Potential wurde in Kap. 2.4 im Rahmen der Theorie von Cahn und Larché hergeleitet. Er hat sowohl für die Beladung aus der Gasphase (konstantes chemisches Potential) als auch für die elektrochemische Beladung (konstante Konzentration) nach Gl. (2.84) bzw. (2.80) in führender Ordnung die Form

$$\Delta\mu_H(\sigma_{ij}) = -\frac{1}{\rho_0} \alpha_{ij} \sigma_{ij} , \quad (2.80)$$

mit der Volumendichte  $\rho_0$  der Plätze in einem spannungsfreien Referenzzustand, auf denen die H-Atome gelöst sind, und Dehnungskoeffizienten  $\alpha_{ij}$ .

Betrachtet man für das PdH-System den Idealfall der H-Lösung auf oktaedrischen Zwischengitterplätzen und isotroper Dehnung  $\alpha_{ij} = \begin{cases} \alpha_H, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ , so ist

$$\alpha_H = \frac{1}{3} V_H \rho_0 , \quad (5.7)$$

mit dem Volumen<sup>72</sup> gelöster H-Atome  $V_H = 2.8(2) \text{ \AA}^3$  [Fuk<sup>93</sup>], so daß in dünnen Schichten unter in-plane Spannung  $\sigma$

$$\Delta\mu_H(\sigma) = -\frac{2}{3} V_H \sigma \text{ in } [J/H], \quad (5.8)$$

oder, in molaren Einheiten und für  $\sigma$  in [GPa], [Wag<sup>13a</sup>]

$$\Delta\mu_H(\sigma) = -\frac{2}{3} V_H N_A \sigma = -1.124 \cdot \sigma \text{ kJ/mol}_H . \quad (5.9)$$

Die nach Gl. (5.6) für  $K_S^\sigma(T, \sigma)$  ermittelten Werte für  $\Delta G^0$  und  $\bar{E}_0$  sind ebenfalls in Tab. 5.7 verzeichnet. Die angegebenen Werte für  $\bar{E}_0$  sind dabei zur besseren Anschaulichkeit um den Offset  $\mu_{H_2}^0(300 \text{ K})/2 = -244.7 \text{ kJ/mol}_H$  korrigiert,  $\bar{E}_0 \rightarrow \bar{E}_0^\mu$ . Bei der Berechnung von  $\bar{E}_0^\mu$  wurde für die erste Beladung der intrinsische Spannungszustand der Schichten angesetzt, und für die zweite Beladung wurde der Spannungszustand nach der ersten Entladung (Gasbeladung) angenommen<sup>73</sup>.

Die gemessenen  $K_S^\sigma$  belegen in PdH-Schichten trotz der sich aufbauenden Kompressionsspannungen gegenüber dem massiven System um bis zu eine Größenordnung erhöhte H-Löslichkeiten. Gleiches findet man bei Auswertung der Widerstandsmessungen, vgl. die in [Wag<sup>10</sup>] dargestellten Messungen.

Dieses zunächst überraschende Ergebnis ist auch dann als signifikant anzusehen, wenn man die genannten Einschränkungen in der Aussagekraft der Sieverts-Faktoren berücksichtigt, die aus den bei Gas- und elektrochemischer Beladung unterschiedlichen mikrostrukturellen Änderungen erwachsen. Während die Löslichkeiten für epitaktische Schichten bei der ersten Beladung um einen Faktor 3-5 erhöht sind, sind die Werte bei den nanokristallinen Schichten bei der zweiten Beladung um bis zu einen Faktor 20 größer. Die Ursache hierfür liegt in den zugeordneten Platzenergien  $\bar{E}_0^\mu$  - während diese für die epitaktischen Schichten dicht an dem von Mütschele et al. [Mue<sup>87</sup>] angegebenen Wert für oktaedrische Zwischengitterplätze liegen ( $3.8 \text{ kJ/mol}_H$ ), sind die berechneten Platzenergien in den anderen Schichten signifikant kleiner.

<sup>72</sup> Man beachte, daß sich Gl. (2.80) auf die Volumenkonzentration von H bezieht, während gewöhnlich mit Konzentrationen in [H/Pd] gearbeitet wird. Die Unterschiede in  $\alpha$  sind in der Größenordnung des Fehlers in  $V_H$ .

<sup>73</sup> Die angegebenen Enthalpiewerte beziehen sich damit jeweils auf den Beginn der Beladung – entsprechend der Angabe expliziter Sieverts-Faktoren (Vernachlässigung der kontinuierlichen Spannungsabhängigkeit).

Hierin manifestieren sich zwei Ergebnisse: Zum einen tragen Zugspannungen, die nach der ersten Entladung der Schichten Absolutwerte von bis zu  $+1.9 \text{ GPa}$  erreichen, entscheidend zur Erhöhung der Löslichkeit bei der zweiten Beladung bei, weil sie die Lösungsenthalpie  $\Delta G^0$  um bis zu  $-2.1 \text{ kJ/mol}_H$  absenken. Zum anderen wird die absolute Größenordnung der H-Löslichkeit der Schichten jedoch durch deren Mikrostruktur festgelegt – je nanokristalliner die Schichten sind, desto größer ist der Anteil von H-Einlagerungsplätzen in mikrostrukturellen Defekten, die gegenüber den Oktaederlücken größere Bindungsenergien (absolut kleineres  $E_0$ ) besitzen.

Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen von Eastmann et al. [Eas<sup>93</sup>] an massivem, nanokristallinem Pd gestützt, die gegenüber dem Standard bis zu 5-fach erhöhte Sieverts-Konstanten ergaben<sup>74</sup>, vgl. Tab. 5.7.

Dicke	1. Beladung (300 K)			2. Beladung (300 K)		
	$K_S^\sigma$ [ $10^{-3} \frac{H/Pd}{\sqrt{Pa}}$ ]	$\Delta G^0$ [kJ/mol <sub>H</sub> ]	$\bar{E}_0^\mu$ [kJ/mol <sub>H</sub> ]	$K_S^\sigma$ [ $10^{-3} \frac{H/Pd}{\sqrt{Pa}}$ ]	$\Delta G^0$ [kJ/mol <sub>H</sub> ]	$\bar{E}_0^\mu$ [kJ/mol <sub>H</sub> ]
<u>Palladium auf 1 nm V/Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>						
10 nm	0.75(2)	3.57(7)	3.68(10)	1.40(4)	2.02(7)	3.10(10)
24 nm	0.43(2)	4.96(12)	5.18(12)	1.46(4)	1.91(7)	4.04(10)
200 nm	0.71(2)	3.71(7)	4.05(10)	1.87(15)	1.29(20)	2.98(20)
<u>Palladium auf Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>						
24 nm	2.08(9)	1.03(11)	1.60(11)	3.53(32)	0.29(22)	1.58(22)
<u>Palladium auf Silizium (100) T<sub>Dep</sub> = 300 K</u>						
10 nm	1.08(8)	2.66(19)	0.97(19)	2.00(8)	1.13(10)	0.34(10)
24 nm	1.62(9)	1.65(14)	-0.04(14)	2.82(11)	0.27(10)	0.94(10)
200 nm	1.09(8)	2.64(18)	1.29(18)	--	--	--
<u>Massives Palladium</u>						
	0.14 [Zue]	3.8 – 7.7 [Mue <sup>87</sup> , Zue]		--		
nc-Pd	0.40 – 0.70 [Eas <sup>93</sup> ]	9.1 ± 15 [Mue <sup>87</sup> ]		--		
				--		

Tab. 5.7: Nach Gl. (5.4) und (5.6) ermittelte Sieverts-Faktoren  $K_S^\sigma$ , Freie Lösungsenthalpien  $\Delta G^0$  und mittlere molare Platzenergien  $\bar{E}_0^\mu$ , deren Zahlenwerte um  $\mu_{H_2}^0/2$  korrigiert angegeben sind. Man erkennt für alle Schichten von der ersten zur zweiten Beladung zunehmende H-Löslichkeit. Die mittleren Platzenergien liegen für epitaktische Schichten dicht am Wert des massiven Systems für Oktaederlücken, während sie mit abnehmender kristalliner Qualität der Schichten abnehmen.

Man beachte, daß die für das massive System angegebene Sieverts-Konstante nach Ref. [Zue] einer mittleren Platzenergie von  $7.7 \text{ kJ/mol}_H$  entspricht, während sich für  $3.8 \text{ kJ/mol}_H$  rechnerisch eine höhere H-Löslichkeit ergibt.

<sup>74</sup> Die in [Eas<sup>93</sup>] angegebenen H-Löslichkeiten von nc-Pd sind sicherlich richtig; unabhängig von der kritisch zu beurteilenden Interpretation der Autoren, erhöhte Löslichkeiten resultierten aus einer geordneten KG-Phase.

### 5.1.4.2 Hydridbildung – Plateau-Druck und H-H-Wechselwirkung

In diesem Kapitel wird untersucht, ob und wie sich mechanische Spannungen auf den Umwandlungsdruck der Hydridbildung, die Bildungsenthalpie und die H-H-Wechselwirkung in dünnen PdH-Schichten auswirken. Die Hydridbildung wird nach Kap. 2.1.2 durch die elastische Wechselwirkung der gelösten H-Atome eingeleitet, die zum chemischen Potential gemäß Gl. (2.5) mit

$$\Delta\mu_{H^+} = zRT \ln \left( \frac{2-2c_H}{\beta+1-2c_H} \right) \quad (2.5)$$

mit  $\beta = \sqrt{1 + 4c_H(1 - c_H)[\exp(-E_{HH}/RT) - 1]}$ , der Wechselwirkungsenergie  $E_{HH}$  und der Koordinationszahl  $z = 12$  der Oktaederlücken beiträgt. Wie Abb. 5.33 belegt, läßt sich Gl. (2.5) in hinreichender Näherung linearisieren zu<sup>75</sup>

$$\Delta\mu_{H^+} = zE_{HH}c_H. \quad (5.10)$$

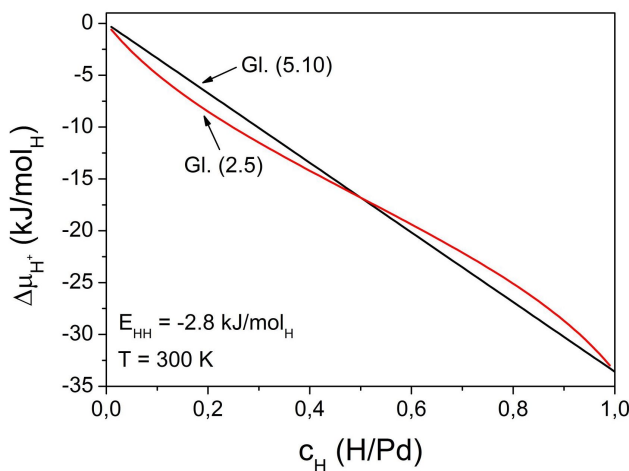


Abb. 5.33: Beitrag der elastischen H-H-Wechselwirkung zum chemischen Potential des Wasserstoffs. Der von Wicke et al. [Wic<sup>78</sup>] angegebene Ausdruck in Gl. (2.5) läßt sich in hinreichender Näherung linearisieren. Für  $E_{HH}$  wurde der Standardwert  $-2.8 \text{ kJ/mol}_H$  für massives PdH [Wic<sup>78</sup>] angesetzt.

Der Abschluß des Phasenübergangs wird nach Kap. 2.5.4 durch die elektronische Wechselwirkung  $\Delta\mu_e$  des Wasserstoffs mit dem Wirtsgitter bestimmt. Verschränkt man die elektronische mit der elastischen Wechselwirkung und nimmt bei wechselnden Beiträgen insgesamt eine lineare Abhängigkeit der effektiven Wechselwirkung von der Konzentration an [Fuk<sup>93</sup>],

$$\Delta\mu_{WW} = -E_{WW} \cdot c_H, \quad (5.11)$$

so folgt das chemische Potential des Wasserstoffs gemäß Gl. (2.8) zu

$$\mu_H = RT \ln \left( \frac{c_H}{r-c_H} \right) + \bar{E}_0 - E_{WW} \cdot c_H + \Delta\mu_H(\sigma). \quad (5.12)$$

Da die H-Konzentration hier nicht mehr klein ist, wurde im Konfigurationsterm  $\ln \left( \frac{c_H}{r-c_H} \right)$  wie in Gl. (2.2a) berücksichtigt, daß der Wasserstoff aufgrund der elektronischen Wechselwirkung bei endlichem Potential nicht alle Zwischengitterplätze besetzen kann;  $r$  repräsentiert damit die maximale H-Löslichkeit des Wirtsgitters.

Mit dem chemischen Potential des Wasserstoffs in der Gasphase, das sich nach Gl. (3.3) auch in der Form  $\mu_{H_2} = RT \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_0(T)} \right) - E_d$  schreiben läßt, sowie  $\mu_{H_2}/2 = \mu_H$  folgt mit Gl. (5.9) für  $\sigma$  in [GPa] schließlich [Wag<sup>13b</sup>]

$$p_{H_2} = p_0(T) \cdot \left( \frac{c_H}{r-c_H} \right)^2 \cdot \exp \left[ \frac{2}{RT} (\bar{E}_0 + E_d/2 - E_{WW} \cdot c_H - 1124 \cdot \sigma) \right]. \quad (5.13)$$

<sup>75</sup> Zur Herleitung der linearen Abhängigkeit im Rahmen der Meanfield-Theorie siehe zum Beispiel [Ols<sup>05b</sup>].

Man beachte, daß die in Tab. 5.7 angegebenen Werte für  $\bar{E}_0^\mu$  um  $\mu_{H_2}^0/2$  korrigiert sind, während in Gl. (5.13) die Absolutwerte für  $\bar{E}_0$  einfließen.

### 5.1.4.2.1 Spannungseinfluß auf den Plateaudruck, Bildungsenthalpie & -entropie

In diesem Abschnitt soll zunächst qualitativ gezeigt werden, wie sich entsprechend Gl. (5.13) der Phasenumwandlungsdruck  $p_{H_2} = p_{\alpha \rightarrow \alpha'}$  dünner PdH-Schichten mit deren Spannungszustand verändert. Im anschließenden Abschnitt 5.1.4.2.2 wird durch Anpassung von EMK-Messungen der dünnen Schichten mit Gl. (5.12) die effektive Wechselwirkungsenergie  $E_{WW}$  bestimmt. In Kap. 5.1.4.7 wird schließlich untersucht, wie sich Gl. (5.13) auf die H-Verteilung in verfäلتelten Schichten auswirkt.

Abb. 5.34 zeigt die Änderung des elektrischen Widerstandes einer nanokristallinen Pd-Schicht auf Silizium während des ersten Beladezyklus und bei der zweiten Beladung bei 300 K aus der Gasphase. Man erkennt, daß sich der elektrische Widerstand der Schicht bei der ersten Beladung (schwarze Kurve) bis  $p_{H_2} = 300 \text{ mbar}$  nur geringfügig verändert und dann in einem schmalen Druckintervall zwischen 300 und 500 mbar schlagartig anwächst. Im Unterschied dazu erfolgt die Widerstandsänderung bei der zweiten Beladung (rote Kurve) gleichmäßiger; äquivalente R-Änderungen werden in einem Druckintervall zwischen 6 und 400 mbar erzielt.

Der steile R-Anstieg oberhalb 300 mbar bei der ersten Beladung ist mit der Hydridbildung der Schicht assoziiert. Dies wurde durch in-situ XRD belegt.

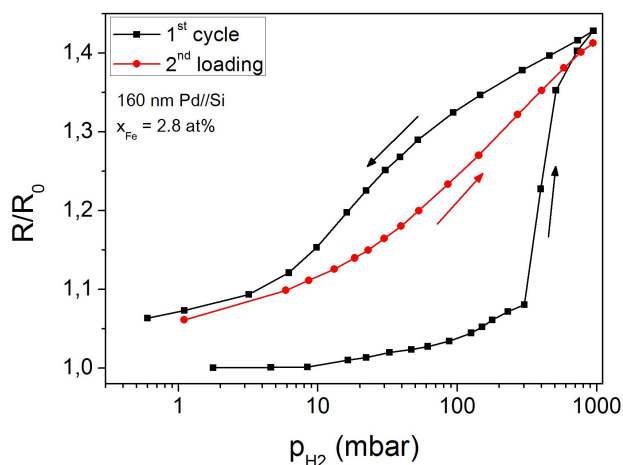


Abb. 5.34: Änderung des elektrischen Widerstandes nanokristalliner 160 nm Pd//Si während des ersten Beladezyklus und bei der zweiten Beladung aus der Gasphase.

Bei der ersten Beladung wird die Hydridbildung in der Schicht durch deren Haftung auf dem Substrat verzögert (Aktivierungsbarriere). Nach dem Einsetzen der Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat transformiert diese mit zunehmendem H<sub>2</sub>-Druck rasch.

Bei der zweiten Beladung erfolgt die Hydridbildung in der nun relaxierten Schicht kontinuierlich.

Im Unterschied der Beladungsisothermen der ersten und der zweiten Beladung manifestieren sich zwei Aspekte. Zum einen ist die H-Löslichkeit der Schicht, wie in Kap. 5.1.4.1 gezeigt, bei der ersten Beladung gegenüber der zweiten Beladung signifikant reduziert. Zum anderen ist der Phasenumwandlungsdruck, der als Wendepunkt der R-p-Isotherme im Bereich deren stärksten Anstiegs definiert ist (vgl. auch Abb. 5.16) bei der ersten Beladung signifikant auf 400 mbar erhöht, während er bei der zweiten Beladung etwa 90 mbar beträgt.

Bei der ersten Beladung resultiert aus der Haftung der Pd-Schicht auf dem Substrat damit eine Aktivierungsbarriere der Hydridbildung. Sie wird durch Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat bei der ersten Hydridbildung reduziert, so daß der Umwandlungsdruck bei der zweiten Beladung verringert ist. Analog den Gln. (2.7, 3.3) ist die Hydridphase bei der ersten Beladung gegenüber der zweiten Beladung um die freie Enthalpie  $\Delta G = \Delta\mu_{H_2}/2 = +1.86 \text{ kJ/mol}_H$  destabilisiert.

Im Unterschied zum freien massiven System, in dem die Hydridbildung bei konstantem Druck erfolgt, ist die R-p-Isotherme in Abb. 5.34 auch bei der zweiten Beladung stark geneigt. Dies kann so



interpretiert werden, daß sich hierin direkt der Einfluß auch bei der zweiten Beladung der Schicht kontinuierlich, aber nicht-linear zunehmender mechanischer Spannungen zeigt, die den Volumenbruchteil des Hydrids auf einen dem jeweiligen äußeren chemischen Potential zugeordneten Gleichgewichtswert beschränken – der Phasenübergang friert druck- und spannungsabhängig ein.

Abb. 5.35 illustriert den Einfluß unterschiedlicher Substrat-Haftung von Pd-Schichten auf die Stabilität der Hydridphase. Dazu werden neben den Isothermen der Schicht aus Abb. 5.34, die bei der Beladung nur unwesentlich vom Substrat abplatzt, Isothermen des jeweils zweiten Beladezyklus 200 nm dicker nanokristalliner Schichten gezeigt, die sich bei der Beladung partiell (blaue Kurve) bzw. vollständig (grüne Kurve) durch Faltenbildung vom Substrat ablösen. Entsprechende Mikroskop-Bilder der Schichtoberflächen sind eingefügt.

Man erkennt, daß die Hydridbildung bei der zweiten Beladung der vollständig abgelösten und damit gegenüber dem Substrat weitgehend relaxierten Schicht bei nur geringer Plateau-Neigung in einem schmalen Druckintervall um  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 19.5 \text{ mbar}$  erfolgt. Dieser Wert ist nur wenig größer als der Vergleichswert des massiven Systems, der bei 300 K etwa 18 mbar beträgt<sup>76</sup>. Berücksichtigt man die Modifikation des Gitterparameters [Bie<sup>78</sup>] durch den Fe-Gehalt von 2.0 at% der untersuchten Schicht, die ebenfalls in einer Erhöhung des Phasenumwandlungsdrucks resultiert [Zha<sup>99</sup>], so ist die Übereinstimmung sehr gut.

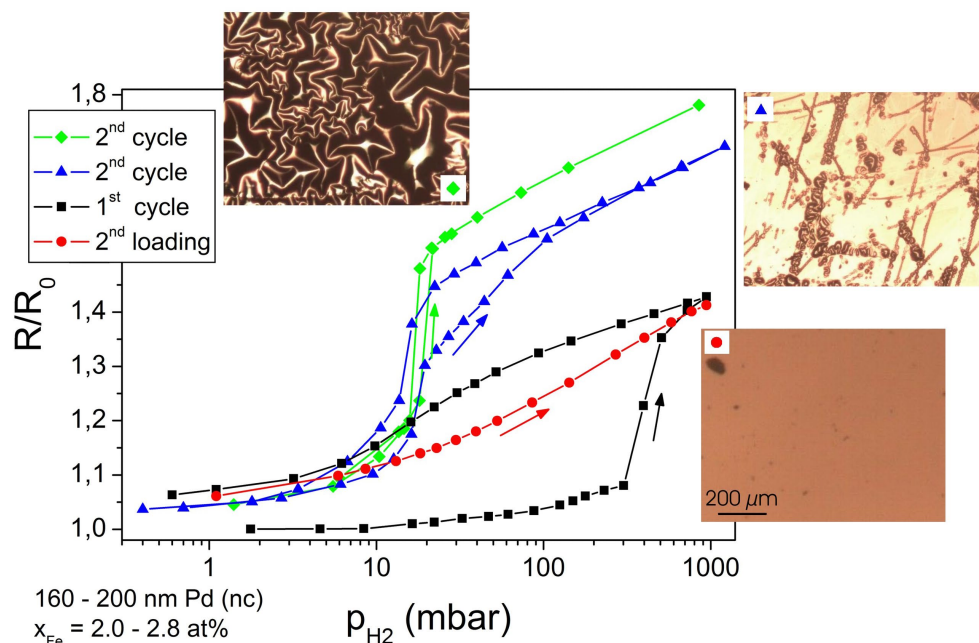


Abb. 5.35: Abhängigkeit der Hydridbildung in nanokristallinen Pd-Schichten von deren Haftung auf dem Substrat. In einer vollständig durch Faltenbildung vom Substrat abgelösten Schicht (grün) erfolgt der Phasenübergang in einem schmalen Druckintervall um 19.5 mbar. In einer partiell enthafteten Schicht (blau) ist der Phasenübergang in zwei Plateaus der sequentiellen Beladung haftender und enthafteter Schichtbereiche unterteilt. In einer haftenden Schicht ist der Phasenübergang auf der Druckachse verzögert (vgl. Abb. 5.34). Durch Spannungsrelaxation streben die dünnen Schichten Bulk-Verhalten an [Wag<sup>08b</sup>].

Es zeigt sich damit, daß der Phasenumwandlungsdruck und das Transformationsverhalten dünner PdH-Schichten nach der Relaxation gegenüber dem Substrat das Verhalten des massiven Systems anstreben. Abweichungen vom Verhalten des massiven Materials können dabei jedoch auch für abgelöste Schichten aus nicht relaxierten Spannungen an Phasen- und Korngrenzen sowie in den

<sup>76</sup> Vgl. die Anmerkung in Fußnote 5.

Falten erwachsen. Gegenüber dem freien System ist das Hydrid in der haftenden Schicht bei deren erster Beladung (schwarze Kurve) um mehr als  $3 \text{ kJ/mol}_H$  destabilisiert.

Aufschlußreich ist auch die Isotherme der partiell enthafteten Schicht in Abb. 5.35 – hier ist der Druckbereich des Phasenübergangs in zwei Plateaus unterschiedlicher Neigung unterteilt, die eine sequentielle Hydridbildung in enthafteten (erster steiler R-Anstieg) und haftenden Schichtbereichen (nachfolgender retardierter R-Anstieg) anzeigen<sup>77</sup>. Der hier zutage tretende Effekt der Spannungs-Abhängigkeit der lokalen H-Konzentration einer Schicht wird in Kap. 5.1.4.7 weiter untersucht.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde für einzelne Schichten die Abhängigkeit der Hydridbildungsenthalpie  $\Delta H^B$  und –entropie  $\Delta S^B$  vom Spannungszustand analysiert. Diese folgt gemäß der van't-Hoff-Gleichung (2.7),

$$\frac{1}{2} R \ln \left( \frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_0} \right) = \Delta H^B / T - \Delta S^B, \quad (2.7)$$

aus der T-Abhängigkeit des Phasenumwandlungsdrucks. Hier ist zu beachten, daß als Standarddruck stets  $p_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  gewählt wird [Zue], und nicht der T-abhängige Referenzdruck wie in Gl. (5.13). Neben haftenden nanokristallinen Schichten und multi-orientierten Schichten wurden freie, von ihrem KBr-Substrat abgelöste nanokristalline Schichten (vgl. Kap. 3.1) untersucht.

Abb. 5.36a) zeigt *R-p*-Isothermen einer  $30 \text{ nm}$  dicken, nanokristallinen PdH-Schicht auf Silizium bei variabler Temperatur. Die Beladungen wurden nacheinander durchgeführt, wobei der erste Beladezyklus nicht dargestellt ist. Man erkennt, daß der Phasenumwandlungsdruck sich mit steigender Temperatur erhöht. Abb. 5.36b) zeigt für  $T = 297 \text{ K}$  den Vergleich der *R-p*-Isothermen der  $30 \text{ nm}$  dicken haftenden Schicht und einer simultan hergestellten und anschließend vom Substrat abgelösten Schicht. Beide Isothermen unterscheiden sich auf ihren Be- und Entladeästen signifikant, wobei die Abweichung der Umwandlungsdrücke bei der Entladung größer als bei der Beladung ist (vgl. Kap. 5.1.4.5). In Abb. 5.36c) und d) sind die aus den Beladezyklen beider  $30 \text{ nm}$  dicker Schichten abgeleiteten van't Hoff-Plots dargestellt und die sich jeweils ergebenden Werte für  $\Delta H^B$  und  $\Delta S^B$  eingetragen.

Man erkennt, daß die der Beladung zugeordneten Kurven hinsichtlich  $\Delta H^B$  und  $\Delta S^B$  für beide Schichtsysteme ähnlich sind. Im Detail zeigen sich jedoch ebenso wie beim Vergleich der Be- und Entladeäste der haftenden Schicht signifikante Unterschiede.

Zum einen ist die Bildungsenthalpie  $\Delta H^B$  der haftenden, bereits durch Versetzungsbildung relaxierten Schicht  $-0.5 \text{ kJ/mol}_H$  kleiner als der Wert der freien Schicht – zur Bildung der Hydridphase ist in der haftenden Schicht demnach entsprechend mehr Energie aufzuwenden. Bei der Entladung werden bei der Rückbildung des Hydrids in der haftenden Schicht hingegen etwa  $2.7 \text{ kJ/mol}_H$  mehr Energie verbraucht. Dies kann auf die in haftenden Schichten bei der Entladung auftretenden Zugspannungen zurückgeführt werden, die die Hydridphase stabilisieren (Kap. 5.1.4.5).

Die Enthalpieunterschiede gehen mit Unterschieden der Bildungsentropie  $\Delta S^B$  einher. Diese setzt sich neben Phononen- und elektronischen Beiträgen<sup>78</sup> (nicht-konfigurable Entropie  $\Delta S^{nk}$ ) aus der Konfigurationsentropie des PdH-Systems und der (verschwindenden) Entropie des  $\text{H}_2$ -Gases zusammen [Ede<sup>99</sup>, Kuj<sup>83</sup>],

$$\Delta S^B = -R \ln \left( \frac{c_H}{r - c_H} \right) + \Delta S^{nk} - \Delta S_{\text{H}_2} / 2, \quad (5.14)$$

<sup>77</sup> Die Entlade-Isotherme ist symmetrisch zur Belade-Isotherme und insgesamt zu kleineren Drücken verschoben. Details werden in Kap. 5.1.4.5 (Hysterese) untersucht.

<sup>78</sup> Die einzelnen Beiträge werden für das massive System in [Kuj<sup>83</sup>] diskutiert.

mit  $\Delta S_{H_2}/2 = \left[ \frac{7}{2} R + R \ln \left( \frac{p_0(T)}{p_0(T_0)} \right) \right] / 2 = 68 \text{ J/K mol}_H |_{300 \text{ K}}$ .

Es liegt damit nahe [Fuk<sup>93</sup>], unterschiedliche Werte für  $\Delta S^B$  auf unterschiedliche maximale H-Löslichkeiten  $r$  von Palladium zurückzuführen, die die Konfigurationsentropie verändern<sup>79</sup>.

Während Olsson et al. [Ols<sup>02</sup>] diese Idee für epitaktische NbH-Schichten erfolgreich nutzen, um gegenüber dem massiven System *stärker* negative Bildungsentropien auf reduzierte  $r$ -Werte zurückzuführen, zeigen die Ergebnisse in Abb. 5.36, daß  $\Delta S^B$  der PdH-Schichten *weniger* negativ als der Wert  $\Delta S^B = -46.3 \text{ J/K mol}_H$  [Zha<sup>99</sup>] des massiven Materials ist.

Im folgenden (Abb. 4.61 und 4.62) wird gezeigt, daß  $r$  der PdH-Schichten jedoch ebenfalls kleiner als der Wert des massiven Materials ist. Dies läßt sich so interpretieren, daß Unterschiede in den Bildungsentropien der dünnen PdH-Schichten nicht dominant aus dem Konfigurationsbeitrag resultieren können, sondern auf  $\Delta S^{nk}$  zurückgehen. Ursächlich kommen hier zum Beispiel die in Kap. 2.5.4 genannten zusätzlichen Schwingungszustände von H in Defekten in Betracht, die  $\Delta S^{nk}$  erhöhen.

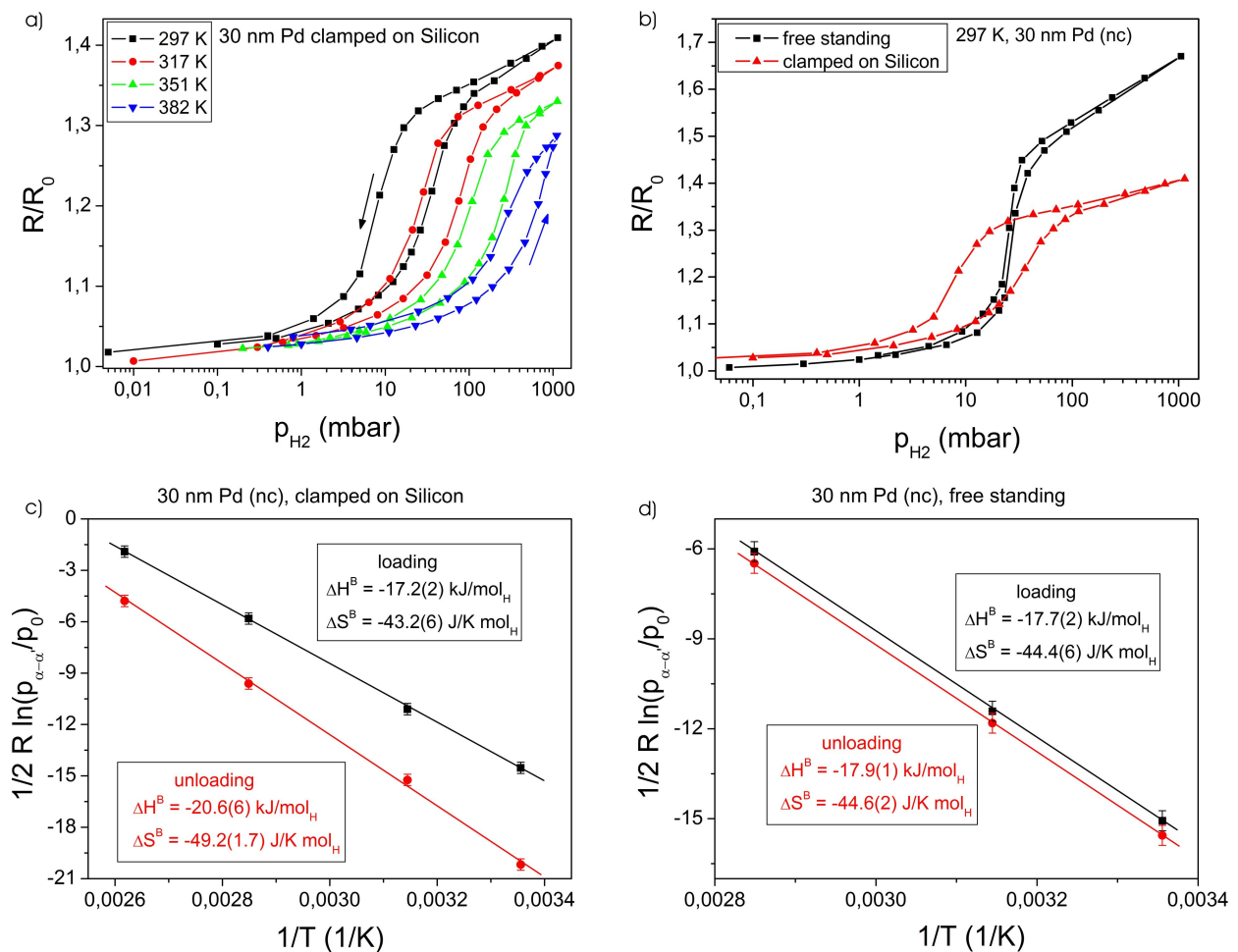


Abb. 5.36: Isothermen haftender (a) und freier (b) 30 nm dicker nanokristalliner PdH-Schichten. Die zugeordneten van't Hoff-Plots (c,d) zeigen, daß in der haftenden Schicht bei der Hydridbildung  $0.5 \text{ kJ/mol}_H$  weniger Energie freigesetzt werden als in der freien Schicht. Bei der Entladung wird bei der haftenden Schicht ebenfalls mehr Energie verbraucht (Zugspannungen stabilisieren das Hydrid), während der H-Zyklus in der freien Schicht insgesamt stärker reversibel ist.

<sup>79</sup> Alternativ wäre es denkbar, daß aus van't-Hoff-Plots bestimmte Werte für  $\Delta H^B$  und  $\Delta S^B$  bei dünnen Schichten künstlich durch einen T-abhängigen Spannungsabbau verändert werden. Dann würde man in den van't-Hoff-Plots jedoch keine konstante Geradensteigung erwarten, wie sie experimentell gefunden wird.

Dieser Erklärungsansatz eröffnet die Möglichkeit, die Reversibilität der H-Beladung von Defekten zu untersuchen. So weist die Beobachtung eines bei der Entladung der haftenden Schicht nach Abb. 5.36c gegenüber der Beladung um  $6 \text{ J/K mol}_H$  negativeren  $\Delta S^B$ -Wertes auf eine Entladung von Defekten hin, da  $\Delta S^B$  stärker negativ als im massiven Material ist.

Bezieht man jedoch die Ergebnisse des ersten Beladezyklus in die Betrachtung mit ein, so ergibt sich ein differenzierteres Bild. Wie Abb. 5.37 für eine  $50 \text{ nm}$  dicke multiorientierte, auf Saphir haftende Schicht belegt, sind dort bei der ersten Beladung die Enthalpie der Hydridbildung um etwa  $2.4 \text{ kJ/mol}_H$  und die Bildungsentropie um etwa  $4.3 \text{ J/K mol}_H$  gegenüber der zweiten Beladung erhöht (weniger negativ). Der erhöhte Enthalpiewert korreliert mit der Größenordnung der aus Abb. 5.34 und 5.35 bestimmten Destabilisierung der Hydridphase durch nicht relaxierte mechanische Spannungen.

Der erhöhte  $\Delta S^{nk}$ -Wert weist hingegen darauf hin, daß bei der ersten Beladung mehr Schwingungszustände in Defekten erzeugt werden als bei der zweiten Beladung. Es soll hier deshalb vorgeschlagen werden, bei der zweiten Beladung stärker negative  $\Delta S^{nk}$ -Werte als Hinweis darauf zu deuten, daß ein Teil der Defekte bei der ersten Beladung irreversibel mit H gefüllt wird.

Teilweise irreversible H-Besetzung von Defekten (Korngrenzen, Versetzungen) wurde von Kirchheim et al. [Kir<sup>81</sup>, Mue<sup>87</sup>] für defektreiches massives Palladium experimentell bestätigt.

Insgesamt wird deutlich, daß sich die an Dünnschichtsystemen bestimmten Enthalpien und Entropien der Hydridbildung in Abhängigkeit von den Randbedingungen des untersuchten Schicht-Substrat-Systems signifikant unterscheiden können. Dies ist insbesondere bei der thermodynamischen Charakterisierung potentieller H-Speichermaterialien von Bedeutung [Wag<sup>08b</sup>].

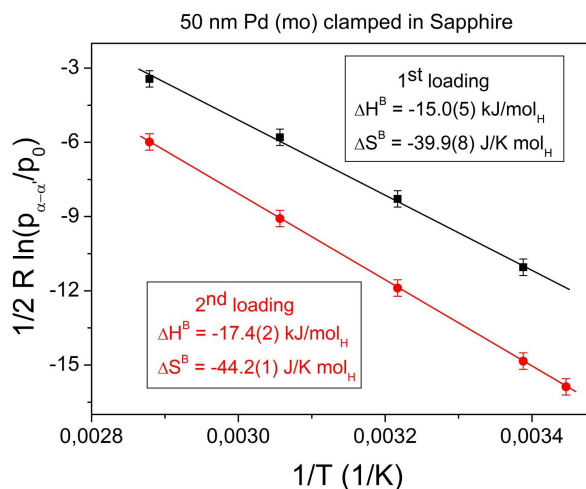


Abb. 5.37: Van't-Hoff-Plots der ersten und zweiten Beladezyklen  $50 \text{ nm}$  dicker multiorientierte PdH-Schichten auf Saphir. Bei der ersten Beladung ist die Hydridbildungsenthalpie um  $2.4 \text{ kJ/mol}_H$  weniger negativ, entsprechend einer considerable Destabilisierung der Hydridphase.

Die beim zweiten Zyklus stärker negative Bildungsentropie kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß Defekte bei der ersten Beladung zum Teil irreversibel mit H gefüllt werden, vgl. Text.

### 5.1.4.2.2 H-H-Wechselwirkung

In diesem Kapitel wird die den Phasenübergang in dünnen PdH-Schichten einleitende H-H-Wechselwirkungsenergie  $E_{WW}$  aus dem Verlauf der elektromotorischen Kraft  $U$  bestimmt. Es werden die Beiträge der Mikrostruktur und der mechanischen Spannungen der Schichten zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung gegenüber dem massiven System abgeschätzt. Unter der üblichen Vernachlässigung des Offsets  $\mu_{H_2}^0/2$  des chemischen Potentials in Gl. (3.4) folgt

$$U = U_0 + \mu_H/F \quad (5.15)$$

Mit der Darstellung von  $\mu_H$  in Gl. (5.12) läßt sich  $E_{WW}$  unter Einbeziehung des absoluten Spannungsbeitrags  $\Delta\mu_H(\sigma)$  quantitativ aus der gemessenen EMK  $U$  dünner PdH-Schichten bei elektrochemischer Beladung bestimmen.

Dabei ist zu beachten, daß Gl. (5.15) die gemessene Isotherme im Bereich des Phasenübergangs nicht direkt reproduziert, sondern diese gemäß der Maxwell-Konstruktion beschreibt. Diesen Zusammenhang illustriert Abb. 5.38 für an einer 100  $\mu\text{m}$  dicken Pd-Folie gemessene EMK-Werte. Zusätzlich wurde der EMK-Verlauf in Abb. 5.38 unter Berücksichtigung des nicht linearisierten Wechselwirkungsbeitrags gemäß Gl. (2.5) mit der Wechselwirkungsenergie  $E_{HH}$  angepaßt.

Man erkennt, daß der EMK-Verlauf zutreffend beschrieben wird, wenn man in Gl. (2.5) den Standardwert  $E_{HH} = -2.8 \text{ kJ/mol}_H$  [Wic<sup>78</sup>] ansetzt. Für Gl. (5.12) liefert die Kurvenanpassung  $E_{WW} = 36.8(5) \text{ kJ/mol}_H$ . Die Abweichungen der angepaßten Kurven von dem gemessenen EMK-Verlauf im Bereich hoher Konzentrationen beruhen dabei auf zwei Effekten. Zum einen divergieren Gl. (2.5) und Gl. (5.12) mathematisch oberhalb  $c_H = r$ , zum anderen ist der gemessene EMK-Verlauf dort durch unvollständige H-Aufnahme des Palladiums reduziert.

Die geringe Abweichung des gemessenen  $E_{WW}$  von  $-zE_{HH}$  mit  $z = 12$  läßt sich zudem darauf zurückführen, daß  $E_{HH}$  nur die elastische H-H-Wechselwirkung umfaßt, und daß die linearisierte Beschreibung der H-H-Wechselwirkung gemäß Gl. (5.12) lediglich eine Näherung darstellt. Schließlich wird vernachlässigt, daß die Wechselwirkungsenergie selbst von der H-Konzentration abhängen kann [Ols<sup>02</sup>].

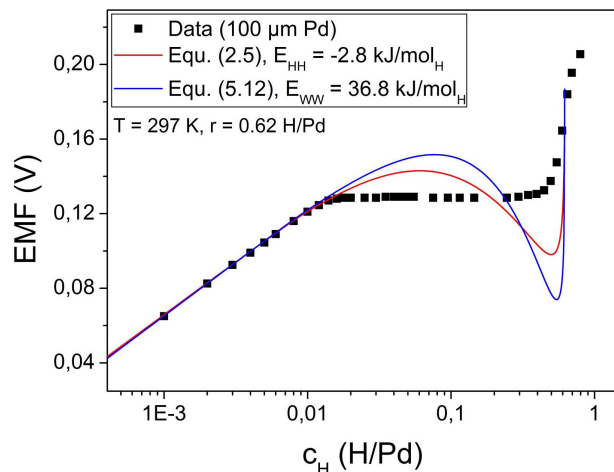


Abb. 5.38: Vergleich der durch Gl. (5.15) vorhergesagten  $U$ - $c$ -Isotherme mit EMK-Werten, die an 100  $\mu\text{m}$  Pd gemessen wurden.

Der Beitrag der H-H-Wechselwirkung wurde in Gl. (5.15) gemäß Gl. (2.5) bzw. Gl. (5.12) angesetzt.

Man erkennt, daß der EMK-Verlauf gemäß Gl. (2.5) mit dem Standardwert  $E_{HH} = -2.8 \text{ kJ/mol}_H$  [Wic<sup>78</sup>] zutreffend beschrieben wird.

Bezgl. der dünnen PdH-Schichten ist nun zu untersuchen, ob die H-H-Wechselwirkung durch die Mikrostruktur der Schichten beeinflusst wird, und ob sie von deren mechanischem Spannungszustand abhängt. In Abb. 5.35 wurde bereits gezeigt, daß der der EMK gemäß der Nernst-Gleichung Gl. (3.2), hier geschrieben als

$$p = p_0(T_0) \cdot \exp\left(\frac{2F}{RT}(U - U_0)\right) \quad , \quad (5.16)$$

äquivalente Umwandlungsdruck der Hydridbildung durch den Spannungszustand der Schichten modifiziert wird. Es stellt sich nun weiterhin die Frage, ob der Umwandlungsdruck der Schichten auch von der H-H-Wechselwirkung abhängt.

Bevor die Ergebnisse der EMK-Anpassung der dünnen Schichten vorgestellt werden, ist es mit Blick auf die Verteilung der Platzenergien in dünnen Pd-Schichten notwendig, zu untersuchen, wie stark die Vernachlässigung der Energie-Verteilung der H-Einlagerungsplätze in Gl. (5.12) die ermittelte H-H-Wechselwirkung modifiziert. Dazu wurden in Abb. 5.39 Ergebnisse der EMK-Messung von Mütschele et al. [Mue<sup>87</sup>] an massivem nanokristallinem Palladium mit Gl. (5.12) angepaßt.

Man erkennt, daß der gemessene EMK-Verlauf im Bereich niedriger Konzentrationen im Unterschied zur massiven Probe aus Abb. 5.38 signifikant hinter dem „idealen“ Verhalten zurückbleibt. Hierin

zeigt sich die gegenüber dem freien System erhöhte H-Löslichkeit nanokristallinen Palladiums durch H-Einlagerung in Defekten (Korngrenzen).

Mütschele et al. konnten den EMK-Verlauf durch Berücksichtigung der variablen Platzenergien bis knapp oberhalb der Randlöslichkeit hingegen exakt anpassen. Sie fanden dabei eine H-H-Wechselwirkungsenergie von  $30 \text{ kJ/mol}_H$ . Abweichend davon liefert Gl. (5.12)  $E_{WW} = 26.7(5) \text{ kJ/mol}_H$ ; die H-H-Wechselwirkung wird damit um etwa 11 % unterschätzt.

Mit Blick auf die dünnen Schichten bedeutet dies, daß die H-H-Wechselwirkung um so stärker unterschätzt wird, desto nanokristalliner die Schichten sind; die Größenordnung der Unterschätzung ist mit 10 % anzusetzen.

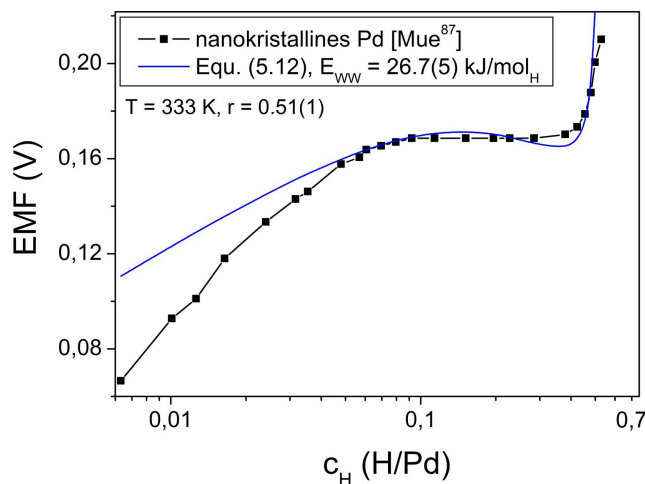


Abb. 5.39: Anpassung einer EMK-Messung an nanokristallinem Pd aus Ref. [Mue<sup>87</sup>, Abb. 4.3]. Die Messung wurde bei 333 K gegenüber einer Kalomel-Elektrode durchgeführt, so daß die EMK-Werte gegenüber den in dieser Arbeit gemessenen Werten verschoben sind.

Gl. (5.12) liefert  $E_{WW} = 26.7(5) \text{ kJ/mol}_H$ , während Mütschele et al. unter Berücksichtigung der Verteilung der Platzenergien  $30 \text{ kJ/mol}_H$  fanden.

Abb. 5.40a-c) zeigt exemplarisch die Anpassung der EMK 80 nm dicker PdH-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur, deren Spannungs- und EMK-Verläufe bereits in Abb. 5.7 vorgestellt wurden. Dargestellt ist jeweils die erste H-Beladung; die EMK-Anpassung erfolgte mittels Gl. (5.12). Zudem ist in Abb. 5.40d) die EMK-Anpassung für eine 300 nm dicke nanokristalline Pd-Schicht gezeigt, die durch Buckling vom Substrat abgelöst war. Aus der Substrathaftung resultierende Spannungen waren damit weitgehend relaxiert, und angesichts der großen Schichtdicke kann ebenfalls angenommen werden, daß an den Phasengrenzen auftretende mechanische Spannungen durch Versetzungsbildung abgebaut wurden. Die Schicht kann damit insgesamt als spannungsfrei angesehen werden.

Man erkennt wie bei der nanokristallinen massiven Probe in Abb. 5.39 im Bereich niedriger Konzentrationen reduzierte EMK-Werte. Je weniger Defekte eine Schicht aufweist, desto mehr nähert sich die EMK im Bereich der  $\alpha$ -Phase dem idealen Verlauf an.

Im Zweiphasengebiet sind die EMK-Plateaus der haftenden Schichten mit  $U = 0.147 \text{ V} - 0.149 \text{ V}$  gegenüber der massiven Probe in Abb. 5.38 ( $U = 0.129 \text{ V}$ ) hingegen zu deutlich höheren EMK-Werten verschoben. Bei der abgelösten Schicht zeigt sich eine Absenkung der Plateau-EMK auf  $U = 0.139 \text{ V}$ , wie es sinngemäß nach Abb. 5.35 zu erwarten ist. Die maximalen H-Löslichkeiten wurden zu  $r = 0.51(1) - 0.58(1) \text{ H/Pd}$  bestimmt; diese sind im Einklang mit der Erörterung der Bildungsenthalpie  $\Delta S^B$  im Kontext von Abb. 5.36 kleiner als der Wert  $r = 0.62(1) \text{ H/Pd}$  des massiven Materials aus Abb. 5.38.

Für die haftenden, 80 nm dicken Schichten ist ersichtlich, daß die Maxwell-Konstruktion nach Gl. (5.12) umso dichter an der gemessenen EMK liegt, je stärker der EMK-Verlauf im Zweiphasengebiet gekrümmt ist. Bei der spannungsfreien 300 nm dicken Schicht weist die EMK im Zweiphasengebiet ein flaches Plateau auf, bei dem die Maxwell-Isotherme ebenfalls nur gering um den gemessenen

EMK-Verlauf pendelt. Die ermittelten H-H-Wechselwirkungsparameter  $E_{WW}$  der Schichten erweisen sich wie bei der nanokristallinen massiven Probe stets als kleiner als der Standardwert, und es zeigt sich, daß  $E_{WW}$  mit zunehmender Nanokristallinität der Schichten abnimmt.

Dies läßt sich für die nanokristallinen Schichten damit interpretieren, daß sie mit zunehmendem Korngrenzanteil eine offenere Struktur besitzen, in der die elastische Wechselwirkung der Dilatationsfelder gelöster H-Atome geringer wird. Die multi-orientierten Schichten mit einem hohen Anteil an Zwillingskorngrenzen, die kein zusätzliches offenes Volumen liefern, liegen hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen den epitaktischen und den nanokristallinen Schichten.

