

Löslichkeitsisothermen und Strukturänderungen von wasserstoffbeladenen epitaktischen Niobschichten

**Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität München**

vorgelegt von Thomas Edelmann

Mai 1999

Löslichkeitsisothermen und Strukturänderungen von wasserstoffbeladenen epitaktischen Niobschichten

**Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität München**

vorgelegt von Thomas Edelmann
aus Gräfelfing

München, den 12. Mai 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Peisl
 2. Gutachter: Prof. Dr. K. Stierstadt
- Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.1999

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von dünnen epitaktischen Niobfilmen auf Saphirsubstrat unter in-situ Wasserstoffbeladung aus der Gasphase. Im Vordergrund steht zunächst die Bestimmung der wasserstoffinduzierten, strukturellen Änderungen der Metallfilme als Funktion ihrer Dicke. Aufbauend auf den gemessenen Verzerrungen der Einheitszellen wird die Wasserstofflöslichkeit der Niobfilme schichtdickenabhängig ermittelt.

Die Schichtsysteme wurden mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuung untersucht. Entscheidend war die Kombination aus beiden Methoden, so wurden Röntgenbeugungsexperimente und Neutronenreflektivitätsmessungen an identischen Teilstücken der jeweiligen Proben durchgeführt. Die aus den Röntgendaten gewonnenen Ergebnisse können deshalb direkt in die Auswertung der Neutronenstreuexperimente eingehen.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Konstruktion und dem Bau mehrerer Wasserstoffbeladekammern, die den jeweiligen Anforderungen der Instrumente an den Experimentierplätzen der Großforschungseinrichtungen HASYLAB in Hamburg und ESRF bzw. ILL in Grenoble gerecht werden mußten. Die mit einem Oxidationsschutz aus Palladium überzogenen (110)-orientierten Niobfilme wurden bei Temperaturen von 200°C – 300°C in den Beladekammern mit Wasserstoff aus der Gasphase beladen. Mit Hilfe der Kammern konnten alle Experimente unter in-situ Bedingungen und damit im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt werden.

Das Ziel der Röntgenbeugungsexperimente war die Untersuchung der wasserstoffinduzierten Expansion der Niobeinheitszellen. Dazu wurden die Gitterparameteränderungen in drei senkrecht zueinander stehenden Richtungen als Funktion des Beladedrucks bestimmt. Da die Schichtsysteme unter Beladung irreversible Veränderungen erfahren, mußten die drei kristallographischen Richtungen unter identischen Bedingungen und deshalb jeweils im ersten Beladezyklus „gleichzeitig“ vermessen werden.

Man findet eine starke Anisotropie der Verzerrung der Niobeinheitszellen, deren Grad von der Schichtdicke der metallischen Filme abhängt. Zunächst dehnt sich das Niobgitter nur in Wachstumsrichtung aus, bei höheren Beladedrücken setzt auch eine laterale Dehnung der Einheitszellen ein. Mit Hilfe der gleichzeitig gemessenen Röntgenreflektivität wurden zusätzlich die Änderungen der Niob-schichtdicken untersucht. Die relativen Schichtdickenänderungen stimmen solange mit den relativen Änderungen der Netzebenenabstände in Wachstumsrichtung überein, bis die laterale Gitterdehnung einsetzt. Dann findet ein überproportionales Anwachsen der Filmdicken statt. Die Filme als Ganzes betrachtet dehnen sich nur senkrecht zur Oberfläche aus, es tritt keine makroskopische Dehnung

der Schichten in der Filmebene auf. Während die Niobeinheitenzellen eine dreidimensionale Expansion erfahren, dehnt sich der Niobfilm makroskopisch lediglich eindimensional aus.

Die mit der mikroskopischen, dreidimensionalen und der makroskopischen, eindimensionalen Dehnung verbundenen relativen Volumenänderungen stimmen für alle Drucke überein, insbesondere zeigen sie beide unter Entladung reversibles Verhalten. Dazu wird eine Modellvorstellung entwickelt, welche auf Versetzungsgleiten als Spannungsrelaxationsmechanismus basiert. Mit Beginn der lateralen Gitterdehnung gleiten Teile des Niobfilms in Richtung der Oberfläche und bewirken die gemessene außerordentliche Schichtdickenzunahme. Das Modell wird durch weitere experimentelle Befunde gestützt und mit Messungen und Berichten anderer Gruppen verglichen.

Durch eine Kombination von Röntgenbeugung und Neutronenreflektivität wird die Wasserstoffkonzentration in den Schichtsystemen als Funktion der Filmdicke und des Beladedrucks ermittelt. Der Brechungsindex der Niobschichten erfährt durch den gelösten Wasserstoff zwei Änderungen, zum einen aufgrund der Dehnung des Niobgitters, zum anderen durch seine negative Streulänge. Für die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung ist es von entscheidender Bedeutung, den passiven Beitrag, d. h. die Expansion des Niobgitters, separieren zu können. Dazu wurde auf die durch Röntgenbeugung an identischen Teilstücken der jeweiligen Proben vermessenen Volumenänderungen zurückgegriffen.

Man findet eine ausgeprägte Reduzierung der Wasserstofflöslichkeit mit der Dicke der Niobschichten. Anpassen von berechneten Isothermen ergibt, daß sowohl die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung als auch die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung mit der Filmdicke abnehmen. Die Reduzierung der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung wird ausgehend von einem Modell von R. Griessen diskutiert, die Abnahme der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung vom Standpunkt der elastischen Wechselwirkung betrachtet. Beide Ergebnisse werden mit teilweise kontroversen Resultaten anderer Gruppen verglichen und diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	1
1	Wasserstoff in Niob	4
1.1	Gitterdehnung	6
1.2	Thermodynamik	9
1.2.1	Phasendiagramm	9
1.2.2	Kohärente und inkohärente Phasentrennung	10
1.2.3	Elastische Wechselwirkung	14
1.2.4	Löslichkeit	17
1.3	Zwischengitterplätze	24
1.4	Diffusion	27
1.5	Versetzungen und Gleiten	30
1.5.1	Versetzungen	30
1.5.2	Gleiten	32
1.5.3	Spannungsrelaxation an Grenzflächen	34
2	Epitaktische Niobschichten	38
2.1	Probenpräparation	38
2.2	Probencharakterisierung	40
3	Meßapparaturen	43
3.1	Vielzweckdiffraktometer LISA	43
3.2	Probenkammern	46
3.2.1	Beladekammer Typ I: „Standardofen“	48
3.2.2	Beladekammer Typ II: „ROBL-Ofen“	49
3.2.3	Probenhalterung	50
3.2.4	Meßaufbau	51
3.3	ROBL-Beamline	52
4	Streumethoden	55
4.1	Röntgenreflektivität	56
4.1.1	Brechungsindex und Fresnelreflektivität	56
4.1.2	Einfluß der Rauigkeit	58

4.1.3	Reflektivität an Multischichtsystemen	60
4.2	Röntgenbraggbeugung	62
4.3	Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall	64
4.3.1	Evaneszente Welle und Eindringtiefe	64
4.3.2	Beugung der evaneszenten Welle	67
4.4	Neutronenreflektivität	71
4.5	Instrumentelle Auflösung	74
5	Rohdaten und Messungen	77
5.1	Charakterisierungsmessungen	78
5.2	Beladungsmessungen	86
6	Auswertung und Diskussion	99
6.1	Strukturelle Änderungen	99
6.2	Wasserstofflöslichkeit	120
7	Ausblick und Schlußbemerkungen	135
A	Auswertesoftware	137
B	Bandstrukturrechnungen	138

Abbildungsverzeichnis

1.1	Absorptionsprozeß aus der Gasphase	5
1.2	inkohärentes Niob-Wasserstoff Phasendiagramm	9
1.3	kohärente und inkohärente Gitterparameteränderung	11
1.4	Spinodalttemperaturen der Dichtemoden	12
1.5	Röntgenbeugung im $\alpha - \alpha'$ Zwei-Phasengebiet	13
1.6	elastische Wechselwirkung in Abhängigkeit von Randbedingungen	16
1.7	konzentrationsabhängige Lösungsenthalpie	24
1.8	Zwischengitterplätze in verschiedenen Gittertypen	25
1.9	Temperaturverlauf der Diffusionskoeffizienten	28
1.10	Diffusionsmechanismen	29
1.11	Definition des Burgersvektors	30
1.12	Stufen- und Schraubenversetzung	31
1.13	Bewegung einer Versetzung	33
1.14	Spannung-Dehnungskurve im Festkörper	36
2.1	schematischer Probenaufbau	39
2.2	epitaktische Relationen Niob-Saphir	40
2.3	kommensurable Saphirsuperzelle	41
3.1	Strahlengang am Instrument LISA	44
3.2	Diffraktometer am Instrument LISA	45
3.3	Instrument LISA	47
3.4	Beladekammer Typ I	48
3.5	Beladekammer Typ II	49
3.6	Prinzip der Probenhalterung	50
3.7	schematischer Meßaufbau	51
3.8	Strahlengang und Instrument an ROBL	53
3.9	Sechskreisdiffraktometer an ROBL	54
4.1	Welligkeit und Rauigkeit	59
4.2	Modell zur Gauß'schen Rauigkeit	60
4.3	Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall	65
4.4	Transmissionsfunktion	66
4.5	Eindringtiefe der quergedämpften Welle	67

4.6	Streutiefe als Funktion des Ausfallswinkels	69
4.7	nach dem Ausfallswinkel aufgelöste Intensität	70
4.8	Auflösungselement im reziproken Raum	75
5.1	Röntgenreflektivität: Leermessung an der Probe Pr4_3	78
5.2	Röntgenreflektivität: Leermessung an der Probe Pr8_2	79
5.3	Röntgenbraggbeugung: Leermessung an der Probe Pr4_3	81
5.4	radialer und angularer Pfad unter GID: Leermessung an Pr4_3 . .	82
5.5	radialer und angularer Pfad unter GID: Leermessung an Pr8_2 . .	84
5.6	ausfallswinkelaufgelöstes Spektrum der Probe Mbe716	85
5.7	Röntgenreflektivität: Beladungsmessungen an der Probe Pr4_3 . .	87
5.8	Neutronenreflektivität: Beladungsmessungen an der Probe Pr8_1 .	90
5.9	Streulängendichteprofil	91
5.10	Röntgenbraggbeugung: Beladungsmessungen an der Probe Pr4_3 .	92
5.11	Röntgenbraggbeugung: Omegascans bei Beladung der Probe Pr4_3	94
5.12	radialer Pfad unter GID: Beladungsmessungen an Pr8_2	95
5.13	Röntgentopographie: Beladungsmessung an Mbe715	97
6.1	relative Änderungen der Netzebenenabstände der Probe Pr4_3 . .	100
6.2	relative Änderungen der Netzebenenabstände der Probe Pr8_2 . .	102
6.3	Änderung der Schichtdicke und des Netzebenenabstandes	104
6.4	relative Volumenänderung der Einheitszelle und der Schicht: Pr4_3	106
6.5	relative Volumenänderung der Einheitszelle und der Schicht: Pr8_2	107
6.6	Schichtdicke und angulare Halbwertsbreite des Palladiums: Pr4_3	108
6.7	Schichtdickenänderung von Palladium- und Niobfilm: Pr4_1_3 . .	109
6.8	absolute Dickenzunahme der Niobfilme	111
6.9	absolute Dickenzunahme der Palladiumdeckschichten	112
6.10	Modell: Spannungsrelaxation durch Versetzungsgleiten	115
6.11	Modell zur Erhöhung der Palladiumschichtdicke durch Verkippungen	117
6.12	schichtdickenabhängige Löslichkeitsisothermen	122
6.13	Vergleich der Löslichkeitsisothermen mit Daten von Song et al. . .	126
6.14	Beziehungen $\Delta d/d \leftrightarrow c_H$ und $\Delta V/V \leftrightarrow c_H$	127
B.1	Zustandsdichte von Nb und Nb ₄ H	140

Tabellenverzeichnis

1.1	wasserstoffbedingte Entropiebeiträge	20
1.2	elastische Konstanten und Bruchspannung	37
2.1	Parameter der Probencharakterisierung	42
4.1	Streulängen und Wirkungsquerschnitte	75
5.1	Rauhigkeiten und Schichtdicken: Beladungsmessungen an Pr4_3	88
5.2	Braggwinkel und angulare Halbwertsbreiten der Probe Pr4_3	98
6.1	relative Volumenänderungen bei 300°C	121
6.2	schichtdickenabhängige Wechselwirkungsparameter $\Delta\mu$ und u	124
6.3	Proportionalitätsfaktoren zu $\Delta d/d \leftrightarrow c_H$ und $\Delta V/V \leftrightarrow c_H$	128
6.4	schichtdickenabhängige, partielle Lösungsenthalpie	129
6.5	molare Lösungsenthalpien: Tetraeder-und Oktaederplätze	131

Kapitel 0

Einleitung

Im Jahr 1866 legte Thomas Graham [1] durch die Entdeckung der Wasserstoffdiffusion in Metallen wie Platin und Palladium den Grundstein für eines der großen Teilgebiete der Festkörperphysik: *Wasserstoff in Metallen*.

Das Interesse an Metall-Wasserstoff-Systemen basiert zum einen auf ihrer Modellhaftigkeit für die theoretische Physik, zum anderen wird ihre Erforschung stark durch technologische Anwendungen motiviert, welche wiederum Verständnis und Kontrolle der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse bedingt.

Der interstitiell im Metallgitter gelöste Wasserstoff stellt eine Realisierung des von Lee und Yang [2] zur Beschreibung von gewöhnlichen gasförmig-flüssig-fest Phasenübergängen eingeführten Gittergases dar und ermöglicht somit einen experimentellen Zugang zu den theoretischen Vorhersagen dieses Modells. An einer Vielzahl von Metall-Wasserstoff-Systemen wurden Phasenübergänge, Löslichkeitsisothermen, Absorptions-, Adsorptions- und Diffusionsprozesse systematisch untersucht.

Vom materialwissenschaftlichen Standpunkt betrachtet handelt es sich bei interstitiell gelöstem Wasserstoff um Verunreinigungen im Wirtsmetall, welche eine Reihe von meist unerwünschten Effekten wie wasserstoffinduzierte Rißversprödung bewirken. Industrielle Bedeutung erlangt Wasserstoff u. a. durch seine Rolle als alternativer Energieträger. Möglichkeiten zur Reinigung, Speicherung und zum Transport in Form von Metall-Wasserstoff-Systemen wurden und werden intensiv erforscht.

Den Zugang zu einer neuen Art von Metall-Wasserstoff-Systemen erhält man durch Dünnschichttechnologien, wie sie zur Herstellung von integrierten Schaltungen entwickelt wurden. Auf eine Trägersubstanz aufgedampfte, dünne metallische Filme mit Schichtdicken im Submikrometerbereich stellen ein sog. quasi-zweidimensionales Wirtsgitter dar. Durch die geringe Ausdehnung des Metallgitters in Wachstumsrichtung ergeben sich eine Reihe technologisch und physikalisch interessanter Aspekte.

Das derzeit wohl prominenteste Beispiel für quasi-zweidimensionale Metall-Wasserstoff-Systeme sind die sog. schaltbaren Spiegel [3]. Auf Glassubstrat auf-

gedampfte Yttriumschichten mit Dicken von einigen 100 Nanometern durchlaufen bei entsprechend hohen Wasserstoffkonzentrationen einen reversiblen Metall-Halbleiter-Übergang. Das Material ändert dabei seine optischen Eigenschaften von reflektierend auf transmittierend. In Eisen-Niob-Multischichten läßt sich durch Zugabe von Wasserstoff die magnetische Kopplung der Eisenschichten zwischen dem ferromagnetischen und dem antiferromagnetischen Zustand schalten [4]. Technologische Bedeutung erwächst diesen Systemen daraus, daß der in antiferromagnetisch gekoppelten Eisenschichten auftretende Riesenmagnetowiderstand bereits in heutigen Festplattenlese-/schreibköpfen Verwendung findet und die derzeit größten Speicherdichten in magnetischen Medien ermöglicht.

Die Reduzierung der Metall-Wasserstoff-Systeme auf zwei Dimensionen führt der klassischen Theorie der Phasenübergänge [5] und der elastischen Wechselwirkung [6] folgend zu einer Modifikation der Phasenübergänge. Die an sog. Volumenproben untersuchten physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit, Absorption, Adsorption und Diffusion sowie strukturelle und morphologische Änderungen können nicht direkt auf quasi-zweidimensionale Metall-Wasserstoff-Systeme übertragen werden.

Epitaktisch auf Saphirsubstrat gewachsene Niobschichten eignen sich hervorragend als Modellsysteme für quasi-zweidimensionale Metall-Wasserstoff-Systeme. Zum einen gibt es zahlreiche Untersuchungen an wasserstoffbeladenen Niobvolumenproben. Wichtige physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit, wasserstoffinduzierte Volumenänderung, Zwischengitterplatz etc. sind wohl bekannt. Andererseits weisen epitaktisch auf Saphirsubstrat gewachsene Niobfilme unter den metallischen Schichten die besten kristallinen Eigenschaften auf und lassen sich in guter Qualität reproduzierbar herstellen. Für die Löslichkeit dünner Niobschichten existieren unterschiedliche experimentelle Ergebnisse. Nach Moehlke lassen Messungen des elektrischen Widerstandes und der Volumenänderung der Filme auf eine im Vergleich zu Volumenproben erhöhte Wasserstofflöslichkeit schließen [7]. Untersuchungen der Wasserstoffkonzentration mit der Kernreaktionsmethode ^1H (^{15}N , α γ) ^{12}C zeigen nach Steiger dagegen eine verminderte Löslichkeit [8]. Auch die strukturellen und morphologischen Änderungen als Reaktion auf interstitiell gelösten Wasserstoff zeigen eine Modifikation im Vergleich zu Niobkristallen. Während Volumenproben isotrop gedehnt werden, wurde an dünnen Niobfilmen bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen eine lediglich eindimensionale Gitterexpansion in Wachstumsrichtung der Schicht beobachtet [9].

Es war das Ziel dieser Arbeit, die Löslichkeit in epitaktischen Niobfilmen schichtdickenabhängig zu untersuchen und die sich daraus ableitenden fundamentalen physikalischen Eigenschaften wie Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungsenergie und Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungsenergie zu bestimmen. Zusätzliches Interesse galt dabei dem Verständnis und der Klassifizierung der unter Wasserstoffbeladung auftretenden strukturellen und morphologischen Änderungen. Der Übergang von der eindimensionalen zu einer dreidimen-

sionalen Expansion der Niobeinheitenzellen mit zunehmender Wasserstoffkonzentration wurde unter in-situ Bedingungen beobachtet.

Als Meßmethoden kamen Röntgen- und Neutronenstreuung zum Einsatz. Mit Hilfe der Röntgenstreuung lassen sich wasserstoffinduzierte Strukturänderungen im Niobfilm wie Gitterdehnung, Rauigkeitszunahme etc. untersuchen. Durch Kombination von Röntgen- und Neutronenstreuung kann man die Wasserstoffkonzentration in den dünnen Schichten unabhängig von Eichkonstanten, die an Volumenproben ermittelt wurden, bestimmen. So ist zum Beispiel die Übertragung der relativen Gitterdehnung von Niobkristallen pro gelöstem Atomprozent Wasserstoff zur Konzentrationsbestimmung in dünnen Filmen unzulässig. Voraussetzung für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen waren Konstruktion und Bau zweier spezieller Probenkammern. Sie ermöglichten Röntgen- und Neutronenstreuexperimente unter in-situ Bedingungen, d. h. die Proben befanden sich während den Messungen bei konstanter Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre definierten Drucks. Die Kammern wurden so konzipiert, daß sie, auf den entsprechenden Diffraktometern montiert, Messungen in allen gewünschten Raumrichtungen ermöglichten, ohne die Proben für die unterschiedlichen Meßgeometrien neu positionieren zu müssen. Dadurch wurde gewährleistet, daß alle Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt und miteinander verglichen werden konnten.

Die inhaltliche Gliederung gestaltet sich wie folgt: Kapitel 1 ist der Theorie von Metall-Wasserstoff-Systemen gewidmet, insbesondere jenen Aspekten, die für die Behandlung der dünnen epitaktischen Niobschichten herangezogen werden. In Kapitel 2 und 3 werden die Probensysteme sowie die verwendeten Meßapparaturen und Instrumente beschrieben. Die Theorie der Röntgen- und Neutronenstreuung wird im 4. Kapitel behandelt. Im 5. Kapitel werden die Messungen vorgestellt und im anschließenden 6. Kapitel zusammen mit den daraus abgeleiteten Ergebnissen und Schlußfolgerungen ausführlich diskutiert. Den Abschluß dieser Arbeit bildet Kapitel 7 mit Ausblick und Schlußbemerkungen.

Kapitel 1

Wasserstoff in Niob

Wasserstoff ist in der Lage, sich in vielen Metallen mit teilweise sehr hohen Konzentrationen zu lösen, man spricht von Metall-Wasserstoff-Systemen. Die beiden Komponenten liegen dabei jeweils in den unterschiedlichsten Erscheinungsformen in den Ausgangsmaterialien vor. Bei den metallischen Wirtsgittern kann es sich um hochreine Einkristalle oder polykristallines Pulver sowie binäre und tertiäre Legierungen handeln. Wasserstoff und seine Isotope Deuterium und Tritium treten meist in Form von Gasen oder protonischen Lösungen in Erscheinung. Auch mit Hilfe von Ionenimplantation ist es möglich, Metall-Wasserstoff-Systeme zu erzeugen. Den Lösungsvorgang aus der Wasserstoffgasphase, wie er im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kam, kann man in einem einfachen Modell anhand Abbildung 1.1 beschreiben. Ein Wasserstoffmolekül wird an der Oberfläche adsorbiert (Physisorption) und verringert somit die zur Dissoziation des Moleküls benötigte Energie E_{diss} auf die Aktivierungsenergie E^* . Die durch katalytische Dissoziation getrennten Wasserstoffatome diffundieren über energetisch günstige Oberflächenzustände H_{ss} in das Metall und belegen dort Zwischengitterplätze. Die Lösungsreaktion verläuft in Abhängigkeit vom Wirtsmaterial entweder exotherm oder endotherm, im Fall von Niob wird eine Energie von -36 kJ/mol H freigesetzt [10].

Die Lösung von Wasserstoff auf interstitiellen Plätzen und die Bildung von Hydridphasen beeinflusst die physikalischen Eigenschaften des metallischen Wirtes und induziert eine Vielzahl neuer Phänomene. Die thermodynamischen Aspekte der Hydridbildung beschreibt man in Form von Druck-Konzentrations-Isothermen bzw. den damit verbundenen Phasendiagrammen. In Abhängigkeit von Druck und Temperatur bilden sich Phasen unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration und Anordnung, welche das Kristallgitter des Wirtsmaterials expandieren und verformen. Als Folge davon ändern sich die mechanischen und elastischen Eigenschaften, man denke in diesem Zusammenhang an wasserstoffinduzierte Versprödung. Ein Atomprozent interstitiell gelöster Wasserstoff bewirkt in Niob eine Dehnung des Kristallgitters, die einem inneren hydrostatischen Druck von 630 bar entspricht [12]. Da epitaktisch auf Saphir gewachsene Niobschichten

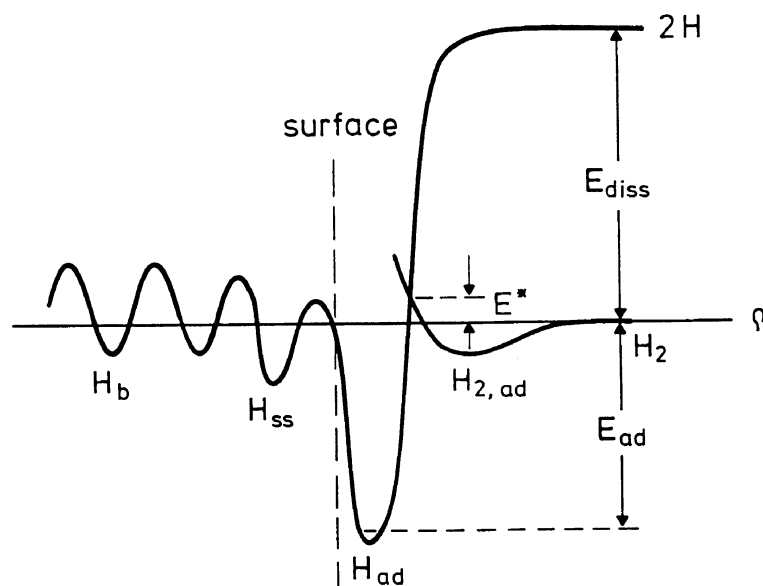


Abbildung 1.1: schematische Darstellung der Wasserstoffabsorption aus der Gasphase an einer Metalloberfläche, nach [11]: Ein Wasserstoffmolekül dissoziiert an der Oberfläche katalytisch in zwei Atome, welche sich dann auf Zwischengitterplätze im Metall lösen.

aufgrund der starken Haftung am Substrat auf derart große Spannungen nicht durch isotrope Expansion des Gitters reagieren können, kommt es zu teilweise irreversiblen Deformationen in der Schicht, die sich in Form von Versetzungsbildung und Gleitvorgängen spiegeln. Nicht nur die strukturellen, sondern auch die elektronischen und phononischen Eigenschaften des Metalls werden durch den Wasserstoff stark modifiziert. Man möge in diesem Zusammenhang an den oben erwähnten Metall-Halbleiter-Übergang in Yttriumschichten denken, welcher durch die Verschiebung des Fermi-niveaus und der Änderung der Bandstruktur durch die zusätzlichen Wasserstoffelektronen bewirkt wird [3]. In Niob stehen dem gelösten Wasserstoff je nach Temperatur und Konzentration zwei unterschiedliche Zwischengitterplätze zur Verfügung, die man aufgrund der Symmetrie der sie umgebenden Metallatome als Tetraeder- bzw. Oktaederplätze bezeichnet. Eine weitere fundamentale Eigenschaft von Metall-Wasserstoff-Systemen ist die hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff im Wirtsgitter. Dabei vollziehen die Wasserstoffatome Platzwechselsprünge mit Frequenzen in der Größenordnung von $10^{11} - 10^{12}$ Hz, der resultierende Diffusionskoeffizient D beträgt für Niob bei Raumtemperatur $D = 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und übertrifft jenen von Sauerstoff um ca. 15 Größenordnungen. Die oben aufgeführten Aspekte stehen im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit und werden deshalb, als Grundlage für die Diskussion in Kapitel 6 dienend, im folgenden behandelt.

1.1 Gitterdehnung

Beim Lösen im Kristallgitter gibt das Wasserstoffatom sein Elektron an das freie Elektronengas des Niobs ab, das auf einem Tetraederplatz im Zwischengitter zurückbleibende Proton wird von den Elektronen des Leitungsbandes abgeschirmt. Das Proton und seine Abschirmwolke verursachen eine Verschiebung der nächsten Metallatome von ihren ursprünglichen Positionen und diese wiederum verschieben ihre weiteren Nachbarn. Um jedes Wasserstoffatom ergibt sich somit ein langreichweitiges Verschiebungsfeld. Die Summation der Verschiebungsbeiträge aller Wasserstoffatome resultiert in einer Aufweitung des Metallgitters. Das zusätzliche von einem interstitiellen Atom beanspruchte Volumen Δv kann durch die Gitterparameteränderung Δa bestimmt werden. Dazu führt man den Größenfaktor λ ein, für den gilt:

$$\lambda = \frac{\Delta a}{a \Delta c_H} \quad (1.1)$$

Es ist ein Maß für die relative Gitterparameteränderung $\Delta a/a$ pro gelöstem Atomprozent Wasserstoff und hängt mit der Volumenänderung Δv zusammen über $\Delta v = 3\Delta\lambda$. Da die Verschiebungen \vec{u} der Metallatome von ihren regulären Gitterpositionen nicht isotrop sind, ist ein Tensor zur Beschreibung des Verzerrungsfeldes ϵ_{ij} um ein interstitielles Atom notwendig. Mit ν bezeichnet man die möglichen Tetraederplätze bezüglich ihrer Orientierung in x, y oder z -Richtung eines parallel zu den kristallographischen Achsen festgelegten Koordinatensystems. Für den über alle Orientierungen ν summierten Verzerrungstensor ϵ_{ij} gilt:

$$\epsilon_{ij} = \sum_{\nu=x,y,z} \lambda_{ij}^{\nu} c_H \rho_{\nu} \quad (1.2)$$

Dabei ist λ_{ij}^{ν} der richtungsabhängige Größenfaktor und ρ_{ν} der Anteil der gelösten Atome auf den entsprechend orientierten Tetraederplätzen. Die Gesamtkonzentration c_H wird in Atomprozent gelöster Wasserstoffatome angegeben: $c_H = n/N$, wobei n die Anzahl der Wasserstoffatome und N jene der Niobatome bedeutet. Ein anderer Zugang zu den Verzerrungen ergibt sich, indem man die gelösten Wasserstoffatome als Defekte im Kristallgitter behandelt und mit Hilfe der Kanzaki-Kräfte beschreibt. Die Kanzaki-Kraft \vec{f} ist eine virtuelle Kraft, die man im defektfreien Gitter auf ein Metallatom m ausüben müßte, um dieselbe Verschiebung wie durch den Defekt zu erzeugen [13]. Für einen Kristall mit N Metallatomen kann man die Kraftverteilung in Analogie zu einer Ladungsverteilung in der Elektrizitätslehre in eine Multipolreihe entwickeln. Die Terme erster Ordnung $\sum_{m=1}^N \vec{f}^m$ summieren sich zu Null, solange keine äußeren Kräfte auf den Kristall wirken. Es zeigt sich, daß die Entwicklung bis zum Dipolterm, dem sog. Kraft-Dipol-Tensor P_{ij} , zur Beschreibung der Defekte in den meisten Fällen ausreichend ist [14].

$$P_{ij} = \sum_{m=1}^N f_i^m r_j^m \quad (1.3)$$

f_i^m ist dabei die Kraft in Richtung i auf das Atom m an der Position \vec{r}^m . Die Differenz der Nicht-Diagonal-Elemente $P_{ij} - P_{ji}$ stellt ein Drehmoment dar, das sich wiederum zu Null ergeben muß. Der Kraft-Dipol-Tensor ist deshalb symmetrisch zur Matrixdiagonalen.

Das Spannungsfeld σ_{ij} einer Defektanordnung der Konzentration c_H läßt sich mit Hilfe des Kraft-Dipol-Tensors ausdrücken.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\nu=x,y,z} P_{ij}^{\nu} c_H \rho_{\nu} \quad (1.4)$$

Ω steht für das mittlere Volumen eines Metallatoms.

Spannungs- und Verzerrungstensor σ_{ij} und ϵ_{ij} sind in Form des Hookschen Gesetzes über die elastischen Konstanten C_{ijkl} miteinander verbunden.

$$\sigma_{kl} = \sum_{ij} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \quad (1.5)$$

Schließlich erhält man eine Beziehung zwischen dem Tensor der richtungsabhängigen Größenfaktoren λ_{ij}^{ν} und dem Kraft-Dipol-Tensor P_{ij} .

$$\lambda_{ij}^{\nu} = \frac{1}{\Omega} \sum_{kl} S_{ijkl} P_{kl}^{\nu} \quad (1.6)$$

Für die elastischen Koeffizienten S_{ijkl} gilt: $S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1}$.

Aus den Gleichungen (1.1) und (1.6) folgt, daß der Kraft-Dipol-Tensor über die elastischen Konstanten mit der relativen Gitterparameteränderung $\Delta a/a$ verknüpft ist. Im Fall eines kubischen Kristalls reduzieren sich die 81 Komponenten des Elastizitätstensors C_{ijkl} auf die drei üblicherweise mit C_{11} , C_{12} und C_{44} bezeichneten elastischen Konstanten.

Folgende Beziehungen lassen sich dann aufstellen:

$$3 \frac{\Delta a}{a} \cong \frac{\Delta V}{V} = \sum_i \epsilon_{ii} = c_H \text{Spur} \lambda_{ij} = \frac{c_H}{3\Omega} K \text{Spur} P_{ij} \quad (1.7)$$

K ist die Kompressibilität des metallischen Wirtsgitters ohne Wasserstoff und ergibt sich zu $K = 3(S_{11} + 2S_{12}) = 3/(C_{11} + 2C_{12})$. Ist die $\text{Spur} P_{ij}$ einmal bekannt, erhält man durch Bestimmung des Gitterparameters die Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff.

Dreidimensionale Expansion

Bei einem isotropen Kristall, der unter Wasserstoffbeladung in alle drei Raumrichtungen frei expandieren kann, läßt sich wie in Gleichung (1.7) bereits angegeben die relative Volumenzunahme $\Delta V/V$ über die Gitterparameteränderung

$\Delta a/a$ darstellen. Lösen sich n Wasserstoffatome in einem Kristall, so ändert sich dessen Volumen um $\Delta V = n\Delta v$, wobei Δv das von einem interstitiellen Atom beanspruchte Volumen ist. Bei N Metallatomen mit Eigenvolumen Ω schreibt sich das Kristallvolumen als $V = N \cdot \Omega$ und die relative Volumenänderung als $\Delta V/V = c_H(\Delta v/\Omega)$ mit $c_H = n/N$. Vernachlässigt man Entwicklungsterme höherer Ordnung gilt $\Delta V/V = 3\Delta a/a$ und man erhält:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\frac{\Delta a}{a} = c_H \frac{\Delta v}{\Omega} \quad (1.8)$$

Ist das Verhältnis des von einem gelösten Wasserstoffatom beanspruchten Volumens zu dem eines Metallatoms $\Delta v/\Omega$ bekannt, kann man über die Gitterparameterzunahme die Konzentration an gelöstem Wasserstoff bestimmen. Für Niob lautet die Beziehung (1.8) [15]:

$$\frac{\Delta a}{a} = 0.058 \cdot c_H \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta V}{V} = 0.174 \cdot c_H \quad (1.9)$$

Erst bei hohen Konzentrationen ab $c_H \cong 50\%$ kommt es zu geringen Abweichungen von der Linearität dieser Beziehung. Ursache hierfür sind die Änderungen der elastischen Konstanten mit der Wasserstoffkonzentration [16]. Die Effekte sind allerdings relativ gering, so nimmt der Kompressionsmodul $\kappa = 1/K$ pro Prozent Wasserstoff um $5.5 \cdot 10^{-4}$ und der Schermodul C_{44} um $1.84 \cdot 10^{-2}$ zu [12].

Eindimensionale Expansion

An dünnen epitaktischen Niobschichten auf Saphirsubstrat wurde beobachtet, daß sich bei Wasserstoffkonzentrationen kleiner einem Prozent das Niobgitter lediglich senkrecht zur Oberfläche ausdehnt, die lateralen Netzebenenabstände bleiben aufgrund der Haftung am Substrat unverändert [9]. Für diesen Fall der eindimensionalen Gitterdehnung läßt sich für den Proportionalitätsfaktor $\Delta v/\Omega$ zwischen Gitterexpansion und Konzentration in Anlehnung an die Poissonreaktion eines elastischen Körpers ein theoretischer Wert angeben. Zuerst geht man von einer isotropen Dehnung $s = \Delta a/a$ aus und komprimiert die lateralen Gitterparameter wieder auf die ursprünglichen, wasserstofffreien Werte. Dadurch wird in der senkrechten Richtung zur Oberfläche der regulären Dehnung s eine zusätzliche Expansion s' überlagert. Die Poissonexpansion s' kann aus den elastischen Konstanten berechnet werden. Für eine (110)-orientierte Niobschicht gilt [17]:

$$s' = s \cdot \frac{C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \quad (1.10)$$

Verwendet man den Proportionalitätsfaktor und die elastischen Konstanten von Volumenkristallen, erhält man für Niob

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta V}{V} = 0.136 \cdot c_H \quad (1.11)$$

mit $C_{11} = 2.47 \cdot 10^{11}$ Pa, $C_{12} = 1.35 \cdot 10^{11}$ Pa und $C_{44} = 2.87 \cdot 10^{10}$ Pa [18].

1.2 Thermodynamik

1.2.1 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

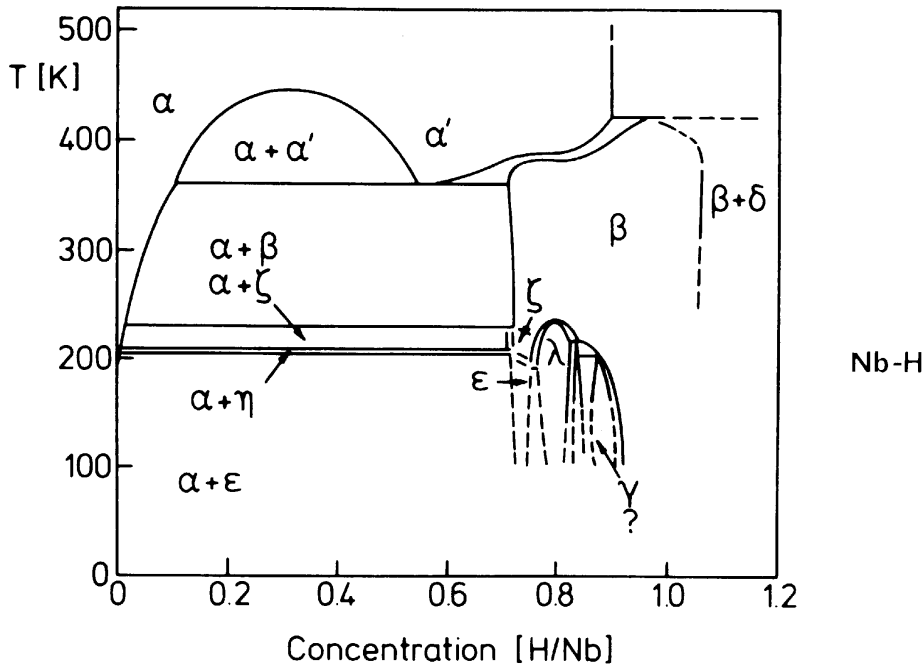


Abbildung 1.2: schematisches inkohärentes Phasendiagramm von Niob-Wasserstoff, nach [19]: Die Analogie des Phasendiagramms mit dem eines realen Gases ist deutlich zu erkennen, insbesondere sei auf den Koexistenzbereich der gasförmigen und der flüssigen Phasen α und α' hingewiesen. Die Bedeutung der Inkohärenz wird in Abschnitt 1.2.2 erläutert.

Die einzelnen Phasen unterscheiden sich in Konzentration und Anordnung der Wasserstoffatome und gegebenenfalls der Struktur der Niobeinheit. Die Gittergasphase α und die Gitterflüssigphase α' sind dadurch gekennzeichnet, daß die kubisch raumzentrierte Einheitszelle der Metallmatrix erhalten bleibt. Die Wasserstoffatome sind statistisch auf den Tetraederplätzen verteilt, die α Phase grenzt sich von der α' Phase lediglich durch eine niedrigere Wasserstoffkonzentration und somit einen kleineren Gitterparameter ab. Bei der Gitterfestphase β induziert die geordnete Belegung der Tetraederplätze eine orthorhombische Struktur des Niobgitters. Weitere Gitterfestphasen wie γ und δ unterscheiden sich von dieser, abgesehen vom Temperatur- und Konzentrationsbereich, durch die Anordnung der Wasserstoffatome in der Einheitszelle und der daraus resultierenden Verzerrung der Metallmatrix.

Die treibende Kraft für die Ausbildung der einzelnen Phasen ist die Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen. Wie in Abschnitt 1.2.4 erläutert wird, setzt sie sich aus einer direkten, kurzreichweitigen und der oben genannten langreichweitigen Komponente, der elastischen Wechselwirkung zusammen. In der β Phase zeichnet die kurzreichweitige Wechselwirkung über Blockierungseffekte benachbarter Zwischengitterplätze für die geordnete Besetzung verantwortlich [20]. Im Gegensatz dazu wird die Bildung der α und α' Phasen und insbesondere das Zwei-Phasengebiet $\alpha - \alpha'$ von der langreichweitigen elastischen Wechselwirkung bestimmt.

1.2.2 Kohärente und inkohärente Phasentrennung

In Analogie zum realen van der Waals Gas gibt es einen kritischen Punkt. Kühlt man das System bei der kritischen Konzentration c_c unterhalb die kritische Temperatur T_c ab, bilden sich Ausscheidungen der Gitterflüssigphase in der α Phase. Der unterschiedliche Gitterparameter der α und α' Phase führt zu einer zusätzlichen Verzerrung des Gitters an den Grenzflächen der Phasen, es treten Kohärenzspannungen auf. Die Kohärenzspannungen liefern einen Beitrag zur freien Energie des Gesamtsystems und können so die Phasentrennung unterdrücken. Dieser Beitrag und damit der kohärente Phasenübergang hängen von der Geometrie der Probe ab [21]. Werden durch weiteres Absenken der Temperatur die Konzentrationsunterschiede vergrößert, übersteigen die induzierten Kohärenzspannungen die kritische Schubspannung des metallischen Wirtes. Das Gitter schert ab, es bilden sich Versetzungen, die die Spannungen abbauen. Der Gitterparameter ändert sich nun an der Phasengrenzfläche diskontinuierlich, man bezeichnet diesen Zustand als inkohärente Phasentrennung. Das in Abbildung 1.2 gezeigte Phasendiagramm von Niob-Wasserstoff entspricht diesem Fall. Abbildung 1.3 verdeutlicht den Unterschied zwischen der kohärenten und der inkohärenten Phasentrennung: Während sich im linken Bild der Gitterparameter an der Phasengrenzfläche stetig ändert, führen im rechten Bild Versetzungen zu Diskontinuitäten im Gitterparameter und dadurch zur inkohärenten Phasenseparation.