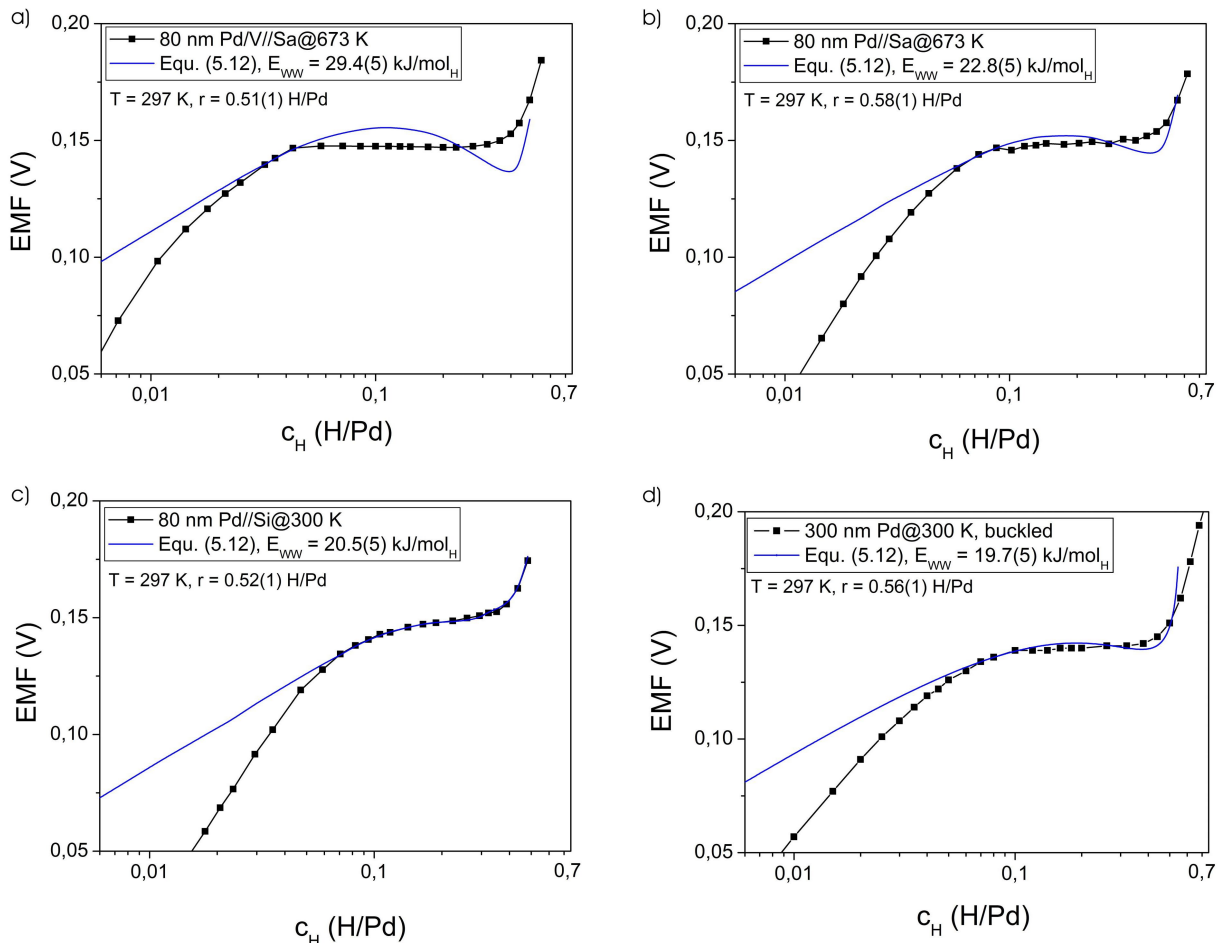


Abb. 5.40: Anpassung des EMK-Verlaufs 80 nm dicker PdH-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur (a-c) durch Gl. (5.12). Die ermittelten Wechselwirkungsenergien  $E_{WW}$  nehmen mit zunehmender Nanokristallinität der Schichten ab. In Teilbild (d) wird gezeigt, daß die EMK einer enthafteten, 300 nm dicken nanokristallinen Schicht im Zweiphasengebiet entgegen der 80 nm dicken Schicht ein flaches Plateau aufweist. Das zugeordnete  $E_{WW}$  ist hingegen im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Interpretation im Text.

Aus dem Vergleich der EMK-Verläufe der nanokristallinen Schichten in Abb. 5.40c) und d) und der im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmenden Werte für  $E_{WW}$  dieser Schichten läßt sich zudem schlußfolgern, daß die *Krümmung* des EMK-Verlaufs im Zweiphasengebiet vor allem durch den Beitrag der mechanischen Spannungen  $\sigma$  zum chemischen Potential des Wasserstoffs bestimmt wird.

Schließlich ist festzustellen, daß die gemessenen Plateau-Werte der EMK für alle untersuchten Schichten auch dann größer als der Wert des massiven Materials blieben, wenn die Schichten vom Substrat abgelöst waren. Die minimalen gemessenen Plateauwerte betragen etwa  $U = 0.136$  V.

Dies belegt, daß die *absolute* Lage des EMK-Plateaus auch durch die gegenüber dem massiven System verringerte H-H-Wechselwirkung  $E_{WW}$  beeinflusst wird; infolge der geringeren attraktiven Wechselwirkung ist die Triebkraft des Phasenübergangs reduziert, so daß dieser erst bei höherem chemischem Potential einsetzt. Der  $U = 0.136 V$  gemäß Gl. (5.16) mit dem aus Abb. 5.38 bestimmten  $U_0 = 0.181 V$  zugeordnete Umwandlungsdruck von  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 30.1 \text{ mbar}$  bestätigt in seiner Größenordnung die Ergebnisse der Gasbeladung aus Abb. 5.35.

In Tab. 5.8 ist  $E_{WW}$  für die unterschiedlichen Pd-Mikrostrukturen als Funktion der Schichtdicke tabelliert. Da für die Bestimmung der H-H-Wechselwirkung die Gleichgewichts-EMK gemessen werden muß und damit eine schrittweise Beladung erforderlich ist, ist bei den dünnsten untersuchten Schichten ( $10 \text{ nm}$ ) aufgrund kontinuierlicher H-Verluste ein erhöhter Meßfehler zu erwarten. Für  $10 \text{ nm Pd//Sa}$  war keine definierte schrittweise Beladung möglich, während für  $10 \text{ nm Pd//Si}$  eine unabhängige EMK-Messung mit einer kontinuierlichen Spannungsmessung korreliert wurde<sup>80</sup>.

Man beachte, daß in der zweiten und der dritten Spalte von Tab. 5.8 die  $E_{WW}$ -Werte für die erste und die zweite Beladung wie oben nach Gl. (5.12) bestimmt wurden. Zum Vergleich werden in der vierten Spalte für die erste Beladung scheinbare  $E_{WW}$ -Werte angegeben, die unter Vernachlässigung des Beitrags der mechanischen Spannungen resultieren.

Berücksichtigt man zunächst nur die nach Gl. (5.12) bestimmten  $E_{WW}$ -Werte, so ersieht man aus Tab. 5.8 und der graphischen Darstellung der Meßwerte in Abb. 5.42a) drei Trends:  $E_{WW}$  nimmt mit zunehmender Nanokristallinität der Schichten ab. Zudem wird  $E_{WW}$  mit abnehmender Schichtdicke tendenziell kleiner, durchläuft für die  $80 \text{ nm}$  dicken Schichten auf V//Sa und Si jedoch lokale Maxima. Schließlich ist aus Tab. 5.8 ersichtlich, daß  $E_{WW}$  bei der zweiten Beladung tendenziell kleiner als bei der ersten Beladung ist.

Die lokalen Maxima von  $E_{WW}$  bei  $80 \text{ nm}$  Schichtdicke korrelieren mit den für die jeweilige Mikrostruktur größten gemessenen Spannungsinkrementen  $d\sigma/dc_H$  (Tab. 5.3) und damit mit der jeweils höchsten kristallinen Qualität. Die Ursache für die Abnahme von  $E_{WW}$  mit der Zyklenzahl kann in der Abnahme der Schichtqualität durch plastische Deformation bei der ersten Beladung gesehen werden.

Berücksichtigt man zusätzlich die unter Vernachlässigung der mechanischen Spannungen ermittelten scheinbaren  $E_{WW}$ -Werte, so kann der Einfluß der mechanischen Spannungen auf die H-H-Wechselwirkung selbst abgeschätzt werden (fünfte Spalte in Tab. 5.8).

Man erkennt, daß die scheinbaren  $E_{WW}$ -Werte stets signifikant kleiner als die nach Gl. (5.12) bestimmten Werte sind. Dies ist in Übereinstimmung mit Gl. (5.9) darauf zurückzuführen, daß die mechanischen Spannungen  $-1.124 \text{ kJ/mol}_H/\text{GPa}$  zum chemischen Potential des Wasserstoffs beitragen und eine Neigung des EMK-Plateaus im Zweiphasengebiet unter Vernachlässigung der mechanischen Spannungen damit zu einer scheinbar verringerten H-H-Wechselwirkung führt.

Interpretiert man wie in Abb. 5.41 die Differenz der scheinbaren und der nach Gl. (5.12) bestimmten  $E_{WW}$ -Werte als Beitrag der mechanischen Spannungen  $\Delta E_{WW}^\sigma$  zur H-H-Wechselwirkung, so folgt aus Tab. 5.8, daß die H-H-Wechselwirkung je nach der Mikrostruktur der PdH-Schichten durch die Mikrostruktur selbst um  $5\text{-}8 \text{ kJ/mol}_H$  und durch nicht relaxierte Biaxialspannungen um weitere  $2\text{-}5$

---

<sup>80</sup> Es wurde darauf verzichtet,  $E_{WW}$  aus den Gasbeladungsmessungen zu bestimmen, da die den jeweiligen  $H_2$ -Drücken zugeordnete H-Konzentration der dünnen Schichten aufgrund der bei Gas- und elektrochemischer Beladung unterschiedlichen Änderungen der Mikrostruktur nicht hinreichend genug bekannt ist.



$\text{kJ/mol}_H$  gegenüber den jeweiligen Werten des massiven und des nanokristallinen massiven Systems abgesenkt wird. Der Spannungsbeitrag  $\Delta E_{WW}^\sigma$  zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung wird mit abnehmender Schichtdicke nach Abb. 5.42 b) tendenziell größer und steigt beim Übergang zu 10 nm dicken Schichten signifikant an.

Dieses Ergebnis korreliert mit der abnehmenden Tendenz zur Relaxation von Kohärenzspannungen in den Schichten. Wie in Kap. 5.1.3.3.3 für Palladium auf Saphir gezeigt, verbleiben die Phasengrenzen in dünnen PdH-Schichten unterhalb einer kritischen Schichtdicke von 22 – 34 nm kohärent; dieser Schichtdickenbereich kann damit als Schwellenbereich angesehen werden, unterhalb dessen die elastischen Beiträge zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung sprunghaft ansteigen.

Die Ergebnisse zur Änderung der H-H-Wechselwirkung in dünnen PdH-Schichten stehen im Einklang mit den in Kap. 2.1.2 genannten kontinuumsmechanischen Argumenten von Eshelby [Esh<sup>56</sup>] und Alefeld [Ale<sup>72</sup>]. Diese sagen vorher, daß die H-H-Wechselwirkung durch den Spannungszustand eines Metall-Wasserstoff-Systems modifiziert wird und in einem allseitig eingespannten Festkörper eine repulsive H-H-Wechselwirkung resultiert. Dünne PdH-Schichten können in-plane in guter Näherung als eingespannte Festkörper betrachtet werden, deren Volumendehnung unter H-Beladung aufgrund des Poisson-Effektes kleiner als beim freien System ist. Sie stellen damit einen abgeschwächten Fall der von Alefeld [Ale<sup>72</sup>] diskutierten eingespannten Festkörper dar.

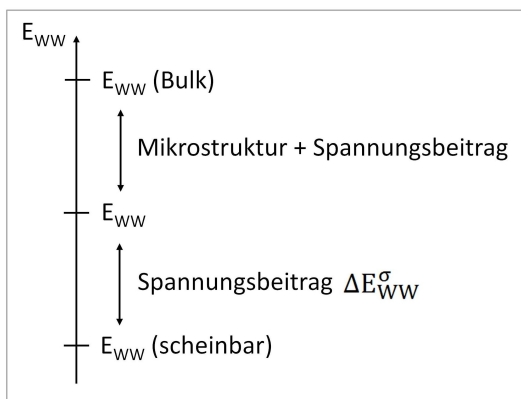


Abb. 5.41: Schema zur Abschätzung des Mikrostruktur- und des Spannungsbeitrags  $\Delta E_{WW}^\sigma$  zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung in dünnen Schichten.

„ $E_{WW}$  (scheinbar)“ ergibt sich, wenn man den EMK-Verlauf der dünnen Schichten unter Vernachlässigung der mechanischen Spannungen anpaßt.

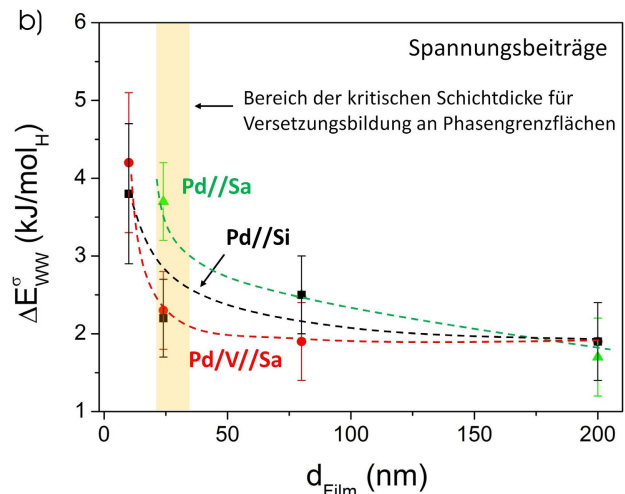
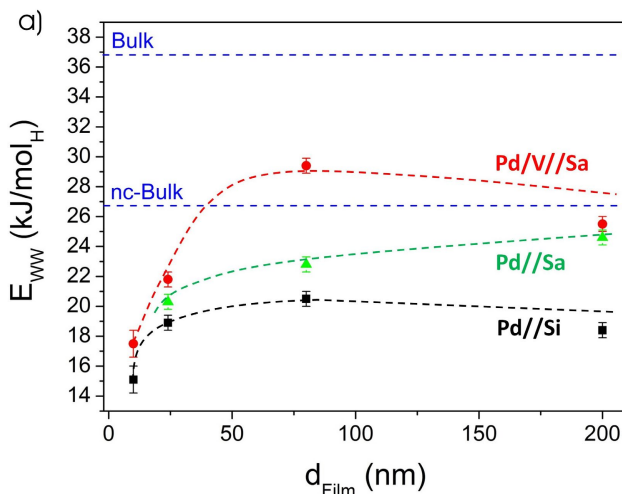


Abb. 5.42: H-H-Wechselwirkung. a) Absolute  $E_{WW}$ -Werte dünner PdH-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur und Dicke im Vergleich mit Werten der massiven Systeme. Die lokalen Maxima bei 80 nm Schichtdicke bei Pd/V//Sa und Pd//Si korrelieren mit den jeweils größten gemessenen H-induzierten Spannungszinkrementen  $d\sigma/dc_H$ .

b) Beitrag der mechanischen Spannungen  $\Delta E_{WW}^\sigma$  zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung in dünnen PdH-Schichten, vgl. Tab. 5.8. Der Anstieg des Spannungsbeitrags bei kleinen Schichtdicken korreliert mit der kritischen Schichtdicke, unterhalb derer an Phasengrenzflächen in dünnen PdH-Schichten mechanische Spannungen nicht abgebaut werden.

Ergebnisse – H-Beladung

	1. Beladung	2./3. Beladung	1. Beladung (Ohne Spannungen)	Spannungsbeitrag
Dicke	$E_{WW}$ (kJ/mol <sub>H</sub> )	$E_{WW}$ (kJ/mol <sub>H</sub> )	$E_{WW}$ (scheinbar) (kJ/mol <sub>H</sub> )	$\Delta E_{WW}^\sigma$ (kJ/mol <sub>H</sub> )
<u>Palladium auf 1 nm V/Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>				
10 nm	17.5(9)	--	13.3(9)	4.2(9)
24 nm	21.8(5)	22.6(5)	19.5(5)	2.3(5)
80 nm	29.4(5)	23.4(5)	27.5(5)	1.9(5)
200 nm	25.5(5)	22.0(5)	23.6(5)	1.9(5)
<u>Palladium auf Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K</u>				
24 nm	20.3(5)	20.6(5)	16.6(5)	3.7(5)
80 nm	22.8(5)	20.3(5)	20.3(5)	2.5(5)
200 nm	24.6(5)	21.5(5)	22.9(5)	1.7(5)
<u>Palladium auf Silizium (100), T<sub>Dep</sub> = 300 K</u>				
10 nm	15.1(9)	--	11.3(9)	3.8(9)
24 nm	18.9(5)	20.2(5)	16.7(5)	2.2(5)
80 nm	20.5(5)	20.3(5)	18.0(5)	2.5(5)
200 nm	18.4(5)	--	16.5(5)	1.9(5)
<u>Nanokristallines Palladium, spannungsfrei</u>				
30 nm (EMK aus [Kür <sup>14</sup> ])	19.5(5)	--	--	~ 0
300 nm	19.7(5) – 20.5(5)	--	--	~ 0
nc-Bulk [Mue <sup>87</sup> ]	26.7(5) [30.0]	--	--	~ 0

Tab. 5.8: H-H-Wechselwirkungsparameter  $E_{WW}$  für unterschiedliche Pd-Mikrostrukturen.  $E_{WW}$  repräsentiert gemäß Gl. (5.12) die elastische und die elektronische Wechselwirkung der im Pd gelösten H-Atome. Zweite Spalte: 1. Beladung mit Berücksichtigung des Spannungszustandes, dritte Spalte: 2./3. Beladung mit Berücksichtigung des Spannungszustandes, vierte Spalte: scheinbare  $E_{WW}$ -Werte unter Vernachlässigung des Spannungszustandes. Fünfte Spalte: Spannungsbeitrag zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung. Der Bulk-Wert für  $E_{WW}$  folgt aus Abb. 5.38 ungefähr zu 36.8 kJ/mol<sub>H</sub>, während er für nanokristallines Bulk-Material nach [Mue<sup>87</sup>] 30 kJ/mol<sub>H</sub> beträgt. Man beachte, daß Gl. (5.12)  $E_{WW}$  in Abhängigkeit von der kristallinen Qualität der Schichten in der Größenordnung um 10 % unterschätzt.

### 5.1.4.3 Stabilisierung überkritischer Phasen durch mechanische Spannungen

In diesem Kapitel werden ergänzend zu Kap. 5.1.3.3.1, in dem die mikrostrukturellen Änderungen dünner Pd-Schichten bei H-Beladung beschrieben wurden, über die reinen Mikrostruktureffekte hinausgehende thermodynamische Implikationen untersucht, die sich insbesondere bei der in-situ Beladung epitaktischer Pd-Schichten auf V/Saphir zeigten.

In Abb. 5.14 wurde für eine elektrochemisch beladene 300 nm dicke Pd/V//Sa-Schicht im Bereich hoher H-Konzentration die Aufspaltung des Hydridpeaks in einen Doppelpeak bei gleichzeitiger Rückverschiebung des  $\alpha$ -Peaks beobachtet. Dieses Phänomen wird in Abb. 5.43 noch einmal aufgegriffen (rote Kurve). Bei weiterer Beladung verbleibt schließlich nur ein Hydridpeak, und dieser spaltet bei anschließender Entladung der Schicht wieder auf (blaue Kurve).

Hinsichtlich der mikrostrukturellen Änderung der Schicht ergeben sich aus der gleichzeitigen Rückbewegung des  $\alpha$ -Peaks bei der Aufspaltung des  $\alpha'$ -Peaks zwei Interpretationsmöglichkeiten bezgl. des Einbaus von Misfit-Versetzungen (siehe unten). Beide Möglichkeiten implizieren, daß die Aufspaltung des Hydridpeaks die Koexistenz überkritischer, durch mechanische Spannungen stabilisierter Hydridbereiche und relaxierter Hydridbereiche anzeigt.

Die beiden Hydridbereiche sind räumlich getrennt; thermodynamisch bilden sie eine Phase mit aufgrund unterschiedlicher Kohärenzbedingungen unterschiedlichen Gitterparametern.

Mit Blick auf die in Kap. 2.4.2 erläuterten Vorhersagen von Schwarz und Khachaturyan [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] zur Thermodynamik kohärenter Systeme ist es zudem denkbar, daß die Hydridbereiche auch unterschiedliche H-Konzentrationen aufweisen. Mittels XRD läßt sich diese Frage jedoch nicht sicher beantworten.

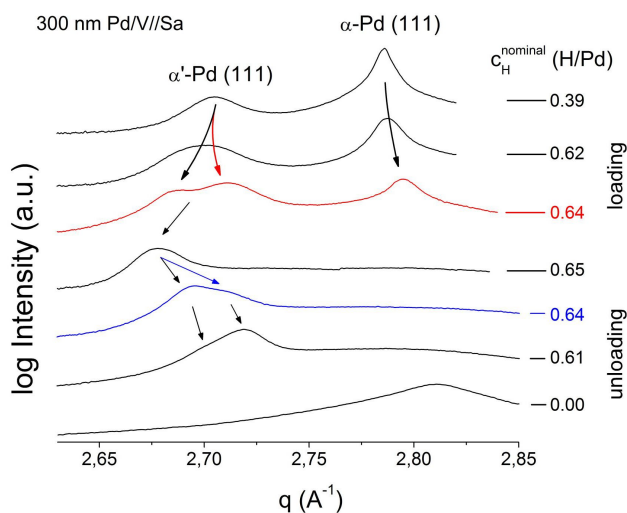


Abb. 5.43: XRD-Spektren von 300 nm Pd/V//Sa (673 K) bei in-situ elektrochemischer Beladung. Der Hydridpeak spaltet bei hoher H-Konzentration in einen Doppelpeak auf, und gleichzeitig wandert der  $\alpha$ -Peak nach rechts. Der rechte Hydrid-Subpeak repräsentiert überkritisches, kohärent durch die relaxierte  $\alpha$ -Phase gedehntes Hydrid, vgl. Text. Bei der Entladung nach vollständigem Phasenübergang spaltet der Hydridpeak in analoger Weise wieder auf.

Die Konzentrationsangaben sind anhand des Schichtwiderstandes ermittelte Richtwerte.

Hinsichtlich der Struktur der Hydridphasen kann zum einen (**Variante 1**) angenommen werden, daß bei hoher H-Konzentration in der Schicht sowohl die verbleibende  $\alpha$ -Phase als auch ein Teil der Hydridphase gegenüber dem Substrat relaxieren. Der rechte Subpeak des Hydridpeaks würde dann den relaxierten Hydridanteil repräsentieren, während der linke Subpeak überkritisches, stärker verspanntes Hydrid mit kohärenter Grenzfläche zum Substrat und deshalb größerem out-of-plane Gitterparameter anzeigen würde.

Alternativ (**Variante 2**) besteht die Möglichkeit, daß infolge der Relaxation der  $\alpha$ -Phase gegenüber dem Substrat ein Teil der Hydridphase mit kohärenten Phasengrenzflächen zur  $\alpha$ -Phase unter Zugspannungen gesetzt wird, während ein anderer Teil der Hydridphase bereits gegenüber der  $\alpha$ -Phase relaxiert ist. In diesem Fall würde der rechte Subpeak überkritisches Hydrid repräsentieren.

Die beiden Varianten 1 und 2 sind in Abb. 5.44 skizziert.

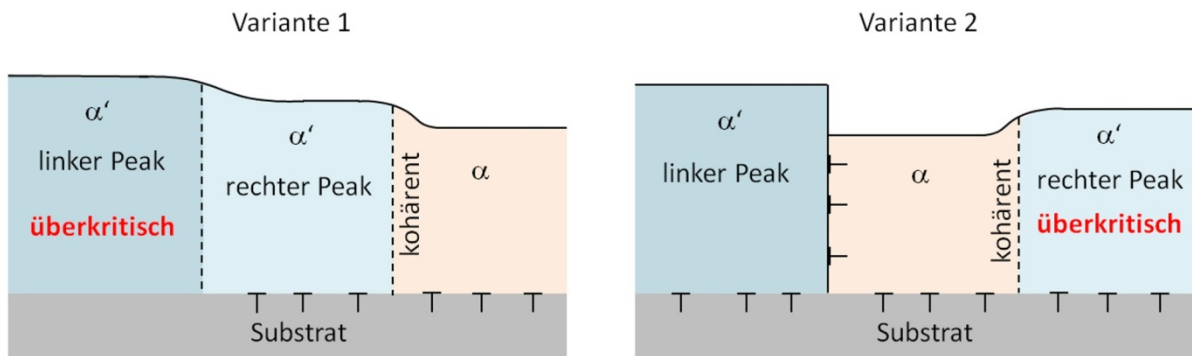


Abb. 5.44: Mögliche mikrostrukturelle Konfigurationen der Phasengrenzen und der Schicht-Substrat-Grenzfläche in einer dünnen PdH-Schicht, die zur Aufspaltung des Hydridpeaks und der Rechtsverschiebung des  $\alpha$ -Peaks in Abb. 5.43 führen. Die Varianten unterscheiden sich darin, welcher Hydridpeak (links oder rechts) im Röntgenspektrum die durch nicht relaxierte mechanische Spannungen überkritische Hydridphase repräsentiert. Erläuterungen im Text.

Betrachtet man die Röntgendiffraktogramme bei vollständiger Beladung und anschließender Entladung der Schicht in Abb. 5.43 und die absoluten Lagen der out-of-plane Gitterparameter in Abb. 5.15, so erweist sich die zweite Alternative als die wahrscheinlichere. Die überkritische Hydridphase besitzt gegenüber der Gleichgewichtsposition des massiven Materials nämlich einen um bis zu  $-1\%$  gestauchten out-of-plane Gitterparameter. Bei der vollständigen Umwandlung der Schicht in die Hydridphase verbleibt schließlich nur der linke, stabile Hydridpeak, während bei der Entladung mit der Neubildung der  $\alpha$ -Phase an der rechten Flanke des Hydridpeaks wieder der Subpeak einer überkritischen, kohärent um die  $\alpha$ -Ausscheidungen unter in-plane Zugspannungen gesetzten Hydridphase erscheint.

Dieses Resultat wird auch durch den Vergleich mit den Ergebnissen der Gasbeladung einer analogen,  $260\text{ nm}$  dicken Pd-Schicht auf V/Saphir belegt, die in Abb. 5.45 gezeigt werden.

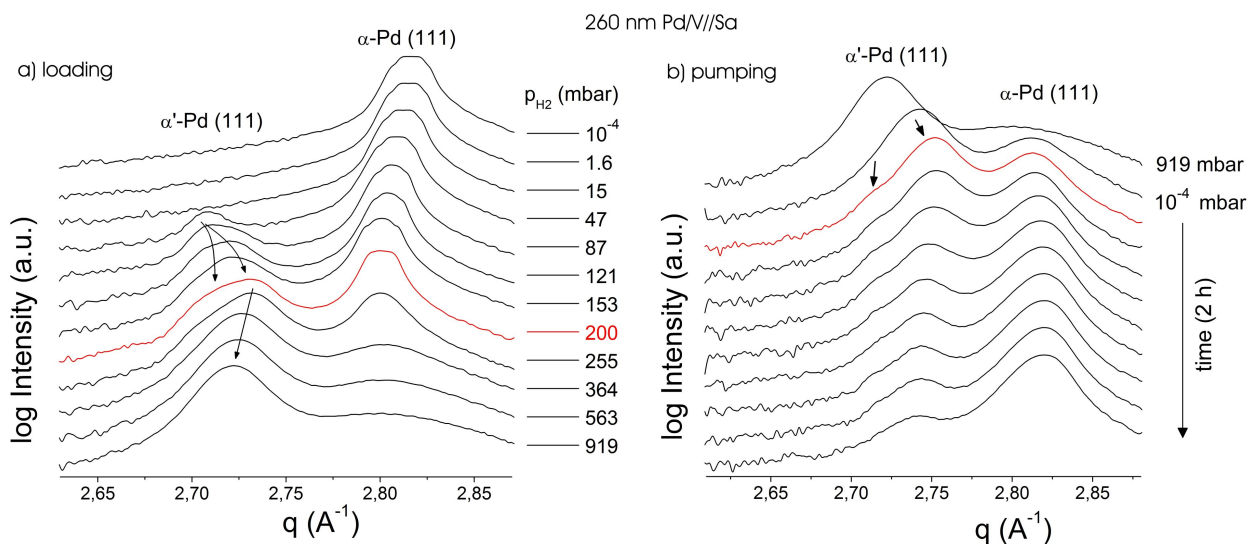


Abb. 5.45: XRD-Spektren von  $260\text{ nm}$  Pd/V//Sa ( $673\text{ K}$ ) bei in-situ Gasbeladung (a) und anschließender Entladung (b). Wie bei der elektrochemisch beladenen Schicht in Abb. 5.28 spaltet der Hydridpeak bei Be- und Entladung auf und zeigt die Koexistenz relaxierten und durch die  $\alpha$ -Phase kohärent in-plane gedehnten, überkritischen Hydrids an. Mit voranschreitender Entladung wandert der Hydridpeak infolge der Relaxation der Phasengrenzfläche insgesamt nach links.

Das bei der Beladung der Schicht (Abb. 5.45a) bei 47 *mbar*  $H_2$ -Druck im Röntgenspektrum auftauchende Hydrid wird bei weiterer Beladung interessanter Weise zunächst in-plane gedehnt, denn der Hydridpeak wandert entgegen der üblichen Verschiebung nach rechts.

Ursächlich hierfür können wieder kohärente Phasengrenzen und die Relaxation der  $\alpha$ -Phase gegenüber dem Substrat angenommen werden. Bei 200 *mbar* spaltet der Hydridpeak durch die Relaxation eines Teils des Hydrids gegenüber der  $\alpha$ -Phase auf (rote Kurve, linker Subpeak), und bei vollständiger Beladung verbleibt wieder nur ein Hydridpeak. Bei der Entladung (Abb. 5.45b), die aufgrund langsamer Kinetik in einem Schritt durch Abpumpen der Beladekammer durchgeführt wurde, wandert der Hydridpeak zunächst durch kohärente Dehnung an neugebildeten Ausscheidungen der  $\alpha$ -Phase weit nach rechts. Schließlich relaxiert ein Teil der Hydridphase gegenüber der  $\alpha$ -Phase und bildet an der linken Flanke des Hydridpeaks einen zweiten Subpeak (rote Kurve). Bei der weiteren Entladung wandert der gesamte Hydridpeak entgegen den üblichen Ergebnissen durch Relaxation gegenüber der  $\alpha$ -Phase nach links, entsprechend größer werdendem out-of-plane Gitterparameter.

Dornheim [Dor<sup>02</sup>] hat in seiner Arbeit auf die Möglichkeit der Stabilisierung metastabiler Phasen durch mechanische Spannungen im Niob-Wasserstoff-System hingewiesen. Dort kann Metastabilität aus den unterschiedlichen Kristallstrukturen der Niobhydride gegenüber reinem Niob erwachsen. Da die Kristallstrukturen von Palladium und Palladiumhydrid gleich sind, existieren hier hingegen keine strukturell metastabilen Phasen. Überkritikalität erwächst in PdH vielmehr aus partieller Kohärenz an Phasengrenzflächen.

#### 5.1.4.4 Phasengrenzen

In diesem Kapitel werden die Phasengrenzen der dünnen PdH-Schichten als zentrale Systemparameter der Hydridbildung untersucht. Die Phasengrenzen werden hier aus dem Verlauf der elektromotorischen Kraft (EMK) der Schichten bestimmt, da die EMK empfindlicher auf das Einsetzen eines Phasenübergangs in den dünnen Schichten reagiert als der elektrische Widerstand, die mechanischen Spannungen oder XRD, vgl. Kap. 5.1.1 und 5.1.2.

Abb. 5.46 zeigt am Beispiel von 200 *nm* Pd auf Saphir einen typischen EMK-Zyklus bei der elektrochemischen H-Beladung und der anschließenden Entladung der Schicht bei 300 *K*. Die EMK-Kurve der Beladung zeigt den bekannten, charakteristischen Verlauf mit steilem Anstieg in der  $\alpha$ -Phase, einem Plateau im Zweiphasengebiet und einem erneuten starken Anstieg, wenn die Hydridbildung abgeschlossen ist. Die EMK-Kurve der Entladung zeigt einen äquivalenten, insgesamt jedoch zu kleineren EMK-Werten verschobenen Verlauf (Hysterese, siehe Kap. 5.1.4.5). Die Randlöslichkeiten  $c_{\alpha}^{max}$  der  $\alpha$ -Phase und die minimalen Konzentrationen  $c_{\alpha'}^{min}$  der Hydridphase bei Be- und Entladung wurden jeweils aus den Schnittpunkten der Tangenten der charakteristischen Bereiche der EMK-Kurven ermittelt. Aufgrund der in Kap. 5.1.1.2 beschriebenen kontinuierlichen H-Verluste der Pd-Schichten bei elektrochemischer Beladung sind insbesondere die Konzentrationswerte bei der Entladung stark fehlerbehaftet. Dies wird in Abb. 5.46 durch ausgewählte Fehlerbalken illustriert.

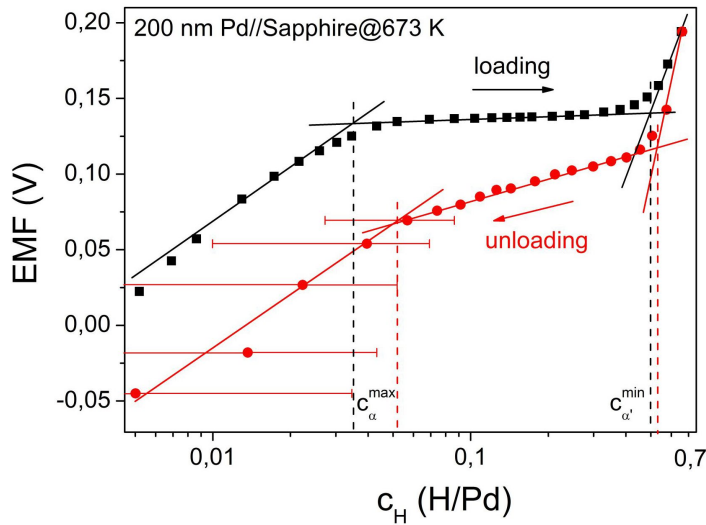


Abb. 5.46: EMK-Verlauf bei der zyklischen elektrochemischen Be- und Entladung von 200 nm Pd//Sa bei 300 K.

Die jeweiligen Phasengrenzen wurden durch Tangentenbildung an den charakteristischen Bereichen der EMK-Kurven bestimmt.

Man beachte die großen Fehlerintervalle der H-Konzentrationswerte bei der Entladung.

Die Konzentrationswerte bei der Entladung lassen sich näherungsweise korrigieren, wenn man den jeweiligen EMK-Verlauf berücksichtigt. Dies zeigt Abb. 5.47 am Extrembeispiel einer kontinuierlich entladenen 10 nm dicken epitaktischen Pd-Schicht auf Nb//Saphir.

Man erkennt, daß die EMK bei einer nominalen Konzentration von  $c_H \sim 0.15$  H/Pd stark absinkt – dies kann so interpretiert werden, daß die Schicht bei dieser nominalen Konzentration bereits näherungsweise entladen ist. Die Entladung wurde am Ende des steilen EMK-Abfalls gestoppt, und die zugeordneten H-Konzentrationen wurden um diesen Konzentrationseffekt korrigiert.

Da die Konzentrationskorrektur aus der EMK nur näherungsweise möglich ist, ist die für den Entladeast in Abb. 5.52 bestimmte Randlöslichkeit  $c_{\alpha}^{max}$  der  $\alpha$ -Phase nicht signifikant; die Randlöslichkeiten  $c_{\alpha}^{max}$  bei der Entladung werden bei der weiteren Untersuchung der Phasengrenzen der dünnen PdH-Schichten deshalb nicht berücksichtigt.

Die für die Entladung ermittelten Werte der minimalen Hydridkonzentrationen  $c_{\alpha'}^{min}$  können hingegen als Richtwerte genutzt werden, da sie um eine Größenordnung größer als der Fehler der Konzentrationsbestimmung sind.

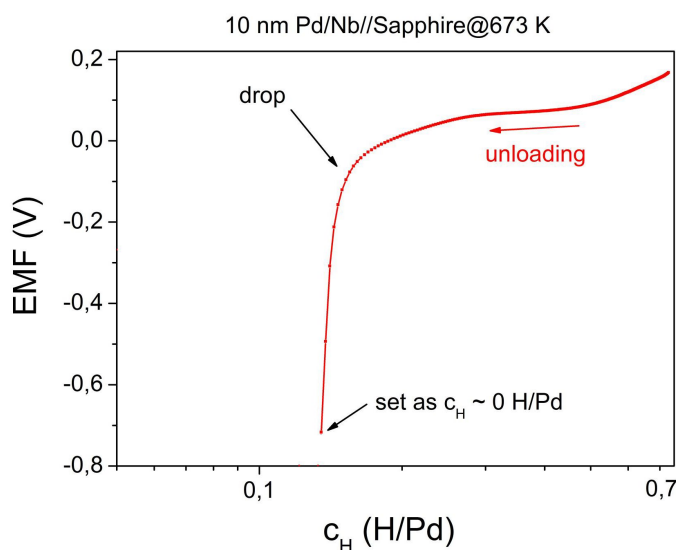


Abb. 5.47: Näherungsweise Korrektur der H-Konzentrationen anhand des EMK-Verlaufs bei der Entladung einer Pd-Schicht.

Gezeigt ist die kontinuierliche Entladung von 10 nm Pd/Nb//Sa, die bei einer nominalen Konzentration von  $c_H \sim 0.15$  H/Pd einen steilen EMK-Abfall offenbart. Der EMK-Abfall weist darauf hin, daß die Schicht bereits nahezu entladen ist.

Abb. 5.48 zeigt für eine Serie epitaktischer Pd-Schichten auf Nb//Saphir bzw. V//Saphir den Vergleich der aus den (korrigierten) EMK-Verläufen bestimmten minimalen Konzentrationen  $c_{\alpha'}^{\min}$  der Hydridphase. Die Teilbilder a) und b) zeigen für 10 und 24 nm dicke Schichten Ergebnisse einer kontinuierlichen Be- und Entladung<sup>81</sup>, während für 80 und 200 nm dicke Schichten in den Teilbildern c) und d) Ergebnisse einer schrittweisen Beladung dargestellt sind. Es ist deshalb zu beachten, daß die EMK-Verläufe in (a,b) und (c,d) nicht direkt vergleichbar sind; bei kontinuierlicher Prozeßführung werden die EMK-Verläufe durch Überpotentiale modifiziert, die von Größe und Vorzeichen der Beladeströme abhängen.

Die ermittelten Grenzkonzentrationen  $c_{\alpha'}^{\min}$  einer PdH-Schicht bei Be- und Entladung erweisen sich insgesamt als ähnlich. Insbesondere ist kein klarer Trend einer Abhängigkeit der Phasengrenzen von der Richtung der Prozeßführung erkennbar.

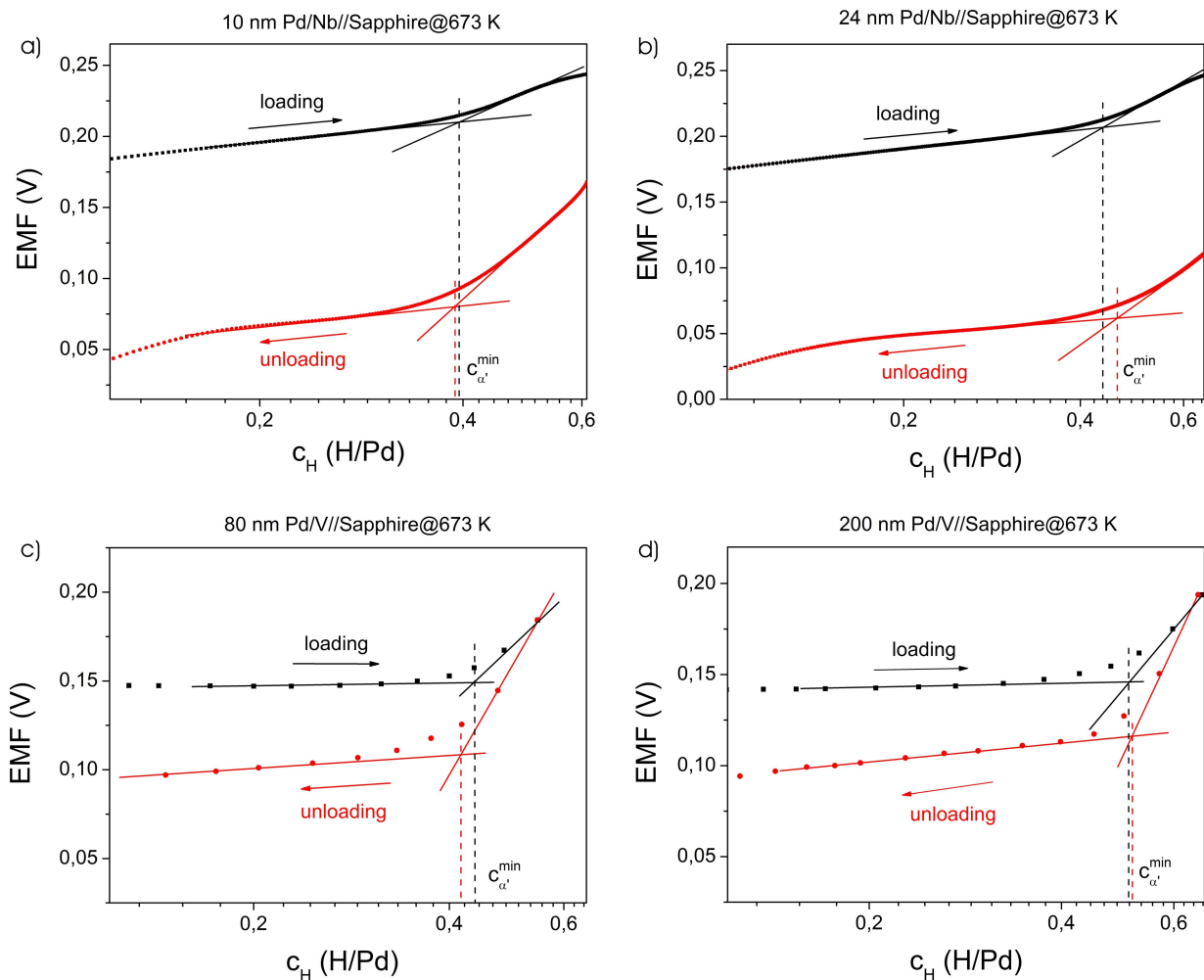


Abb. 5.48: Konzentrationsverlauf der EMK bei elektrochemischer Be- und Entladung epitaktischer Pd-Schichten unterschiedlicher Dicke. Man erkennt, daß die durch Tangentenbildung an die Meßkurven bestimmten Grenzkonzentrationen  $c_{\alpha'}^{\min}$  der Hydridphase keine systematische Abhängigkeit von der Richtung der Prozeßführung zeigen.

<sup>81</sup> Bei schrittweiser Beladung ergeben sich für diese Schichten aufgrund kontinuierlicher H-Verluste keine stabilen EMK-Werte, vgl. Kap. 3.2.1.

Tab. 5.9 faßt die aus den EMK-Messungen bei 300 K bestimmten Phasengrenzen aller untersuchten Schichtsysteme zusammen. Es werden zumeist die Ergebnisse einer schrittweisen Be- und Entladung angegeben; für die dünnsten untersuchten Schichten werden Ergebnisse bei kontinuierlicher Prozeßführung aufgeführt. Die Ergebnisse werden zudem in Abb. 5.49 dargestellt.

System	1. Beladung		1. Entladung
Dicke	$c_{\alpha}^{max}$	$c_{\alpha'}^{min}$	$c_{\alpha'}^{min}$
<u>Palladium auf 1 nm (V oder Nb)/Saphir (0001), <math>T_{Dep} = 673</math> K</u>			
10 nm	0.075(5)*-0.082(5)	0.38(3)-0.40(3)*	0.39(3)*
24 nm	0.077(5)	0.44(3)*-0.45(3)	0.46(3)*
80 nm <sup>#</sup>	0.042(3)	0.44(3)	0.42(3)
200 nm	0.042(3)	0.51(3)	0.52(3)
300 nm	0.028(3)	0.51(3)	--
<u>Palladium auf Saphir (0001), <math>T_{Dep} = 673</math> K</u>			
10 nm	0.120(6)*	0.47(3)*	0.46(3)*
24 nm	0.095(6)	0.39(3)-0.49(3)*	0.50(3)*
80 nm	0.066(5)	0.51(3)	0.49(3)
200 nm	0.036(3)	0.51(3)	0.54(3)
300 nm	0.028(3)-0.035(3)	0.49(3)-0.51(3)	--
<u>Palladium auf Silizium (100), <math>T_{Dep} = 300</math> K</u>			
10 nm	0.121(6)*-0.137(6)	0.35(3)*	0.36(3)*
24 nm	0.103(6)	0.38(3)*-0.45(3)	0.39(3)*
80 nm <sup>#</sup>	0.075(5)	0.42(3)	0.41(3)
200 nm	0.069(5)	0.42(3)-0.56(3)	0.47(3)
300 nm	0.047(3)-0.056(3)	0.43(3)-0.51(3)	--

Tab. 5.9: Aus den gemessenen EMK-Verläufen der untersuchten PdH-Schichten bestimmte Phasengrenzen bei Be- und Entladung bei 300 K. Für die Entladung wird nur die minimale Konzentration  $c_{\alpha'}^{min}$  der Hydridphase angegeben, da die Randlöslichkeit  $c_{\alpha}^{max}$  der  $\alpha$ -Phase aufgrund kontinuierlicher H-Verluste der Schichten nicht sicher bestimmbar ist. (\*) Ergebnisse kontinuierlicher Be- bzw. Entladung. (#) Die Phasengrenzen zeigen, daß die Dicke der 80 nm-Schichten vermutlich um wenige Prozent überschätzt wurde. Dies hat keine Auswirkungen auf die in Kap. 5.1.2.1 bestimmten Spannungsgradienten  $d\sigma/dc_H$ .



Der Vergleich der Phasengrenzen hinsichtlich Mikrostruktur und Dicke der PdH-Schichten zeigt vier Aspekte.

- Zum einen ist für die jeweiligen Mikrostrukturen ersichtlich, daß die Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase mit sinkender Schichtdicke größer wird, während die minimale Konzentration der Hydridphase abnimmt. Mit abnehmender Schichtdicke wird damit eine Einengung der Mischungslücke gefunden.
- Zum anderen zeigt es sich, daß die Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase mit zunehmender Nanokristallinität der Schichten zunimmt.
- Interessanter Weise offenbart der Vergleich des Mikrostrukturbeitrags zur minimalen Konzentration der Hydridphase  $c_{\alpha'}^{min}$  für die multi-orientierten Schichten auf Saphir tendentiell größere Werte als für die epitaktischen Schichten.
- Schließlich ist aus Tab. 5.9 ersichtlich, daß sich wie für die in Abb. 5.48 gezeigten epitaktischen Schichten auch für die anderen Mikrostrukturen keine deutliche Abhängigkeit der minimalen Konzentration der Hydridphase von der Richtung der Prozeßführung ergibt.

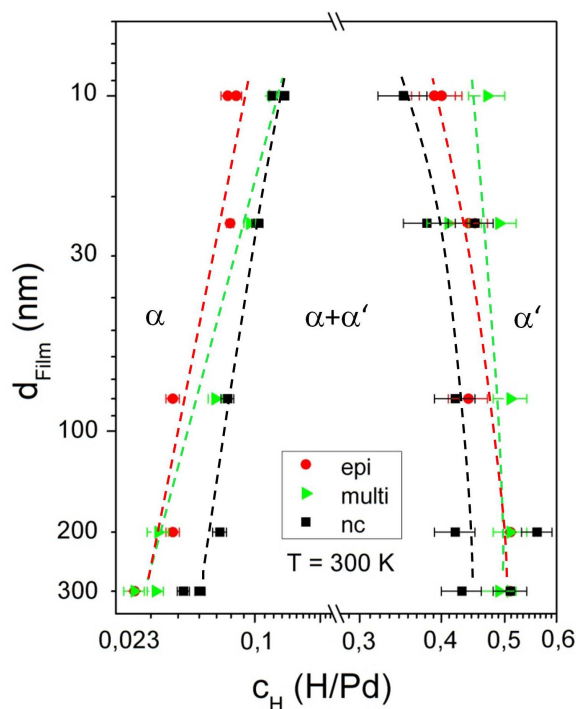


Abb. 5.49: Phasengrenzdiagramm der H-Beladung dünner Pd-Schichten variabler Dicke bei 300 K. Vergleiche die Meßwerte in Tab. 5.9.

Die Schichten sind epitaktisch (epi), multi-orientiert (multi) bzw. nanokristallin (nc).

Hinsichtlich der gegenüber den epitaktischen Schichten gefundenen Erhöhung der Randkonzentration der Hydridphase bei den multi-orientierten PdH-Schichten auf Saphir bieten sich zwei Erklärungsansätze an. Zum einen ist zu berücksichtigen, daß die PdH-Schichten auf Saphir bei elektrochemischer H-Beladung die größte Tendenz zu H-Verlusten zeigten. Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, daß es bei den dünnsten PdH-Schichten auf Saphir zu einer systematischen Überschätzung der H-Konzentration in den Schichten kam.

Zum anderen ist es eventuell möglich, daß die spezielle Struktur der in den multi-orientierten Schichten gefundenen Zwillingsgrenzen zu einer Verschiebung der Phasengrenzen führt: Da Zwillingsgrenzen entgegen anderen Domänengrenzen kein freies Volumen bereitstellen, ist es denkbar, daß im Bereich geringer Schichtdicken der Volumenanteil nicht in die Hydridphase übergehender mikrostruktureller Defekte (vgl. das Modell von Kirchheim et al. in Kap. 2.2.1.1 und [Mue<sup>87a</sup>]) in den multi-orientierten Schichten kleiner ist als in den epitaktischen Schichten.

Allgemein korreliert die für alle Schichtsysteme gefundene Einengung der Mischungslücke mit abnehmender Schichtdicke mit den Ausführungen zum Beitrag von Grenzflächen und mikrostrukturellen Defekten zur Breite der Mischungslücke in Kap. 2.2.1. In Abb. 2.2 wurde gezeigt, daß für Schichtdicken von 10 nm bereits der Oberflächenbeitrag zu einer Erhöhung der Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase um eine Größenordnung führen kann.

Überlagert werden die Mikrostrukturbeiträge durch den Beitrag mechanischer Spannungen und einer veränderten H-H-Wechselwirkung. So wurde in Kap. 2.4.1.1 (Abb. 2.11) im Rahmen des Modells von Cahn und Larché gezeigt, daß mechanische Spannungen zu einer Erhöhung der Freien Energie des Gesamtsystems führen, die gegenüber einem spannungsfreien Referenzsystem mit dem Quadrat der H-Konzentration anwächst. In der Folge rücken die Minima der Freien Energiekurve auf der Konzentrationsachse enger zusammen, so daß die Breite der Mischungslücke gegenüber dem freien System reduziert wird.

Schließlich wurde in Kap. 5.1.4.2.2 gezeigt, daß die attraktive H-H-Wechselwirkung selbst mit zunehmender Nanokristallinität der Schichten und mit abnehmender Schichtdicke schwächer wird. Eine Verringerung der H-H-Wechselwirkung entspricht jedoch einer äquivalenten Destabilisierung der Hydridphase, so daß sie neben den Mikrostrukturbeiträgen und den reinen Spannungsbeiträgen die Erhöhung der Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase mit abnehmender Schichtdicke qualitativ erklären kann.

Aufgrund der Komplexität des Problems der Überlagerung von Beiträgen der Mikrostruktur bei nur näherungsweise bekannter H-Löslichkeit der Defekte, mechanischer Spannungen und einer veränderten H-H-Wechselwirkung soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden, die jeweiligen Beiträge zur Verringerung der Mischungslücke quantitativ abzuschätzen. Zu diesem Themenkomplex sind weitergehende theoretische Untersuchungen geplant.

Wie bereits dargelegt, hat die Untersuchung dünner PdH-Schichten gezeigt, daß diese aufgrund ihres im Vergleich zu stabileren Metall-Wasserstoff-Systemen hohen chemischen Potentials der Hydridbildung bei der elektrochemischen H-Beladung signifikanten H-Verlusten unterliegen (Kap. 3.2.1). Es ist für dünne PdH-Schichten aus diesem Grund nicht möglich, mittels elektrochemischer Beladung quantitative Aussagen darüber zu treffen, ob die Phasengrenzen von der Richtung der Prozeßführung abhängen. Ein solcher aus Kohärenzspannungen erwachsender Effekt wird von Cahn und Larché [Cah<sup>84</sup>] sowie Schwarz und Khachatryan [Sch<sup>95</sup>, Sch<sup>06</sup>] vorhergesagt, vgl. Kap. 2.4.1 und 2.4.2. Hier erscheint es notwendig, stabilere Metall-H-Systeme, wie zum Beispiel das NbH-System, zu untersuchen.

Die im vorangehenden Kap. 5.1.4.3 dargestellte Möglichkeit der Stabilisierung überkritischer Hydridphasen durch mechanische Spannungen kann dabei mit Vorsicht als Hinweis gedeutet werden, daß die H-Konzentration der Hydridphase vom Spannungszustand abhängt; sicher entscheiden läßt sich diese Frage für das PdH-System mit den hier angewandten Methoden jedoch nicht. Zur Klärung könnten zum Beispiel Neutronen-Streuexperimente durchgeführt werden, mit denen sich die H-Konzentration quantifizieren läßt.

Für das stabilere NbH-System wird mittels Proton-Proton-Streuexperimenten in Kap. 5.1.4.7 zudem gezeigt, daß lokale Spannungsrelaxation durch das lokale Abplatzen dünner Schichten vom Substrat ausreicht, um für Schichten mit mittleren Konzentrationen im Zweiphasengebiet das räumliche Nebeneinander von Rand- und Hydridphase zu erzwingen. Dieses Resultat belegt eine signifikante Spannungsabhängigkeit lokaler H-Konzentrationen.

### 5.1.4.5 Hysterese

Im Zuge der Darstellung der Ergebnisse der H-Beladung dünner Pd-Schichten wurde in Kap. 5.1.4.2 und 5.1.4.4 verschiedentlich bereits darauf hingewiesen, daß sich das chemische Potential des Wasserstoffs im Zweiphasengebiet bei zyklischer Beladung vom Be- zum Entladeast verändert. Die Bildung der Hydridphase erfolgt stets bei höherem chemischem Potential als ihre Rückbildung. In diesem Kapitel wird dieser als Hysterese (vgl. Kap. 2.2.2) bekannte Effekt quantifiziert und mit thermodynamischen Modellvorstellungen verglichen.

Abb. 5.34 in Kap. 5.1.4.2 zeigt die Änderung des elektrischen Widerstandes einer 160 nm dicken nanokristallinen, auf dem Si-Substrat haftenden Pd-Schicht bei der ersten und der zweiten zyklischen H-Beladung. Während der Phasenumwandlungsdruck bei der ersten Beladung etwa  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 400 \text{ mbar}$  beträgt, ist er bei der zweiten Beladung auf 90 mbar reduziert. Bei der Entladung erfolgt die Rückbildung des Hydrids bei beiden Zyklen (Index:  $\mathcal{U}$ ) bei einem vergleichbaren Umwandlungsdruck von  $p_{\alpha' \rightarrow \alpha} = 30 \text{ mbar}$  (nicht in der Abbildung dargestellt). Die Verhältnisse der Umwandlungsdrücke der Schicht bei erster und zweiter Beladung betragen damit  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} \Big|_{1, \mathcal{U}} = 13$  und  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} \Big|_{2, \mathcal{U}} = 3$ .

Bei der vollständig vom Substrat abgelösten 200 nm dicken nanokristallinen Schicht aus Abb. 5.35 ist das Verhältnis der Umwandlungsdrücke beim zweiten Zyklus hingegen auf  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} \Big|_{2, \mathcal{U}} = 1.16$  reduziert.

Es zeigt sich damit, daß die Breite der Druck-Hysterese dünner PdH-Schichten bei vergleichbarer Mikrostruktur signifikant vom Spannungszustand der Schichten abhängt.

Es bietet sich an, die Größenordnung des Effektes abzuschätzen, indem man den Spannungseinfluß auf das chemische Potential betrachtet. Aus Gl. (5.9),

$$\Delta\mu_H(\sigma) = -\frac{2}{3}V_H N_A \sigma \quad , \quad (5.9)$$

ist ersichtlich, daß Kompressionsspannungen bei der Beladung das chemische Potential beim Phasenübergang erhöhen, während bei der Entladung auftretende Zugspannungen der dünnen Schichten die Hydridphase stabilisieren können.

In Systemen, in denen wie bei den in dieser Arbeit untersuchten dünnen PdH-Schichten plastische Deformation stattfindet<sup>82</sup>, führt Gl. (5.9) damit zur Öffnung einer Hysterese, die für einen Zyklus

$$\Delta\mu_H^{\mathcal{U}}(\sigma) = -1.124 \cdot (\sigma_{Bel} - \sigma_{Ent}) \text{ kJ/mol}_H \quad (5.17)$$

beträgt, mit den Spannungen  $\sigma_{Bel}$  und  $\sigma_{Ent}$  an den Wendepunkten der Be- und Entlade-Isothermen in [GPa].

Alternativ läßt sich  $\Delta\mu_H^{\mathcal{U}}$  aus der EMK  $U$  der Schichten mit Gl. (5.15),  $U = U_0 + \mu_H/F$ , darstellen,

$$\Delta\mu_H^{\mathcal{U}}(U) = (U_{Bel} - U_{Ent}) \cdot F \quad . \quad (5.18)$$

Für beide Ausdrücke folgt der Erwartungswert des Verhältnisses der Umwandlungsdrücke mit dem chemischen Potential des H<sub>2</sub>-Gases,  $\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_0(T_0)}\right)$ , und  $\mu_{H_2}/2 = \mu_H$  zu

$$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} = \exp\left(\frac{2}{RT} \cdot \Delta\mu_H^{\mathcal{U}}\right) \quad . \quad (5.19)$$

<sup>82</sup> Plastische Deformation ist die Ursache dafür, daß sich die mechanischen Spannungen bei Be- und Entladung unterscheiden.

In Tab. 5.10 sind gemäß Gl. (5.19) aus Gl. (5.17) berechnete Breiten der Druck-Hysteresen in dieser Arbeit mittels elektrochemischer Beladung untersuchter dünner PdH-Schichten zusammengefaßt. Zudem werden mittels Gl. (5.18) berechnete Vergleichswerte für von Kürschner et al. [Kür<sup>14</sup>] untersuchte Nb-haftvermittelte und verfälschte PdH-Schichten auf Glas angegeben. Als Bezugs-Konzentration für die Bestimmung von  $\sigma$  und  $U$  wurde stets  $c_H = 0.25 \text{ H/Pd}$  gewählt, das in der Mitte des Zweiphasengebietes liegt.

Gl. (5.17)	1. Zyklus	2./3. Zyklus
Dicke	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(\sigma)$	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(\sigma)$

Palladium auf 1 nm V/Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K

10 nm	31.4(1.4)	7.6(3) – 12.7(6)
24 nm	14.1(6)	12.3(6)
80 nm	4.3(2)	4.9(2)
200 nm	4.8(2)	5.1(2)

Palladium auf Saphir (0001), T<sub>Dep</sub> = 673 K

10 nm	5.9(3)	3.7(2)
24 nm	5.0(2)	3.2(1)
80 nm	4.3(2)	4.9(2)
200 nm	3.1(1)	2.6(1)

Palladium auf Silizium (100), T<sub>Dep</sub> = 300 K

10 nm	5.1(2)	6.4(3)
24 nm	5.7(3)	4.2(2)
80 nm	4.3(2)	3.0(1)

Gl. (5.18)	1. Zyklus	2./3. Zyklus
Dicke	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(U)$	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(U)$

Nanokristallines Palladium auf Glas (EMK aus [Kür<sup>14</sup>])

30 nm (haftend)	10.2(2)	4.3(1)
30 nm (frei)	2.3(1)	1.4(1)

Tab. 5.10: Aus dem Verlauf der mechanischen Spannungen  $\sigma$  in dieser Arbeit bzw. der EMK  $U$  von Kürschner [Kür<sup>14</sup>] untersuchter dünner PdH-Schichten nach Gl. (5.19) berechnete äquivalente Breiten der Druck-Hysterese bei zyklischer elektrochemischer Be- und Entladung.

Zum Vergleich zeigt Tab. 5.11 bei der Gasbeladung dünner PdH-Schichten aus der Änderung des elektrischen Widerstands  $R$  direkt bestimmte Breiten der Druck-Hysterese und für einige Schichten mittels Gl. (5.17) und (5.19) aus dem in-situ gemessenen Verlauf der mechanischen Spannungen berechnete Hysteresebreiten.

Dicke	1. Zyklus		2./3. Zyklus	
	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(R)$	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(\sigma)$	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(R)$	$\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}(\sigma)$
<u>Palladium auf 1 nm V/Saphir (0001), <math>T_{\text{Dep}} = 673 \text{ K}</math></u>				
10 nm	17.7(2.2)	4.1(2)	4.6(6)	2.0(1)
24 nm	19.4(2.4)	6.5(3)	15.1(1.8)	7.2(3)
200 nm	17.5(2.1)	6.5(3)	14.5(1.8)	7.6(3)
<u>Palladium auf Saphir (0001), <math>T_{\text{Dep}} = 673 \text{ K}</math></u>				
24 nm	5.8(7)	3.7(2)	3.4(4)	2.2(1)
<u>Palladium auf Silizium (100), <math>T_{\text{Dep}} = 300 \text{ K}</math></u>				
10 nm	6.6(8)	3.0(1)	2.8(4)	1.5(1)
24 nm	7.4(9)	8.7(4)	3.8(5)	2.3(1)
38 nm	6.2(8)	--	3.9(5)	--
80 nm	6.6(8)	--	4.0(5)	--
160 nm	13.3(1.6)	--	3.0(4)	--
200 nm	6.9(8)	8.4(4)	5.3(6)	4.3(2)
<u>Nanokristallines Palladium, spannungsfrei, abgelöst vom Substrat</u>				
38 nm	1.7(2)	--	1.11(1)	--
200 nm	1.4(2)	--	1.16(1)	--

Tab. 5.11: Aus dem Verlauf des elektrischen Widerstands bzw. der mechanischen Spannungen bei zyklischer Gasbeladung in dieser Arbeit untersuchter dünner PdH-Schichten bestimmte Breiten der Druck-Hysterese.

Insgesamt zeigen die bei elektrochemischer und bei Gasbeladung gemessenen Hysteresebreiten die folgenden Trends:

- Bei elektrochemischer Beladung nehmen die gemessenen Hysteresebreiten mit zunehmender Schichtdicke tendentiell ab.
- Bei der Gasbeladung ist ein solcher Trend nicht erkennbar.
- Ein weniger deutlicher Trend geht dahin, daß die Hysteresebreite vom ersten zum zweiten Zyklus abnimmt. Dies zeigt sich für die anhand des  $R$ -Verlaufs bestimmten Hysteresebreiten, und mit Ausnahme der epitaktischen Pd-Schichten auf V/Saphir auch bei den anderen Methoden.
- Aus dem Spannungsverlauf bestimmte Hysteresebreiten sind bei elektrochemischer Beladung etwas größer als bei Gasbeladung.
- Die bei der Gasbeladung aus dem elektrischen Widerstand  $R$  bestimmten Hysteresebreiten sind zumeist signifikant größer als die über die Spannung  $\sigma$  bestimmten Werte. Der größte Effekt findet sich bei den epitaktischen Schichten auf V/Saphir.
- Die schmalsten Hysteresebreiten resultieren für vollständig enthaftete, unter Berücksichtigung der Schichtdicke wahrscheinlich semi- bis inkohärent entmischende Schichten.

Letztgenannter Aspekt läßt sich so interpretieren, daß in semi-/inkohärent entmischenden, vom Substrat abgelösten Schichten innere und äußere Spannungen so weit minimiert sind, daß die Schichten weitgehend spannungsfrei sind. Dies setzt voraus, daß innere Grenzflächen inkohärent sind, wie es bei den untersuchten nanokristallinen Schichten zu erwarten ist.

Bei der Gasbeladung im Vergleich zu den  $\sigma$ -Hysteresen signifikant erhöhte  $R$ -Hysteresen weisen darauf hin, daß die in stark haftenden PdH-Schichten aus dem  $R$ -Verlauf bestimmten Umwandlungsdrücke keine Gleichgewichtsdrücke sind. Die Phasenumwandlung wird durch Kohärenzspannungen zu höheren, überkritischen Drücken verschoben, bis sie rasch abläuft. Diese überkritischen Druckwerte werden bei der Durchführung der Experimente schrittweise konstant gehalten, während die zugeordneten mechanischen Spannungen beim Phasenübergang relaxieren können. Dies wird beispielhaft durch Abb. 5.11 belegt. Hierin ist auch die Ursache dafür zu sehen, daß bei der Gasbeladung aus dem Spannungszustand bestimmte Hysteresebreiten tendentiell kleiner als bei der elektrochemischen Beladung sind.

Die gefundenen Hysteresebreiten insbesondere der dünnsten untersuchten Schichten können mit der Vorhersage von Schwarz und Khachaturyan [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] für die Hysterese in einem offenen, kohärent entmischenden System verglichen werden. Nach Gl. (2.96) ist (in molaren Einheiten)

$$\ln\left(\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}}\right) = 4v_0 M \alpha_H^2 (c_{\alpha'}^{st} - c_{\alpha}^{st}) / RT \quad (2.96)$$

Betrachtet man zum Vergleich zunächst das massive PdH-System und setzt typische Werte des massiven Materials ein,  $M = 198 \text{ GPa}$ ,  $\alpha_H = 0.063$ , die Volumendichte der oktaedrischen Zwischengitterplätze  $v_0 = 8.56 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  und nimmt  $(c_{\alpha'}^{st} - c_{\alpha}^{st}) \sim 0.6 \text{ H/Pd}$  an, so resultieren jedoch unrealistisch große Hysteresebreiten  $\left. \frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} \right|_{coh} \sim 600$ .

Dieser Aspekt wurde in der Literatur bislang erstaunlicher Weise anders behandelt [Sac<sup>01</sup> und darauf Bezug nehmende Paper], da dort anstelle der Volumendichte  $v_0$  der Oktaederlücken die Volumendichte  $V_H$  von H-Atomen in die Formel eingesetzt wurde. Aus der Theorie kohärenter

Phasenübergänge von Cahn und Larché (Kap. 2.4.1.2) geht jedoch hervor, daß sich der Volumenterm in Gl. (2.96) auf  $v_0$  bezieht, vgl. auch die Anmerkung<sup>83</sup>.

Da  $V_H = 2.8 \text{ \AA}^3 \cong 1.69 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}_H$  um einen Faktor 5 kleiner als die Volumendichte der Oktaederlücken ist, wird die vorhergesagte Hysteresebreite für das massive System bei Berücksichtigung von  $V_H$  in Gl. (2.96) artifiziell auf  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} \sim 3.6$  verringert.

Dieses Resultat hat zwei Implikationen: Zum einen bedeutet es, daß die Annahme  $(c_{\alpha'}^{st} - c_{\alpha}^{st}) \sim 0.6 H/Pd$  falsch ist; der Abstand der Phasengrenzen, bei denen die jeweiligen Phasenumwandlungen starten, ist in einem kohärent entmischenden System wesentlich kleiner als im klassischen System. Zum anderen ist die von Schwarz und Khachaturyan vorhergesagte Hysterese aber auch keine Gleichgewichtshysterese, da der Phasenübergang im freien System unter H-Aufnahme der neugebildeten Phase vollständig abläuft, sobald das chemische Potential groß genug ist, um ihn zu initiieren (überkritisches System). Damit werden die Hysteresebreiten ähnlich wie die in Tab. 5.11 angegebenen Werte der  $R$ -Hysterese prinzipiell größer als bei klassischen Systemen sein.

Berücksichtigt man, daß der Bulk-Modul in (111)-texturierten dünnen PdH-Schichten in-plane und out-of-plane  $M = 285.3 \text{ GPa}$  beträgt und berechnet für typische in dieser Arbeit gemessene Mischungslücken von  $\Delta c_H = 0.30 H/Pd$  bis  $0.50 H/Pd$  die durch Gl. (2.96) vorhergesagte Hysteresebreite, so folgt formal

$$\left. \frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} \right|_{coh} = 103 - 2200 .$$

Beobachtete Hysteresebreiten in der Größenordnung von  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} = 2 - 20$  entsprechen in einer offenen, kohärent entmischenden Schicht ohne Substrat hingegen einer Breite der „inneren“ Mischungslücke von  $\Delta c_H^{st} = (c_{\alpha'}^{st} - c_{\alpha}^{st}) = 0.05 H/Pd$  bis  $0.20 H/Pd$ . So schmale Mischungslücken wurden in dieser Arbeit nach Abb. 5.49 nicht beobachtet; die schmalsten Zweiphasengebiete  $10 \text{ nm}$  dünner Schichten wurden zu  $\Delta c_H = 0.30 H/Pd$  bestimmt.

Dies kann so interpretiert werden, daß die Startkonzentration  $c_j^{st}$  der sich bei einem Phasenübergang jeweils neu bildenden Phase mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden nicht sicher bestimmt werden kann. Insbesondere entspricht die bei der Hydridbildung gemessene minimale Konzentration  $c_{\alpha'}^{min}$  der Hydridphase in verspannten dünnen Schichten der Endkonzentration  $c_{\alpha'}$  der Hydridphase im Bild von Schwarz und Khachaturyan, vgl. Abb. 2.14.

In Abb. 5.50 wird gezeigt, daß sich die aus dem EMK-Verlauf bestimmten Grenzkonzentrationen unterscheiden, wenn man den Spannungsbeitrag zum chemischen Potential isoliert. Dazu wurde der Beitrag  $\Delta \mu_H(\sigma)$  von der Belade-EMK einer  $10 \text{ nm}$  dünnen PdH-Schicht auf Nb/Saphir subtrahiert. Es zeigt sich, daß die Steigung der EMK im Plateaubereich deutlich reduziert wird, wenngleich sich in diesem Beispiel auch dann kein ebenes Plateau einstellt. Die obere Grenze der Mischungslücke verschiebt sich dabei zu kleineren Werten. Dies wird nach dem Modell von Schwarz und Khachaturyan, das den chemischen und den Spannungsbeitrag zum chemischen Potential separiert, erwartet. Die verschobene Phasengrenze strebt in Richtung  $c_{\alpha'}^{st}$ .

<sup>83</sup> Gl. (5.8),  $\Delta \mu_H(\sigma) = -\frac{2}{3} V_H \sigma$ , beschreibt den Spannungseinfluß auf das chemische Potential dünner Schichten klassisch nach Li und Oriani [Li<sup>66</sup>]. Die Theorie von Cahn und Larché (Kap. 2.4.1.2) liefert hingegen  $\Delta \mu_H(\sigma) = -2v_0 \alpha_H \sigma$ . Beide Ausdrücke sind mathematisch äquivalent. Unter Berücksichtigung von  $\sigma = M \cdot \varepsilon = -M \cdot \alpha \cdot c_H$  ist damit ersichtlich, daß in Gl. (2.96) an Stelle des  $\alpha^2$ -Beitrags nur ein  $\alpha$ -Beitrag erscheinen würde, würde man an Stelle der Volumendichte  $v_0$  der Oktaederlücken die Volumendichte  $V_H$  der H-Atome einsetzen.

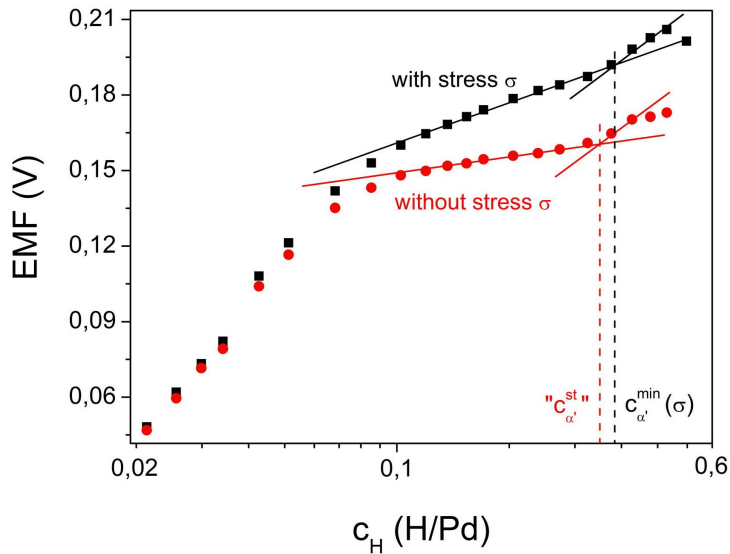


Abb. 5.50: Verschiebung gemessener Phasengrenzen durch Separation des Spannungsbeitrags zum chemischen Potential einer 10 nm dünnen PdH-Schicht auf Nb/Saphir bei H-Beladung.

Die zu kleineren Werten verschobene Phasengrenze ohne Spannungsbeitrag strebt in Richtung der aus dem chemischen Beitrag stammenden Grenzkonzentration  $c_{\alpha'}^{st}$  des Modells von Schwarz und Khachatryan.

Insgesamt ist festzustellen, daß ein quantitativer Vergleich der Hysteresebreiten partiell kohärent entmischender PdH-Schichten mit dem Modell von Schwarz und Khachatryan schwierig ist, da das Modell selbst keine expliziten Vorhersagen über die Werte der Startkonzentrationen  $c_j^{st}$  (Breite der „chemischen“ Mischungslücke) macht, und diese Werte auch experimentell schwer zugänglich sind.

#### 5.1.4.6 Kritische Temperatur

Die kritische Temperatur  $T_c$  von Metall-Wasserstoff-Systemen wird üblicher Weise durch Anwendung der Relationen  $\left. \frac{\partial^2 \mu_H}{\partial c_H^2} \right|_{T=T_c} = \left. \frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} \right|_{T=T_c} = 0$  auf das chemische Potential abgeschätzt [Gri]. Die mathematische Idee hinter dieser Abschätzung ist in Abb. 5.51a) skizziert. Dort ist der Verlauf des chemischen Potentials (schwarze Kurven) und im Zweiphasengebiet der Verlauf der van-der-Waals-Isothermen (gestrichelte schwarze Linie) für zwei Temperaturen  $T \leq T_c$  dargestellt.

Für haftende dünne PdH-Schichten unter dem Einfluß nur partiell relaxierter mechanischer Spannungen hat es sich in Kap. 5.1.4.2.2 jedoch gezeigt, daß das chemische Potential im Zweiphasengebiet stetig ansteigen kann, vgl. zum Beispiel Abb. 5.40c). Experimentell wurde demnach gezeigt, daß dann  $\frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} > 0$  für  $T < T_c$ . In diesem Fall unterschätzt die Bedingung

$\left. \frac{\partial^2 \mu_H}{\partial c_H^2} \right|_{T=T_c} = \left. \frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} \right|_{T=T_c} = 0$  die kritische Temperatur systematisch. Diese Situation zeigt Abb. 5.51b),

wo für das chemische Potential (schwarze Kurven)  $\frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} \geq 0$  gilt und dennoch ein Zweiphasengleichgewicht existiert, das durch van-der-Waals-Isothermen (schwarz gestrichelt) mit Spannungs-induzierter Steigung beschrieben wird.

Es wird in dieser Arbeit deshalb vorgeschlagen, zur Verbesserung der Abschätzung der kritischen Temperatur der dünnen PdH-Schichten die Bedingungen

$$\left. \frac{\partial^2 \mu_H}{\partial c_H^2} \right|_{T=T_c} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} \right|_{T=T_c} = m > 0 \quad (5.20)$$

anzusetzen, und als Näherung für die konstante Steigung  $m$  die bei 300 K anhand des EMK-Verlaufs gemessene Steigung der van-der-Waals-Isothermen in der Umgebung der kritischen Konzentration zu nutzen.



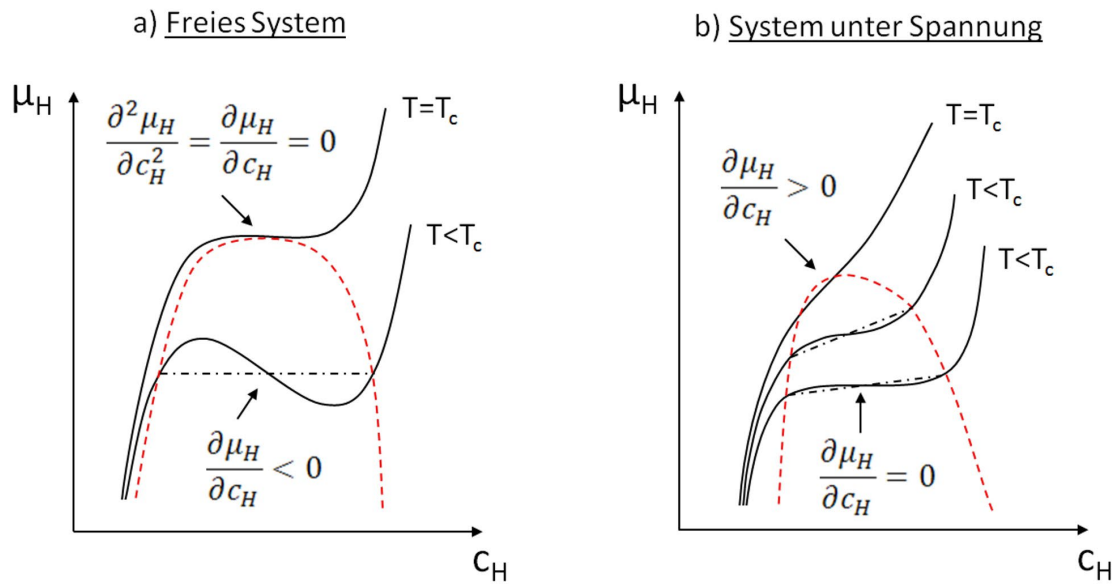


Abb. 5.51: Bestimmung der kritischen Temperatur  $T_c$ . a) Freies System. Hier wird die kritische Temperatur durch die Relation  $\left. \frac{\partial^2 \mu_H}{\partial c_H^2} \right|_{T=T_c} = \left. \frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} \right|_{T=T_c} = 0$  bestimmt, während für kleinere Temperaturen in der Mitte des Zweiphasengebiets  $\frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} < 0$  gilt. b) System unter mechanischen Spannungen. Hier kann die Isotherme bereits unterhalb  $T_c$  eine stetige Steigung  $\frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} > 0$  aufweisen, so daß die klassische Grenzbedingung nicht erfüllt ist. Dies führt zu einer Unterschätzung der kritischen Temperatur.

Die Anwendung von  $\left. \frac{\partial^2 \mu_H}{\partial c_H^2} \right|_{T=T_c} = 0$  auf Gl. (5.12) liefert unter der Annahme  $\left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial c_H^2} \right|_{T_c, c_H=c_H^{crit}} = 0$  (konstante Spannungsänderung in der Umgebung der kritischen Konzentration  $c_H^{crit}$ ) zunächst eine Abschätzung der H-Konzentration bei der kritischen Temperatur. Es folgt  $c_H^{crit} = r/2$ .

Durch Betrachtung von  $\left. \frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} \right|_{c_H=r/2}$  folgt die kritische Temperatur  $T_c$  dann allgemein zu

$$T_c = \frac{r}{4R} \cdot E_{WW} + \frac{r}{6R} \cdot N_A V_H \left. \frac{\partial \sigma}{\partial c_H} \right|_{r/2} + \frac{r}{4R} \cdot \left. \frac{\partial \mu_H}{\partial c_H} \right|_{r/2} \quad (5.21)$$

Der erste Term in Gl. (5.21) entspricht dem aus der Literatur bekannten Resultat für das massive System [Fuk<sup>93</sup>]. Die beiden anderen hier erstmals aufgestellten Terme berücksichtigen die Situation der mechanisch verspannten Schichten. Beachtet man  $R = N_A k_B$ ,  $V_H = 3\alpha_H v_0$  [Gl. (5.7)] und  $\partial \sigma / \partial c_H \sim -M_{(hkl)} \cdot \alpha_H$  [Gl. (2.38)]<sup>84</sup>, so erkennt man zudem, daß die spannungsinduzierte Änderung der kritischen Temperatur im zweiten Term von Gl. (5.21) dem in Gl. (2.61) angegebenen Ausdruck  $\Delta T_c = \frac{\alpha_H^2}{2k_B N_A} M$  von Cahn et al. [Cah<sup>61</sup>] äquivalent ist.

Gl. (5.21) zeigt anschaulich, daß ein Phasenübergang in einem spannungsfreien PdH-System nur dann ablaufen kann, wenn die thermische Energie der gelösten H-Atome durch eine attraktive H-H-Wechselwirkung kompensiert wird. Treten zusätzlich mit der H-Konzentration zunehmende Kompressionsspannungen auf, so wird die kritische Temperatur reduziert. Aus einer Spannungszunahme von  $-1 \text{ GPa}/c_H$  im Zweiphasengebiet folgt für  $r = 0.55$  eine Reduktion der kritischen Temperatur um  $\Delta T_c = -18.5 \text{ K}$ . Dieser absenkende Effekt wird durch die positive Steigung  $\partial \mu_H / \partial c_H$  zum Teil kompensiert.

<sup>84</sup>  $\partial \sigma / \partial c_H \sim -M_{(hkl)} \cdot \alpha_H$ , da die H-induzierte Spannungszunahme nach dem Einsetzen plastischer Deformation geringer als im linear-elastischen Bereich ist.

Bei der Berechnung der Erwartungswerte der kritischen Temperatur der Schichten ist im Prinzip zu beachten, daß der Beitrag der mechanischen Spannungen und die H-H-Wechselwirkung selbst von der Temperatur abhängen können; dieser Aspekt konnte mit den in dieser Arbeit genutzten Meßaufbauten jedoch nicht untersucht werden. Unter Vernachlässigung der T-Abhängigkeiten ergeben sich aus Gl. (5.21) die in Tab. 5.12 verzeichneten Untergrenzen der kritischen Temperaturen dünner PdH-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur und Dicke. Dabei wurde berücksichtigt, daß der H-H-Wechselwirkungsparameter  $E_{WW}$  durch Gl. (5.12) systematisch um etwa 10 % unterschätzt wird, vgl. Kap. 5.1.4.2.2.

Man erkennt eine deutliche Reduktion der erwarteten kritischen Temperaturen der Schichten gegenüber dem massiven System ( $T_c = 563 K$ ). Gleichzeitig ist erkennbar, daß die kritischen Temperaturen in allen Schichten oberhalb 300 K liegen. Dies entspricht der experimentellen Beobachtung, daß alle untersuchten Schichten bei 300 K einen Phasenübergang zeigten.

Hinsichtlich der Aussagekraft der nach Gl. (5.21) berechneten kritischen Temperaturen sind verschiedene Einschränkungen zu berücksichtigen. So ist zu bedenken, daß der Standard-Ausdruck  $T_c = \frac{r}{4R} \cdot E_{WW}$  für Schichten mit  $E_{WW} = 20 kJ/mol_H$  und  $r = 0.55 H/Pd$  lediglich  $T_c = 331 K$  liefert. Für das massive System mit  $E_{WW} = 36.8 kJ/mol_H$  und  $r = 0.62 H/Pd$  ergibt sich  $T_c = 686 K$ , was deutlich über dem experimentell gefundenen Wert von 563 K liegt. Der kleine  $T_c$ -Wert der Schichten und die Abweichung des berechneten Bulkwertes vom Standardwert belegen, daß die in dieser Arbeit bei der Herleitung von Gl. (5.12) angewandte Linearisierung des Beitrags der H-H-Wechselwirkung in einem systematischen Fehler bei der Bestimmung der kritischen Temperatur resultiert. Dieser Fehler wird in der Literatur für das massive System üblicher Weise durch eine „Anpassung“ von  $r$  korrigiert [Gri]; tatsächlich wäre für eine exakte Berechnung von  $T_c$  jedoch die Konzentrationsabhängigkeit der elastischen und der elektronischen H-H-Wechselwirkung sowie der Platzenergien zu berücksichtigen.

$T_c$  für haftende Schichten

System/Dicke	10 nm	24 nm	80 nm	200 nm
Pd/V//Sa@673 K	353(21) K	382(27) K	496(22) K	496(20) K
Pd//Sa@673 K	--	356(25) K	430(24) K	470(20) K
Pd//Si@300 K	343(17) K	348(16) K	352(19) K	430(17) K

$T_c$  für vom Substrat abgelöste, spannungsfreie Schichten

	30 nm (EMK-Messung aus [Kür <sup>14</sup> ])	300 nm
Pd (nc)@300 K	338(15) K	380(18) – 420(19) K

Tab. 5.12: Nach Gl. (5.21) berechnete Untergrenzen der kritischen Temperaturen dünner PdH-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur.  $T_c$  ist gegenüber dem Standard-Bulkwert von  $T_c = 563 K$  signifikant reduziert. Bei der Bestimmung von  $T_c$  wurde berücksichtigt, daß Gl. (5.12) die H-H-Wechselwirkung um etwa 10 % unterschätzt.

Gegenüber dem Beitrag von  $E_{WW}$  zu  $T_c$  erscheint der Beitrag mechanischer Spannungen aufgrund des einfacheren funktionalen Zusammenhangs verlässlicher. Hier ergibt sich bei der

elektrochemischen Beladung speziell der nanokristallinen PdH-Schichten jedoch das Problem, daß aufgrund der notwendigen raschen Beladung im Zweiphasengebiet große Steigungen  $\partial\sigma/\partial c_H$  resultieren, die nicht dem Gleichgewichtswert entsprechen müssen, vgl. Kap. 5.1.2.2 (mikrostrukturelle Änderungen).

Daß die Anwendung des Korrekturterms  $\partial\mu_H/\partial c_H$  und seine Extrapolation von 300 K auf  $T_c$  nur eine Näherungslösung darstellen kann, wird zudem in der Beobachtung deutlich, daß die für freie nanokristalline Schichten berechneten kritischen Temperaturen tendentiell kleiner als jene haftender Schichten sind.

Anhaltspunkte für gegenüber dem massiven System signifikant reduzierte kritische Temperaturen ergeben sich unabhängig von den Berechnungen gemäß Gl. (5.21) auch aus der gemessenen  $T$ -Abhängigkeit der  $R$ - $p$ -Isothermen der dünnen PdH-Schichten. Trägt man abweichend von der bisher gewählten Darstellungsweise  $p_{H_2}$  als Funktion der  $R$ -Änderung auf, so erhält man konventionellen Phasendiagrammen äquivalente Schaubilder. Dies ist möglich, da sich nach Kap. 5.1.1.2 der Widerstand dünner PdH-Schichten im Zweiphasengebiet unabhängig von der in Kap. 5.2.1.2 diskutierten Krümmung der  $R$ - $c$ -Isothermen in einem Toleranzbereich von  $\pm 3\%$  linear mit der H-Konzentration ändert.

Aus den Knickpunkten der  $R$ - $p$ -Kurven läßt sich die  $T$ -Abhängigkeit der Mischungslücke extrapolieren, die den kritischen Druck  $p_c(T_c)$  liefert. Aus diesem folgt gemäß Gl. (2.7)

$$T_c = \Delta H^B \cdot \left[ \frac{R}{2} \ln \left( \frac{p_c}{p_0} \right) + \Delta S^B \right]^{-1}, \quad (5.22)$$

mit den aus der Lage der Wendepunkte (vgl. zur Definition der Wendepunkte zum Beispiel Abb. 5.16) der  $R$ - $p$ -Isothermen bestimmten Werten der Hydridbildungsenthalpie  $\Delta H^B$  und -entropie  $\Delta S^B$ , vgl. Kap. 5.1.4.2.1.

Abb. 5.52 zeigt „Phasendiagramme“ 30 nm dicker nanokristalliner bzw. 50 nm dicker multiorientierter PdH-Schichten, die auf ihren Substraten hafteten. Die Mischungslücken wurden durch Tangentenbildung an den Knickpunkten der Isothermen konstruiert. Man erkennt, daß die Extrapolation der Mischungslücken Interpretationsspielräume offen läßt; da der kritische Druck jedoch lediglich logarithmisch in die kritische Temperatur einfließt, sind die ermittelten  $T_c$ -Werte signifikant.

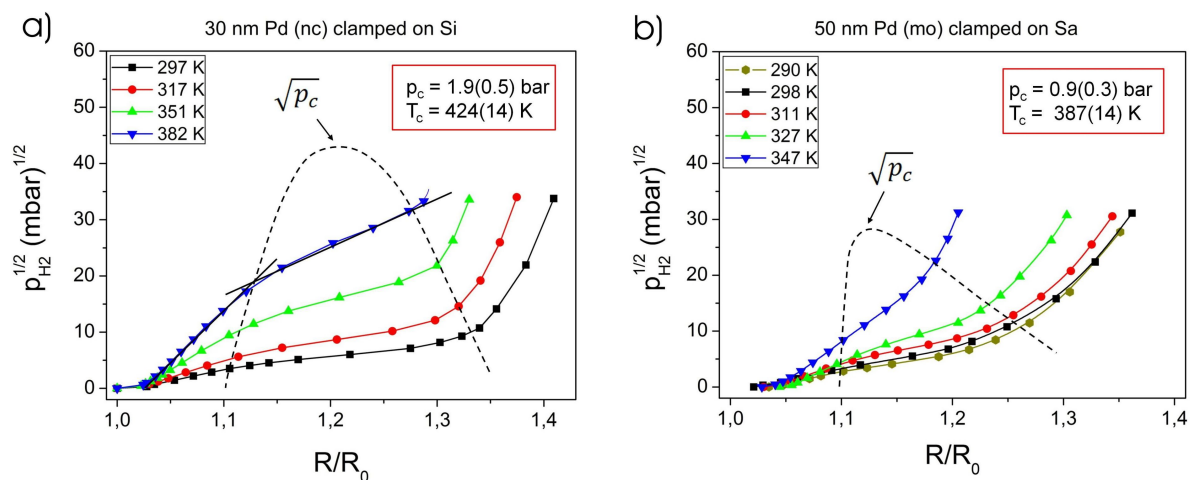


Abb. 5.52: Klassischen Phasendiagrammen äquivalente  $R$ - $p$ -Diagramme von 30 nm nanokristallem (a) und 50 nm multi-orientiertem (b) PdH. Die Knickpunkte der Isothermen (vgl. die exemplarischen Tangenten in a) begrenzen die Mischungslücke, aus der sich der kritische Druck  $p_c$  ableiten läßt.

Aus den Phasendiagrammen für unterschiedliche Schichten abgeleitete kritische Temperaturen sind in Tab. 5.13 verzeichnet. Auch hier ergibt sich eine deutliche Reduktion gegenüber dem Wert des massiven Systems (563 K). Dabei zeigt sich für die multi-orientierte Pd//Sa-Schicht Übereinstimmung mit den aus der H-H-Wechselwirkung und der Spannungszunahme mittels Gl. (5.21) berechneten Werten in Tab. 5.12<sup>85</sup>. Die hier bestimmten kritischen Temperaturen der nanokristallinen Schichten liegen hingegen im Mittel etwa 60 K über den mit Gl. (5.21) abgeschätzten Werten.

System	Pd//Si@300 K				Pd//Sa@673 K
	Dicke (nm)	30 haftend	80 haftend	30 frei	300 frei
$T_c$ (K)	424(14)	403(42)	434(20)	389(8)	387(14)

Tab. 5.13: Aus der  $T$ -Abhängigkeit der  $R$ - $p$ -Isothermen unterschiedlicher PdH-Schichten abgeleitete kritische Temperaturen  $T_c$  der Hydridbildung.

#### 5.1.4.7 Wasserstoff-Verteilung in partiell enthafteten Schichten

In Kap. 5.1.4.2.1 wurde gezeigt, daß mechanische Kompressionsspannungen infolge der Haftung dünner PdH-Schichten auf einem Substrat den Plateaudruck der Hydridbildung erhöhen. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß aus dieser Randbedingung eine lokale Modifikation der H-Verteilung in dünnen Schichten resultiert, wenn diese Falten bilden. Hinweise für diesen Effekt ergaben sich bereits bei der Darstellung der H-Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Widerstandes dünner PdH-Schichten in Abb. 5.2. Dort wurde gezeigt, daß der Widerstand in Schichten, die sich im Zuge der H-Beladung vom Substrat ablösen, hinter jenem von haftenden Schichten zurückbleibt.

Um die H-Verteilung in gefalteten dünnen Schichten allgemein untersuchen zu können, wurde in dieser Arbeit orts aufgelöste Proton-Proton-Streuung genutzt (vgl. Kap. 3.9). Da die dünnen Schichten bei diesen Experimenten im Vakuum gehalten werden müssen, wurden dünne, nanokristalline Niob-H-Schichten eingesetzt, die an der Luft und im Vakuum ihren zuvor durch elektrochemische Beladung eingestellten H-Gehalt nur langsam abgeben und somit bei definierten mittleren (nominalen) H-Konzentrationen analysiert werden können. Die Nb-Schichten besaßen eine etwa 20 nm dünne Pd-Deckschicht, die sie vor Oxidation schützte und die H-Aufnahme katalysierte. Bei den hier eingestellten mittleren H-Konzentrationen von bis zu  $c_H = 0.30 \text{ H/Nb}$  wird der Wasserstoff jedoch vollständig im Niob gelöst, vgl. zum Beispiel die Arbeiten von Dornheim et al. [Dor<sup>02</sup>].

Abb. 5.53 zeigt die Zählrate von Proton-Proton-Streuereignissen (pp) einer 800 nm dicken NbH-Schicht im Bereich einer mäanderförmigen Falte der Schicht. Die mittlere Konzentration der Schicht betrug  $c_H = 0.30 \text{ H/Nb}$ . In Teilbild a) erkennt man die metallisch glänzende Falte auf einem Foto der Schichtoberfläche. Teilbild b) belegt, daß sich die Kontur der Falte durch eine signifikante Erhöhung der registrierten pp-Ereignisse vom Hintergrund der haftenden Schicht abhebt. Zur Verdeutlichung des Effektes zeigt Teilbild c) ein Zählratenprofil über die Falte und die einrahmende haftende Schicht. In den weißen Bereichen mit verschwindender Zählrate in Teilbild b) war die Nb-Schicht vollständig vom Substrat abgeplatzt, so daß man direkt auf das Si-Substrat schaut.

<sup>85</sup> Dort beträgt  $T_c = 356 \text{ K}$  für 24 nm Pd//Sa und  $T_c = 430 \text{ K}$  für 80 nm Pd//Sa. Hier bestimmte  $T_c = 387 \text{ K}$  für 50 nm Pd//Sa liegen dazwischen.

Die Auswertung der pp-Zählraten belegt damit, daß in der Nb-Schicht gelöster Wasserstoff in der Falte gegenüber dem auf dem Substrat haftenden Schichtanteil angereichert war.

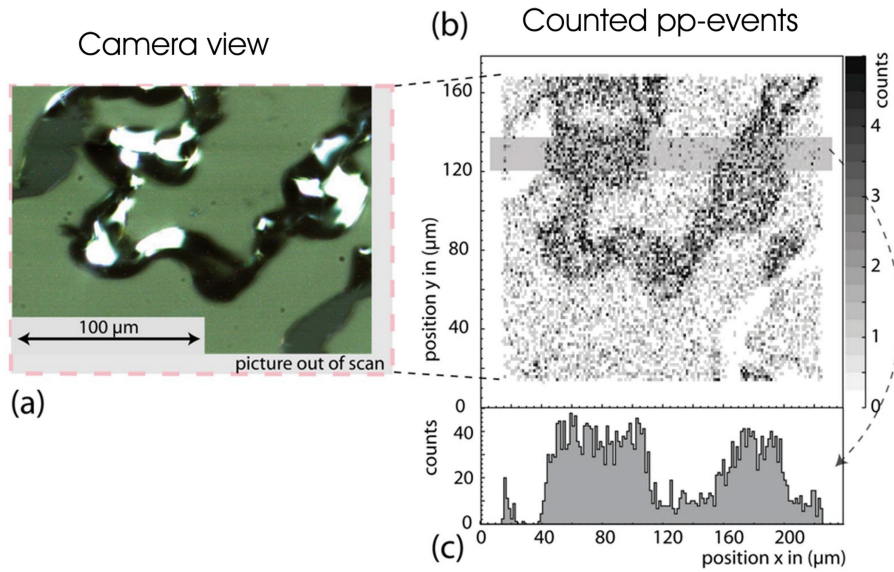


Abb. 5.53: „Wasserstoff-Mikroskopie“: a) Kamerabild der Oberfläche einer partiell vom Substrat durch Faltenbildung abgelösten, 800 nm dicken NbH-Schicht. Eine Falte erstreckt sich mäandrierend von links nach rechts. b) Im selben Bildausschnitt detektierte pp-Streuereignisse. Man erkennt, daß pp-Streuung die Falte abbildet; in der Falte ist demnach Wasserstoff gegenüber den umgebenden haftenden Schichtbereichen angereichert. c) Profil der gemessenen pp-Ereignisse in dem in (b) markierten Bereich [Wag<sup>13b</sup>].

Nach Eichung der Zählraten anhand von Polymerfolien mit bekannter H-Konzentration (vgl. Kap. 3.9) können die zugeordneten H-Konzentrationen berechnet werden. An unterschiedlichen Falten und haftenden Schichtbereichen der Nb-Schicht aus Abb. 5.53 bestimmte H-Konzentrationswerte sind in Abb. 5.54 zusammen mit Meßwerten für eine zweite Nb-Schicht der mittleren Konzentration  $c_H = 0.16 H/Nb$  dargestellt.

Man erkennt, daß die H-Konzentration in den haftenden Schichtbereichen beider Schichten im Bereich von  $c_H^l = 0.11(3)H/Nb$  liegt, während die H-Konzentration in den Falten  $c_H^{bu} = 0.34(4) - 0.42(5) H/Nb$  beträgt.

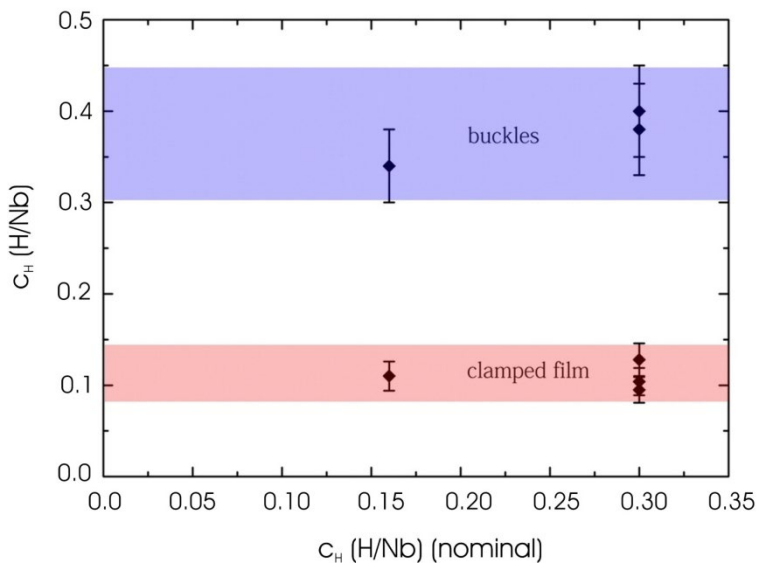


Abb. 5.54: Gemessene H-Konzentrationen in Falten (blau) und haftenden Schichtbereichen (violett) zweier NbH-Schichten mit nominalen H-Konzentrationen von  $0.16 H/Nb$  und  $0.30 H/Nb$ .

Man erkennt, daß die H-Konzentration in den Falten signifikant höher als in den haftenden Schichtbereichen ist [Wag<sup>13b</sup>].

In Abb. 5.55 werden die gemessenen H-Konzentrationen der haftenden Schichtbereiche und der Falten der Schichten aus Abb. 5.54 mit der EMK-Kurve einer 800 nm dicken NbH-Schicht verglichen. Es zeigt sich nun, daß die Konzentration der haftenden Schichtbereiche der Randlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase mit  $c_{\alpha}^{max} = 0.11(1) H/Nb$  entspricht, während die Falten H-Konzentrationen in der Größenordnung der minimalen Konzentration des Nb-Hydrids mit  $c_{\beta}^{min} = 0.43(3) H/Nb$  besitzen.

Dieses Ergebnis läßt sich so interpretieren, daß die Falten infolge der Reduktion mechanischer Spannungen bereits in die Hydridphase übergehen, während die haftenden Schichtbereiche noch in der Randphase verbleiben.

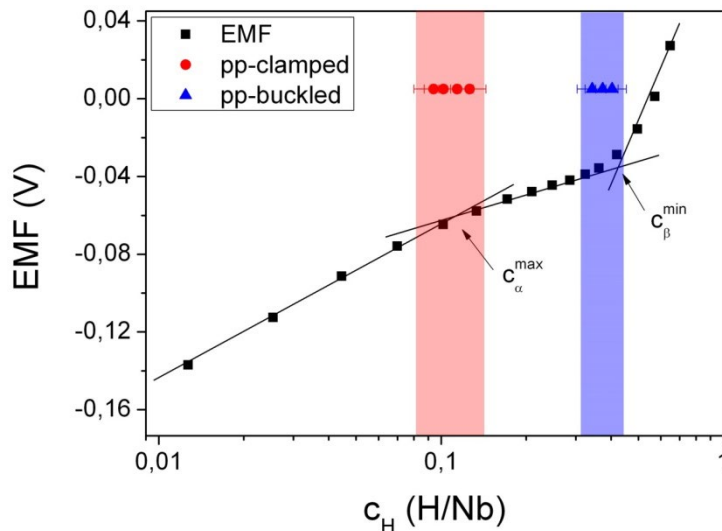


Abb. 5.55: Vergleich der in Abb. 5.54 bestimmten H-Konzentrationen von Falten und haftenden Schichtbereichen mit dem EMK-Verlauf einer 800 nm dicken NbH-Schicht.

Man erkennt, daß die gemessenen H-Konzentrationen mit den Phasengrenzen der Schicht zusammenfallen. In den Falten bildete sich Nb-Hydrid, während haftende Schichtbereiche in der Randphase verblieben [Wag<sup>13b</sup>].