Die kohärente Phasenseparation und die induzierten Kohärenzspannungen bedürfen im Hinblick auf epitaktische Niobfilme einer genaueren Betrachtung. Große Konzentrationsfluktuationen, welche normalerweise in der Umgebung des kritischen Punktes auftreten, werden aufgrund der damit verbundenen Kohärenzspannungen unterdrückt. Nur bestimmte Dichtemoden, die sog. elastischen Moden, können sich ausbilden. Sei $c(\vec{r})$ die Konzentration am Ort \vec{r} und $\bar{c}(\vec{r})$ die um den Ort \vec{r} gemittelte, dann kann man die Konzentrationsfluktuation $\tilde{c}(\vec{r})$ schreiben als $\tilde{c}(\vec{r}) = c(\vec{r}) - \bar{c}(\vec{r})$. Die Berechnung der elastischen Energie einer beliebigen Konzentrationsfluktuation $\tilde{c}(\vec{r})$ führt zu einem Eigenwertproblem [22]. Die Dichtefluktuation $\tilde{c}(\vec{r})$ kann man dann mit Hilfe der Eigenmoden $\Psi_L(\vec{r})$ der

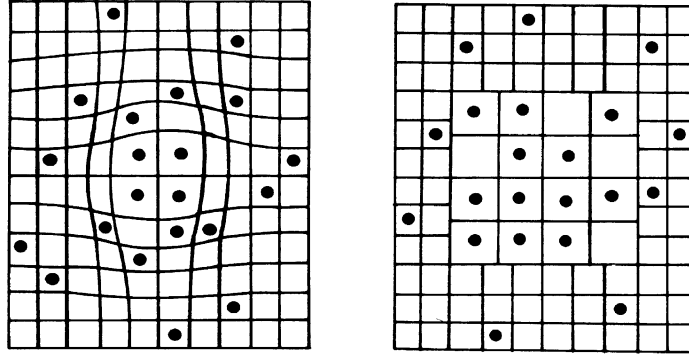


Abbildung 1.3: links: kohärente Phasentrennung, rechts: inkohärente Phasentrennung. Die höhere Wasserstoffkonzentration in der Ausscheidung der jeweiligen Bildmitte führt aufgrund der stärkeren Gitteraufweitung zu Kohärenzspannungen. Diese können so groß werden, daß es unter Versetzungsbildung zur Abscherung des Gitters kommt.

elastischen Energie darstellen:

$$\tilde{c}(\vec{r}) = \sum_L c_L \Psi_L(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Die elastische Energie H_{el} ergibt sich aus der Summation über alle Eigenmoden

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_L E_L c_L^2 \quad (1.13)$$

Die elastischen Moden $\Psi_L(\vec{r})$ spannen ein Orthonormalsystem auf, man bezeichnet sie auch als Dichteeigenmoden. Jede Mode entspricht dabei einer eigenen Dichteverteilung mit zugehörigem Verzerrungsfeld. Das Energiespektrum ist diskret und kann aufgeteilt werden in solche Werte, die mit makroskopischen Moden, d. h. die Wellenlängen λ der Moden sind im Bereich der Probengröße D , und jene, die mit mikroskopischen Moden, d. h. $\lambda \ll D$, verbunden sind. Jeder Mode läßt sich eine Temperatur T_L^S , die sog. Spinodaltemperatur zuordnen, unterhalb der das System instabil wird, d. h. die entsprechende Dichtemode bildet sich aus. Abbildung 1.4 zeigt schematisch die Anordnung der mit den einzelnen Dichtemoden verbundenen Instabilitätsgrenzen. Die Dichtemoden $L = 0$ und $L = 1$ beschreiben eine homogene Dichteverteilung und einen konstanten Dichtegradienten. In einem freien Kristall werden durch $L = 0$ keine Kohärenzspannungen aufgebaut, der Kristall kann sich isotrop ausdehnen bzw. im Fall der linearen Dichteverteilung $L = 1$ sphärisch verbiegen. Ihre Spinodaltemperaturen entsprechen deshalb der kritischen Temperatur des ebenfalls spannungsfreien inkohärenten Phasenübergangs. Beide Moden treten in den Kristallen unabhängig von der

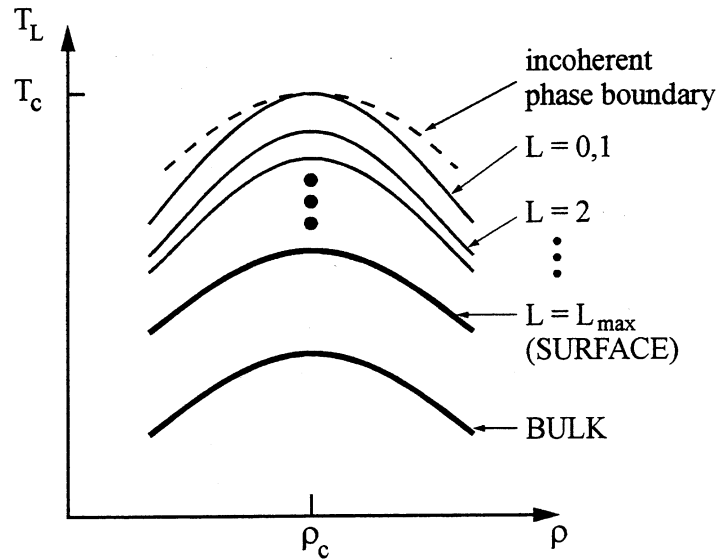


Abbildung 1.4: Spinodalttemperaturen der einzelnen Dichtemoden. Die makroskopischen $L = 0$ und $L = 1$ Moden haben die höchsten Spinodalttemperaturen, sie fallen mit der kritischen Temperatur des inkohärenten Phasenübergangs zusammen. Die gestrichelte Linie gibt die inkohärente Phasengrenze des $\alpha - \alpha'$ Übergangs aus Abbildung 1.2 wieder.

Probengeometrie auf. Alle weiteren Moden $L \geq 2$ hängen stark von der makroskopischen Form des Kristalls ab und führen zu Kohärenzspannungen, die in einer Absenkung der jeweiligen Spinodalttemperatur resultieren. Die mikroskopischen Moden bilden sich bei deutlich niedrigeren Temperaturen aus, sie sind unabhängig von der Geometrie des Kristalls. In einem anisotropen Kristall spalten sie in ein Band auf, im isotropen Medium sind sie dagegen bezüglich ihrer Spinodalttemperaturen entartet.

Im Rahmen der Molekularfeldnäherung läßt sich die Spinodalttemperatur T_L^S der einzelnen Moden berechnen.

$$T_L^S = \frac{M_L}{k_B f_2(c)} \quad (1.14)$$

k_B ist die Boltzmann Konstante und $M_L = E_L - P^2/C_{11}$ der attraktive Anteil der elastischen Wechselwirkung, indem vom Energieeigenwert E_L der kurzreichweitige, repulsive Anteil P^2/C_{11} abgezogen wird. P ist das gemittelte Diagonalelement des Kraft-Dipol-Tensors P_{ij} : $P = 1/3 (P_{11} + P_{22} + P_{33})$, $f_2(c)$ die zweite Ableitung der freien Energie nach der Dichte c . Aus Gleichung 1.14 geht hervor, daß die einzelnen Dichtemoden bei unterschiedlichen Temperaturen instabil werden.

Dünne epitaktische Niobfilme auf Saphirsubstrat geraten mit dem obigen Konzept gleich doppelt in Konflikt. Zum einen „spüren“ die makroskopischen Moden die geringe Ausdehnung der Probe senkrecht zur Oberfläche, die geänderten Rand-

bedingungen verändern die Stabilitätskriterien T_L^S . Die durch das epitaktische Wachstum bedingte extrem gute Haftung zwischen dem Niobfilm und dem Substrat behindert die mit der $L = 1$ Mode verbundene Probenkrümmung. Auch die mit der homogenen $L = 0$ Dichtemode einhergehende isotrope Verzerrung wird durch die in Abschnitt 1.1 beschriebene eindimensionale Poissonexpansion modifiziert. Im Fall ca. 0.14 mm dünner Niobfolien wurde in der Tat eine Absenkung der kritischen Temperatur um etwa 100 K beobachtet [23].

Röntgenstrahlen eignen sich hervorragend zur Untersuchung des kohärenten bzw. inkohärenten Phasendiagramms wie Abbildung 1.5 zeigt [24]. Oberhalb der kri-

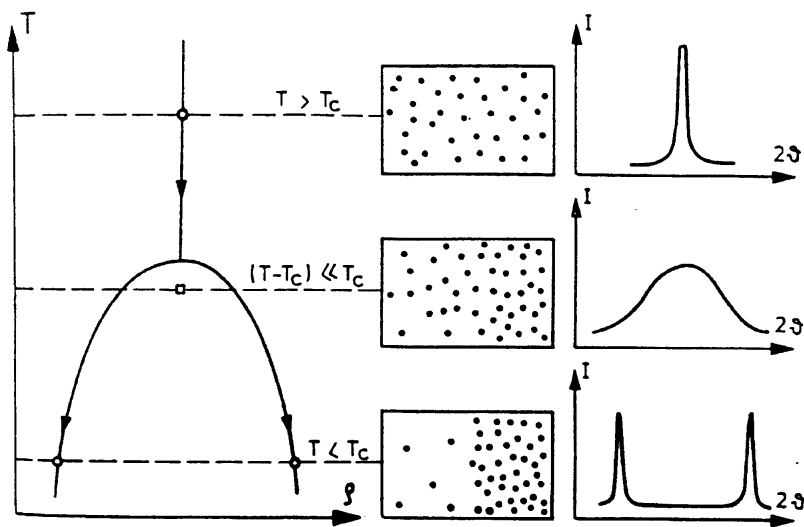


Abbildung 1.5: Prinzip der Bestimmung des Phasendiagramms mit Hilfe von Röntgenstrahlen: Die mit der Phasentrennung einhergehenden Gitterverzerrungen führen zur Verbreiterung bzw. Aufspaltung des Braggreflexes. Die Gitterparameter können mit Hilfe von Gleichung (1.9) in Wasserstoffkonzentrationen umgerechnet werden.

tischen Temperatur T_c verursacht der statistisch verteilte Wasserstoff eine homogene Verzerrung, die sich in Röntgenstreuexperimenten durch einen einzigen „Braggpeak“ entsprechend einem Gitterparameter nachweisen läßt. Dringt man in das Zwei-Phasengebiet $\alpha - \alpha'$ vor, führen die Dichtefluktuationen der kohärenten Phasentrennung zu einer Verbreiterung des Braggreflexes. Tritt schließlich inkohärente Phasenseparation ein, kann man die beiden, mit unterschiedlichen Gitterparametern verbundenen Phasen über zwei separate Braggreflexe identifizieren und anhand Gleichung (1.9) in die entsprechenden Konzentrationen konvertieren.

1.2.3 Elastische Wechselwirkung

Wasserstoff erweist sich im Metall als so beweglich wie Moleküle in einer Flüssigkeit. Die zweite Komponente der Hydride, die Metallatome, sind dagegen abgesehen von Gitterschwingungen unbeweglich. Wasserstoff in Metallen kann deshalb als Einkomponentensystem und somit als Realisierung des Gittergasmodells betrachtet werden [25]. Das hypothetische Gitter wird dabei durch die zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze des Metalls verwirklicht, die dann von einem Wasserstoffatom besetzt werden können oder eben nicht. Während es in der statistischen Mechanik der Abzählbarkeit der möglichen Konfigurationen dient, vermittelt das Gitter bei den realen Systemen eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Gasatomen. Die hohe Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Wirtsgitter bewirkt, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht in den Systemen in für experimentelle Untersuchungen vernünftigen Zeiten von einigen Sekunden bis mehreren Minuten einstellt.

Phänomenologisch läßt sich die attraktive langreichweitige Wechselwirkung dadurch erklären, daß es für ein Wasserstoffatom energetisch günstiger ist, sich im bereits von einem anderen Wasserstoffatom gedehnten Zwischengitter aufzuhalten. Die durch die langreichweitige Wechselwirkung im Kristall gespeicherte elastische Energie H_{el} kann über den Kraft-Dipol-Tensor P_{ij} und die elastischen Koeffizienten S_{ijkl} des Metalls ausgedrückt werden [22].

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \tau_a W_{ab} \tau_b = -\frac{1}{2} \left(H_{selbst} + \frac{n^2}{V} P_{ij} S_{ijkl} P_{kl} \right) \quad (1.15)$$

H_{el} ist die über alle Wasserstoffatome n summierte Wasserstoff-Paar-Wechselwirkung W_{ab} und H_{selbst} die Selbstenergie. Die mittlere Besetzungszahl τ gibt das Verhältnis der besetzten Zwischengitterplätze n zur Zahl der möglichen Plätze N_H an: $\tau = n/N_H$.

Die elastische Wechselwirkung U läßt sich in mittlerer Feldnäherung berechnen, d. h. die Summation über alle Wasserstoffatome wird durch ein mittleres elastisches Verzerrungsfeld $\bar{\epsilon}_{ij}$ ersetzt [26]. Weiter definiert man ein lokales Verzerrungsfeld ϵ_{ij}^{lok} , welches sich vom mittleren Feld insofern unterscheidet, daß in der Mittelungsprozedur der Eigenbeitrag des betrachteten Atoms abgezogen wird. Dadurch vermeidet man bei der Berechnung der elastischen Energie die Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit seinem eigenen Verzerrungsfeld. Für eine homogene Verteilung der Defektatome im kubisch raumzentrierten Gitter kann man den Kraft-Dipol-Tensor schreiben als $P_{ij} = P\delta_{ij}$. Die Energie eines Wasserstoffatoms im Feld aller anderen kann man darstellen als

$$U = -P_{ij} \epsilon_{ij}^{lok} = -P \text{Spur } \epsilon_{ij}^{lok} \quad (1.16)$$

Das lokale elastische Feld hängt mit dem mittleren Feld zusammen über

$$\epsilon_{ij}^{lok} = \bar{\epsilon}_{ij} - \lambda_{ijkl} \rho_H P_{kl} \quad (1.17)$$

ρ_H ist die Volumendichte gelösten Wasserstoffs und ergibt sich aus der Konzentration c_H und dem Volumen Ω eines Metallatoms $\rho_H = c_H/\Omega$. Die Koeffizienten λ_{ijkl} lassen sich aus den elastischen Konstanten berechnen [27].

Eshelby hat gezeigt, wie man λ in einem isotropen Medium bestimmen kann [28]. Die relative Volumenänderung $(\frac{\Delta V}{V})^\infty$ in einem unendlichen Medium hängt mit $\frac{\Delta V}{V}$ in einem endlichen Kristall wie folgt zusammen:

$$\frac{\Delta V}{V} = \text{Spur } \epsilon_{ij} = \gamma_E \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^\infty \quad (1.18)$$

mit

$$\gamma_E = \frac{3(1-\nu)}{1+\nu} \quad (1.19)$$

ν ist die Poissonzahl des metallischen Wirtsgitters. Im unendlichen, isotropen Medium ist die Wechselwirkung U Null [28], aus Gleichung (1.16) folgt, daß die Spur ϵ_{ij}^{lok} verschwindet. Die relative Volumenänderung im unendlichen Medium kann man deshalb unter Anwendung von Gleichung (1.17) schreiben

$$\left(\frac{\Delta V}{V} \right)^\infty = \text{Spur } \epsilon_{ij}^\infty = \lambda_{ijkl} \rho_H P_{kl} \quad (1.20)$$

Die lokale Verzerrung in einem endlichen Kristall ergibt sich unter Zuhilfenahme von (1.17), (1.18) und (1.20) zu

$$\text{Spur } \epsilon_{ij}^{lok} = \frac{\Delta V}{V} - \lambda_{ijkl} \rho_H P_{kl} = \frac{\Delta V}{V} - \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^\infty = \left(1 - \frac{1}{\gamma_E} \right) \frac{\Delta V}{V} \quad (1.21)$$

Schließlich kann man über (1.7) und (1.16) die Wechselwirkung U eines Wasserstoffatoms im elastischen Feld in meßbaren Größen angeben

$$U = -P \text{Spur } \epsilon_{ij}^{lok} = -P \frac{\Delta V}{V} \gamma = -\gamma P^2 \rho_H K \quad (1.22)$$

mit $\gamma = 1 - 1/\gamma_E$ und der Kompressibilität K . Für die Betrachtungen der Löslichkeit im folgenden Abschnitt ist es zweckmäßig, aus der Wechselwirkungsenergie den Konzentrationsfaktor c_H zu extrahieren.

$$u_{elast} = -\frac{U}{c_H} = \frac{\gamma P^2 K}{\Omega} \quad (1.23)$$

Der Term P^2 in Gleichung (1.23) zeigt, daß es sich bei der elastischen Wechselwirkung um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung handelt. Für Niob-Wasserstoff-Systeme wurde sie für Volumenmaterial zu 0.41 eV berechnet [29].

Die Beziehung (1.23) wurde für den Fall einer freien Probe abgeleitet, d. h. das Gitter kann in alle Richtungen expandieren. Im Extremfall, daß die Probe in

einem unendlich harten Medium eingeschlossen ist und sich deshalb nicht ausdehnen kann, muß die Volumenänderung $\frac{\Delta V}{V}$ und damit die Spur ϵ_{ij} Null sein. Aus (1.17) folgt dann unmittelbar für das lokale Verzerrungsfeld

$$\epsilon_{ij}^{lok} = -\lambda_{ijkl} \rho_H P_{kl} \quad (1.24)$$

Die lokale Verzerrung entspricht einer Kompression, die elastische Wechselwirkungsenergie U ändert sich zu

$$U = \frac{1}{\gamma_E} P^2 \rho_H K \quad (1.25)$$

Die elastische Wechselwirkungsenergie U ist somit im Fall unendlich harter Randbedingungen positiv, die elastische Wechselwirkung deshalb repulsiv. Abbildung 1.6 zeigt qualitativ die Abhängigkeit der elastischen Wechselwirkung vom Verhältnis der Kompressionsmodule des Wasserstoffwirtsgitters und einem fiktiven, die äußeren Randbedingungen darstellenden Umgebungsmedium.

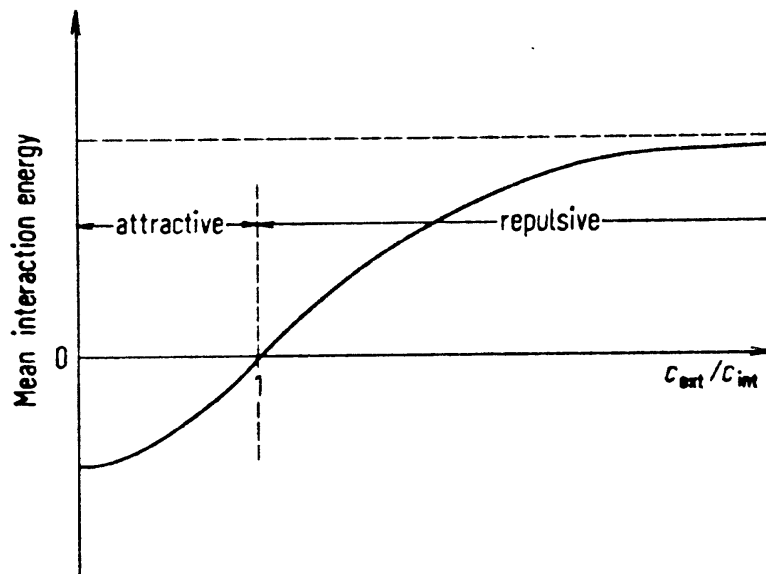


Abbildung 1.6: Der qualitative Verlauf der Wechselwirkungsenergie u_{elast} als Funktion der Härte der Randbedingungen. Im Extremfall eines unendlich harten Umgebungsmediums wird sie repulsiv, epitaktisch auf Saphirsubstrat gewachsene Niobfilme befinden sich zwischen den beiden Extrema der Kurve.

Epitaktische Niobschichten auf Saphirsubstrat befinden sich zwischen den beiden Extrema der freien, dreidimensionalen Expansion und der Einbettung in ein unendlich hartes Medium. Man erwartet deshalb eine Reduzierung der elastischen Wechselwirkung in dünnen, epitaktischen Niobfilmen.

1.2.4 Löslichkeit

Ausgangspunkt für die Bestimmung der Löslichkeit ist thermodynamisches Gleichgewicht, das die Äquivalenz der chemischen Potentiale aller Komponenten des Metall-Wasserstoff-Systems bedingt: $\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_{Me}^\alpha$. Dabei ist $\frac{1}{2}\mu_{H_2}$ das chemische Potential eines Atoms des Wasserstoffmoleküls und μ_{Me}^α jenes des Gittergases pro gelöstem Atom.

Es läßt sich leicht zeigen, daß eine Palladiumdeckschicht die Löslichkeit der Niob-schicht nicht beeinflußt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt $\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_{Pd}^\alpha$ und $\mu_{Pd}^\alpha = \mu_{Nb}^\alpha$ und deshalb

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_{Nb}^\alpha \quad (1.26)$$

Das chemische Potential von molekularem Wasserstoff kann man schreiben als

$$\mu_{H_2} = -U_{H_2} + k_B T \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.27)$$

U_{H_2} ist die Dissoziationsenergie von H_2 -Molekülen von 4.74/2 eV pro Atom [29], p der Druck des Gases. Der Referenzdruck p_0 ergibt sich aus der Zustandssumme des zweiatomigen idealen Gases in der statistischen Thermodynamik zu [30]

$$p_0 = \frac{(k_B T)^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{k_B T m_{H_2}}{2 \pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.28)$$

k_B und \hbar besitzen ihre übliche Bedeutung als Boltzmann Konstante und Plancksches Wirkungsquantum. θ ist die Summe der Trägheitsmomente des Wasserstoffmoleküls um seine beiden Hauptachsen. Setzt man die Masse zweier Wasserstoffatome $m_{H_2} = 2 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg und den Bindungsabstand im Molekül von 0.74 Å ein, berechnet man ein Trägheitsmoment von $9.13 \cdot 10^{-48}$ kgm².

Es ist zweckmäßig, den Druck p_0 durch einen Standarddruck p_{St} von 10^5 Pa entsprechend einer Temperatur $T = 7.55$ K zu ersetzen. Dazu definiert man ein chemisches Standardpotential μ_{St} [29]

$$\mu_{St} = -U_{H_2} + k_B T \ln \frac{p_{St}}{p_0} \quad (1.29)$$

Schließlich erhält man für das chemische Potential eines Wasserstoffmoleküls bezogen auf einen Referenzdruck $p_{St} = 10^5$ Pa

$$\mu_{H_2} = \mu_{St} + k_B T \ln \frac{p}{p_{St}} \quad (1.30)$$

Das chemische Potential μ_{Nb}^α des Gittergases mit n gelösten Wasserstoffatomen lautet

$$\mu_{Nb}^\alpha = \frac{\partial G_{Nb}^\alpha}{\partial n} \quad (1.31)$$

Im Fall geringer Wasserstoffkonzentration kann man die Gibbsche freie Enthalpie G^α des Gittergases schreiben als

$$G_{Nb}^\alpha = H_{Nb}^\alpha - T S_{Nb}^\alpha \quad (1.32)$$

H_{Nb}^α ist die Enthalpie des Gittergases, die Entropie S_{Nb}^α zerlegt man in zwei Anteile, die abzählbare Entropie $S_{Nb}^{\alpha k}$ und den nicht abzählbaren Anteil $S_{Nb}^{\alpha nk}$. $S_{Nb}^{\alpha k}$ kommt von der Zuordnung der Atome des freien Wasserstoffgases in die diskreten Zwischengitterplätze N_H

$$S_{Nb}^{\alpha k} = k_B \ln \frac{N_H!}{n! (N_H - n)!} \quad (1.33)$$

Einsetzen in Gleichung (1.31) führt über

$$\mu_{Nb}^\alpha = \frac{\partial}{\partial n} (H_{Nb}^\alpha - T S_{Nb}^{\alpha nk} - T S_{Nb}^{\alpha k}) \quad (1.34)$$

zu

$$\mu_{Nb}^\alpha = h_{Nb}^\alpha - T s_{Nb}^{\alpha nk} + k_B T \ln \frac{c_H}{r - c_H} \quad (1.35)$$

h_{Nb}^α und $s_{Nb}^{\alpha nk}$ sind die partielle Enthalpie und die partielle, nicht konfigurierbare Entropie, $r = N_H/N$ gibt die Anzahl der zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze N_H pro Metallatom N an und ist ein Maß für die maximale Konzentration. $c_H = n/N$ ist die Wasserstoffkonzentration in Atomprozent.

Durch Einsetzen von (1.30) und (1.35) in (1.26) erhält man

$$p = p_{St} \cdot \left(\frac{c_H}{r - c_H} \right)^2 \cdot \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (\mu_{St} - 2 h_{Nb}^\alpha + 2 T s_{Nb}^{\alpha nk}) \right] \quad (1.36)$$

Der Ausdruck

$$\Delta\mu := \mu_{St} - 2 h_{Nb}^\alpha + 2 T s_{Nb}^{\alpha nk} \quad (1.37)$$

stellt die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung dar. Da $r \approx 1$ reduziert sich Gleichung (1.36) für kleine Konzentrationen c_H zu

$$p = p_{St} \cdot c_H^2 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right] \quad (1.38)$$

Gleichung (1.38) entspricht dem Sieverts'schen Gesetz $c_H \propto \sqrt{p}$. Zweckmäßigerweise schreibt man Sieverts Gesetz in der Form

$$p = p_{St} \cdot c_H^2 \cdot \exp \left[\frac{2 (\Delta h_S - T \Delta s_S)}{k_B T} \right] \quad (1.39)$$

mit der partiellen Lösungsenthalpie Δh_S und der partiellen Lösungsentropie Δs_S . Der Vergleich von (1.38) und (1.39) führt direkt zu

$$\Delta\mu = -2 (\Delta h_S - T \Delta s_S) \quad (1.40)$$

Bei höheren Konzentrationen stellt man eine Abweichung der Löslichkeit vom Verhalten idealer Lösung $c_H \propto \sqrt{p}$ fest. Wagner führte deshalb einen Term u_{elek} ein, der die Wechselwirkung der Wasserstoffelektronen mit den Metallatomen berücksichtigt [31]. Brodowsky ergänzte ihn durch einen protonischen Anteil [32], der, wie Alefeld zeigte [25], die elastische Wechselwirkung beschreibt. Beide Terme faßt man als die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u zusammen

$$u = u_{elek} + u_{elast} \quad (1.41)$$

Das chemische Potential des Gittergases μ_{Nb}^α aus Gleichung (1.35) modifiziert sich deshalb zu

$$\mu_{Nb}^\alpha = h_{Nb}^\alpha - T s_{Nb}^{\alpha nk} - u c_H + k_B T \ln \frac{c_H}{r - c_H} \quad (1.42)$$

Damit erhält man für die Löslichkeit, d. h. den Druck p , der zur Einstellung einer Konzentration c_H benötigt wird

$$p = p_{St} \cdot \left(\frac{c_H}{r - c_H} \right)^2 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right] \cdot \exp \left[-\frac{2 u c_H}{k_B T} \right] \quad (1.43)$$

Gleichung (1.43) enthält drei experimentell zu bestimmende Größen, die maximale Konzentration r , die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung $\Delta\mu$ und die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u . Während $\Delta\mu$ die Löslichkeit bei kleinen Konzentrationen bestimmt, führt die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung mit steigender Konzentration zu Abweichungen vom Verhalten idealer Lösung¹. Die beiden Wechselwirkungsterme $\Delta\mu$ und u setzen sich nach (1.40) und (1.41) aus je zwei Anteilen zusammen

$$\Delta\mu = -2(\Delta h_S - T \Delta s_S) \quad \text{und} \quad u = u_{elek} + u_{elast} \quad (1.44)$$

die im folgenden diskutiert werden.

Lösungsentropie

Die Lösungsentropie Δs_S besteht aus mehreren Anteilen [33]

$$\Delta s_S = s_{Vib} + s_{Gitter} + s_{Elek} - \frac{1}{2} s_{H_2} \quad (1.45)$$

Der Konfigurationsanteil wird in Form von (1.33) separat betrachtet. s_{Vib} ist der Entropiebeitrag der vibrierenden Wasserstoffatome im Metallgitter. Beschreibt man die Wasserstoffatome als dreidimensionale Oszillatoren im isotropen Gitter, kann man s_{Vib} ausdrücken durch [34]

$$s_{Vib} = k_B \sum_{\alpha=1}^3 \left[\frac{\hbar\omega_\alpha}{k_B T} \left(\exp \left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{k_B T} \right) - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_\alpha}{k_B T} \right) \right) \right] \quad (1.46)$$

¹ $u c_H$ kann als konzentrationsabhängige Änderung der Lösungsenthalpie bezeichnet werden.

wobei $\hbar\omega_\alpha$ die Schwingungsenergie der Wasserstoffatome ist.

Der Gitteranteil der Entropie s_{Gitter} ist der Beitrag der Verzerrungen und der damit veränderten Schwingungsfrequenzen der akustischen Moden des Wirtsgitters. Wagner [35] hat gezeigt, daß man s_{Gitter} ausdrücken kann durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und die isotherme Kompressibilität K des Metalls sowie dem partiellen Volumen v_H von Wasserstoff in Niob

$$s_{Gitter} = \frac{\alpha v_H}{K} \quad (1.47)$$

Der elektronische Anteil der Entropie des Gittergases s_{Elek} wird durch die Änderung der Elektronenkonfiguration aufgrund der Abgabe der Elektronen der gelösten Wasserstoffatome an das Leitungsband des Metalls verursacht. Über die molare elektronische Wärmekapazität des Metalls $c_{el} = \gamma T$, die linear von der Temperatur abhängt, erhält man [34]

$$s_{Elek} = \frac{\partial}{\partial c_H} \int_0^T \frac{c_{el}}{T} dT \quad (1.48)$$

Der letzte Term in (1.45) ist die Entropie s_{H_2} eines Moleküls des Wasserstoffgases.

In Tabelle 1.1 sind die Werte der einzelnen Entropiebeiträge in Einheiten von k_B nach [34] und [36] aufgelistet.

Entropiebeiträge			
s_{Vib}	s_{Gitter}	s_{Elek}	$\frac{1}{2} \cdot s_{H_2}$
$0.24 k_B$	$-0.88 k_B$	$-0.22 k_B$	$8.35 k_B$

Tabelle 1.1: wasserstoffbedingte Entropieanteile: Die durch die Lösung des Wasserstoffs verursachten partiellen Entropiebeiträge s_{Vib} , s_{Gitter} und s_{Elek} sind im Vergleich zur Entropie des molekularen Wasserstoffgases s_{H_2} klein. s_{H_2} bezieht sich auf einen Druck von $p = 1.01 \cdot 10^5$ Pa und eine Temperatur $T = 400$ K.

Es gibt einen gegenseitigen Mindestabstand von ungefähr 2.1 \AA , der von gelösten Wasserstoffatomen nicht unterschritten wird [37]. Dadurch ändert sich die abzählbare Entropie, da mit steigender Konzentration die Anzahl der möglichen Gitterplätze aufgrund der „Blockingeffekte“ benachbarter Wasserstoffatome sinkt. Boureau hat die Konfigurationsentropien für verschiedene Blockadereichweiten im kubisch raumzentrierten Gitter berechnet. Er erhält gute Übereinstimmung unter der Annahme einer bis zum übernächsten Tetraederplatz wirkenden Blockade. Für die Konfigurationsentropie gibt er an [38]

$$s_{Nb}^{\alpha k} = k_B \ln \frac{c_H(6 - c_H)}{(6 - 4 c_H)^2} \quad (1.49)$$

Lösungsenthalpie

Beim Lösen im Metallgitter gibt das Wasserstoffatom sein Elektron an das freie Elektronengas des Metalls ab. Die Energie, die mit der Abschirmung des Protons durch die Leitungsbandelektronen verbunden ist, wird als einer der Hauptfaktoren angesehen, die über die Löslichkeit entscheiden. Die Löslichkeit wird demnach durch die elektronischen Eigenschaften des Wirtsmetalls bestimmt. Allerdings läßt sich kein einfacher, allgemein gültiger Zusammenhang zwischen der Lösungsenthalpie Δh_S und der Zustandsdichte N_E konstruieren [39]. So kann man mit diesem einfachen Modell zwar die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsenthalpie in Palladium erklären [40]. Dort reduziert sich die Löslichkeit auf $c_H \approx 0.60$. Dann ist das 4d-Band des Palladiums gefüllt und weitere Wasserstoffelektronen führen zu einem raschen Auffüllen des 5s-Bandes aufgrund seiner wesentlich niedrigeren Zustandsdichte. Durch Zulegieren verschiedener Metalle kann man in Niob die Zustandsdichte gezielt verändern. Die beobachteten Lösungsenthalpien können mit der obigen Vorstellung nicht befriedigend erklärt werden [39]. Eine komplexere Modellvorstellung von Gelatt geht von vier, die Löslichkeit bestimmenden Faktoren der Bandstruktur aus [41]

- Die Position der bindenden Metall-Wasserstoff Zustände
- Die Absenkung des Metall d-Bandes durch das attraktive Potential der Protonen
- Das Auffüllen leerer Zustände an der Fermiekante
- Die repulsive Coulomb-Energie durch die erhöhte Ladungsdichte in der Umgebung der Protonen

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die Lösungs- und Bildungsenthalpien einer Reihe von Metall-Wasserstoff-Systemen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten berechnen.

Ein anderer Zugang zur Lösungsenthalpie eröffnet sich nach Nørskov durch die „effective-medium“ Theorie [42]. Die Idee ist, daß man die elektronische Realstruktur des Wirtsgitters durch ein einfacheres effektives Medium ersetzt. Die Einbettungsenergie δE , d. h. die Energiedifferenz zwischen der Gesamtenergie des Metall-Wasserstoff-Systems und den Einzelenergien der Konstituenten Wasserstoff und metallischer Wirt setzt sich aus mehreren Termen zusammen

$$\delta E = \Delta E_{eff}^{hom} + \Delta E^{hyb} + \Delta E^{rest} \quad (1.50)$$

ΔE_{eff}^{hom} ist die Wechselwirkung mit einem homogenen Elektronengas, ΔE^{hyb} beschreibt den Einfluß der Hybridisierung des metallischen d-Bandes und ΔE^{rest} steht für weitere, deutlich geringere Energien, wie die Wechselwirkung mit Rumpfelektronen. Die partielle Lösungsenthalpie Δh_S erhält man dann durch

Subtraktion der halben Dissoziationsenergie eines Wasserstoffmoleküls von der Einbettungsenergie. Auch hier stellt man eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Daten fest.

Alle oben aufgeführten Modelle erweisen sich als entweder zu ungenau oder sind mit großem Rechenaufwand verbunden.

Griessen entwickelte deshalb ein semiempirisches Modell, das die molare Lösungsenthalpie ΔH_S in einen einfachen Zusammenhang stellt mit charakteristischen Parametern der elektronischen Struktur des Wirtes und dem Abstand des Wasserstoffatoms zu seinen nächsten metallischen Nachbarn [43].

$$\Delta H_S = \alpha \cdot \Delta E \cdot \sqrt{W_d} \cdot \sum_j R_j^{-4} + \beta \quad (1.51)$$

$\Delta E = E_F - E_S$ stellt eine für die Bandstruktur des Metalls charakteristische Größe dar, die Differenz zwischen der Fermienergie E_F und der Mitte des niedrigsten Leitungsbandes E_S . Für Übergangsmetalle ist E_S jene Energie, bei welcher die integrierte Zustandsdichte des Wirtes gerade der Anzahl n_s der Leitungsbandelektronen mit s-Charakter pro Atom entspricht [44]. Für Niob gilt $n_s = 2$. W_d steht für die Breite des d-Bandes und ist ein Maß für den d-d-Bandüberlapp. Die Summe $\sum_j R_j^{-4}$ läuft für Tetraederplätze über die vier nächsten Nachbarn, bei Oktaederplätzen nimmt man zu den beiden nächsten noch die vier übernächsten Nachbarn zur Summe hinzu. Die beiden Konstanten α und β wurden empirisch bestimmt zu

$$\alpha = 18.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{\AA}^4}{\text{eV}^{-\frac{3}{2}}} \quad (1.52)$$

$$\beta = -90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1.53)$$

Die mit diesem Modell berechneten Enthalpien stimmen für die meisten Metalle gut mit den experimentellen Werten überein. Für Niob wurde aus Beladeisothermen eine molare Lösungsenthalpie von $\Delta H_{Nb}^\alpha = -35.78 \text{ kJ/mol H}$ bestimmt [10]. Der mit Gleichung (1.51) berechnete Wert lautet $\Delta H_{Nb}^{theo} = -33.36 \text{ kJ/mol H}$. Er weicht von der experimentellen Enthalpie um weniger als 8% ab und zeigt somit, daß dieses Modell für Niob akzeptable Werte liefert.

Für die Anwendung besonders vorteilhaft ist die geringe Zahl von nur drei Parametern, die sowohl die globalen Wechselwirkungen der Wasserstoffelektronen mit dem Wirtsmetall in Form von ΔE und W_d berücksichtigen als auch dem lokalen Charakter der Wasserstofflöslichkeit durch $\sum_j R_j^{-4}$ Rechnung tragen.

Elektronische Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung

Die an das Leitungsband des Wirtes abgegebenen Wasserstoffelektronen füllen es nicht nur auf, sondern führen zur Bildung von zusätzlichen Zuständen. Diese

wasserstoffinduzierten Zustände sind bindende und anti-bindende Zustände, die im Fall von Palladium durch die Hybridisierung der Metall 4d- und der Wasserstoff 1s-Zustände entstehen [45]. Diese Zustände besitzen s-Charakter, die bindenden liegen unterhalb des d-Bandes, die anti-bindenden oberhalb der Fermikante. Auch in Niob beobachtet man die bindenden und anti-bindenden Hybridisierungszustände [46]. Bei einer Wasserstoffkonzentration von $c_H = 0.50$ zeigt sich eine Verschiebung der Fermikante um 0.4 eV. Dadurch reduziert sich die Zustandsdichte an der Fermikante um 50 %. Beide Effekte sind konzentrationsabhängig, d. h. die Hybridisierungszustände prägen sich mit steigendem Wasserstoffgehalt zunehmend aus, die Fermikante verschiebt sich entsprechend. Eine weitere konzentrationsabhängige Modifikation des Leitungsbandes wird durch die Verzerrung des Gitters verursacht. So verringert sich durch die Dehnung der Überlapp der Niob Orbitale [46]. Fukai verweist auf weitere, kurzreichweitige Wechselwirkungen, die für die Blockade benachbarter Zwischengitterplätze verantwortlich zeichnen [29].

Elastische Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung

Die elastische Wechselwirkung u_{elast} wurde bereits in Kapitel (1.2.3) behandelt. Aus Gleichung (1.23) und (1.41) geht hervor, daß sie unabhängig von der Konzentration in die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u eingeht.

Abbildung 1.7 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Lösungsenthalpie Δh_S für eine Reihe von Metallen.

Zur Vervollständigung soll noch angemerkt werden, daß die in Gleichung (1.42) eingeführte Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u mit Hilfe der Molekularfeldnäherung direkt hergeleitet werden kann. Der Hamilton-Operator des Gittergases kann in Anlehnung an das Ising-Modell eines Ferromagneten geschrieben werden als

$$H = \sum_a U_a \tau_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \tau_a W_{ab} \tau_b \quad (1.54)$$

Die Summation läuft über alle möglichen Zwischengitterplätze, die Besetzungszahl τ_i gibt an, ob der entsprechende Platz i belegt, d. h. $\tau_i = 1$ oder unbesetzt ist entsprechend $\tau_i = 0$. U_a ist die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung am Gitterplatz a , W_{ab} die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung zweier Atome am Ort a und b . In der Molekularfeldnäherung ersetzt man $\tau_a W_{ab} \tau_b$ durch $\tau_a W_{ab} \tau$, wobei τ für die mittlere Besetzungszahl steht, für die analog zu (1.15) gilt: $\tau = n/N_H$. Dabei ist n die Zahl der Wasserstoffatome und N_H die Zahl der möglichen Plätze. Miceli hat gezeigt, daß man durch Berechnung der großkanonischen Zustandssumme für die freie Energie F schreiben kann [47]

$$\frac{F}{N_H} = \Delta\mu \frac{c_H}{r} + \frac{1}{2} W \left(\frac{c_H}{r} \right)^2 + k_B T \left(\frac{c_H}{r} \ln \frac{c_H}{r} + \left(1 - \frac{c_H}{r} \right) \ln \left(1 - \frac{c_H}{r} \right) \right) \quad (1.55)$$

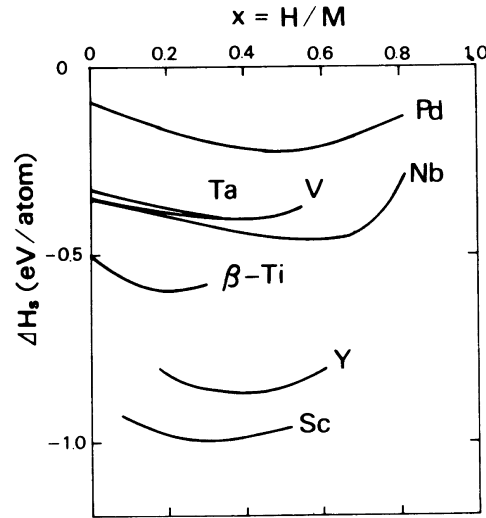


Abbildung 1.7: Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Lösungs- bzw. Bildungsenthalpie für verschiedene exotherme Metalle, nach [29]. Bei Niob sind die Änderungen mit steigendem Wasserstoffgehalt am ausgeprägtesten.

Dabei wurde U_a durch die mittlere Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung $\Delta\mu$ und $\sum_{a \neq b} W_{ab}$ durch W ersetzt. Für das chemische Potential folgt damit

$$\mu_{Nb}^{\alpha} = \frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial \frac{N_H c_H}{r}} F = \frac{\partial}{\partial \frac{c_H}{r}} \frac{F}{N_H} = \Delta\mu + u c_H + k_B T \ln \left(\frac{c_H}{r - c_H} \right) \quad (1.56)$$

Die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u wurde als $u = W/r$ definiert.