Ein quantitatives Verständnis dieses Ergebnisses läßt sich unter Bezugnahme auf Gl. (5.13) gewinnen, die die Änderung des Plateaudrucks der Hydridbildung mit dem Spannungszustand einer dünnen Schicht angibt,

$$p_{H_2} = p_0(T) \cdot \left( \frac{c_H}{r - c_H} \right)^2 \cdot \exp \left[ \frac{2}{RT} (\bar{E}_0 + E_d/2 - E_{WW} \cdot c_H + \Delta\mu_H(\sigma)) \right] \quad (5.13)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die H-H-Wechselwirkungsenergie nicht vom Spannungszustand einer dünnen Schicht abhängt (zu den Einschränkungen dieser Annahme vgl. Kap. 5.1.4.2.2) steht die H-Konzentration  $c'_H$  in haftenden Schichtbereichen bei gleichem  $H_2$ -Druck (i.e. chemischem Potential) zur H-Konzentration  $c_H$  in abgelösten, relaxierten Schichtbereichen im Verhältnis [Wag<sup>13b</sup>]

$$\left. \frac{c'_H}{r - c'_H} \right|_{p,\sigma} = \left. \frac{c_H}{r - c_H} \right|_{p,0} \cdot \exp \left( \frac{E_{WW} \cdot (c'_H - c_H)}{RT} \right) \cdot \exp \left( - \frac{\Delta\mu_H(\sigma)}{RT} \right) \quad (5.23)$$

Abb. 5.56a) zeigt exemplarisch die Änderung der mechanischen Spannungen einer 670 nm dicken NbH-Schicht während der H-Beladung. Abb. 5.56b) zeigt die in-situ gemessene EMK der Schicht und die Anpassung des EMK-Verlaufs mittels Gl. (5.12).

Nimmt man für die Nb-Schicht eine intrinsische Spannung von  $\sigma_0 = -0.5 \text{ GPa}$  an und berücksichtigt für die haftenden Schichtbereiche bei einer Konzentration von  $c'_H = 0.11 H/Nb$  eine Spannungsänderung von  $\Delta\sigma = -1.07 \text{ GPa}$ , so folgt mit den Fit-Parametern  $r = 0.59(2) H/Nb$  und  $E_{WW} = 13.2(9) \text{ kJ/mol}_H$ , daß in den relaxierten Schichtbereichen nach Gl. (5.23) beim selben chemischen Potential eine Konzentration von  $c_H = 0.43 H/Nb$  existiert.

Dies ist in Abb. 5.57 dargestellt und stimmt gut mit den gemessenen Konzentrationswerten überein.

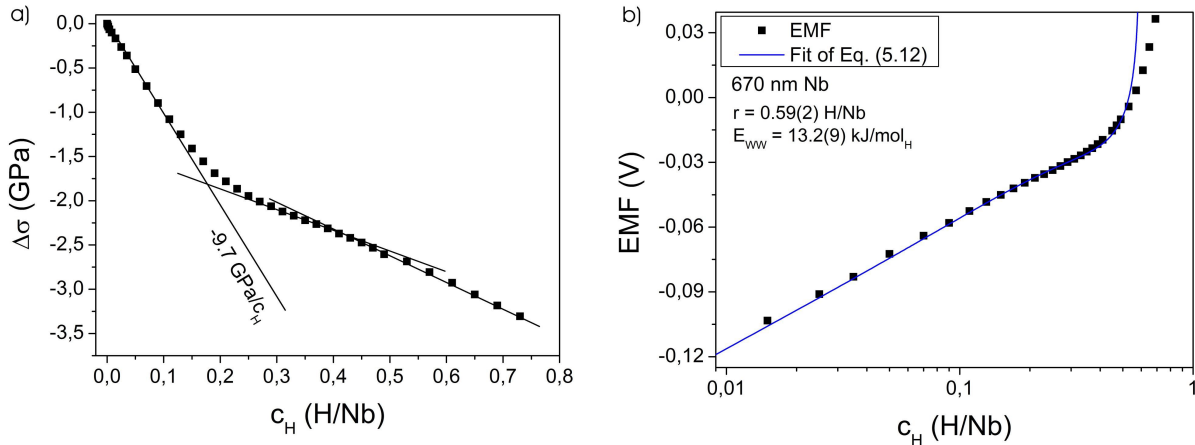


Abb. 5.56: a) Änderung des in-plane Spannungszustandes einer 800 nm dicken NbH-Schicht bei elektrochemischer Beladung. b) In-situ gemessener Verlauf der EMK der Schicht und Anpassung des EMK-Verlaufs mittels Gl. (5.12).

Abb. 5.57 zeigt die idealisierten Verläufe des chemischen Potentials verspannter und spannungsfreier Bereiche der NbH-Schicht. Man erkennt hier ähnlich wie bei den PdH-Schichten in Kap. 5.1.4.2.1, daß die Hydridphase in haftenden Schichtbereichen gegenüber abgelösten Schichtbereichen um bis zu  $3 \text{ kJ/mol}_H$  destabilisiert ist. Man beachte, daß der Verlauf des chemischen Potentials haftender Schichtbereiche bereits in der  $\alpha$ -Phase signifikant gegenüber enthafteten Bereichen erhöht ist.

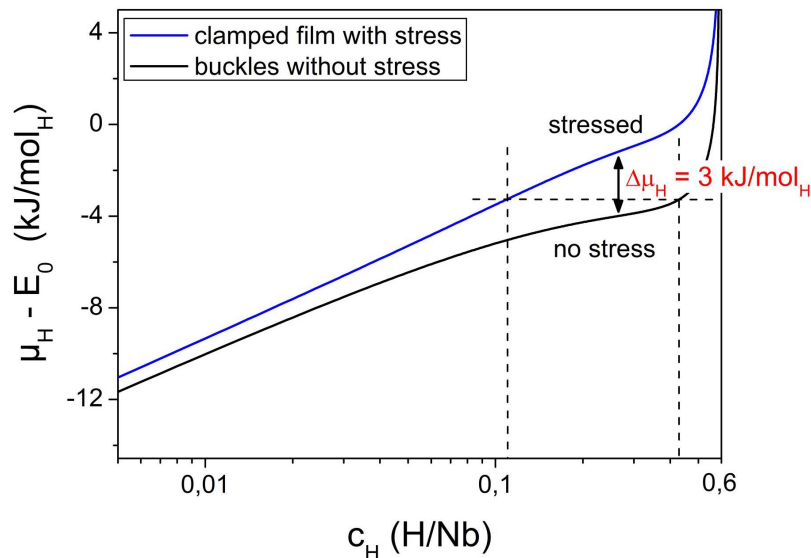


Abb. 5.57: Nach Gl. (5.12) berechnete, idealisierte Verläufe des chemischen Potentials in haftenden und abgelösten Bereichen einer dünnen NbH-Schicht. In die Berechnung fließen die in Abb. 5.56 bestimmten Systemparameter und die Annahme einer intrinsischen Spannung von  $-0.5 \text{ GPa}$  der Schicht ein. Man erkennt, daß die haftenden Schichtbereiche bei einer Konzentration von  $0.11 \text{ H/Nb}$  das selbse chemische Potential besitzen wie die Falten bei einer Konzentration von  $0.43 \text{ H/Nb}$ .

In weiterführenden Experimenten wäre es denkbar, für NbH-Schichten mit mittleren Konzentrationen in Einphasengebieten zu untersuchen, ob die lokale H-Konzentration mit dem Spannungszustand variiert.

Die hier mittels pp-Streuung gefundenen Ergebnisse zur H-Verteilung in partiell enthafteten Schichten wurden in der Master-Arbeit von J. Kürschner [Kür<sup>14</sup>] durch Transmissionsmessungen an dünnen PdH-Schichten („Hydrogenography“) auf Glas bei elektrochemischer Beladung bestätigt.

## 5.2 Diskussion der Wasserstoff-Beladung dünner Palladium-Schichten

In diesem Kapitel werden die im Kapitel 5.1 vorgestellten Ergebnisse der Wasserstoff-Beladung der unterschiedlichen Palladium-Substrat-Systeme diskutiert. Zunächst wird der elektrische Widerstand von PdH-Legierungen weiter untersucht. Für das Palladium-Hydrid werden durch den Vergleich mit Modellrechnungen Schlußfolgerungen zur Topologie der Hydridausscheidungen gezogen. Anschließend werden die gefundenen Änderungen der Mikrostruktur und des Spannungszustandes der PdH-Schichten zusammengefaßt und in Relation zu Literaturergebnissen gesetzt. Abschließend werden aus den mikrostrukturellen und den elastischen Zwangsbedingungen resultierende Änderungen der Thermodynamik dünner PdH-Schichten gegenüber dem massiven System und im Vergleich zu anderen Metall-Wasserstoff-Systemen diskutiert.

### 5.2.1 Elektrischer Widerstand als Funktion der Wasserstoff-Konzentration

Bei der Diskussion des Widerstandes elektrochemisch beladener dünner Palladium-Wasserstoff-Schichten ist aus methodischer Sicht zunächst eine mögliche Beeinflussung der gemessenen Widerstände durch den Elektrolyt und die Widerstandsmessung selbst zu betrachten. Verfälschungen des Widerstandes können aus der Parallel-Leitung des elektrischen Stromes über den Elektrolyt (Elektrolyse-Strom) oder einer Protonen-Drift im Palladium im elektrischen Feld der angelegten Meßspannung resultieren. Diese Aspekte haben Zhang et al. und Harvey et al. [Zha<sup>04</sup>,Zha<sup>02</sup>,Har<sup>62</sup>] detailliert untersucht. Es wurde gezeigt, daß die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Meßspannungen in der Größenordnung von  $U_{ext} = 1 \text{ mV}$  nicht ausreichen, um Elektrolyse des Palladium-Elektrolyt-Systems zu initiieren. Deshalb wird die Grenzfläche zwischen Palladium-Schicht und Elektrolyt durch die angelegte Meßspannung lediglich polarisiert, so daß Parallel-Leitung über den Elektrolyt vernachlässigt werden kann [Kir<sup>88b</sup>]. Gradienten der Wasserstoff-Konzentration im Palladium infolge der Widerstandsmessung wurden durch Zhang et al. [Zha<sup>02</sup>] abgeschätzt. Es wurde gezeigt, daß eine Meßspannung von  $U_{ext} = 1 \text{ mV}$  über die in dieser Arbeit realisierte Probenerstreckung in stationären Konzentrationsgradienten  $\Delta c_H < 0.002 \text{ H/Pd}$  resultiert.

Methodische Effekte auf den gemessenen Widerstand und die Wasserstoff-Verteilung in der Schicht sind damit klein. Dieser Befund wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich der gemessene Schichtwiderstand beim Eintauchen einer Schicht in den Elektrolyt um weniger als 0.5% reduziert.

#### 5.2.1.1 Randphase

Im Kap. 5.1.1.1 (Tab. 5.1) wurde gezeigt, daß das initiale Widerstandsinkrement  $d\Delta\rho_H/dc_H = 414(7) \Omega\text{nm}$  300 nm dicker, epitaktischer Palladium-Wasserstoff-Schichten in guter Näherung dem von Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>] für das massive PdH-System vorhergesagten Inkrement entspricht. Eine gute Übereinstimmung besteht zudem mit dem von Kirchheim et al. [Szö<sup>87</sup>] für dünne Palladium-Drähte experimentell bestimmten Wert von  $\Delta\rho_H^\alpha = 4.2 \Omega\text{nm} \cdot \text{at}\%H$ , entsprechend  $d\rho_H^\alpha/dc_H \approx 408 \Omega\text{nm}$ .

Für Schichten mit hoher Defektdichte hat es sich in Abb. 5.1 hingegen erwiesen, daß der Widerstandsanstieg in der Randphase in zwei Bereiche zunächst nahezu verschwindenden und dann gegenüber den Referenzwerten verringerten Widerstandsinkrements unterteilt ist. Die Breite des Bereiches einer retardierten Widerstandsänderung auf der Konzentrationsachse nimmt dabei mit abnehmender Schichtqualität zu. Diese Abweichungen lassen sich darauf zurückführen, daß der Wasserstoff mit beginnender H-Beladung zunächst nicht interstitiell im Palladium gelöst, sondern in mikrostrukturellen Defekten wie Korngrenzen, bei der Schichtherstellung generierten Versetzungen, Leerstellen und Subsurface-Plätzen eingelagert wird, in denen er eine höhere Bindungsenergie



vorfördert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß durch die Anwesenheit des Wasserstoffs in den Schichten zusätzliche Leerstellen generiert werden können, die mit dem gelösten Wasserstoff von den Schichtoberflächen in die Schichten diffundieren (Defectants-Konzept, Kap. 2.2.1.5). Cizek et al. haben für massives Niob durch Messung der Positronenlebensdauer H-induzierte Leerstellenkonzentrationen von  $\rho_L = 10^{-4}$  nachgewiesen [Ciz<sup>07</sup>], was der thermisch induzierten Leerstellendichte am Schmelzpunkt entspricht. Auch für Palladiumschichten belegt eine H-induzierte Erhöhung des S-Parameters der Schichtoberfläche eine Erhöhung der Leerstellendichte [Ciz<sup>13</sup>].

Da die Gittersymmetrie in Defekten bereits vor der H-Einlagerung signifikant gestört ist, trägt der dort eingelagerte Wasserstoff im Vergleich zu Wasserstoff in Zwischengitterplätzen geringer zum elektrischen Widerstand bei [Hua<sup>91</sup>] – die effektiv zum elektrischen Widerstand beitragende Wasserstoff-Konzentration ist reduziert. Der Effekt wächst zudem mit abnehmender Schichtdicke an, da die Defektdichte und das Grenzflächenvolumen zunehmen. In Palladium-Schichten auf V/Saphir kann auch die Vanadium-Zwischenschicht mit ihrer gegenüber Palladium erhöhten Wasserstoff-Löslichkeit als Wasserstoff-Falle fungieren.

Auf einen interessanten Aspekt des Widerstandsbeitrags von Wasserstoff in Versetzungen soll gesondert hingewiesen werden: Versetzungslinien von Misfit-Versetzungen in dünnen Schichten verlaufen größtenteils entlang der Schicht-Substrat-Grenzfläche. Da der wesentliche Widerstandsbeitrag von Versetzungen nach Kap. 2.5.2.4 aus dem Bereich unmittelbar um den Versetzungskern resultiert, ist der Widerstandsbeitrag der Versetzungen zum Schichtwiderstand aufgrund ihrer geometrischen Anordnung an der Grenzfläche gering. Weisen die Dilatationsfelder der Versetzungen in die Schicht (Abb. 4.26), so erreicht die lokale Wasserstoff-Konzentration in den Versetzungen jedoch bereits bei kleiner nomineller H-Konzentration der Schicht Werte des Palladium-Hydrids [Max<sup>01</sup>] – Misfit-Versetzungen mit Dilatationsfeldern in der Schicht können damit als H-Fallen besonders stark zur Widerstandsreduktion in der Randphase beitragen.

### 5.2.1.2 Zweiphasengebiet und Hydridphase

Betrachtet man zunächst allgemeine Aspekte der Widerstandsentwicklung dünner Palladium-Wasserstoff-Schichten höherer Konzentration, so bemerkt man, daß die Grundwiderstände der Schichten nach dem ersten vollständigen Beladungszyklus um 0.5% bis 2% gegenüber dem Startwiderstand nach Schichtherstellung erhöht sind. Diese Erhöhung läßt sich auf die nach Kap. 5.1.3 zur Relaxation mechanischer Spannungen in den Schichten an der Schicht-Substrat-Grenzfläche generierten Misfit-Versetzungen mit in der Schicht liegenden Dilatationsfeldern zurückführen, deren Existenz sowohl für semi-kohärent als auch partiell kohärent entmischende Schichten durch Zugspannungen nach H-Entladung belegt wurde. In semi-kohärent entmischenden Schichten treten Versetzungsringe um Ausscheidungen hinzu. Neben dem Beitrag der Versetzungskerne zum Widerstand und einer Verringerung des Schichtquerschnitts unter Zugspannung tragen die Versetzungen zu einer irreversiblen Erhöhung der Oberflächenrauigkeit der Schichten durch die Erzeugung atomarer Gleitstufen bei.

Lediglich in sehr dünnen, diskontinuierlichen Schichten wurde nach der Entladung bisweilen eine drastische Widerstandserhöhung beobachtet (vgl. Abb. 5.12c), die in morphologischen Umordnungsprozessen der Schichten unter Wasserstoff-Atmosphäre [Wag<sup>13b</sup>] begründet ist. Dieser Aspekt ist in Kap. 6 bei der Vorstellung dünner PdH-Schichten als Wasserstoff-Sensoren von zentraler Bedeutung.

Zum anderen fällt auf, daß die bei der zweiten und weiteren Wasserstoffbeladungen der Schichten erreichten Maximalwiderstände oftmals hinter dem bei der ersten Beladung erzielten Maximalwiderstand zurückbleiben (vgl. Abb. 5.3, 5.21). Dieser Effekt ist aus der Literatur für das

massive PdH-System bekannt und er wird dort auf irreversible Änderungen der Probengeometrie durch den Einbau von Misfit-Versetzungen zurückgeführt [Zha<sup>02</sup>]. In dieser Arbeit wurde er für haftende Schichten auf das Buckling zurückgeführt, das zu einer Modifikation der lateralen H-Konzentration führt, vgl. u. a. Kap. 5.1.4.7. Der Effekt wird in geringerem Maß jedoch auch für Schichten beobachtet, die sich nicht vom Substrat ablösen. Es ist deshalb denkbar, daß sich die vertikale Dehnung der Schichten bei mehrfacher zyklischer H-Beladung zum Beispiel durch den Einbau von Leerstellen vergrößert, deren Beitrag sich nicht in den Gitterparameter-Messungen zeigt. Eine vergrößerte z-Dehnung reduziert den spezifischen Widerstand der Schichten.

Dies könnte zum Beispiel mittels Röntgenreflektometrie (XRR) untersucht werden.

### 5.2.1.2.1 Widerstandsbeitrag von Korngrenzen in nc-Palladium auf Silizium

Bei dem Vergleich der gemessenen Widerstandsverläufe der dünnen Schichten mit den für massive Systeme entwickelten Leitungsmodellen ist zu berücksichtigen, daß die Übertragbarkeit der Modelle infolge der Einschränkung des elektrischen Stromflusses auf essentiell 2 Dimensionen in den Schichten und nanostrukturelle Änderungen der elektronischen und der vibronischen Struktur der Legierungen nicht selbstverständlich gegeben ist. Dies gilt insbesondere für das Zweiphasengebiet, da sich die Perkolationsschwelle mit der Dimensionalität eines physikalischen Systems verändert [Wag<sup>08a</sup>]. Darüber hinaus sind Abweichungen des Widerstandsverlaufs von den Bulk-Modellen zu erwarten, weil die Ausscheidung der Hydridphase mit ihrer gegenüber der  $\alpha$ -Matrix verstärkten z-Dehnung in lokalen Modulationen der Oberflächenrauigkeit einer Schicht resultiert.

Während sich die Widerstandsentwicklung in PdH-Schichten auf Saphir und V/Saphir unter Rückgriff auf die theoretischen Leitungsmodelle für Phasengemische jedoch gut verstehen läßt (siehe unten), wurden für nanokristalline PdH-Schichten auf Silizium stets im gesamten Zweiphasengebiet konvexe Widerstandsverläufe mit der Konzentration gefunden, vgl. Abb. 5.2-5.4. Konvexe Widerstandsverläufe werden durch Modelle der Parallel- oder seriellen Leitung in Zweiphasengemischen prinzipiell nicht erfaßt, die stets konkave Widerstandskurven vorhersagen.

Eine mögliche Erklärung des abweichenden Verhaltens der Schichten auf Silizium liegt im Widerstandsbeitrag von deren hohem Korngrenzanteil. Während die Leitungsmodelle gewöhnlich nur die  $\alpha$ -Phase und das Hydrid berücksichtigen, ist in nanokristallinen Schichten die Korngrenzphase nicht vernachlässigbar. Kirchheim et al. [Mue<sup>87a</sup>] haben vorgeschlagen, daß die Wasserstoff-Konzentration der Korngrenzen stets zwischen der der beiden Randphasen verbleibt und in den Korngrenzen keine Hydridbildung stattfindet, vgl. Kap. 2.2.1.1. Nimmt man an, daß die Korngrenzen wie oben beschrieben aufgrund ihrer andersartigen Struktur ein von der  $\alpha$ -Phase quantitativ abweichendes Widerstandsverhalten zeigen, das dem Verhalten der  $\alpha$ -Phase unter Berücksichtigung einer veränderten effektiven H-Konzentration aber qualitativ ähnelt, so kann man die von Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>] für die  $\alpha$ -Phase berechnete Widerstandsänderung qualitativ auf die Korngrenzen übertragen.

Davon ausgehend wird in Abb. 5.58 abweichend von Abb. 5.5 die von Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>] für die  $\alpha$ -Phase berechnete Widerstandsentwicklung bei 273 K ohne Berücksichtigung des Phasenübergangs mit der Widerstandsentwicklung partiell abgelöster, nanokristalliner 300 nm dicker Pd-Schichten auf Silizium und haftender, multi-orientierter 300 nm dicker Pd-Schichten auf Saphir verglichen. Man erkennt, daß eine einphasige PdH-Legierung ohne Phasenübergang im gesamten Konzentrationsbereich eine konvexe Widerstandskurve zeigen würde.

Weißmüller et al. [Wei<sup>00</sup>] haben angemerkt, daß sich der Spannungszustand der Korngrenzen im Zuge der Hydridbildung im Inneren der Körner erhöht, vgl. Kap. 2.2.1.1. Damit ist es vorstellbar, daß das chemische Potential des Wasserstoffs in den Korngrenzen im Zuge der Hydridbildung im Korninneren

aus seiner Gleichgewichtslage verschoben wird, so daß die Korngrenzen weiteren Wasserstoff absorbieren. Insgesamt könnte dann aus der Überlagerung der Widerstandsentwicklung in den Körnern und in den Korngrenzen eine konvexe Widerstandskurve der Schicht resultieren.

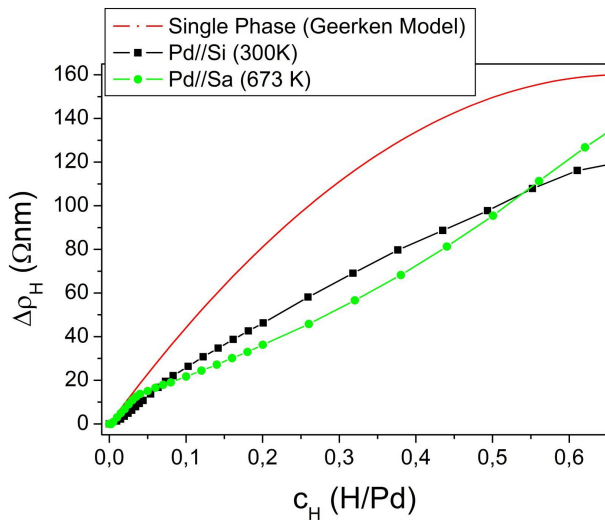


Abb. 5.58: Widerstandsentwicklung des PdH-Systems bei 273 K ohne Berücksichtigung des Phasenübergangs nach Geerken et al. [Ger<sup>83b</sup>]. Mit wachsender H-Konzentration resultiert ein konvexer Widerstandsverlauf. Zum Vergleich ist die Widerstandsentwicklung nanokristallinen Palladiums auf Silizium und multi-orientierten Palladiums auf Saphir eingetragen.

Es wird vorgeschlagen, die konvexe Widerstands-Entwicklung von nanokristallinem Pd auf Silizium auf den Widerstandsbeitrag der Korngrenzphase zurückzuführen [Wag<sup>11b</sup>].

### 5.2.1.2.2 Topologie der Hydrid-Ausscheidungen in Palladium auf Saphir

Hinweise zum quantitativen Verständnis der Widerstandskurven multi-orientierter Palladium-Wasserstoff-Schichten auf Saphir sowie nanokristalliner und epitaktischer Schichten auf V/Saphir im Zweiphasengebiet liefern Finite-Elemente-Simulationen mit dem Comsol-Multiphysics-Softwarepaket. Die Berechnungen wurden mit dem Elektrostatik-Modul auf Rechtecken der Kantenlänge  $20 \times 15 a.u.$  durchgeführt. Wie in Abb. 5.59 gezeigt, wurde ein ebenes Gemisch zweier Phasen simuliert, deren spezifische Widerstände sich wie im PdH-System nach Tab. 5.2 um einen Faktor  $\rho_{\alpha'}^{min}/\rho_{\alpha'}^{max} \sim 1.6$  unterschieden. Über die Länge des Rechtecks wurde eine Potentialdifferenz von  $U_{ext} = 1 V$  angelegt, während Ober- und Unterkante des Rechtecks als elektrisch isoliert betrachtet wurden. Die Grenzflächen von Matrix und Ausscheidungen (hochohmige Phase) wurden als stetig und elektrisch leitend angenommen.

Der elektrische Widerstand der Legierung wurde in Abhängigkeit vom Volumenbruchteil, der räumlichen Verteilung und der räumlichen Orientierung der hochohmigen Phase berechnet. Startpunkt war jeweils eine Konfiguration mit drei kleinen Ausscheidungen (Abb. 5.59a). Dargestellt ist die durch die äußere Spannung  $U_{ext}$  im System induzierte lokale elektrische Stromdichte  $j$ . Der Widerstand folgt durch Aufsummierung der gesamten Stromdichte an einer Stirnseite des Systems gemäß  $\rho = U_{ext}/j_{ges}$ .

Ausgehend von Abb. 5.59a) wurden fünf unterschiedliche Modi der Hydridbildung untersucht: Abb. 5.59b): reines isotropes Wachstum der Ausscheidungen, c): reine statistische Keimbildung, d) ellipsoidales Ausscheidungswachstum mit langer Ellipsenachse parallel  $U_{ext}$ , e) ellipsoidales Ausscheidungswachstum mit variabler Orientierung der langen Achse und f) ellipsoidales Ausscheidungswachstum mit langer Achse senkrecht zu  $U_{ext}$ .

Die für die unterschiedlichen Konfigurationen in Abb. 5.59 berechneten Widerstandsänderungen sind in Abb. 5.60 als Funktion des Flächenanteils  $v_{\alpha'}$  der hochohmigen Phase dargestellt. Zum Vergleich sind die einhüllenden Grenzfälle (schwarze Linien) reiner Parallel- oder Reihenschaltung, der Widerstand einer Legierung mit statistisch verteilten Ausscheidungen nach Gl. (2.112) und die zugehörigen, die Anteile von paralleler und serieller Leitung gewichtenden Leitungsexponenten  $x$  nach Gl. (2.111) eingetragen.

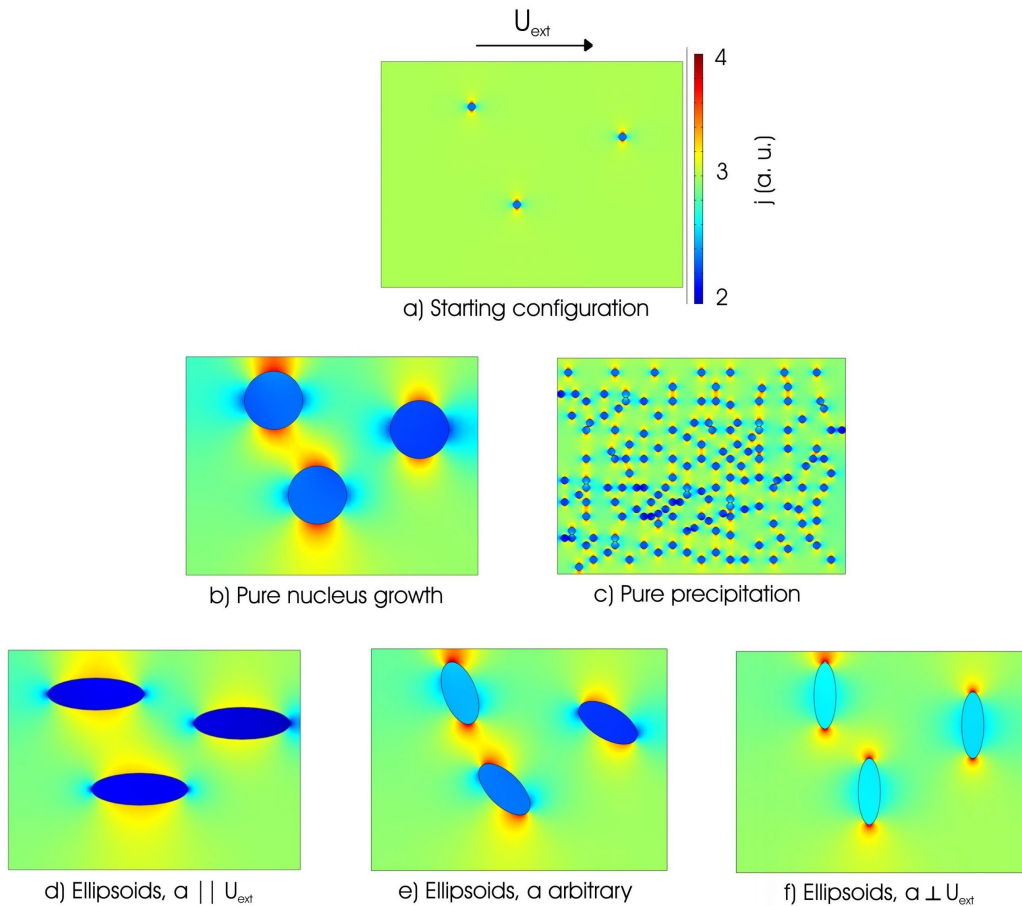


Abb. 5.59: Stromdichte  $j$ , die durch eine elektrische Spannung  $U_{ext}$  in Zweiphasengemischen mit unterschiedlichen Verteilungen der hochohmigen Phase induziert wird. a) Startpunkt: drei kleine Ausscheidungen, b) reines isotropes Ausscheidungswachstum, c) reine statistische Keimbildung ( $N = 157$ ), d) ellipsoidales Wachstum (Achsenverhältnis  $a:b = 3, a \parallel U_{ext}$ ), e) ellipsoidales Wachstum mit beliebiger Achsenorientierung ( $a:b = 2$ , Kippwinkel  $70^\circ, 45^\circ, 30^\circ$  gegen  $U_{ext}$ ), f) ellipsoidales Wachstum ( $a:b = 3, a \perp U_{ext}$ ).

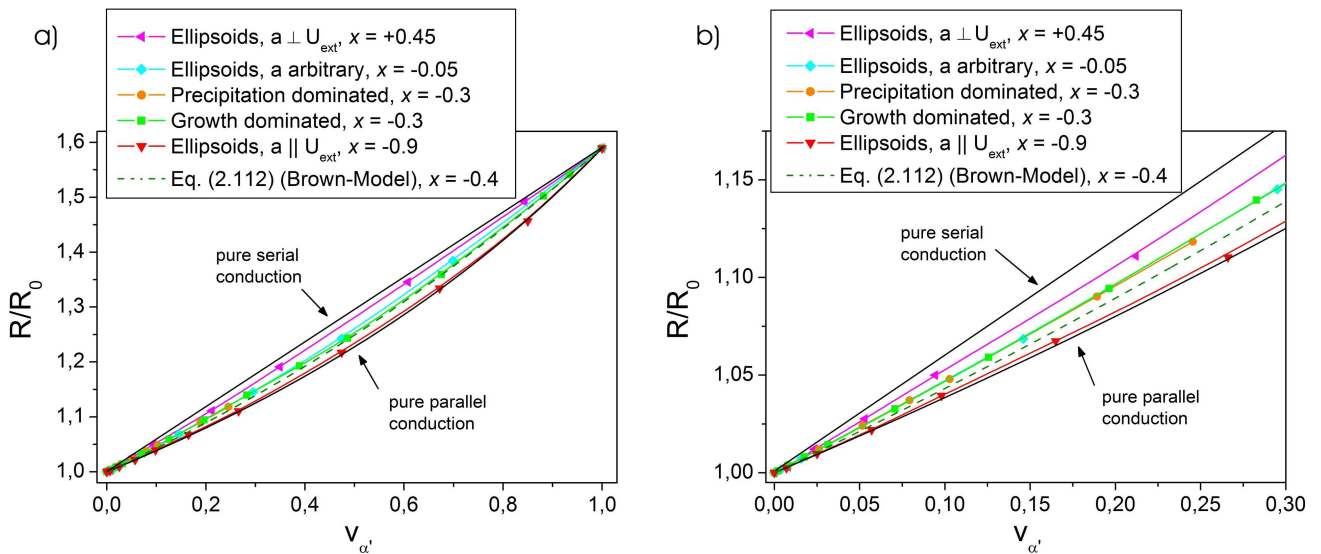


Abb. 5.60: Abhängigkeit des Widerstandes einer zweiphasigen Legierung vom Volumenbruchteil, der Geometrie und der Verteilung von Ausscheidungen der hochohmigen Phase. Zum Vergleich sind die Grenzfälle reiner paralleler oder serieller Leitung, der Widerstandsverlauf bei statistischer Ausscheidungsbildung gemäß Gl. (2.112) sowie die jeweiligen Leitungsexponenten nach Gl. (2.111) angegeben.

Ein zentrales Ergebnis der Modellrechnungen besteht darin, daß die Widerstandsverläufe bei reinem isotropem Wachstum der Ausscheidungen (Abb. 5.59b) oder reiner statistischer Keimbildung (Abb. 5.59c) identisch sind.<sup>86</sup> In isotropen Systemen hängt der Widerstand nur vom Volumenbruchteil, nicht jedoch von der Verteilung der Ausscheidungen ab. Dem entsprechend findet man insbesondere im Bereich großer Volumenbruchteile eine gute Übereinstimmung der berechneten Widerstände mit dem Verlauf von Gl. (2.112). Für kleine Volumenbruchteile sind die simulierten Widerstände der isotropen Systeme etwas größer als es Gl. (2.112) entspricht; eventuell ist diese Abweichung auf die Einschränkung des elektrischen Stromflusses auf 2 Dimensionen zurückzuführen, während Gl. (2.112) für dreidimensionale Systeme hergeleitet wurde.

Signifikante Abweichungen von Gl. (2.112) treten nur auf, wenn die Ausscheidungen anisotrop wachsen. Die Widerstandsverläufe konvergieren dann erwartungsgemäß gegen die Grenzfälle reiner Parallel- oder Reihenschaltung. Erfolgt anisotropes Wachstum gleichzeitig in beliebige Richtungen, so nähern sich die Widerstände aufgrund der Überlagerung von paralleler und serieller Leitung hingegen wieder dem isotropen Verhalten an.

Die Modellrechnungen können nur Anhaltspunkte für das Verständnis der Widerstandsentwicklung in PdH-Legierungen liefern, da sich dort Anzahl, Geometrie und Grenzflächeneigenschaften der Ausscheidungen mit der H-Konzentration verändern. Dennoch läßt sich für multiorientiertes Palladium auf reinem Saphir schlußfolgern, daß Hydridbildung und -wachstum dort insgesamt statistisch erfolgen, wie es in Kap. 5.1.1.2 bereits vermutet wurde. Die Leitungsexponenten nach dem Fletcher-Modell in Gl. (2.111) liegen für diese Schichten stets im Intervall  $x \in [-0.6; -0.4]$  (5 Pd-Schichten).

Die Unterschiede der Widerstandskurven gering und stark haftender nanokristalliner Palladiumschichten in Abb. 5.3 sind nach den Modellrechnungen hingegen nicht allein darauf zurückzuführen, daß die Hydridbildung wachstums- oder keimbildungsgesteuert ist. Vielmehr verweisen die Widerstandsmessungen in stark haftenden nanokristallinen und epitaktischen Palladiumschichten auf V/Saphir auf anisotropes Hydridwachstum. Dieser Effekt überwiegt in den nanokristallinen Schichten offenbar den in Kap. 5.2.1.2.1 diskutierten Korngrenzbeitrag.

Fokussiert man allein auf die Epitaxie der Palladium-Schichten auf V/Saphir, so würde man in diesen aufgrund der Isotropie der elastischen Eigenschaften in der (111)-Ebene isotropes Hydridwachstum erwarten. Da Anisotropie jedoch auch für stark haftende nanokristalline Palladium-Schichten gefunden wird, erscheint es möglich, daß die Hydridbildung im Palladium durch die elastisch anisotrope Vanadium-Zwischenschicht modifiziert wird: Überschreiten die Ausscheidungen im Palladium die kritische Größe, bei der zwischen der Vanadium-Zwischenschicht und dem Substrat Misfit-Versetzungen emittiert werden, so ist die Versetzungsbildung in elastisch weichen Richtungen des Vanadiums erleichtert.

Die in Tab. 5.2 angegebenen positiven Leitungsexponenten der Schichten auf V/Saphir, die einen dominanten Beitrag der seriellen Leitung repräsentieren, sind damit an die Elektrodenanordnung bei der Widerstandsmessung gekoppelt. Diesen Effekt zeigt exemplarisch Abb. 5.61, in der die Ergebnisse der Widerstandsmessung unter zwei orthogonalen Richtungen bei der zweiten und der dritten H-Beladung einer epitaktischen Palladium-Schicht auf V/Saphir dargestellt sind. Die Widerstandskurven sind ähnlich, der Ausschnitt in Abb. 5.61b) belegt jedoch, daß die Kurvenkrümmungen im Zweiphasengebiet verschieden sind. Insgesamt zerfallen die gemessenen Leitungsexponenten in Abhängigkeit von der bezgl. der jeweiligen Mikrostruktur einer Schicht zufällig

---

<sup>86</sup> Die Rechenkapazität erlaubte bei der gewählten Ausscheidungsgröße für das keimbildungsdominierte Modell die Widerstandsberechnung nur bis  $v_{\alpha} = 25\%$  (377 Ausscheidungen in der Matrix).

eingestellten Meßanordnung für epitaktische, stark haftende Schichten in zwei Gruppen,  $x \in [+0.1; +0.2]$  oder  $[-0.8; -0.5]$  (9 Pd-Schichten).

Alle diskutierten Leitungsexponenten der PdH-Schichten sind nochmals in Tab. 5.14 aufgeführt.

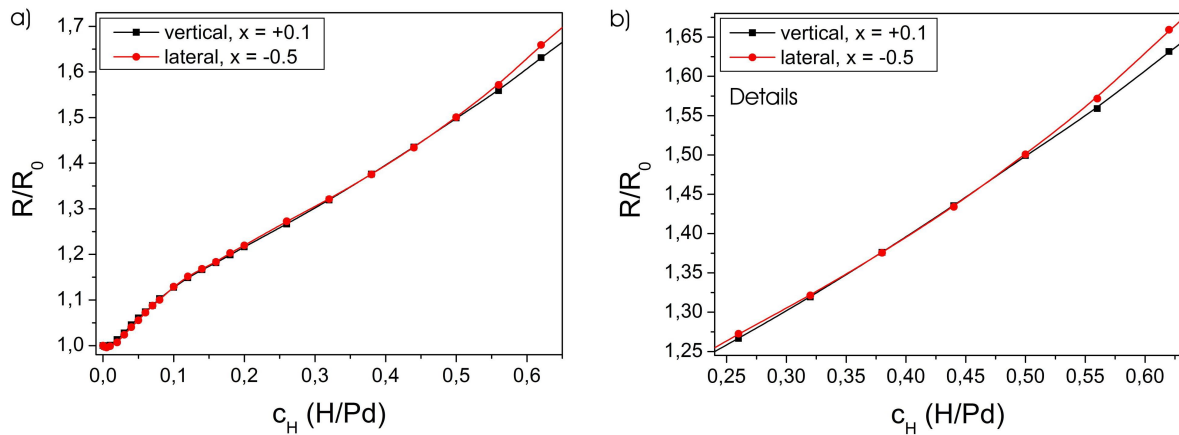


Abb. 5.61: Änderung des elektrischen Widerstandes einer 300 nm dicken, epitaktischen Pd-Schicht auf V/Saphir. Dargestellt sind jeweils die zweite (längs zur Probenachse gemessen) und dritte (quer gemessen) H-Beladung. a) Während die Kurvenverläufe in der Randphase identisch und im Zweiphasengebiet ähnlich sind, zeigt der Ausschnitt (b) in Abhängigkeit von der Meßrichtung signifikant verschiedene Kurvenkrümmungen im Zweiphasengebiet.

System	Leitungsexponent $x$ nach Gl. (2.111)
Pd//Sa (673 K)	$[-0.6; -0.4]$
Pd/V//Sa (673 K)	$[+0.1; +0.2] \vee [-0.8; -0.5]$
Brown-Modell in Gl. (2.112)	$-0.4$

Tab. 5.14: Leitungsexponenten  $x$ , die den Beitrag paralleler oder serieller Leitung zum Gesamtwiderstand multi-orientierter und epitaktischer, stark haftender PdH-Schichten entsprechend Gl. (2.111) gewichten. Das Brown-Modell Gl. (2.112) beschreibt den elektrischen Widerstand bei statistischer Ausscheidungsbildung.

### 5.2.1.3 Abschätzung des Fehlers der spezifischen Widerstände

Der Vergleich der gemessenen Widerstandsänderung in Palladium-Wasserstoff-Schichten mit dem Brown-Modell in Gl. (2.112) ermöglicht eine Abschätzung des Fehlers in der Bestimmung der spezifischen Widerstände, der aus der Vernachlässigung der Gitterdehnung der Schichten resultiert. Dazu kann man in Gl. (2.112) den aus dem Hebelgesetz folgenden stöchiometrischen Volumenbruchteil  $v_\alpha$  der  $\alpha$ -Phase durch den volumetrischen Bruchteil

$$\chi_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_{\alpha'}} \quad (5.24)$$

mit den Volumina  $V_i, i = (\alpha, \alpha')$  der Phasen ersetzen.

Betrachtet man den Grenzfall einachsiger Dehnung nach Gl. (2.41), so folgt mit dem Dehnungsverhältnis  $\delta = a_{\alpha'}^{min}/a_\alpha^{max}$  der Gitterparameter der Phasen und den Phasengrenzen  $c_\alpha^{max} \sim 0.02 \text{ H/Pd}$  und  $c_{\alpha'}^{min} \sim 0.50 \text{ H/Pd}$  eine obere Schranke für  $\chi_\alpha$  gemäß

$$\chi_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + \delta \cdot (1 - v_\alpha)} = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + \frac{1 + 0.126 \cdot c_{\alpha'}^{min}}{1 + 0.126 \cdot c_\alpha^{max}} \cdot (1 - v_\alpha)} = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + 1.06 \cdot (1 - v_\alpha)}. \quad (5.25)$$

Für isotrope Dehnung ist eine untere Schranke mit  $\delta = (a_{\alpha'}^{min}/a_{\alpha}^{max})^3$  und Gl. (2.37) durch

$$\chi_{\alpha} = \frac{v_{\alpha}}{v_{\alpha} + 1.093 \cdot (1 - v_{\alpha})} \quad (5.26)$$

gegeben.

Die Änderung des Widerstandes des PdH-Systems gemäß Gl. (2.112) bei stöchiometrischer oder volumetrischer Berechnung der Volumenanteile der Phasen zeigt Abb. 5.62 als Funktion der Wasserstoff-Konzentration im Zweiphasengebiet. Zum Vergleich sind wieder die Leitungsexponenten nach Gl. (2.111) eingetragen. Man erkennt, daß die spezifischen Widerstände durch Vernachlässigung der Gitterdehnung der Schichten um 3 – 6% unterschätzt werden, während sich die Leitungsexponenten nur geringfügig verändern.

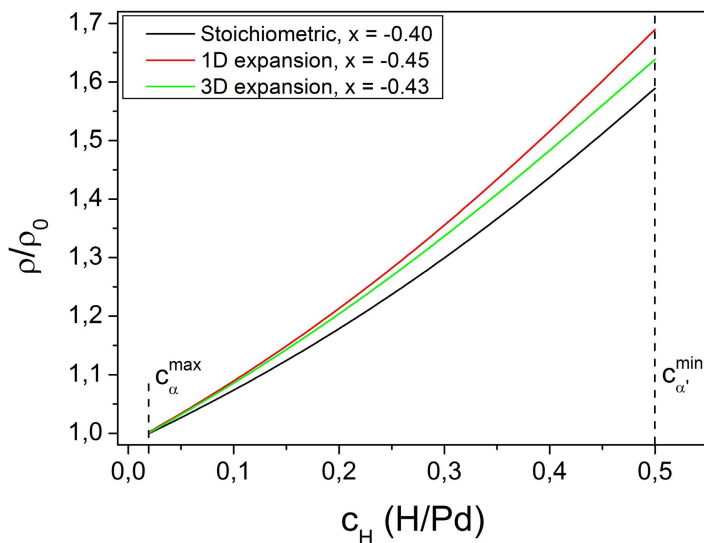


Abb. 5.62: Abweichung der berechneten Änderung des spezifischen Widerstands dünner PdH-Schichten im Zweiphasengebiet mit und ohne Berücksichtigung der Gitterdehnung nach dem Brown-Modell in Gl. (2.112). Den Berechnungen wurden die in Abb. 5.59 angesetzten Widerstände der Einzelphasen zugrunde gelegt.

Zusätzlich sind die zugehörigen Leitungsexponenten nach Gl. (2.111) angegeben.

## 5.2.2 Spannungen, Dehnungen und Änderungen der Mikrostruktur

Wesentliche Ergebnisse der Messung der Änderung des Spannungs- und Dehnungszustandes dünner Pd-Schichten unter H-Beladung und deren Implikationen bezgl. mikrostruktureller Änderungen der Schichten wurden bereits in Kap. 5.1.2 und 5.1.3 erörtert. Hier sollen sie noch einmal zusammengefaßt werden.

- Es wurde gezeigt, daß die H-Aufnahme in den dünnen Palladiumschichten infolge deren Haftung auf dem Substrat zum Aufbau konsiderabler **Kompressionsspannungen** führt. Das Spannungsinkrement  $d\sigma/dc_H$  wird mit der Verringerung der Defektdichte der Schichten größer und strebt bei epitaktischen Schichten den für eindimensionale Dehnung erwarteten Maximalwert an. Bei kritischen Spannungswerten wird der weitere Spannungsaufbau durch **plastische Deformation** der Schichten abgeschwächt. Die kritischen Spannungen hängen von der Mikrostruktur der Schichten ab, da diese die Kanäle der Spannungsrelaxation bestimmt (Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat, Buckling, Korngrenzgleiten). Die den kritischen Spannungen zugeordneten H-Konzentrationen entsprechen nicht notwendig den Randlöslichkeiten. Sie werden mit abnehmender Schichtdicke und zunehmender Nanokristallinität der Schichten größer, da die in den Schichten gespeicherte elastische Energiedichte mit der Schichtdicken skaliert, das Spannungsinkrement von der Mikrostruktur abhängt und Korngrenzen die Bewegung von Versetzungen behindern.
- Betrachtet man die maximalen H-induzierten **Absolutspannungen**  $\sigma_0 + \Delta\sigma_{max}$  der dünnen Palladiumschichten in Tab. 5.3 und sinngemäß in Tab. 5.4, so zeichnen sich drei Trends ab. Bei der elektrochemischen Beladung nehmen die gemessenen Maximalspannungen mit

wachsender Schichtdicke tendentiell ab. Für 80 und 200 nm dicke Schichten zerfallen die absoluten Spannungen in zwei Gruppen: Während die finalen Spannungen in multi-orientierten und epitaktischen Schichten dort in der Größenordnung von  $-1 \text{ GPa}$  liegen, sind sie für nanokristalline Schichten mit Werten von  $-3.3 \text{ GPa}$  um einen Faktor drei größer. Schließlich hat die Darstellung der Ergebnisse gezeigt, daß bei der Gasbeladung tendentiell geringere Maximalspannungen gemessen werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die Beladung unter konstantem chemischem Potential des Wasserstoffs und die langsame Kinetik der Gasbeladung hier gegenüber der elektrochemischen Beladung, bei der die Schichten ständigen H-Verlusten unterliegen, um 2 – 3 Größenordnungen längere Wartezeiten auf die Gleichgewichtseinstellung bei der **Spannungsrelaxation** ermöglichen.

- Der Zuwachs der Kompressionsspannungen kann im elastischen Bereich der Schichtdehnung durch die **spannungsinduzierte Bewegung intrinsischer Defekte** (DSR) stufenartig moduliert sein, wobei immer wieder der elastische Bereich der Schichtdehnung sichtbar wird. Mit abnehmender Schichtdicke wird in epitaktischen Pd-Schichten eine geringere Modulation als in nanokristallinen und multi-orientierten Schichten beobachtet. Dies wurde dahingehend interpretiert, daß neben der Bewegung intrinsischer Versetzungen zwischen Schicht und Substrat auch Korngrenzgleiten zur Spannungsrelaxation beiträgt.
- Es ist bemerkenswert, daß die Glätte der Oberflächen der Schichten durch H-induzierte Deformation erhöht werden kann, wie es die für einige Schichten beobachtete Zunahme der Amplituden der Schichtdicken-Oszillationen und der Maximalintensität des Bragg-Peaks der  $\alpha$ -Phase im Konzentrationsbereich der Randphase und bei beginnender Hydridbildung belegen. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der Bewegung prä-existierender Versetzungen, die sich dabei „günstig“ anordnen, oder in einer Glättung der Schichten durch eine unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre erhöhte Mobilität von Pd-Oberflächenatomen (vgl. Kap. 6).
- Unterhalb einer **kritischen Schichtdicke** von  $22.5 \text{ nm} < d_{crit}^{PG} < 34 \text{ nm}$  wird in Palladiumschichten die Relaxation mechanischer Spannungen zwischen Hydridausscheidungen und umgebender Matrix unterdrückt, da die in den Ausscheidungen gespeicherte elastische Energie nicht ausreicht, um Versetzungsringe zu emittieren. Die Phasengrenzflächen verbleiben kohärent (Kap. 5.1.3.3.1).
- Andererseits existiert mindestens bis hinab zu Schichtdicken von  $d_{crit}^{Sub} < 4.7 \text{ nm}$  eine kritische Spannung, bei der unter H-Beladung zwischen Schicht und Substrat Misfit-Versetzungen generiert werden können. Die Versetzungsbildung erfolgt aufgrund der stärkeren Gitterdehnung bevorzugt zwischen Substrat und Hydridphase. Bei Pd-Schichtdicken unterhalb  $d_{crit}^{PG}$  resultiert hieraus ein **neuer Typ eines partiell kohärenten Phasenübergangs** (Kap. 5.1.3.3.2).

Im folgenden werden diese Ergebnisse mit der aktuellen Literatur verglichen und weitergehende Aspekte diskutiert.

### 5.2.2.1 Allgemeine Trends der H-induzierten Spannungsänderung

Finale absolute Kompressionsspannungen von  $-1 \text{ GPa}$ , wie sie in dieser Arbeit für epitaktische und multi-orientierte Pd-Schichten gefunden wurden, stimmen interessanter Weise mit der von Delmelle et al. [Del<sup>13</sup>] angegebenen Streckgrenze 180 nm dicker, nanokristalliner Palladiumschichten unter H-Beladung aus der Gasphase überein, die dort mit  $-0.95 \text{ GPa}$  beziffert wird. Die absoluten Maximalspannungen in der Größenordnung von  $-2.3 \text{ GPa}$  bei der Gasbeladung nanokristalliner Schichten in dieser Arbeit sind hingegen signifikant größer.

Die Ursache für diese Abweichungen ist darin zu sehen, daß die in Ref. [Del<sup>13</sup>] in Bezug genommenen Schichten nach der Herstellung unter initialen Zugspannungen standen, die in der Größenordnung



der Ausgangsspannungen der hier untersuchten multi-orientierten und epitaktischen Schichten lagen. Abweichend davon wiesen die in dieser Arbeit untersuchten nanokristallinen Schichten nach der Herstellung Kompressionsspannungen  $\sigma_0 \leq -1.2 \text{ GPa}$  auf – die relative maximale Spannungszunahme gegenüber dem Ausgangszustand bei Gasbeladung betrug damit auch hier mit Ausnahme der ersten Beladung von  $24 \text{ nm Pd//Si}$  etwa  $-1.1 \text{ GPa}$ , vgl. Tab. 5.4.

Es zeigt sich, daß die relative H-induzierte Spannungszunahme in allen Schichten ähnlich und mit dem von Delmelle [Del<sup>13</sup>] angegebenen Vergleichswert konsistent ist, wenn die Schichten a) dick genug sind, um überhaupt plastisch relaxieren zu können, und ihnen b) genügend Zeit dafür gelassen wird. Die dann erzielte Spannungsänderung ist dem Betrage nach kleiner als die theoretische kritische Schubfestigkeit massiven Palladiums, die nach Tab. 4.2  $G_{(111)}/30 = 1.49 \text{ GPa}$  beträgt<sup>87</sup>. Berücksichtigt man, daß sich die elastischen Konstanten mit der H-Konzentration geringfügig verändern, so daß nach Gowini et al. [Gow<sup>10</sup>]  $E^{0.5 \text{ H/Pd}}/E^0 = 0.89$ , so erwartet man für massives Pd-Hydrid ungefähr  $G_{(111)}/30 = 1.32 \text{ GPa}$ . Kleinere beobachtete Maximalspannungen stehen im Einklang mit dem Defactants-Modell [Kir<sup>07a</sup>, Kir<sup>07b</sup>], Kap. 2.2.1.5, nach dem zum Beispiel die Linienenergie von Versetzungen in Anwesenheit von Wasserstoff reduziert ist.

### 5.2.2.2 Spannungsrelaxation im elastischen Bereich der Schichtdehnung

In Übereinstimmung mit Untersuchungen von Gemma et al. [Gem<sup>14</sup>, Gem<sup>11</sup>] an epitaktischen VH-Schichten wurden in dieser Arbeit in Kap. 5.1.3.2 Spannungs-abbauende Prozesse im elastischen Bereich der H-induzierten Dehnung dünner Pd-Schichten gefunden (DSR, discret stress relaxation). Während Gemma et al. die Bewegung prä-existierender Versetzungen diskutiert haben, wird in dieser Arbeit für nanokristalline Pd-Schichten zusätzlich Korngrenzgleiten vorgeschlagen.

Dabei zeigt eine genauere Betrachtung von Abb. 5.20c) und d), daß die kritischen Konzentrationen der Spannungsrelaxation in guter Näherung Vielfache voneinander sind. Um zu prüfen, ob sich hierin eine Systematik der jeweiligen kritischen Spannungen verbirgt, bei denen in den Schichten im elastischen Bereich DSR einsetzt, sind in Tab. 5.15 für unterschiedliche Schichten bestimmte kritische Spannungsänderungen  $\Delta\sigma_{crit}^{el}$  und die jeweils in die Schichten eingebrachte elastische Energiedichte tabelliert. Diese folgt nach Gl. (2.22) mit der Schichtdicke  $d_S$  zu

$$\Delta\epsilon_{el} = M_{(hkl)}^{-1} \cdot d_S \cdot (\Delta\sigma_{crit}^{el})^2, \quad (5.27)$$

Zum Vergleich soll die Flächenenergiedichte der Bildung einer neuen Versetzung in Palladium angegeben werden; diese beträgt nach Gl. (2.43) für  $d_S = 200 \text{ nm}$  und einen typischen Versetzungsabstand von  $L = 30 \text{ nm}$  etwa  $\epsilon_V = 0.25 \text{ J/m}^2$ . Für  $L = 15 \text{ nm}$  steigt die Energiedichte auf  $\epsilon_V = 0.50 \text{ J/m}^2$ .

Tab. 5.15 zeigt, daß die nach Gl. (5.27) in die Schichten eingebrachten Energien bei den ersten DSR-Ereignissen nicht ausreichen, um neue Versetzungen zu generieren.

Die graphische Auftragung der Energiedichten  $\Delta\epsilon_{el}$  in Abb. 5.63 zeigt, daß die Energiewerte für Pd//Si und Pd//Sa sehr ähnlich sind, während sie für Pd//V//Sa tendentiell größer sind. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß das Korngrenzgleiten weniger Energie erfordert als die Bewegung intrinsischer Versetzungen.

<sup>87</sup> Diese Ergebnisse stellen eine unabhängige Bestätigung der Diskussion in Kap. 4.2.1.1 dar, nach der die initialen Kompressionsspannungen der nanokristallinen Schichten keine Biaxialspannungen aufgrund der Haftung auf dem Substrat sind, sondern aus beim Sputtern in den Schichten induzierten Gitterbaufehlern resultieren.

Interessant ist, daß die zur Initiierung von DSR-Ereignissen in einer Schicht erforderlichen Energien sukzessive zunehmen. Dies läßt sich als Hinweis darauf deuten, daß die Netzwerke intrinsischer Versetzungen bzw. das Korngrenzgefüge nach der Schichtherstellung so angeordnet sind, daß mechanische Spannungen minimiert sind – ohne daß die jeweiligen Konfigurationen bereits dem absoluten Energieminimum entsprechen müssen. Durch zusätzliche H-induzierte Spannungen nehmen die Defektnetzwerke offenbar schrittweise günstigere Konfigurationen ein (z. B. Verdichtung des Versetzungsnetzwerks).

Pd/V//Sa (673 K)		Pd//Sa (673 K)		Pd//Si (300 K)	
$\Delta\sigma_{crit}^{el}$ (GPa)	$\Delta\epsilon_{el}$ (J/m <sup>2</sup> )	$\Delta\sigma_{crit}^{el}$ (GPa)	$\Delta\epsilon_{el}$ (J/m <sup>2</sup> )	$\Delta\sigma_{crit}^{el}$ (GPa)	$\Delta\epsilon_{el}$ (J/m <sup>2</sup> )

80 nm

-0.463	0.060	-0.102	0.004	-0.097	0.003
-0.703*	0.139*	-0.254	0.024	-0.301	0.025
		-0.649*	0.157*	-0.635	0.113
				-0.890*	0.222*

200 nm

-0.065	0.003	-0.046	0.002	-0.049	0.002
-0.223	0.035	-0.153	0.022	-0.133	0.012
-0.453	0.144	-0.241	0.054	-0.343	0.083
-0.665*	0.310*	-0.472*	0.207*	-0.573*	0.230*

Tab. 5.15: Kritische Spannungen der Initiierung von Relaxationsereignissen im elastischen Bereich der Dehnung unterschiedlicher Pd-Schichten unter H-Beladung. Bei diesen Spannungen wurden die elastischen Grenzflächenenergien  $\Delta\epsilon_{el}$  in den Schichten gespeichert. Mit (\*) markierte Parameter bezeichnen die kritischen Größen im Bereich der Randlöslichkeiten. Zum Vergleich: Die Versetzungsenergie-dichte in Pd beträgt bei 200 nm Schichtdicke und einem Versetzungsabstand von  $L = 30\text{ nm}$  etwa  $0.25\text{ J/m}^2$ .

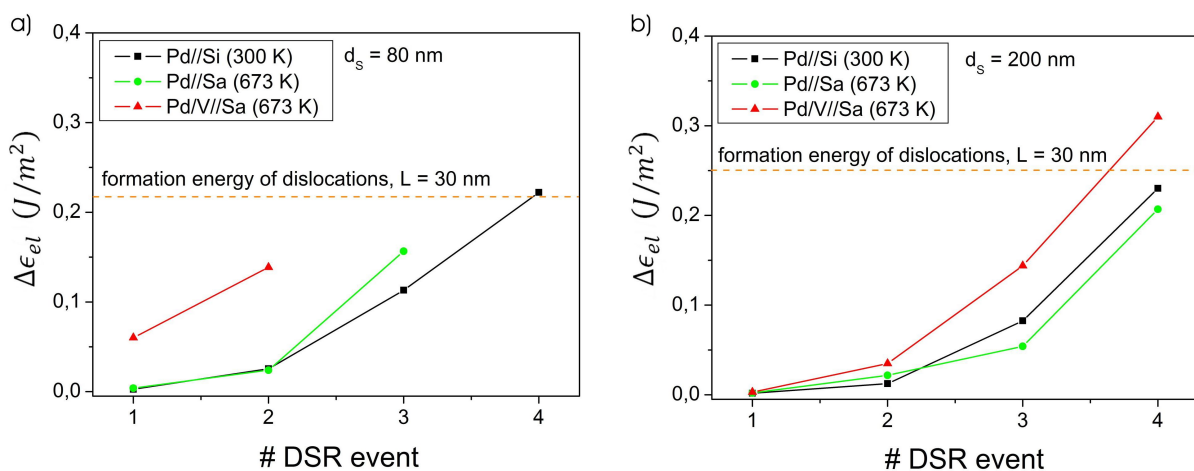


Abb. 5.63: Bei den jeweiligen Spannungsrelaxationsschritten (DSR) im elastischen Bereich der H-induzierten Dehnung in dünne Pd-Schichten unterschiedlicher Mikrostruktur eingebrachte elastische Grenzflächenenergien. a) 80 nm Schichtdicke, b) 200 nm Schichtdicke. Die Energien zur Initiierung von DSR nehmen sukzessive zu. Zum Vergleich sind die Energiedichten eingetragen, die zur Neubildung von Versetzungen mit einem Abstand von  $L = 30\text{ nm}$  erforderlich sind. Für dichter liegende Versetzungen sind die Energiedichten größer.

### 5.2.2.3 Spannungsrelaxation und kritische Schichtdicken

Aufgrund der bis hinab zu 4.7 nm Schichtdicke<sup>88</sup> beobachteten Spannungsrelaxation zwischen Pd-Schichten und Substrat wurden in dieser Arbeit keine „ultrahohen“ Spannungen [Ham<sup>14</sup>] erzielt, wie sie entsprechend der Spannungskremente im elastischen Bereich der Schichtdehnung möglich erscheinen. Ohne die Initiierung von Spannungsrelaxationsprozessen sind in PdH bei  $c_H = 0.6 H/Pd$  nach Gl. (2.38) Spannungen von  $-10.8 GPa$  denkbar.

Tatsächlich konnte M. Hamm [Ham<sup>13</sup>] im Rahmen seiner Masterarbeit für das NbH-System auf Saphir die Existenz eines maximal verspannten Zustandes für Schichtdicken  $\leq 6 nm$  nachweisen, in dem aufgrund der Unterdrückung der Relaxation der Schichten gegenüber dem Substrat Kompressionsspannungen in der Größenordnung von  $-9(1) GPa$  auftreten. Dieser Zustand wird vermutlich durch die starke ionische Bindung der Niob-Schichten an das Substrat ermöglicht, die an der Grenzfläche zum Saphir Niob-Oxid bilden. Für reine Palladiumschichten und Pd-Schichten mit einer wenige Angstrom dicken und damit vermutlich nicht kontinuierlichen haftvermittelnden Zwischenschicht aus V oder Nb ist  $d_{crit}^{Sub}$  hingegen noch kleiner anzusetzen ist.

Setzt man bei einer graphischen Lösung von Gl. (2.45) zur Bestimmung der kritischen Schichtdicke  $d_{crit}^{Sub}$  zur Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat unter Vernachlässigung des intrinsischen Gittermisfits der Schicht-Substrat-Grenzfläche die unterdrückte H-induzierte in-plane Dehnung  $\varepsilon = 0.063 \cdot c_H$  von Palladium ein, so besitzen die linke und die rechte Seite von Gl. (2.45) mit

$$d_{crit}^{Sub} = \frac{b}{\varepsilon} \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \ln(d_{crit}^{Sub}/b) \quad (2.45)$$

oberhalb einer kritischen Dehnung von  $\varepsilon_{crit} = 0.011$ , entsprechend  $c_H = 0.17 H/Pd$ , keinen Berührungspunkt mehr. Für  $\varepsilon_{crit}$  folgt  $d_{crit}^{Sub} = 0.75 nm$ . Dünne Palladiumschichten nähern sich diesem Wert unabhängig von der Versetzungsbildung störenden Mechanismen dicht an; die maximalen H-Konzentrationen, bei denen in dünnen PdH-Schichten bei der ersten Beladung Versetzungsbildung stattfindet, betragen nach Tab. 5.3 je nach der Mikrostruktur  $c_H = 0.13 - 0.24 H/Pd$ .

Die kritische Schichtdicke zur Bildung von Versetzungsringen an Phasengrenzflächen im PdH-System ist mit  $22.5 nm < d_{crit}^{PG} < 34 nm$  signifikant größer als  $d_{crit}^{Sub}$ . Dies bedeutet, daß die Nukleation von Versetzungen an Phasengrenzflächen gegenüber Schicht-Substrat-Grenzflächen erschwert ist. Die etablierten Modelle der Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat gehen davon aus, daß die Versetzungsbildung an im Substrat prä-existierenden Versetzungen oder Heterogenitäten der Schicht, wie Stufen auf der Schichtoberfläche, einsetzt [Iku<sup>98</sup>]. Es ist denkbar, daß die erschwerte Versetzungsbildung an Phasengrenzen aus der Bedingung resultiert, daß Heterogenitäten in diesem Fall räumlich mit der Phasengrenze korrelieren müssen. Darüber hinaus ist der Energieaufwand zur Bildung eines Versetzungsringes nach Gl. (2.47) höher als bei der Bildung von Stufenversetzungen.

Wie in Kap. 2.3.4.2 dargestellt, haben Nörthemann et al. [Nör<sup>08</sup>, Nör<sup>06</sup>] für das epitaktische NbH-System auf Saphir durch Finite-Elemente-Simulationen, bei denen sie die Selbstenergie eines Versetzungsringes mit der in einer Hydridausscheidung gespeicherten elastischen Energie verglichen, die kritische Schichtdicke berechnet. Diese beträgt  $d_{crit}^{PG} = 26.3 (2) nm$  und liegt damit in der selben Größenordnung wie der in dieser Arbeit für das PdH-System experimentell bestimmte Wert.

Bislang wurden bei der Untersuchung kritischer Schichtdicken des kohärent-semikohärent-Übergangs von Phasen- und Schicht-Substrat-Grenzflächen im engeren Sinn nur epitaktische und multi-orientierte PdH-Schichten betrachtet. Es stellt sich damit die Frage, inwiefern die Ergebnisse für die

<sup>88</sup> Vgl. die Röntgenspektren der epitaktischen Pd-Schicht auf Nb/Saphir in Abb. 5.27, Kap. 5.1.3.3.1.

dritte Gruppe der untersuchten Mikrostrukturtypen, die nanokristallinen Schichten, Gültigkeit besitzen, in denen die out-of-plane Korngröße  $\Gamma$  nach Tab. 4.1 unterhalb  $d_{crit}^{PG}$  liegt.

Wie bereits in Kap. 5.1.1.2 bei der Beschreibung der H-induzierten Änderung des elektrischen Widerstandes dünner Pd-Schichten dargestellt, hat J. Kürschner in ihrer der vorliegenden Arbeit zugeordneten Masterarbeit [Kür<sup>14</sup>] Keimbildung und Wachstum in nanokristallinen PdH-Schichten lichtmikroskopisch untersucht. Sie konnte für gering haftende nanokristalline Schichten, wie sie bei den Spannungs- und Dehnungsmessungen in dieser Arbeit charakterisiert wurden, ein wachstumsgesteuertes Hydridbildungsregime belegen, bei dem wenige Hydridkeime lateral rasch auf  $\mu\text{m}$ -Größe anwachsen. Interessanter Weise erweist sich die Hydridbildung in haftvermittelten nanokristallinen Schichten hingegen als keimbildungsgesteuert. Die Unterschiede illustriert Abb. 5.64.

Die Ergebnisse von Kürschner et al. [Kür<sup>14</sup>] lassen sich thermodynamisch dahingehend interpretieren, daß das laterale Wachstum bestehender Ausscheidungen in haftvermittelten nanokristallinen Schichten durch die Haftung auf dem Substrat energetisch ungünstiger ist als die Neubildung von Ausscheidungen, weil das laterale Wachstum oberhalb einer kritischen lateralen Größe Versetzungsbildung zwischen Ausscheidung und Substrat erfordert. Gerade in nanokristallinen Schichten ist die Versetzungsbildung zum Substrat aber ein vergleichsweise ineffizienter Mechanismus des Spannungsabbaus, da die Behinderung der Versetzungsbewegung durch die Korngrenzen die laterale Erstreckung der Versetzungen einschränkt.

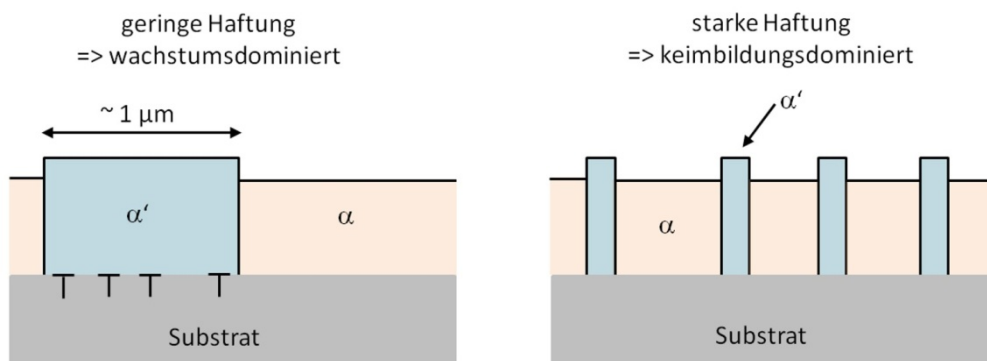


Abb. 5.64: Keimbildung und Wachstum in nanokristallinen PdH-Schichten. a) gering haftend, b) stark haftend. In gering haftenden Schichten ist das Hydridwachstum wachstumsdominiert, während in stark haftenden Schichten die Keimbildung überwiegt. Mögliche Ursache ist, daß das laterale Hydridwachstum in stark haftenden Schichten durch eine Unterdrückung der Versetzungsbildung zum Substrat eingeschränkt ist.

Unter Berücksichtigung der kleinen Korngrößen  $\Gamma < d_{crit}^{PG}$  ist in nanokristallinen Schichten zu erwarten, daß innerhalb der Körner keine semi-kohärenten Phasengrenzen gebildet werden. Dabei können aufgrund der Inkohärenz der Korngrenzen aber natürlich keine zusammenhängenden kohärenten Einphasengebiete entstehen, die sich über mehr als ein Korn erstrecken. Hierin unterscheiden sich die nanokristallinen Schichten insbesondere von epitaktischen Schichten, in denen getrennte Hydridausscheidungen innerhalb einer Domäne kohärent zusammenwachsen können.

### 5.2.3 Thermodynamik dünner Palladium-Wasserstoff-Schichten

In diesem Kapitel werden die thermodynamischen Implikationen unterschiedlicher Mikrostrukturen dünner PdH-Schichten und des Auftretens hoher Kompressionsspannungen bei der H-Beladung diskutiert. Die in Kap. 5.1.4 dargestellten Ergebnisse werden zunächst zusammengefaßt und hinsichtlich noch nicht genannter Implikationen erläutert. Anschließend werden weiterführende Aspekte untersucht und Vergleiche zu Literatur-Ergebnissen gezogen.

#### 5.2.3.1 Einfluß mechanischer Spannungen und der Mikrostruktur

Im folgenden werden die wesentlichen bei der Untersuchung der Thermodynamik dünner PdH-Schichten in Kap. 5.1.4 erzielten Ergebnisse zusammengefaßt und erläutert.

- Infolge der Zunahme mechanischer Spannungen bei H-Beladung ist die klassische Sieverts-Konstante in dünnen PdH-Schichten nicht konstant, sondern sie wird zu einem konzentrations- und spannungsabhängigen **Sievertsfaktor**  $K_S^\sigma$ .
- Der Sievertsfaktor nimmt durch Spannungsrelaxation (und den damit gekoppelten Einbau mikrostruktureller Defekte) zu; die H-Löslichkeit dünner PdH-Schichten wächst vom ersten zum zweiten Beladezyklus bis zu einem Faktor 2 an.
- Die **Platzenergien** des Wasserstoffs liegen in epitaktischen PdH-Schichten dicht beim von Kirchheim et al. [Mue<sup>87a</sup>] bestimmten Wert für Oktaederlücken ( $3.8 \text{ kJ/mol}_H$ ) im massiven Material; in den Schichten sinken die mittleren Platzenergien mit einer Zunahme der Defektkonzentration ab.
- Deshalb kann die **H-Löslichkeit** dünner PdH-Schichten gegenüber dem massiven System trotz des Auftretens konsiderabler Kompressionsspannungen signifikant erhöht sein.
- Bei identischen Platzenergien erhöhen Kompressionsspannungen das **chemische Potential** bereits in der  $\alpha$ -Phase. Die Steigung  $\partial U/dc_H$  der EMK ist größer als der Idealwert  $RT/F$ .
- Insbesondere erhöhen Kompressionsspannungen aber den **Plateaudruck** der Hydridbildung. Sie können im Unterschied zur klassischen Thermodynamik zu einem kontinuierlichen Anstieg des chemischen Potentials im Zweiphasengebiet führen. Dies wird vor allem bei nanokristallinen Schichten und bei sehr dünnen epitaktischen/multi-orientierten Schichten beobachtet, in denen die Spannungsgradienten im Zweiphasengebiet groß sind.
- Ein erhöhter Plateaudruck der Hydridbildung steht im Einklang mit dem Befund, daß die **Freie Gibbs-Enthalpie**  $\Delta G$  der Hydridbildung in dünnen PdH-Schichten gegenüber dem massiven System um bis zu  $3 \text{ kJ/mol}_H$  erhöht ist; die Erhöhung wurde auf eine Reduktion der Enthalpie der Hydridbildung  $\Delta H^B$  und eine Verringerung der Bildungsentropie  $\Delta S^B$  zurückgeführt.
- Die Verringerung der Hydrid-Bildungsentropie  $\Delta S^B$  dünner PdH-Schichten gegenüber dem Bulkwert wurde mit einer teil-reversiblen Erzeugung von Schwingungszuständen durch H-Einlagerung in Defekten assoziiert. Von Olsson et al. [Ols<sup>02</sup>] für das VH-System diskutierte Beiträge der Konfigurationsentropie wurden für das PdH-System nicht gefunden.
- Der Verlauf des **chemischen Potentials im Zweiphasengebiet** einer dünnen PdH-Schicht kann unter Berücksichtigung des gemessenen Konzentrationsverlaufs des mechanischen Spannungszustands der Schicht angepaßt werden. Die Anpassung liefert die Verteilung der Platzenergien des Wasserstoffs (in dieser Arbeit nicht im Detail untersucht) und die Stärke der attraktiven H-H-Wechselwirkung.
- Es zeigt sich, daß mechanische Spannungen und die Mikrostruktur die attraktive elastische H-H-Wechselwirkung reduzieren; die H-H-Wechselwirkung ist in dünnen Schichten stets kleiner als im massiven System. Dies steht im Einklang mit den Vorhersagen von Eshelby [Esh<sup>56</sup>] und

Alefeld [Ale<sup>72</sup>] zur **Reduktion der attraktiven Wechselwirkung** durch Kompressionsspannungen, die in allseitig eingespannten Festkörpern zu einer repulsiven Wechselwirkung führen.

- Die Anpassung des Verlaufs des chemischen Potentials erlaubt die Separation des Beitrags der Mikrostruktur ( $5 - 8 \text{ kJ/mol}_H$ ) und der mechanischen Spannungen ( $2 - 5 \text{ kJ/mol}_H$ ) zur Reduktion der attraktiven H-H-Wechselwirkung in dünnen PdH-Schichten.

Als mögliche Ursache des Mikrostrukturbeitrags zur Reduktion der attraktiven H-H-Wechselwirkung wurde bereits genannt, daß das Pd-Gitter an sich bei H-Einlagerung geringer verzerrt wird (Kap. 5.1.4.2.2), wenn das Gitter durch den Einbau von Defekten offener wird. Zudem werden überlappende Verzerrungsfelder in einer offeneren Struktur geringer elastisch wechselwirken.

Zusätzlich ist es denkbar, daß eine Veränderung der Geometrie an Schichtoberflächen endender Verzerrungsfelder und bei sehr dünnen Schichten gegenüber dem Bulkwert verringerte Gitterkonstanten zur mikrostrukturellen Reduktion der attraktiven H-H-Wechselwirkung beitragen.

- Der Beitrag der mechanischen Spannungen zur Reduktion der attraktiven H-H-Wechselwirkung wächst für Schichtdicken unterhalb der kritischen Schichtdicke der Spannungsrelaxation an Phasengrenzflächen ( $22 - 34 \text{ nm}$ ) stark an.

Dies läßt sich so interpretieren, daß die Unterbindung der Spannungsrelaxation an Phasengrenzflächen das Wachstum von Hydridausscheidungen behindert, da die weitere Einlagerung von H-Atomen in verspannte Gitterbereiche erschwert ist.

- Äquivalent zu einer erhöhten Freien Gibbs-Enthalpie der Hydridbildung implizieren eine reduzierte attraktive H-H-Wechselwirkung und das Auftreten von Kompressionsspannungen eine **Destabilisierung der Hydridphase** und eine damit gekoppelte Reduktion der kritischen Temperatur  $T_c$  dünner PdH-Schichten. Die **kritische Temperatur** liegt für alle untersuchten Schichtdicken hinab bis  $10 \text{ nm}$  oberhalb  $340 \text{ K}$ . Zur Berechnung der kritischen Temperatur wurde die klassische Grenzbedingung in dieser Arbeit um den Beitrag der im wesentlichen spannungsinduzierten Steigung des chemischen Potentials im Zweiphasengebiet erweitert.
- Konsequenter Weise ist die Breite der Mischungslücke dünner PdH-Schichten gegenüber dem freien System reduziert; die Mischungslücke wird mit abnehmender Schichtdicke und mit zunehmender Nanokristallinität der Schichten schmaler.

Die bislang genannten Ergebnisse werden in Abb. 5.65 anhand des Verlaufs modellhafter Druck-Konzentrations-Isothermen des massiven Materials und verspannter dünner PdH-Schichten sowie der resultierenden Einhüllenden des Zweiphasengebiets schematisch zusammengefaßt.

Die Erhöhung des chemischen Potentials (i.e. eine Verringerung der H-Löslichkeit) durch Kompressionsspannungen im Bereich der  $\alpha$ -Phase läßt sich qualitativ verstehen, wenn man die Volumendehnung dünner Schichten unter Biaxialspannungen betrachtet.

In Kap. 2.3.3 wurde gezeigt, daß die durch den Poisson-Effekt vermittelte vertikale Zusatzdehnung dünner Schichten unter in-plane Kompressionsspannungen nicht genügt, um bei gleicher H-Konzentration die selbe H-induzierte Volumendehnung  $\Delta V$  wie in einem freien System zu erzielen. Unter in-plane Kompressionsspannungen sind die H-Einlagerungsplätze damit gegenüber dem freien System effektiv komprimiert, so daß die Platzenergien  $E_0$  gegenüber dem freien System erhöht sind (geringere Bindungsenergie). Die Erhöhung der Platzenergie entspricht gerade dem bei Kompressionsspannungen positiven Zusatzterm  $\Delta\mu_H(\sigma_{ij})$  zum chemischen Potential in Gl. (4.7).

Abweichend von dieser Betrachtung besonders für nanokristalline PdH-Schichten gegenüber dem massiven Material dennoch erhöhte H-Löslichkeiten sind auf die dort insgesamt kleineren mittleren Platzenergien zurückzuführen.

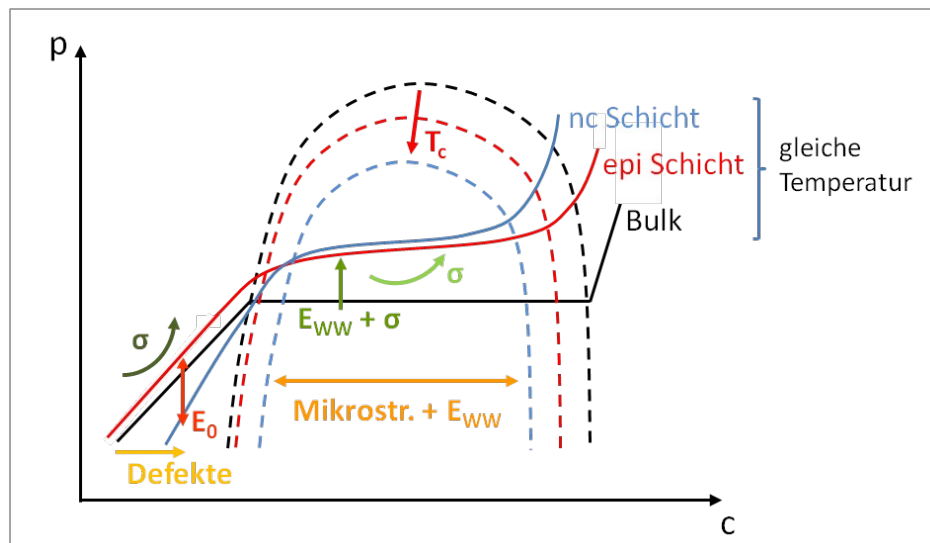


Abb. 5.65: Veränderung der Isothermen epitaktischer und nanokristalliner PdH-Schichten gegenüber dem massiven System durch Kompressionsspannungen  $\sigma$ , verringerte H-H-Wechselwirkung  $E_{WW}$ , veränderte Mikrostruktur (Defekte) und modifizierte Platzenergien  $E_0$ . Bereits in der Randphase ist die Steigung der Isothermen durch Spannungen und eine Variation der Platzenergien erhöht. Im Zweiphasengebiet können die Isothermen eine kontinuierliche Steigung aufweisen. Die kritische Temperatur  $T_c$  ist reduziert und der kritische Punkt, der bei der Hälfte der maximalen H-Löslichkeit  $r/2$  liegt, wandert auf der Konzentrationsachse nach links.

- Bei zyklischer H-Beladung resultiert für alle untersuchten Schichten eine **Druck-Hysterese** zwischen Be- und Entladung. Die Magnitude der Hysterese steigt mit der Haftung der Schichten auf dem Substrat tendentiell an. In abgelösten, vollständig verfäلتelten Schichten wurden sehr schmale Hysterese von  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} < 1.2$  gemessen. In stark haftenden Schichten wurden um eine Größenordnung größere Hysteresebreiten gemessen.
- Bei der Gasbeladung aus Widerstands-Isothermen bestimmte Hysteresebreiten sind tendentiell größer als aus Spannungsmessungen bestimmte Werte. Dies weist darauf hin, daß die gemessenen Phasenumwandlungsdrücke in verspannten Schichten keine Gleichgewichtswerte sein müssen. Dies gilt insbesondere bei der ersten Beladung.
- Der Vergleich der gemessenen Hysteresebreiten mit den Vorhersagen von Schwarz und Khachaturyan [Sch<sup>06</sup>, Sch<sup>95</sup>] zur Hysterese offener kohärenter Systeme zeigt, daß die gemessenen Hysteresebreiten stets wesentlich kleiner als die Modellwerte sind.

Dies läßt sich im wesentlichen so interpretieren, daß die Startkonzentrationen, bei denen in partiell kohärent entmischenden Schichten Entmischung einsetzt, nicht bekannt sind. Zum anderen beschreibt die Modell-Hysterese einen Nichtgleichgewichtszustand, so daß berechnete Hysteresebreiten größer sein können als experimentell aus dem Spannungsverlauf partiell kohärent entmischender Schichten bestimmte Werte.

- Nicht relaxierte Spannungen an Phasengrenzflächen oder zwischen Schicht und Substrat können **überkritische Phasen** stabilisieren. Dies kann zum Nebeneinander von Hydridphasen unterschiedlicher Gitterparameter führen. Ob sich dabei auch die H-Konzentration der

Hydridbereiche unterscheidet, läßt sich mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden für dünne PdH-Schichten nicht bestimmen.

- Für das NbH-System konnte auf einer lateralen Größenskala von  $\mu\text{m}$  hingegen gezeigt werden, daß die lokale Relaxation mechanischer Spannungen durch partielle Ablösung einer dünnen Schicht vom Substrat durchaus in einer signifikanten **lateralen Modifikation der H-Konzentration** resultiert. Die Größenordnung dieses Effektes genügt, um in Schichten mit mittleren Konzentrationen im Zweiphasengebiet das räumliche Nebeneinander von Rand- und Hydridphase zu erzwingen. Während sich in den Falten die Hydridphase bildet, verbleiben benachbarte haftende Schichtbereiche in der Randphase.

Aus kinetischer Sicht ist dabei zu beachten, daß es drei synchron wirkende, sich gegenseitig verstärkende Mechanismen gibt, die zur bevorzugten Bildung der Hydridphase in spannungsreduzierten<sup>89</sup> Schichtbereichen führen. Diese Mechanismen sind in Abb. 5.66 skizziert.

Zum einen wird Wasserstoff von der Schichtoberfläche bevorzugt in relaxierten Schichtbereichen absorbiert werden, sobald die Faltenbildung eingesetzt hat. Dies wird ein Voranschreiten der Faltenbildung bewirken. Zum anderen wird hieraus ein H-Diffusionsstrom in Richtung der Falten auf der Schichtoberfläche resultieren. Schließlich wird die lokale Hydridbildung durch einen langreichweitigen Diffusionsstrom von bereits in der Schicht gelöstem Wasserstoff unterstützt werden, der durch den Spannungsgradient  $\nabla\sigma$  zwischen haftenden und abgelösten Schichtbereichen angeregt wird (Gorsky-Effekt, [Ver<sup>83</sup>]). Die treibende Kraft ist nach Gl. (5.8) gegeben durch

$$\nabla\mu_H(\sigma) = -\frac{2}{3}V_H\nabla\sigma \quad (5.28)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß der spannungsgetriebene Diffusionsstrom in der Schicht zum Erliegen kommt, sobald die rücktreibende Kraft des sich einstellenden Konzentrationsgradienten [vgl. Gl. (5.23)] groß genug ist. Das Diffusionsproblem behandelt Kirchheim in Ref. [Kir<sup>14</sup>].

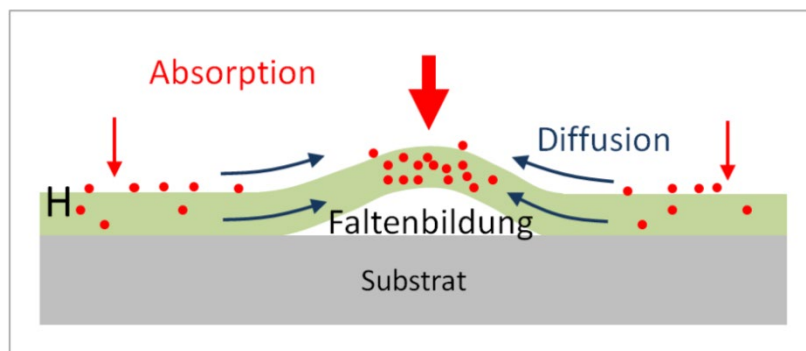


Abb. 5.66: Vermutliche, sich selbst verstärkende Mechanismen der bevorzugten Hydridbildung in enthafteten Schichtbereichen. Zum einen werden relaxierte Bereiche bevorzugt Wasserstoff von der Schichtoberfläche absorbieren, so daß die Faltenbildung voranschreitet. Infolge dessen ist auch mit einem H-Diffusionsstrom auf der Schichtoberfläche zu den Falten zu rechnen. Schließlich wird bereits in der Schicht gelöster Wasserstoff infolge des Gorsky-Effekts in die Falten diffundieren.

Experimentell nicht zugänglich waren in dieser Arbeit die folgenden Aspekte:

- Aufgrund der Instabilität dünner PdH-Schichten gegenüber H-Verlusten bei elektrochemischer Beladung ließ sich die Frage, ob die Phasengrenzen von der Richtung der

<sup>89</sup> Bei genauer Betrachtung der Faltengeometrie zeigt sich, daß in Falten maximal etwa 90 % der gespeicherten elastischen Energie abgebaut werden [Pun<sup>04</sup>]. Der Wert nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab.



Prozeßführung abhängen, nicht entscheiden. Es wird vorgeschlagen, thermodynamisch stabilere Metall-H-Systeme zu untersuchen, wie zum Beispiel dünne NbH-Schichten.

- Zudem ist es bei der elektrochemischen Beladung aufgrund der (angenommenen) Konstanz der mittleren Konzentration einer Schicht beim jeweiligen Beladeschritt prinzipiell nicht möglich, zu untersuchen, ob sich die Phasengrenzen dynamisch mit dem Spannungszustand verändern, vgl. die Modelle in Kap. 2.4.2. Da die Phasengrenz-Konzentrationen von PdH-Schichten andererseits mit den hier angewandten Methoden bei Gasbeladung nicht sicher bestimmt werden können, wird vorgeschlagen, diese Fragestellung für PdH zum Beispiel mittels Neutronenstreuung zu bearbeiten, oder mittels Protonenstrahlanalytik verfälschte dünne NbH-Schichten mit mittleren Konzentrationen in Einphasengebieten zu untersuchen.

### 5.2.3.2 Weiterführende Aspekte und Vergleich mit der Literatur

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit herausgearbeiteten Beiträge von Mikrostruktur und Spannungen zur Thermodynamik dünner PdH-Schichten mit in der Literatur publizierten Ergebnissen verglichen. Dabei wird gezeigt, daß die Ergebnisse in verschiedenen Arbeitsgruppen durchaus unterschiedlich interpretiert werden.

#### 5.2.3.2.1 Destabilisierung der Hydridphase durch mechanische Spannungen

Die Möglichkeit, die Stabilität der Hydridphase in Metall-Wasserstoff-Systemen durch innere Spannungen zu modifizieren, wird seit einigen Jahren in verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv untersucht. Die Untersuchungen wurden dabei oftmals von der Notwendigkeit inspiriert, die Eigenschaften von MeH-Systemen für deren Anwendung in der Wasserstoff-Technologie [Zue<sup>08</sup>] zu verbessern [Bal<sup>11</sup>, Gre<sup>08</sup>, Wag<sup>08b</sup>, Gre<sup>07</sup>]. Zunehmend wird dieses Problemfeld jedoch wie in der vorliegenden Arbeit losgelöst von Anwendungsaspekten mit Blick auf Veränderungen der zugrunde liegenden Thermodynamik durch Zwangsbedingungen behandelt [Blo<sup>10</sup>, Bal<sup>09a</sup>, Ols<sup>05a</sup>, Ols<sup>02</sup>].

Wie das folgende Beispiel illustriert, unterscheidet sich die Interpretation der physikalischen Mechanismen, die zur Destabilisierung von Phasen durch Zwangsbedingungen führen, zwischen den einzelnen Arbeitsgruppen zum Teil erheblich. So haben Baldi und Griessen et al. [Bal<sup>09a</sup>] die Stabilität des Mg-Hydrids in Mehrfach-Schichtsystemen aus Mg, Ti und Pd untersucht. Sie finden abgestufte Druck-Transmissions-Isothermen<sup>90</sup>, in denen jeder Mg-Lage in Abhängigkeit von ihrer Position im Schichtpaket ein eigenes Druckplateau der Hydridbildung zugeordnet ist, vgl. Abb. 5.67. Der Kurvenverlauf ist aus physikalischer Sicht jenem der abgestuften Druck-Widerstands-Isotherme der partiell enthafteten PdH-Schicht in Abb. 5.35 (blaue Kurve) äquivalent.

Im Zuge der Analyse von Abb. 5.67 finden die Autoren, daß überraschender Weise zunächst die untere Mg-Lage hydriert, während die obere Lage einen höheren Plateaudruck besitzt. Berücksichtigt man, daß Mg und Ti nicht mischbar sind, während sich an der Mg-Pd-Grenzfläche ein Interdiffusionsprofil von 6 nm Tiefe (30 % der Schichtdicke) einstellt [Bal<sup>09a</sup>], so gibt es prinzipiell zwei Erklärungsmöglichkeiten für die abgestufte Beladeisotherme, die beide auch simultan zum Tragen kommen können. Entweder ist die untere Mg-Schicht zwischen den Ti-Lagen elastisch geringer verspannt als die obere Lage, oder die obere Lage besitzt einen höheren Plateaudruck, weil sie infolge der Interdiffusion von Pd effektiv eine geringere Dicke besitzt.

Im Kontext der vorliegenden Arbeit geht eine verringerte Schichtdicke mit einer veränderten elastischen Energiedichte (Triebkraft der Versetzungsbildung an Grenzflächen) und vermutlich mit einer reduzierten attraktiven H-H-Wechselwirkung einher. In diesem Bild wäre die Veränderung der

<sup>90</sup> Die Transmission des Schichtpakets ist der H-Konzentration gemäß des Lambert-Beer-Gesetzes proportional.

effektiven Schichtdicke durch Interdiffusion von Pd die primäre Ursache für den erhöhten Plateaudruck der oberen Lage.

Im Gegensatz dazu gehen Baldi et al. [Bal<sup>09a</sup>, Bal<sup>09b</sup>] davon aus, daß die primäre Ursache des beobachteten Isothermen-Verlaufs in einer elastischen Entkopplung („quasi-frei“) der unteren Mg-Lage von den umgebenden, bereits bei Drücken weit unterhalb 1 Pa in die TiH<sub>2</sub>-Hydridphase übergehenden Ti-Lagen zu suchen ist, während die obere Lage durch die Pd-Deckschicht elastisch verspannt wird. Baldi et al. berechnen in diesem Modell die Abhängigkeit des Plateaudrucks von der Dicke der durch das Pd verspannten Mg-Schicht.

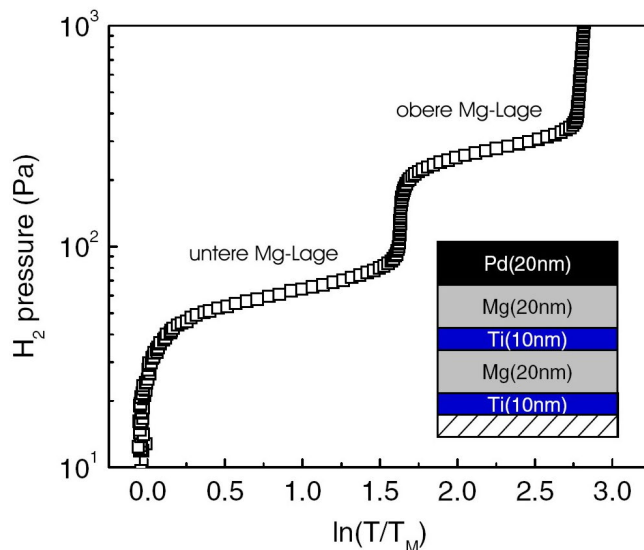


Abb. 5.67: Druck-Transmissions-Isotherme einer Ti-Mg-Pd-Mehrschicht bei H-Beladung aus der Gasphase bei 333 K. Entnommen aus [Bal<sup>09a</sup>].

Man erkennt zwei ausgeprägte Druck-Plateaus, die der sequentiellen Hydridbildung in den beiden Mg-Lagen zugeordnet werden können.

Unabhängig von diesen unterschiedlichen Erklärungsansätzen finden Griessen et al. durch Zwangsbedingungen phänomenologisch wie in dieser Arbeit signifikant veränderte Phasenumwandlungsdrücke und damit veränderte Enthalpien  $\Delta H^B$  und Entropien  $\Delta S^B$  der Hydridbildung. So haben Gremaud, Pivak und Griessen et al. [Gre<sup>08</sup>] für das Mg<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>H-System gezeigt, daß  $\Delta H^B$  in haftenden dünnen Schichten um 6 – 8 kJ/mol<sub>H</sub> weniger negativ als im massiven System ist.

Dieser Effekt ist größer als der in dieser Arbeit gefundene Unterschied für das PdH-System, der entsprechend der in Kap. 5.1.4.2 für PdH-Schichten angegebenen Enthalpiewerte reversibel bis zu 1.3 kJ/mol<sub>H</sub> beträgt. Pivak et al. [Piv<sup>11</sup>] finden für 65 nm dünne PdH-Schichten mit Ti-Adhäsionsschicht einen reversiblen Unterschied von 2.5 kJ/mol<sub>H</sub>.

Die Ursache für diesen relativ kleinen Effekt bei PdH-Schichten kann darin gesehen werden, daß das stöchiometrische MgH<sub>2</sub>-Hydrid eine mehr als dreimal größere H-Löslichkeit besitzt als das Pd-Hydrid, mit entsprechend größerer Bildungsenthalpie des freien Systems. Diese beträgt für MgH<sub>2</sub> –34 kJ/mol<sub>H</sub> [Gre<sup>08</sup>], während sie für massives PdH<sub>0.6</sub> mit –18.5 kJ/mol<sub>H</sub> angegeben wird [Zha<sup>99</sup>, Fee<sup>86</sup>].

Insgesamt bedeutet dies, daß der Effekt der Destabilisierung der Hydridphase in dünnen Schichten durch zwei unterschiedliche Strategien gesteigert werden kann. Zum einen kann die Neigung der Schichten zur Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat verringert werden, wie es Hamm et al. [Ham<sup>13</sup>] für dünne NbH-Schichten untersuchen, so daß die mechanischen Spannungen anwachsen. Zum anderen kann die Löslichkeit der Hydridphase erhöht werden, wie es archetypisch für das Mg-Hydrid der Fall ist, aber auch für ternäre Legierungen denkbar ist.

### 5.2.3.2.2 H-H-Wechselwirkung, kritische Temperatur und Finite-Size-Scaling

Nach den Vorhersagen von Eshelby [Esh<sup>56</sup>] und Alefeld [Ale<sup>72</sup>] zur Reduktion der attraktiven H-H-Wechselwirkung in eingespannten Festkörpern haben Feenstra und Griessen et al. [Fee<sup>83</sup>] für polykristalline PdH-Schichten und Steiger et al. [Ste<sup>94</sup>], Song et al. [Son<sup>96</sup>] bzw. Edelmann et al. [Ede<sup>99</sup>] für epitaktische NbH-Schichten bereits früh experimentelle Hinweise auf diesen Effekt in dünnen Schichten gefunden. Abweichend davon fanden Hjørvarsson und Olsson et al. [Hjo<sup>97</sup>, Ols<sup>05a</sup>, Ols<sup>05b</sup>] für dünne VH-Schichten und Fe/V-H Mehrfachschichten im Bereich kleiner H-Konzentrationen unterhalb 0.1  $H/V$  interessanter Weise eine Zunahme der H-H-Wechselwirkung gegenüber dem massiven Material.

Zunächst soll der vorhergesagte, in der vorliegenden Arbeit bestätigte Effekt einer Reduktion der H-H-Wechselwirkung betrachtet werden. So fanden Feenstra et al. [Fee<sup>83</sup>] für eine 122 nm dünne, direkt auf einen Schwingquarz deponierte PdH-Schicht durch Messung von Druck-Konzentrations-Isothermen eine Reduktion der kritischen Temperatur auf 460 K, und berechneten hieraus eine Reduktion der H-H-Wechselwirkung auf 26  $\text{kJ/mol}_H$  (0.27 eV/H). Steiger et al. [Ste<sup>94</sup>] nutzten aus der Kernreaktion  $\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}N \rightarrow \frac{1}{2}C + \alpha, \gamma$  gewonnene Druck-Konzentrations-Isothermen, um für dünne NbH-Schichten mit (011)-Orientierung eine Halbierung der H-H-Wechselwirkung gegenüber dem massiven System zu belegen. Song et al. [Son<sup>96</sup>] bestimmten mittels XRD Druck-Dehnungs-Isothermen und wiesen darauf hin, daß die H-H-Wechselwirkung in epitaktischen NbH-(011)-Schichten tendentiell mit der Schichtdicke abnimmt. Dieses Resultat wurde von Edelmann et al. [Ede<sup>99</sup>] durch kombinierte XRD- und Neutronen-Streuexperimente an NbH weiter präzisiert. Demnach sinkt  $E_{WW}$  von 14  $\text{kJ/mol}_H$  für 77 nm Schichtdicke auf 12  $\text{kJ/mol}_H$  für 22.6 nm (massives System [Fuk<sup>93</sup>]: 25  $\text{kJ/mol}_H$ ).

Alle genannten Autoren führten die Reduktion der attraktiven H-H-Wechselwirkung argumentativ auf die aus der Haftung der Schichten auf einem Substrat resultierenden Spannungen zurück, ohne die Spannungen jedoch explizit in die Datenanalyse einzubeziehen.

Die vorliegende Arbeit verfolgt methodisch ein äquivalentes Konzept der Interpretation von Druck-Konzentrations-Isothermen wie die genannten Autoren, geht durch die Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der mechanischen Spannungen und ihre Einbeziehung in die Anpassung von EMK-Kurven mittels Gl. (5.12) in Kap. 5.1.4.2 jedoch qualitativ über die Vorgängerarbeiten hinaus. Damit wurde es zudem möglich, direkt aus dem Verlauf von Druck-Konzentrations-Isothermen mikrostrukturelle und elastische Beiträge zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung zu separieren.

Berücksichtigt man, daß Gl. (5.12) die H-H-Wechselwirkung aufgrund der Vernachlässigung der Verteilungsbreite der Platzenergien um etwa 10 % unterschätzt, so sind die Absolutwerte der in Tab. 5.8 angegebenen Wechselwirkungsparameter  $E_{WW}$  und die relative Erniedrigung von  $E_{WW}$  gegenüber dem massiven System insgesamt mit den Literaturangaben konsistent.

Einen alternativen Ansatz verfolgen Hjørvarsson und Olsson et al. [Hjo<sup>97</sup>, Ols<sup>05a</sup>, Ols<sup>05b</sup>]. Sie untersuchen, wie sich mechanische Spannungen auf die Platzbesetzung von H in Vanadium auswirken. Dabei finden sie für Fe/V-Mehrfachschichten mit 1 – 6 nm dünnen V-Lagen mit (001)-Orientierung, die durch die Fe-Zwischenschichten unter hohe in-plane Kompressionsspannungen gesetzt werden, daß der Wasserstoff im Bereich kleiner Konzentrationen nicht wie gewöhnlich in bcc-Metallen Tetraeder-Plätze des Gitters besetzt, sondern Oktaederplätze mit kurzer Achse senkrecht zur Schichtorientierung ( $O_z$ -Plätze). Die Geometrie von  $O_z$ - und T-Plätzen in einem (001)-orientierten bcc-Gitter zeigt Abb. 5.18. Man erkennt, daß die Besetzung von  $O_z$ -Plätzen im Gegensatz zur

Besetzung der elastisch stärker isotropen Tetraederplätze eine bevorzugte Dehnung der Schicht in der spannungsfreien z-Richtung ermöglicht, so daß die elastische Verzerrungsenergie minimiert wird.