1.3 Zwischengitterplätze

Die im Metall gelösten Wasserstoffatome befinden sich nicht auf regulären Gitterplätzen, sondern besetzen sog. Zwischengitterplätze. Man unterscheidet hauptsächlich zwischen Tetraeder (T)- und Oktaederlücken (O), die Symmetrie der sie umgebenden Metallatome läßt sich direkt an der jeweiligen Bezeichnung ablesen. Im kubisch raumzentrierten Gitter (bcc) ist der Oktaederplatz von einem stark verzerrten Oktaeder umgeben, dessen beide nächste Nachbaratome einen halben Gitterparameter $a/2$ entfernt sind, während die vier übernächsten Nachbarn einen deutlich größeren Abstand von $a/\sqrt{2}$ einnehmen. Der T -Platz im bcc-Wirtsgitter ist von seinen vier nächsten Nachbarn gleich weit entfernt, die den Tetraeder aufspannenden Metallatome befinden sich jedoch in unterschiedlichen gegenseitigen Entfernungen von a bzw. $a/\sqrt{3}$. Abbildung 1.8 verdeutlicht

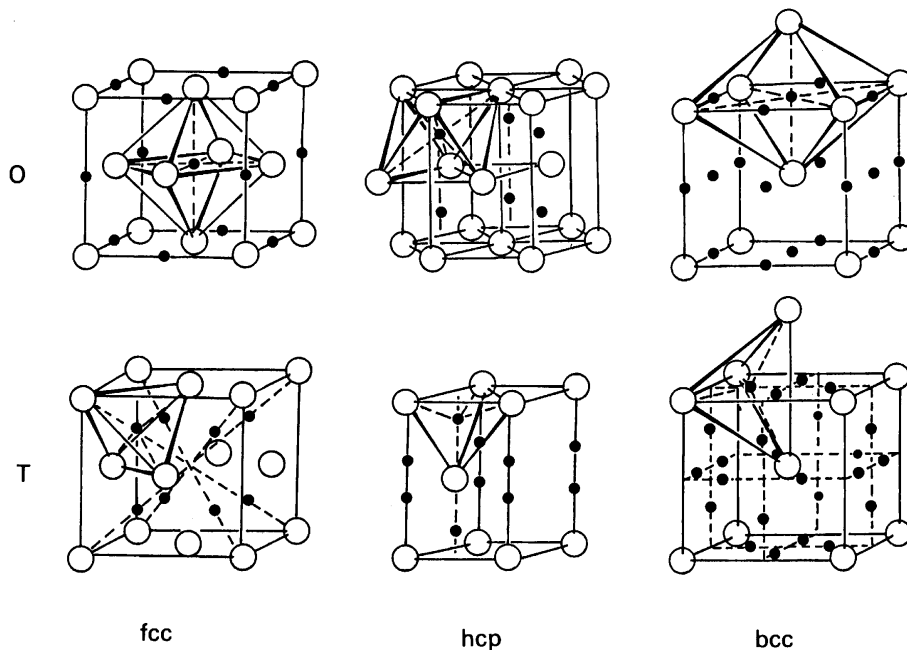


Abbildung 1.8: Oktaeder- und Tetraederplätze im fcc-, hcp- und bcc-Gitter. Im kubisch raumzentrierten Gitter ist der Oktaeder stark verzerrt, die beiden nächsten Nachbaratome an der Spitze legen eine Vorzugsrichtung fest. Der T -Platz liegt im Zentrum eines Tetraeders, die vier nächsten Nachbaratome des Wirtsgitters nehmen unterschiedliche gegenseitige Abstände ein.

die Geometrien im kubisch raumzentrierten Gitter. Sie zeigt zusätzlich zum bcc-Gitter die Tetraeder- und Oktaederlücken im kubisch flächenzentrierten (fcc) und im hexagonal dicht gepackten (hcp) Gitter. Man erkennt, daß im fcc-Gitter sowohl die Oktaeder- als auch die Tetraederplätze reguläre Symmetrien um die interstitiellen Plätze bilden.

Im bcc-Gitter stehen sechs Tetraeder- und drei Oktaederplätze pro Metallatom zur Verfügung. Die sich daraus ergebenden theoretischen Maximalkonzentrationen von 600 % bzw. 300 % werden aufgrund der in Abschnitt 1.2.4 erläuterten kurzreichweitigen, repulsiven Wechselwirkung [29] und der Blockadeffekte benachbarter Zwischengitterplätze nicht erreicht.

Die Lage der durch die beiden Atome an der Spitze des Oktaeders festgelegten vierfachen Symmetrieachse läßt sich bezüglich eines Koordinatensystems, das parallel zu den Kanten des Würfels der kubischen Einheitszelle gewählt wird, präzisieren. Man unterscheidet je nach Ausrichtung der Längsachse O_x -, O_y - und O_z -Plätze. In Analogie klassifiziert man die Tetraederplätze nach T_x , T_y und T_z . Der Konvention entsprechend bezeichnet man als einen T_z -Platz jene Tetraederlücke, die vom nächst gelegenen Oktaederplatz in Richtung \vec{z} verschoben ist. In Niob belegen die Wasserstoffatome Tetraederplätze, wie durch eine Reihe expe-

rimenteller Untersuchungen gezeigt wurde. Huangstreuung von Neutronen führt zu asymmetrischer Verteilung der diffus gestreuten Intensität um die Braggreflexe. Diese Asymmetrie läßt sich nur durch Tetraederplätze, nicht jedoch durch Oktaederplätze beschreiben [48]. Zwischenreflexstreuung von Röntgenstrahlen und Neutronen weisen ebenfalls auf T -Plätze hin [49]. Gitterführungsexperimente schneller Ionen, sog. „channeling“, belegen, daß sich interstitiell gelöster Wasserstoff in Niob auf Tetraederplätzen befindet [50].

Im bcc-Gitter ist die Punktsymmetrie um einen Tetraederplatz und damit das lokale Verzerrungsfeld tetragonal. Das langreichweitige Verzerrungsfeld in Niob-Wasserstoff besitzt jedoch kubische Symmetrie [51], auf die Gründe wird im Zusammenhang mit den Betrachtungen der Diffusion eingegangen. In der β Phase von Vanadium-Wasserstoff ist eine der drei kubischen Achsen, die sog. z -Achse, um ca. 10 % gedehnt, die Expansion in den anderen beiden orthogonalen Richtungen ist vergleichsweise gering. Dabei belegen die interstitiellen Atome O_z -Plätze [52], die tetragonale Symmetrie des Oktaederplatzes überträgt sich auf die langreichweitige Verzerrung des gesamten Metallgitters. Es besteht demnach ein direkter Zusammenhang zwischen der Auswahl der Zwischengitterplätze und dem langreichweitigen Verzerrungsfeld. Dieser Aspekt erlangt im Hinblick auf dünne, epitaktische Niobfilme Bedeutung, da die durch den interstitiellen Wasserstoff verursachte Gitterdehnung stark anisotrop ist, und wird in Kapitel 6 diskutiert. Die Frage nach der Belegung der Zwischengitterplätze läßt sich von theoretischer Seite betrachten. Sugimoto und Fukai haben durch quantenmechanische Berechnungen gezeigt, daß im Fall der β Phase des Vanadium-Wasserstoffs O_z -Plätze [53], [54] und für Niob-Wasserstoff-Systeme Tetraederplätze belegt werden [55], [56]. Dazu löst man die Schrödingergleichung eines Wasserstoffatoms im Wechselwirkungsfeld der umgebenden Metallatome und sucht jene interstitielle Position, die die Gesamtenergie des Systems einschließlich der Energie des Wasserstoffatoms und der induzierten Verzerrungen minimiert. Man schreibt die Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom und den Metallatomen als Summe von doppelten Born-Mayer-Potentialen, um die kurz- und langreichweitigen Anteile der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Die Energie des Wirtsgitters wird mit Hilfe der Greenfunktion des Gitters berechnet. Selbstkonsistentes Lösen dieses Ansatzes liefert die statischen Zwischengitterplätze der Wasserstoffatome. Puska und Nieminen haben das empirische Born-Mayer-Doppelpotential durch eine „effective-medium“ Wechselwirkung ersetzt, um der Hybridisierung der Wasserstoff 1s- und Niob 4d-Zustände Rechnung zu tragen [57]. Als energetisch günstigste Konfiguration ergeben sich wieder die Tetraederplätze.

Die Wasserstoffatome befinden sich nicht statisch auf festen Zwischengitterplätzen, sondern bewegen sich im Wirtsgitter. Mit Hilfe von molekulardynamischen Rechnungen kann man die diffusive Eigenbewegung simulieren. Roux et al. beschreiben das Niobkristallpotential durch eine Vielteilchenwechselwirkung, wie sie von Finnis und Sinclair vorgeschlagen wurde [58], [59]. Für die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung verwenden sie ein einfaches Born-Mayer-Potential.

Die Simulationen zeigen wie die statischen Rechnungen, daß sich die Wasserstoffatome in Niob auf Tetraederplätzen befinden.

Die Elektronentheorie von Kristallen ermöglicht die Beschreibung von mikro- und makroskopischen Festkörpereigenschaften aufgrund der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomkernen. Mit Hilfe der „ab-initio-Pseudopotentialmethode“ haben Ho et al. [60] und Elsässer et al. [61], [62] Bandstrukturrechnungen an Niob-Wasserstoff-Systemen durchgeführt. Die Kohäsionsenergie, d. h. der Energieunterschied zwischen dem Niob-Wasserstoff-System und den Einzelenergien der beiden Komponenten Metall und atomarer Wasserstoff, zeigt, daß sich der Wasserstoff auf Tetraederplätzen befindet. Die sich aus der Kohäsionsenergie ergebende partielle Lösungsenthalpie von $\Delta h_S = -0.38 \text{ eV}$ [61] stimmt mit dem experimentellen Wert von $\Delta h_S = -0.37 \text{ eV}$ [10] sehr gut überein.

Zusammenfassend ist demnach experimentell wie rechnerisch belegt, daß sich Wasserstoff in Niobvolumenkristallen in den Tetraederlücken befindet.

1.4 Diffusion

Der im Metall gelöste Wasserstoff besetzt die Zwischengitterplätze nicht statisch, sondern bewegt sich mit Hilfe von Platzwechselsprüngen durch das Wirtsgitter. Die Sprungfrequenz beträgt für Niob $10^{11} - 10^{12} \text{ Hz}$, der resultierende Diffusionskoeffizient D ist bei Raumtemperatur mit $D = 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ entsprechend hoch und übertrifft jenen von schwereren Fremdatomen wie Sauerstoff und Stickstoff um mehrere Größenordnungen. Die Zeitintervalle bis zur Einstellung thermodynamischen Gleichgewichts bei Beladung aus der Gasphase stellen einen für experimentelle Untersuchungen wichtigen Aspekt dar. So benötigt ein Wasserstoffatom zur Durchdringung eines $d = 1000 \text{ \AA}$ dicken Niobfilms etwa $t = D / \langle d^2 \rangle \approx 10^{-5} \text{ s}$. Abbildung 1.9 zeigt einen Vergleich der Diffusionskoeffizienten verschiedener Fremdatome in Niob.

Der Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig und läßt sich schreiben als

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1.57)$$

Für Temperaturen $T > 273 \text{ K}$ ist $D_0 = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und die thermische Aktivierungsenergie $E_A = 0.106 \text{ eV}$ [63]. Man unterscheidet zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten D^* und dem „tracer-Diffusionskoeffizienten“ D aus Gleichung (1.57). Der chemische Diffusionskoeffizient D^* beschreibt den Fluß der Atome aufgrund eines Konzentrationsgradienten, der tracer-Diffusionskoeffizient D die Zufallsbewegung individueller Lösungsatome in Abwesenheit eines Konzentrationsgefälles. Mit anderen Worten mißt man mit D^* die kollektive Bewegung ununterscheidbarer Teilchen im Nichtgleichgewicht und mit D die Bewegung eines individuellen Lösungsatoms im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie hängen

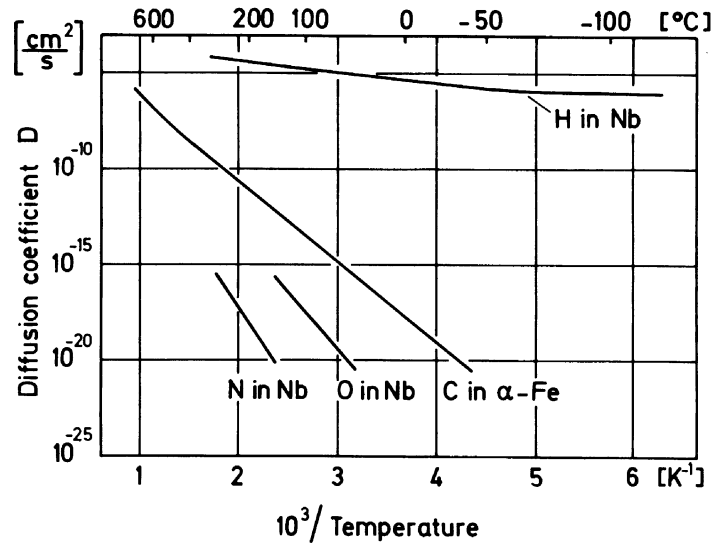


Abbildung 1.9: Temperaturverlauf der Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Niob, nach [63]: Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Niob liegt bei Raumtemperatur um etwa 15 Größenordnungen über jenem von Sauerstoff, bei tieferen Temperaturen vergrößert sich die Differenz, der Wasserstoff bleibt hoch beweglich.

über Gleichung (1.58) voneinander ab

$$\frac{D^*}{D} = \frac{1}{H_R} \frac{c_H}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial c_H} \quad (1.58)$$

Der Faktor H_R berücksichtigt Korrelationen zwischen aufeinander folgenden Sprüngen, bei geringen Konzentrationen c_H ist er gleich eins. μ steht wie üblich für das chemische Potential, $(c_H/k_B T) \cdot \partial \mu / \partial c_H$ tendiert für kleines c_H ebenfalls gegen eins, d. h. $D^* = D$ für $c_H \rightarrow 0$.

Die Diffusion kann mit einer Vielzahl experimenteller Methoden untersucht werden. Der chemische Diffusionskoeffizient D^* in Niob wurde u. a. mit Hilfe elastischer Diffusionsnachwirkung, dem sog. Gorsky Effekt [64], bestimmt [65]. Einen Zugang zur tracer-Diffusion D erhält man über quasielastische Neutronenstreuung [66],[67], Kernspinresonanzmessungen [68] und Mößbauerspektroskopie [69]. In Abhängigkeit vom Temperaturbereich wurden unterschiedliche Diffusionsmechanismen vorgeschlagen (Abbildung 1.10). Durch die Verschiebung der nächsten Nachbarn senkt das Wasserstoffatom das Potential seines Zwischengitterplatzes bezüglich der benachbarten Plätze ab (sog. „self-trapping“). Das Potential des benachbarten, unbesetzten Platzes kann durch thermische Fluktuationen an die Tiefe des self-trapping Zustandes angeglichen werden. Dann breiten sich gemeinsame Energiezustände über beide Potentialmulden aus, das Wasserstoffatom

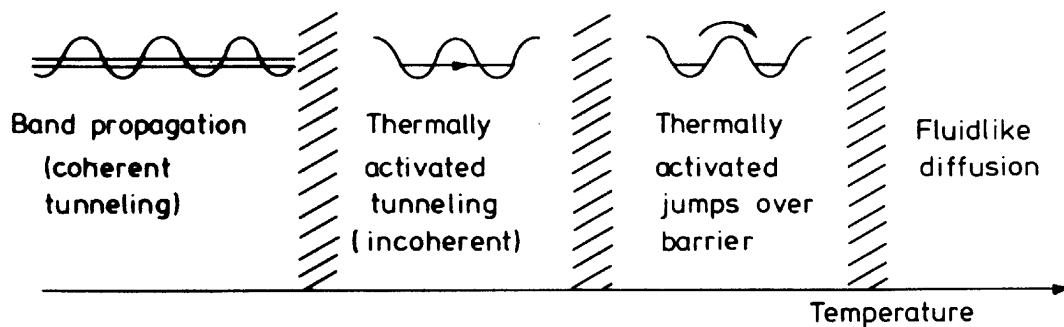


Abbildung 1.10: mögliche Diffusionsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur: Für den gesamten Temperaturbereich mit Ausnahme sehr kleiner und sehr hoher Temperaturen existieren zwei unterschiedliche Modelle: thermisch aktiviertes Tunneln durch und thermisch aktivierte Sprünge über die Potentialbarriere.

kann mit der durch das Tunnelmatrixelement gegebenen Wahrscheinlichkeit tunneln. Diesen Vorgang bezeichnet man als thermisch aktiviertes Tunneln. Im Fall der klassischen Sprünge wird die Aktivierungsenergie zur Überwindung der self-trapping Potentialbarriere verwendet. Für sehr kleine Temperaturen erwartet man den Vorgang des „kohärenten Tunnelns“, das Wasserstoffatom ist dann über mehrere Plätze delokalisiert. Bei sehr hoher Temperatur geht man von einer Diffusion wie in Flüssigkeiten aus, die Potentialtöpfe stellen für die Bewegungen keine Hindernisse mehr dar. Nach Fukai ist quantenmechanisches Tunneln der in weiten Temperaturbereichen stattfindende Mechanismus [29].

Wasserstoff kann in der Nähe von Kristalldefekten und in Korngrenzen „getrappt“ werden, d. h. er wird an das von den Defekten verursachte Verzerrungsfeld mehr oder weniger stark gebunden [70]. Molekulardynamische Rechnungen zeigen, daß der Diffusionskoeffizient in der Umgebung von Defekten entsprechend niedriger ist [58]. Die Abwesenheit eines langreichweitigen, tetragonalen Verzerrungsfeldes wird nach Dosch et al. durch einen zusätzlichen lokalen Sprungmechanismus erklärt [71], der wesentlich schneller abläuft als die reguläre Diffusion. Das Wasserstoffatom führt dabei korrelierte Wechselsprünge zu benachbarten Plätzen aus, die Atome des Niobgitters können der Wasserstoffbewegung nicht adiabatisch folgen und verbleiben im relaxierten Zustand. Da benachbarte Tetraederplätze unterschiedliche Orientierungen ihrer individuellen Verzerrungsfelder besitzen, führt ihre Überlagerung zu dem beobachteten langreichweitigen, kubischen Verzerrungsfeld [51]. Gestützt wird diese Vorstellung durch molekulardynamische Simulationen, die auf eine zusätzliche schnelle Diffusionskomponente hinweisen [72].

1.5 Versetzungen und Gleiten

Die durch gelösten Wasserstoff verursachten Spannungen im Wirtsgitter können durch Bildung von Versetzungen abgebaut werden, das Gitter wird inkohärent. Eine Versetzung ist ein linienförmiger Defekt im Kristall, der durch einen Richtungsvektor \vec{l} und den sog. Burgersvektor \vec{b} charakterisiert wird. Eine Versetzung läßt sich in Schrauben- und Stufenanteile zerlegen. Durch Bewegung der Versetzungen können Teile des Kristalls gegeneinander verschoben werden, man spricht von Versetzungsgleiten. Diese Prozesse zusammen mit Spannungsrelaxationsmechanismen in dünnen Filmen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

1.5.1 Versetzungen

Eine Versetzung beschreibt man mit Hilfe ihres Burgersvektors \vec{b} . Der Burgersvektor ist der Differenzvektor zwischen einem beliebigen Umlauf um die Versetzung und dem entsprechenden Umlauf im versetzungsfreien Gitter. Er stellt somit die Summe der durch die Versetzung verursachten Verschiebungen $d\vec{u}$ dar

$$\oint d\vec{u} = \oint \sum_j \frac{\partial \vec{u}}{\partial x_j} dx_j = \vec{b} \quad (1.59)$$

Abbildung 1.11 zeigt die anschauliche Definition des Burgersvektors. Man zählt beim Umlaufen der Versetzung vom Punkt S zum Punkt F die diskreten Gitterschritte in die jeweiligen Richtungen ab und führt dieselbe Schrittfolge im versetzungsfreien Gitter durch. Die Differenz \vec{b} ist per Definition der Burgersvektor.

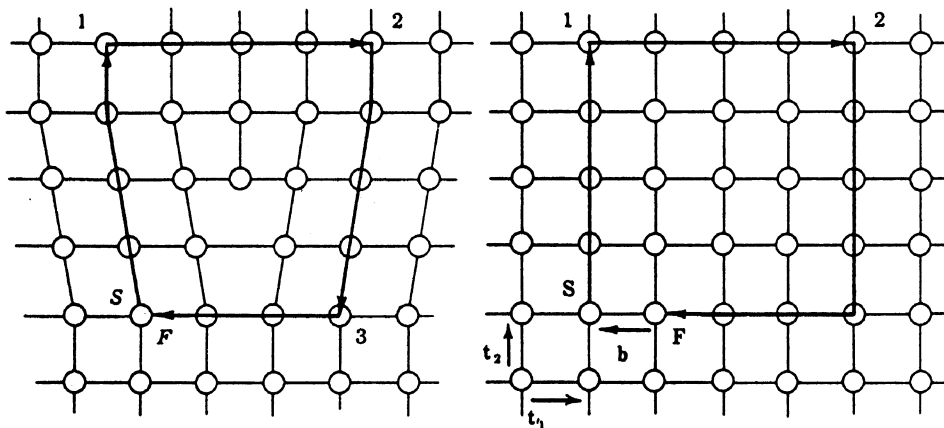


Abbildung 1.11: Veranschaulichung der Definition des Burgersvektors, nach [73]: Man startet am Punkt S und umläuft die Versetzung in diskreten Gitterschritten (linkes Bild). Dieselbe Schrittfolgenfolge im defektfreien Gitter resultiert im Differenzvektor \vec{b} (rechtes Bild).

Man unterscheidet zwischen Stufen- und Schraubenversetzungen. Im allgemeinen besteht eine Versetzung aus Anteilen beider Grundtypen. Eine Stufenversetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Richtungsvektor \vec{l} , der entlang der Versetzungslinie zeigt, und der Burgersvektor \vec{b} senkrecht zueinander stehen. Ihre Struktur läßt sich so erklären, daß eine zusätzliche Halbebene von Atomen ins Gitter eingezwängt wird, deren Ende die Versetzungslinie, den sog. Kern der Versetzung bildet. Dabei werden die Atomlagen in der Nähe des Kerns stark komprimiert bzw. großen Spannungen ausgesetzt. Eine Schraubenversetzung zeichnet sich durch einen parallel zum Richtungsvektor verlaufenden Burgersvektor aus. Sie bezeichnet die Grenze zwischen einem abgeglittenen und einem nicht abgeglittenen Teil des Kristalls, wobei aufeinanderfolgende Netzebenen helixartig ineinander übergehen. Abbildung 1.12 zeigt im linken Bild eine Stufen-, im rechten eine Schraubenversetzung.

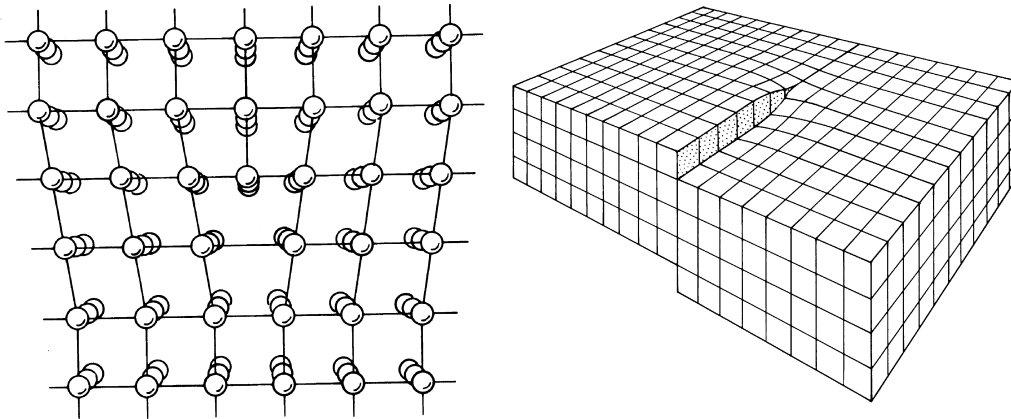


Abbildung 1.12: Veranschaulichung von Stufen- und Schraubenversetzung: Links das Bild einer Stufenversetzung in Blickrichtung entlang der Versetzungslinie. Die zusätzliche Halbebene wirkt in der oberen Kristallhälfte komprimierend, in der unteren expandierend. Im rechten Bild ist eine Schraubenversetzung dargestellt. Die Versetzungslinie verläuft entlang der Nahtstelle zwischen dem abgescherten und dem nicht abgescherten Teil des Kristalls.

Im Kern der Versetzung sind die Verschiebungen der Atome so groß, daß die lineare Kontinuumstheorie ihre Gültigkeit verliert. Außerhalb des Kerns in der Größenordnung eines Gitterabstandes werden die Verschiebungen klein und die lineare Elastizitätstheorie darf angewandt werden. Damit kann man die zur Erzeugung einer Versetzung der Länge l benötigte Energie angeben. Für eine Stufenversetzung erhält man [74]

$$E_{Stufe} = \frac{Gb^2l}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (1.60)$$

und analog für eine Schraubenversetzung

$$E_{Schraube} = \frac{Gb^2l}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (1.61)$$

G ist der Schubmodul, b der Betrag des Burgersvektors, ν die Poissonzahl und r_0 der innere Radius, der den Kern der Versetzung begrenzt. R gibt die Ausdehnung der Verzerrungen an und steht somit für die Reichweite der Versetzung. Typische Werte für die Energien liegen bei 2.5 eV pro Gitterabstand [73].

Wasserstoff kann an Versetzungen getrappt werden, d. h. das Spannungsfeld um den Kern der Versetzung erhöht lokal die Löslichkeit. Kleinwinkelkorngrenzen bestehen aus Reihen von Versetzungen. Sie trennen gegeneinander fehlorientierte Kristallite, die Gebiete geringer elastischer Verzerrung darstellen. An den Korngrenzen kann ebenfalls Wasserstoff getrappt werden. So beobachtet man an kalt gewalztem Palladium eine Erhöhung der Löslichkeit um 23 % gegenüber ausgeheiltem Material [75]. Die Versetzungsdichte kann dabei bis 10^{12} cm^{-2} betragen. Molekulardynamische Rechnungen zeigen, daß der Diffusionskoeffizient in Korngrenzen und in der Nähe von Gitterdefekten verringert wird, da sich die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses aufgrund des trappings erhöht [58]. Versetzungen können sich bewegen, ein möglicher Prozeß ist das Klettern. Gitterleerstellen, die sich entlang einer Stufenversetzung ausscheiden, vernichten einen Teil der zusätzlich eingeschobenen Halbebene der Atome. Die Kletterbewegung verläuft dabei senkrecht zur sog. Gleitrichtung. Da sie an einen Materietransport durch Leerstellendiffusion gebunden ist, findet sie i. a. erst bei hohen Temperaturen statt [76]. Wandernde Versetzungen können das Gitter verlassen, indem sie bildlich gesprochen aus der Oberfläche des Kristalls schlüpfen [77]. Treffen zwei Versetzungen mit antiparallelem Burgersvektor aufeinander, können sie sich teilweise oder auch ganz annihilieren [78],[79].

1.5.2 Gleiten

Werden die auf einen Kristall wirkenden Spannungen zu groß, kommt es zu plastischer Deformation, die meist als Gleitung erfolgt. Dabei gleitet ein Teil des Kristalls als Einheit über einen angrenzenden Kristallbereich. Die Fläche, über die die Gleitung erfolgt, nennt man Gleitfläche, die Richtung der Bewegung bezeichnet man als Gleitrichtung. Die Verschiebung verläuft meist entlang kristallographischer Ebenen mit geringer atomarer Rauigkeit, im bcc-Gitter sind das die dichtest gepackten (110)-Ebenen. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß beim Gleiten die wenigsten Bindungen pro Flächeneinheit aufgebrochen werden müssen. Die bevorzugte Gleitrichtung im kubisch raumzentrierten Gitter ist die [111]-Richtung [80]. Um die Kristallstruktur nach einer Verschiebung zu erhalten, muß der Gleitvektor gleich einer Gittertranslation sein. Im bcc-Gitter ist der kleinst mögliche Gleitvektor deshalb $\vec{b} = (a/2) \cdot [111]$. Gleitung kann durch Bewegung von Versetzungen erfolgen, man spricht deshalb von Versetzungsgleiten.

Versetzungen beginnen zu gleiten, wenn die Schubspannung in der Gleitebene die sog. kritische Schubspannung σ_c überschreitet. Für den theoretischen Wert der kritischen Schubspannung in einem versetzungsarmen, perfekten Kristall gilt

$$\sigma_c^{theo} = \frac{Ga}{2\pi d} \quad (1.62)$$

G ist der Schubmodul, a der Atomabstand in der Gleitebene und d der Netzebenenabstand. Der für die Beweglichkeit von Versetzungen verantwortliche Mechanismus läßt sich recht anschaulich anhand von Abbildung 1.13 illustrieren.

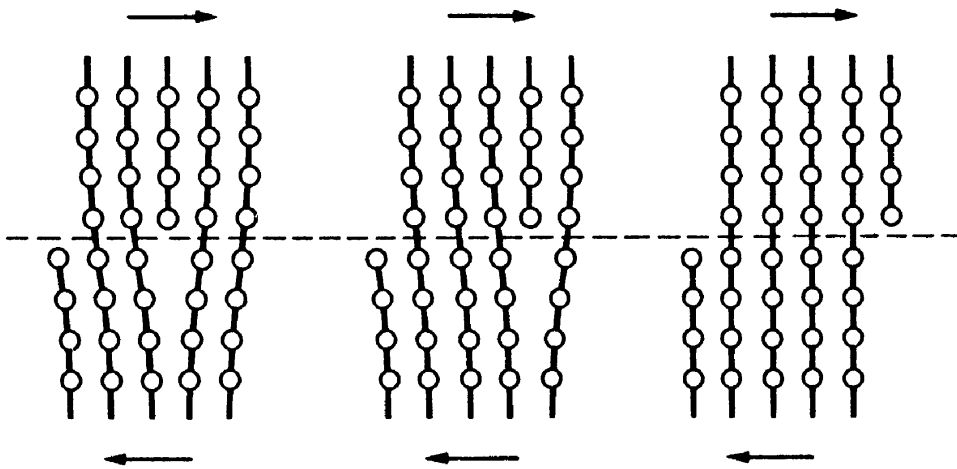


Abbildung 1.13: Bewegung einer Stufenversetzung unter dem Einfluß einer Schubspannung: Atome auf der Gleitebene erfahren von benachbarten Atomen der beiden Gitterhälften sowohl repulsive wie attraktive Kräfte, die sich zum Großteil gegenseitig aufheben. Die Versetzung kann deshalb unter vergleichsweise geringem Kraftaufwand wandern.

Kittel beschreibt die Bewegung einer Stufenversetzung als „analog zur Verschiebung einer Falte über einen Teppich, die sich entsprechend leichter bewegen läßt als der ganze Teppich“ [74]. Atome auf der Gleitebene erfahren von den benachbarten Atomen in den beiden Gitterhälften sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte, die sich in erster Näherung zu Null addieren. Die Schubspannung, die benötigt wird, um Abgleiten in einem perfekten Kristall zu erzeugen, ist deshalb um Größenordnungen geringer als der in Gleichung (1.62) angegebene theoretische Wert. So beträgt die kritische Spannung für reine Niobkristalle $\sigma_c \approx 2.5 \cdot 10^{-4} G$ [81]. In realen Kristallen hängt σ_c nicht nur von materialspezifischen Parametern wie den elastischen Konstanten, sondern stark von individuellen, probenabhängigen Eigenschaften wie der Versetzungsdichte, Fremdatomen usw. ab. Die kritische Schubspannung erhöht sich stark, wenn man die Beweglichkeit der Versetzungen reduziert. So entsteht bei hoher Versetzungsdichte ein

Geflecht von Versetzungen, das die Bewegung einer einzelnen Versetzung in Gleitrichtung aufgrund der Wechselwirkungen untereinander behindert. Zusätzlich wird die Beweglichkeit einer Versetzung stark eingeschränkt, wenn die Mobilität von getrappten Fremdatomen nicht ausreicht, um dem Spannungsfeld der wandernden Versetzung zu folgen. Für dieses als „pinnen“ bezeichnete Behindern der Versetzungsbewegung kann man die kritische Schubspannung abschätzen [82]:

$$\sigma_c \approx \frac{Gb}{2\pi R} \quad (1.63)$$

b ist der Betrag des Burgersvektors und R der mittlere gegenseitige Abstand der pin-Zentren.

Die kritische Schubspannung läßt sich aufteilen in eine temperaturabhängige und eine davon unabhängige Komponente: $\sigma_c = \sigma_c^T + \sigma_c^{WW}$. σ_c^{WW} enthält den Anteil der elastischen Wechselwirkung zwischen den Versetzungen und σ_c^T stellt die thermische Aktivierung der Versetzungsbewegung dar [81]. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_c kann die Temperaturabhängigkeit von σ_c vernachlässigt werden. Für Niob beträgt $T_c \approx 400$ K, durch interstitiell gelöste Atome wird T_c abgesenkt [80]. Alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurden bei Temperaturen größer 473 K und damit im sog. Hochtemperaturbereich durchgeführt. Er ist dadurch charakterisiert, daß die Beweglichkeit von Schrauben- und Stufenversetzungen in etwa gleich groß ist. Die kritische Schubspannung wird dabei hauptsächlich durch die Beweglichkeit von Schraubenversetzungen bestimmt und ist für $T > T_c$ temperaturunabhängig.

In Niob beobachtet man die Ausbildung von Gleitbändern. Sie stellen Gebiete hoher Abgleitung dar, während die dazwischen liegenden Bereiche vergleichsweise gering gegeneinander verschoben sind. An der Oberfläche von Niobkristallen kann man stark gewellte Gleitspuren beobachten, die als „Landschaften mit scharfen Gebirgskämmen, die durch tiefe Täler getrennt sind“ beschrieben werden [78].

1.5.3 Spannungsrelaxation an Grenzflächen

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten epitaktisch gewachsenen Niob-schichten auf Saphirsubstrat wird im folgenden auf mechanische Spannungen und deren Relaxation in dünnen Filmen eingegangen.

Die Grenzflächen eines dünnen Films treten über langreichweitige, elastische Verzerrungen in Wechselwirkung. Elektronische Wechselwirkungen spielen nur bei Filmen mit wenigen Monolagen Dicke eine Rolle [73]. An der Grenzfläche des epitaktischen Films zum Substrat kommt es oberhalb einer kritischen Spannung zur Bildung von Versetzungen. Man unterscheidet thermische Spannungen, die beim Abkühlen von der Wachstumstemperatur durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verursacht werden und Fehlanpassungsspannungen, die auf den verschiedenen Gitterparametern von Schicht und Substrat

beruhen. In einem einfachen Modell kann man die mit der Fehlanpassung ϵ verbundene elastische Energie pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Schichtdicke t angeben [83], [84]:

$$\gamma_{elast} = 2 \frac{1 + \nu}{1 - \nu} G \epsilon^2 t \quad (1.64)$$

Für die Fehlanpassung ϵ gilt

$$\epsilon = \frac{a_S - a_F}{a_F} \quad (1.65)$$

wobei a_F und a_S die Gitterparameter von Film und Substrat sind. Versetzungen mit Burgersvektor b und gegenseitigem Abstand d vermindern die elastischen Verzerrungen um $\delta = b/d$. Unter der Annahme eines quadratischen Netzes von Stufenversetzungen läßt sich die Grenzflächenenergie berechnen [73]:

$$\gamma_{GF} \approx \frac{Gb}{2\pi} \delta \ln \frac{1}{\delta} \quad (1.66)$$

Gleichsetzen von γ_{elast} und γ_{GF} liefert die kritische Schichtdicke t_c , oberhalb welcher Versetzungen die Fehlanpassungsspannungen abbauen:

$$t_c \approx \frac{b}{8\pi\epsilon} \ln \frac{1}{\epsilon} \quad (1.67)$$

Die mit Gleichung (1.67) berechneten Schichtdicken sind deutlich kleiner als experimentell gemessene. Das liegt zum einen an der Einfachheit des zugrundeliegenden Modells, zum anderen an probenspezifischen Eigenschaften, welche die Bildung von Versetzungen unterdrücken oder zumindest in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung erschweren.

Neben den oben beschriebenen intrinsischen Spannungen, die mit dem Wachstumsprozeß der Filme verbunden sind, kann auf dünne Schichten auch eine äußere Spannung wirken. Eine solche Spannung wird in epitaktisch gewachsenen Niob-schichten z. B. durch interstitiell gelösten Wasserstoff verursacht. Je nach Temperatur und Krafteinwirkung erfolgt der Spannungsabbau über unterschiedliche Relaxationsmechanismen. Abbildung 1.14 stellt die verschiedenen Regime der Spannung-Dehnungskurve schematisch dar.

Bei nicht zu großen Spannungen sind σ und ϵ über das Hooksche Gesetz linear miteinander verbunden, bei größeren Spannungen kommt es zu überproportionalen Dehnungen. Oberhalb der Fließspannung verformt sich der Kristall plastisch und kann den Kräften bei Überschreiten der Bruchspannung nicht widerstehen. Für die folgende Diskussion der Relaxationsmechanismen wird zwischen tiefen und hohen Temperaturen unterschieden. Tiefe Temperatur wird definiert als $T < 0.4 \cdot T_S$ wobei T_S die Schmelztemperatur der dünnen Schicht ist.

- $T < 0.4 \cdot T_S$ und $\sigma < \sigma_F$

Das Gitter wird durch die relativ kleinen Spannungen nur elastisch verzerrt, insbesondere ist der Vorgang der Deformation reversibel.

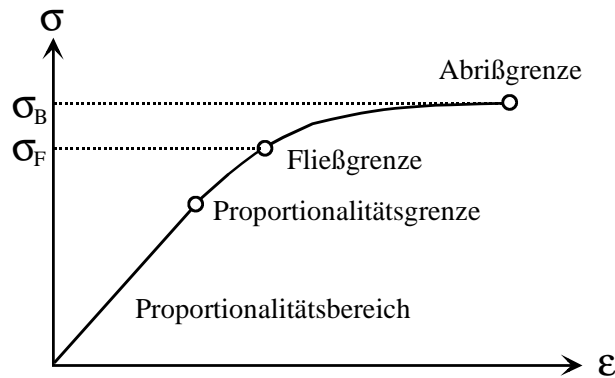


Abbildung 1.14: schematischer Verlauf der Spannung-Dehnungskurve im Festkörper: Bei kleinen Spannungen σ gilt das Hooksche Gesetz, das schließlich in den nicht linearen Bereich übergeht. Ab der Fließspannung σ_F beginnt das Material sich plastisch zu verformen, um schließlich bei Erreichen der Bruchspannung σ_B zu zerreißen.

- $T < 0.4 \cdot T_S$ und $\sigma > \sigma_F$
 Wenn die kritische Schubspannung des Films überschritten wird, kommt es hauptsächlich durch Versetzungsgleiten zu plastischer Verformung. Für die kritische Schubspannung kann man in Abhängigkeit von der Schichtdicke t schreiben [76]:

$$\sigma_c = \frac{2Gb}{t} \quad (1.68)$$

Dabei geht man von einem einkristallinen Film aus, der sich auf Substrat und unter einer Deckschicht befindet. In der Regel werden deutlich höhere Spannungen in Filmen aufgebaut. Neben den in Abschnitt 1.5.2 angeführten Möglichkeiten der Unterdrückung der Versetzungsbewegung reduzieren Stufen auf dem Substrat die Beweglichkeit von Versetzungen zusätzlich [85]. In metallischen Filmen kann die Versetzungsdichte bis zu 10^{12} cm^{-2} betragen.

- $T > 0.4 \cdot T_S$ und $\sigma \ll \sigma_F$
 Bei hoher Temperatur und sehr kleinen Spannungen stellt sich der Prozeß des Diffusionskriechens ein. Unter Zugspannung verringert sich die Bildungsenergie einer Leerstelle, die dadurch erhöhte Leerstellenkonzentration führt zu einem verstärkten Materialtransport. Da Kriechen u. a. vom Selbstdiffusionskoeffizienten des Schichtmaterials abhängt, ist der Spannungsabbau über Diffusionskriechen verhältnismäßig langsam.
- $T > 0.4 \cdot T_S$ und $\sigma \leq \sigma_F$
 Neben dem Quergleiten können sich Versetzungen auch senkrecht zu ihrer Gleitrichtung bewegen, sie klettern. Voraussetzung für das Klettern ist Materialtransport, d. h. Atome am Kern der Versetzung müssen durch

Leerstellen entfernt werden. Die benötigte Leerstellendiffusionsrate stellt sich meist erst bei hohen Temperaturen ein.

- $\sigma > \sigma_B$

Bei sehr hohen Spannungen wird die Bruchgrenze des Films überschritten. Der Bruch kann in der Schicht, d. h. von der freien Oberfläche zur Grenzfläche zum Substrat oder in der Grenzfläche verlaufen. Tritt der Bruch an der Grenzfläche der Schicht zum Substrat auf, löst sich der Film ab. Kommt es durch lokale Brüche zu Haftfehlern, führen Kompressionsspannungen zu einer Aufwölbung des Films. Die Zugfestigkeit σ_B , d. h. die Spannung, bei der der Bruch eintritt, ist keine materialspezifische Größe. Sie hängt neben den elastischen Konstanten von zufällig im jeweiligen Material vorhandenen Rissen usw. ab, von denen der Bruch ausgeht. In der Materialwissenschaft verwendet man deshalb den Spannungsintensitätsfaktor K_c , der einen von Fehlstellen unabhängigen Materialparameter darstellt. Für K_c gilt:

$$K_c = \left(\frac{2\gamma E}{1 - \nu^2} \right)^{1/2} \quad (1.69)$$

E ist der Elastizitätsmodul und γ die sog. spezifische Bruchflächenenergie. Eine Rißöffnung wird instabil, d. h. sie bricht, wenn die Bruchspannung σ_B überschritten wird.

$$\sigma_B = \frac{K_c}{\sqrt{\pi l_c}} \quad (1.70)$$

l_c bezeichnet man als die kritische Rißlänge. Der Bruchwiderstand K_c hängt nur von materialspezifischen Größen ab, während die Bruchfestigkeit σ_B durch die Rißlänge von den individuellen Probengegebenheiten bestimmt wird. Für Niob-Saphir Grenzflächen findet man $K_c \approx 2.9 - 3.6 \text{ MN/m}^{3/2}$ und $\gamma = 43.4 \text{ J/m}^2$ [86], [87].

In Tabelle 1.2 sind elastische Konstanten und Bruchspannung von Niob und Saphir zusammenfassend aufgelistet [88], [89].

elastische Konstanten und Bruchspannung					
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	E	σ_B
Al_2O_3	465 GPa	124 GPa	233 GPa	390 GPa	302 MPa
Nb	247 GPa	135 GPa	28.7 GPa	105 GPa	179 MPa

Tabelle 1.2: elastische Konstanten und Bruchspannung

Kapitel 2

Epitaktische Niobschichten

Dieses Kapitel ist den relevanten Aspekten der Probenpräparation sowie der Beschreibung und Charakterisierung epitaktischer Niobfilme auf Saphirsubstrat gewidmet. Die Herstellung dieser Schichtsysteme basiert auf einem gut verstandenen und wohl kontrollierbaren Wachstumsprozeß. So lassen sich metallische Filme produzieren, deren kristalline Qualitäten jene von Niobvolumenproben deutlich übertreffen. Deshalb finden Niobfilme oft Anwendung als sog. „buffer“-Schichten. Sie dienen beim Wachstum beliebiger metallischer Schichten auf dem keramischen Saphirsubstrat als eine Art Haftvermittler, indem sie eine spannungsrelaxierende Schicht zwischen dem Substrat und dem Metallfilm bilden. Dem aus den großen Einsatzmöglichkeiten resultierenden Interesse verdanken epitaktische Niobfilme einen für metallische Schichten hervorragenden Standard der Probenqualität.