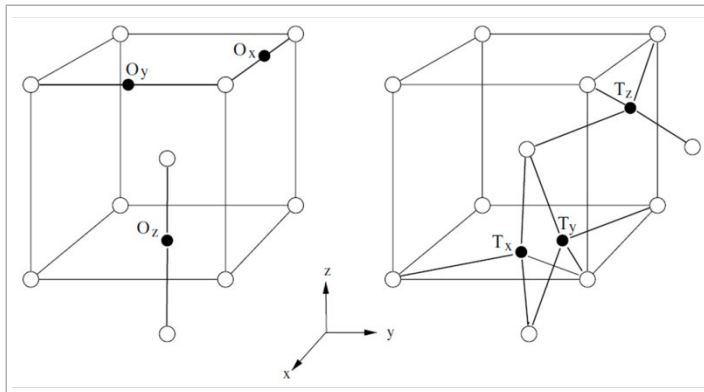


Abb. 5.68: Symmetrie von Oktaederplätzen (O) und Tetraederplätzen (T) in einem bcc-Gitter mit (001)-Orientierung. Während die T-Plätze räumlich nahezu isotrop sind, besitzen die  $O_z$ -Plätze eine tetragonale Symmetrie mit kurzer Achse in (001)-Richtung. Entnommen aus [Ols<sup>05b</sup>].

Eine gegenüber der Erwartung bei T-Platz-Besetzung verstärkte z-Dehnung der VH-Schichten wurde experimentell bestätigt [And<sup>97</sup>]. Palsson et al. [Pal<sup>12</sup>] präzisieren dieses Resultat mit der Feststellung, daß Wasserstoff in dünnen Fe/V-Mehrfachschichten instantan in  $O_z$ -Plätzen gelöst wird, so daß im Schichtsystem sogar Zugspannungen auftreten, während in 100 nm dünnen VH-Schichten  $O_z$ -Plätze erst oberhalb  $c_H = 0.065 H/V$  besetzt werden<sup>91</sup>.

Um zu verstehen, warum die Besetzung von  $O_z$ -Plätzen zu einer Verstärkung der attraktiven H-H-Wechselwirkung gegenüber dem massiven Material führt, ist es erforderlich, nicht nur den globalen Spannungszustand der Schichten zu betrachten, sondern diesen mit der Symmetrie der Zwischengitterplätze zu verknüpfen. Hjörvarsson et al. zeigen dann [Ols<sup>05a</sup>], daß die Besetzung nahezu isotroper T-Plätze wie im massiven Material bei *kleinen* H-Konzentrationen *keine* attraktive H-H-Wechselwirkung zur Folge hat, während die Besetzung der elastisch anisotropen  $O_z$ -Plätze infolge der verstärkten z-Dehnung der Schichten in Übereinstimmung mit Alefeld et al. [Ale<sup>72</sup>] zu einer attraktiven H-H-Wechselwirkung führt.

Insgesamt wird nun ersichtlich, daß die gefundenen Abweichungen in der Relation der H-H-Wechselwirkung in dünnen Schichten und dem massiven System zwischen den in dieser Arbeit untersuchten PdH-Schichten mit symmetrischen O-Plätzen bzw. den NbH-Schichten mit (011)-Orientierung, in denen der Wasserstoff T-Plätze besetzt, und den (001)-orientierten VH-Schichten in der Schichtorientierung und der Geometrie der H-Einlagerungsplätze begründet sind. Gleichzeitig wird deutlich, daß eine gezielte Wahl der Schichtorientierung eine gezielte Modifikation der H-H-Wechselwirkung ermöglichen kann.

Abb. 5.69 zeigt die mit der H-H-Wechselwirkung assoziierten kritischen Temperaturen  $T_c$  in dieser Arbeit untersuchter, auf dem Substrat haftender PdH-Schichten als Funktion der Schichtdicke, die aus dem Verlauf der EMK bei 300 K mittels Gl. (5.21) berechnet wurden. Man beachte, daß sich aus der T-abhängigen Messung von R-p-Isothermen nanokristalliner PdH-Schichten auf Silizium im Mittel um 60 K höhere kritische Temperaturen ergaben, während für eine multi-orientierte PdH-Schicht auf Saphir mit der alternativen Methode ein ähnliches  $T_c$  bestimmt wurde. Zum Vergleich ist die von Feenstra et al. [Fee<sup>83</sup>] angegebene kritische Temperatur von 122 nm polykristallinem PdH eingetragen, die sich gut in die anderen Meßwerte einfügt.

<sup>91</sup> Interessanter Weise finden Gemma et al. [Gem<sup>11</sup>] auch in 100 nm dünnen VH-Schichten mit (011)-Orientierung initiale Zugspannungen. Diese sind vermutlich an die H-induzierte Erzeugung von Leerstellen gebunden [Gem<sup>14</sup>].

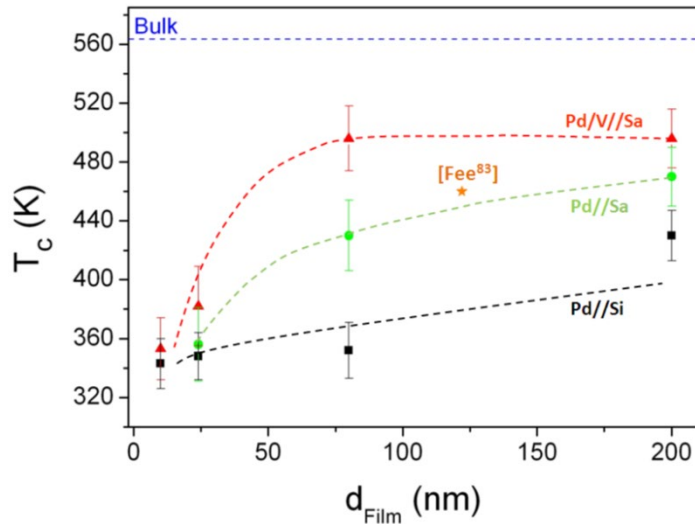


Abb. 5.69: Aus dem EMK-Verlauf dünner PdH-Schichten in dieser Arbeit berechnete kritische Temperaturen  $T_c$ . Die Schichten sind epitaktisch (Pd/V//Sa), multi-orientiert (Pd//Sa) bzw. nanokristallin (Pd//Si).

Zum Vergleich ist  $T_c$  für polykristalline 122 nm PdH nach Feenstra et al. [Fe<sup>83</sup>] eingetragen.

Man erkennt, daß die kritischen Temperaturen ähnlich wie die H-H-Wechselwirkungsparameter in Abb. 5.42 mit abnehmender Schichtdicke abfallen. Bei den epitaktischen Schichten auf V//Saphir erfolgt der Abfall in einem schmalen Dickenbereich, während er bei den anderen Schichten mit zunehmender Nanokristallinität zunehmend gleichmäßiger erfolgt.

Dies läßt sich so interpretieren, daß der Abfall der kritischen Temperatur in den untersuchten PdH-Schichten nicht primär durch die Schichtdicke selbst bestimmt wird. Vielmehr kommen auch hier die Beiträge der Mikrostruktur (i.e. Domänengröße) und der mechanischen Spannungen zum Tragen, die bei der Untersuchung der H-H-Wechselwirkung in Kap. 5.1.4.2 separiert wurden.

Dieses Ergebnis ist insofern relevant, als es zeigt, daß die gemessenen Änderungen der kritischen Temperatur auf Beiträge der Mikrostruktur und mechanischer Spannungen zurückgeführt werden können. „Finite-Size-Scaling“ im Sinne einer Änderung physikalischer Systemeigenschaften durch dimensionale Zwangsbedingungen [Arz<sup>98</sup>] infolge der Einschränkung einer geometrischen Dimension des Systems ist im hier untersuchten Schichtdickenbereich hingegen von untergeordneter Bedeutung. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Song et al. [Son<sup>96</sup>], die die Reduktion der kritischen Temperatur in epitaktischen NbH-Schichten nicht konsistent durch Skalengesetze der Form  $T_c(d) = T_\infty \cdot \left[1 - \left(\frac{d}{d_c}\right)^{-\lambda}\right]$  mit der kritischen Temperatur  $T_\infty$  des massiven Systems, einer kritischen Schichtdicke  $d_c$  und von der Dimensionalität des Systems abhängigen Skalensexponenten  $\lambda$  beschreiben konnten.

Für die von Olsson et al. [Ols<sup>05b</sup>] beschriebenen epitaktischen Fe/V-Mehrfachschichten mit bis zu 6 nm dicken V-Lagen gibt es hingegen Hinweise, daß die Thermodynamik dort durch die Einschränkung der Ebenen des Übergitters (superlattice) auf essentiell 2 Dimensionen bestimmt wird.

Abschließend soll noch einmal kurz auf die Methodik der Bestimmung der kritischen Temperatur nach Gl. (5.21) Bezug genommen werden. Hier stellt sich die prinzipielle Frage, welche Aussagekraft ein geneigtes Druckplateau bei durch die Haftung auf einem Substrat mechanisch verspannten dünnen Schichten für die Existenz eines Phasenübergangs hat. Es wurde erläutert, daß die Abschätzung der kritischen Temperatur im verspannten System die Steigung der EMK im Plateaubereich berücksichtigen muß, da die klassische Grenzbedingung  $\left.\frac{\partial^2 \mu_H}{\partial c_H^2}\right|_{T=T_c} = \left.\frac{\partial \mu_H}{\partial c_H}\right|_{T=T_c} = 0$  in diesem Fall falsch ist.

Alternativ wäre es denkbar, den Spannungsbeitrag zum chemischen Potential vor der Bestimmung der kritischen Temperatur zu subtrahieren. Dies entspräche der Aufspaltung der Beiträge zur freien Gibbs-Enthalpie in chemische und Spannungsbeiträge, wie es Schwarz und Khachatryan [Sch<sup>06</sup>] (Kap. 2.4.2) bei der Behandlung der Thermodynamik offener kohärenter Systeme vorführen. Die chemischen Beiträge zum chemischen Potential sollten dann ein flaches Plateau ergeben.

Es zeigt sich, daß dünne PdH-Schichten nach Gl. (5.21) für typische Werte von  $r = 0.55 H/Pd$  bei 300 K mindestens eine H-H-Wechselwirkungsenergie von  $E_{WW} = 18.1 \text{ kJ/mol}_H$  besitzen müssen, damit sich im spannungsfreien Zustand ein flaches Plateau ergibt. Dies ist mit Ausnahme der dünnsten untersuchten PdH-Schichten in Tab. 5.8 erfüllt, so daß die Ergebnisse auch in dieser Hinsicht konsistent sind. Abweichend davon erscheint die in Abb. 5.56 für die dünne NbH-Schicht bestimmte H-H-Wechselwirkung um etwa 12 % zu klein.

### 5.2.3.2.3 Hysterese

Vergleicht man die in Kap. 5.1.4.5 (Tab. 5.10, 5.11) bestimmten Hysteresebreiten der Be- und Entladung dünner PdH-Schichten mit für das massive PdH-System angegebenen Referenzwerten, so ist ersichtlich, daß die Hysteresebreiten haftender Schichten faktisch immer größer sind. Während für das massive System bei 300 K Breiten von  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} = 1.78 - 2.0$  [Piv<sup>11</sup>, Fla<sup>91</sup>] angegeben werden, liegen die Hysteresebreiten der haftenden Schichten zwischen 1.5 und 31.4, mit einer Häufung um die Werte 5 – 8. Diese Werte stimmen gut mit Vergleichswerten von Gremaud und Pivak et al. [Piv<sup>11</sup>, Gre<sup>09</sup>] für dünne PdH-Schichten überein.

Für freie nanokristalline PdH-Schichten wurden in dieser Arbeit hingegen sehr kleine Hysteresebreiten gemessen, die nach mehrfacher zyklischer Beladung Werte unterhalb 1.2 anstreben und damit signifikant kleiner als die Literaturwerte für das massive System und dünne Schichten sind.

Dieses Resultat wurde in Kap. 5.1.4.5 einer weitgehenden Spannungsfreiheit der Schichten auch an inneren Grenzflächen zugeschrieben, die durch deren nanokristalline Mikrostruktur begünstigt wird.

Hinsichtlich des Substrat-Einflusses auf die Hysteresebreite haftender dünner Schichten haben bereits Pivak et al. [Piv<sup>12</sup>, Piv<sup>11</sup>] darauf hingewiesen, daß Grenzflächenspannungen die Hysteresekurven insgesamt zu höheren Drücken verschieben, wenn die Spannungen nicht relaxieren. Für dünne Schichten, bei denen es nach Kap. 5.1.3.3.1 unterschiedliche kritische Schichtdicken der Spannungsrelaxation zwischen Schicht und Substrat bzw. an Phasengrenzflächen gibt, birgt dieser Aspekt zwei in Abb. 5.70 skizzierte Implikationen.

- Relaxieren Substrat-induzierte Spannungen und Spannungen an Phasengrenzflächen bei der Hydridbildung nicht, so werden die Spannungen bei Be- und Entladung reversibel durchlaufen. Folglich ist zu erwarten, daß die Hysteresekurven je nach der Stärke der Substrat-induzierten Spannungen insgesamt zu höheren Phasenumwandlungsdrücken verschoben sind, während die Breite der Hysteresekurven einen fixen, durch das Modell der Thermodynamik offener kohärenter Systeme nach Schwarz und Khachatryan [Sch<sup>06</sup>] (Kap. 2.4.2) gegebenen Wert besitzt („natürliche Hysterese“).

Es wäre interessant, die Gültigkeit dieser Implikation zum Beispiel für dünne NbH-Schichten unterhalb 6 nm Schichtdicke zu untersuchen, bei denen mechanische Spannungen nach Hamm et al. [Ham<sup>13</sup>] nicht relaxieren.

- Tritt bei der Beladung andererseits partielle Spannungsrelaxation durch Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat ein, so sind die einhüllenden Plateaubereiche geneigt. Bei der

Entladung resultieren Zugspannungen, die die Entladeäste zu kleineren Drücken verschieben und so die Breite der Hysteresekurve gegenüber der „natürlichen Hysterese“ vergrößern<sup>92</sup>.

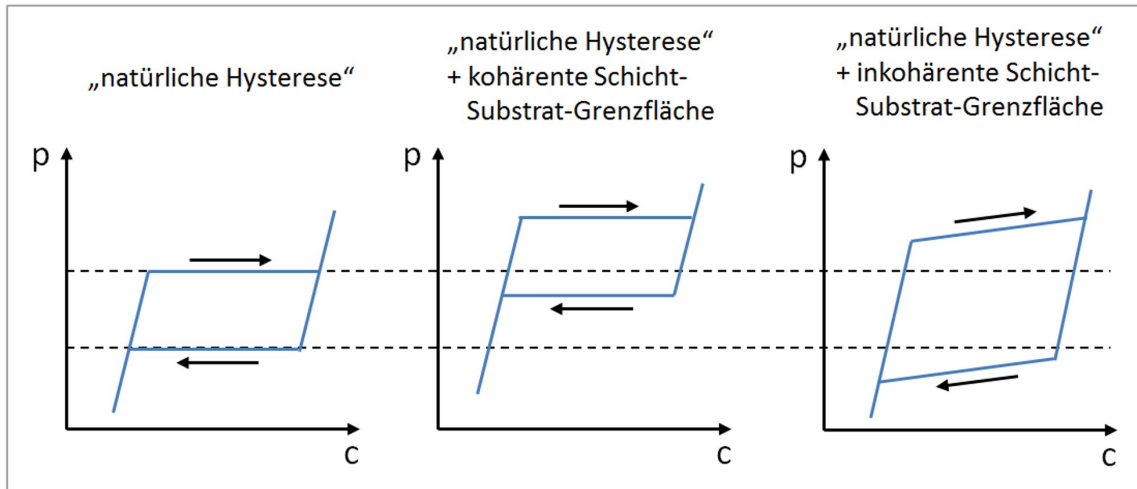


Abb. 5.70: Erwartete Veränderung der Form und der Breite der Hysteresekurve in dünnen PdH-Schichten mit kohärenten Phasengrenzen in Abhängigkeit von äußeren Zwangsbedingungen. Links: Ohne Substrat, Mitte: Mit kohärenter Schicht-Substrat-Grenzfläche, Rechts: Mit inkohärenter Schicht-Substrat-Grenzfläche. Unter Berücksichtigung der Steigung der Isothermen erweitert nach [Piv<sup>11</sup>].

In Abb. 5.71a) sind Hystereseschleifen von 50 nm PdH auf Silizium dargestellt, die für sukzessiv zunehmenden maximalen H<sub>2</sub>-Druck gemessen wurden. Man erkennt, daß die Hysteresekurven mit zunehmendem Maximaldruck breiter werden und sich die Entladeäste nicht treffen.

Dies läßt sich so interpretieren, daß die Substrat-induzierten Spannungen mit wachsendem H<sub>2</sub>-Druck stärker relaxieren, so daß die Zugspannungskomponente bei der jeweiligen Entladung zunimmt. Verstärkt wird dieser Effekt vermutlich durch Relaxationsprozesse an Korngrenzen, die zu einem zusätzlichen Materialtransport an die Schichtoberfläche führen.

Abb. 5.71a) zeigt damit, daß die zweite oben genannte Implikation bereits für dünne PdH-Schichten oberhalb der kritischen Schichtdicke der Spannungsrelaxation an Phasengrenzflächen qualitativ belegt werden kann.

Abweichend davon zeigt Abb. 5.71 b) für den Idealfall eines spannungsfreien massiven PdH-Systems nach Flanagan et al. [Fla<sup>91</sup>], daß Hystereseschleifen dort auch bei unvollständiger Hydridbildung/-rückbildung auf den selben einhüllenden Kurven enden, die sich bei vollständiger Prozeßführung ergeben. Die Breite der Hystereseschleifen hängt in diesem Fall nicht von der maximal erreichten H-Konzentration ab.

In einer späteren Arbeit haben Flanagan et al. [Wan<sup>02</sup>] diese Aussage präzisiert. Die Beladeäste von Hystereseschleifen, die während der Entladung des massiven Materials gestartet werden, enden demnach stets bei den H<sub>2</sub>-Drücken, bei denen bei vollständiger Prozeßführung erstmals die Hydridphase auftaucht, und umgekehrt. Die Ursache für diesen Effekt ist vermutlich darin zu sehen, daß mechanische Spannungen an inneren Grenzflächen<sup>93</sup> auch im massiven System nicht instantan relaxieren. Verbleiben bei unvollständiger Prozeßführung nicht relaxierte Spannungskomponenten, so ist die Breite unvollständiger Hystereseschleifen auch im massiven System in Analogie zu den Ergebnissen für dünne Schichten kleiner als die Breite der Hysterese bei vollständiger Prozeßführung.

<sup>92</sup> Die Analyse des Spannungseinflusses auf die Neigung von p-c-Isothermen wird in Ref. [Wag<sup>15</sup>] präzisiert.

<sup>93</sup> Die Art der inneren Spannungen wird bei Flanagan et al. [Wan<sup>02</sup>] nicht näher untersucht.

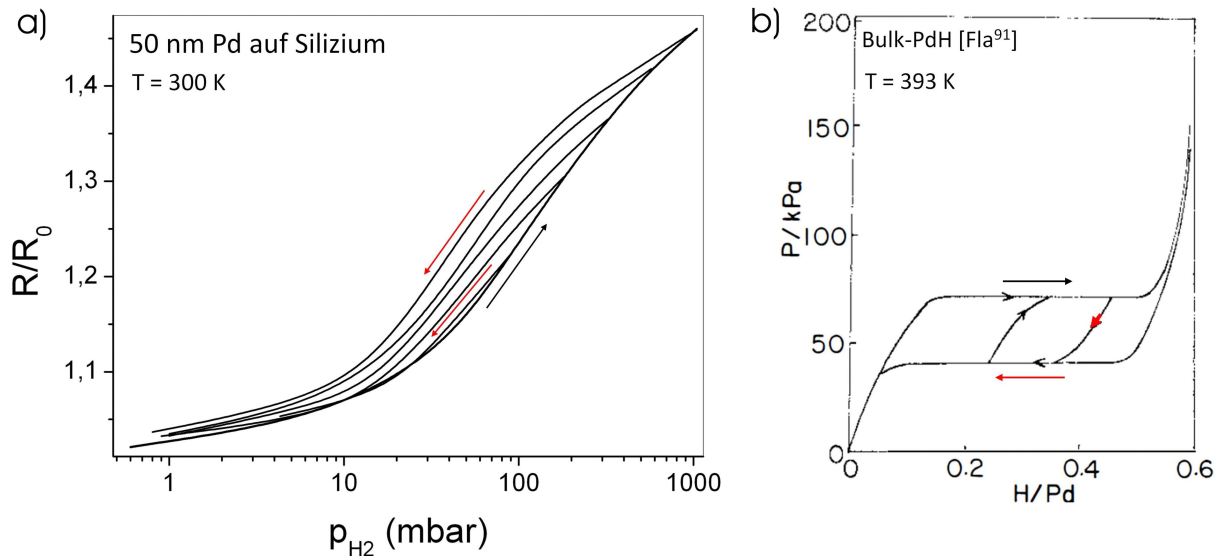


Abb. 5.71: Zyklische Be- und Entladung von PdH im Zweiphasengebiet. a) Zyklische Beladung von 50 nm PdH auf Silizium bei sukzessive zunehmendem maximalen  $H_2$ -Druck. b) Zyklische Beladung von massivem, ideal spannungsfreiem PdH im Zweiphasengebiet nach [Fla<sup>91</sup>]. Man erkennt, daß die Äste der Hystereseschleifen im massiven Material auf den selben Einhüllenden enden, die sich bei vollständiger Prozeßführung ergeben. Bei der dünnen Schicht verschieben sich die Entladeäste hingegen mit steigendem Anfangsdruck zu kleineren Druckwerten. Dies läßt sich so interpretieren, daß eine mit voranschreitender Phasenumwandlung der dünnen Schicht zunehmende plastische Deformation der Schicht-Substrat-Grenzfläche in zunehmenden Zugspannungen bei der Entladung resultiert, die den Entladeast verschieben.

#### 5.2.3.2.4 Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Kinetik der H-Absorption durch dünne Pd-Schichten und die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium nur am Rand behandelt. Bei der H-Beladung der dünnen Schichten aus der Gasphase mit Zyklusmeßdauern von mehreren Tagen zeigte es sich jedoch, daß die Zeitskala der H-Absorption<sup>94</sup> ein technisch relevanter Systemparameter ist, da sie die Kinetik der thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung bestimmt. In jüngster Zeit haben Delmelle et al. [Del<sup>13</sup>] darauf hingewiesen, daß die Kinetik in nanokristallinen PdH-Schichten entscheidend durch deren intrinsischen Spannungszustand verändert wird – in dünnen Schichten unter intrinsischen Zugspannungen wurden bis zu dreifach höhere Absorptionsraten gemessen als in einem spannungsfreien Referenzsystem. Dies läßt sich so interpretieren, daß Zugspannungen die Aktivierungsbarriere des Übergangs adsorbierter H-Atome in subsurface-Plätze reduzieren [Del<sup>13</sup>].

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zeichnen jedoch ein komplexeres Bild der Kinetik der H-Aufnahme. Es wurde zum einen beobachtet, daß die H-Aufnahme auch in anfänglich unter Zugspannung stehenden epitaktischen und multi-orientierten Schichten langsam erfolgt; zum anderen verlangsamte sich die H-Aufnahme in allen Schichten während mehrfacher Zyklisierung. Offenbar wird die H-Aufnahme in dünnen Pd-Schichten neben dem Absorptionsschritt signifikant auch durch den H-Adsorptionsschritt an der Oberfläche gesteuert, der bei einer Beladung aus der Gasphase die Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls implementiert. Es erscheint denkbar, daß abweichend von der verallgemeinernden Darstellung in Kap. 2.1 auch bei dünnen Pd-Schichten die Wahrscheinlichkeit der  $H_2$ -Dissoziation abnimmt, wenn die Pd-Oberfläche bereits mit H-Atomen gesättigt ist. Darüber hinaus wäre es interessant, zu untersuchen, ob die H-Aufnahme in zyklisierten

<sup>94</sup> Die Zeitskala der Diffusion von H in Pd kann im Vergleich zur Absorptionszeitskala vernachlässigt werden.



Schichten durch eine Blockierung irreversibel mit H-Atomen belegter subsurface-Plätze verlangsamt wird.

Hinweise für beide Effekte ergeben sich aus der Beobachtung, daß die Kinetik der H-Aufnahme sich verbessert, wenn die Schichten nach einem Beladezyklus der Luft ausgesetzt werden, so daß Wasserstoff an der Schichtoberfläche oxidieren kann und damit dem Pd-Gitter entzogen wird.

Schließlich soll darauf hingewiesen werden, daß die Kinetik der H-Aufnahme dünner Pd-Schichten offenbar von deren Verunreinigung mit Eisen abhängt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde beobachtet, daß sich die für Gasbeladungszyklen benötigte Zeitspanne für unter verschiedenen apparativen Bedingungen gesputterte Pd-Schichten unterschied. Dies ist eventuell auf katalytische Eigenschaften von Fe-Oxid an den Schichtoberflächen zurückzuführen.

Die Interpretation der Ergebnisse der in-situ Widerstandsmessungen an dünnen PdH-Schichten in Kap. 5.1.1 und 5.2.1 hat gezeigt, daß der Widerstand signifikant durch die Topologie der Hydridausscheidungen bestimmt wird. In diesem Kontext wäre es interessant, die Morphologie der Hydridausscheidungen auch für epitaktische Pd-Schichten detailliert mittels STM zu untersuchen, um die für diese Schichten gefundene Anisotropie der Leitungsexponenten (Tab. 5.14) zu verifizieren. Für epitaktische NbH-Schichten konnten Nörthemann et al. [Nör<sup>08</sup>] zeigen, daß inkohärente Hydride dort axial in elastisch weiche Richtungen wachsen.

Rückblickend auf den von Zhang et al. [Zha<sup>02</sup>] berechneten, in Kap. 5.2.1 genannten geringen Drifteffekt der Widerstands-Meßspannung auf den Wasserstoff erscheint es zudem interessant, zu untersuchen, ob die Hydridbildung im Palladium durch die Widerstandsmessung modifiziert wird.

Die in dieser Arbeit demonstrierten Veränderungen der Thermodynamik dünner PdH-Schichten durch deren Mikrostruktur und ihren mechanischen Spannungszustand sind nicht auf Metall-Wasserstoff-Systeme beschränkt. Es ist vielmehr zu erwarten, daß sich analoge Effekte auch in anderen Legierungssystemen finden, in denen das chemische Potential einer Legierungskomponente durch die Mikrostruktur und mechanische Grenzflächenspannungen modifiziert wird.

Beispielhaft sei hier die Li-Interkalation in Metalloxide wie  $\text{FePO}_4$  genannt, die in Li-Ionen-Batterien genutzt wird [Mal<sup>11</sup>]. Bei der Li-Interkalation durchläuft das System einen Phasenübergang 1. Ordnung von der  $\text{FePO}_4$ -Phase mit geringer Li-Löslichkeit in eine  $\text{LiFePO}_4$ -Phase. Neben einer Gitterdehnung ist die Li-Interkalation mit einer lokalen Strukturänderung des Metalloxids durch die Ausbildung von Polaronen verknüpft. Diese beeinflussen das Wachstum und die Struktur der  $\text{LiFePO}_4$ -Phase [Cog<sup>12</sup>, Wage<sup>09</sup>].

Ein anderes Beispiel betrifft die Modifikation der elektronischen Struktur und der Zusammensetzung von III-V-Halbleiter-Schichten wie  $\text{AlInGaN}$ -Legierungen durch mechanische Spannungen. Diese besitzen entsprechend ihrer Stöchiometrie eine im Bereich optischer Wellenlängen durchstimmbare Bandlücke und sind damit für die Entwicklung von LEDs interessant [Str<sup>10</sup>]. Die unter Biaxialspannungen in epitaktisch gewachsenen  $\text{AlInGaN}$ -Schichten resultierende out-of-plane Dehnung  $\varepsilon$  der Schichten ändert die Bandlücke  $E_g$  gemäß  $E_g = E_{g0} + D\varepsilon$ , mit dem richtungs- und spannungsabhängigen Deformationspotential  $D = D(S_{ij})$  [Kuo<sup>85</sup>]. Darüber hinaus hängt die Stöchiometrie der oftmals mittels Liquid-Phase-Epitaxy [Sch<sup>07</sup>] hergestellten Halbleiterschichten entsprechend des in Kap. 2.4.1.2, Gl. (2.76), vorgestellten Modells von Larché et al. [Lar<sup>87</sup>] von deren Spannungszustand ab.

## 6. Dünne Palladium-Wasserstoff-Schichten als Wasserstoffsensoren

In diesem Kapitel wird gezeigt, daß insbesondere partiell kohärent entmischende PdH-Schichten nicht nur das Studium des Einflusses mechanischer Spannungen auf die Thermodynamik der Hydridbildung ermöglichen, sondern daß sie aufgrund ihrer gegenüber plastisch relaxierenden Systemen größeren Reversibilität auch das Potential besitzen, als effektive Wasserstoff-Sensoren zu fungieren.

Die Entwicklung von Wasserstoff-Sensoren mit definierten Arbeitsbereichen, hohem Signal-Rausch-Verhältnis und geringen Ansprechzeiten stellt eine wesentliche Randbedingung der Realisierung einer auf Wasserstoff als Energieträger basierenden Ökonomie [Zue<sup>08</sup>] dar: Im Kontakt mit Luft-Sauerstoff ist Wasserstoff im Konzentrationsbereich von 4 *vol. %* (entsprechend eines Partialdrucks von 40 *mbar* bei Umgebungsdruck) und 94 *vol. %* entflammbar bzw. hoch explosiv. Eventuelle Lecks an Wasserstoff-Tanks und –Leitungen müssen deshalb rasch detektiert werden [Yan<sup>10a</sup>, Sch<sup>04</sup>].

Wie die Modellvorstellungen in den Kapiteln 2.3, 2.4 und die Ergebnisse dieser Arbeit in Kap. 5 zeigen, eröffnen die Beeinflussung der Mikrostruktur und der Haftung dünner Palladium-Schichten auf Substraten sowie die Zulegierung ternärer Elemente die Möglichkeit, die Wasserstoff-Löslichkeit und den Phasenumwandlungsdruck des Palladium-Wasserstoff-Systems gezielt zu verändern, und damit den Arbeitsbereich von Wasserstoff-Sensoren gezielt einzustellen. In diesem Zusammenhang erweist es sich als günstig, daß der Phasenübergangsdruck im massiven Palladium-Wasserstoff-System mit etwa 18 *mbar* bereits in einer technologisch relevanten Größenordnung kurz unterhalb des Flammpunktes von Wasserstoff in Luft liegt.

Darüber hinaus haben Dankert und Pundt [Dan<sup>02</sup>] vorgeschlagen, daß sich für das Palladium-Wasserstoff-System ein besonders hohes Signal-Rausch-Verhältnis realisieren läßt, wenn man als Meßsignal den elektrischen Widerstand diskontinuierlicher Palladium-Schichten wählt, in denen die Hydridbildung zur Überschreitung der Perkolationsschwelle führt. Die Palladium-Schichten werden dabei aus einem isolierenden in einen metallisch leitenden Zustand überführt. Zieht man die beteiligten elektrischen Transportmechanismen des quantenmechanischen Tunnelns und der Perkulationsleitung in Betracht, deren Untersuchung für wachsende Pd-Schichten in der Diplomarbeit des Autors [Wag<sup>08a</sup>, Wag<sup>05</sup>] erfolgte, so lassen sich bei der Perkolation im Ausgangszustand isolierter Palladium-Cluster im Prinzip reversible Widerstandsreduktionen über mehrere Größenordnungen erwarten. Dabei wird die mit dem Phasenübergang verknüpfte sprunghafte Volumendehnung

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 0.19 \cdot (c_{\alpha'}^{min} - c_{\alpha}^{max}) \quad (6.1)$$

genutzt (vgl. Gl. 2.35), um in einer zweidimensionalen Anordnung isolierter Palladium-Cluster kontinuierliche Leitungspfade zu erzeugen. Hier bezeichnet  $c_{\alpha}^{max}$  wieder das Löslichkeitslimit der  $\alpha$ -Phase, und  $c_{\alpha'}^{min}$  ist die obere Grenze des Zweiphasengebietes.

### 6.1. Optimierung der Sensormorphologie

Entgegen der Erwartung konnten Dankert und Pundt [Dan<sup>02</sup>] für durch Joule'sches Heizen fraktionierte dünne Palladium-Schichten lediglich Widerstandsreduktionen von  $\frac{\Delta R}{R} \cong -50 \%$  realisieren. Mit dem Ziel der Verbesserung des Sensoreffektes wurden dieser Arbeit zugeordnet eine Diplomarbeit [Sch<sup>09</sup>] und vier Bachelor-Arbeiten [Pol<sup>11</sup>, Bec<sup>11</sup>, Ham<sup>11</sup>, Wil<sup>13</sup>] angefertigt, die Möglichkeiten einer Optimierung der Schichtmorphologie (einheitliche Clustergrößen und –abstände

zur Erzielung einer scharfen Perkolationschwelle), vor allem aber einer Verbesserung der Entnetzung der Cluster in den Ausgangsschichten sondieren sollten. Dabei wurden Palladium-Nanodrähte [Sch<sup>09</sup>], Palladium-Wachstumsinseln [Wag<sup>05</sup>, Bec<sup>11</sup>], Palladium-Schichten mit kolumnarer Internstruktur [Pol<sup>11</sup>, Sch<sup>09</sup>] und durch Joule'sches Heizen modifizierte dünne Palladium-Schichten [Ham<sup>11</sup>, Pol<sup>11</sup>] untersucht. Als zielführendste Methode erwies sich schließlich im Rahmen dieser Arbeit die langfristige Lagerung dünner Palladium-Schichten an Luft [Wag<sup>13a</sup>, Wil<sup>13</sup>]. Anhaltspunkte dafür ergaben sich auch in der Arbeit von A. Beckstedt [Bec<sup>11</sup>], der eine Verbesserung des Perkolationseffektes für zyklisch mit Wasserstoff beladene und der Luft ausgesetzte ultradünne Schichten beobachten konnte.

Eine wesentliche Randbedingung dünner Schichten stellt deren Haftung auf einem elastisch harten Substrat dar, die nach den Erläuterungen im Kapitel 2.3 ihre laterale Dehnung unterdrückt und damit dem Perkolationseffekt entgegenwirkt. Um den Haftungseffekt zu umgehen, werden derzeit vielfältige, komplexe Palladium-Wasserstoff-Sensoren untersucht, die auf vorgefertigten Palladium-Clustern oder –Nanodrähten basieren, die zum Teil auf weichen oder thermisch fraktionierten Substraten gelagert werden [Yan<sup>13</sup>, Zen<sup>12</sup>, Yi<sup>12</sup>, Lee<sup>12</sup>, Xie<sup>11</sup>, Jeb<sup>08</sup>, vLit<sup>07</sup>, Fav<sup>01</sup>]. Ergebnisse dieser Arbeiten werden in Kap. 6.3 in Relation zu den Eigenschaften des hier untersuchten Sensors gesetzt.

Ausgehend von den Ergebnissen in Ref. [Wag<sup>05</sup>] wurde in dieser Arbeit ein anderer Weg der Optimierung des Sensor-Effektes eingeschlagen, der durch Gasbeladung stimulierte morphologische Änderungen auf harten Substraten haftender Pd-Schichten nutzt.

Widerstandsmessungen ultradünner Palladiumschichten unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre zeigten, daß die Schichten beim ersten Kontakt mit Wasserstoff signifikante Veränderungen erfahren, bei denen sich ihr Startwiderstand innerhalb eines Tages um bis zu einen Faktor 100 erhöhte. Dies illustriert beispielhaft Abb. 6.1 für eine etwa 1 nm dünne, in Ref. [Wag<sup>05</sup>] untersuchte Palladiumschicht auf Polycarbonatsubstrat unter 20 mbar H<sub>2</sub>-Atmosphäre.

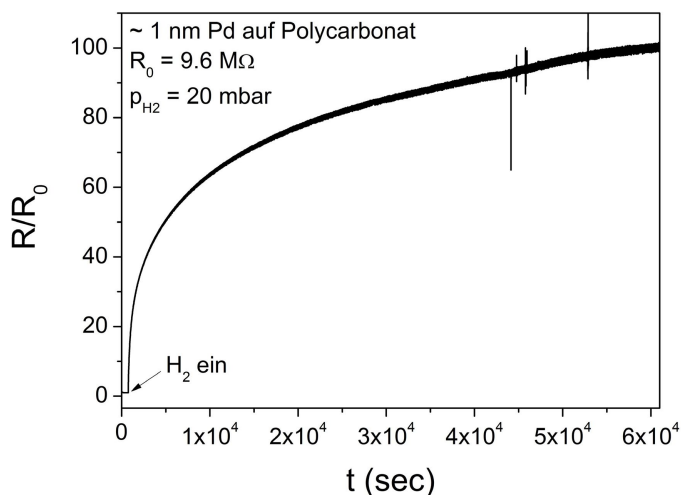


Abb. 6.1: Widerstandsänderung einer etwa 1 nm dünnen, diskontinuierlichen Palladium-Schicht auf Polycarbonat bei der ersten Beladung unter 20 mbar H<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Der Widerstand erhöht sich irreversibel um einen Faktor 100 und zeigt damit signifikante morphologische Änderungen der Schicht an [Wag<sup>05</sup>].

Der mit diesen Schichten erzielte Perkolationseffekt bei zyklischer Be- und Entladung verblieb hingegen im niedrigen Prozentbereich – die Schichten erwiesen sich als zu dünn, um einen größeren Perkolationseffekt zu ermöglichen.

Mit COMSOL Multiphysics im Rahmen der Bachelor-Arbeit von M. Hamm [Ham<sup>11</sup>] durchgeführte Finite Elemente Simulationen auf harten Substraten haftender Palladium-Inseln haben jedoch gezeigt, daß diese mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche zum Substrat eine laterale Dehnung vollführen, die für den Perkolationseffekt ausreichend sein kann. Wie im folgenden dargestellt, sind Inselhöhen von 15 bis 25 nm zielführend.

Wie Abb. 6.2 beispielhaft belegt, nimmt die laterale Dehnung in  $x = 100 \text{ nm}$  breiten und  $h = 30 \text{ nm}$  hohen Palladium-Clustern bei insgesamt 10 % H-induzierter Volumendehnung bis in 15 nm Höhe graduell zu, und erreicht dann eine konstante Rate von  $\Delta x/\Delta h = 0.112(1)$ . 10 % Volumendehnung entsprechen dabei der typischen Breite  $c_{\alpha}^{\text{min}} - c_{\alpha}^{\text{max}} \cong 0.50 \text{ H/Pd}$  der Mischungslücke in den betrachteten Schichten, vgl. Kap. 5.1 [Wag<sup>11b</sup>]. Cluster der simulierten Geometrie dehnen sich in jede laterale Richtung um 7 nm, so daß bis zu 14 nm breite Gräben zwischen den Clustern geschlossen werden können. Ursprünglich 15 nm hohe Cluster können noch immer 10 nm breite Gräben überbrücken.

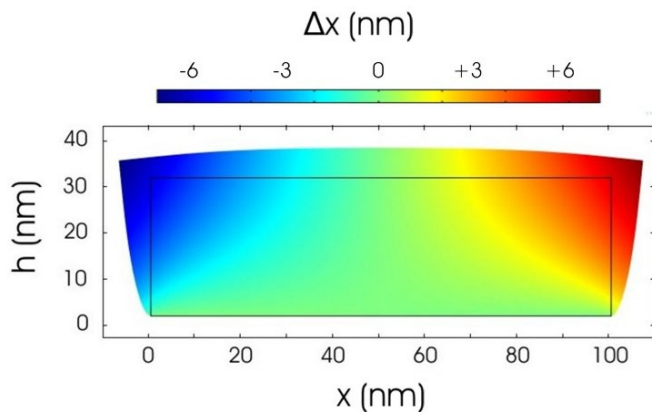


Abb. 6.2: Finite Elemente Simulation der Volumendehnung von ursprünglich 100 nm breiten und 30 nm hohen (schwarzes Rechteck) Palladium-Clustern, die auf einem harten Substrat haften. Es zeigt sich, daß die Cluster mit zunehmendem Abstand vom Substrat eine deutliche laterale Dehnung vollführen, die für den Perkolationseffekt ausreichend groß ist. (Simulation: M. Hamm, vgl. [Wag<sup>13a</sup>])

Eine zweite Randbedingung für die Anwendung perkolierender Palladium-Wasserstoff-Schichten in der Sensorik stellt die Natur des Phasenübergangs dar. Im Kap. 5.1.2 hat es sich gezeigt, daß im Zuge der Wasserstoffaufnahme und der Hydridbildung an den Phasengrenzen und an der Grenzfläche zum Substrat entstehende mechanische Spannungen oberhalb kritischer Schichtdicken durch die Bildung von Versetzungen oder Falten relaxieren. Die zyklische Bildung von Versetzungen beeinträchtigt die Langzeitstabilität der Schichten, da sie langfristig zu deren Degradation führt [Gre<sup>07b</sup>]. Während sich die Bildung von Versetzungen an der Schicht-Substrat-Grenzfläche für die untersuchten Palladium-Schichten praktisch nicht vermeiden läßt, gestattet die Beschränkung auf Schichtdicken unterhalb 25 nm die Unterdrückung der Versetzungsbildung an Phasengrenzen, vgl. Kap. 5.1.3.3.1 [Wag<sup>11a</sup>].

Insgesamt sind damit hinsichtlich der Simulationsergebnisse und der Erkenntnisse zu partiell kohärenten Phasenübergängen dünne PdH-Schichten im genannten Dickenbereich von 15 bis 25 nm vielversprechend für die Anwendung in der Sensorik. Als Substrat bietet sich dabei Saphir an, weil eine vergleichende Untersuchung der Tunnelmechanismen zwischen isolierten Palladium-Inseln auf unterschiedlichen Substraten für das Palladium-Saphir-System den geringsten Beitrag Substrat-gestützten Tunnelns über Metall-induzierte Lückenzustände (metal induced gap states) ergab, das den initialen Widerstand diskontinuierlicher Schichten reduziert [Wag<sup>08a</sup>, Wag<sup>05</sup>].

Ausgehend von diesen Randbedingungen wurden in dieser Arbeit bei 673 K auf Saphir hergestellte Palladium-Schichten untersucht. Diese besitzen nach Kap. 4.1.1.2 und Abb. 6.3a) im hier relevanten Dickenbereich eine Mäandermorphologie mit ungefähr 100 nm breiten Mäandern, die durch  $(9.7 \pm 3.8) \text{ nm}$  breite Gräben getrennt werden. Sie bieten damit im Prinzip bereits nach der Herstellung günstige Startbedingungen für den Perkolationseffekt.

Aus Abb. 6.3a) ist jedoch auch ersichtlich, daß die Gräben der dargestellten Schicht jeweils innerhalb größerer zusammenhängender Palladium-Cluster enden, die von mehreren Mäandern aufgebaut werden; die Gräben sind untereinander nicht vernetzt, so daß die Anzahl isolierter Cluster in der Schichtmorphologie gering ist. Mit der Bildanalyse-Software ImageJ wurden in dem gezeigten Bildausschnitt nur zwei isolierte Cluster identifiziert ( $0.24 \text{ Cluster}/\mu\text{m}^2$ ). Die dünne Schicht hat das

Perkolationslimit damit bereits überschritten und weist einen spezifischen Widerstand von nur etwa  $\rho_0 \sim 220 \Omega nm$  auf, wie er für kontinuierliche Schichten bestimmt wurde, vgl. Kap. 4.1.3 [Wag<sup>11b</sup>].

Bei zyklischer Wasserstoff-Beladung einer solchen hochgradig vernetzten Schicht kann sich kein signifikanter Perkolationseffekt einstellen, wie es Abb. 6.4 belegt. Dort wächst der elektrische Widerstand einer 23 nm dicken Mäanderschicht (schwarze Kurve) bis zu einem Wasserstoffdruck von 1000 mbar stetig auf  $\frac{\Delta R}{R} = +14 \%$  an. H-induzierte Änderungen der Schichtmorphologie allein genügen in diesem Fall nicht, um den Perkolationseffekt zu verbessern.

Das bedeutet, daß es nach den bislang vorgestellten Ergebnissen noch eines Triggers bedarf, das vorhandene Potential der Mäanderschichten für den Perkolationseffekt faktisch zugänglich zu machen. Parallel zu den Ergebnissen zum Einfluss einer zyklischen Wasserstoffbeladung und Belüftung diskontinuierlicher Pd-Schichten [Wag<sup>05</sup>, Bec<sup>11</sup>] erwuchs an dieser Stelle die Idee, den Langzeiteinfluß von Luft auf Mäanderschichten zu untersuchen.

Wie Abb. 6.3b) zeigt, resultiert die mehrmonatige Lagerung von Mäanderschichten an Luft in einer signifikanten Rekonstruktion der Schichtmorphologie. In der dargestellten, 15 nm dicken Schicht sind im Vergleich zu Abb. 6.3a) zahlreiche morphologische Engstellen der Mäander zwischen den Gräben verschwunden, so daß die Zahl isolierter Cluster im gezeigten Bildausschnitt auf 64 (7.5 Cluster/ $\mu m^2$ ) angewachsen ist. Gleichzeitig hat sich die mittlere Grabenbreite auf  $(14.3 \pm 3.8) nm$  erhöht. Die Vergrößerung der Grabenbreite läßt sich dabei nicht allein auf die etwas geringere Anfangsschichtdicke zurückführen.

Die atomistischen, zur Schichtrekonstruktion an Luft führenden Prozesse sind im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. Die Veränderungen der Schicht lassen sich jedoch höchstwahrscheinlich auf eine erhöhte Mobilität von Oberflächenatomen in nanostrukturiertem Palladium zurückführen, die durch STM-Untersuchungen an Luft durch Wang et al. [Wan<sup>92</sup>] demonstriert wurde. Offenbar überwiegt bei den Palladium-Clustern die Oberflächenspannung die Benetzung des Saphir-Substrats, so daß sich die Cluster durch die Diffusion von Oberflächenatomen zu isolierten Einheiten zusammenziehen. Wenngleich die Oxidationsneigung von Palladium bei 300 K gering ist [Kan<sup>09</sup>], kann der zusätzliche Einfluß einer Änderung der Oberflächenspannung des Palladiums durch partielle Oxidation auf die Rekonstruktion nicht ausgeschlossen werden.

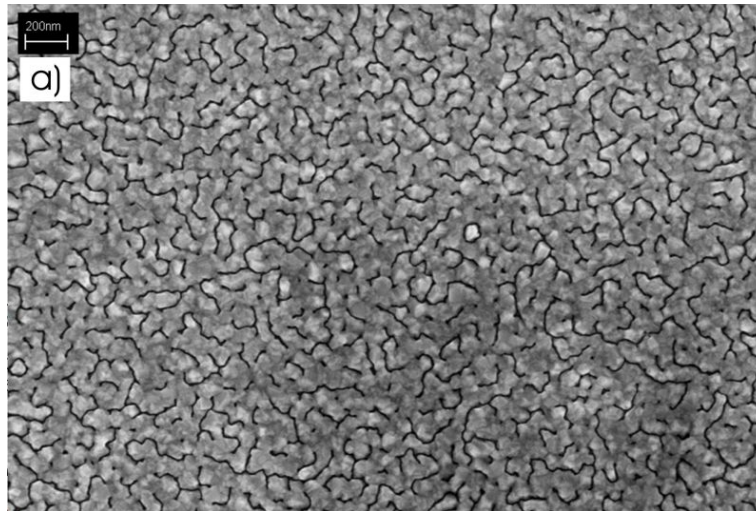
Werden die rekonstruierten Schichten anschließend zyklisch mit Wasserstoff beladen, so erhöht sich die Flächendichte isolierter Cluster bei Wasserstoff-Beladung nochmals signifikant. Im gezeigten Bildausschnitt in Abb. 6.3c) werden nach 47 Beladungszyklen 116 Cluster gezählt (13.6 Cluster/ $\mu m^2$ ), und die Grabenbreiten wachsen auf  $(15.2 \pm 3.2) nm$  an.

Diese Beobachtung läßt sich auf eine weitere Erhöhung der Oberflächenmobilität von Palladium-Atomen durch adsorbierten Wasserstoff zurückführen, der die Sublimationsenergie des Palladiums reduziert [DiV<sup>08</sup>]. Zusätzlich ist zu vermuten, daß die bei der zyklischen Dehnung und Schrumpfung der Cluster an Engstellen der Mäander entstehenden mechanischen Spannungen deren weiteres Aufbrechen unterstützen.

Es zeigt sich damit, daß die Schichtmorphologie durch die Lagerung an Luft und die zyklische Wasserstoff-Beladung in Richtung eines verbesserten Sensoreffekt *trainiert* werden kann.

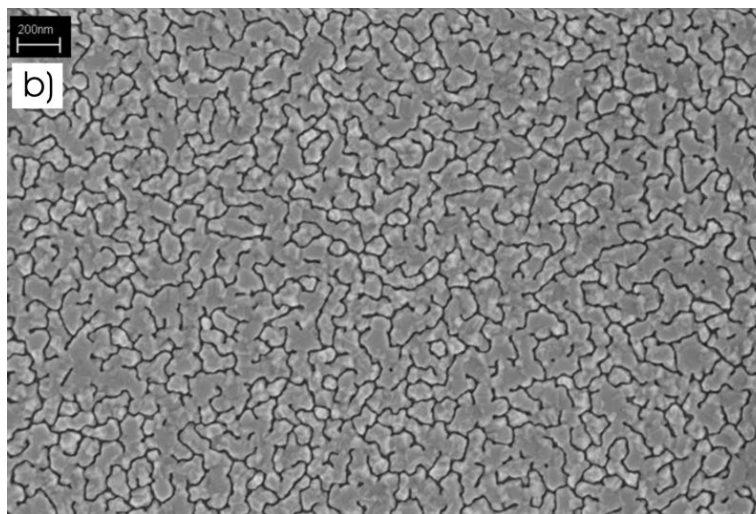
## Dünne PdH-Schichten als Wasserstoff-Sensor

Nach  
Herstellung



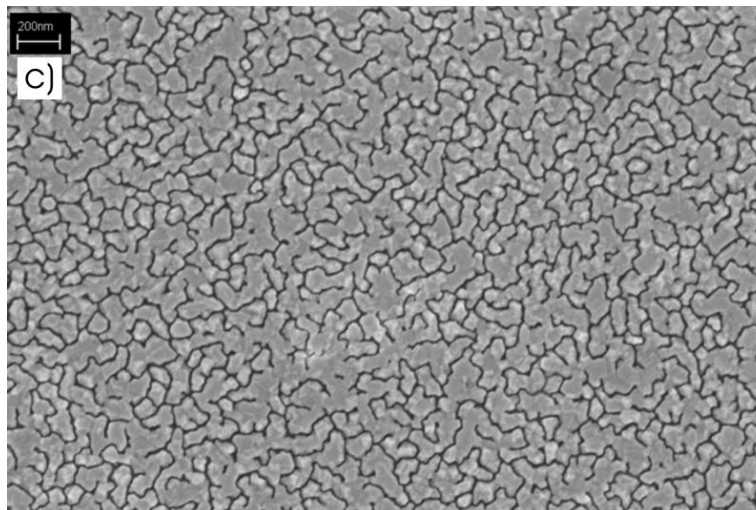
2 isolierte  
Cluster

Mehrere  
Monate an Luft



64 isolierte  
Cluster

Nach zyklischer  
H<sub>2</sub>-Beladung



116 isolierte  
Cluster

Abb. 6.3: REM-Aufnahmen der Morphologie dünner, bei 673 K auf Saphir gesputterter Palladium-Schichten. a) 20 nm im Zustand nach der Schichtherstellung, b) 15 nm nach mehrmonatiger Lagerung an Luft, c) 15 nm nach Lagerung an Luft und anschließender zyklischer Wasserstoff-Beladung zwischen  $10^{-7}$  und 1000 mbar.

Es ist deutlich ersichtlich, daß die Zahl isolierter Cluster in der Sequenz a)-c) zunimmt. Während der Bildausschnitt in a) zwei isolierte Cluster zeigt, finden sich in b) 64 und in c) 116 isolierte Cluster. Maßstäbe je 200 nm. (Vgl. [Wag<sup>13a</sup>], REM-Messungen mit frdl. Unterstützung durch M. Hahn.)

## 6.2 Wasserstoff-induzierte Widerstandsänderung

Bei der zyklischen Beladung mit Wasserstoff zeigen die an Luft gelagerten Palladium-Schichten ein gegenüber den Ausgangsschichten fundamental verändertes Widerstandsverhalten. Wie es Abb. 6.4 auf doppelt logarithmischer Skala offenbart, tritt bei der Schicht aus Abb. 6.3b) ab der ersten Beladung ein signifikanter reversibler Perkolationsseffekt auf.

Während der ersten Beladung setzt der Perkolationsseffekt bei einem Wasserstoff-Druck von  $35 \text{ mbar}$  ein (blaue Kurve), und er wächst während der zyklischen Beladung der Schicht sowohl hinsichtlich der Schärfe des Übergangs als auch der Magnitude des Effektes an. Darin zeigt sich direkt die Verbesserung der Schichtmorphologie durch zyklische Wasserstoff-Beladung. Der Widerstandsverlauf stabilisiert sich nach etwa 10 Beladungszyklen und erreicht dann bei der Beladung mit  $1000 \text{ mbar}$  Wasserstoff einen Abfall um nahezu zwei Größenordnungen, mit  $\frac{\Delta R}{R} = -5900 \%$ .

Betrachtet man die Hysterese der Be- und Entladung während des 19. Zyklus' (rote Kurve), so fällt auf, daß sowohl der Widerstandsabfall bei der Beladung als auch der Widerstandsanstieg bei der Entladung im wesentlichen in schmalen Druckbereichen um  $p_{\alpha \rightarrow \alpha'} = 21.5 \text{ mbar}$  bzw.  $p_{\alpha' \rightarrow \alpha} = 11.3 \text{ mbar}$  erfolgen. Das Verhältnis  $\frac{p_{\alpha \rightarrow \alpha'}}{p_{\alpha' \rightarrow \alpha}} = 1.90$  nähert sich der Hysteresebreite freier Schichten an, vgl. Kap. 5.1.4.5. Hierin, und in der Ähnlichkeit des Umwandlungsdrucks der Hydridbildung zum Umwandlungsdruck des massiven PdH-Systems kommt ein geringer Einfluß der Substrathaftung auf die Dehnung der Palladium-Cluster zum Ausdruck.

Wie es bereits die Simulation in Abb. 6.2 nahelegt, kommt die Einschränkung der lateralen Dehnung einer dünnen Schicht durch die Haftung am Substrat offenbar nur dann stark zum Tragen, wenn die zusammenhängenden Schichtbereiche so breit sind, daß der sich lateral dehnende Volumenbruchteil an den Rändern der Schicht klein ist.

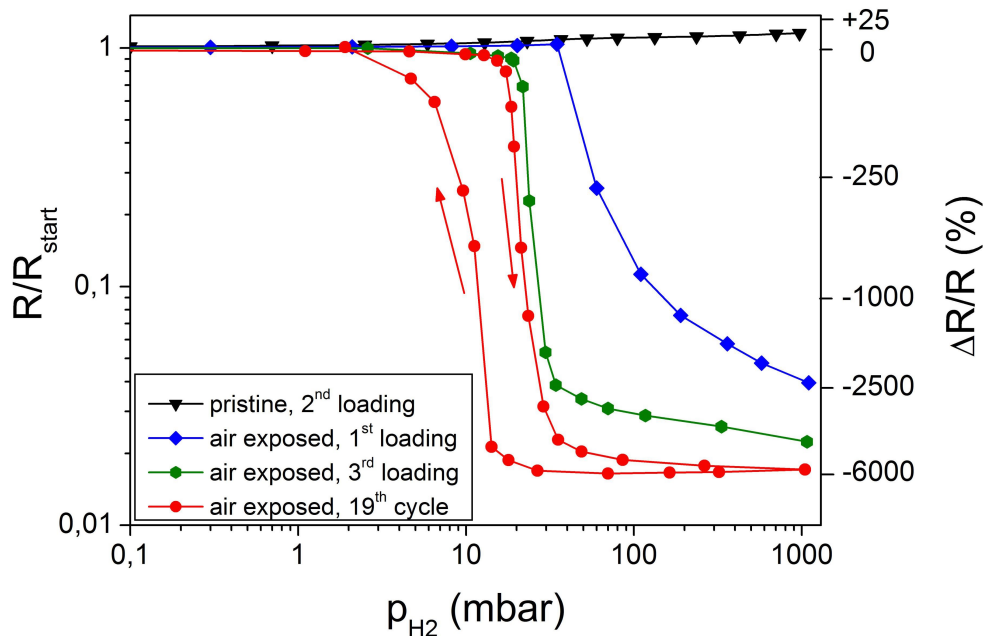


Abb. 6.4: Widerstandsentwicklung von  $23 \text{ nm}$  Pd auf Saphir im Zustand nach der Schichtherstellung (schwarze Kurve) und von  $15 \text{ nm}$  Pd auf Saphir nach Lagerung an Luft und zyklischer H-Beladung. Die Schicht im Zustand nach der Herstellung zeigt das gewöhnliche Verhalten eines Widerstandsanstiegs mit steigendem  $\text{H}_2$ -Druck. Die an Luft gelagerte Schicht zeigt bei zyklischer H-Beladung hingegen einen signifikanten Perkolationsseffekt, der mit steigender Zyklenzahl größer wird und eine schärfere Perkolationschwelle annimmt [Wag<sup>13a</sup>].

In Abb. 6.5 ist die reversible Widerstandsänderung bei zyklischer Be- und Entladung der zyklisierten Schicht für Drücke im Bereich des Phasenübergangs dargestellt. Nach der Druckerhöhung fällt der Widerstand jeweils innerhalb weniger Sekunden rasch ab, um anschließend langsamer dem jeweiligen Gleichgewichtswert zuzustreben. Die Ansprechzeiten der Widerstandsänderung, die als die Zeitspanne definiert sind, in der der Widerstand 90 % seines Gleichgewichtswertes erreicht, liegen in einer Größenordnung von weniger als 10 sec für Drücke unter 15 und über 85 mbar, und sie wachsen bis auf 300 sec bei 21 mbar in der Mitte des Zweiphasengebietes an. Der Phasenübergang unter kohärenten mechanischen Spannungen erweist sich damit in Abhängigkeit vom jeweiligen chemischen Potential des Wasserstoffs als ratenlimitierender Faktor der Ansprechzeiten.

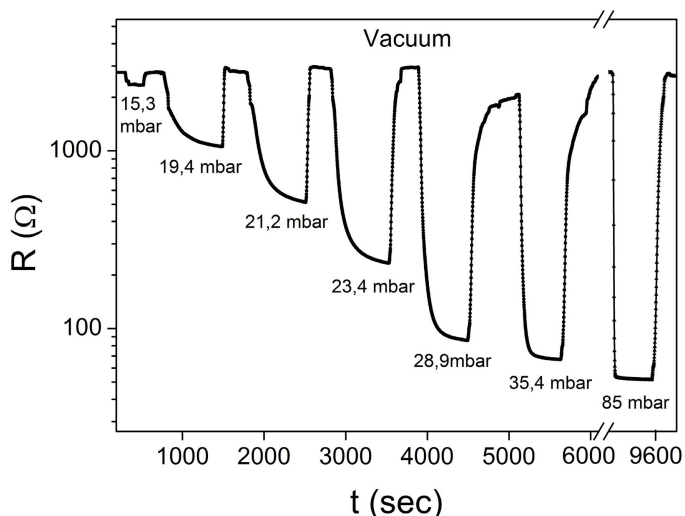


Abb. 6.5: Zeitabhängigkeit der Widerstandsentwicklung von 15 nm Pd auf Saphir nach Lagerung an Luft und zyklischer H-Beladung. Es werden Druckschritte im Bereich des Phasenübergangs der Schicht dargestellt.

Die Ansprechzeiten der Gleichgewichtseinstellung des Schichtwiderstandes nach Druckänderung liegen zwischen 10 Sekunden bei kleinen und hohen Drücken und 300 Sekunden in der Mitte des Phasenübergangs-Bereichs [Wag<sup>13a</sup>].

S. Willing konnte im Rahmen ihrer Bachelorarbeit [Wil<sup>13</sup>] zeigen, daß eine weitere Verlängerung der Auslagerungszeit der dünnen Pd-Schichten an Luft zu einer weiteren Erhöhung des Perkolationseffektes auf 6 Größenordnungen führen kann.

### 6.3 Diskussion

Durch die langfristige Lagerung an Luft und anschließende zyklische Wasserstoff-Beladung partiell kohärent entmischer Palladium-Wasserstoff-Schichten ist es in dieser Arbeit gelungen, die Schichtmorphologie auf dem Saphir-Substrat haftender dünner Pd-Schichten so weit zu optimieren, daß das gewöhnliche Widerstandsverhalten der Schichten durch einen starken Perkolationseffekt überkompensiert wird. Die Widerstandsreduktion erstreckt sich über nahezu zwei Dekaden.

Im Vergleich zu anderen in der Literatur publizierten Perkolationssensoren ist dies ein guter Wert [Lee<sup>12</sup>]. Der hier realisierte Sensor zeichnet sich gegenüber anderen Systemen dabei durch die Einfachheit seiner Herstellung aus.

Unter den besten publizierten Sensoren finden sich jene von van Lith et al. [vLit<sup>07</sup>], die für in einer PMMA-Matrix auf einer dünnen isolierenden Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht auf Silizium stabilisierte Palladium-Nanocluster mit lithographisch hergestellten Goldkontakten eine Widerstandsreduktion von  $\frac{\Delta R}{R} \cong -3500\%$  erzielen konnten. Mit einem ebenfalls auf Palladium-Nanoclustern basierenden Sensor auf lithographisch strukturierten Gold-Elektroden erreichten Xie et al. [Xie<sup>11</sup>] einen Wert von  $\frac{\Delta R}{R} = -2000\%$ . Jebril und Adelung et al. [Jeb<sup>08</sup>] haben durch Abschreckung in flüssigem Stickstoff



fraktionierte Palladium-Schichten hergestellt, die eine Wasserstoff-induzierte Widerstandsreduktion von  $\frac{\Delta R}{R} = -600\%$  zeigen.

Eine neue Entwicklungsrichtung betrifft Sensoren auf der Basis dünner Palladium-Schichten, die auf einer weichen Elastomermatrix gebettet und durch die Dehnung des Substrates fraktioniert werden [Lee<sup>11</sup>]. Mit diesen Sensoren ist es inzwischen möglich, bei zyklischer Wasserstoff-Beladung einen „on-off“-Operationsmodus zu verwirklichen. Derartige Sensoren haben gegenüber anderen und dem hier vorgestellten Sensor den Vorteil, daß sie aufgrund ihres sehr hohen Startwiderstands im Grundzustand stromlos betrieben werden können [Lee<sup>12</sup>]. Diese Randbedingung impliziert jedoch auch, daß es im Grundzustand nicht möglich ist, die Funktionsfähigkeit der Sensoren fortlaufend zu testen.

Neben den bislang genannten Perkolationsensoren, die alle in einem schmalen Druckbereich den größten Sensoreffekt zeigen und damit Schwellenwert-Sensoren sind, gibt es Bestrebungen, durch die Unterdrückung des Phasenübergangs Sensoren mit in einem breiten Druckintervall linearer Kennlinie zu konstruieren.

Sensoren mit linearer Kennlinie haben gegenüber Schwellensensoren den Vorteil, daß der Widerstand keine Hysterese zeigt und bestimmten Druckwerten damit unabhängig von der Vorgeschichte eindeutige Widerstandswerte zugeordnet sind. Ein Nachteil besteht darin, daß die erzielbaren Widerstandsamplituden aufgrund der Unterdrückung des Phasenübergangs klein sind.

Die Verwirklichung derartiger Sensoren kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Zum einen wurde im Kap. 4.1.3 gezeigt, daß die Zulegierung ternärer Elemente den Phasenumwandlungsdruck im Palladium-Wasserstoff-System verschiebt, so daß der Existenzbereich der Festkörperlösung auf hohe Druckbereiche erweitert werden kann. Lee et al. [Lee<sup>11</sup>] schlagen in diesem Zusammenhang die Nutzung von PdNi-Legierungen vor, testen ihren Sensor aber lediglich bis zu einem Wasserstoff-Partialdruck von 100 *mbar*. Yi et al. [Yi<sup>12</sup>] beschreiben optische Wasserstoff-Sensoren auf der Basis von PdY-Schichten, die im untersuchten Druckbereich bis 40 *mbar* keinen Phasenübergang zeigen. Weiterführende Angaben finden sich in [Liu<sup>12</sup>].

Eine zweite Möglichkeit der Realisierung einer linearen Kennlinie würde darin bestehen, die kritische Temperatur der Sensoren durch Nanostrukturierung unterhalb 300 *K* zu verschieben. Dieser Fall ist in der Literatur bislang jedoch nicht explizit untersucht worden, und für die in dieser Arbeit untersuchten dünnen PdH-Schichten hat es sich in Kap. 5.1.4.4 gezeigt, daß die kritische Temperatur in diesem System bis hinab zu 10 *nm* Schichtdicke oberhalb 340 *K* liegt. Es wäre deshalb erforderlich, bei der Konstruktion von Sensoren mit reduzierter kritischer Temperatur eine Zulegierung ternärer Elemente zu berücksichtigen.

Beurteilt man die Ansprechzeiten des hier vorgestellten Sensors, so ist zunächst festzustellen, daß diese tendenziell in der selben Größenordnung wie jene der anderen zitierten Sensoren liegen. Sie entsprechen den gewöhnlichen Ansprechzeiten dünner PdH-Schichten [Yan<sup>10b</sup>]. Eine Ausnahme unter den zitierten Sensoren bilden dabei die dünnen Schichten auf Elastomermatrix, die neben ihrem besonderen Operationsmodus Ansprechzeiten von weniger als 1 Sekunde zeigen. Damit erfüllen im engeren Sinn nur diese Schichten den aktuellen DOE-Standard für technische Anwendungen, der bei 40 *mbar* Wasserstoffdruck Ansprechzeiten von 1 Sekunde fordert [Yan<sup>10a</sup>].

Bei der Beurteilung der Ansprechzeiten muß jedoch auch berücksichtigt werden, daß der hier vorgestellte Schwellensensor in einem schmalen Druckbereich um 21 *mbar* (entsprechend dem halben Schwellenwert der kritischen Wasserstoffkonzentration in Luft) einen so großen Sensoreffekt zeigt, daß die Entscheidung für die Auslösung eines etwaigen Wasserstoff-Alarms nicht anhand des Gleichgewichtswiderstandes getroffen werden muß. Es genügt vielmehr, als Entscheidungskriterium

## Dünne PdH-Schichten als Wasserstoff-Sensor

zum Beispiel einen plötzlichen, leicht meßbaren Widerstandsabfall um mehr als  $\frac{\Delta R}{R} \cong -200\%$  zu definieren, der einem Wasserstoffdruck von  $19 \text{ mbar}$  entspricht. Bei höheren Drücken wird dieser Abfall durch den vorgestellten Sensor in weniger als 1 Sekunde realisiert.

Insgesamt zeigt es sich, daß der hier vorgestellte  $\text{H}_2$ -Sensor hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen in der Literatur publizierten Sensoren in der Spitzengruppe liegt. Seine Eigenschaften werden durch on-off-Sensoren auf Elastomermatrix übertroffen, die jedoch vergleichsweise aufwändiger herzustellen sind.

## 7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde am Modell der Hydridbildung in Wasserstoff-beladenen dünnen Palladium-Schichten der Einfluß der Schichtdicke sowie mikrostruktureller und elastischer Zwangsbedingungen auf die Thermodynamik von Phasenübergängen 1. Ordnung untersucht. Grundlage der Untersuchungen ist eine Wasserstoff-induzierte Volumendehnung des Palladiums, die im gesamten Konzentrationsbereich ungefähr linear mit der H-Konzentration  $c_H$  anwächst und infolge eines Konzentrationshubs  $\Delta c_H$  bei der Hydridbildung sprunghaft erfolgt. Aus der Volumendehnung resultieren an der Schicht-Substrat-Grenzfläche und an inneren Grenzflächen wie Phasen- und Korngrenzen hohe mechanische Spannungsgradienten von bis zu  $-18 \text{ GPa}/\Delta c_H$ , die additiv zum chemischen Potential  $\mu_H$  des Wasserstoffs beitragen. Der Einfluß mechanischer Spannungen auf das chemische Potential wird durch die Mikrostruktur der Schichten modifiziert, die unterschiedliche H-Einlagerungsplätze im Palladium-Gitter mit einem Spektrum unterschiedlicher Platzenergien bereitstellt und die Kanäle eines möglichen Spannungsabbaus durch plastische Deformation der Schichten bestimmt.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die sich überlagernden Einflüsse der Mikrostruktur und mechanischer Spannungen auf die Thermodynamik der Hydridbildung experimentell zu separieren. Die aus ihnen resultierenden Abweichungen von der Thermodynamik des massiven Palladium-Wasserstoff-Systems (PdH) sollten experimentell und unter Bezugnahme auf thermodynamische Modellvorstellungen quantifiziert werden. Abweichungen betreffen zum Beispiel die Lage der Phasengrenzen, die Größenordnung der elastischen Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung und die kritische Temperatur des Phasenübergangs.

Zur Bearbeitung dieser Fragestellungen wurden durch gezielte Wahl der Substrate (Silizium, Saphir, Saphir mit Vanadium-Adhäsionsschicht, KBr-Salz) und der Depositionstemperaturen Palladium-Schichten variabler Dicke mit einem mikrostrukturellen Spektrum von texturiert nanokristalliner über multi-orientiert polykristalliner bis epitaktischer Domänenstruktur und mit unterschiedlicher Substrat-Adhäsion hergestellt. Die Schichten wurden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihres intrinsischen Spannungszustandes, ihres elektrischen Widerstands und der geometrischen Anordnung von Misfit-Versetzungen charakterisiert. Der intrinsische Spannungszustand der Schichten nach der Herstellung reichte je nach der Schichtdicke von Kompressionsspannungen von  $-1.2 \text{ GPa}$  bei nanokristallinen Schichten bis zu  $+0.8 \text{ GPa}$  bei polykristallinen Schichten, vgl. Tab. 4.1 und 4.3.

Die dünnen Palladiumschichten wurden schrittweise elektrochemisch (geschlossenes System mit kontrollierter mittlerer H-Konzentration) und aus der Gasphase (offenes System mit kontrolliertem chemischem Potential) mit Wasserstoff beladen. H-induzierte Änderungen des Spannungszustands, die Hydridbildung und plastische mikrostrukturelle Änderungen der Schichten wurden dabei in-situ insbesondere mit Methoden der Röntgendiffraktometrie, durch die Messung der Substratverbiegung mittels der Biegebalkenmethode, durch die Messung des elektrischen Widerstandes und der akustischen Emission der Schichten sowie mittels STM untersucht.

Es wurde gezeigt, daß in haftenden dünnen PdH-Schichten eine Kaskade unterschiedlicher kritischer Schichtdicken und unterschiedlicher kritischer Spannungszustände existiert, bei denen in den Schichten plastische Deformation einsetzt. Bereits im Bereich der elastischen H-induzierten Schichtdehnung wurden diskrete plastische Deformations-Ereignisse (DSR) beobachtet, die auf die Bewegung intrinsischer Versetzungen oder Korngrenzgleiten zurückgeführt wurden, vgl. Abb. 5.20. In nanokristallinen Schichten setzt DSR bei geringeren H-induzierten Spannungsänderungen ein als in epitaktischen Schichten.

Für alle untersuchten Schicht-Substrat-Systeme hinab bis 4.7 nm Pd-Schichtdicke wurde gezeigt, daß es eine kritische H-Konzentration gibt, bei der Versetzungsbildung zwischen Schicht und Substrat erfolgt, vgl. Abb. 5.27. Für die dünnsten Schichten beträgt die maximale H-Konzentration der Relaxation der Schichten gegenüber dem Substrat  $c_H = 0.17 H/Pd$ , bei dickeren Schichten setzt Relaxation bereits bei geringeren Konzentrationen ein. Direkt nach der Schichtherstellung wurde in dieser Arbeit oftmals eine Anisotropie der in-plane Spannungsverteilung der dünnen Pd-Schichten gefunden. Diese wird bei der H-induzierten Relaxation der Schichten abgebaut, vgl. Abb. 5.29.

Bei der Spannungsrelaxation zwischen Schicht und Substrat werden bei der Schichtherstellung zum Ausgleich von Zugspannungen Versetzungen mit in den Schichten liegenden Kompressionsfeldern erzeugt, während bei der H-Beladung Versetzungen mit in die Schichten reichenden Dilatationsfeldern emittiert werden. Diese Effekte wurden in dieser Arbeit qualitativ untersucht. Sie zeigen sich in Asymmetrien der Laue-Oszillationen links und rechts des (111)-Bragg-Peaks der Pd-Schichten, vgl. Abb. 4.13.

Andererseits konnte gezeigt werden, daß es eine kritische Schichtdicke im Bereich von 22 – 34 nm gibt, unterhalb derer mechanische Spannungen an Phasengrenzflächen nicht relaxieren – die Phasengrenzen der dünnen PdH-Schichten verbleiben dann während des gesamten Phasenübergangs kohärent. Dies belegen Abb. 5.22 und 5.23. Für Schichten unterhalb der kritischen Schichtdicke wurde damit ein neuer Typ eines partiell kohärenten Phasenübergangs mit kohärenten Phasengrenzflächen und semi-kohärenter Schicht-Substrat-Grenzfläche gefunden.

Unter dem Einfluß der unterschiedlichen Mikrostrukturen der Schichten, ihrer unterschiedlichen Spannungszustände und ihrer Dicke wurde eine signifikante Reduktion der elastischen H-H-Wechselwirkung um 20 – 50 % gegenüber dem massiven System belegt, die die Triebkraft der Hydridbildung darstellt, vgl. Abb. 5.42. Der mikrostrukturelle Beitrag zur Reduktion der H-H-Wechselwirkung beträgt 5 – 8 kJ/mol<sub>H</sub>, während der elastische Beitrag 2 – 5 kJ/mol<sub>H</sub> beträgt.

Die Reduktion der H-H-Wechselwirkung durch die Mikrostruktur der Schichten wurde dabei auf eine mit zunehmender Nanokristallinität offenere Schichtmorphologie, in der die H-induzierten elastischen Verzerrungsfelder des Pd-Gitters geringer wechselwirken, und eine Änderung der Geometrie der Verzerrungsfelder an den Schichtoberflächen zurückgeführt. Der elastische Beitrag resultiert aus der Änderung der H-induzierten Verzerrungsfelder durch eine Einschränkung der Volumendehnung des Palladiums durch mechanische Spannungen. Der elastische Beitrag wächst im Einklang mit der kritischen Schichtdicke für partiell kohärente Entmischung für Schichtdicken unterhalb der kritischen Dicke rasch an.

Entsprechend der reduzierten H-H-Wechselwirkung sind die Phasengrenzen der dünnen PdH-Schichten auf der Konzentrationsachse gegenüber dem massiven System so verschoben, daß die Breite der Mischungslücke  $\Delta c_H$  reduziert ist, vgl. Abb. 5.49. Dabei ist zu beachten, daß erhöhte Randlöslichkeiten der  $\alpha$ -Phase der Schichten neben der reduzierten H-H-Wechselwirkung direkt aus dem Spannungsbeitrag und dem von der jeweiligen Mikrostruktur abhängigen Anteil von H-Einlagerungsplätzen in Defekten resultieren, die ein von den gewöhnlichen oktaedrischen Zwischengitterplätzen abweichendes Transformationsverhalten zeigen.

Unter dem Einfluß nur partiell relaxierter mechanischer Spannungen und einer reduzierten H-H-Wechselwirkung können die Druck-Konzentrations-Isothermen dünner PdH-Schichten im Bereich des Phasenübergangs eine stetige Steigung aufweisen. Während stetig steigende Isothermen im massiven System die Abwesenheit eines Phasenübergangs belegen, wird in dieser Arbeit gezeigt, daß dies allein kein Kriterium zur Abschätzung der kritischen Temperatur der Schichten ist. Deshalb wurde die klassische Grenzbedingung  $\partial^2 \mu_H / \partial c_H^2 \Big|_{T_c} = \partial \mu_H / \partial c_H \Big|_{T_c} = 0$  für die Bestimmung der

kritischen Temperatur  $T_c$  der dünnen Schichten in dieser Arbeit unter expliziter Auswertung der Steigung  $\partial\mu_H/\partial c_H|_{T_c}$  modifiziert.

Es folgt eine Reduktion der kritischen Temperatur der dünnen PdH-Schichten um bis zu 40 % gegenüber dem massiven System (563 K). Während dicke epitaktische Schichten kritische Temperaturen in der Größenordnung von 500 K besitzen, fallen die kritischen Temperaturen für nanokristalline PdH-Schichten auf bis zu 340 K ab, vgl. Abb. 5.69.

Reduzierte kritische Temperaturen sind wie eine reduzierte H-H-Wechselwirkung Ausdruck einer Destabilisierung der Hydridphase. Folglich wurden in dieser Arbeit für dünne PdH-Schichten gegenüber dem massiven System um bis zu  $1.3 \text{ kJ/mol}_H$  reduzierte Enthalpien der Hydridbildung gemessen. Die Phasenumwandlungsdrücke können gegenüber dem massiven System um mehr als eine Größenordnung erhöht sein, entsprechend einer Erhöhung der Freien Gibbs-Enthalpie der Hydridbildung um bis zu  $\Delta G = +3 \text{ kJ/mol}_H$ . Dies zeigen beispielhaft Abb. 5.35 und 5.36.

Relaxieren mechanische Spannungen in dünnen Metall-Wasserstoff-Schichten lokal durch Ablösung der Schicht vom Substrat (Faltenbildung), so kann die damit verknüpfte lokale Modifikation des chemischen Potentials zu einer lateralen Modifikation der H-Verteilung in den Schichten führen. Durch Protonenstrahl-Analyse konnte in dieser Arbeit für dünne NbH-Schichten mit mittleren Konzentrationen im Zweiphasengebiet gezeigt werden, daß dort haftende Schichtbereiche in der  $\alpha$ -Phase verbleiben, während abgelöste Schichtbereiche die Hydridphase bilden, siehe Abb. 5.55.

Eine solche laterale Modifikation der H-Verteilung zeigt sich auch im elektrischen Widerstand der Schichten, der sich in dieser Arbeit als empfindlich für die Topologie der Hydridphase erwies. Aufgrund der Parallel-Leitung über haftende Schichtbereiche mit geringerer H-Konzentration und damit geringerem elektrischem Widerstand erfolgt der Widerstandsanstieg mit der Konzentration bei partiell abgelösten Schichten langsamer als in haftenden Schichten. Für haftende polykristalline Schichten mit multi-orientierter Domänenstruktur wurde zudem gezeigt, daß der Widerstandsverlauf sich durch Modelle einer statistischen Verteilung der Hydridausscheidungen in den Schichten beschreiben läßt, während der Widerstandsverlauf epitaktischer Schichten in der Schichtebene anisotropes Hydridwachstum nahelegt, vgl. Abb. 5.5 und Tab. 5.14.

Schwarz und Khachaturyan sagen für kohärent entmischende offene Systeme, in denen mechanische Spannungen an Phasengrenzflächen nicht relaxieren, eine gegenüber der klassischen Gleichgewichtstheorie modifizierte Thermodynamik voraus, bei der aus den Spannungen eine makroskopische Entmischungsbarriere resultiert, die nicht durch Keimbildung und Wachstum überwunden werden kann. Es existiert dann kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Phasen und bei zyklischer Prozeßführung tritt eine „natürliche Hysterese“ auf. Diese kann durch Substrat-induzierte Spannungen in haftenden Schichten insgesamt zu erhöhten Potentialwerten verschoben werden. Relaxieren die mechanischen Spannungen partiell, so kann der Phasenübergang in Abhängigkeit vom äußeren chemischen Potential einfrieren, da die Isothermen im Zweiphasengebiet geneigt sind.

Andererseits hat es sich jedoch auch gezeigt, daß dünne PdH-Schichten aufgrund der stets zu beobachtenden Relaxation mechanischer Spannungen gegenüber dem Substrat und ihrer Instabilität gegenüber H-Verlusten bei elektrochemischer Beladung nur bedingt geeignet sind, um die Vorhersagen von Schwarz und Khachaturyan zur Breite der natürlichen Hysterese und zu einer Abhängigkeit der Phasengrenzen von der Richtung der Prozeßführung explizit zu verifizieren. Es wird vorgeschlagen, in diesem Kontext stabilere Metall-Wasserstoff-Systeme, wie das Niob-Wasserstoff-System, zu untersuchen.

## Zusammenfassung

Ein zweites Ziel dieser Arbeit bestand darin, zu untersuchen, ob durch Modifikation der Morphologie speziell partiell kohärent entmischender PdH-Schichten unter Nutzung des Perkolationseffekts die H-induzierte Widerstandsänderung maximiert werden kann. Solche Schichten können potentielle Anwendung als Wasserstoff-Sensoren finden. Dabei wird die H-induzierte Volumendehnung des Palladiums für diskontinuierliche, in der Nähe des Perkolationslimits hergestellte Pd-Schichten genutzt. Es wurde gezeigt, daß sich die Morphologie ursprünglich mäanderförmig strukturierter Pd-Schichten durch eine langfristige Lagerung an Luft und anschließende zyklische H-Beladung mit Blick auf den Sensoreffekt trainieren läßt. Es bilden sich isolierte Cluster, die bei H-Beladung eine reversible Widerstandsreduktion der Schichten um nahezu 2 Größenordnungen in einem schmalen Druckintervall um 21 *mbar* bewirken, vgl. Abb. 6.4. Die erzielte Widerstandsamplitude liegt in der Spitzengruppe in der Literatur publizierter Perkolationssensoren.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit eine signifikante Modifikation der Thermodynamik der Hydridbildung in dünnen PdH-Schichten durch deren Mikrostruktur, ihren Spannungszustand und ihre Dicke belegt werden. Davon ausgehend konnten dünne PdH-Schichten gezielt für die Sensorik eingesetzt werden. Die Änderungen der Thermodynamik ließen sich zumeist direkt an die Mikrostruktur und den Spannungszustand der Schichten koppeln, während allein aus der Dimensionalität der Schichten erwachsende Finite-Size-Effekte bei den untersuchten Schichten von untergeordneter Bedeutung sind.

## 8. Literatur

- [Abe<sup>79</sup>] R. Abermann, R. Koch, R. Kramer, Electron microscope structure and internal stress in thin silver and gold films deposited onto MgF<sub>2</sub> and SiO substrates, *Thin Solid Films* 58 (1979) 365.
- [Afs<sup>10</sup>] F. Afshar, S. Nazarpour, A. Cirera, Survey of the theory and experimental measurements of residual stress in Pd thin films, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 093513.
- [Aki<sup>99</sup>] E. Akiba, Hydrogen-absorbing alloys, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 267.
- [Ale<sup>69</sup>] G. Alefeld, Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas mit Phasenumwandlungen, *Phys. Stat. Sol.* 32 (1969) 67.
- [Ale<sup>72</sup>] G. Alefeld, Phase transitions of hydrogen in metals due to elastic interaction, *Ber. Bunsengesellschaft* 76 (1972) 746.
- [And<sup>97</sup>] G. Andersson, B. Hjörvarsson, H. Zabel, Hydrogen-induced lattice expansion of vanadium in a Fe/V (001) single crystal superlattice, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 15905.
- [Ang<sup>84</sup>] M. Angadi, S. Shivaprasad, Some transport properties of palladium films, *J. of Mat. Sci* 19 (1984) 2396.
- [Ang<sup>85</sup>] M. Angadi, Some transport properties of transition metal films, *J. of Mat. Sci.* 20 (1985) 761.
- [Ard<sup>38</sup>] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen. In: *Z. Physik* 109 (1938) 553.
- [Arz<sup>98</sup>] E. Arzt, Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review, *Acta Mat.* 46 (1998) 5611.
- [Ash<sup>88</sup>] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders college, Philadelphia, 1988.
- [Ave<sup>10</sup>] R. Averbach, P. Bellon, Fundamental concepts of ion beam processing, *Top. Appl. Phys.* 116 (2010) 1.
- [Ay<sup>04</sup>] M. Ay, Herstellung und Charakterisierung von ZnO-Filmen und Metalldeponaten auf ZnO-Filmen, Dissertation, RUB Bochum, 2004.
- [Bal<sup>09a</sup>] A. Baldi, M. Gonzales-Silveira, V. Palmisano, B. Dam, R. Griessen, Destabilization of the Mg-H system through elastic constraints, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226102.
- [Bal<sup>09b</sup>] A. Baldi, V. Palmisano, M. Gonzales-Silveira, Y. Pivak, M. Slaman, H. Schreuders, Quasifree Mg-H thin films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 071903.
- [Bal<sup>11</sup>] A. Baldi, B. Dam, Thin film metal hydrides for hydrogen storage applications, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4021.
- [Bal<sup>95</sup>] R. Balasubramaniam, The role of interfacial curvature in the hysteresis in metal-hydrogen systems, *Int. J. Hydrog. Energy* 21 (1995) 119.
- [Bec<sup>11</sup>] A. Beckstedt, Bachelorarbeit unter Betreuung von S. Wagner: Große Pd-Wachstumsinseln am Perkolationslimit, Universität Göttingen, 2011.
- [Beh<sup>80</sup>] R. Behm, K. Christmann, G. Ertl, Adsorption of hydrogen on Pd(100), *Surf. Sci* 99 (1980) 320.
- [Beh<sup>83</sup>] R. Behm, V. Penka, M. Cattania, K. Christmann, G. Ertl, Evidence for "subsurface" hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 7486.
- [Bie<sup>78</sup>] G. Biehl, T. Flanagan, Anomalous lattice parameters and hydrogen solubilities in dilute PdFe alloys, *Solid State Comm.* 28 (1978) 751.
- [Bin<sup>82</sup>] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 178.
- [Blo<sup>10</sup>] J. Bloch, B. Pejova, J. Jacob, B. Hjörvarsson, Hydrogen-vanadium system in thin films: Effect of film thickness, *PRB* 82 (2010) 245428.
- [Bro<sup>00</sup>] I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt, 2000.
- [Bro<sup>55</sup>] W. Brown, Solid Mixture Permittivities, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1514.

- [Bro<sup>65</sup>] H. Brodowsky, E. Poeschel, Wasserstoff in Palladium/Silber-Legierungen, Z. phys. Chem. NF 44 (1965) 143.
- [Bro<sup>72</sup>] H. Brodowsky, On the non-ideal solution behavior of hydrogen in metals, Ber. Bunsen-Ges. 76 (1972) 741.
- [Bro<sup>77</sup>] R. Brown, A dislocation model of grain boundary electrical resistivity, J. Phys. F: Metal Phys. 7 (1977) 1477.
- [Cah<sup>61</sup>] J. Cahn, On spinodal decomposition, Acta Met. 9 (1961) 795.
- [Cah<sup>62</sup>] J. Cahn, Coherent fluctuations and nucleation in isotropic solids, Acta Met. 10 (1962) 907.
- [Cah<sup>84</sup>] J. Cahn, F. Larché, A simple model for coherent equilibrium, Acta met. 32 (1984) 1915.
- [Ciz<sup>04</sup>] J. Cizek, I. Prochazka, F. Becvar, R. Kuzel, M. Cieslar, Hydrogen induced defects in bulk niobium, PRB 69 (2004) 224106.
- [Ciz<sup>07</sup>] J. Cizek, I. Prochazka, S. Danis, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt, Hydrogen-induced defects in niobium, J. Alloys Comp. 446 (2007) 479.
- [Ciz<sup>13</sup>] J. Cizek, O. Melikhova, M. Vlcek, F. Lukac, M. Vlach, I. Prochazka, W. Anwand, G. Brauer, A. Mücklich, S. Wagner, H. Uchida, A. Pundt, Hydrogen-induced microstructural changes of Pd films, Int. J. of Hydr. Energy 38 (2013) 12115.
- [Clo<sup>06</sup>] E. Clouet, A. Barbu, Using cluster dynamics to model electrical resistivity measurements in precipitating AlSc alloys, Acta Mat. 55 (2007) 391.
- [Cob<sup>63</sup>] R. Coble, A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1679.
- [Cog<sup>12</sup>] D. Cogswell, M. Bazant, Coherency strain and the kinetics of phase separation in LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles, ACS Nano 6 (2012) 2215.
- [Col<sup>12</sup>] M. Colla, B. Wang, H. Idrissi, D. Schryvers, J. Raskin, T. Pardeon, High strength-ductility of thin nanocrystalline palladium films with nanoscale twins: on-chip testing and grain aggregate model, Acta Mat. 60 (2012) 1795.
- [Con<sup>74</sup>] H. Conrad, G. Ertl, E. Latta, Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces, Surf. Sci. 41 (1974) 435.
- [Cry] Datenblatt zu Saphir, Crystec GmbH.
- [Dan<sup>00</sup>] R. Dannenberg, A. King, Behavior of grain boundary resistivity in metals predicted by a two-dimensional model, J. Appl. Phys. 8 (2000) 2623.
- [Dan<sup>02</sup>] O. Dankert, A. Pundt, Hydrogen induced percolation in discontinuous films, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1618.
- [Deb<sup>04</sup>] A. Debelle, G. Abadias, A. Michel, C. Jaouen, Stress field in sputtered thin films: Ion irradiation as a tool to induce relaxation and investigate the origin of growth stress, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 5034.
- [Deb<sup>07</sup>] A. Debelle, G. Abadias, A. Michel, C. Jaouen, V. Pelosin, Growth stress buildup in ion beam sputtered Mo thin films and comparative study of stress relaxation upon thermal annealing or ion irradiation, J. Vac. Sci. Techn. A 25 (2007) 1438.
- [Del<sup>13</sup>] R. Delmelle, S. Michotte, M. Sinnaeve, J. Proost, Effect of internal stress on the hydriding kinetics of nanocrystalline Pd thin films, Acta Mat. 61 (2013) 2320.
- [Des<sup>03</sup>] R. Deslattes, E. Kessler, P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, J. Anton, X-ray transition energies: New approach to a comprehensive evaluation, Rev. Mod. Phys. 75 (2003) 35.
- [DiV<sup>08</sup>] M. Di Vece, P. Lievens et al., Hydrogen induced Ostwald ripening at room temperature in a Pd nanocluster film, PRL 100 (2008) 236105.
- [Dob<sup>09</sup>] E. Dobrovinskaya, L. Lytwynov, V. Pishchik, Sapphire: Material, Manufacturing, Applications, Springer-Verlag, 2009.
- [Dor<sup>02</sup>] M. Dornheim, Spannungen, Dehnungen und Lage der Phasengrenzen in dünnen Nb- und Y-Schichten bei Wasserstoffbe- und -entladung, Dissertation, Universität Göttingen, 2002.



- [Eas<sup>93</sup>] J. Eastman, L. Thompson, B. Kestel, Narrowing of the palladium-hydrogen miscibility gap in nanocrystalline palladium, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 84.
- [Ede<sup>99</sup>] T. Edelmann, Löslichkeitsisothermen und Strukturänderungen von wasserstoff-beladenen epitaktischen Niobschichten, Dissertation, LMU München, 1999.
- [Edl<sup>10</sup>] T. Edler, Struktur, Wachstum und Phasenumwandlungen dünner Eisen-Palladium-Schichten, Dissertation, Universität Göttingen, 2010.
- [Esh<sup>56</sup>] J. Eshelby, The continuum theory of lattice defects, *Solid State Phys.* 3 (1956) 79.
- [Fav<sup>01</sup>] F. Favier, E. Walter, M. Zach, T. Benter, R. Penner, Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays, *Science* 293 (2001) 2227.
- [Fee<sup>83</sup>] R. Feenstra, G. de Bruin-Hordijk, H. Bakker, R. Griessen, D. de Groot, Critical point lowering in thin PdHx films, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 (1983) L13.
- [Fee<sup>86</sup>] R. Feenstra, D. de Groot, J. Rector, E. Salomons, R. Griessen, Gravimetric determination of pressure-concentration isotherms of thin PdHc films, *J. Phys. F: Met. Phys.* 16 (1986) 1953.
- [Fel<sup>10</sup>] B. Feldman, S. Park, M. Haverty, S. Shankar, S. Dunham, Simulation of grain boundary effects on electronic transport in metals, and detailed causes of scattering, *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 1791.
- [Feo<sup>03</sup>] S. Feodosyev, I. Gospodarev, V. Grishaev, E. Syrkin, Vibrational dynamic and thermodynamic characteristics of metal-hydrogen superlattices, *Low Temp. Phys.* 29 (2003) 530.
- [Fin<sup>86</sup>] H. Finzel, P. Wissmann, The d-3 law describing the thickness dependence of the electrical resistivity of rough metal films, *Ann. der Physik* 43 (1986) 5.
- [Fla<sup>86</sup>] T. Flanagan, J. Clewly, T. Kuji, C. Park, D. Everett, Isobaric and isothermal hysteresis in metal hydrides and oxides, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 82 (1986) 2589.
- [Fla<sup>91</sup>] T. Flanagan, W. Oates, The palladium-hydrogen system, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 21 (1991) 269.
- [Fla<sup>95</sup>] T. Flanagan, C. Park, W. Oates, Hysteresis in solid state reactions, *Prog. Solid St. Chem.* 23 (1995) 291.
- [Fle<sup>70</sup>] R. Fletcher, F. Manchester, The residual resistivity and low-temperature thermopower of palladium-hydrogen alloys, *J. Phys. C* 3 (1970) S59.
- [Fro<sup>10</sup>] T. Frolov, Y. Mishin, Effect of nonhydrostatic stresses on solid-liquid equilibrium. I. Bulk thermodynamics, *PRB* 82 (2010) 174113.
- [Fro<sup>98</sup>] E. Fromm, Kinetics of metal-gas interactions at low temperatures, Springer-Series in Surface Science, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [Fuk<sup>93</sup>] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, Springer Series in Materials Science 21, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [Gem<sup>11</sup>] R. Gemma, Hydrogen in V-Fe thin films and Fe/V-Fe multi-layered thin films, Dissertation, Universität Göttingen, 2011.
- [Gem<sup>14</sup>] R. Gemma, P. Dobron, J. Cizek, A. Pundt, Stress release and defect occurrence in V1-xFex films upon hydrogen loading: H-induced superabundant vacancies, movement and creation of dislocations, *Acta Mat.* 67 (2014) 308.
- [Ger<sup>83a</sup>] B. Geerken, Influence of H and D on elastic and electronic properties of Pd and Pd-based alloys, Dissertation, Universität Amsterdam, 1983.
- [Ger<sup>83b</sup>] B. Geerken, R. Griessen, Concentration and temperature dependence of the electrical resistivity of quenched PdHx, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 (1983) 963.
- [Get<sup>08</sup>] M. Getzlaff, Fundamentals of magnetism, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [Gla<sup>84</sup>] U. Gläser, On the calculation of the residual resistivity of precipitates, *Phys. Stat. Sol. (B)* 124 (1984) 423.
- [Gle<sup>77</sup>] H. Gleiter, The structure of dislocations in grain boundaries, *Scr. Met.* 11 (1977) 305.

- [Gow<sup>10</sup>] M. Gowini, W. Moussa, A Finite Element Model of a MEMS-based Surface Acoustic Wave Hydrogen Sensor, *Sensors* 10 (2010) 1232.
- [Graham, 1866] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* 156 (1866) 399.
- [Gre<sup>07</sup>] R. Gremaud, C. Broedersz, D. Borsa, A. Borgschulze, P. Mauron, H. Schreuders, J. Rector, B. Dam, R. Griessen, Hydrogenography: An optical combinatorial method to find new light-weight Hydrogen-storage materials, *Adv. Mat.* 19 (2007) 2813.
- [Gre<sup>07b</sup>] R. Gremaud, M. Slaman, H. Schreuders, B. Dam, R. Griessen, An optical method to determine the thermodynamics of hydrogen absorption and desorption in metals, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 231916.
- [Gre<sup>08</sup>] R. Gremaud, Hydrogenography – a thin film optical combinatorial study of hydrogen storage materials, Dissertation, Universität Amsterdam (Niederlande), 2008.
- [Gre<sup>09</sup>] R. Gremaud, M. Gonzales-Silveira, Y. Pivak, S. de Man, M. Slaman, H. Schreuders, B. Dam, R. Griessen, Hydrogenography of PdH<sub>x</sub> thin films: Influence of H-induced stress relaxation processes, *Acta Mat.* 57 (2009) 1209.
- [Gri] R. Griessen, Metal-Hydrogen-Systems, Vorlesungsskript, Universität Amsterdam.
- [Gri<sup>83</sup>] R. Griessen, Phase separation in amorphous metal hydrides: A Stoner-type criterion, *PRB* 27 (1983) 7575.
- [Gri<sup>88</sup>] R. Griessen, Heats of solution and lattice-expansion and trapping energies of hydrogen in transition metals, *PRB* 38 (1988) 3690.
- [Gut<sup>97</sup>] G. Gutekunst, J. Mayer, M. Rühle, Atomic structure of epitaxial Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces I. Coherent regions, *Philosoph. Mag.* 75 (1997) 1329.
- [Ham<sup>11</sup>] M. Hamm, Bachelorarbeit unter Betreuung von S. Wagner: Fragmentierte Pd-Schichten am Perkolationslimit und ihr Verhalten als Wasserstoffsensoren, Universität Göttingen, 2011.
- [Ham<sup>13</sup>] M. Hamm, Ultra-hohe Spannungen in wasserstoffbeladenen Niob-Schichten unterhalb der kritischen Schichtdicke, Masterarbeit unter Mit-Betreuung durch S. Wagner, Universität Göttingen, 2013.
- [Ham<sup>14</sup>] M. Hamm, V. Burlaka, S. Wagner, A. Puntdt, Ultra-high mechanical stress in thin films, eingereicht.
- [Han<sup>04</sup>] J. Han, G. Zhu, D. Zemlyanov, F. Ribeiro, Increase of Pd surface area by treatment in dioxygen, *J. of Catalysis* 225 (2004) 7.
- [Har<sup>58</sup>] W. Harrison, Resistivity due to dislocations in copper, *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) 44.
- [Har<sup>62</sup>] W. Harvey, Electrolytic Polarization Resulting from Longitudinal Current in Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 638.
- [Har<sup>63</sup>] T. Hartmann, Electrical conduction in discontinuous thin metal films, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 943.
- [Has<sup>96</sup>] P. Haasen, Physical metallurgy, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [Hel<sup>76</sup>] K. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik, Springer Verlag, Berlin, 1976.
- [Hjo<sup>97</sup>] B. Hjörvarsson, G. Andersson, E. Karlsson, Metallic superlattices: quasi two-dimensional playground for hydrogen, *J. Alloys Comp.* 253 (1997) 51.
- [Ho<sup>83</sup>] C. Ho, M. Ackerman, K. Wu, T. Havill, R. Bogaard, R. Matula, S. Oh, H. James, Electrical resistivity of ten selected binary alloy systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12 (1983) 183.
- [How<sup>60</sup>] A. Howie, The electrical resistivity of stacking faults, *Phil. Mag.* 5 (1960) 251.
- [Hua<sup>91</sup>] X. Huang, W. Mader, R. Kirchheim, Hydrogen and oxygen at metal/oxide interfaces, *Acta Met. Mater.* 39 (1991) 893.
- [Hun<sup>53</sup>] S. Hunter, F. Nabarro, The propagation of electrons in a strained metallic lattice, *Proc. R. Soc. London A* 220 (1953) 542.