2.1 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen aus drei Komponenten: Einer Deckschicht aus Palladium, der epitaktischen Niobschicht und dem Trägermaterial aus synthetischem Saphir. In Abbildung 2.1 ist der schematische Schichtaufbau gezeigt.

Die Proben wurden mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) an der Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV Prof. Dr. H. Zabel gewachsen.¹ Die Herstellung dieser Schichten ist ein etabliertes Verfahren und wird in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieben [90], [91], [92], [93], [94]. Als Trägermaterial verwendet man polierte Plättchen synthetischen Saphirs, deren Oberflächen vor dem Bedampfen mit Niob durch Ätzen, Spülen und Sputtern gereinigt und anschließend in der MBE-Anlage getempert werden. Die Substrate zeichnen sich durch eine geringe Fehlorientierung der physikalischen Oberfläche zu den kristallographischen Netzebenen aus. Der sog. Miscut beträgt bei den

¹An dieser Stelle soll Frau Dr. Katharina Theis-Bröhl für die Herstellung der Proben gebührend gedankt werden.

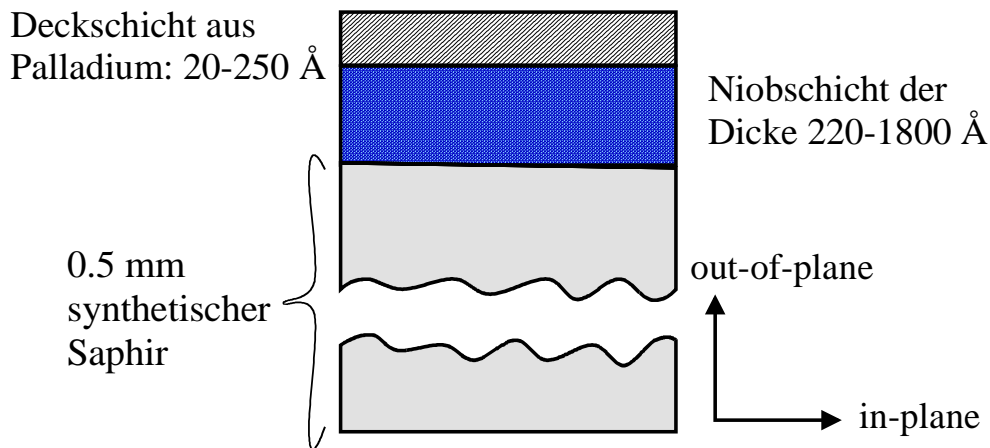


Abbildung 2.1: schematischer Aufbau der Proben: Eine (111)-orientierte Palladiumschicht bedeckt den (110)-Niobfilm. Die Oberflächennormale des Substrates verläuft parallel zur $[11\bar{2}0]$ -Richtung der Saphireinheitszelle. Die Dicke der Schichten beträgt zwischen $20 \text{ \AA} - 250 \text{ \AA}$ für Palladium und $220 \text{ \AA} - 1800 \text{ \AA}$ für Niob.

meisten verwendeten Substraten mit $(11\bar{2}0)$ -orientierter Oberfläche (sog. a-plane Orientierung) weniger als 0.2° . Die Wachstumstemperatur liegt bei 900° C . Aufgrund nur kleiner Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind die beim Abkühlen der Proben nach dem Wachsen auftretenden thermischen Spannungen sehr gering [89], [95]. Die Niobschichten wachsen auf den Substraten einkristallin mit (110)-Oberfläche auf. Die Palladiumdeckschicht, die eine Oxidation der Nioboberfläche nach dem Entfernen aus dem Vakuum der MBE-Anlage verhindert, ist aus zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Zum einen stellt sie im Gegensatz zu einer Oxidschicht eine wohl definierte und in der Schichtdicke kontrollierbare Oberfläche dar. Reproduzierbare Messungen an unterschiedlichen Proben sind dadurch besser durchzuführen. Andererseits dient das Palladium als Oberflächenkatalysator zur Dissoziation der Wasserstoffmoleküle und ermöglicht deshalb die Beladung der Schichten mit Wasserstoff bei deutlich geringeren Temperaturen als den bei reinem Niob üblichen 450° C und mehr [96]. Diese hohe Temperatur wäre trotz des exothermen Lösungsvorgangs notwendig, um eine die Nioboberfläche versiegelnde Oxidschicht zu knacken. Die Palladiumschichten wachsen auf den Niobfilmen in (111)-Orientierung auf.

Die Dicke der Schichten variiert zwischen $20 \text{ \AA} - 250 \text{ \AA}$ im Fall der Palladiumdeckschichten und $220 \text{ \AA} - 1800 \text{ \AA}$ bei den Niobfilmen. Die meisten Schichten wurden auf $30 \cdot 20 \text{ mm}^2$ großen Saphirsubstraten gewachsen und nach dem Entfernen aus der MBE-Anlage sorgfältig in drei Teile unterschiedlicher Abmessung zerteilt. So standen für Neutronenmessungen Proben mit $20 \cdot 20 \text{ mm}^2$ und für die Experimente mit Röntgenstrahlen mit $10 \cdot 10 \text{ mm}^2$ Fläche zur Verfügung, die unter identischen Bedingungen gewachsen wurden.

2.2 Probencharakterisierung

Zwischen Niob und Saphir besteht eine dreidimensionale epitaktische Relation, die sich durch folgende parallele kristallographische Richtungen beschreiben lässt [91], [92], [93]:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Al}_2\text{O}_3 & & \text{Nb} \\
 [0001] & \parallel & [1\bar{1}1] \\
 [11\bar{2}0] & \parallel & [110] \\
 [1\bar{1}00] & \parallel & [\bar{2}21]
 \end{array} \quad (2.1)$$

In Abbildung 2.2 sind die epitaktischen Relationen (2.1) verbildlicht.

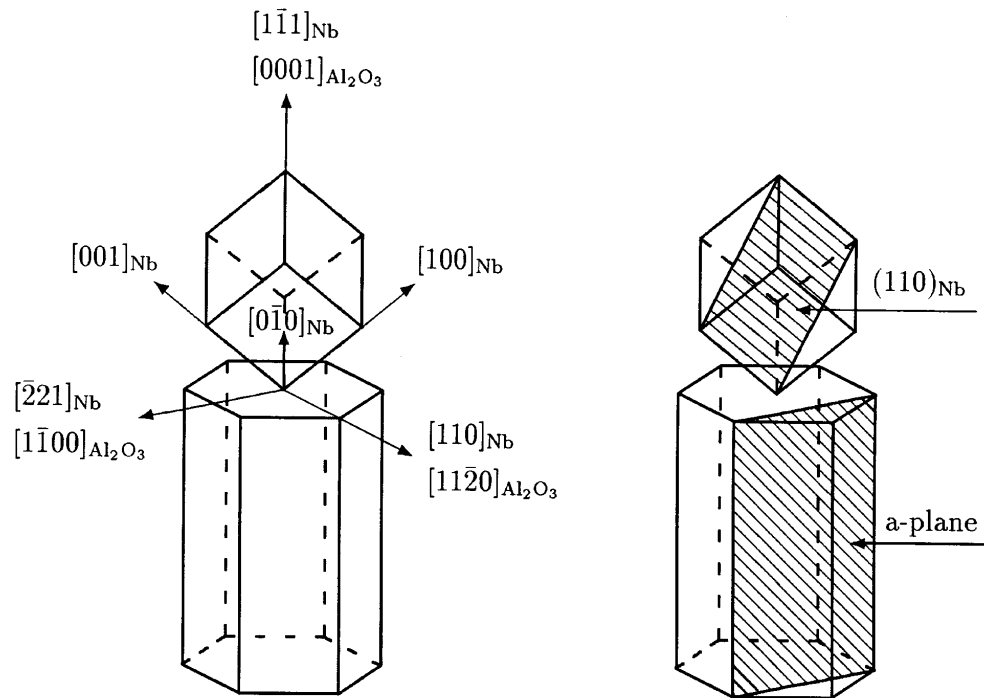


Abbildung 2.2: epitaktische Relationen zwischen aufgedampftem Niob und Saphirsubstrat: Die Niob $[110]$ -Richtung verläuft parallel zur $[11\bar{2}0]$ -Richtung des Saphirs, entsprechendes gilt für $[1\bar{1}1]_{\text{Nb}}$ und $[0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ bzw. $[\bar{2}21]_{\text{Nb}}$ und $[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Die Projektion der Niobeinheiten auf die $(11\bar{2}0)$ -Ebene des Saphirs ergibt unter Beachtung der kristallographischen Beziehungen (2.1) die in Abbildung 2.3 dargestellte kommensurable Struktur. Das kubisch raumzentrierte Niob lässt sich einer (1×4) -Saphirsuperzelle anpassen [97], die vier Eckpunkte

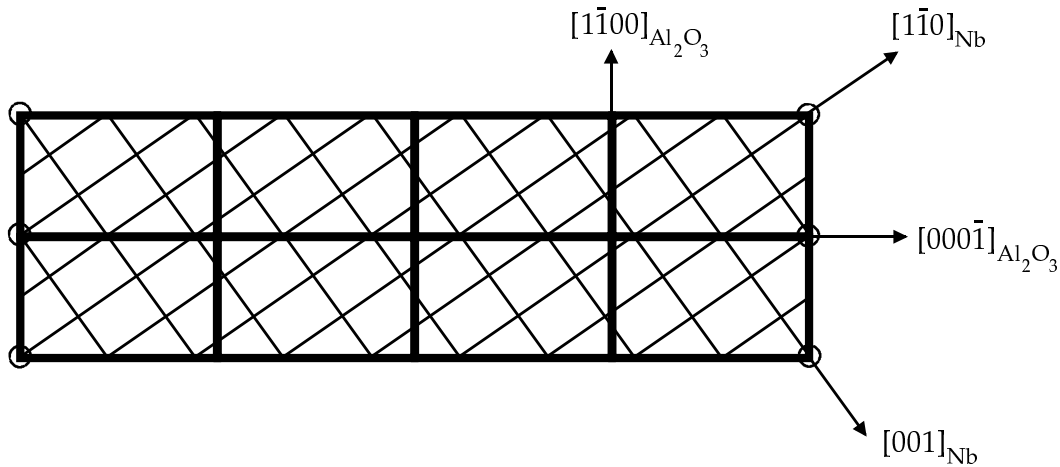


Abbildung 2.3: schematische Darstellung zweier kommensurabler Saphirsuperzellen (dicke Linien): die vier Eckpunkte einer Superzelle fallen jeweils mit Eckpunkten des Niobgitters zusammen, d. h. entlang beider Achsen der (1×4) -Superzelle findet man Gitteranpassungen des Niobs an die Saphirstruktur. Dabei wird das Niobgitter in beiden Richtungen unter Zugspannung gesetzt.

der Superzelle fallen jeweils mit Eckpunkten des Niobgitters zusammen. Die relative Fehlanpassung beträgt in der $[1\bar{1}00]$ -Richtung des Saphirs 2.04 %, in der $[0001]_{Al_2O_3}$ -Richtung beläuft sie sich auf 1.14 %. Solange die kritische Schichtdicke nicht überschritten wird, paßt sich das Niobgitter dem vom Substrat vorgegebenen Gitterparameter an. Es ist für den Film energetisch günstiger, pseudomorph verspannt aufzuwachsen, d. h. in einer zum Substrat kommensurablen Struktur. Die kritische Schichtdicke liegt für Metalle wie Niob und Tantal auf Saphir deutlich unter 100 \AA [97]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben mit Schichtdicken größer als 200 \AA werden die Wachstumsverspannungen deshalb durch Bildung von Versetzungen abgebaut. Die Filme relaxieren auf die Gitterparameterwerte der Volumenkristalle.

Vor der Beladung mit Wasserstoff wurden die Proben mit Hilfe von Röntgenbeugung und Röntgenkleinwinkelreflektivität charakterisiert. Die Methoden der Röntgen- und Neutronenstreuung werden ausführlich in Kapitel 4 erläutert. Der Netzebenenabstand der Niob- und Palladiumschichten stimmt gut mit den Literaturwerten der entsprechenden Metalle überein, so beträgt er in Wachstumsrichtung (sog. out-of-plane Richtung) für Niob $d_{[110]} = 3.30/\sqrt{2} \text{ \AA}$ und Palladium $d_{[111]} = 3.89/\sqrt{3} \text{ \AA}$. Die mit Beugung unter streifendem Einfall gemessenen lateralen Netzebenenabstände (sog. in-plane Richtungen) des Niobfilms $d_{[1\bar{1}0]}$, $d_{[1\bar{1}2]}$ und $d_{[002]}$ zeigen im Rahmen der instrumentellen Auflösung ebenfalls gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Die aus hochauflösender Röntgenbeugung ermittelten Niobschichtdicken sind mit den über Reflektivität bestimmten Werten identisch. Das bedeutet, daß das

Niobgitter über die gesamte Filmdicke kohärent gewachsen ist, es sich somit um einkristallines Material handelt. Die kristalline Qualität läßt sich zusätzlich an den Mosaizitäten ablesen, die in Wachstumsrichtung zwischen 0.02° und 0.07° liegen und für metallische Kristalle exzellente Werte darstellen. Ähnlich der Struktur von pyrolytischem Graphit ist die Verkippung in den lateralen Netzebenen größer und liegt typischerweise bei 0.2° bis 0.4° , bei dünnen Filmen sogar bis 1.6° . Die kristalline Güte der Palladiumdeckschicht hängt stark von ihrer Dicke ab. So findet man in der out-of-plane Richtung Mosaizitäten zwischen 0.1° und 0.7° .

Alle Grenzflächen des Schichtsystems sind wohl definiert und glatt. Die Rauigkeiten σ an den Übergängen Niob-Saphir und Niob-Palladium betragen lediglich wenige Ångström. Die Oberflächenrauigkeit der Palladiumdeckschicht ist mit $\sigma = 8 \text{ \AA} - 20 \text{ \AA}$ größer, ihre Werte variieren in Abhängigkeit von den einzelnen Proben stärker.

Mit Hilfe eines Michelson-Interferometers wurde die Krümmung der Probenoberflächen charakterisiert. Typische Krümmungsradien liegen im Bereich mehrerer Meter und hängen von der individuellen Politur der Saphirsubstrate ab.

In Tabelle 2.1 sind die neben den Schichtdicken wichtigen Parameter der Probencharakterisierung zusammen mit typischen Werten aufgelistet.

Parameter der Probencharakterisierung					
σ_{Pd}	σ_{Nb}	$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\Delta\omega_{\text{Pd}}^{\text{out}}$	$\Delta\omega_{\text{Nb}}^{\text{out}}$	$\Delta\omega_{\text{Nb}}^{\text{in}}$
$8 \text{ \AA} - 20 \text{ \AA}$	$2 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$	$2 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$	$0.1^\circ - 0.7^\circ$	$0.02^\circ - 0.07^\circ$	$0.2^\circ - 1.6^\circ$

Tabelle 2.1: typische Werte der Parameter der Probencharakterisierung: σ steht für die Grenzflächen- und Oberflächenrauigkeiten und $\Delta\omega^{\text{out}}$ für die Mosaizität in out-of-plane Richtung, $\Delta\omega^{\text{in}}$ entsprechend für jene der in-plane Netzebenen.

Kapitel 3

Meßapparaturen

Konstruktion und Bau der notwendigen Instrumente und Meßapparaturen schufen die technischen Voraussetzungen für die Durchführung der Experimente. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer lehrstuhlinterner Meßplatz an einem 18kW Röntgengenerator aufgebaut. Das dort installierte Vielzweckdiffraktometer LISA (Linke Seite 18kW Anlage) diente der Durchführung der Charakterisierungsmessungen der Proben sowie jenen Teilen der Beladungsmessungen, für welche keine Synchrotronstrahlung notwendig war. Von entscheidender Bedeutung für die Durchführbarkeit der Messungen waren Konstruktion und Bau mehrerer, an die jeweilige Problemstellung angepaßter Probenkammern. Sie ermöglichten Röntgen- und Neutronenstreuexperimente unter sog. „in-situ“ Bedingungen, d. h. die Proben befanden sich während den Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden Wasserstoffatmosphäre. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels gilt es aufgrund der Bedeutung der Synchrotronstrahlung für diese Arbeit ihre Vorzüge exemplarisch anhand der Rossendorfer Beamline ROBL an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle ESRF hervorzuheben.

3.1 Vielzweckdiffraktometer LISA

Das herausragende Merkmal des Vielzweckdiffraktometers LISA ist seine multiple Einsatzmöglichkeit. So kann es zu Bragg- und Kleinwinkelreflektivitätsmessungen sowohl im Zwei-Kristall- als auch im Drei-Kristall-Modus verwendet werden. Zusätzlich ist es für Beugungsexperimente unter streifendem Ein- und Ausfall konzipiert, wobei der Umbau für die unterschiedlichen Meßgeometrien nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Abbildung 3.1 zeigt den Strahlengang zusammen mit den Optikelementen am Instrument LISA.

Als Strahlungsquelle dient ein 18kW Röntgengenerator, für welchen Drehanoden sowohl aus Kupfer als auch aus Molybdän zur Verfügung stehen. Er kann wahlweise im sog. Strich- oder Punktfokus-Modus betrieben werden, für hochauflösende Experimente kann auf Feinfokusfilamente zurückgegriffen werden.

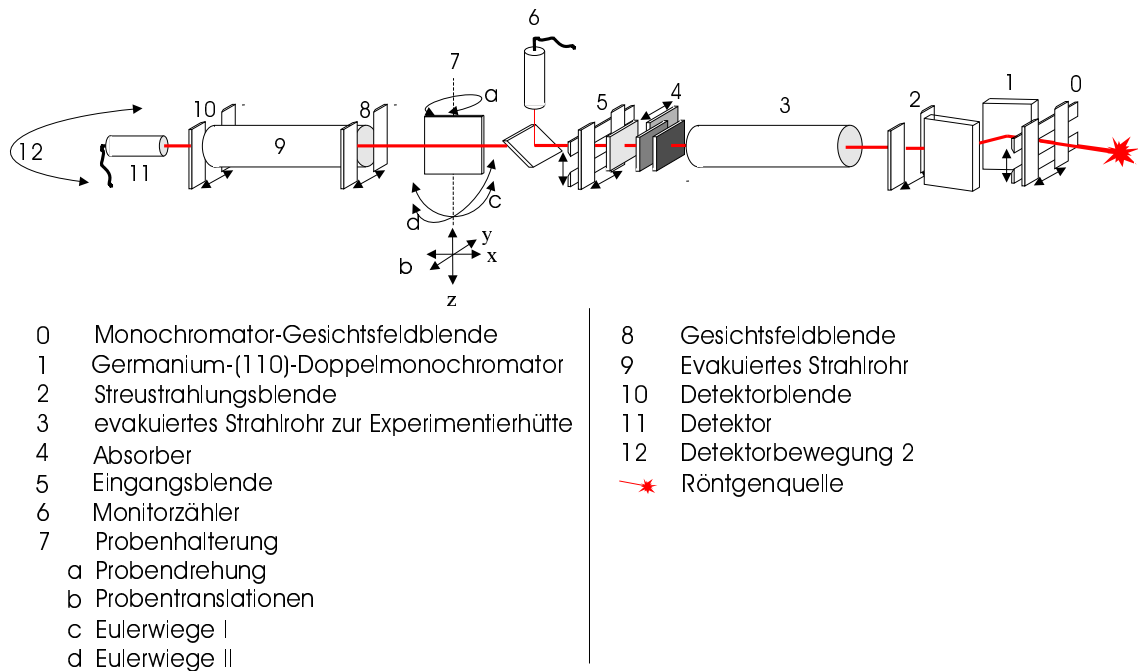


Abbildung 3.1: Strahlengang und Optikelemente am Instrument LISA. Bis zu fünf Blenden können in den Strahlengang integriert werden, für hochauflösende Beugung steht eine Analyseinheit zur Verfügung, die an der Position des detektorseitigen Strahlrohrs montiert werden kann.

Als Monochromator dient ein Germanium-(110)-Doppelkristall, der eine relative Wellenlängenunschärfe $\Delta\lambda/\lambda$ von etwa 10^{-4} gewährleistet. Er bildet die horizontale Breite der Strahlungsquelle, welche durch den Elektronenbrennfleck auf der Drehanode definiert wird, auf die Primärstrahlbreite am Probenort ab. Typische Werte für die Halbwertsbreite betragen bei Standardstrichfokusfilamenten 0.2 mm. Direkt vor und nach dem Monochromator befinden sich Blendensysteme, die zum einen Streustrahlung minimieren, zum anderen die thermische Last auf den Kristall reduzieren sollen. So stellt sich erst nach einigen Minuten Strahlzeit eine stabile Photonenzahl im Primärstrahl ein. Die aus Monochromator und Blenden bestehende Optikeinheit befindet sich in einem mit Blei verkleideten Gehäuse, aus welchem der Primärstrahl über ein evakuiertes Strahlrohr in die Experimentierhütte geleitet wird.

Die Experimentierhütte ist großzügig bemast, die zur Verfügung stehende Fläche beträgt $2.5 \cdot 2 \text{ m}^2$. Sie wird durch Aluminiumplatten mit 4 mm dickem Bleikern abgeschirmt. Eine 1 m^2 große Bleiglasscheibe mit Bleiäquivalentdicke 3 mm ermöglicht die Beobachtung der Bewegungen des Diffraktometers vom Arbeits- und Steuerungsplatz.¹ Für Probenkammern, welche die maximal zulässige Trag-

¹Herrn Christoph Singer sei an dieser Stelle für Konstruktion und Bau der Experimentierhütte gedankt.

last des Diffraktometers von 150 kg überschreiten, ist die Möglichkeit einer Zugentlastung vorgesehen. Ein Laserjustiersystem ermöglicht für horizontal gehaltene Proben die Ausrichtung der Oberflächennormalen achsenparallel zum Diffraktometer.

Kernstück des Instrumentes bildet das in Abbildung 3.2 schematisch dargestellte Zweikreisdiffraktometer der Fa. Huber. Im Drehzentrum des Diffraktometers

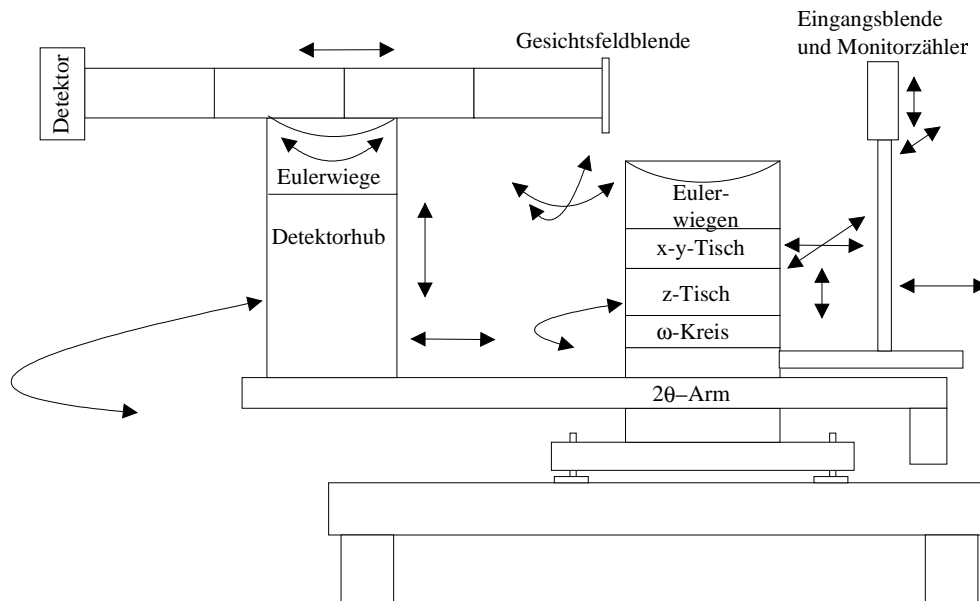


Abbildung 3.2: schematische Darstellung des Diffraktometers am Instrument LISA: Die Basis des Instrumentes bildet ein Zweikreisdiffraktometer, das azimutale Drehungen von Probe (ω -Kreis) und Detektorarm (2θ -Kreis) gewährt. Zusätzlich können deklinatorische Verkippungen bis $\pm 20^\circ$ aus der horizontalen Ebene mit Hilfe der beiden Eulerwiegen eingestellt werden. Insgesamt zehn Translationsmöglichkeiten am Probenort sowie von Optik- und Detektorelementen ermöglichen optimale Anpassung des Instrumentes an die jeweilige Streugeometrie und Probenkammer.

befindet sich unter einer x-y-Verschiebeeinheit ein Hubtisch, der es ermöglicht, Lasten bis 150 kg um ± 20 mm in z-Richtung zu verschieben. Auf den Translations-einheiten sind zwei gekreuzte Eulerwiegen montiert, die es gestatten, Verkippungswinkel von $\pm 20^\circ$ bezüglich der horizontalen Ebene einzustellen. Das Drehzentrum der Eulerwiegen und damit das „Fadenkreuz“ für den Primärstrahl liegt 170 mm oberhalb der Montageplatte. Sowohl der ω -Kreis als auch der 2θ -Arm des Diffraktometers können mit einer Genauigkeit von 4000 Schritten pro Grad reproduzierbar verfahren werden.

Der Abstand einer strahldefinierenden Kreuzblende zum Probenort kann variabel gewählt werden, um die Adaption großer Probenkammern auf dem Diffraktometer zu ermöglichen. Die Blendenöffnungen werden über einen Schrittmotor mit

einer Genauigkeit von ca. $20\ \mu\text{m}$ eingestellt. Der Monitorzähler, bestehend aus pyrolytischem Graphit als Streuer und einem NaJ-Szintillationszähler befindet sich hinter der Blende und kann zusammen mit dieser horizontal zum Strahl verschoben werden. Eine pneumatisch gesteuerte Absorbereinheit kann an drei Positionen in den Strahlengang integriert werden: vor dem Monitorzähler, zwischen Monitorzähler und Probe oder vor dem Detektor.

Der 2θ -Arm bietet wahlweise die Möglichkeit der Installation einer Analysatoreinheit für den Drei-Kristall-Betrieb oder eines modular bis zu einem Meter verlängerbaren Strahlrohrs. Als Analysator wird ein Germanium-(110)-Kristall verwendet. Direkt hinter der Probe befindet sich auf dem detektorseitigen Strahlrohr eine Blende. Sie reduziert den Streustrahlungsanteil bzw. dient bei Beugung unter streifendem Einfall als Gesichtsfeldblende. Als Detektorsystem stehen ein NaJ-Szintillationszähler und ein positionsempfindlicher Drahtzähler zur Verfügung. Beide Zähler sind mit einer die Auflösung in der 2θ -Richtung definierenden Blende auf einem Strahlrohrmodul fixiert, so daß ein Detektorwechsel in wenigen Handgriffen durchgeführt werden kann.

Das Diffraktometer ist mit 14 Schrittmotoren ausgestattet, die über das Programm TASCUM [98] angesteuert werden. Die Datenerfassung erfolgt mit Hilfe zweier PC-Rechner, die in das lehrstuhlinterne Rechnernetz integriert sind.

Abbildung 3.3 zeigt den Blick in die Experimentierhütte des Instrumentes LISA.

Zusammenfassend sollen die Charakteristika des Instrumentes, auf welche in der Planungs- und Konstruktionsphase besonderer Wert gelegt wurde, aufgelistet werden.

- Hohe Traglasten und große Bewegungsfreiheit am Probenort, um die Adaption schwerer Probenumgebungen zu gewährleisten
- Durchführbarkeit von Messungen in allen „Geometrien“, d. h. Reflektivität, hochauflösende Beugung und Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall
- Kompatibilität zu bestehenden Instrumenten an Großforschungseinrichtungen. So findet das Steuerprogramm TASCUM an vielen Experimentierständen des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors HASYLAB Verwendung.

3.2 Probenkammern

Um die Experimente unter in-situ Bedingungen durchführen zu können, wurden mehrere, den jeweiligen Anforderungen gerecht werdende Probenkammern gebaut. Dabei wurde besonderer Wert auf die Kompatibilität der Kammern zu einer möglichst großen Zahl von Experimentierplätzen gelegt. Die Proben werden



Abbildung 3.3: Aufnahme des Instrumentes LISA: An der rechten Seite der Hütte tritt der Primärstrahl aus dem Strahlrohr der Optikeinheit. Eingangsblende und Monitorzähler befinden sich auf der horizontal verschiebbaren Säule vor dem Probenort, im linken Bildrand sind auf dem 2θ -Arm das detektorseitige Strahlrohr mit Gesichtsfeldblende und Absorberbox zu erkennen.

in den Kammern auf einem Heizelement derart gehalten, daß der Probenhorizont nicht von Halterungselementen abgeschattet wird. Kammer und Strahlfenster sind so ausgelegt, daß im kompletten 2π -Winkelhalbraum oberhalb der Probenoberfläche das Streusignal detektiert werden kann. Dieser Aspekt ist besonders für Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall von Bedeutung. Robustheit und Wartungsfreundlichkeit stellen in Anbetracht der zahlreichen, notwendigen Transporte zu den Großforschungseinrichtungen weitere Voraussetzungen dar. Von entscheidender Bedeutung für die Genehmigung der Durchführung der Experimente an den Großforschungseinrichtungen war die Beachtung sicherheitsrelevanter Aspekte. So wurde das Volumen der Kammern mit weniger als einem Liter und damit die Menge des beteiligten Wasserstoffgases so gering wie möglich gehalten. Die Sicherheitsgrenzen wurden großzügig bemessen, so sind trotz maximal verwendeter Wasserstoffdrucke von 50 mbar die als Strahlfenster dienenden Berylliumhalbschalen bis 10 bar Überdruck zertifiziert. Der Hochdruckbehälter des Wasserstoffreservoirs wurde über vier Ventilstufen von der Probenkammer entkoppelt.

3.2.1 Beladekammer Typ I: „Standardofen“

Sich zeitlich überschneidende Meßzeiten bedingten den Bau zweier Ausführungen der in Abbildung 3.4 schematisch dargestellten Beladekammer Typ I.

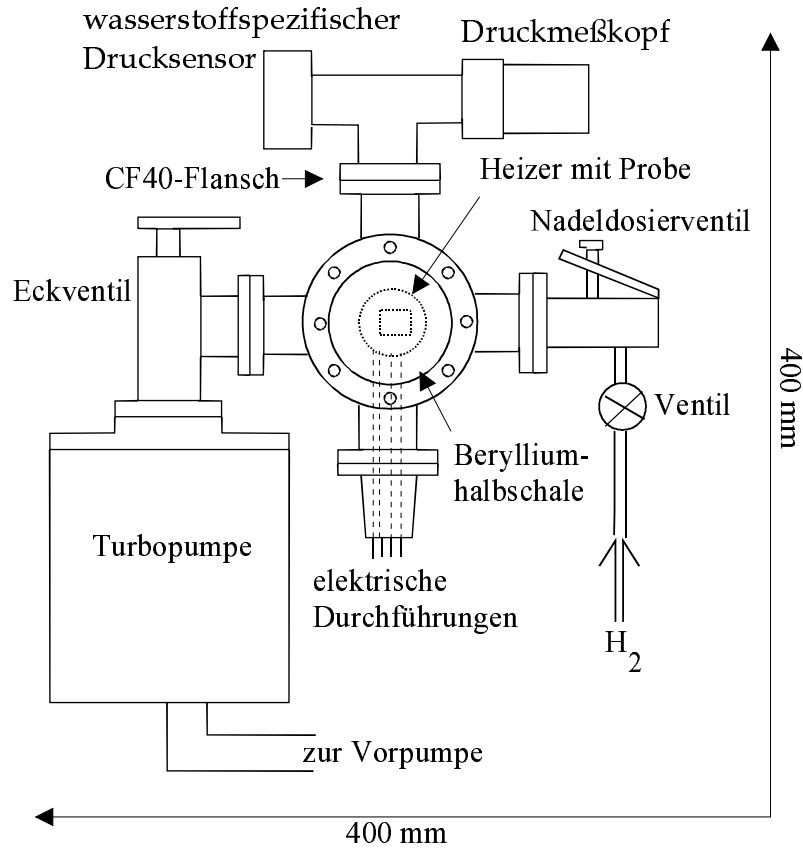


Abbildung 3.4: : Aufsicht der Beladekammer Typ I: Standardofen. Alle externen Komponenten sind so an die Kammer angeflanscht, daß sie nicht über den Probenhorizont ragen. Die Kammer ist sehr kompakt gebaut, ihre Außenmaße betragen $400 \times 400 \times 170 \text{ mm}^3$. Sie kann deshalb an einer Vielzahl von Instrumenten adaptiert werden.

Sie besteht aus einer Ultrahochvakuumkammer (UHV) aus Stahl, in deren Inneren sich das eigentliche Heizelement befindet. Es setzt sich aus dem Heizleiter und einem damit umwickelten Stahltorso zusammen, welcher durch eine Keramikhalterung thermisch vom Rest der Kammer isoliert wird. Temperaturen bis 650°C konnten erreicht werden. Aufgrund der guten thermischen Isolierung kann auf eine Wasserkühlung verzichtet werden, Restwärme wird mit Hilfe eines extern zu montierenden Lüfters abgeführt. Als Temperaturfühler verwendet man PT100 Thermowiderstände, welche direkt unter der Auflagefläche der Probe in den Stahlkörper des Heizelementes integriert sind. Die über ein Eckventil direkt an der Kammer angeflanschte Turbopumpe ermöglicht rasches Evakuieren

des Beladeofens nach Einbau der Probe. Der zu erreichende Basisdruck beträgt 10^{-9} mbar. Die Leckrate ist sehr gering, so kann nach Absperren der Turbopumpe über das Ventil ein Druck von 10^{-6} mbar über Tage hinweg konstant aufrechterhalten werden. Dieser Aspekt ist besonders für zeitintensive Messungen wie Neutronenstreuung wichtig. Als Strahlfenster kann für Neutronenexperimente statt der für Röntgenstrahlung bestimmten Berylliumhalbschale ein Aluminiumzylinder verwendet werden. Alle Komponenten der Kammer sind mit UHV fähigen Metall dichtungen versehen. Die Außenmaße der Beladekammern betragen $400 \times 400 \times 170 \text{ mm}^3$ bei einer Gesamtmasse von 15 kg.

3.2.2 Beladekammer Typ II: „ROBL-Ofen“

Ein Teil der Messungen wurde am Sechskreisdiffraktometer der Rossendorfer Beamline ROBL an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle ESRF durchgeführt. Die Strahlhöhe über der Montageplatte des Instrumentes unterschreitet mit 66 mm deutlich die für die Standardöfen vorgesehene Probeneinbauhöhe von 170 mm. Deshalb wurde eine den speziellen Abmessungen der ROBL-Beamline gerecht werdende Probenkammer basierend auf den Erfahrungen mit den beiden Standardöfen konstruiert und gebaut [99]. Sie ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

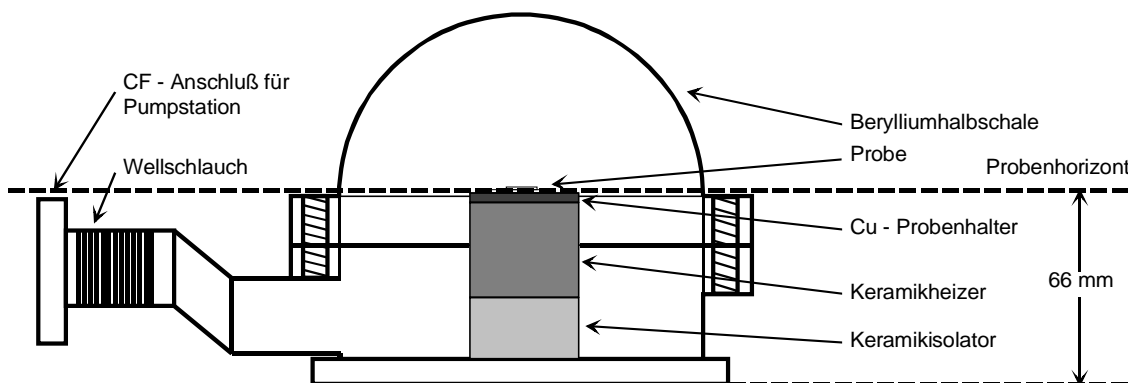


Abbildung 3.5: : Querschnitt der Beladekammer Typ II: ROBL-Ofen, nach [99]. Die externen Komponenten wie Turbopumpe, Drucksensoren und Dosierventil sind über einen flexiblen Wellschlauch mit der Kammer verbunden. Dadurch wird gewährleistet, daß keine Bauteile der Kammer über den Probenhorizont ragen, das Streusignal somit im 2π -Winkelhalbraum abgegriffen werden kann.

Zwei entscheidende Modifikationen zur Standardversion mußten eingearbeitet werden. Damit die externen Komponenten der Probenkammer wie Turbopumpe, Drucksensoren, Dosierventile etc. aufgrund der geringen Strahlhöhe nicht den 2π -Winkelhalbraum über der Probenoberfläche abschatten, sind sie über einen flexiblen Wellschlauch mit der Kammer verbunden. Als Hezelement dient ein

kommerzieller, aus Bor-Nitrid gefertigter Heizer der Fa. Tectra. Er zeichnet sich im Vergleich zum Stahlheizkörper durch eine hauptsächlich auf die Probe gerichtete und dadurch insgesamt stark verringerte Wärmeleistung aus, die man zur Einstellung einer bestimmten Probentemperatur benötigt. Trotz des geringen Abstandes der Kammerwand zum Heizelement von ca. 10 mm kann die Restwärme bei Probentemperaturen bis zu 400° C über den externen Lüfter abgeführt werden. Die Kombination der Bewegungsfreiheitsgrade des Sechskreisdiffraktometers mit der durch die Konzeption der Kammer gegebenen Möglichkeit, das Streusignal abschattungsfrei im 2π -Winkelhalbraum über der Probe zu detektieren, ermöglichte simultane Messungen in allen drei „Geometrien“. Das bedeutet, daß an der Probe sowohl Reflektivitäts- und Braggmessungen als auch Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall durchgeführt werden konnten, ohne sie für die verschiedenen Messungen neu orientiert in die Probenkammer einzubauen. Diese Messungen fanden deshalb für die jeweilige Probe unter identischen Bedingungen statt. Die Bedeutung dieses Aspektes wird in Kapitel 5 erläutert.

3.2.3 Probenhalterung

In Abbildung 3.6 ist das Prinzip der abschattungsfreien Probenhalterung dargestellt. Die Saphirsubstrate der Proben werden mit einem auf Saphirpulver

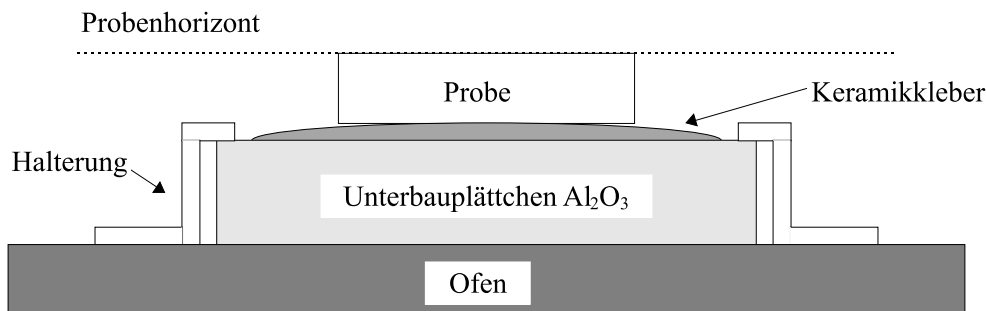


Abbildung 3.6: Prinzip der abschattungsfreien Probenhalterung: Das Saphirsubstrat der Probe wird mit einem Keramikklebstoff auf Al₂O₃-Basis auf ein Unterbauplättchen aus Saphir geklebt. Halteklammern, die den Probenhorizont nicht überragen, fixieren die Systeme am Heizelement.

basierenden Keramikklebstoff der Fa. T-E-Klebeteknik auf ebenfalls aus Saphir bestehende Unterbauplättchen geklebt. Die Unterbauplättchen werden mit Halteklammern derart am Heizelement befestigt, daß die Klammern wie in Abbildung 3.6 gezeigt, nicht über den Probenhorizont ragen. Durch Verdünnen des kommerziellen Klebstoffs mit Wasser und gleichmäßiges Auftragen erreicht man, daß die Verbindung des Substrates mit dem Unterbauplättchen verspannungsfrei gebildet wird. Kontrollaufnahmen der Oberflächenkrümmung mit Hilfe eines Michelson Interferometers vor und nach dem Klebprozeß belegen die verspannungsfreie Ad-

aption. Aufgrund der identischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der drei beteiligten Komponenten treten beim Erhitzen der Systeme auf die entsprechende Beladetemperatur keine thermischen Verspannungen auf.

3.2.4 Meßaufbau

Die Verschaltung der Meßapparaturen und die beteiligten Peripheriegeräte werden in Abbildung 3.7 schematisch gezeigt. Direkt an die Probenkammer sind

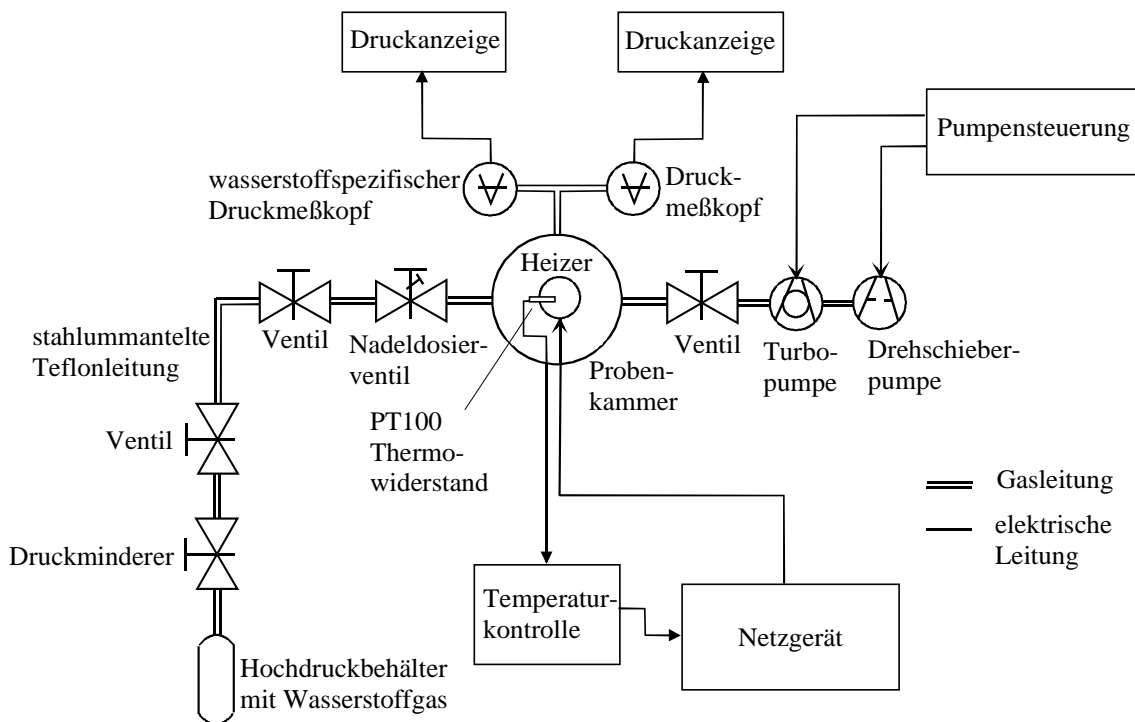


Abbildung 3.7: schematischer Meßaufbau: Doppellinien repräsentieren die Verknüpfung der Vakuumkomponenten, einfach geführte Linien geben die logische Verschaltung der Kontroll- und Steuergeräte wieder.

zwei Drucksensoren angeflanscht. Der Kombimeßkopf der Fa. Pfeiffer deckt einen Druckbereich von 10^{-9} mbar bis 1000 mbar ab und dient der Überwachung der Dichtigkeit und des erreichbaren Basisdrucks beim Evakuieren. Bei dem zweiten Druckmeßkopf handelt es sich um einen wasserstoffspezifischen Sensor der Marke Baratron, der mit einem relativen Fehler von 0.5 % einen Wasserstoffdruck von 10^{-2} mbar bis 100 mbar ermitteln kann. Beide Sensoren sind mit vier Meter langen Kabeln mit den jeweiligen Druckmeßgeräten verbunden. Über ein ebenfalls an die UHV-Stahlkammer angeflanshtes Nadeldosierventil wird der Wasserstoffdruck im Beladeofen geregelt. Der minimal einzustellende Druck beträgt 10^{-6} mbar. Das Dosierventil ist über eine flexible stahlummantelte Teflonleitung der Fa. Swagelock mit dem Wasserstoffreservoir verbunden. Sie ist bis 100 bar

Überdruck zertifiziert. Im Wasserstoffhochdruckbehälter liegen bis zu 150 bar an, die durch einen Druckminderer auf 1.5 bar in der Teflonleitung reduziert werden. Die Reinheit des kommerziellen Wasserstoffgases beträgt 99.999 %. Aus Sicherheitsgründen wird der Hochdruckbehälter durch insgesamt vier Ventilstufen von der Probenkammer entkoppelt. Im Falle eines Ventilbruchs am Wasserstoffhochdruckbehälter wird dadurch vermieden, daß sich in der Kammer ein Druck größer als 10 bar aufbauen und den Bruch der Berylliumhalbschale herbeiführen kann. Die Turbopumpe ist über ein Eckventil mit der Kammer verbunden. Ihre Anbindung an eine als Vorstufe dienende Drehschieberpumpe sowie die elektrischen Verbindungen zur Pumpensteuerung werden über vier Meter lange Leitungen bewerkstelligt. Die PT100 Thermowiderstände werden über eine Temperaturregelung der Fa. Eurotherm ausgelesen. Sie steuert das den Heizstrom liefernde Netzgerät der Fa. Heinzinger an. Optional steht ein weiterer Drucksensor zur Verfügung, sowie die Möglichkeit, die Teflonleitung zum Hochdruckbehälter vor Einlaß des Wasserstoffs zu evakuieren, um die hohe Reinheit des kommerziellen Gases zu erhalten. Die Beladekammer Typ II weicht von dem geschilderten Meßaufbau geringfügig ab. Sämtliche Peripherieeinheiten sind über einen 1.5 m langen flexiblen Wellenschlauch mit der Kammer verbunden. Das in Abbildung 3.7 dargestellte Verschaltungsschema wird durch die unterschiedliche Bauweise nicht beeinflusst.

3.3 ROBL-Beamline

Ein Großteil der Messungen wurde an der Beamline ROBL des Forschungszentrums Rossendorf an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle ESRF in Grenoble durchgeführt.² Die Kombination der Bewegungsfreiheitsgrade des dort installierten Sechskreisdiffraktometers mit der Intensität und Qualität der Synchrotronstrahlung ermöglichte die in Kapitel 5 beschriebenen Messungen der dreidimensionalen Gitterexpansion der Niobfilme unter in-situ Wasserstoffbeladung. Die ROBL-Beamline befindet sich am Ablenkmagneten BM20 der ESRF, Strahlengang und Instrument sind in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Bei einem Elektronenstrom von 200 mA im Speicherring treffen etwa $6 \cdot 10^{11}$ Photonen der Energie 20 keV pro Sekunde auf den Probenort.

Die Optikeinheit besteht wahlweise aus zwei Silizium- oder Platinspiegeln, welche die thermische Last am Silizium-(111)-Monochromator und den Anteil höherer harmonischer Wellenlängen reduzieren. Der erste Spiegel ist gebogen und kollimiert die Strahlung auf den Monochromator, durch dessen zweiten Kristall sie sagittal fokussiert wird. Der Strahl wird dann von einem zweiten Spiegel auf den Probenort reflektiert. Die natürlicherweise mit der Zeit abnehmende Primärstrahlintensität wird durch den hinter der Eingangsblende befindlichen

²Für die Überlassung von zwei Wochen Strahlzeit sei Hr. Dr. Schell und Hr. Dr. Matz gebührend gedankt.

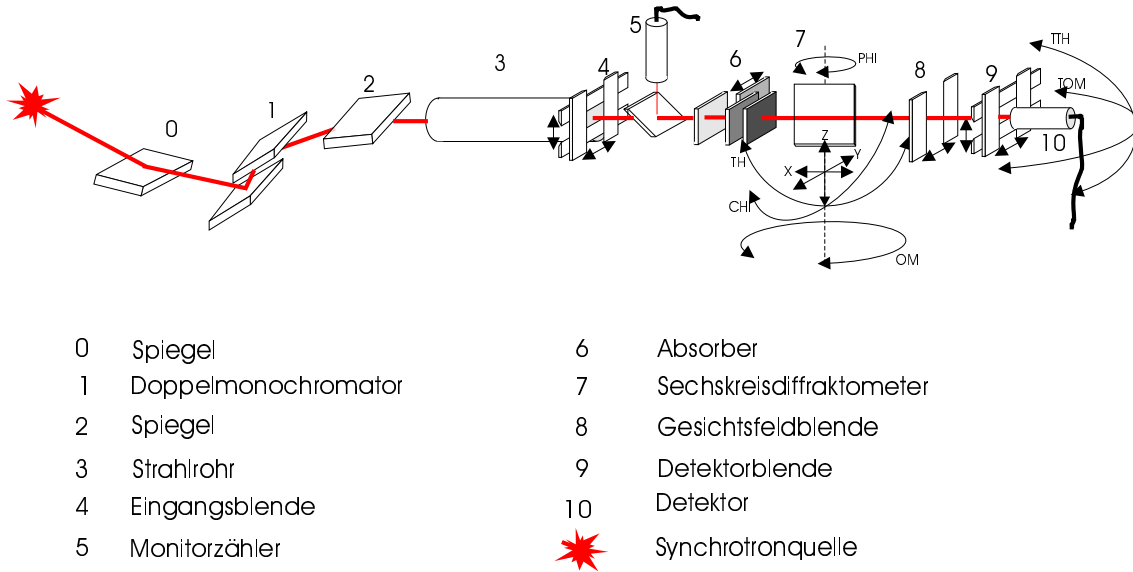


Abbildung 3.8: Strahlengang und Sechskreisdiffraktometer der ROBL-Beamline an der ESRF in Grenoble: Der Strahl wird durch einen Silizium-(111)-Doppelkristall monochromatisiert. Durch Biegen von Spiegel und Monochromator wird der Strahl im Drehzentrum des Diffraktometers auf eine Größe von $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ fokussiert. Am Probenort stehen vier Drehbewegungen zur Verfügung, der Detektor kann durch je eine Drehbewegung in der Horizontalen und Vertikalen positioniert werden.

Monitorzähler registriert und zur Datenkorrektur verwendet. Die pneumatisch gesteuerten Absorber schützen den Detektor bei zu großen Zählraten vor Überlastung. Als Detektor wurde ein NaJ-Szintillationszähler der Fa. Bede verwendet, welcher bis zu 400.000 Photonen pro Sekunde registrieren kann. Allerdings tritt ab ca. 75.000 Ereignissen pro Sekunde eine Abweichung vom linearen Zählverhalten auf, so daß die Daten einer Totzeitkorrektur unterzogen werden müssen.

Das Diffraktometer ermöglicht vier unterschiedliche Drehbewegungen am Probenort. Die Beladekammer wurde darauf so montiert, daß azimutale Drehungen in der horizontalen Ebene durch den ω -Kreis und den kleineren ϕ -Kreis bewerkstelligt wurden. Deklinatorische Drehungen in der vertikalen Ebene wurden durch den χ -Kreis und den θ -Kreis eingestellt. Drei Translationseinheiten ermöglichten die Positionierung der Proben im Drehzentrum des Diffraktometers. Die Detektorposition kann mit Hilfe der 2θ -Bewegung in der Vertikalen und durch die 2ω -Bewegung in der Horizontalen gewählt werden.

Die Proben wurden derart in der Beladekammer befestigt, daß ihre Oberflächennormalen parallel zur ω -Achse des Diffraktometers lagen. Für Messungen der in-plane Gitterparameter durch Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall

wurde die Streuebene horizontal gewählt, d.h. die entsprechenden Winkel mit Hilfe der ω -, ϕ - und 2ω -Kreise eingestellt. Out-of-plane Braggbeugung und Reflektivität wurden in vertikaler Streugeometrie durch Positionierung der θ - und 2θ -Kreise gemessen.

Abbildung 3.9 zeigt einen Blick auf das Sechskreisdiffraktometer der ROBL-Beamline. Man erkennt in der rechten Bildhälfte den 2θ -Arm des Detektors zusammen mit dem θ -Kreis zur Probenverkipfung. In der Mitte des Ausschnitts befindet sich der χ -Kreis, durch dessen Zentrum der Primärstrahl verläuft. Auf dem χ -Kreis ist die Beladekammer montiert, von ihr führt der flexible Welschlauch zu den unter dem Probenhorizont befindlichen Peripheriegeräten der Kammer.

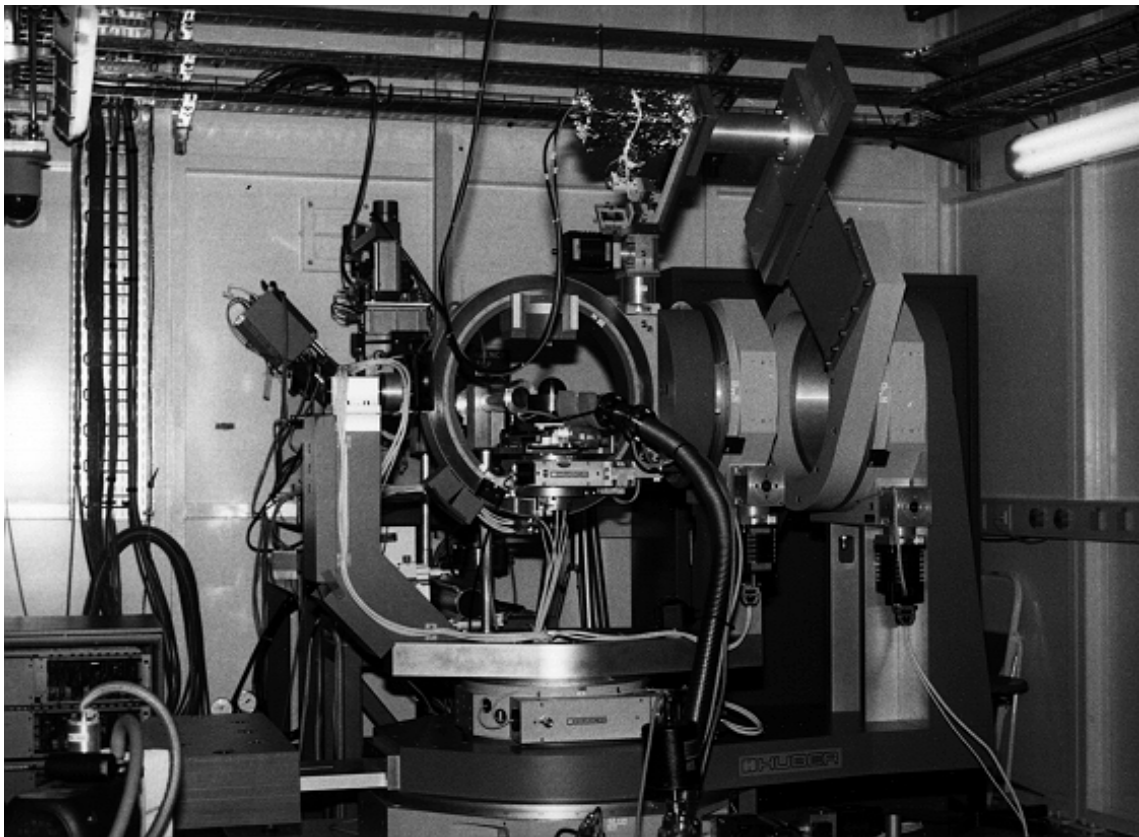


Abbildung 3.9: Aufnahme des Sechskreisdiffraktometers an der ROBL-Beamline: Durch das Zentrum des χ -Kreises in der Bildmitte tritt der Primärstrahl, auf dem Kreis ist die Beladekammer montiert. Man erkennt den von ihr wegführenden Welschlauch, der zu den extern angeflanschten Komponenten der Kammer führt.

Kapitel 4

Streumethoden

In diesem Kapitel werden jene Methoden der Röntgen- und Neutronenstreuung behandelt, welche zur Untersuchung der Fragestellungen dieser Arbeit angewandt wurden. Bevor auf die verschiedenen Methoden eingegangen wird, bedarf es einiger Erläuterungen zur Terminologie. Unter Reflektivität versteht man die spekuläre Reflexion der einfallenden Strahlen unter kleinen Winkeln, oft bezeichnet man sie deshalb als Kleinwinkelreflektivität. Mit Braggbeugung oder Großwinkelbeugung wird in dieser Arbeit die Braggreflexion an parallel zur Oberfläche verlaufenden Netzebenen bezeichnet, sie dient zur Bestimmung des Gitterparameters in Wachstumsrichtung (out-of-plane Richtung). Als Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall bzw. „GID“ (grazing incidence diffraction) bezeichnet man die oberflächensensitive Beugung an senkrecht zur Oberfläche orientierten Netzebenen. Mit ihrer Hilfe werden die lateralen Gitterparameter vermessen (in-plane Richtung). Reflektivität, Braggbeugung und Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall stellen jene drei „Geometrien“ dar, auf die in Abschnitt 3.2.2 in Zusammenhang mit dem abschattungsfreien 2π -Winkelhalbraum der Beladekammer Typ II verwiesen wurde.

Zunächst werden die Methoden der Röntgenstreuung behandelt, aufbauend auf den Ausführungen zur Röntgenreflektivität wird im anschließenden Teil dieses Kapitels die Reflektivität von Neutronen besprochen. Den Abschluß bildet eine kurze Diskussion zur instrumentellen Auflösung und zur Terminologie im reziproken Raum. Bei Reflektivität und Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall handelt es sich um intrinsisch oberflächenempfindliche Methoden. Dabei nützt man aus, daß die Eindringtiefe der Strahlen für kleine Einfallswinkel und damit die Tiefe, aus welcher die Streuinformation hervorgeht, typischerweise im Bereich von einigen wenigen bis zu mehreren tausend Nanometern liegt. Für die untersuchten Proben sind diese Aspekte von geringerer Relevanz, da die Schichtdicken der Niobfilme maximal 1800 \AA betragen. Die vergleichsweise geringe Ausdehnung der Schichten in Wachstumsrichtung führt zusammen mit der hohen kristallinen Qualität der Filme zu einer Modifikation der in out-of-plane Richtung gebeugten Intensität.

4.1 Röntgenreflektivität

Seit den ersten Experimenten mit spekulärer Röntgenreflektivität im Jahr 1931 [100] hat sie sich zu einer Standardmethode zur Untersuchung von Dünnschichtsystemen entwickelt, die auch in interdisziplinären Feldern wie Chemie und Biologie Anwendung findet. Aufgrund ihrer Bedeutung für die vorliegende Arbeit wird die spekuläre Reflektivität im folgenden ausführlich besprochen. In diesem Zusammenhang sei auf eine Reihe neuerer Übersichtsartikel verwiesen [101], [102], [103] und [104]. Einen ausgezeichneten Überblick über Röntgen- und Neutronenreflektivität bietet die Arbeit von T. P. Russell [105].

4.1.1 Brechungsindex und Fresnelreflektivität

Trifft eine sich im Vakuum ausbreitende elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche zu einem anderen Medium, kommt es in Abhängigkeit von Einfallswinkel α_0 und Brechungsindex n zu Totalreflexion oder Reflexion und Brechung. Der Brechungsindex kondensierter Materie ist für sog. harte Röntgenstrahlen im keV-Energiebereich kleiner als eins, die Materie ist deshalb optisch dünner als Vakuum. Ursache hierfür ist, daß die Bindungsenergien der meisten Elektronen im Atom und damit die elektronischen Resonanzfrequenzen weit unterhalb der Energie der keV-Röntgenquanten liegen. Die Elektronen werden deshalb zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Da Erreger und Oszillator gegenphasig schwingen, wird die Phasengeschwindigkeit v der Röntgenwelle im Medium größer als die Vakuumlichtgeschwindigkeit c und damit der Brechungsindex n kleiner als eins: $n = c/v < 1$. Den Brechungsindex kann man durch die Plasmafrequenz freier Elektronen ausdrücken [106].

$$n^2 = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad \text{mit} \quad \omega_P^2 = \frac{4\pi N Z e^2}{m} \quad (4.1)$$

Dabei sind m und e Masse und Ladung des Elektrons, N die Atomzahldichte, Z die Kernladungszahl und ω die Frequenz der Strahlung. Üblicherweise verwendet man eine andere Darstellung des Brechungsindex für ein aus k Elementen bestehendes Medium [107]

$$n = 1 - \frac{N_A r_{el} \lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^k \frac{\rho_j}{A_j} f_j \quad (4.2)$$

Hierbei ist N_A die Avogadrokonstante, $r_{el} = e^2/(4\pi\epsilon_0 m c^2)$ der klassische Elektronenradius und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen. ρ_j , A_j und f_j bezeichnen die partielle Dichte, die Massenzahl und den Atomformfaktor des j -ten

Elementes. Der Atomformfaktor f gibt das wellenlängen- und winkelabhängige Streuvermögen der Atome an und läßt sich schreiben als [108]

$$f = f_0 + f' + i \cdot f'' \quad (4.3)$$

In Vorwärtsrichtung, d. h. für kleine Streuwinkel ist $f_0 \approx Z$, alle Elektronen des Atoms tragen konstruktiv zur Streuamplitude bei. f' und f'' stellen die Dispersions- und Absorptionskorrekturen in der Nähe von Absorptionskanten dar. Einsetzen von (4.3) in (4.2) liefert die geläufige komplexe Darstellung des Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i \cdot \beta \quad (4.4)$$

mit dem Dispersionsanteil δ

$$\delta = \frac{N_{Arel} \lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^k \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j + f'_j) \quad (4.5)$$

und dem imaginären Absorptionsterm $i \cdot \beta$

$$\beta = \frac{N_{Arel} \lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^k \frac{\rho_j}{A_j} f''_j \quad (4.6)$$

Der Absorptionsanteil β läßt sich durch den linearen Absorptionskoeffizienten μ ausdrücken: $\beta = \mu \lambda / 4\pi$. Typische Werte für δ und β liegen für harte Röntgenstrahlen bei 10^{-5} bis 10^{-6} .

Aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz¹

$$n_0 \cos \alpha_0 = n_1 \cos \alpha_1 \quad (4.7)$$

und der Tatsache, daß der Brechungsindex n_1 in Materie kleiner ist als jener in Vakuum $n_1 < n_0 = 1$ folgt der Effekt der externen Totalreflexion. Für den kritischen Winkel der Totalreflexion gilt

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta_1 - 2i\beta_1} \quad (4.8)$$

Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten $r_{0,1}$ und $t_{0,1}$ der elektromagnetischen Welle an der Grenzfläche zwischen dem Medium 0 und dem Medium 1 sind im Grenzfall kleiner Einfallswinkel unabhängig von der Polarisierung der Welle [109]

$$r_{0,1} = \frac{\sin \alpha_0 - \sin \alpha_1}{\sin \alpha_0 + \sin \alpha_1} \quad t_{0,1} = \frac{2 \sin \alpha_0}{\sin \alpha_0 + \sin \alpha_1} \quad (4.9)$$

¹Die Winkel α_0 und α_1 werden entgegen der in der Optik üblichen Konvention nicht bezüglich des Lotes, sondern zur Oberfläche definiert.

Über das Snellius'sche Gesetz läßt sich der Winkel α_1 im Medium durch den Einfallswinkel α_0 und den Brechungsindex ausdrücken

$$\alpha_1 = \sqrt{\alpha_0^2 - 2\delta_1 + 2i\beta_1} \quad (4.10)$$

Die Fresnelreflektivität R erhält man durch Multiplikation des Reflexionskoeffizienten r mit dem komplex Konjugierten r^* , die Transmission T ergibt sich aus $R + T = 1$.

$$R = rr^* \quad T = tt^* \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \quad (4.11)$$

Die Reflektivität an der Grenzfläche Vakuum-Medium läßt sich mit Hilfe von (4.9), (4.10) und (4.11) schreiben als

$$R(\alpha_0) = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha_c^2}{\alpha_0^2}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{\alpha_c^2}{\alpha_0^2}}} \right)^2 \quad (4.12)$$

Für große Einfallswinkel α_0 reduziert sich R zu $R = \delta_1^2 / (4\alpha_0^4)$, die Fresnelreflektivität fällt für eine glatte Grenzfläche jenseits des kritischen Winkels mit α_0^4 ab.

4.1.2 Einfluß der Rauigkeit

Bisher wurde die Reflektivität an einer ideal glatten Grenzfläche betrachtet. Reale Systeme weichen von der Annahme scharfer Übergänge zum Teil deutlich ab, vielmehr zeigen sie einen kontinuierlichen Übergang der Dichte an der Grenzfläche, den man als Rauigkeit bezeichnet.

Zunächst gilt es, zwischen Welligkeit und Rauigkeit zu unterscheiden. Von Welligkeit spricht man, wenn die laterale Wellenlänge der Abweichungen von einer glatten Grenzfläche in der Größenordnung der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlen liegt. Trotz der Krümmung der Oberfläche existiert eine scharfe Grenzfläche, allerdings variieren die Einfallswinkel der Strahlen mit der lateralen Position auf der Oberfläche. Die Welligkeit entspricht deshalb einer Divergenz des einfallenden Strahls auf einer perfekt glatten Oberfläche. Sie führt zu einer Verbreiterung des spekulär reflektierten Strahls, die integrierte Intensität im reflektierten Strahl bleibt jedoch konstant. Im Gegensatz dazu bedeutet Rauigkeit, daß die Welligkeit aus kurzreichweitigen Fourierkomponenten besteht, deren Wellenlänge deutlich kleiner als die Kohärenzlänge der Strahlen ist. Sie führt zu diffuser Streuung, der spekulär reflektierte Strahl wird in seiner Intensität entsprechend geschwächt. Abbildung 4.1 verdeutlicht den Unterschied zwischen Welligkeit und Rauigkeit. Die Rauigkeit läßt sich durch eine Schar ebener, paralleler Grenzflächen beschreiben. Dabei fluktuiert die Lage z der Grenzflächen in senkrechter Richtung zur Oberfläche in Abhängigkeit von den lateralen Koordinaten und wird dargestellt durch $z = z(x, y)$. In einem gängigen Rauigkeitsmodell nimmt man für

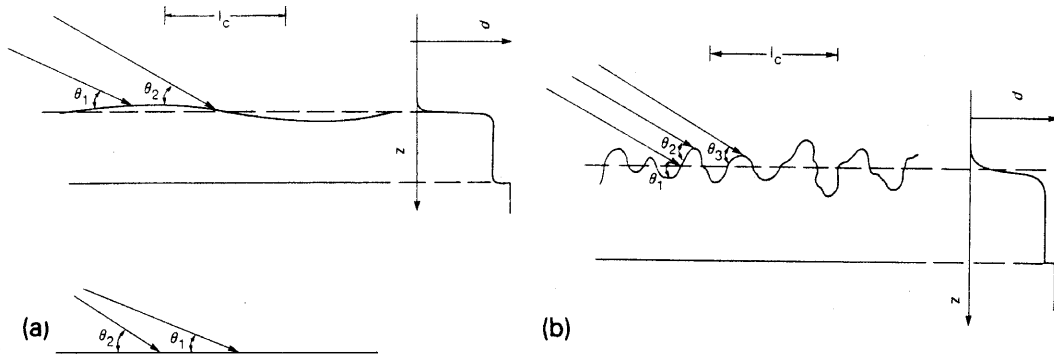


Abbildung 4.1: a) Welligkeit: Die laterale Wellenlänge der Abweichungen von der glatten Oberfläche liegt im Bereich der Kohärenzlänge l_c der Röntgenstrahlen. Die Projektion des Dichteprofiles auf die Oberflächennormale ergibt einen scharfen Übergang. b) Rauigkeit: Die Wellenlängen der Fourierkomponenten der realen Grenzfläche sind um Größenordnungen kleiner als die Kohärenzlänge. Es resultiert eine ausgeschmierte Grenzfläche zwischen den beiden Medien.

die Verteilung $w(z)$ der Positionen z eine Gaußfunktion an, wobei z_0 die mittlere Lage der Grenzflächen charakterisiert.

$$w(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{0,1}^2}} \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{2\sigma_{0,1}^2}\right) \quad (4.13)$$

Die Standardabweichung $\sigma_{0,1}$ repräsentiert die Breite der ausgeschmierten Grenzfläche und stellt ein Maß für die Größe der Rauigkeit dar. Die Gaußverteilung führt zu einem durch die sog. „Error-Funktion“ beschriebenen Verlauf des Brechungsindex $n(z)$ im Bereich der Grenzfläche

$$n(z) = n_1 + (n_0 - n_1) \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{0,1}^2}} \exp\left(-\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma_{0,1}^2}\right) dt \quad (4.14)$$

wobei das Integral der Error-Funktion entspricht. Die gaußförmige Verteilung $w(z)$ der Grenzflächen um die mittlere Position bei $z = z_0$ sowie der resultierende Brechungsindexübergang sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Beachtet man, daß aufgrund der Mittelung über die Position der Grenzflächen keine feste Phasenbeziehung mehr zwischen einlaufender und reflektierter Welle besteht, modifiziert sich der Reflexionskoeffizient zu [110], [111], [112] und [113]

$$r_{0,1} = \frac{\sin \alpha_0 - \sin \alpha_1}{\sin \alpha_0 + \sin \alpha_1} \exp(-2k^2 \sigma_{0,1}^2 \alpha_0 \alpha_1) \quad (4.15)$$

mit $k = 2\pi/\lambda$. Die Reflektivität erfährt nach Gleichung (4.15) durch die Rauigkeit eine exponentielle Dämpfung, welche mit zunehmendem Einfallswinkel an

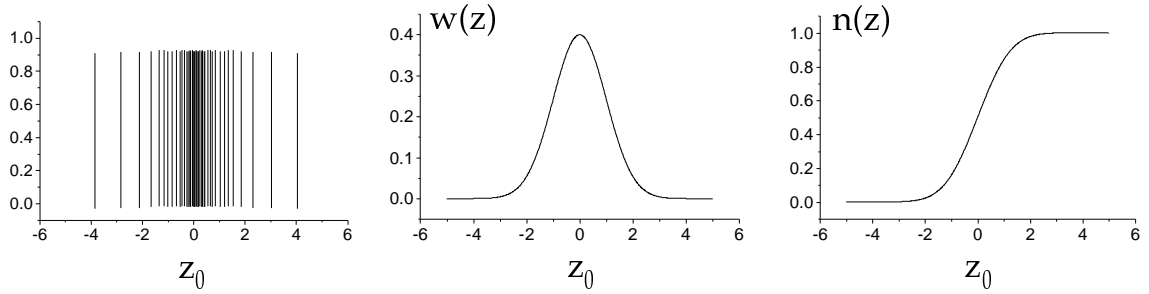


Abbildung 4.2: Im linken Bild ist das Modell der Schar paralleler Grenzflächen, in der Mitte die Gauß'sche Verteilung der Positionen z der Grenzflächen um die mittlere Lage bei $z = z_0$ und rechts der resultierende Brechungsindexverlauf an der Grenzfläche gezeigt.

Einfluß gewinnt. Der Transmissionskoeffizient ändert sich entsprechend zu

$$t_{0,1} = \frac{2 \sin \alpha_0}{\sin \alpha_0 + \sin \alpha_1} \exp\left(\frac{1}{2} k^2 (\alpha_1 - \alpha_0)^2 \sigma_{0,1}^2\right) \quad (4.16)$$

Gleichung (4.16) besagt, daß die Transmission durch eine Grenzfläche mit steigender Rauigkeit erhöht wird. Die Gültigkeit von (4.16) ist nach Pynn [114] solange gegeben, wie $\sigma_{0,1} \leq (10\sqrt{\rho_{el}r_{el}})^{-1}$ erfüllt ist, wobei ρ_{el} die Elektronendichte und damit $\rho_{el}r_{el}$ die Streulängendichte darstellt. Für große Rauigkeiten verringert sich auch die Transmission im Vergleich zu jener der perfekten Grenzfläche [115].

4.1.3 Reflektivität an Multischichtsystemen

Gleichung (4.15) gibt den Reflexionskoeffizienten für lediglich eine Grenzfläche an. Im Fall einer Schicht der Dicke t_1 , welche auf einer Trägersubstanz deponiert ist, existieren zwei Grenzflächen. Unter Berücksichtigung von Vielfachreflexionen des einfallenden Strahls innerhalb der Schicht erhält man durch die sog. Airy-Summation [116] für den Reflexionskoeffizienten r an der Grenzfläche von Vakuum 0 zu Medium 1

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2ik\alpha_1 t_1)}{1 + r_{0,1} r_{1,2} \exp(2ik\alpha_1 t_1)} \quad (4.17)$$

wobei sich die Fresnelkoeffizienten $r_{0,1}$ und $r_{1,2}$ aus Gleichung (4.15) ergeben. Der Phasenfaktor $\exp(2ik\alpha_1 t_1)$ ist Ausdruck des Gangunterschiedes der an den beiden Grenzflächen reflektierten Teilstrahlen und führt zu Oszillationen mit einer der Schichtdicke t_1 entsprechenden Periode.

Eine Verallgemeinerung auf ein aus n Lagen bestehendes Multischichtsystem läßt sich durch rekursive Anwendung des obigen Formalismus erreichen. Dabei steht der Index 0 für Luft bzw. Vakuum, 1 bis n bezeichnen die von oben durchnummerierten Schichten und $n + 1$ das Substrat. Der Reflexionskoeffizient zwischen

der untersten und der zweituntersten Schicht n und $n - 1$ ergibt sich zu

$$r_{n-1,n} = \frac{r'_{n-1,n} + r'_{n,n+1} \exp(2ik\alpha_n t_n)}{1 + r'_{n-1,n} r'_{n,n+1} \exp(2ik\alpha_n t_n)} \quad (4.18)$$

Die gestrichenen Größen bezeichnen die nach Gleichung (4.15) zu berechnenden Fresnelkoeffizienten der Reflexion an einer Einfachgrenzfläche. Der ungestrichene Reflexionskoeffizient einer Grenzfläche $j, j + 1$ beinhaltet Vielfachreflexionen von allen darunter liegenden Schichten $j + 1$ bis n . Der Koeffizient $r_{n-1,n}$ geht in die Berechnung der Reflexionsverhältnisse an der nächst höher gelegenen Grenzfläche $n - 2, n - 1$ ein

$$r_{n-2,n-1} = \frac{r'_{n-2,n-1} + r_{n-1,n} \exp(2ik\alpha_{n-1} t_{n-1})}{1 + r'_{n-2,n-1} r_{n-1,n} \exp(2ik\alpha_{n-1} t_{n-1})} \quad (4.19)$$

Die Rekursion wird solange fortgesetzt, bis der Reflexionskoeffizient $r_{0,1}$ zwischen oberster Lage und Vakuum erreicht ist. Er berücksichtigt die Vielfachreflexionsanteile sämtlicher darunter liegender Schichten. Die Oszillationen in der reflektierten Intensität beruhen auf Interferenzeffekten. Die Rauigkeiten der einzelnen Grenzflächen manifestieren sich deshalb in einer Reduktion der Amplituden der Oszillationen. Zusätzlich findet man durch Rauigkeit einen stärkeren Abfall der Reflektivität mit dem Einfallswinkel als jenen an glatten Grenzflächen gegebenen Verlauf mit der vierten Potenz des Winkels.

Die zur Berechnung der Rekursion notwendigen Winkel α_j in den jeweiligen Schichten j ergeben sich nach dem Snellius'schen Gesetz (4.7) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_0 und dem Brechungsindex der j -ten Lage

$$n_0 \cos \alpha_0 = n_1 \cos \alpha_1 = \dots = n_j \cos \alpha_j = \dots = n_n \cos \alpha_n \quad (4.20)$$

Das oben dargestellte rekursive Verfahren bezeichnet man als Parratt-Algorithmus [116]. Im Experiment zugänglich sind nicht die Reflexionskoeffizienten, sondern die Reflektivitäten $R = rr^*$. Durch den Verlust der Phaseninformation kann man das Elektronendichteprofil des Schichtsystems nicht durch eine Fourierrücktransformation aus der Reflektivität gewinnen, sondern ist darauf angewiesen, Schichtdicke, Rauigkeit und Brechungsindex der einzelnen Schichten an die gemessenen Daten anzupassen. Basierend auf dem Parratt-Algorithmus wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm geschrieben, das die Simulation sowie Anpassung theoretischer Reflektivitätskurven an die gemessenen Daten gestattet. Es kann sowohl zur Anpassung an Röntgen- als auch an Neutronenreflektivitätskurven verwendet werden. In Anhang A findet sich eine kurze Erläuterung sowie eine Darstellung des Funktionsumfangs des Programms.

4.2 Röntgenbraggbeugung

Die Amplitude des an einem Kristall gebeugten Strahls ergibt sich in kinematischer Näherung als die Fouriertransformierte der periodischen Elektronendichteverteilung im Medium. Dabei werden entsprechend der ersten Bornschen Näherung Vielfachstreuprozesse vernachlässigt. Die Situation in metallischen Kristallen wird durch diese Annahme mit hinreichender Genauigkeit beschrieben.

Die Position \vec{R}_m^n eines Atoms im Kristall läßt sich mit Hilfe der Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 schreiben als

$$\vec{R}_m^n = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 + \vec{r}_n \quad (4.21)$$

wobei \vec{r}_n die Position des Atoms innerhalb der Einheitszelle und $m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ die Lage der Einheitszelle selbst bedeuten. Die Indizes m_1 , m_2 und m_3 faßt man zum Trippel $m = (m_1, m_2, m_3)$ mit $m_i = 0, \dots, N_i$ zusammen, N_i gibt die Anzahl der Atome entlang der Richtung \vec{a}_i im Kristall an. Bezeichnet man mit \vec{k}_0 und \vec{k} die Wellenvektoren des Primärstrahls und des gebeugten Strahls, ergibt sich bei Summation über alle Atome des Kristalls das elektrische Feld \vec{E} des gebeugten Strahls als Fouriertransformierte der Atomanordnung im Kristall zu [117]

$$\begin{aligned} \vec{E} = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} e^{2\pi i[\nu t - (R/\lambda)]} \sum_n f_n e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n} \sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot m_1 \vec{a}_1} \\ \times \sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot m_2 \vec{a}_2} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot m_3 \vec{a}_3} \end{aligned} \quad (4.22)$$

E_0 ist die Amplitude des Primärstrahls, e und m Elementarladung und Masse des Elektrons und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. R bezeichnet den Abstand des Beobachtungsortes zum Kristall und ν bzw. λ Frequenz und Wellenlänge des Röntgenstrahls. Der Faktor $e^{2\pi i[\nu t - (R/\lambda)]}$ stellt die Phasenbeziehung der gebeugten Welle dar. Die Fouriersumme des Atomformfaktors f_n faßt man als Strukturfaktor $F = \sum_n f_n e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n}$ zusammen.

Die Summationen über m_1 , m_2 und m_3 lassen sich entsprechend einer geometrischen Reihe schreiben als

$$\sum_{m_i=0}^{N_i-1} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot m_i \vec{a}_i} = \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_i \vec{a}_i} - 1}{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_i} - 1} \quad (4.23)$$

Damit erhält man für das Feld \vec{E} des gebeugten Strahls

$$\begin{aligned} \vec{E} = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} e^{2\pi i[\nu t - (R/\lambda)]} F \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_1 \vec{a}_1} - 1}{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_1} - 1} \\ \times \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_2 \vec{a}_2} - 1}{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_2} - 1} \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_3 \vec{a}_3} - 1}{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_3} - 1} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Die Intensität I des gebeugten Strahls erhält man durch Multiplikation von (4.24) mit dem komplex Konjugierten zu

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} F^2 \frac{\sin^2 \left((1/2)(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_1 \vec{a}_1 \right)}{\sin^2 \left((1/2)(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_1 \right)} \\ \times \frac{\sin^2 \left((1/2)(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_2 \vec{a}_2 \right)}{\sin^2 \left((1/2)(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_2 \right)} \frac{\sin^2 \left((1/2)(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_3 \vec{a}_3 \right)}{\sin^2 \left((1/2)(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_3 \right)} \quad (4.25)$$

Der zusätzlich eingefügte Faktor $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ berücksichtigt die über alle Richtungen gemittelte Polarisation des Primärstrahls. $\vec{k} - \vec{k}_0$ faßt man als Streuvektor \vec{q} zusammen. Dann erhält man unter der Annahme, daß die Oberflächennormale einer dünnen Schicht parallel zur [110]-Richtung der kubischen Einheitszelle verläuft

$$I \sim \frac{\sin^2(qt/2)}{\sin^2(qt/2N)} \quad (4.26)$$

Dabei bedeutet $t = Nd = Na/\sqrt{2}$ die Dicke der Schicht, a steht für den Gitterparameter der Einheitszelle. Die Zahl der Netzebenen mit gegenseitigem Abstand $d = a/\sqrt{2}$ ist durch N gegeben. Aus Gleichung (4.26) geht hervor, daß der Intensitätsverlauf des Braggreflexes einer dünnen Schicht entsprechend $I \sim \sin^2(Nx)/\sin^2(x)$ Oszillationen in radialer Richtung, die sog. Laue-Oszillationen aufweist. Der Abstand der Oszillationen wird durch die Zahl N der kohärent streuenden Netzebenen und damit der kristallinen Schichtdicke t festgelegt. Im Gegensatz dazu geht in die aus Reflektivitätsmessungen ermittelte Schichtdicke keinerlei Information über den kristallinen Zustand der Schicht ein, sie ist lediglich auf die über viele interatomare Abstände gemittelte Elektronendichte empfindlich. Der Vergleich der aus Reflektivität bestimmten Dicke mit jener aus den Laue-Oszillationen ermittelten stellt ein ausgezeichnetes Maß für die kristalline Güte dünner Schichten dar.

Die Bragg-Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn der Streuvektor \vec{q} einem reziproken Gittervektor \vec{G} entspricht [117]

$$|\vec{k} - \vec{k}_0| = |\vec{q}| = |\vec{G}| = \frac{2\pi}{d} \quad (4.27)$$

Bezeichnet man mit θ den Auftreffwinkel des Primärstrahls bezüglich der Netzebenen, ergibt sich durch Einsetzen von $|\vec{k} - \vec{k}_0| = 4\pi/\lambda \cdot \sin \theta$ in (4.27) die bekannte Darstellung der Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (4.28)$$

Detaillierte Intensitätsbetrachtungen des braggreflektierten Strahls an dünnen Schichten bedürfen der Miteinbeziehung der Oberfläche sowie ihrer relativen Lage

zu den beugenden Netzebenen [118], für die Aspekte dieser Arbeit ist jedoch das Verständnis der Positionen der Laue-Oszillationen ausreichend.

4.3 Röntgenbeugung unter streifendem Ein- und Ausfall: „GID“

Die Methode der Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall eignet sich hervorragend für die Untersuchung oberflächennaher Strukturen in kondensierter Materie. Der empfindliche Tiefenbereich kann zwischen einigen zehn Ångström und wenigen Mikrometern gewählt werden. Dabei nutzt man den in Kapitel 4.1 beschriebenen Effekt der Totalreflexion von Röntgenstrahlen, die aus Vakuum oder Luft kommend auf die glatte Grenzfläche zu einem Medium treffen, aus. Für Einfallswinkel α kleiner dem kritischen Winkel α_c wird der Primärstrahl total reflektiert und eine exponentiell quergedämpfte Welle dringt einige Nanometer in das Medium ein. Diese evaneszente Welle wird an senkrecht zur Oberfläche orientierten Netzebenen gebeugt und verläßt das Medium unter streifenden Winkeln. Zur Berechnung der gestreuten Intensität greift man auf die „Distorted Wave Born Approximation“ DWBA zurück [119], [120] und [121]. Dabei behandelt man die optischen Phänomene der reflektierten und transmittierten Wellen exakt, für die Beugung der transmittierten Welle wendet man entsprechend der ersten Bornschen Näherung den in Abschnitt (4.2) diskutierten kinematischen Formalismus an.