- [Iku<sup>98</sup>] Y. Ikuhara, P. Pirouz, High Resolution Transmission Electron Microscopy Studies of Metal/Ceramics Interfaces, *Micr. Res. Tec.* 40 (1998) 206.
- [Jan<sup>07</sup>] G. Janssen, Stress and strain in polycrystalline thin films, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6664.
- [Jeb<sup>08</sup>] S. Jebril, R. Adelung et al., Integration of thin-film-fracture-based nanowires into microchip fabrication, *small* 4 (2008) 2214.
- [Joh<sup>03</sup>] W. Johnson, J. Huh, Thermodynamics of stress-induced interstitial redistribution in body-centered cubic metals, *Met. Mat. Trans.* 34A (2003) 2819.
- [Joh<sup>88</sup>] W. Johnson, C. Chiang, Phase equilibria and stability of elastically stresses heteroepitaxial thin films, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1155.
- [Joh<sup>96</sup>] W. Johnson, J. Huh, Coherent phase equilibria, *Defect. Diff. Forum* 129 (1996) 37.
- [Kan<sup>09</sup>] H. Han, J. Weaver, Mechanism of PdO thin film formation during the oxidation of Pd (111), *Surf. Sci.* 603 (2009) 2671.
- [Kar<sup>01</sup>] A. Karolik, Thermopower and resistivity due to dislocations in monovalent metals, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 1093.
- [Kar<sup>94</sup>] A. Karolik, A. Luhvich, Calculation of electrical resistivity produced by dislocations and grain boundaries in metals, *J. Phys. Condens. Mat.* 6 (1994) 873.
- [Kaw<sup>69</sup>] M. Kawatra, S. Skalski, J. Mydosh, J. Budnik, Exchange enhanced metals and local moments III, *J. of Appl. Phys.* 40 (1968) 1202.
- [Kir<sup>07a</sup>] R. Kirchheim, Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation: I. Theoretical background, *Acta Mat.* 55 (2007) 5129.
- [Kir<sup>07b</sup>] R. Kirchheim, Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation: II. Experimental evidence and consequences, *Acta Mat.* 55 (2007) 5139.
- [Kir<sup>14</sup>] R. Kirchheim, A. Pundt, Hydrogen in Metals, In: *Physical metallurgy*, Edit.: R. Cahn, P. Haasen, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, im Druck.
- [Kir<sup>81</sup>] R. Kirchheim, Interaction of hydrogen with dislocations in palladium: II. Interpretation of activity results by a Fermi-Dirac distribution, *Acta Metal.* 29 (1981) 845.
- [Kir<sup>86</sup>] R. Kirchheim, Interaction of hydrogen with external stress fields, *Acta Metall.* 34 (1986) 37.
- [Kir<sup>88</sup>] R. Kirchheim, Untersuchungen und Deutungen der Wasserstoff-Löslichkeit und -Diffusion in gestörten Metallgittern, Habilitation, Universität Stuttgart, 1988.
- [Kir<sup>88b</sup>] R. Kirchheim, Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals, *Prog. Mat. Sci.* 32 (1988) 261.
- [Kle<sup>98</sup>] W. Kleber, H. Bautsch, J. Bohm, Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik, Berlin, 1998.
- [Koo<sup>89</sup>] D. Koon, Effect of contact size and placement, and of resistive inhomogeneities on van der Pauw measurements, *Rev. Sci. Instr.* 60 (1989) 271.
- [Kop<sup>93</sup>] K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik, Teubner Studienbücher Physik, B.G. Teubner, Stuttgart, 1993.
- [Kra<sup>10</sup>] T. Kramer, Mechanische Spannungen und Dehnungen in dünnen Pr<sub>0.64</sub>Ca<sub>0.36</sub>MnO<sub>3</sub>-Filmen, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2010.
- [Kuj<sup>02</sup>] T. Kuji, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Aizawa, Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium, *J. Alloys Comp.* 330 (2002) 718.
- [Kuj<sup>83</sup>] T. Kuji, W. Oates, B. Bowerman, T. Flanagan, The partial excess thermodynamic properties of hydrogen in palladium, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 (1983) 1785.
- [Kuo<sup>85</sup>] C. Kuo, S. Vong, R. Cohen, G. Stringfellow, Effect of mismatch strain on band gap in III-V semiconductors, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 5428.
- [Kür<sup>14</sup>] J. Kürschner, S. Wagner, A. Pundt, Delamination-supported growth of hydrides in Pd thin films studied by electrochemical hydrogenography, *J. Alloys. Comp.* 593 (2014) 87.

- [Lan<sup>10</sup>] C. Langhammer, V. Zhdanov, I. Zoric, B. Kasemo, Size-dependent hysteresis in the formation and decomposition of hydride in metal nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 488 (2010) 62.
- [Lan<sup>79</sup>] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Gruppe III (11), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1979.
- [Lar<sup>73</sup>] F. Larché, J. Cahn, A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress, *Acta Metall.* 21 (1973) 1051.
- [Lar<sup>85</sup>] F. Larché, J. Cahn, The interactions of composition and stress in crystalline solids, *Acta Metall.* 33 (1985) 331.
- [Lar<sup>87</sup>] F. Larché, J. Cahn, Stress effects on III-V solid-liquid equilibria, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 1232.
- [Lar<sup>88</sup>] F. Larché, The role of stresses on phase transformations, In: *Advances in phase transitions*, Edit.: J. Embury, G. Purdy, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [Lar<sup>90</sup>] F. Larché, Coherent phase transformations, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 20 (1990) 83.
- [Lau<sup>98</sup>] U. Laudahn, Spannungen und Dehnungen von mit Wasserstoff beladenen Nb-Einfach und Pd-Nb-Vielfachschichten, Dissertation, Universität Göttingen, 1998.
- [Lau<sup>99</sup>] U. Laudahn, S. Fähler, H. Krebs, A. Pundt, M. Bicker, U. Hülsen, U. Geyer, R. Kirchheim, Determination of elastic constants in thin films using hydrogen loading, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 647.
- [Lee<sup>12</sup>] J. Lee, W. Shim, J. Noh, W. Lee, Design rules for nanogap-based Hydrogen gas sensors (review), *Chem. Phys. Chem.* 13 (2012) 1395.
- [Lem<sup>07</sup>] C. Lemier, J. Weißmüller, Grain boundary segregation, stress and stretch: Effects on hydrogen absorption in nanocrystalline palladium, *Acta Mat.* 55 (2007) 1241.
- [Lew<sup>82</sup>] J. Lewis, D. Schwarzenbach, Electric Field Gradients and Charge Density in Corundum,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Acta Cryst. A* 38 (1982) 733.
- [Li<sup>66</sup>] J. Li, R. Oriani, L. Darken, The thermodynamics of stressed solids, *Z. Phys. Chemie n.F.* 49 (1966) 271.
- [Lid<sup>91</sup>] Y. Iida, T. Shimura, J. Harada, S. Samata, Y. Matsushita, A structural study of the thermally oxidized Si(001) wafer by X-ray CTR scattering, *Surf. Sci.* 258 (1991) 235.
- [Lim<sup>06</sup>] J. Lim, M. Isshiki, Electrical resistivity of Cu films deposited by ion beam deposition: Effects of grain size, impurities, and morphological defects, *J. of Appl. Phys.* 99 (2006) 094909.
- [Liu<sup>89</sup>] Z. Liu, J. Argen, On the two-phase coherent equilibrium in binary alloys, *Acta metal. Mater.* 38 (1990) 561.
- [Mak<sup>80</sup>] B. Makenas, H. Birnbaum, Phase changes in the niobium-hydrogen system I: accommodation effects during hydride precipitation, *Acta Met.* 28 (1980) 979.
- [Mal<sup>11</sup>] R. Malik, F. Zhou, G. Ceder, Kinetics of non-equilibrium lithium incorporation in LiFePO<sub>4</sub>, *Nature Mat.* 10 (2011) 587.
- [Man<sup>94</sup>] F. Manchester, A. San-Martin, J. Pitre, The H-Pd (hydrogen-palladium) system, *J. Phase Equ.* 15 (1994) 62.
- [Mat<sup>75</sup>] J. Matthews, Defects associated with the accommodation of misfit between crystals, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 126.
- [Max<sup>01</sup>] M. Maxelon, A. Pundt, W. Pyckhout-Hintzen, J. Barker, R. Kirchheim, Interaction of hydrogen and deuterium with dislocations in palladium as observed by small angle neutron scattering, *Acta Mat.* 49 (2001) 2625.
- [May<sup>70</sup>] A. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical resistivity model for polycrystalline films: The case of arbitrary reflection at external surfaces, *PRB* 1 (1970) 1382.
- [Mil<sup>00</sup>] R. Miller, V. Shenoy, Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements, *Nanotechn.* 11 (2000) 139.

- [Mil<sup>87</sup>] R. Miller, P. McIntire, *Nondestructive Testing Handbook 2<sup>nd</sup> ed., Volume 5: Acoustic Emission Testing*, American Society for Nondestructive Testing, 1987.
- [Mit<sup>03</sup>] T. Mitsui, M. Rose, E. Fomin, D. Ogletree, M. Salmeron, Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies, *Nature* 422 (2003) 705.
- [Moh<sup>93</sup>] P. Mohn, K. Schwarz, Supercell calculations for transition metal impurities in palladium, *J. Phys.: Cond. Matter* 5 (1993) 5099.
- [Mom<sup>11</sup>] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 1272. Software unter <http://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html>.
- [Moo<sup>04</sup>] M. Moon, K. Lee, K. Oh, J.W. Hutchinson, Buckle delamination on patterned substrates, *Acta Mat.* 52 (2004) 3151.
- [Moo<sup>13</sup>] L. Mooij, B. Dam, Hysteresis and the role of nucleation and growth in the hydrogenation of Mg nanolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2782.
- [Mor<sup>11</sup>] A. Moros, H. Rösner, G. Wilde, Melting of faceted Pb nanoparticles at reduced latent heat, *Scr. Mat.* 65 (2011) 883.
- [Mos<sup>11</sup>] M. Moser, P. Reichart, C. Greubel, G. Dollinger, Differential proton-proton scattering cross section for energies between 1.9 MeV and 50 MeV, *Nucl. Instrum. Methods B* 219 (2011) 2217.
- [Mue<sup>87</sup>] T. Mütschele, Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium, Dissertation, MPI für Metallforschung, Stuttgart, 1987.
- [Mue<sup>87a</sup>] T. Mütschele, R. Kirchheim, Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary, *Scr. Met.* 21 (1987) 1101.
- [Mus<sup>98</sup>] U. Muschiol, P. Schmidt, K. Christmann, Adsorption and absorption of hydrogen on a palladium (210) surface: a combined LEED, TDS, Delta Phi and HREELS study, *Surf. Sci.* 395 (1998) 182.
- [Mut<sup>83</sup>] P. Muth, On the resistivity behaviour of some weak-ferromagnetic nickel-based alloys, *Phys. Stat. Sol. B* 118 (1983) K117.
- [Mye<sup>92</sup>] S. Myers, R. Kirchheim et al., Hydrogen interactions with defects in crystalline solids, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 559.
- [Nak<sup>96</sup>] I. Nakamichi, Electrical resistivity and grain boundaries in metals, *Mat. Sci. Forum* 207 (1996) 47.
- [Naz<sup>09</sup>] S. Nazarpour, C. Zamani, A. Cirera, Fracture force analysis at the interface of Pd and SrTiO<sub>3</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6048.
- [Ney<sup>10</sup>] K. Neyman, S. Schaueremann, Hydrogen diffusion into Palladium nanoparticles: Pivotal promotion by carbon, *Angew. Chem. Int. Ed* 49 (2010) 4743.
- [Ngo<sup>06</sup>] D. Ngo, Y. Huang, A. Rosakis, X. Feng, Spatially non-uniform, isotropic misfit strain in thin films bonded on plate substrates: The relation between non-uniform film stresses and system curvatures, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2220.
- [Nie<sup>91</sup>] T. Nieh, J. Wadsworth, Hall-Patch relation in nanocrystalline solids, *Scr. Met.* 25 (1991) 955.
- [Nik<sup>08</sup>] E. Nikitin, Controlled delamination of metal films by hydrogen loading, Dissertation, Universität Göttingen, 2008.
- [Nix<sup>99</sup>] W. Nix, B. Clemens, Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3467.
- [Noe<sup>06</sup>] K. Nörthemann, Wasserstoffabsorption in epitaktischen Niobschichten: Eine STM-Studie, Dissertation, Universität Göttingen, 2006.
- [Nör<sup>08</sup>] K. Nörthemann, A. Pundt, Coherent-to-semi-coherent transition of precipitates in niobium-hydrogen thin films, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 014105.

- [Noy<sup>95</sup>] I. Noyan, T. Huang, B. York, Residual stress/strain analysis in thin films by X-ray diffraction, *Crit. Rev. in Sol. State and Mat. Sci.* 20 (1995) 125.
- [Nye<sup>57</sup>] J. Nye, Physical properties of crystals, Oxford University Press, Oxford, London, 1957.
- [Ohr<sup>92</sup>] M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, San Diego, 1992.
- [Oka<sup>80</sup>] S. Okada, K. Oura, T. Hanawa, I. Satoh, A LEED-AES study of thin Pd films on Si (111) and (100) substrates, *Surf. Sci.* 97 (1980) 88.
- [Ols<sup>02</sup>] S. Olsson, B. Hjörvarsson, E. Svedberg, K. Umezawa, H-H-interactions in Nb/W(110) superlattices, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155433.
- [Ols<sup>05a</sup>] S. Olsson, B. Hjörvarsson, Effect of biaxial elastic constraints on H-H-interactions in ultrathin vanadium, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035414.
- [Ols<sup>05b</sup>] S. Olsson, A. Blixt, B. Hjörvarsson, Mean-field-like structural phase transition of H in Fe/V(001) superlattices, *J. Phys.: Condens. Mat.* 17 (2005) 2073.
- [Pal<sup>12</sup>] G. Palsson, M. Wälde, M. Amft, Y. Wu, M. Ahlberg, M. Wolff, A. Pundt, B. Hjörvarsson, Hydrogen site occupancy and strength of forces in nanosized metal hydrides, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 195407.
- [Pap<sup>78</sup>] D. Papaconstantopoulos, B. Klein, E. Economou, L. Boyer, Band structure and superconductivity of PdDx and PdHx, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 141.
- [Pau<sup>58</sup>] L. van der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, *Philips Techn. Rev.* 20 (1958) 220.
- [Ped<sup>04</sup>] T. Pedersen, C. Liesch, C. Salinga, T. Eleftheriadis, H. Weis, M. Wuttig, Hydrogen-induced changes of mechanical stress and optical transmission in thin Pd films, *Thin Solid Films* 458 (2004) 299.
- [Pei<sup>78</sup>] H. Peisl, Lattice strains due to hydrogen in metals, In: *Hydrogen in metals I*, Edit. G. Alefeld, J. Völkl, Springer Verlag, Heidelberg, Topics in Appl. Phys. 28 (1978).
- [Pic<sup>79</sup>] M. Pick, J. Davenport, M. Stronin, G. Dienes, Enhancement of hydrogen uptake rates for Nb and Ta by thin surface overlayers, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 286.
- [Piv<sup>11</sup>] Y. Pivak, H. Schreuders, M. Slaman, R. Griessen, B. Dam, Thermodynamics, stress release and hysteresis behavior in highly adhesive Pd-H films, *Int. J. Hydr. E* 36 (2011) 4056.
- [Piv<sup>12</sup>] Y. Pivak, Validation of hydrogenography technique, Dissertation, Universität Delft (Niederlande), 2012.
- [Ple<sup>05</sup>] M. Pletea, W. Brückner, H. Wendrock, R. Kaltoven, Stress evolution during and after sputter deposition of Cu thin films onto Si (100) substrates under various sputtering pressures, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 054908.
- [Pol<sup>11</sup>] A. Poletajev, Verhalten von OAD-Schichten unter Joule-Heizen und Wasserstoff-Beladung, Bachelorarbeit unter Betreuung durch S. Wagner, Universität Göttingen, 2011.
- [Pou<sup>02</sup>] S. Poulat, F. Ernst, Epitaxy of Ge on sapphire, *Mat. Sci. and Eng.* A323 (2002) 9.
- [Pre<sup>92</sup>] W. Press, B. Flannery, S. Teukolky, W. Vetterling, Numerical Recipes in FORTRAN 77, The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [Pun<sup>04</sup>] A. Pundt, E. Nikitin, P. Pekarski, R. Kirchheim, Adhesion energy between metal films and polymers obtained by studying buckling induced by hydrogen, *Acta Mat.* 52 (2004) 1579.
- [Pun<sup>05</sup>] A. Pundt, Nanoskalige Metall-Wasserstoff-Systeme, Habilitation, Universität Göttingen, 2005.
- [Pun<sup>06</sup>] A. Pundt, R. Kirchheim, Hydrogen in nanosized metals, *Ann. Rev. Mater. Res.* 36 (2006) 555.
- [Pun<sup>07</sup>] A. Pundt, L. Brekerbohm, J. Niehues, P. Wilbrandt, E. Nikitin, Adhesion-energy measurements by means of white-light interferometry and controlled-buckling technique, *Scr. Mat.* 57 (2007) 889.
- [Rei<sup>02</sup>] P. Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H. Körner, Sensitive 3D hydrogen microscopy by proton proton scattering, *Nucl. Instr. Meth. B* 197 (2002) 134.
- [Rei<sup>04a</sup>] P. Reichart, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, C. Wild, G. Dollinger, Three-dimensional hydrogen microscopy in diamond, *Science* 306 (2004) 1537.

- [Rei<sup>04b</sup>] P. Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H. Körner et al., 3D hydrogen microscopy with Sub-ppm detection limit, Nucl. Instrum. Meth. B 219 (2004) 980.
- [Rie<sup>83</sup>] K. Rieder, M. Baumberger, W. Stocker, Selective Transition of Chemisorbed Hydrogen to Subsurface Sites on Pd(110), Phys. Rev. Let. 51 (1983) 1799.
- [Ros<sup>87</sup>] P. Rossiter, The electrical resistivity of metals and alloys, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [Row<sup>74</sup>] J. Rowe, J. Rush, H. Smith, M. Mostoller, H. Flotow, Lattice Dynamics of a Single Crystal of PdD<sub>0.63</sub>, Phys. Rev. Let. 33 (1974) 1297.
- [Rup<sup>95</sup>] G. Rupprechter, K. Hayek, L. Rendon, M. Jose-Yacamim, Epitaxially grown model catalyst particles of platinum, rhodium, iridium, palladium and rhenium studied by electron microscopy, Thin Solid Films 260 (1995) 148.
- [Sac<sup>01</sup>] C. Sachs, A. Pundt, R. Kirchheim, M. Winter, M. Reetz, D. Fritsch, Solubility of hydrogen in single-sized palladium clusters, Phys. Rev. B 64 (2001) 075408.
- [Sac<sup>76</sup>] R. Sacks, J. Robinson, Electrical resistivity of dislocation arrays, PRB 13 (1976) 611.
- [San<sup>08</sup>] D. Sander, Z. Tian, J. Kirschner, The role of surface stress in structural transitions, epitaxial growth and magnetism on the nanoscale, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 134015.
- [San<sup>92</sup>] J. Sanchez, E. Arzt, Effects of grain orientation on hillock formation and grain growth in aluminum films on silicon substrates, Scr. Met. 27 (1992) 285.
- [San<sup>99</sup>] D. Sander, The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films, Rep. Prog. Phys. 62 (1999) 809.
- [San<sup>99a</sup>] L. Sandoval, H. Urbassek, P. Entel, The Bain versus Nishiyama–Wassermann path in the martensitic transformation of Fe, New J. Phys. 11 (2009) 103027.
- [Sch<sup>01</sup>] T. Scharf, Mechanische Spannungen und Struktur laserdeponierter metallischer Filme in Abhängigkeit von der Teilchenenergie, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2001.
- [Sch<sup>04</sup>] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, H. Schulze, Explosion limits of Hydrogen/Oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar, Chem. Eng. Technol. 27 (2004) 847.
- [Sch<sup>06</sup>] R. Schwarz, A. Khachaturyan, Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces: Application to metal-hydrogen systems, Acta Mat. 54 (2006) 313.
- [Sch<sup>06b</sup>] N. Schwarzer, F. Richter, On the determination of film stress from substrate bending: Stoney's formula and its limits, 2006, archive.tu-chemnitz.de.
- [Sch<sup>07</sup>] H. Scheel, Introduction to liquid phase epitaxy, In: Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials, Edit. P. Capper, M. Mauk, Wiley VCH-Verlag, Weinheim, Germany, 2007.
- [Sch<sup>09</sup>] F. Schlenkrich, Untersuchung von Palladium-Nanostrukturen und ihr Verhalten unter Wasserstoff-Umgebung, Diplomarbeit unter Betreuung durch S. Wagner, Universität Göttingen, 2009.
- [Sch<sup>95</sup>] R. Schwarz, A. Khachaturyan, Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces, Phys. Rev. Let. 74 (1995) 2523.
- [Sch<sup>99</sup>] S. Schmid, Strukturänderungen und Defektstrukturen in wasserstoffbeladenen epitaktisch gewachsenen Niobschichten, Dissertation, LMU München, 1999.
- [See<sup>03</sup>] S. Seel, C. Thompson, Tensile stress generation during island coalescence for variable island substrate contact angle, J. Appl. Phys. 93 (2003) 9038.
- [Shi<sup>03</sup>] Y. Shi, Electrical resistivity of RF sputtered Pd films, Phys. Let. A 319 (2003) 555.
- [Shi<sup>80</sup>] S. Shivaprasad, L. Udachan, M. Angadi, Electrical resistivity of thin palladium films, Phys. Let. 78A (1980) 187.
- [Sht<sup>03</sup>] M. Shtaya-Suleiman, Size-selective synthesis of nanometersized Palladium clusters and their hydrogen solvation behaviour, Dissertation, Universität Göttingen, 2003.
- [Sof<sup>67</sup>] S. Soffer, Statistical model for the size effect in electrical conduction, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1710.
- [Son<sup>52</sup>] E. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, Adv. Phys. 1 (1952) 1.

- [Son<sup>96</sup>] G. Song, M. Geitz, A. Abromeit, H. Zabel, Solubility isotherms of hydrogen in epitaxial Nb(110) films, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14093.
- [Spa<sup>00</sup>] F. Spaepen, Interfaces and stresses in thin films, *Act. Mat.* 45 (2000) 31.
- [Spi<sup>09</sup>] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, 2009.*
- [Ste<sup>12</sup>] O. Stepanyuk, P. Ignatiev, N. Negulyaev, A. Saletsky, Magnetic properties of Pd atomic chains formed during submonolayer deposition of 3d metals on Pd(110), *J. Phys.: Cond. Matter* 24 (2012) 235301.
- [Ste<sup>94</sup>] J. Steiger, S. Blässer, A. Weidinger, Solubility of hydrogen in thin niobium films, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 5570.
- [Str<sup>10</sup>] G. Stringfellow, Microstructures produced during epitaxial growth of InGaN alloys, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 735.
- [Stu<sup>00</sup>] U. Stuhr, H. Wipf, K. Andersen, H. Hahn, Neutron scattering study of the vibrational behavior of H-doped nanocrystalline Pd, *Physica B* 276 (2000) 882.
- [Stu<sup>69</sup>] R. Stuart, G. Wehner, G. Anderson, Energy Distribution of Atoms Sputtered from Polycrystalline Metals, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 803.
- [Stu<sup>95</sup>] U. Stuhr, H. Wipf, T. Udovic, J. Weißmüller, H. Gleiter, The vibrational excitations and the position of hydrogen in nanocrystalline palladium, *J. Phys.: Cond. Matter* 7 (1995) 219.
- [Sun<sup>07</sup>] C. Sun, Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency, *Progr. in Sol. State Chem.* 35 (2007) 1.
- [Szö<sup>87</sup>] A. Szökefalvi-Nagy, X. Huang, R. Kirchheim, Electrical resistivity due to dissolved H in Pd, *J. Phys. F : Met. Phys.* 17 (1987) 427.
- [Tak<sup>98</sup>] I. Takahashi, S. Okita, N. Awaji, Y. Sugita, S. Komiya, Microcrystallinity at SiO<sub>2</sub>/Si(001) interfaces: An effect of annealing, *Phys. Rev. B* 245 (1998) 306.
- [Tel<sup>79</sup>] C. Tellier, C. Richard, A. Tossier, Approximate expressions for the product of the resistivity with its TCR in very thin polycrystalline films, *J. Phys. F: Metal Physics* 9 (1979) 2377.
- [Tho<sup>79</sup>] J. Thornton, J. Tabock, D. Hoffmann, Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 64 (1979) 111.
- [Tho<sup>95</sup>] R. Thokala, J. Chaudhuri, Calculated elastic constants of wide band gap semiconductor thin films with a hexagonal crystal structure for stress problems, *Thin Solid Films* 266 (1995) 189.
- [Ven<sup>94</sup>] J. Venables, Atomic processes in crystal growth, *Surf. Sci.* 299/300 (1994) 798.
- [vLit<sup>07</sup>] J. van Lith, A. Lassesson, S. Brown, M. Schulze, J. Partridge, A. Ayesh, A hydrogen sensor based on tunneling between palladium clusters, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 181910.
- [Vui<sup>65</sup>] J. Vuillemin, M. Priestley, De Haas-Van Alphen effect and Fermi surface in palladium, *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 307.
- [Wag<sup>05</sup>] S. Wagner, Untersuchung der Leitungsmechanismen in wachsenden Palladium-Schichten und Veränderung durch Wasserstoffbeladung, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2005.
- [Wag<sup>08a</sup>] S. Wagner, A. Pundt, Conduction mechanisms during the growth of Pd thin films: Experiment and model, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 155131.
- [Wag<sup>08b</sup>] S. Wagner, A. Pundt, Mechanical stress impact on thin Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> film thermodynamic properties, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 051914.
- [Wag<sup>11a</sup>] S. Wagner, A. Pundt et al., Achieving coherent phase transition in palladium hydrogen thin films, *Scr. Mat.* 64 (2011) 978.
- [Wag<sup>11b</sup>] S. Wagner, A. Pundt, Combined impact of microstructure and mechanical stress on the electrical resistivity of PdH<sub>c</sub> thin films, *Acta Mat.* 59 (2011) 1862.
- [Wag<sup>13a</sup>] S. Wagner, M. Hamm, A. Pundt, Huge resistance switching in percolating palladium hydrogen thin films, *Scr. Mat.* 69 (2013) 756.



- [Wag<sup>13b</sup>] S. Wagner, M. Moser, C. Greubel, K. Peeper, P. Reichart, A. Pundt, G. Dollinger, Hydrogen microscopy – Hydrogen distribution in buckled niobium hydrogen thin films, *Int. J. Hydr. En.* 38 (2013) 13822.
- [Wag<sup>15</sup>] S. Wagner, A. Pundt, Quasi-thermodynamic model on hydride formation in palladium-hydrogen thin films: Impact of elastic and microstructural constraints, eingereicht.
- [Wag<sup>74</sup>] H. Wagner, H. Horner, Elastic interaction and the phase transition in coherent metal-hydrogen systems, *Adv. Phys.* 23 (1974) 587.
- [Wage<sup>09</sup>] M. Wagemaker, F. Mulder, A. van der Ven, The role of surface and interface energy on phase stability of nanosized insertion compounds, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2703.
- [Wan<sup>02</sup>] D. Wang, T. Flanagan, T. Kuji, Hysteresis scans for Pd-H and Pd-alloy-H systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4244.
- [Wan<sup>13</sup>] M. Waninger, Untersuchung der Hydridbildung unter Einfluß von Defekten in dünnen Metallschichten, Diplomarbeit unter Mit-Betreuung durch S. Wagner, Universität Göttingen, 2013.
- [Wan<sup>92</sup>] G. Wang, R. Birringer, H. Gleiter et al., Scanning tunneling microscopy of nanostructured palladium, *Ultramicroscopy* 42 (1992) 594.
- [Wat<sup>88</sup>] B. Watts, Calculation of electrical resistivity produced by dislocations in various metals, *J. Phys. F: Met. Phys.* 18 (1988) 1197.
- [Wat<sup>97</sup>] R. Watts, M. Gibbs, W. Karl, H. Szymczak, Finite-element modelling of magnetostrictive bending of a coated cantilever, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2607.
- [Wei<sup>00</sup>] J. Weißmüller, C. Lemier, On the size dependence of the critical point of nanoscale interstitial solid solutions, *Phil. Mag. Let.* 80 (2000) 411.
- [Wei<sup>04</sup>] J. Weißmüller, P. Bunzel, G. Wilde, Two-phase equilibrium in small alloy particles, *Scr. Mat.* 51 (2004) 813.
- [Wes<sup>83</sup>] D. Westlake, Hydrides of intermetallic compounds – a review of stabilities, stoichiometries and preferred hydrogen sites, *J. Less Common Met.* 91 (1983) 275.
- [Whi<sup>70</sup>] G. White, A. Pawlowicz, Thermal expansion of rhodium, iridium and palladium at low temperatures, *J. of Low Temp. Phys.* 2 (1970) 631.
- [Wic<sup>78</sup>] E. Wicke, H. Brodowsky, Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys, in: *Hydrogen in Metals II*, Eds. G. Alefeld, J. Völkl, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- [Wil<sup>13</sup>] S. Willing, Wasserstoffsorption perkolierender Palladiumschichten: Beeinflussung der Morphologie durch O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und Fe, Bachelorarbeit unter Mit-Betreuung durch S. Wagner, Universität Göttingen, 2013.
- [Wil<sup>80</sup>] R. Williams, Long-period superlattices in the copper-gold system as two phase mixture, *Metall. Trans.* 11A (1980) 247.
- [Win<sup>92</sup>] H. Windischmann, Intrinsic stress in sputter-deposited thin films, *Crit. Rev. Sol. State Mat. Sci.* 17 (1992) 547.
- [Xie<sup>11</sup>] B. Xie, L. Liu, X. Peng, Y. Zhang, Q. Xu, M. Zheng, T. Takiya, M. Han, Optimizing Hydrogen sensing behavior by controlling the coverage in Pd nanoparticle films, *J. of Phys. Chem. C* 115 (2011) 16161.
- [Yan<sup>10a</sup>] F. Yang, D. Taggart, R. Penner, Joule heating a Palladium nanowire sensor for accelerated response and recovery to Hydrogen gas, *small* 6 (2010) 1422.
- [Yan<sup>10b</sup>] F. Yang, S. Kung, M. Cheng, J. Hemminger, R. Penner, Smaller is faster and more sensitive: the effect of wire size on the detection of Hydrogen by single Palladium nanowires, *ACS Nano* 4 (2010) 5233.
- [Yan<sup>13</sup>] D. Yang, L. Valentín, J. Carpena, W. Otano, O. Resto, L. Fonseca, Temperature-activated reverse sensing behavior of Pd nanowire hydrogen sensors, *small* 9 (2013) 188.
- [Yi<sup>12</sup>] L. Yi, C. You-ping, S. Han, Z. Gang, Hydrogen gas sensor based on palladium and yttrium alloy ultrathin film, *Rev. Sci. Instr.* 83 (2012) 125003.

## Literatur

- [Yim<sup>74</sup>] W. Yim, R. Paff, Thermal expansion of AlN, sapphire and silicon, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 1456.
- [Zeh<sup>89</sup>] M. Zehetbauer, Theory and experiment on deviations of Matthiessen's rule in dislocated crystals: a constructive reply, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989) 2833.
- [Zen<sup>12</sup>] X. Zeng, Y. Wang, Z. Xiao, M. Latimer, T. Xu, W. K. Kwok, Hydrogen responses of ultrathin Pd films and nanowire networks with a Ti buffer layer, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6647.
- [Zha<sup>02</sup>] W. Zhang, Z. Zhang, Z. Zhang, Some problems on the resistance method in the in situ measurement of hydrogen content in palladium electrode, *J. Electroan. Chem.* 528 (2002) 1.
- [Zha<sup>04</sup>] W. Zhang, Resistance shifts of a Pd/H electrode in measurement and electrolysis with direct currents, *J. Electroan. Chem.* 571 (2004) 81.
- [Zha<sup>99</sup>] W. Zhang, S. Luo, T. Flanagan, Hydrogen solution in homogeneous Pd-Fe alloys, *J. Alloys Comp.* 293 (1999) 1.
- [Zol<sup>98</sup>] E. Zolotoyabko, Extended kinematic approach to the simulation of high-resolution X-ray diffraction spectra. Application to structures with buried amorphous layers, *J. Appl. Cryst.* 31 (1998) 241.
- [Zue] A. Züttel, Metall-Hydride, Vorlesungsskript zur Festkörperphysik, Universität Zürich.
- [Zue<sup>08</sup>] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Hydrogen as a future energy carrier, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2008.

## 9. Liste der Veröffentlichungen

- S. Wagner, M. Hamm, A. Pundt, Huge hydrogen-induced resistive switching in percolating palladium thin films, *Scripta Materialia* 69 (2013) 756.
- S. Wagner, M. Moser, C. Greubel, K. Peeper, P. Reichart, A. Pundt, G. Dollinger, Hydrogen microscopy – Hydrogen distribution in buckled niobium hydrogen thin films, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 13822.
- S. Wagner, H. Uchida, V. Burlaka, M. Vlach, M. Vlcek, F. Lukac, J. Cizek, C. Baetz, A. Bell, A. Pundt, Achieving coherent phase transition in palladium hydrogen thin films, *Scripta Materialia* 64 (2011) 978.
- S. Wagner, A. Pundt, Combined impact of microstructure and mechanical stress on the electrical resistivity of PdH<sub>c</sub> thin films, *Acta Materialia* 59 (2011) 1862.
- S. Wagner, A. Pundt, Electrical resistivity and hydrogen solubility of PdH<sub>c</sub> thin films, *Acta Materialia* 58 (2010) 1387.
- S. Wagner, A. Pundt, Conduction mechanisms during the growth of Pd thin films: Experiment and model, *Physical Reviews B* 78 (2008) 155131.
- S. Wagner, A. Pundt, Mechanical stress impact on thin Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> film thermodynamic properties, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 051914.
- J. Kürschner, S. Wagner, A. Pundt, Delamination-supported growth of hydrides in Pd thin films studied by electrochemical hydrogenography, *Journal of Alloys and Compounds* 593 (2014) 87.
- J. Cizek, O. Melikhova, M. Vlcek, F. Lukac, M. Vlach, P. Dobron, I. Prochazka, W. Anwand, G. Brauer, S. Wagner, H. Uchida, R. Gemma, A. Pundt, Hydrogen interaction with defects in nanocrystalline, polycrystalline and epitaxial Pd films, *Journal of Nano Research* 26 (2014) 123.
- C. Izawa, S. Wagner, M. Martin, S. Weber, R. Pargeter, T. Michler, A. Pundt, SIMS analysis of austenitic stainless steel: The influence of type of oxide surface layer on hydrogen embrittlement, *Journal of Alloys and Compounds* 580 (2013) S13.
- F. Lukac, J. Cizek, M. Vlcek, I. Prochazka, M. Vlach, W. Anwand, G. Brauer, F. Traeger, D. Rogalla, H. Becker, S. Wagner, H. Uchida, C. Baetz, Hydrogen interaction with defects in ZnO, *Materials Science Forum* 733 (2013) 228.
- J. Cizek, O. Melikhova, M. Vlcek, F. Lukac, M. Vlach, I. Prochazka, G. Brauer, W. Anwand, A. Mücklich, S. Wagner, H. Uchida, A. Pundt, Hydrogen-induced microstructural changes of Pd films, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12115.
- J. Cizek, F. Lukac, M. Vlcek, M. Vlach, I. Prochazka, F. Traeger, D. Rogalla, H. Becker, W. Anwand, G. Brauer, S. Wagner, H. Uchida, A. Pundt, C. Baetz, Anisotropy of Hydrogen Diffusivity in ZnO, *Defect and Diffusion Forum* 333 (2013) 39.
- J. Cizek, M. Vlcek, F. Lukac, M. Vlach, I. Prochazka, G. Brauer, W. Anwand, A. Mücklich, S. Wagner, H. Uchida, A. Pundt, Structural studies of nanocrystalline thin Pd films electrochemically doped with hydrogen, *Defect and Diffusion Forum* 331 (2012) 137.
- C. Izawa, S. Wagner, M. Martin, S. Weber, A. Bourgeon, R. Pargeter, T. Michler, A. Pundt, SIMS study on the surface chemistry of stainless steel AISI 304 cylindrical tensile test samples showing hydrogen embrittlement, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) S885.
- M. Martin, S. Weber, C. Izawa, S. Wagner, A. Pundt, W. Theisen, Influence of machining-induced martensite on hydrogen-assisted fracture of AISI type 304 austenitic stainless steel, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 11195.

## A Transformationsformel für den E-Modul

Für die Herleitung der Transformationsformel des E-Moduls bei Koordinatentransformation gemäß Gl. (2.24) werden die folgenden Symmetrie-Eigenschaften der Voigt-Notation und der elastischen Steifigkeiten im kubischen Kristallsystem benötigt:

1.) Transformation der Indizes  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  in Voigt-Notation  $q, r = 1, 2, \dots, 6$

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23/32 \rightarrow 4, 13/31 \rightarrow 5, 12/21 \rightarrow 6 \quad (\text{A1})$$

2.) Transformation der elastischen Steifigkeiten in Voigt-Notation [Nye<sup>57</sup>]

$$S_{ijkl} = S_{qr} \text{ wenn } q, r = 1, 2, 3 \quad (\text{A2})$$

$$4 S_{ijkl} = S_{qr} \text{ wenn } q, r = 4, 5, 6$$

3.) Symmetrie der elastischen Steifigkeiten [Nye<sup>57</sup>]

$$S_{11} = S_{22} = S_{33}$$

$$S_{12} = S_{21} = S_{13} = S_{31} = S_{23} = S_{32} \quad (\text{A3})$$

$$S_{44} = S_{55} = S_{66}$$

$$S_{mn} = 0 \text{ sonst.}$$

Mit diesen Voraussetzungen lassen sich die zur Transformation des E-Moduls bei Koordinatentransformation gemäß Gl. (2.23),

$$\frac{1}{E} = S_{1111} = a_{m1}^T a_{1n} a_{o1}^T a_{1p} S'_{mnop} \text{ mit } m, n, o, p = 1, 2, 3, \quad (\text{A4})$$

beitragenden Matrixelemente des Tensors der elastischen Steifigkeiten ( $S'_{mnop}$ ) und der Transformationsmatrix ( $a_{ij}$ ) anhand ihrer Indizes wie in Tabelle A systematisch aufschreiben.

Es folgt

$$\frac{1}{E} = S_{11} = S'_{11}(a_{11}^4 + a_{12}^4 + a_{13}^4) + \left(2S'_{12} + 4\frac{S'_{44}}{4}\right)(a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2). \quad (\text{A5})$$

Nutzt man weiterhin  $(a_{ij})^{-1} = (a_{ij})^T$  für orthogonale (Dreh-)Matrizen [Bro<sup>00</sup>], so läßt sich zeigen, daß die Summe der Quadrate der Matrixelemente einer Zeile von  $(a_{ij})$  identisch 1 ist, denn

$$(a_{ij})(a_{ij})^T = (e_{ij}) \Rightarrow a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + a_{i3}^2 = 1, \quad i = 1, 2, 3, \quad (\text{A6})$$

mit der Einheitsmatrix  $(e_{ij})$ .

Damit ist

$$\begin{aligned} (a_{11}^4 + a_{12}^4 + a_{13}^4) &= (a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2)^2 - 2(a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2) \\ &\equiv 1 - 2(a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2), \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

so daß Gl. (A5) die Form von Gl. (2.24) annimmt,

$$\frac{1}{E} = S'_{11} - 2\left(S'_{11} - S'_{12} - \frac{S'_{44}}{2}\right)(a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2). \quad (\text{A8})$$

Indizes der Steifigkeiten		Steifigkeiten	Indizes der Elemente der Rotationsmatrix			
$mnop$	Voigt-Notation	$S'_{qr}$	$1m$	$1n$	$1o$	$1p$
1111	11	$S'_{11}$	11	11	11	11
1122	12	$S'_{12}$	11	11	12	12
1133	13	$S'_{12}$	11	11	13	13
2211	21	$S'_{12}$	12	12	11	11
2222	22	$S'_{11}$	12	12	12	12
2233	23	$S'_{12}$	12	12	13	13
3311	31	$S'_{12}$	13	13	11	11
3322	32	$S'_{12}$	13	13	12	12
3333	33	$S'_{11}$	13	13	13	13
2323	44	$1/4 S'_{44}$	12	13	12	13
2332	44	$1/4 S'_{44}$	12	13	13	12
3232	44	$1/4 S'_{44}$	13	12	13	12
3223	44	$1/4 S'_{44}$	13	12	12	13
3131	55	$1/4 S'_{44}$	13	11	13	11
3113	55	$1/4 S'_{44}$	13	11	11	13
1313	55	$1/4 S'_{44}$	11	13	11	13
1331	55	$1/4 S'_{44}$	11	13	13	11
1212	66	$1/4 S'_{44}$	11	12	11	12
1221	66	$1/4 S'_{44}$	11	12	12	11
2112	66	$1/4 S'_{44}$	12	11	11	12
2121	66	$1/4 S'_{44}$	12	11	12	11

Tabelle A: Indizes der zur Transformation des E-Moduls bei Koordinatentransformation im kubischen Kristallsystem beitragenden Elemente des Tensors der elastischen Steifigkeiten ( $S'_{mnop}$ ) und der Transformationsmatrix ( $a_{ij}$ ), sowie in Voigt-Notation unter Nutzung der kubischen Symmetrie resultierende Elemente  $S'_{qr}$ . Die Transformation lässt sich mit Gl. (2.23) unter Beachtung der Symmetrie des Tensors der elastischen Steifigkeiten sinngemäß direkt auf andere Kristallsysteme und andere Matrixelemente übertragen.

## B Wasserstoff-Verluste bei elektrochemischer Beladung

Wasserstoff-Verluste  $\Delta c_H$  durch das Abperlen gasförmigen Wasserstoffs von der Oberfläche dünner Palladiumschichten bei der elektrolytischen Beladung lassen sich abschätzen, wenn man das  $H_2$ -Bläschenvolumen  $\Delta V_{H_2}$  mißt. Abb. B1 zeigt für einige Beladeschritte die Oberfläche einer 300 nm dicken Palladiumschicht auf V/Saphir. Man erkennt mit zunehmender nominaler Wasserstoffkonzentration in der Schicht eine Zunahme der Anzahl und der Größe der  $H_2$ -Blasen. Bei den zu Beginn der Beladung auf der Schicht sichtbaren Bläschen handelt es sich hingegen um Argon-Bläschen im Elektrolyt. deren Volumen wurde bei der Berechnung der Wasserstoff-Verluste vom Gesamtvolumen der Gasblasen subtrahiert.

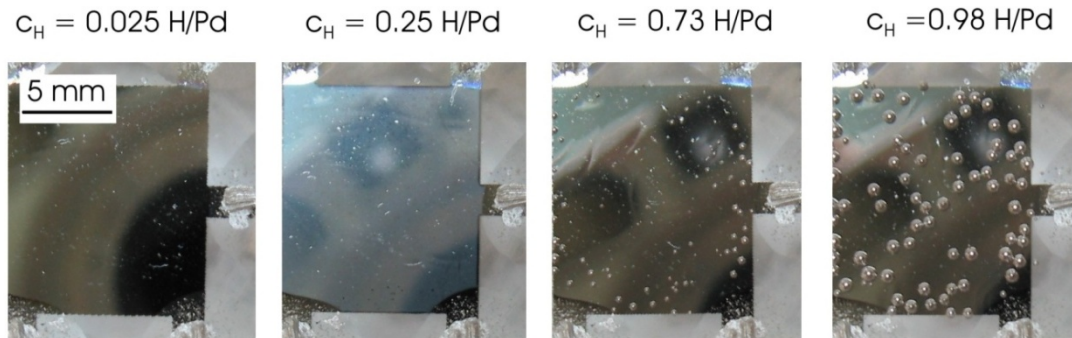


Abb. B1: Wasserstoff-Bläschen auf der Oberfläche einer 300 nm dicken Palladiumschicht in Abhängigkeit von der jeweiligen nominalen Wasserstoffkonzentration.

Die in den Blasen akkumulierte Menge atomaren Wasserstoffs ist

$$\Delta n_H = 2 \frac{p_{eff}}{RT} \cdot \Delta V_{H_2} \quad , \quad (B1)$$

mit dem effektiven Druck  $p_{eff}$  in den Blasen. Dieser ist gegeben als Summe aus dem Luftdruck  $p_L$ , dem hydrostatischen Druck des Elektrolyts  $p_{El} = \rho_{El} \cdot g \cdot h_{El}$  mit der Dichte  $\rho_{El}$  und der Höhe der Elektrolytsäule  $h_{El}$  über der Schicht sowie dem Laplace-Druck  $p_B = 2 \sigma / r$  der Blasen, mit der Oberflächenspannung  $\sigma$  des Elektrolyts und dem Blasenradius  $r$ . Es gilt

$$p_{eff} = p_L + \rho_{El} \cdot g \cdot h_{El} + 2 \cdot \sigma / r \quad . \quad (B2)$$

Mit  $\Delta n_H = \Delta c_H \cdot n_{Pd}$  mit der Stoffmenge  $n_{Pd}$  der Palladiumschicht folgt

$$\Delta c_H = 2 \frac{p_{eff}}{n_{Pd} RT} \cdot \Delta V_{H_2} \quad . \quad (B3)$$

Die Blasenradien und das korrigierte  $H_2$ -Blasenvolumen auf der Palladiumschicht zeigt Abb. B2.

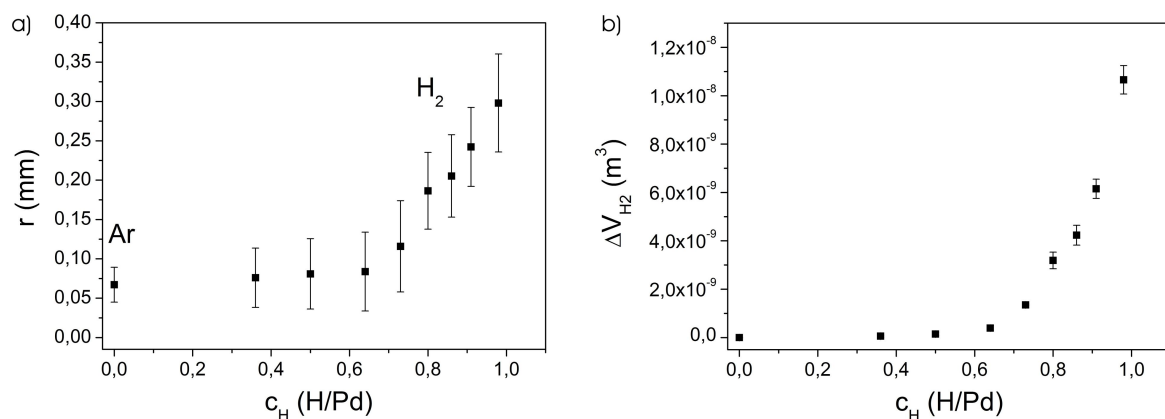


Abb. B2: Radien der Bläschen und Gesamtvolumen des Wasserstoffs auf der Palladium-Schicht.

Mit  $n_{Pd} = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ,  $p_L = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\rho_{El} = 1500 \text{ kg/m}^3$  (Glycerin),  $h_{El} = 0.005 \text{ m}$ ,  $\sigma_{El} = 0.063 \text{ N/m}$  und  $T = 300 \text{ K}$  folgen die akkumulierten Wasserstoff-Verluste der Schicht schließlich gemäß Abb. B3. Es zeigt sich, daß bei einer nominalen Konzentration von  $c_H = 0.98 \text{ H/Pd}$  bereits Wasserstoff-Verluste von  $\Delta c_H = 0.25(1) \text{ H/Pd}$  eingetreten sind. Bei dieser Angabe handelt es sich um eine untere Schranke der Wasserstoff-Verluste, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß ein Teil des gasförmigen Wasserstoffs dispers im Elektrolyt gelöst wurde. Insgesamt wächst die effektive Wasserstoff-Konzentration der Schicht oberhalb  $c_H = 0.65 \text{ H/Pd}$  nur noch geringfügig an.

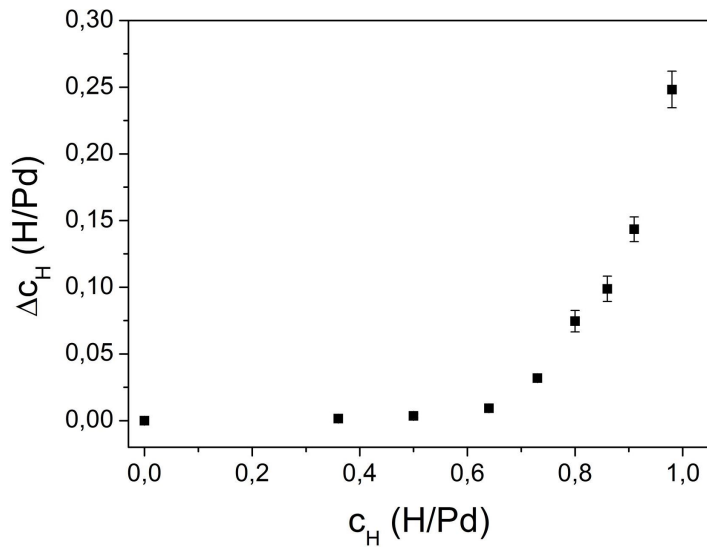


Abb. B3: Aus dem  $\text{H}_2$ -Bläschenvolumen auf der Schichtoberfläche berechnete Wasserstoffverluste  $\Delta c_H$  bei elektrolytischer Beladung von  $300 \text{ nm Pd/V/Sa}$ . Die effektive Wasserstoff-Konzentration in der Schicht wächst oberhalb  $c_H = 0.65 \text{ H/Pd}$  nur noch geringfügig an.

## Worte des Dankes

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit auf unterschiedliche Weise beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Astrid Pundt, die mir die Gelegenheit zur Durchführung dieses Forschungsprojektes in ihrer Arbeitsgruppe gegeben hat. Sie hat diese Arbeit in mehrjähriger wissenschaftlicher Zusammenarbeit durch ihre Kreativität, viele klärende Diskussionen und wertvolle Hinweise, gleichzeitig aber auch durch die Gewährung einer unabhängigen Arbeitsweise begleitet und mitgeprägt.

Den Herren Prof. Dr. Reiner Kirchheim und Prof. Dr. Hans Christian Hofsäss danke ich für die Übernahme des Referats und des Korreferats dieser Arbeit.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Wasserstoff in nanoskaligen Materialien“, insbesondere Helmut Uchida, Dr. Ryota Gemma, Vladimir Burlaka, Dr. Eugen Nikitin, Dr. Mohammed Shtaya-Suleiman, Dr. Felix Schlenkrich, Jara Kürschner und Chika Izawa, danke ich für interessante Gruppenseminare und Meßreisen, die die Gelegenheit zum Gedankenaustausch über experimentelle Ergebnisse und thermodynamische Modellvorstellungen boten, und aus denen immer wieder neue Impulse für weitergehende Fragestellungen hervorgingen.

Matthias Hahn, Karin Ahlborn, Michael Malchow, Frank Köhler, Dr. Joachim Bankmann, Dieter Plischke, Michael Tetzlaff, Denny Wagner und Kerstin Born danke ich für ihre unverzichtbare technische Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. M. Hahn danke ich besonders für seine Unterstützung bei den REM-Untersuchungen.

Thilo Kramer danke ich für seine Unterstützung bei den in-situ Spannungsmessungen während des Schichtwachstums. Dr. Carsten Baetz (ESRF) und Dr. Anthony Bell (HASYLAB) haben wichtige technische Hilfestellungen bei der Durchführung von Experimenten mit Synchrotron-Strahlung geleistet. Dr. Patrick Dobron und Dr. Jakub Cizek (Universität Prag) haben die Messungen der akustischen Emission dünner Schichten ermöglicht. Marcus Moser, Katrin Peeper, Dr. Patrick Reichart und Prof. Dr. Günther Dollinger (Universität der Bundeswehr) bin ich für die Möglichkeit dankbar, Experimente am Münchner Tandem-Beschleuniger durchführen zu können.

Solveig gilt mein heller Dank für die Zeit außerhalb des Uni-Alltags.

Diese Arbeit wurde von der DFG über die Projekte Pu-131/7-1 und Pu-131/7-2 finanziell großzügig gefördert.