Die Streugeometrie wird anhand von Abbildung 4.3 erläutert. Ein kollimierter, monochromatischer Röntgenstrahl mit Wellenvektor \vec{k}_i trifft unter dem streifenden Winkel α_i auf die Oberfläche eines Kristalls. Der Strahl wird unter dem Winkel α_i spekulär reflektiert, gleichzeitig bildet sich im Medium eine evaneszente Welle aus, deren Amplitude mit der Tiefe im Kristall, d. h. dem Abstand von der Oberfläche, exponentiell gedämpft wird. Die quergedämpfte Welle wird an senkrecht zur Oberfläche orientierten Netzebenen unter dem Winkel 2θ gebeugt. Der gebeugte Röntgenstrahl mit Wellenvektor \vec{k}_f wird mit Hilfe eines ortsempfindlichen Detektors in Abhängigkeit vom Ausfallswinkel α_f nachgewiesen.

4.3.1 Evaneszente Welle und Eindringtiefe

Das Feld der ins Medium transmittierten Welle $\vec{E}'_i \sim \exp(i\vec{k}'_i \vec{r})$ wird durch den Wellenvektor \vec{k}'_i des gebrochenen Strahls beschrieben. Den Wellenvektor teilt man in eine Komponente $\vec{k}'_{i\parallel}$ parallel zur Oberfläche und $\vec{k}'_{i\perp}$ senkrecht dazu auf

$$\vec{k}'_i = \vec{k}'_{i\parallel} + \vec{k}'_{i\perp} \quad (4.29)$$

Die aus den Maxwell-Gleichungen folgende Stetigkeit der Tangentialkomponenten des Feldes beim Übergang vom Vakuum ins Medium [109] bedingt, daß $\vec{k}'_{i\parallel} = \vec{k}_{i\parallel}$.

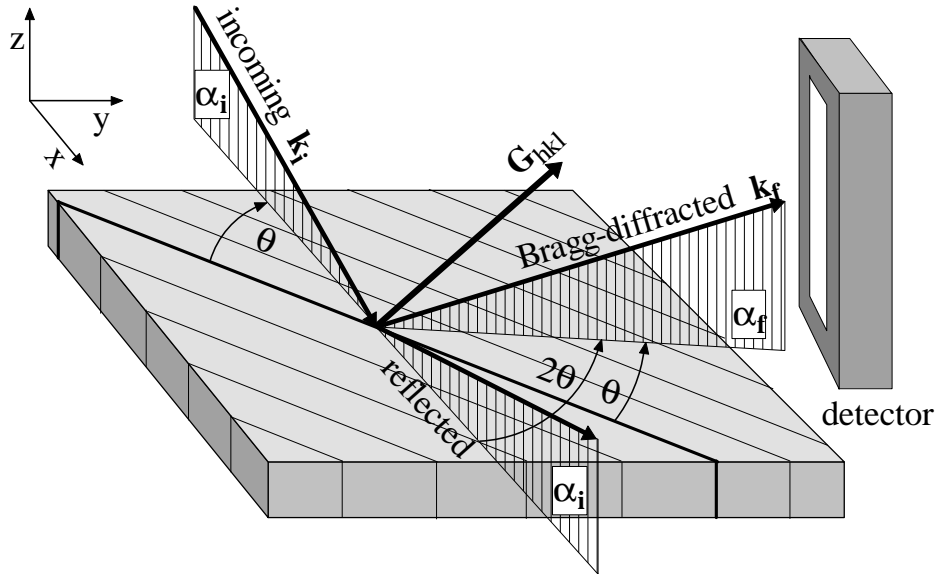


Abbildung 4.3: Streugeometrie bei Beugung unter streifendem Ein- und Ausfall: Ein kollimierter, monochromatischer Röntgenstrahl trifft unter dem streifenden Winkel α_i auf die Oberfläche und wird spekulär reflektiert. Im Medium breitet sich eine quergedämpfte Welle aus, welche an senkrecht zur Oberfläche orientierten Netzebenen unter dem Winkel 2θ gebeugt wird. Mit Hilfe eines ortsauflösenden Detektors wird der gebeugte Strahl in Abhängigkeit vom streifenden Austrittswinkel α_f nachgewiesen.

Dabei wird die Notation zu Grunde gelegt, daß Variablen wie Feld und Wellenvektor, welche die Situation im Medium beschreiben, gestrichelt dargestellt werden, während Vakuumgrößen keine spezielle Kennzeichnung erfahren. Auch der Ortsvektor läßt sich in einen parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Anteil zerlegen: $\vec{r} = \vec{r}_{\parallel} + \vec{r}_z$. Für das transmittierte Feld ergibt sich damit

$$\vec{E}'_i \sim \exp(ik'_{iz}z) \cdot \exp(i\vec{k}'_{i\parallel}\vec{r}_{\parallel}) \quad (4.30)$$

Dabei wurde das Skalarprodukt $\vec{k}'_{iz}\vec{r}_z$ durch $k'_{iz}z$ ersetzt. Die Größe k'_{iz} der Normalkomponente des einfallenden Wellenvektors im Medium erhält man aus dem Snellius'schen Gesetz (4.10) zu

$$k'_{iz} = k\alpha'_i = k\sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta_1 + 2i\beta_1} \quad (4.31)$$

wobei $k = 2\pi/\lambda$ der Wellenvektorbetrag und α_i der Einfallswinkel des Röntgenstrahls ist und $\sin\alpha'_i$ durch α'_i ersetzt wurde. Aus Gleichung (4.31) wird deutlich,

daß es sich bei der Normalkomponente des Wellenvektors im Medium um eine komplexe Größe $k'_{iz} = \Re(k'_{iz}) + i\Im(k'_{iz})$ handelt. Das Feld der transmittierten Welle läßt sich somit schreiben als

$$\vec{E}'_i \sim \exp(i\vec{k}'_{i\parallel}\vec{r}_{\parallel}) \cdot \exp(i\Re(k'_{iz})z) \cdot \exp(-\Im(k'_{iz})z) \quad (4.32)$$

Der erste Term beschreibt die parallel zur Oberfläche verlaufende Wellenfront, die an den senkrechten Netzebenen gebeugt wird. Der zweite Term gibt die Normalkomponente der einlaufenden Welle an, deren Amplitude durch den dritten Term exponentiell mit der Tiefe z gedämpft wird. Für Einfallswinkel kleiner dem kritischen Winkel und bei Vernachlässigung der Absorption β ergibt sich $\Re(k'_{iz}) = 0$. Daraus resultiert eine exakt parallel zur Oberfläche verlaufende Welle im Kristall, deren Amplitude mit dem Abstand z von der Grenzfläche eine exponentielle Dämpfung erfährt. Die Miteinbeziehung der Absorption bewirkt in realen Systemen, daß die quergedämpfte Welle nicht exakt parallel zur Oberfläche verläuft, sondern eine kleine, ins Medium gerichtete Komponente aufweist. Das transmittierte Feld läßt sich direkt an der Grenzfläche durch den Transmissionskoeffizienten aus Gleichung (4.9) beschreiben.

$$|T(\alpha_i)|^2 = tt^* = \left| \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + \sin \alpha'_i} \right|^2 \quad (4.33)$$

Die Transmissionsfunktion $|T(\alpha_i)|^2$ ist in Abbildung 4.4 in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i dargestellt. Bei verschwindender Absorption β besitzen für $\alpha_i = \alpha_c$

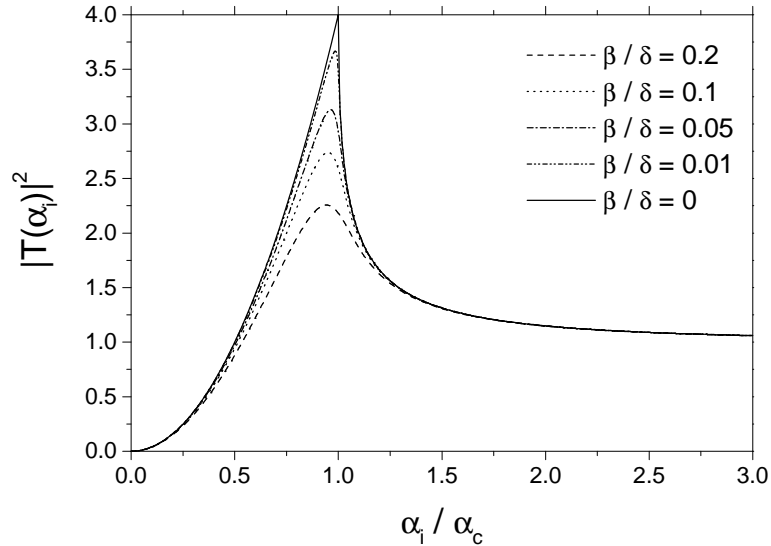


Abbildung 4.4: Transmissionsfunktion durch die Grenzfläche: Am kritischen Winkel überlagern sich einfallende und reflektierte Welle konstruktiv. In Abhängigkeit von der Absorption kommt es zu einer Überhöhung der Intensität bis zum vierfachen Wert.

die einfallende und die reflektierte Welle dieselbe Phase, sie überlagern sich konstruktiv. Dadurch wird an der Grenzfläche die Amplitude des Wellenfeldes um einen Faktor 2 erhöht, die Intensität steigt auf den vierfachen Wert an. Die in realen Systemen vorhandene Absorption bewirkt, daß die Intensitätsüberhöhung geringer als die theoretische Vervielfachung ausfällt.

Das transmittierte Wellenfeld erfährt mit dem Abstand z von der Grenzfläche eine exponentielle Dämpfung. Als Eindringtiefe l_i definiert man jene Größe, für welche die Amplitude der Wellenvektorkomponente k'_{iz} auf $1/e$ abgefallen ist

$$l_i = \frac{1}{\Im(k'_{iz})} = \sqrt{\frac{2}{k^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\delta_1 - \alpha_i^2 - \sqrt{4\beta_1^2 + (\alpha_i^2 - 2\delta_1)^2}}} \quad (4.34)$$

Der Verlauf der Eindringtiefe in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i ist schematisch für verschiedene Verhältnisse von β/δ in Abbildung 4.5 dargestellt.

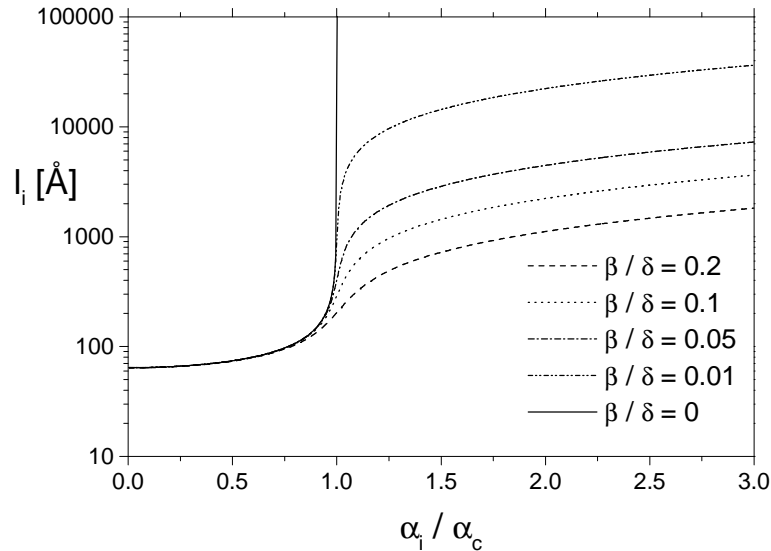


Abbildung 4.5: Eindringtiefe der transmittierten Welle ins Medium: Für Winkel kleiner dem kritischen Winkel α_c dringt der Röntgenstrahl typischerweise nur wenige zehn Ångström in das Material ein, man befindet sich im Regime der evaneszenten Welle. Bei deutlich größeren Winkeln wird der transmittierte Strahl durch Photoabsorption geschwächt, die Eindringtiefen reichen bis in den Mikrometerbereich.

4.3.2 Beugung der evaneszenten Welle

Die Beugung der quergedämpften Welle wird im Rahmen der Distorted Wave Born Approximation DWBA diskutiert. Dazu teilt man die ortsabhängige Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ im Medium in einen mittleren Anteil $\bar{\rho}$ und eine lokale

Abweichung $\Delta\rho(\vec{r})$ auf. Die mittlere Elektronendichte $\bar{\rho}$ legt über den Brechungsindex n die optischen Eigenschaften des Mediums fest. Die Transmissionsfunktion durch die Grenzfläche und damit die quergedämpfte Welle werden in diesem Formalismus exakt, die Beugung der evaneszenten Welle an den lokalen Dichtefluktuationen $\Delta\rho(\vec{r})$ in erster Bornscher Näherung behandelt. Das Wellenfeld im Kristall wird dann durch zwei Gleichungen beschrieben [122], [123]

$$(\nabla^2 + k^2 n^2)E(r) = 0 \quad (4.35)$$

$$(\nabla^2 + k^2 n^2)\Delta E(r) = -k^2 \Delta n(r)^2 E(r) \quad (4.36)$$

Dabei wurden Feld $E(r)$ und Brechungsindex $n(r)$ jeweils in einen gemittelten Anteil E bzw. n und einen die lokalen Abweichungen beschreibenden Term $\Delta E(r)$ bzw. $\Delta n(r)$ zerlegt. Die erste Bornsche Näherung besteht darin, daß in (4.36) auf der rechten Seite die gestreute Welle $\Delta E(r)$ gegenüber der evaneszenten Welle E vernachlässigt und $E(r)$ durch E ersetzt wird. Lösen des Gleichungssystems führt zur Intensität der unter streifendem Ein- und Ausfall gebeugten Welle [122]

$$I(\vec{q}) = |T(\alpha_i)|^2 \cdot |T(\alpha_f)|^2 \cdot S^2(\vec{q}) \quad (4.37)$$

$|T(\alpha_i)|^2$ und $|T(\alpha_f)|^2$ sind die Transmissionsfunktionen des einfallenden bzw. ausfallenden Strahls. Der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ ist die Fouriertransformierte der Elektronendichtefluktuation $\Delta\rho(\vec{r})$.

$$\begin{aligned} S(\vec{q}) = S(\vec{q}_{\parallel}, q'_z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^t \Delta\rho(\vec{r}_{\parallel}, z) \exp(i\vec{q}_{\parallel}\vec{r}_{\parallel}) d^2\vec{r}_{\parallel} \exp(iq'_z z) dz \quad (4.38) \\ &= \int_0^t F(\vec{q}_{\parallel}, z) \exp(i\Re(q'_z)z) \exp(-\frac{z}{\Lambda}) dz \end{aligned}$$

Der Streuvektor \vec{q} und der Ortsvektor \vec{r} wurden dabei in Komponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche zerlegt, t bedeutet die Dicke des Mediums. $F(\vec{q}_{\parallel}, z)$ ist die Fouriertransformierte der lateralen Elektronendichtefluktuation und repräsentiert die senkrecht zur Oberfläche orientierten Netzebenen. $1/\Lambda$ steht für den Imaginärteil der Normalkomponente des Streuvektors \vec{q} . Analog zu (4.34) bezeichnet man Λ als Streutiefe mit $1/\Lambda = 1/l_i + 1/l_f$. Sie stellt ein Maß für die Tiefe dar, aus welcher der gebeugte Strahl tritt. Λ kann, wie in Abbildung 4.6 gezeigt, durch den Einfallswinkel α_i und den Ausfallswinkel α_f kontrolliert werden.

Für einen dicken Kristall, d. h. $t \rightarrow \infty$, kann man die Intensität aus (4.38) schreiben als

$$I(\vec{q}) = |T(\alpha_i)|^2 \cdot |T(\alpha_f)|^2 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \delta(\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{hkl}) \cdot \frac{1}{|1 - e^{iq'_z d_{\perp}}|^2} \quad (4.39)$$

d_{\perp} ist der laterale Netzebenenabstand und F_{hkl} der Strukturfaktor der Einheitszelle. Die Erfüllung der Bragg-Bedingung wird durch $\delta(\vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{hkl})$ gewährleistet.

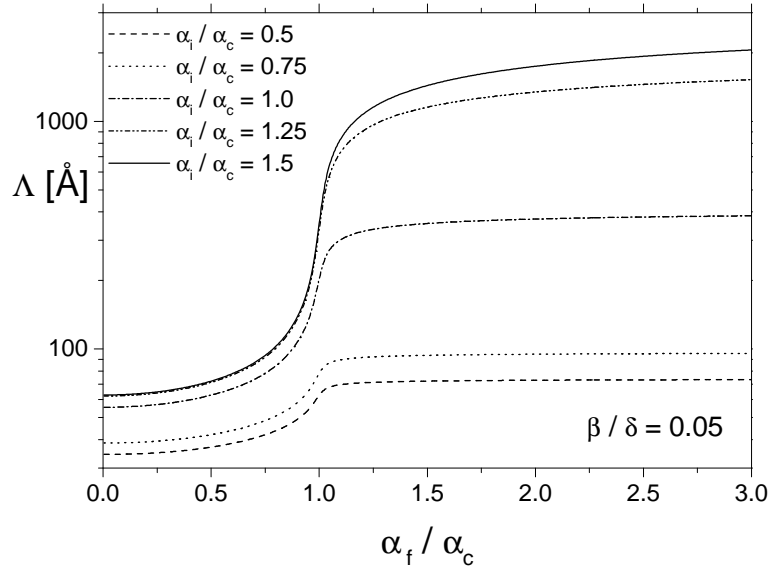


Abbildung 4.6: Streutiefe als Funktion des Ausfallswinkels α_f für verschiedene Einfallswinkel α_i : Durch geeignete Wahl der beiden Winkel läßt sich die Tiefe, aus welcher die gebeugte Welle tritt, kontrolliert wählen.

Führt man die Integration in Gleichung (4.38) für eine Schicht der Dicke t durch, modifiziert sich der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ zu

$$S(\vec{q}) \sim \frac{1 - e^{iq'_z t}}{1 - e^{iq'_z d_\perp}} \quad (4.40)$$

In Abbildung 4.7 ist mit diesem Strukturfaktor die nach dem Ausfallswinkel aufgelöste Intensität für den Fall einer 230 \AA dicken Schicht berechnet. Das Intensitätsmaximum liegt bei $\alpha_f = \alpha_c$, die Oszillationen weisen eine der 230 \AA dicken Schicht entsprechende Periodizität auf. Wie im Fall der Röntgenbraggbeugung wird die Schichtdicke t durch die Anzahl der kohärent streuenden Netzebenen bestimmt. Die Oszillationen auf dem sog. α_f -Spektrum stellen demnach ein Maß für die kristalline Güte dünner Schichten dar.

Die Methode der Beugung unter streifenden Winkeln ist hervorragend zur Untersuchung dünner, epitaktischer Schichten geeignet, wie im folgenden dargelegt wird. Die Kontrollierbarkeit der Streutiefe kann genutzt werden, um tiefenaufgelöst den lateralen Gitterparameter zu vermessen. In pseudomorphen Schichten läßt sich somit die Verspannung aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche Schicht-Substrat bestimmen. Die in dieser Arbeit untersuchten epitaktischen Niobschichten auf Saphirsubstrat weisen Schichtdicken deutlich größer als die kritische Schichtdicke, welche das Limit des pseudomorph verspannten Wachstums markiert, auf. Die Niobschichten relaxieren deshalb während des Wachstumsprozesses durch Fehlanpassungsversetzungen auf ihre Volumengitterparameter. Nach

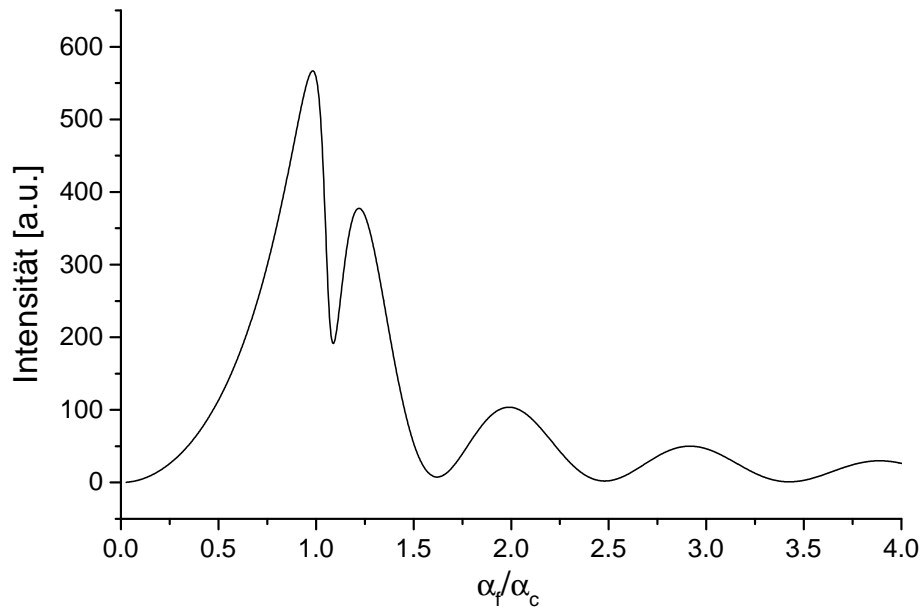


Abbildung 4.7: Berechnete, nach dem Ausfallswinkel aufgelöste Intensität einer 230 Å dicken Niobschicht: Die Periodizität der Oszillationen ist ein Maß für die Zahl der kohärent streuenden Netzebenen und damit für die kristalline Güte der Schicht.

dem Wachstumsprozeß interstitiell gelöster Wasserstoff erhöht die Gitterfehlanpassung zwischen Niob und Saphir. Mit Beugung unter streifenden Winkeln kann somit untersucht werden, ob der gelöste Wasserstoff zu einer homogenen, lateralen Gitterparameteränderung führt oder ob insbesondere in Lagen nahe am Substrat auf Grund von Restverspannungen eine geringere laterale Dehnung der Niobeinheitenzellen gegeben ist.

Um den gegenseitigen Abstand senkrecht zur Oberfläche orientierter Netzebenen zu bestimmen kann man entweder die Methode der Beugung unter streifenden Winkeln anwenden oder Beugungsexperimente in sog. Laue-Geometrie durchführen. Dabei durchdringt der Primärstrahl die Probe, der an den senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Netzebenen gebeugte Strahl wird auf der gegenüberliegenden Seite des Kristalls nachgewiesen. Auf Grund der speziellen, abschattungsfreien Probenhalterung und des notwendigen optimalen Wärmekontaktes zum Heizelement müßte der an der Niobschicht lauegebeugte Strahl mehr als 1 mm Saphir und etliche cm Stahl durchdringen, bevor er registriert werden kann. Die damit verbundenen Schwierigkeiten und Einschränkungen lassen sich bei Anwendung von Beugung unter streifenden Winkeln umgehen, dabei kann auf eine Auflösung der Intensität nach dem Ausfallswinkel verzichtet werden.

4.4 Neutronenreflektivität

Der Brechungsindex für Röntgenstrahlen wird durch die sog. Streulängendichte $Nr_{el}(Z + f)$ des Materials bestimmt. Sie setzt sich aus der Atomzahldichte N und der Streulänge eines Atoms $r_{el}(Z + f')$ zusammen, welche durch die Kernladungszahl Z , die Dispersionskorrektur f' und den klassischen Elektronenradius r_{el} als Streulänge des Elektrons gegeben ist. In Analogie dazu definiert man für Neutronen den Brechungsindex n in Abhängigkeit von Wellenlänge λ und Streulängendichte Nb^{koh} . Alle im Rahmen der Diskussion der Röntgenreflektivität in Abschnitt 4.1 getroffenen Aussagen über Rauigkeit, Vielfachreflexion, kritischer Winkel und Anwendung des Parratt-Algorithmus lassen sich direkt auf Neutronenreflektivität übertragen:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (4.41)$$

mit dem Dispersionsanteil δ

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb^{koh} \quad (4.42)$$

und dem imaginären Absorptionsanteil $i \cdot \beta$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} N(\sigma^{abs} + \sigma^{ink}) \quad (4.43)$$

Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben ausschließlich um nicht magnetische Substanzen handelt, wurde die magnetische Streuung der Neutronen in (4.42) nicht berücksichtigt. b^{koh} bezeichnet man als die kohärente Streulänge, σ^{abs} und σ^{ink} stellen den Absorptionsquerschnitt und den inkohärenten Streuquerschnitt dar. N gibt die Zahl der Atome pro Einheitsvolumen an. Streulänge und Wirkungsquerschnitt werden im folgenden insbesondere im Hinblick auf Wasserstoff detailliert diskutiert.

Ausgangspunkt zur Behandlung des Streuprozesses eines Neutrons an Materie ist die stationäre Schrödinger Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (4.44)$$

$\Psi(\vec{r})$ ist die Wellenfunktion des Neutrons, m_N die Neutronenmasse und $V(\vec{r})$ das nukleare Wechselwirkungspotential des Mediums für Neutronen. Die Reichweite der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung und die Radien der mit den Neutronen interagierenden Kerne sind um Größenordnungen kleiner als die Wellenlänge thermischer Neutronen im Bereich einiger Ångström [124]. Die „Dimensionslosigkeit“ des Kernpotentials hat zur Folge, daß man nur sog. s-Wellen-Streuung betrachten muß. Dabei führt man eine Partialwellenzerlegung der Wellenfunktion des Neutrons durch und berechnet für jede Partialwelle l den Wirkungsquerschnitt. Nur der zur Drehimpulsquantenzahl $l = 0$ gehörende Wirkungsquerschnitt trägt

für thermische Neutronen zur Streuung bei [125]. Die s-Wellen-Streuung ist isotrop, d. h. unabhängig vom Streuwinkel und läßt sich durch den Parameter b , die Streulänge, beschreiben. Da die Wechselwirkung Neutron-Medium verhältnismäßig schwach ist, können Vielfachstreuungsprozesse vernachlässigt werden. In erster Bornscher Näherung kann man deshalb das Wechselwirkungspotential $V(\vec{r})$ über die Streulänge b darstellen

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_N} b \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (4.45)$$

wobei die Summe über alle Kernpositionen \vec{R}_i im Medium verläuft. Gleichung (4.45) gibt das sog. Fermi-Pseudo-Potential wieder. Dabei handelt es sich nicht um ein reales Kernpotential, sondern lediglich um eine konstruktive Darstellung der Wechselwirkung, welche die beobachtete Isotropie der s-Wellen-Streuung in erster Bornscher Näherung beschreibt. Die Streulänge b ist für thermische Neutronen mit Wellenlängen im Ångströmbereich unabhängig von der Energie der Neutronen.

Die Streulänge kann positives oder wie im Fall von Wasserstoff negatives Vorzeichen aufweisen. Für die meisten Elemente bzw. Isotope besitzt b positives Vorzeichen, das bedeutet, daß die gestreute Neutronenwelle bezüglich der einlaufenden Welle eine Phasenverschiebung von 180° erfährt. Die Phasenverschiebung von 180° ist Ausdruck der Tatsache, daß die Streuung an harten, nicht zu durchdringenden Kugeln, den Atomkernen, erfolgt. Vollständigkeitshalber sei darauf hingewiesen, daß dieselbe Phasenverschiebung von 180° bei der Streuung von Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atomhülle auftritt und für den Brechungsindex kleiner eins verantwortlich zeichnet. Im Fall von Wasserstoff ist die Undurchdringbarkeit des Kerns nicht gegeben. Die Wellenfunktion des Protons im Wasserstoffkern und die Wellenfunktion des Neutrons überlappen und führen in Abhängigkeit der Orientierung des Neutronenspins relativ zur Spinstellung des Wasserstoffkerns zu unterschiedlichen Streulängen b^+ und b^- . Die Streulänge b^- für antiparallele Spins weist negatives Vorzeichen auf.

Bei Vernachlässigung des Kernspins läßt sich der Wirkungsquerschnitt σ mit Hilfe der Breit-Wigner Formel darstellen [126]

$$\sigma = 4\pi \left| R + \frac{\frac{1}{2}\Gamma_n/k}{(E - E_{res}) + \frac{1}{2}i(\Gamma_n + \Gamma_a)} \right|^2 \quad (4.46)$$

R ist der Kernradius und steht für die harte, nicht zu durchdringende Kugel, E ist die Energie des Neutrons und E_{res} die Resonanzenergie des Kerns. Γ_n und Γ_a sind die Breiten der Resonanzen für Reemission und Absorption des Neutrons. Der Resonanzterm $E - E_{res}$ zeichnet z. B. bei ^{62}Ni für die stark negative Streulänge verantwortlich. Wie aus Gleichung (4.46) hervorgeht, weist der Wirkungsquerschnitt einen imaginären Anteil, den Absorptionsquerschnitt σ^{abs} auf,

welcher durch die Resonanzbreiten Γ_n und Γ_a bestimmt wird. Dabei wird das Neutron vom Kern unter Abstrahlung von Gammaquanten eingefangen. Der Absorptionsquerschnitt ist für thermische Neutronen proportional zur Wellenlänge und läßt sich jenseits von Breit-Wigner Absorptionskanten berechnen

$$\sigma^{abs}(\lambda) = \sigma^{abs}(\lambda_0) \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (4.47)$$

Die einen Festkörper aufbauenden Atome liegen in der Regel nicht isotopenrein vor, sondern setzen sich aus den Isotopen der Elemente zusammen, welche zum Teil stark unterschiedliche Streulängen aufweisen. Bei Atomen mit nicht verschwindendem Kernspin kann die Streuung des Neutrons mit paralleler oder antiparalleler Spineinstellung erfolgen und unterschiedliche Streulängen b^+ und b^- wie im Fall von Wasserstoff hervorrufen. Isotopeneffekt und Kernspin bewirken demnach, daß selbst bei einer vollständig periodischen Anordnung der Atome keine perfekte Periodizität im Streupotential vorliegt. Der fluktuierende Anteil des Potentials ist nicht interferenzfähig und führt zu einer winkelunabhängigen Streuung, die durch den inkohärenten Streuquerschnitt σ^{ink} beschrieben wird. Das resultierende mittlere, periodische Streupotential wird durch die kohärente Streulänge b^{koh} dargestellt. Die Streuquerschnitte σ^{koh} und σ^{ink} lassen sich durch die Streulängen b^+ und b^- und ihre Gewichtungen w^+ und w^- ausdrücken

$$\sigma^{koh} = 4\pi(w^+b^+ + w^-b^-)^2 \quad (4.48)$$

$$\sigma^{ink} = 4\pi w^+w^-(b^+ - b^-)^2 \quad (4.49)$$

Für den Gesamtspin J gibt es $2J + 1$ magnetische Unterzustände, wobei sich J aus dem Kernspin I der streuenden Atome und dem Spin $1/2$ des Neutrons zusammensetzt. Bei paralleler Spinstellung gibt es somit $2(I + 1/2) + 1 = 2I + 2$ und bei antiparalleler Orientierung $2(I - 1/2) + 1 = 2I$ energetisch entartete Unterzustände. Die Gewichtungen lassen sich demnach schreiben als

$$w^+ = \frac{2I + 2}{2I + 2 + 2I} = \frac{I + 1}{2I + 1} \quad (4.50)$$

$$w^- = \frac{2I}{2I + 2 + 2I} = \frac{I}{2I + 1} \quad (4.51)$$

Für Wasserstoff mit Kernspin $I = 1/2$ erhält man $w^+ = 3/4$ und $w^- = 1/4$. Zusammen mit den Streulängen $b^+ = 1.04 \cdot 10^{-12}$ cm und $b^- = -4.74 \cdot 10^{-12}$ cm lassen sich die beiden Streuquerschnitte ausdrücken [126]

$$\sigma_H^{koh} = 1.76 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \quad (4.52)$$

$$\sigma_H^{ink} = 79.7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \quad (4.53)$$

Wasserstoff weist demnach einen sehr hohen inkohärenten Wirkungsquerschnitt σ_H^{ink} auf.

Bis jetzt wurde der Fall betrachtet, daß die streuenden Kerne an ihren Orten fixiert, d. h. in einem Festkörper gebunden sind. Die Streuung findet in diesem Fall elastisch statt, die Neutronen übertragen keine Energie auf die Kerne. Im gasförmigen Zustand sind die Kerne dagegen frei beweglich und erfahren durch die Neutronen einen Rückstoß. Die Streuquerschnitte σ^{frei} für freie Atome lassen sich aus den gebundenen Querschnitten σ^{geb} und der Atommassenzahl A berechnen

$$\sigma^{frei} = \left(\frac{A}{1+A} \right)^2 \sigma^{geb} \quad (4.54)$$

Für schwere Kerne ist der Unterschied zwischen gebundenem und freiem Streuquerschnitt vernachlässigbar, im Fall von Wasserstoff reduziert sich der freie Streuquerschnitt auf lediglich ein Viertel des gebundenen Wertes: $\sigma_H^{frei} = 1/4 \cdot \sigma_H^{geb}$. Zur Erinnerung sei erwähnt, daß Wasserstoff in Niob im Zwischengitter gelöst ist und hochfrequent Platzwechselsprünge durchführt. Er wird aufgrund seiner Beweglichkeit als Gittergas bezeichnet. Da zur Extraktion der Wasserstoffkonzentration c_H aus Neutronenreflektivitätsdaten die genaue Kenntnis der Streuquerschnitte unabdingbar ist, muß geklärt werden, ob Wasserstoff in Niob als freier oder als gebundener Streuer zu behandeln ist. Für Wasserstoff in Niob kann man die Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnitts durch das sog. Oszillatormodell darstellen. Dabei beschreibt man die interstitiell gelösten Wasserstoffatome als Einsteinoszillatoren im anisotropen, harmonischen Potential des Niobwirtsgitters [127]. Experimentell findet man sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Wirkungsquerschnitte mit dem theoretischen Modell [128]. Extrapolation der Daten aus [128] sowie eine Berechnung im Rahmen des Oszillatormodells belegen, daß bei der in dieser Arbeit gewählten Temperatur von $T = 300^\circ \text{C}$ und einer Wellenlänge der Neutronen von $\lambda = 4.41 \text{ \AA}$ der Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffs dem gebundenen Wert entspricht. Weiter zeigt sich keine Abhängigkeit des Streuquerschnittes von den verschiedenen thermodynamischen Phasen des Niob-Wasserstoff-Systems [128]. Tabelle 4.1 gibt die kohärente Streulänge b^{koh} , den inkohärenten Streuquerschnitt σ^{ink} und den Absorptionsquerschnitt σ^{abs} für die im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Elemente und Isotope an [126], [129], [130] und [131]

4.5 Instrumentelle Auflösung

In kinematischer Näherung ist die Amplitude des gebeugten Strahls durch die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung gegeben. Zur Darstellung der Streuintensitäten bietet sich deshalb der reziproke Raum an, der durch die Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f der einlaufenden und der gestreuten Welle aufgespannt

Streulängen und Wirkungsquerschnitte			
	b^{koh} in 10^{-12} cm	σ^{ink} in 10^{-24} cm ²	$\sigma_{\lambda=5.5\text{\AA}}^{abs}$ in 10^{-24} cm ²
H	-0.374	79.7	1.008
D	0.667	2.0	0.0014
O	0.580	≈ 0.015	≈ 0.0004
Al	0.355	≤ 0.01	≈ 0.7
Nb	0.705	0.0063	3.514
Pd	0.60	0.093	24.4

Tabelle 4.1: Streulängen und Wirkungsquerschnitte der für diese Arbeit relevanten Elemente und Isotope. Die Absorptionsquerschnitte beziehen sich auf eine Wellenlänge von $\lambda = 5.5 \text{\AA}$ und können unter Anwendung von (4.47) für die gewünschten Energien umgerechnet werden.

wird. Man unterscheidet im reziproken Raum, wie in Abbildung (4.8) dargestellt, zwischen radialer und angularer Richtung.

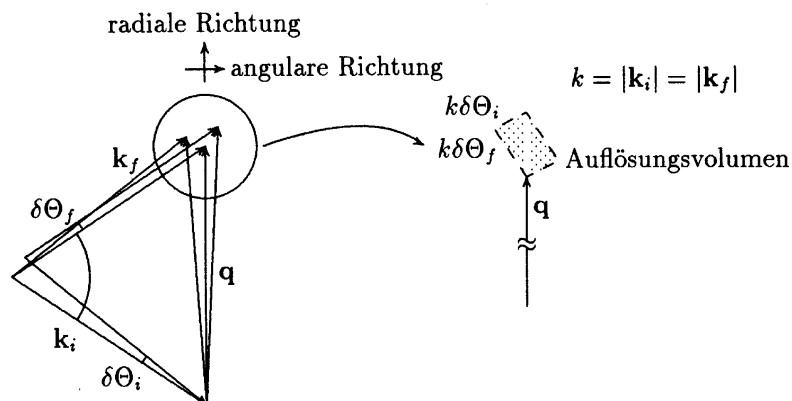


Abbildung 4.8: Auflösungselement im reziproken Raum: Die Winkeldivergenzen $\delta\theta_i$ und $\delta\theta_f$ werden durch die Blendeneinstellungen und die Divergenz des Primärstrahls festgelegt.

In der üblichen Terminologie bezeichnet man eine Messung entlang des radialen Pfades als Radial- oder 2:1-Scan. Sie wird u. a. zur Bestimmung des gegenseitigen Abstandes und der Anzahl der kohärent streuenden Netzebenen durchgeführt. Die Messung in angularer Richtung bezeichnet man entsprechend als Angular-

oder Omegascan. In Großwinkelbeugungsexperimenten gibt sie Auskunft über die Mosaizität, d. h. die gegenseitige Verkippung der den gesamten Kristall aufbauenden Mikrokristallite. In Reflektivitätsexperimenten erhält man durch einen Omegascan u. a. Informationen über die Krümmung der Probenoberfläche. Die Toleranzen $k\delta\theta_i$ und $k\delta\theta_f$ in den Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f werden durch instrumentelle Einstellungen bestimmt. Die durch Blendengrößen und Strahlqualität festgelegten Winkeldivergenzen führen zu einer endlichen Ausdehnung des zu einem Wellenvektorpaar \vec{k}_i und \vec{k}_f gehörenden Bereichs im reziproken Raum, welchen man als Auflösungselement bezeichnet. Eine Verbesserung der Auflösung ist in der Regel mit Intensitätsverlusten verbunden, so daß für jede Messung die den jeweiligen Erfordernissen angepaßte, optimale Auflösung gewählt werden sollte. Dabei berechnet man die Projektion des Auflösungselementes auf die jeweilige Richtung im reziproken Raum. Dieser Aspekt ist insbesondere im Hinblick auf Neutronenstreuexperimente wichtig, da die Zahl der im monochromatisierten Primärstrahl zur Verfügung stehenden Neutronen um fünf bis zehn Größenordnungen geringer ist als die Zahl der Röntgenphotonen in einem vergleichbaren Experiment an einer Synchrotron Strahlungsquelle. Die Wellenlängenunschärfe des Primärstrahls trägt ebenfalls zum Auflösungsvolumen bei. An allen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Instrumenten und Strahlquellen betrug die relative Wellenlängenunschärfe jedoch weniger als $\Delta\lambda/\lambda \leq 0.006$ und kann deshalb im Vergleich zum Beitrag durch Winkeldivergenzen vernachlässigt werden.

Kapitel 5

Rohdaten und Messungen

In diesem Kapitel werden die mit den unterschiedlichen Methoden durchgeführten Messungen und Rohdaten vorgestellt. In der Terminologie dieser Arbeit bezeichnet man die Untersuchung einer bis dato noch nie beladenen Probe als Leermessung. Bei einer Entladungsmessung wurde der Wasserstoff zuvor durch Abpumpen der Gasatmosphäre aus der Probe getrieben. Entsprechend versteht man unter Beladungsmessungen jene Teile der Experimente, die bei einem Wasserstoffgasdruck p und einer Proben temperatur T und somit an wasserstoffbeladenen Schichten durchgeführt wurden.

Anhand einiger ausgewählter Beispiele wird exemplarisch der Einfluß der Wasserstoffbeladung auf die Messungen erläutert und qualitativ auf die Veränderungen gegenüber der zugehörigen Leermessungen verwiesen¹. Vor der Beladung mit Wasserstoff und den damit verbundenen Strukturänderungen gilt es deshalb zunächst die Proben systematisch zu charakterisieren. Zum einen wird so der Ausgangszustand der Schichtsysteme vor dem Beladeprozess dokumentiert. Zum anderen kann aufgrund der individuell leicht variierenden Eigenschaften wie kristalline Qualität, Grenzflächenrauigkeiten, Dicke und Oberflächenkrümmung der Schichten eine Auswahl der am besten für das jeweilige Experiment geeigneten Proben getroffen werden. So empfiehlt sich z. B. für Reflektivitätsmessungen Proben mit möglichst geringer Oberflächenkrümmung zu verwenden. Für die Bestimmung der Netzebenenabstände spielt dieser Aspekt hingegen eine untergeordnete Rolle.

Alle Proben wurden zunächst an den lehrstuhl internen Instrumenten charakterisiert. Zusätzlich wurde vor Beginn der Wasserstoffbeladung im Rahmen der jeweiligen Meßreihe eine weitere Charakterisierungsmessung durchgeführt. Für Messungen an einer Synchrotron Strahlungsquelle spielt der mit der Leermessung verbundene Zeitfaktor keine Rolle, bei Neutronenreflektivitätsmessungen erhält der zeitliche Aufwand zur Durchführung einer einzelnen Messung durchaus Bedeutung. Leermessungen sind jedoch zwingend erforderlich, sie legen den Aus-

¹Aufgrund der Fülle der Daten muß auf eine vollständige Darstellung der einzelnen Meßreihen verzichtet werden.

gangszustand der unbeladenen Proben fest, wie er sich am jeweiligen Instrument aufgrund der Größe und der Divergenz des Primärstrahls sowie der gewählten Blendeneinstellungen ergibt. Leer- und Beladungsmessungen sind dadurch mit denselben instrumentellen Auflösungen versehen und können direkt miteinander verglichen werden.

5.1 Charakterisierungsmessungen

In Abbildung 5.1 ist die Röntgenreflektivitätskurve eines 792 Å dicken Niobfilms dargestellt. Man erkennt deutlich die der Niobschichtdicke entsprechenden kurzwelligen Oszillationen. Sie werden von langwelligen Intensitätsmodulationen, welche durch die 93 Å dicke Palladiumdeckschicht verursacht werden, überlagert. Der mit zunehmendem Einfallswinkel θ kaum gedämpfte Hub der Oszillationen ist Ausdruck der geringen Rauigkeiten der beteiligten Grenzflächen. Der linea-

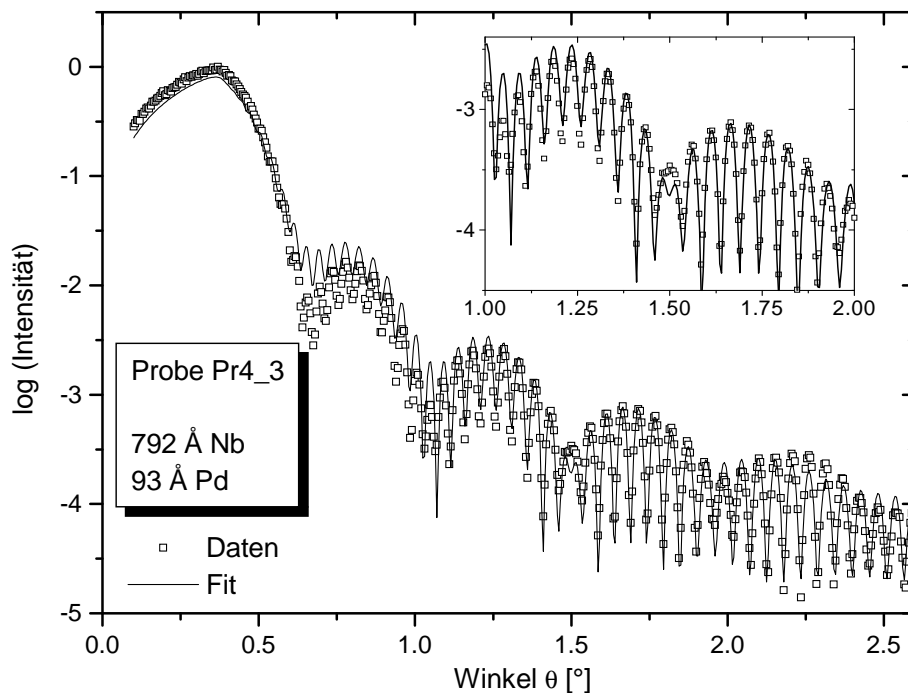


Abbildung 5.1: Röntgenreflektivität an der Probe Pr4_3: Leermessung. Die quadratischen Symbole stellen die Meßpunkte, die durchgezogene Linie die mit dem Parratt-Algorithmus angepaßte Kurve dar. Die Schichtdicken ergeben sich daraus zu 792 Å für die Niob- und 93 Å für die Palladiumdeckschicht. Die auch bei großen Einfallswinkeln deutlich ausgeprägten Oszillationen sind Folge der geringen Rauigkeiten der beteiligten Grenzflächen.

re Intensitätsanstieg im Bereich der Totalreflexion resultiert aus der Tatsache, daß mit steigenden Winkeln die Projektion der Probenoberfläche auf den Strahl-

querschnitt und somit die Zahl der auf die Probe treffenden Röntgenquanten zunimmt. Dieser geometrische Effekt wird in Form der sog. Ausleucht Korrektur berücksichtigt. Der Grenzwinkel θ_g der Ausleuchtung ergibt sich aus der Strahlbreite h und der Länge l der Probe zu $\sin \theta_g = h/l$. Die korrigierten Intensitäten I lassen sich aus der gemessenen Intensität I_0 berechnen: $I = I_0 \cdot \sin \theta_g / \sin \theta$ für $\theta < \theta_g$. Führt man die Ausleucht Korrektur durch, erhält man im Bereich der Totalreflexion das aus den Fresnel Formeln folgende Intensitätsplateau.

Abbildung 5.2 zeigt die Röntgenreflektivitätskurve eines weiteren Schichtsystems vor der Beladung mit Wasserstoff. Der Niobfilm ist mit einer Dicke von 226 Å

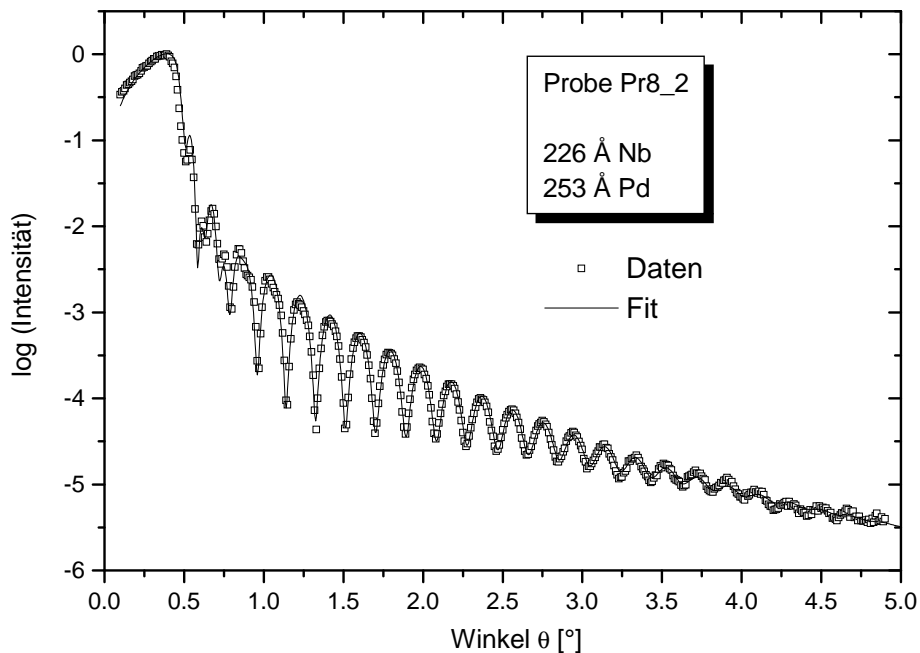


Abbildung 5.2: Röntgenreflektivität an der Probe Pr8_2: Leermessung. Die quadratischen Symbole stellen wiederum die Meßpunkte, die durchgezogene Linie die mit dem Parratt-Algorithmus angepaßte Kurve dar. Die im Vergleich zur Probe in Abbildung 5.1 kleinere Schichtdicke äußert sich im größeren Abstand der Oszillationen. Aufgrund der größeren Rauigkeit werden die Intensitätsmodulationen der Palladiumdeckschicht rasch ausgedämpft.

erheblich dünner als jener der Probe Pr4_3 aus Abbildung 5.1, entsprechend hat sich der Abstand der Oszillationen geändert. Die mit der Palladiumdeckschicht verbundenen Intensitätsmodulationen werden aufgrund der größeren Rauigkeit der Palladiumgrenzflächen rasch ausgedämpft.

Beide gezeigten Reflektivitätskurven wurden am Sechskreisdiffraktometer der Rossendorfer Beamline ROBL bei einer Wellenlänge λ von 1.54 Å aufgenommen. Der kritische Winkel der Totalreflexion befindet sich jeweils bei $\theta_c = 0.39^\circ$ und stimmt mit dem theoretischen Wert von Niob überein. Bei dem verwendeten Szintillationsdetektor der Fa. Bede erstreckt sich der Linearitätsbereich bis $7.5 \cdot 10^4$

Röntgenquanten pro Sekunde. Liegen höhere Zählraten vor, kommt es zu einer Abweichung zwischen der registrierten und der tatsächlichen Intensität, die sich mit Hilfe einer sog. Totzeitkorrektur egalalisieren läßt. Die Totzeit τ ist eine detektorspezifische Größe, welche jene Zeitspanne angibt, die mindestens zwischen zwei aufeinanderfolgenden Röntgenquanten liegen muß, damit sie vom Detektor als zwei Einzelimpulse registriert werden können. Die korrigierte Intensität I_{korr} läßt sich aus der gemessenen Intensität I_{mess} , der Totzeit τ und der Meßzeit t pro Datenpunkt berechnen

$$I_{korr} = I_{mess} \exp \left(\frac{\frac{\tau}{t} \cdot I_{mess}}{1 - \frac{\tau}{t} \cdot I_{mess}} \right) \quad (5.1)$$

Führt man sowohl Ausleucht- als auch Totzeitkorrekturen durch, lassen sich den experimentellen Daten nach dem Parratt-Algorithmus berechnete Reflektivitätskurven anpassen und die relevanten Probenparameter wie Rauigkeiten, Dicken und Dichten der Einzelschichten bestimmen. Die Abbildungen 5.1 und 5.2, in welchen die offenen Symbole die experimentellen Datenpunkte repräsentieren während die durchgezogenen Linien mit Hilfe des Parratt-Algorithmus berechnet wurden, belegen die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Die Messungen wurden bei einer lediglich 0.09 mm breiten Detektorblende durchgeführt, der Abstand zwischen dem Probenort und der Detektorblende betrug 900 mm. Die Auflösung im Reflexionswinkel 2θ ergibt sich somit zu $\Delta 2\theta = 0.09/900 \equiv 0.0057^\circ$ und kann bei der Anpassung der berechneten Kurven vernachlässigt werden.

In Abbildung 5.3 ist aus der Leermessung der Probe Pr4_3 am Sechskreisdiffraktometer der ROBL-Beamline der Radialscan um den out-of-plane (110)-Niobbraggreflex dargestellt. Auf der zu kleineren Winkeln gerichteten Flanke des Niobreflexes befindet sich das auflösungsverbreiterte Braggmaximum des Saphirsubstrates. Die Position des $(11\bar{2}0)$ -Saphirpeaks ändert sich unter Wasserstoffbeladung nicht und kann deshalb als Referenzpunkt zur Bestimmung der Braggwinkel des Niobreflexes dienen. Der Braggreflex der Niobschicht weist die in Kapitel (4.2) diskutierten Laue-Oszillationen auf, wie sie im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 5.3 deutlich zu erkennen sind. Die Periode der Oszillationen ist durch die Anzahl der kohärent streuenden Netzebenen und somit die „kristalline“ Dicke der Niobschicht gegeben. Die so ermittelten Werte stimmen bei allen untersuchten Proben im Rahmen der experimentell bedingten Fehler mit den aus Reflektivitätsmessungen gewonnenen Schichtdicken überein. Bei größeren Winkeln entsprechend dem kleineren Netzebenenabstand tritt der (111)-Reflex der Palladiumdeckschicht auf. Seine Intensität entlang des radialen Pfades ist aufgrund der geringeren Anzahl der streuenden Netzebenen und der größeren Mosaizität um drei Größenordnungen schwächer als das Niobsignal. Die deutlich zu identifizierenden Nebenmaxima sind Laue-Oszillationen der Palladiumschicht und belegen ihre kristalline Qualität, insbesondere zeigen sie, daß es sich nicht

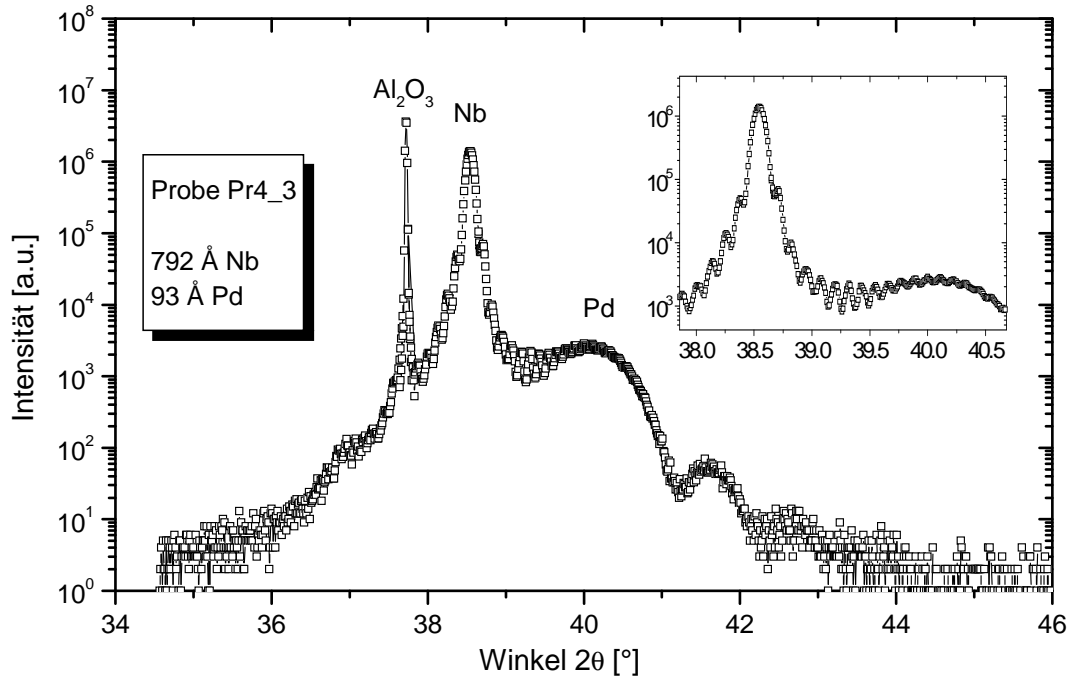


Abbildung 5.3: Röntgenbraggbeugung an der Probe Pr4_3: Dargestellt ist der Radialscan um die Position des Niobbraggmaximums der Leermessung. Man erkennt den auflösungsverbreiterten Saphirpeak auf der zu kleineren Winkeln gerichteten Flanke des Niobsignals. Die in der Bildeinlage gezeigte Vergrößerung des Bereichs um den Niobbraggreflex weist die in Kapitel (4.2) besprochenen Laue-Oszillationen auf und belegt die ausgezeichnete kristalline Qualität des Schichtsystems. Zusätzlich erkennt man das Braggmaximum der Palladiumdeckschicht, welche ihrerseits zu Laue-Modulationen der Intensität führt.

um polykristallines Material handelt. Dieser Befund wird durch den nicht abgebildeten Omegascan des Palladiumreflexes gestützt. Die Halbwertsbreite $\Delta\omega_{\text{Pd}}^{\text{out}}$ des Palladium-(111)-Braggreflexes in angularer Richtung beträgt 0.1° . Ebenfalls nicht gezeigt ist der Omegascan durch das Braggmaximum der Niobschicht. Für die Mosaizität, gleichzusetzen mit der Halbwertsbreite $\Delta\omega_{\text{Nb}}^{\text{out}}$ des Reflexes entlang des angularen Pfades, erhält man $\Delta\omega_{\text{Nb}}^{\text{out}} = 0.07^\circ$.

Die Radialscans wurden mit denselben Blendeneinstellungen wie die Reflektivitätsmessungen durchgeführt, die Auflösung $\Delta 2\theta$ im Streuwinkel beträgt deshalb ebenfalls $\Delta 2\theta = 0.09/900 \equiv 0.0057^\circ$. Die Positionen der Braggreflexe lassen sich mit höherer Genauigkeit festlegen, indem man Gaußkurven an die Braggmaxima anpaßt. Dadurch verringert sich der Fehler entsprechend der beteiligten Meßpunkte auf $0.0057^\circ/\sqrt{N}$, wobei N die Zahl der Meßpunkte im Bereich des Maximums darstellt. Zusätzliche Kontrolle der Braggwinkel erhält man wie bereits oben erwähnt durch die Bestimmung der relativen Positionen der Niob- und Palladiumbraggreflexe zum Saphirmaximum, dessen Lage im reziproken Raum

sich unter Wasserstoffbeladung nicht ändert. Die Positionen der Braggreflexe lassen sich somit bei den am Instrument ROBL durchgeführten Messungen auf 0.001° bis 0.002° genau festlegen.

Abbildung 5.4 zeigt Messungen entlang des radialen und angularen Pfades um die drei in-plane Niobbraggreflexe $(1\bar{1}0)$, $(1\bar{1}2)$ und (002) . Sie sind wiederum Teil der

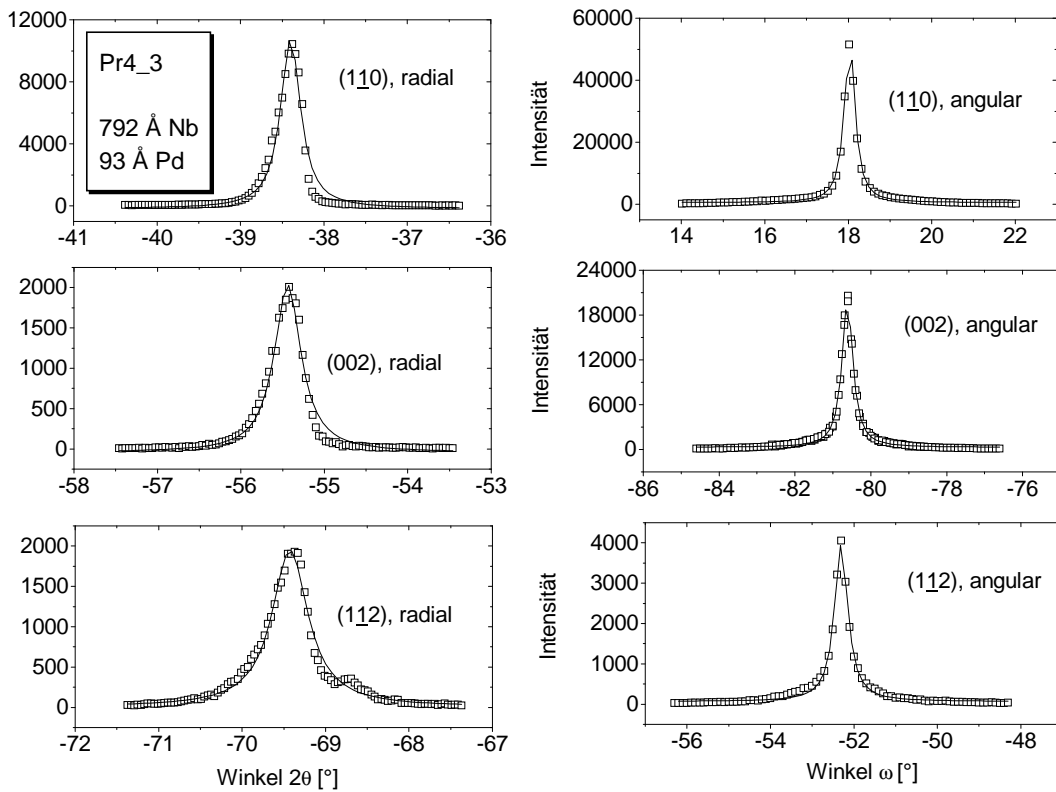


Abbildung 5.4: Radial- und Angularmessungen um drei in-plane Braggreflexe der Niobschicht: Leermessung an Pr4_3. Die offenen Symbole repräsentieren die Meßpunkte, die durchgezogenen Linien stellen angepasste Gauß- und Lorentzkurven dar. Sie dienen zur Bestimmung der Winkelpositionen und Halbwertsbreiten der Braggreflexe.

Leermessung der Probe Pr4_3 an der ROBL-Beamline, aufgenommen unter streifendem Ein- und Ausfall. Da für diese Arbeit nur die Positionen und Halbwertsbreiten der Braggreflexe der lateralen Netzebenen von Bedeutung waren, wurden die Intensitäten über den Ausfallwinkel α_f integriert. Die quadratischen Symbole repräsentieren die experimentellen Datenpunkte, die durchgezogenen Linien stellen angepasste Gauß- und Lorentzkurven dar. Die Radialscans wurden bei einer Strahlbreite von 1 mm und einer ebenso breiten Detektorblende durchgeführt, der Abstand zwischen Probenort und Detektorblende betrug wie zuvor 900 mm. Dadurch ergibt sich die Auflösung im Streuwinkel 2θ zu $\Delta 2\theta = 1/900 \equiv 0.067^\circ$. Durch Anpassen der Gaußkurven verringert sich der effektive Fehler in der Posi-

tionsbestimmung der Braggmaxima auf lediglich 0.01° bis 0.02° . Die Messungen in angularer Richtung wurden über große Winkelbereiche durchgeführt um zu prüfen, ob die Proben die in [132] diskutierte Zwillingsstruktur aufweisen. Wie aus Abbildung 5.4 ersichtlich weisen die Omegascans der Probe Pr4_3 lediglich ein Maximum auf. Die Mosaizitäten $\Delta\omega_{\text{Nb}}^{\text{in}}$ in den drei angularen Richtungen sind mit 0.30° bis 0.39° deutlich größer als die Verkippung in Wachstumsrichtung: $\Delta\omega_{\text{Nb}}^{\text{out}} = 0.07^\circ$.

Abbildung 5.5 zeigt Radial- und Angularmessungen um die zwei in-plane Niobreflexe $(1\bar{1}0)$ und (002) der Probe Pr8_2. Sie wurden unter streifenden Winkeln bei Integration über den Ausfallswinkel α_f ebenfalls am Instrument ROBL aufgenommen. Die Dicke der Palladiumschicht ist mit 253 \AA deutlich größer als im vorherigen Beispiel, der Niobfilm weist mit lediglich 226 \AA eine geringere Schichtdicke auf. Auf dem jeweiligen radialen Pfad um die beiden Niobreflexe treten zusätzliche Braggmaxima auf, welche der Palladiumdeckschicht zugeordnet werden können. Aufgrund der in Kapitel (2.2) angegebenen epitaktischen Relationen zwischen Niob und Saphir findet man dort keine Braggreflexe des Saphirsubstrates. Das Maximum bei $2\theta = 39.70^\circ$ neben dem $(1\bar{1}0)$ -Niobpeak kann als $\{111\}$ -Reflex der Palladiumdeckschicht identifiziert werden. Bei dem zusätzlichen Maximum bei $2\theta = 67.95^\circ$ auf dem radialen Pfad durch den (002) -Niobreflex handelt es sich um einen $\{220\}$ -Braggreflex von Palladium. Die Abweichungen der beiden Palladiumbraggwinkel von den Literaturwerten $2\theta_{\{111\}} = 40.11^\circ$ und $2\theta_{\{220\}} = 68.08^\circ$ erklärt sich zum einen durch die größere Ungenauigkeit bei der Positionsbestimmung der in-plane Reflexe. Die Auflösung ist im Vergleich zur out-of-plane Richtung deutlich geringer, zusätzlich kann die Peakposition nicht an benachbarten Saphirreflexen abgeglichen werden. Andererseits können geringfügige Abweichungen von den Literaturwerten durch Wachstumsverspannungen verursacht werden.

Die Tatsache, daß in den beiden senkrecht zueinander stehenden Richtungen $[110]_{\text{Nb}}$ (out-of-plane) und $[1\bar{1}0]_{\text{Nb}}$ (in-plane) jeweils $\{111\}$ -Palladiumreflexe gefunden wurden, impliziert, daß die Palladiumdeckschicht aus Bereichen unterschiedlicher kristalliner Orientierung besteht: das Skalarprodukt der Millerindizes zweier senkrecht zueinander stehender Netzebenen eines Kristalls muß Null ergeben. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß dies für keine Permutation von $\{111\}$ -Indizes möglich ist.

Durch Variation des Einfallswinkels α_i kann das Intensitätsverhältnis zwischen Niob- und Palladiumreflex, wie in Abbildung 5.5 gezeigt, verändert werden. Für $\alpha_i = 0.35^\circ < \alpha_c$ ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen sehr gering, der mit den oberen Netzebenen verbundene Palladiumreflex dominiert die Messungen. Bei Erhöhung des Einfallswinkels auf $\alpha_i > \alpha_c = 0.39^\circ$ wird die Eindringtiefe der Röntgenwelle deutlich größer als die Schichtdicke, entsprechend nimmt die Braggintensität der tiefer in der Probe befindlichen Niobschicht stark zu. Ein Blick auf die monitorkorrigierten Intensitäten verdeutlicht diesen Sachverhalt: Während die absolute Intensität des Palladiumreflexes mit dem Einfallswinkel

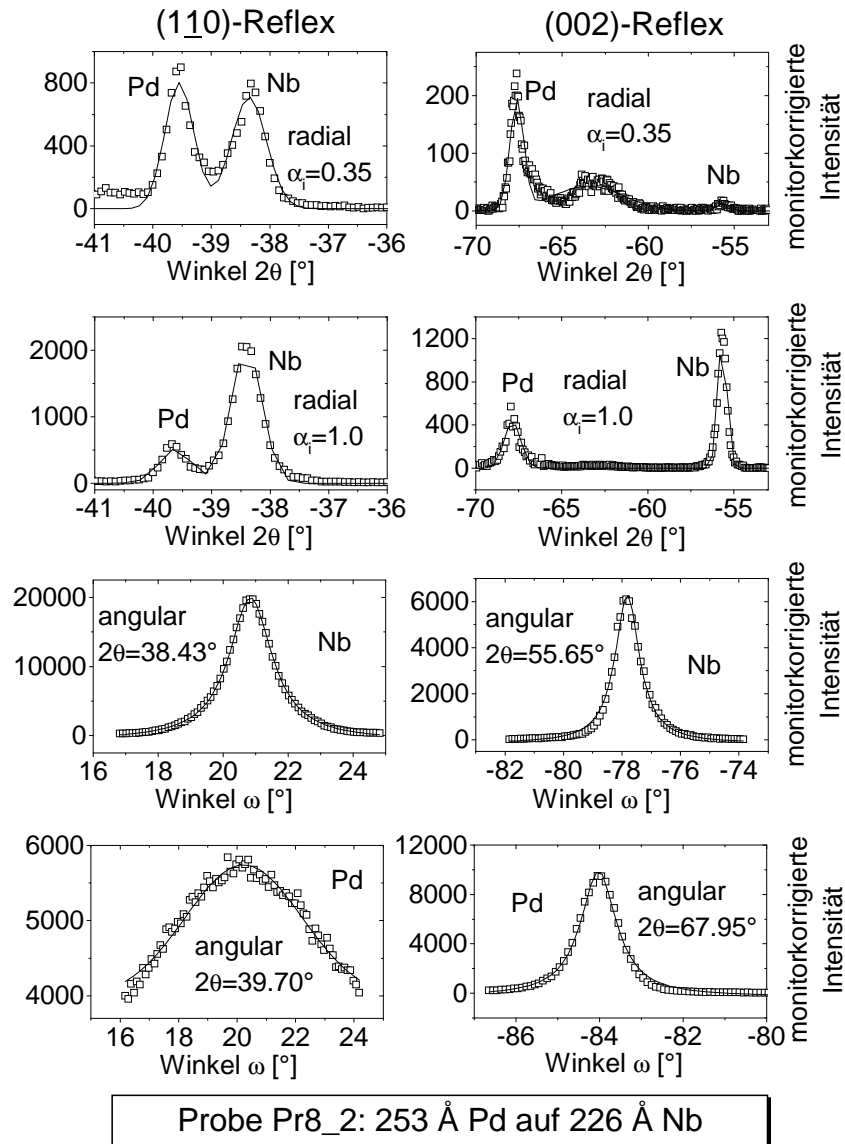


Abbildung 5.5: Radial- und Angularmessungen um zwei in-plane Braggreflexe der Niobschicht: Leermessung an Pr8.2. Zusätzlich zu den Niobreflexen findet man Braggmaxima der Palladiumdeckschicht. Das Intensitätsverhältnis zwischen Niob- und Palladiumreflexen kann durch die über den Einfallswinkel α_i einstellbare Eindringtiefe verändert werden. Die offenen Symbole stellen die Meßpunkte, die durchgezogenen Linien angepaßte Gauß- und Lorentzkurven dar.

kaum variiert, weist der Niobreflex eine starke Abhängigkeit von der Eindringtiefe auf. Zusätzlich sei erwähnt, daß der Palladiumreflex nicht exakt auf dem radialen Pfad der Niobschicht liegt, sondern um ca. 0.5° von diesem verkippt ist. Durch Justage auf das Palladiummaximum läßt sich dessen Intensität auf den Wert des Niobreflexes erhöhen, wie man für zwei etwa gleich dicke Schichten bei

großer Eindringtiefe erwarten würde.

Die Omegascans durch die Braggmaxima, durchgeführt bei $\alpha_i > \alpha_c$, ergeben eine im Vergleich zur Probe Pr4.3 größere Mosaizität des Niobfilms von $\Delta\omega_{\text{Nb}}^{(1\bar{1}0)} = 1.62^\circ$ und $\Delta\omega_{\text{Nb}}^{(002)} = 0.94^\circ$. Die Verkippungen der Palladiumkristallite lassen sich zu $\Delta\omega_{\text{Pd}}^{(111)} = 5.59^\circ$ und $\Delta\omega_{\text{Pd}}^{(220)} = 0.96^\circ$ angeben. Offensichtlich ist bei diesen geringen Schichtdicken die Mosaizität in $[002]_{\text{Nb}}$ - und $[220]_{\text{Pd}}$ -Richtung deutlich besser als in der jeweils senkrecht dazu verlaufenden lateralen Richtung. Die Positionen und angularen Halbwertsbreiten der Reflexe wurden wie zuvor durch Anpassen von Gauß- und Lorentzkurven ermittelt. Die offenen Symbole stellen die Meßpunkte, die durchgezogenen Linien die angepaßten Kurven dar. Vollständigkeitshalber sei ein nach dem Ausfallswinkel aufgelöstes Spektrum bei Beugung unter streifenden Winkeln in Abbildung 5.6 gezeigt. Es wurde am $(1\bar{1}0)$ -Reflex der Probe Mbe716 an einem der lehrstuhlinternen Meßplätze aufgezeichnet. Die Dicke der Niobschicht beträgt 222 \AA , die Palladiumdeckschicht ist mit lediglich 22 \AA sehr dünn. Man erkennt analog zu dem simulierten α_f -Profil aus Abbildung 4.7 die Oszillationen entlang α_f . Sie belegen wie die Laue-Oszillationen entlang der radialen out-of-plane Richtung die kristalline Güte der Niobschichten.

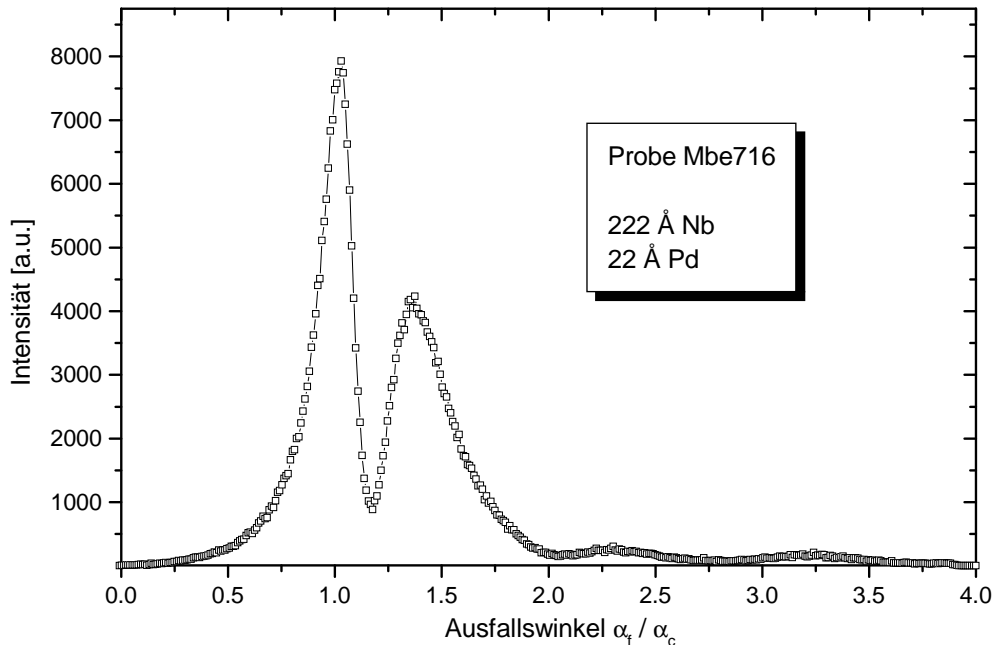


Abbildung 5.6: nach dem Ausfallswinkel aufgelöstes Spektrum des in-plane $(1\bar{1}0)$ -Reflexes der Probe Mbe716: Analog zu dem berechneten Spektrum aus Abbildung 4.7 kann man die mit der Dicke der Niobschicht verbundenen Oszillationen auf dem α_f -Profil identifizieren.

5.2 Beladungsmessungen

Sind die Proben vollständig charakterisiert und alle Details in den Meßdaten der Leermessungen geklärt, kann mit der Wasserstoffbeladung begonnen werden. In einer Reihe von Voruntersuchungen und in Anlehnung an die Parameter vergleichbarer Experimente in der Literatur wurde der Temperatur- und Druckbereich der Wasserstoffbeladung auf $200^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ und $p < 50\text{mbar}$ festgelegt. Zum einen sind die involvierten Drucke und Temperaturen leicht zu kontrollieren, andererseits erwartet man bei diesen Temperaturen starke Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration vom Beladedruck.

Abbildung 5.7 zeigt am Instrument ROBL durchgeführte Reflektivitätsmessungen an der Probe Pr4_3 bei einer Temperatur von 300°C und Wasserstoffdrucken bis zu 50mbar. Man erkennt, daß mit steigendem Druck entsprechend höherer Wasserstoffkonzentration sowohl die dem Niobfilm als auch die der Palladiumdeckschicht zuzuordnenden Oszillationen bei größeren Winkeln ausgedämpft werden. Daraus läßt sich unmittelbar ablesen, daß die Rauigkeiten an den beteiligten Grenzflächen gestiegen sind. Bei genauerer Betrachtung fällt außerdem auf, daß die Abstände sowohl zwischen den Niob- als auch den Palladiumoszillationen bei Beladung kleiner werden. Im Fall der Niobschicht ist dies eine direkte Folge der Dehnung der Einheitszellen durch den gelösten Wasserstoff, auf die Expansion der Palladiumdeckschicht wird im folgenden sechsten Kapitel eingegangen. Es ist augenscheinlich, daß die Grenzflächenrauigkeiten bei Entladung erhöht bleiben. Quantitative Aussagen erhält man durch Anfitzen der experimentellen Daten mit Hilfe des Parratt-Algorithmus unter Berücksichtigung von Ausleucht- und Totzeitkorrekturen.

In Tabelle 5.1 sind exemplarisch für Röntgenreflektivitätsmessungen unter Wasserstoffbeladung die Rauigkeiten und Schichtdicken der Probe Pr4_3 für verschiedene Wasserstoffdrücke p und Temperaturen T zusammengefaßt. Sowohl die Dicken der Niob- als auch der Palladiumschicht nehmen mit dem Beladedruck zu. Wird der Wasserstoff wieder ausgetrieben, zieht sich der Niobfilm auf seine ursprüngliche Ausdehnung zusammen, während der Dickenzuwachs der Palladiumschicht irreversibel ist. Die Rauigkeit an der Palladiumoberfläche steigt ebenso wie jene der Grenzfläche Niob-Saphir an, aufgrund zu großer Schwankungen der ermittelten Werte kann für diese Probe keine Aussage über die Rauigkeitsänderungen an der Grenzfläche Niob-Palladium getroffen werden. Messungen an anderen Proben belegen jedoch, daß sich die Rauigkeit dieser Grenzfläche im Rahmen der experimentellen Fehler unter Wasserstoffbeladung nicht ändert. Die dritte Entladungsmessung bei einer Temperatur von lediglich 200°C weicht von der Tatsache, daß die Niobschicht nach Austreibung des Wasserstoffs auf ihre ursprüngliche Dicke kontrahiert, scheinbar ab. Später durchgeführte Messungen am lehrstuhlinternen Instrument LISA belegen, daß diese Probe bei der dritten Entladungsmessung an ROBL noch durchaus Wasserstoff enthielt. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 6 zurückzukommen sein.

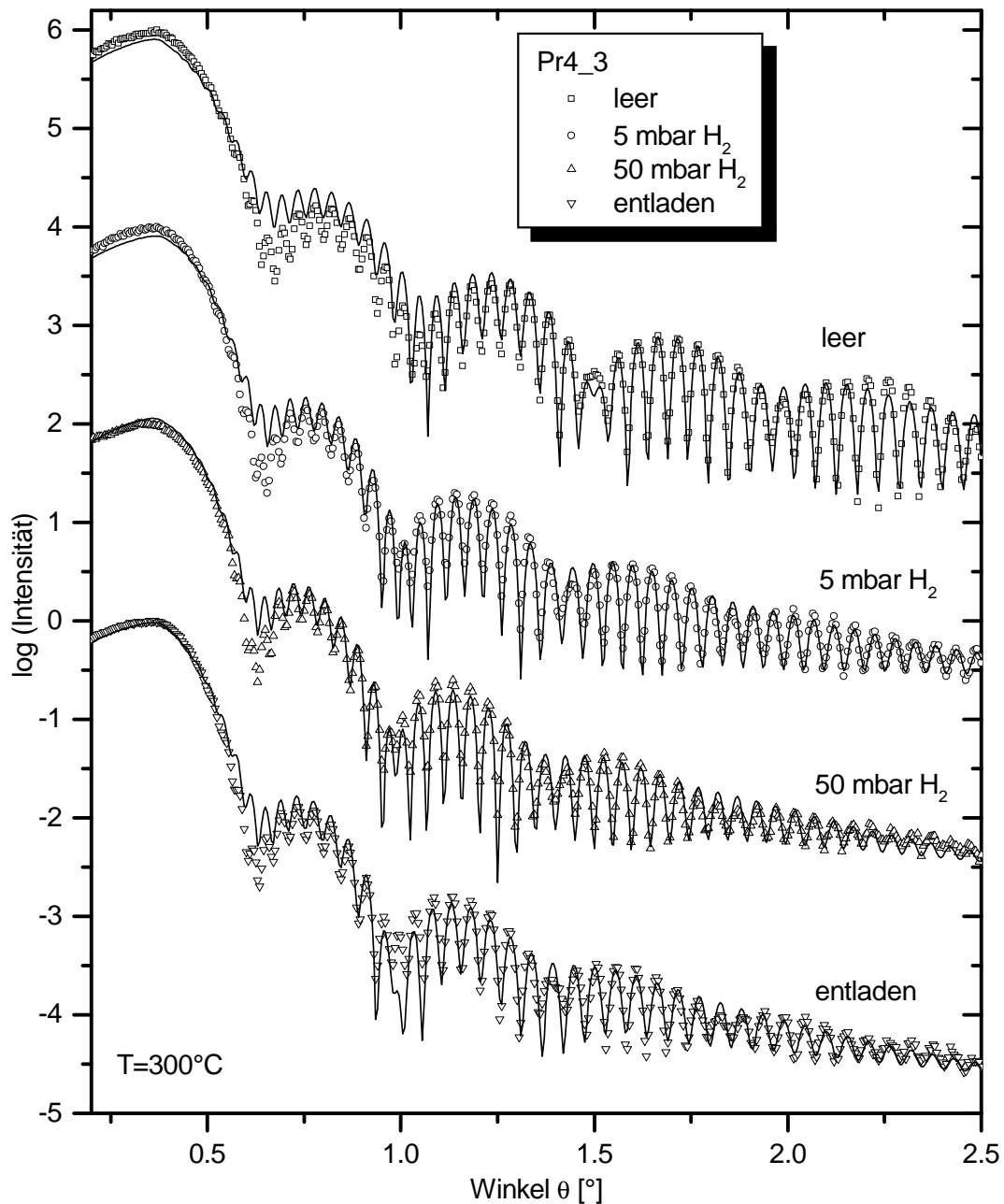


Abbildung 5.7: Röntgenreflektivität an der Probe Pr4.3: Beladungsmessungen. Die Oszillationen werden mit steigendem Beladedruck entsprechend größerer Wasserstoffkonzentration ausgedämpft, das bedeutet, die Rauigkeiten an den Grenzflächen haben sich erhöht. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Fall der entladenen Probe die Grenzflächenrauigkeiten auf den erhöhten Werten verbleiben. Zusätzlich verringern sich die Abstände sowohl zwischen den der Niob-schicht als auch den der Palladiumdeckschicht zugeordneten Maxima, d. h. beide Schichtdicken nehmen zu. Quantitative Aussagen lassen sich durch Anpassen von nach dem Parratt-Algorithmus berechneten Kurven (durchgezogene Linien) an die Meßdaten (offene Symbole) erzielen.

Rauigkeiten und Schichtdicken						
p [mbar]	σ_{Pd} [Å]	σ_{Nb} [Å]	$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [Å]	t_{Pd} [Å]	t_{Nb} [Å]	T [°C]
Leermessung	8.8	2.6	2.4	92.7	792.0	300
0.1	9.0	2.6	2.6	93.4	792.6	300
1.0	9.3	2.0	1.0	97.9	795.5	300
5.0	12.2	5.1	3.4	98.4	825.7	300
10.0	10.1	2.7	2.7	100.1	849.7	300
20.0	10.0	1.0	7.9	100.0	858.5	300
50.0	13.6	7.0	3.5	100.6	867.6	300
1. Entladung	13.8	2.5	6.9	100.0	791.0	300
0.5	16.9	3.6	4.7	104.2	813.6	250
20.0	17.0	1.0	7.0	104.2	871.6	250
2. Entladung	13.1	5.1	4.3	102.2	791.7	250
1.0	18.2	5.5	7.2	105.0	866.9	200
5.0	17.5	4.5	7.8	104.3	872.2	200
10.0	17.4	1.0	7.8	104.3.0	874.4	200
3. Entladung	17.8	1.0	8.5	106.5	824.6	200

Tabelle 5.1: Übersicht zu Rauigkeiten σ und Schichtdicken t der Probe Pr4_3 unter Wasserstoffbeladung: Die Dicken der Niob- und Palladiumschichten nehmen mit dem Wasserstoffdruck zu, bei Entladung zieht sich der Niobfilm auf den Ausgangswert zusammen, während die Palladiumdeckschicht gedehnt bleibt. Die Werte der Rauigkeiten sind mit größeren Fehlern behaftet als die Schichtdicken, dennoch lassen sie qualitative Schlußfolgerungen zu: Die Oberflächenrauigkeit der Palladiumdeckschicht steigt ebenso mit der Wasserstoffkonzentration wie die Rauigkeit der Grenzfläche Niob-Saphir. Aufgrund der Schwankungen in den ermittelten Werten läßt sich die Rauigkeitsänderung an der Palladium-Niob-Grenzfläche dieser Probe nicht beurteilen.

Zusätzlich zur Probe Pr4.3 wurden Röntgenreflektivitätsmessungen an einer Reihe weiterer Proben durchgeführt. Sie unterscheiden sich in den Dicken der Niob- und Palladiumschichten und belegen das allgemeine Bild: Der Niobfilm zieht sich bei Entladung jeweils zusammen, während die Palladiumschichtdicke vergrößert bleibt. Ebenso steigt die Rauigkeit an der Palladiumoberfläche sowie an der Grenzfläche Niob-Saphir irreversibel bei Beladung an, die Rauigkeit zwischen dem Niob- und dem Palladiumfilm bleibt unverändert.

Erste Testmessungen der Neutronenreflektivität wurden am Instrument PNR des Forschungsreaktors FRG in Geesthacht durchgeführt. Es zeigte sich rasch, daß der dort zur Verfügung stehende Neutronenfluß nicht ausreichte, um die aufgrund von Simulationsrechnungen zu erwartenden Änderungen im Streubild unter Wasserstoffbeladung nachweisen zu können². Die Neutronenreflektivitätsmessungen wurden deshalb am Instrument ADAM am Institut Laue-Langevin ILL in Grenoble durchgeführt. Der Neutronenfluß ist dort um mehr als eine Größenordnung erhöht bei gleichzeitig besserer Wellenlängenunschärfe von $\Delta\lambda/\lambda = 0.006$. Es wurden drei Proben unterschiedlicher Niobschichtdicke untersucht, Abbildung 5.8 zeigt exemplarisch einige der Reflektivitätskurven der Probe Pr8_1. Die Niobfilmdicke beträgt 226 Å, die der Palladiumdeckschicht 253 Å. Im Gegensatz zu Röntgenreflektivitätsmessungen zeigt die Leermessung Oszillationen lediglich einer Wellenlänge. Ursache hierfür ist die Tatsache, daß die Streulängendichten $\rho \cdot b$ von Niob und Palladium für Neutronen nahezu identisch sind:

$$\rho_{Nb} \cdot b_{Nb} = 2/(3.30)^3 \text{ \AA}^{-3} \cdot 0.705 \cdot 10^{-12} \text{ cm} = 3.92 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2} \quad (5.2)$$

$$\rho_{Pd} \cdot b_{Pd} = 4/(3.89)^3 \text{ \AA}^{-3} \cdot 0.60 \cdot 10^{-12} \text{ cm} = 4.07 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2} \quad (5.3)$$

Mit steigendem Beladedruck ändert sich durch den im Niob gelösten Wasserstoff die Streulängendichte des Niobfilms, für die Palladiumschicht bleibt sie unverändert. Die resultierende Kontraständerung zwischen Niob- und Palladiumstreulängendichte läßt sich anhand der zusätzlich auftretenden Intensitätsmodulation bei größeren Winkeln direkt aus den Reflektivitätskurven ablesen. Am deutlichsten tritt dieser Effekt bei der bei Raumtemperatur $T = 23^\circ \text{ C}$ beladenen Probe auf, sie weist aufgrund der exothermen Löslichkeit in der Niobschicht den höchsten Wasserstoffgehalt auf.

Die offenen Symbole repräsentieren wie zuvor die Meßpunkte, die durchgezogenen Linien stellen angepaßte Kurven nach dem Parratt-Algorithmus dar. Dabei muß eine durch Auflösungseffekte verursachte Verschmierung der Minima sowie des kritischen Winkels berücksichtigt werden. Die berechneten Kurven ergeben die Konzentration des im Niob gelösten Wasserstoffs, die exakte Prozedur des Anfitens und der Kombination mit Röntgendaten wird im nächsten Kapitel ausführlich behandelt.

²Herrn Dr. Schubert sei von dieser Stelle aus für seine hervorragende Einweisung in die Kunst der Neutronenstreuung gedankt.

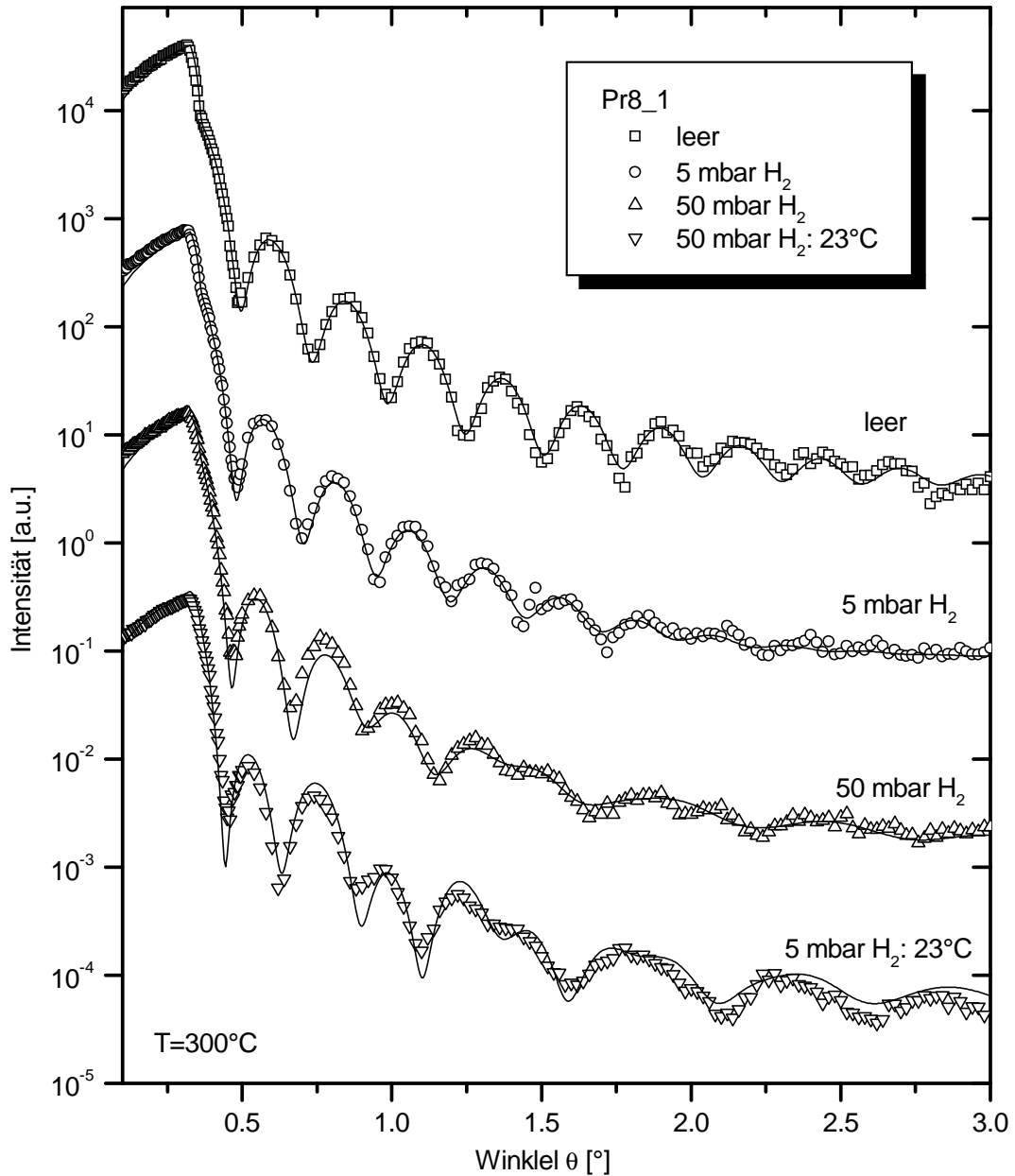


Abbildung 5.8: Neutronenreflektivität an der Probe Pr8_1: Beladungsmessungen. Aufgrund der fast identischen Streulängendichte von Niob und Palladium liegen in der Leermessung nur Oszillationen einer Wellenlänge entsprechend der Gesamtschichtdicke vor. Der gelöste Wasserstoff verringert die Streulängendichte der Niobschicht und erhöht somit den Kontrast zum Palladiumfilm und dem Saphirsubstrat, eine weitere Intensitätsmodulation tritt mit steigendem Beladendruck auf. Am deutlichsten ist dieser Effekt bei der Beladungsmessung bei Raumtemperatur $T = 23^\circ \text{C}$ zu erkennen.

Auffällig an den Kurven ist außerdem, daß sich trotz der starken Änderung des Brechungsindex des Niobfilms der kritische Winkel der Totalreflexion nicht ändert. Die Ursache liegt in dem in Abbildung 5.9 gezeigten speziellen Streulängendichteprofil des Schichtsystems Palladium-Niob-Saphir und der großen Eindringtiefe der Neutronen von mehreren hundert Ångström noch unterhalb des kritischen Winkels. In den Neutronenmessungen an den drei Proben findet man deshalb den kritischen Winkel des Saphirsubstrates mit $\alpha_c = 0.343^\circ$. Lösung von Wasserstoff bewirkt, daß der Brechungsindex der Niobschicht erhöht wird, an der Grenzfläche Niob-Saphir deshalb noch immer Totalreflexion auftritt (vgl. Abbildung 5.9 b). Verringert sich der Brechungsindex der Niobschicht

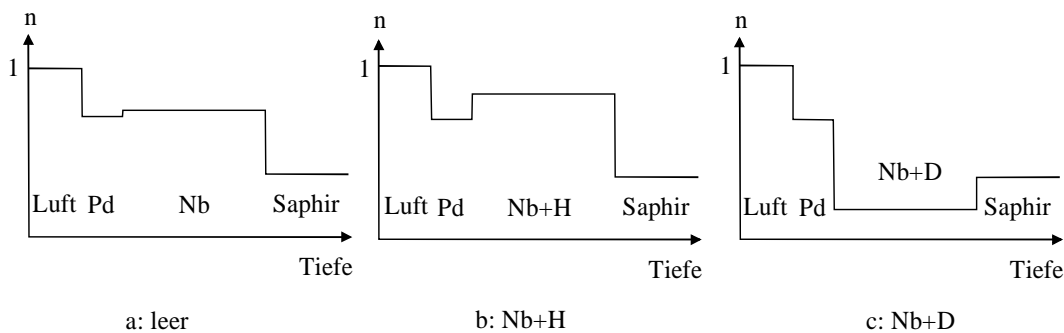


Abbildung 5.9: Streulängendichteprofile, bezogen auf den Brechungsindex $n = 1$ von Luft: a) Profil der unbeladenen Probe: Niob und Palladium unterscheiden sich kaum in der Streulängendichte. b) Lösung von Wasserstoff vergrößert den Brechungsindex des Niobfilms, der Kontrast zu Palladium und Saphir wird erhöht. Es tritt wie im Fall a) Totalreflexion an der Grenzfläche Niob-Saphir auf. c) Löst man Deuterium in der Niobschicht, verringert man ihren Brechungsindex. Ist er kleiner als jener des Saphirsubstrates, tritt an der Grenzfläche Niob-Saphir keine Totalreflexion mehr auf, selbst bei dünnen Filmen erhält man so den kritischen Winkel der Totalreflexion der Schicht und nicht des Substrates.

auf Werte unterhalb des Saphirbrechungsindex (vgl. Abbildung 5.9 c), tritt an dieser Grenzfläche keine Totalreflexion mehr auf, der kritische Winkel der Reflektivitätskurve ist jener des Niobfilms.

Deuterium besitzt eine positive Streulänge und führt deshalb bei Lösung im Metall zur gewünschten Erniedrigung des Brechungsindex in der Niobschicht. Simulationen zeigen, daß es demnach möglich ist, durch Bestimmung des kritischen Winkels die Deuteriumkonzentration zu ermitteln. In dieser Arbeit wurde jedoch bewußt darauf verzichtet, die Wasserstofflöslichkeit anhand des schwereren Isotops Deuterium zu bestimmen. Zum einen ist von Metallen wie z. B. Vanadium bekannt, daß sie isotonenabhängig große Unterschiede im Metall-Wasserstoff-Phasendiagramm aufweisen [19]. Andererseits sollte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß Neutronenreflektivität ein probates Mittel zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in dünnen metallischen Filmen ist.

Beladungsmessungen der Probe Pr4_3 entlang des radialen Pfades des out-of-plane Niob-(110)-Braggreflexes sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Die

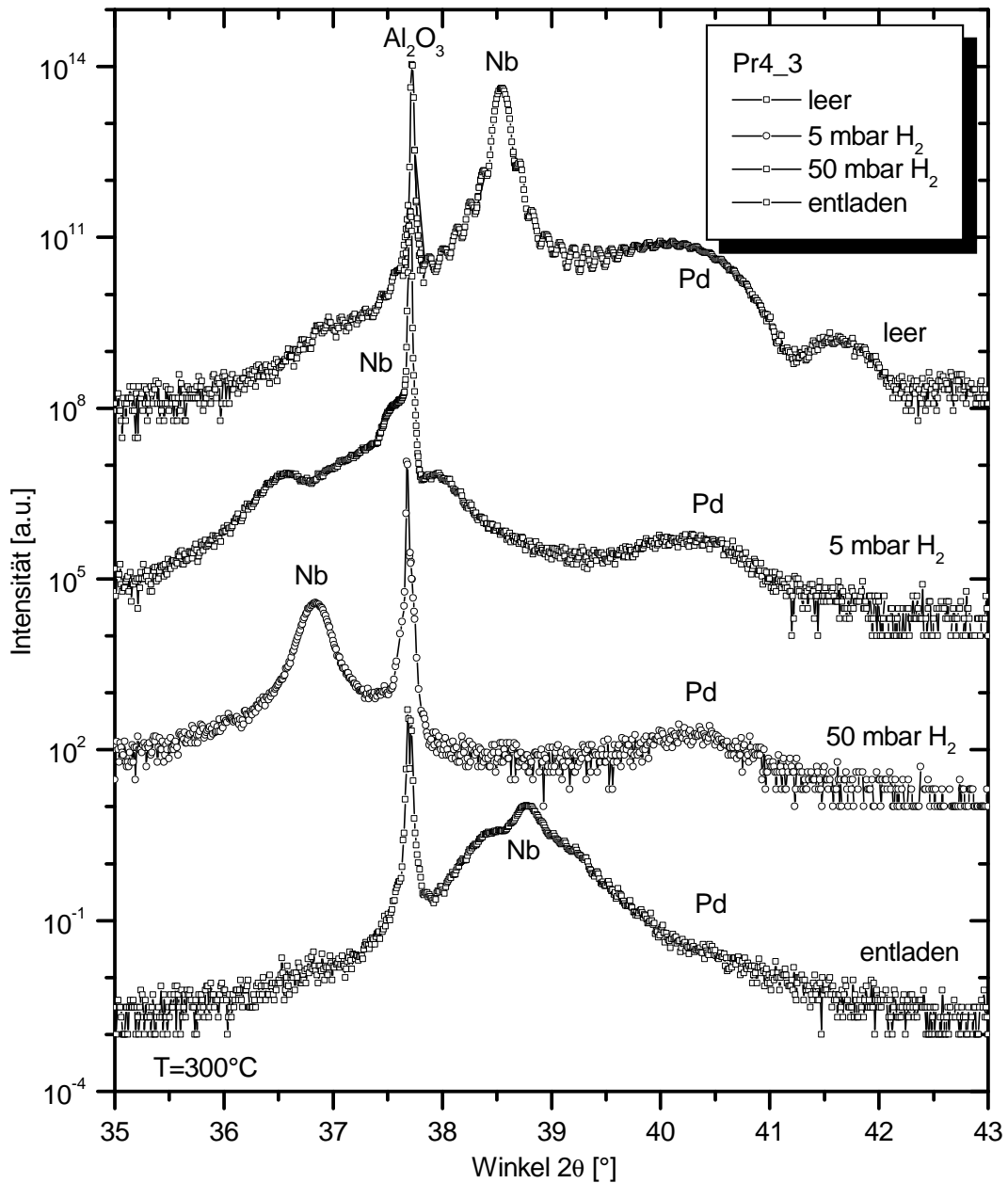


Abbildung 5.10: Röntgenbraggbeugung an der Probe Pr4_3: Radialer Pfad durch das Niobmaximum unter Wasserstoffbeladung. Die Position des Niobreflexes verschiebt sich zu kleineren Winkeln, die Laue-Oszillationen werden irreversibel ausgedämpft. Die Braggmaxima von Palladium und Saphir erfahren keine Translation. Auffällig ist, daß der Niobbraggreflex bei Entladung sogar über den Ausgangspunkt hinaus zu größeren Winkeln verschoben ist.

Positionen des Saphir- und Palladiumreflexes ändern sich unter Wasserstoffbeladung nicht, das Niobmaximum verschiebt sich aufgrund der Dehnung der Einheitszelle zu kleineren Winkeln. Auffällig ist, daß die Laue-Oszillationen bei Lösung von Wasserstoff irreversibel verschwinden. Dieser Aspekt wird in der Dissertation von S. Schmid ausführlich diskutiert und hängt mit der wasserstoffinduzierten Verzerrung und Störung des Niobwirtsgitters zusammen [118]. Für die vorliegende Arbeit sind lediglich die Positionen und angularen Halbwertsbreiten der Braggmaxima von Bedeutung. Die Maximumintensitäten der Niob- und Palladiumreflexe nehmen bei Beladung ab, gleichzeitig vergrößern sich die angularen Halbwertsbreiten. Der Frage nach der insgesamt gestreuten Intensität um einen Braggreflex bei Gitterverzerrung wird ebenfalls in [118] nachgegangen. Weiter ist bemerkenswert, daß die Position des Niobbraggreflexes bei Entladung sogar über den Ausgangspunkt hinaus zu größeren Winkeln verschoben ist.

Die absolute Intensität des Saphirreflexes ist stark von der jeweiligen Justage abhängig, welche auf das Niobmaximum optimiert wurde. Kleine Winkeländerungen im Bereich weniger $1/1000^\circ$ führen zu starken Intensitätsänderungen im Saphirpeak. Jeder Wechsel des Beladedrucks impliziert eine Überprüfung und gegebenenfalls erneute Ausführung der Justage und Eichung der beteiligten Winkel. Die Ursache liegt in der schon bei geringen Drucken extrem guten Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoffgas. Der Temperaturgradient zwischen dem eigentlichen Heizelement und der Keramikisolierung wird durch den Wärmekontakt des Gases verändert, es resultieren Auf- und/oder Abbau thermischer Verspannungen und somit geringe Verschiebungen der gesamten Probenhalterung. Eine Überprüfung der Justage ist unerlässlich, sie kann für den Streuwinkel 2θ bequem anhand der Position des als Eichreferenz dienenden Saphirreflexes durchgeführt werden.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß zwischen den einzelnen Beladungsmessungen aller Meßreihen dem System die Möglichkeit gegeben wurde, thermisches Gleichgewicht zu erreichen. Ausschlaggebend dafür ist eine stabile Temperatur des Heizelementes, welche sich bei Erhöhung des Gasdrucks aufgrund des oben erwähnten verbesserten Wärmekontaktes zunächst verändert. Zusätzlich wurde das Niobbraggmaximum beobachtet und die eigentliche Messung erst gestartet, wenn sich eine stabile Position entsprechend thermodynamischem Gleichgewicht zwischen gasförmigem und gelöstem Wasserstoff ergab. Bei der am häufigsten gewählten Beladetemperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ und maximalen Drucken bis $p = 50\text{ mbar}$ konnte eine Stabilität des Braggreflexes nach wenigen Sekunden bis Minuten festgestellt werden, der entscheidende Zeitfaktor von bis zu 30 Minuten wurde durch die Temperaturstabilität des Heizelementes bestimmt.

Abbildung 5.11 zeigt Messungen entlang des angularen Pfades durch die Niob- und Palladiumreflexe. Es ist offensichtlich, daß die Mosaizitäten der beiden metallischen Schichten durch Wasserstoffbeladung ansteigen. Am deutlichsten wird dies im Fall der Beladungsmessung der Palladiumschicht bei 50 mbar

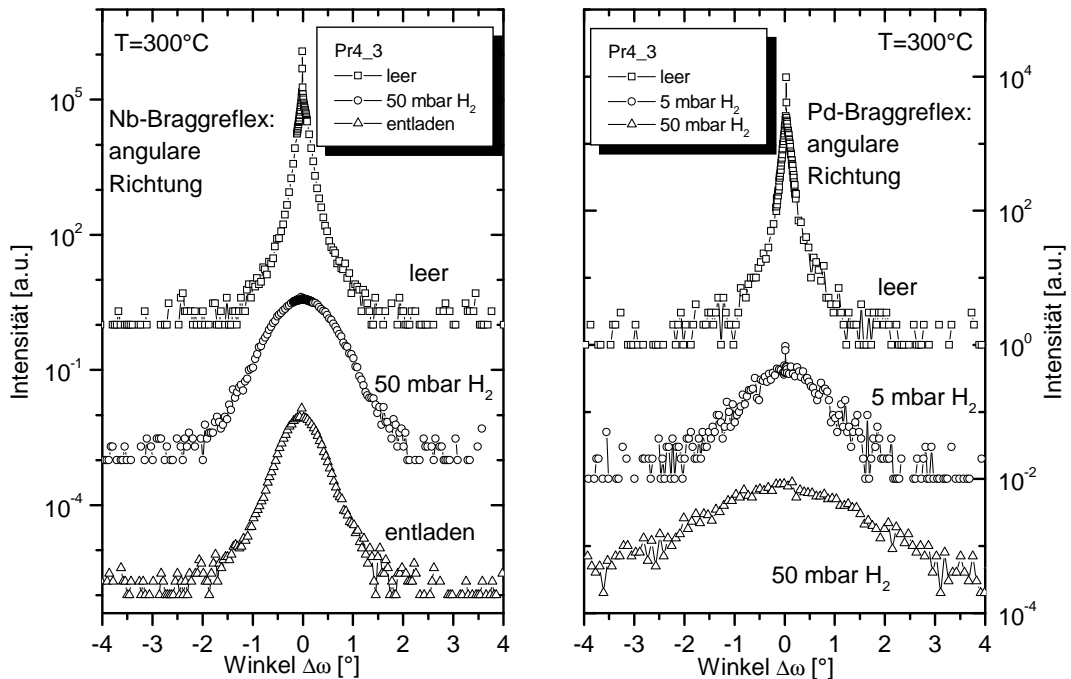


Abbildung 5.11: Röntgenbraggbeugung an der Probe Pr4.3: Angularer Pfad durch Niob- und Palladiummaxima unter Wasserstoffbeladung. Deutlich ist die zunehmende und irreversible Vergrößerung der Mosaizitäten sowohl der Niob- als auch der Palladiumschicht zu erkennen. Die Tatsache, daß sich die angulare Halbwertsbreite der Palladiumdeckschicht auf mehr als das Zwanzigfache vergrößert, obwohl sich die Position des Braggreflexes des Palladiumfilms nicht verschiebt, die Deckschicht deshalb keinen Wasserstoff enthält, wird in Kapitel 6 diskutiert.

Wasserstoffdruck. Die angulare Halbwertsbreite hat sich im Vergleich zur Leermessung um einen Faktor 20 vergrößert. Daraus resultiert eine entsprechende Verringerung der Intensität entlang des radialen Pfades. Auf die Tatsache, daß sich die Mosaizität der Palladiumschicht derartig verschlechtert, obwohl sie selbst keinen Wasserstoff enthält, wird im anschließenden Kapitel zurückzukommen sein.

Vollständigkeitshalber sei auf die extrem scharfe, auflösungsverbreiterte Komponente der Omegascans der Leermessungen an Niob und Palladium hingewiesen. Im Fall von Niob wird sie als das Streusignal einer lateral nahezu perfekt geordneten Niobschicht an der Grenzfläche zum Saphir interpretiert, deren Kohärenzlänge durch das Substrat bestimmt wird [132], [133] und [134]. Da in Abbildung 5.11 jedoch auch der Angularscan des Palladiums eine derartige Komponente aufweist, erscheint die Argumentation in den oben angeführten Veröffentlichungen fragwürdig. Für die Bestimmung der Halbwertsbreiten unter Wasserstoffbeladung wurde deshalb nur die deutlich zu identifizierende breite Hauptkomponente verwendet.

In Abbildung 5.12 sind Radialscans durch die zwei in-plane Niobbraggreflexe ($\bar{1}\bar{1}0$) und (002) der Probe Pr8_2 bei Beladung dargestellt. Die Messungen

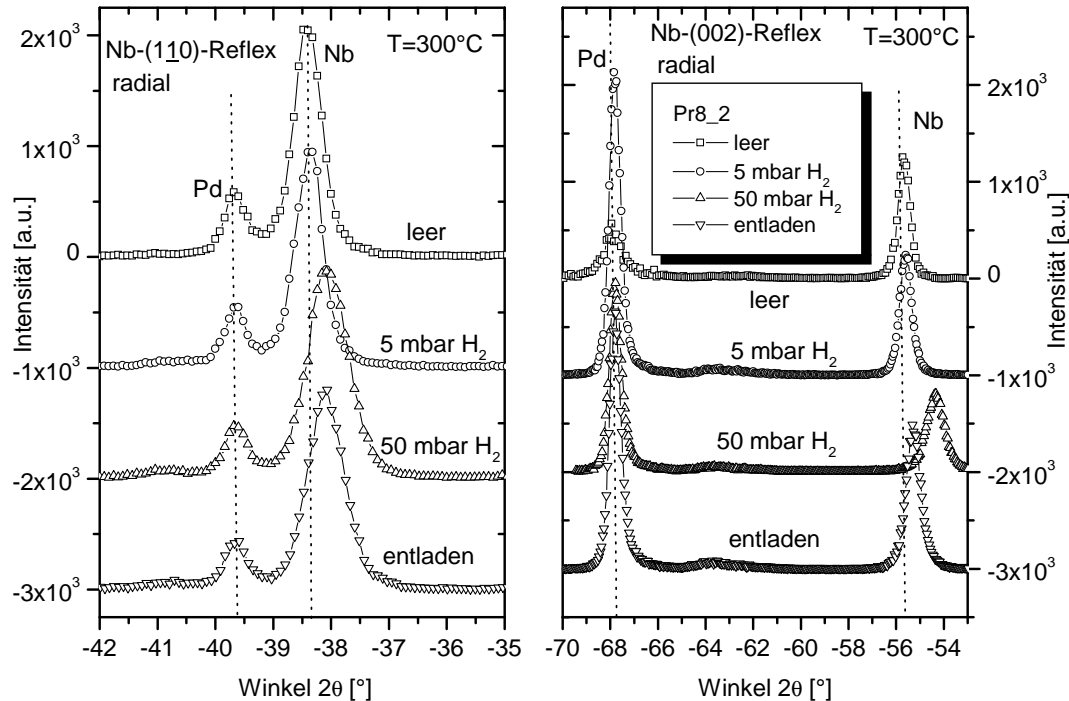


Abbildung 5.12: Radialmessungen um die zwei in-plane Niobbraggreflexe ($\bar{1}\bar{1}0$) und (002): Die Positionen der Palladiumreflexe bleiben unter Wasserstoffbeladung unverändert, die Niobmaxima verschieben sich aufgrund der wasserstoffinduzierten Dehnung zu kleineren Winkeln. Bei Entladung wandern die Reflexe des Niobfilms nicht mehr auf die Ausgangspositionen zurück, er bleibt lateral gedehnt.

wurden unter streifenden Winkeln und Integration entlang α_f aufgenommen, der Einfallswinkel α_i lag oberhalb des kritischen Winkels. Die als Palladiumreflexe identifizierten zusätzlichen Maxima wandern bei Erhöhung des Beladedrucks erwartungsgemäß nicht, die Positionen der Niobreflexe weisen ab 5 mbar Wasserstoffdruck Verschiebungen auf. Bei Entladung nehmen die Niobmaxima nicht mehr ihre Ausgangspositionen ein, sondern verbleiben bei kleineren Winkeln entsprechend einem größeren Netzebenenabstand. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die negativen Vorzeichen der Streuwinkel 2θ lediglich den Drehsinn des Instrumentes beschreiben, für die Ermittlung der Braggpositionen ist ausschließlich der Betrag der Winkelanzeige entscheidend.

Es soll nochmals hervorgehoben werden, daß die an den beiden Proben Pr4.3 und Pr8.2 durchgeführten Beladungsmessungen am Instrument ROBL jeweils unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden. Das bedeutet, daß nach Einstellen des ersten Beladendrucks von beispielsweise 0.1 mbar im Fall der Probe

Pr4_3 zunächst sämtliche Messungen und Scans zur Reflektivität, out-of-plane Braggbeugung und Beugung unter streifenden Winkeln durchgeführt wurden, bevor ein neuer Wasserstoffdruck gewählt wurde. Die „gleichzeitigen“ Messungen dieser „drei Geometrien“ erfordern, wie in Kapitel 3 ausgeführt, die Freiheitsgrade eines Sechskreisdiffraktometers wie es an der ROBL-Beamline zur Verfügung steht. Ein Blick auf die Beladungsmessungen entlang des radialen out-of-plane Pfades in Abbildung 5.10 verdeutlicht die Notwendigkeit dieser Maßnahmen: Es ist offensichtlich, daß sich das Schichtsystem Pr4_3 nach Entladung in einem anderen kristallinen Zustand befindet als das unbeladene System. Würde man deshalb zunächst die Messungen in out-of-plane Richtung durchführen, um die Probe anschließend für Beugung unter streifenden Winkeln nochmals zu beladen, könnten die Ergebnisse nicht miteinander verglichen werden. Für vergleichende Aussagen ist es deshalb unerlässlich, die Schichtsysteme im identischen Beladezustand, d. h. im selben Beladezyklus, zu vermessen. Tabelle 5.2 gibt für die Probe Pr4_3 einen Überblick der so erhaltenen Braggpositionen und Halbwertsbreiten.

Ergänzend sei erwähnt, daß aufgrund der geringen Abmessungen des Röntgenstrahls von typischerweise 1 mm^2 im Vergleich zur Fläche der Proben von mehr als 100 mm^2 gewährleistet sein muß, daß die ermittelten Braggpositionen, Halbwertsbreiten und Schichtdickenänderungen keine lokalen Eigenschaften des beleuchteten Probenausschnitts darstellen, sondern vielmehr das Verhalten der gesamten Probe repräsentieren. Mit anderen Worten geht es um die Frage, ob sich in den Niobfilmen bei den entsprechenden Beladeparametern (Temperatur und Druck) eine lateral gleichmäßige Verteilung des Wasserstoffs einstellt. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von B. Pfeifer durchgeführt [135]. Dabei wurden die Probenoberflächen in Raster, bestehend aus ca. 1 mm^2 großen Segmenten, eingeteilt. Mit Hilfe eines fein kollimierten Röntgenstrahls wurde unter Wasserstoffbeladung von jedem Rastersegment der Streuwinkel 2θ der Braggreflexe der Niobschicht sowie des Saphirsubstrates vermessen (sog. topographische Braggbeugung). Die in Abbildung 5.13 gezeigten Messungen (300° C und Null bzw. 4 mbar Wasserstoffgasdruck) demonstrieren, daß die Netzebenenabstände in Wachstumsrichtung an allen Rasterpunkten im Rahmen der Auflösung identisch sind. Zusätzliche topographische Vermessungen des Netzebenenabstandes in out-of-plane Richtung wurden bei 1 mbar bzw. 20 mbar Beladedruck und jeweils 300° C Probertemperatur sowie im Rahmen der Entladungsmessungen vorgenommen. Alle Meßreihen belegen, daß der Wasserstoff in der Niobschicht lateral homogen verteilt ist, die an einem beliebigen Beleuchtungsfleck ermittelten Meßkurven demnach das Verhalten des gesamten Schichtsystems repräsentieren.

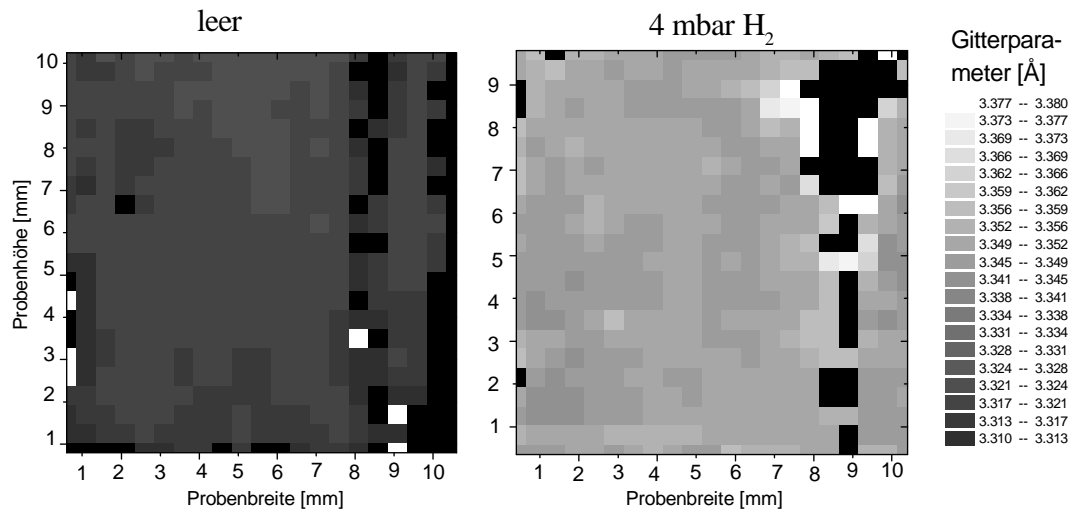


Abbildung 5.13: Röntgentopographie an der Probe Mbe715: Beladungsmessungen. Die Oberfläche der Probe wurde in ein Raster aus 1 mm^2 großen Segmenten unterteilt. Ein fein kollimierter Röntgenstrahl vermisst in jedem Rasterpunkt den Braggwinkel 2θ der 1800 \AA dicken Niobschicht und liefert so den jeweiligen Netzebenenabstand in der out-of-plane (110)-Richtung. Man erkennt, daß der Gitterparameter auch bei Beladung ($T = 300^\circ\text{C}$) im Rahmen der instrumentellen Auflösung nicht mit der lateralen Position auf der Probe variiert, es liegt demnach eine homogene Verteilung des gelösten Wasserstoffs in der Niobschicht vor. Die dunkle Struktur auf der rechten Seite des Rasters (Probenbreite ca. 9 mm) stellt eine schon in der unbeladenen Probe vorhandene, gestörte Region des Niobfilms dar. Sie wurde durch die beim Wachstum der Proben in der MBE-Kammer notwendige Haltevorrichtung verursacht.

Braggwinkel und angulare Halbwertsbreiten								
p [mbar]	$2\theta_{\text{Nb}}^{(110)}$ [°]	$\Delta\omega_{\text{Nb}}^{(110)}$ [°]	$\Delta\omega_{\text{Pd}}^{(111)}$ [°]	$2\theta_{\text{Nb}}^{(1\bar{1}0)}$ [°]	$2\theta_{\text{Nb}}^{(002)}$ [°]	$\Delta\omega_{\text{Nb}}^{(1\bar{1}0)}$ [°]	$\Delta\omega_{\text{Nb}}^{(002)}$ [°]	T [°C]
Leermessung	38.55	0.07	0.10	38.43	55.44	0.30	0.34	300
0.1	38.56	0.07	0.10	38.43	55.43	0.30	0.34	300
1.0	38.21	0.08	0.10	38.37	55.45	0.31	0.35	300
5.0	37.84	-	0.75	37.98	54.72	0.36	0.44	300
10.0	37.34	0.69	2.08	37.62	54.15	0.36	0.48	300
20.0	37.17	0.73	1.90	37.50	53.94	0.37	0.47	300
50.0	37.04	0.74	2.10	37.38	53.77	0.37	0.45	300
1. Entladung	38.98	0.71	-	37.95	55.39	0.51	0.65	300
0.5	38.47	0.62	2.23	37.97	55.18	0.50	0.64	250
20.0	36.99	0.60	2.73	37.34	53.60	0.47	0.57	250
2. Entladung	38.93	-	-	37.93	55.37	0.60	0.77	250
1.0	36.99	0.58	2.91	37.58	55.20	0.69	0.79	200
5.0	36.95	0.56	3.01	37.42	53.62	0.60	0.65	200
10.0	36.92	0.59	-	37.34	53.54	0.63	0.62	200
3. Entladung	38.16	0.78	2.60	37.74	54.11	0.70	0.77	200

Tabelle 5.2: Braggwinkel und angulare Halbwertsbreiten der Niob- und Palladiumschichten der Probe Pr4_3. Die angularen Halbwertsbreiten der drei Niob- und des Palladiumreflexes vergrößern sich stetig und irreversibel mit der Wasserstoffkonzentration. Zusätzlich läßt sich aus der Tabelle ablesen, daß der out-of-plane Niobreflex (110) bei Entladung zu größeren Winkeln wandert, die Schicht in Wachstumsrichtung also kontrahiert, während die in-plane Reflexe ($1\bar{1}0$) und (002) bei kleineren Winkeln hängen bleiben, der Niobfilm demnach lateral expandiert bleibt. Die dritte Entladungsmessung widerspricht diesem Bild scheinbar, es konnte jedoch gezeigt werden, daß der Niobfilm zum Zeitpunkt dieser Messung noch durchaus Wasserstoff enthielt (vgl. obigen Text).

Kapitel 6

Auswertung und Diskussion

In diesem abschließenden Kapitel werden die aus den Messungen gewonnenen Fakten zunächst übersichtlich dargestellt und die wesentlichen Gesichtspunkte erörtert. Die aus den Röntgenstreudaten resultierenden Schlußfolgerungen fließen in Abschnitt 6.1 in die Bildung einer Modellvorstellung über strukturelle Änderungen in dünnen epitaktischen Niobschichten unter Wasserstoffbeladung ein. Das Modell wird mit in der Literatur zu findenden Vorstellungen und Erkenntnissen verglichen und einer kritischen Diskussion unterzogen. Basierend auf den Röntgenmessungen zur Strukturänderung und der Neutronenreflektivität ist Kapitel 6.2 der Thematik der Wasserstofflöslichkeit in dünnen Niobfilmen auf Saphirsubstrat gewidmet. Die Löslichkeit wurde für drei Niobfilme unterschiedlicher Schichtdicke bestimmt. Es zeigt sich, daß sowohl die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung als auch die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung schicht-dickenabhängiges Verhalten aufweisen. Dieses Resultat wird anhand eines Modells von Griessen [43] diskutiert.

6.1 Strukturelle Änderungen

Die gemessenen Braggwinkel 2θ wurden mit Hilfe der Bragg-Bedingung aus Gleichung (4.28) in die Netzebenenabstände d umgerechnet. Im Sinne einer geeigneteren Darstellung verwendet man zur Visualisierung der wasserstoffinduzierten Gitterdehnungen die relativen Änderungen $\Delta d/d|_{(hkl)}$ der Netzebenenabstände in den jeweiligen Richtungen $[hkl]$

$$\frac{\Delta d}{d} \Big|_{(hkl)} = \frac{d(p) - d(p=0)}{d(p=0)} \quad (6.1)$$

Über die Änderungen der Gitterabstände in drei senkrecht zueinander stehenden Richtungen kann man die relative Volumenexpansion $\Delta v/v$ einer Niobeinheit zelle bestimmen. Dabei mittelt der Röntgenstrahl über eine Vielzahl von

Einheitszellen hinweg, wie jedoch im letzten Kapitel besprochen wurde, verhalten sich alle Niobeinheitswürfel unter Wasserstoffbeladung identisch. Die relative Volumenänderung einer Einheitszelle ergibt sich somit zu

$$\frac{\Delta v}{v} = \left(1 + \frac{\Delta d}{d}\Big|_{(110)}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta d}{d}\Big|_{(1\bar{1}0)}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta d}{d}\Big|_{(002)}\right) - 1 \quad (6.2)$$

Abbildung 6.1 zeigt die relativen Änderungen der Gitterabstände in $[110]$ -, $[1\bar{1}0]$ - und $[002]$ -Richtung sowie des Volumens der Niobeinheitszelle der Probe Pr4_3. Die Messungen wurden an der ROBL-Beamline an der Europäischen

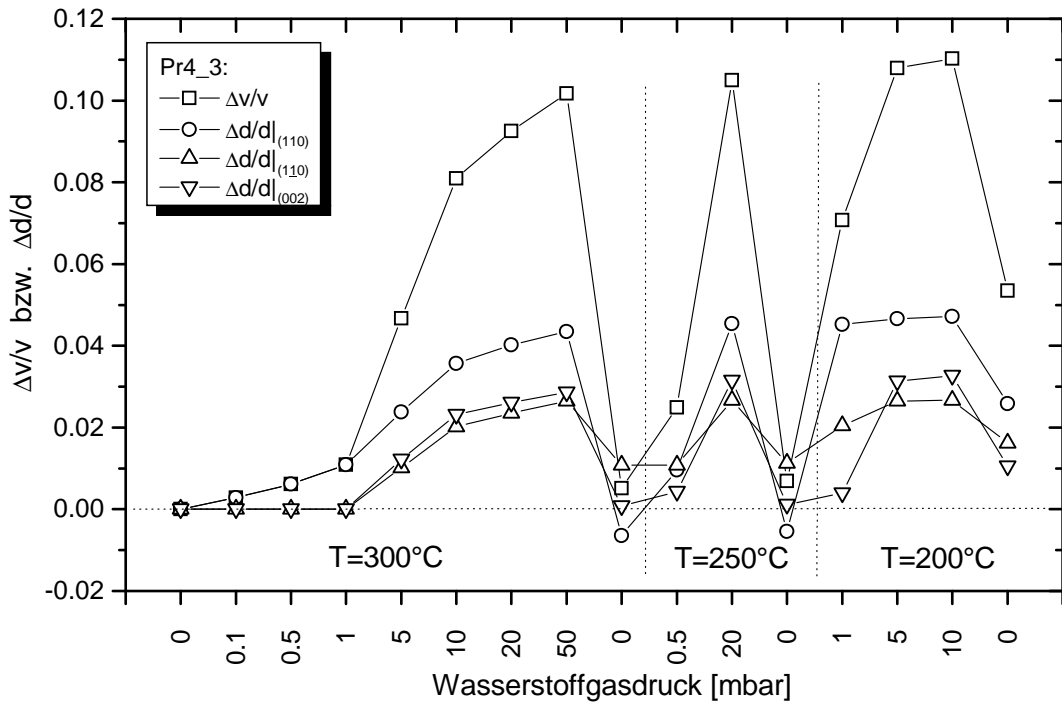


Abbildung 6.1: relative Änderungen der Netzebenenabstände und des Volumens der Niobeinheitszelle der Probe Pr4_3: zunächst dehnt sich das Niobgitter nur in der $[110]$ -Wachstumsrichtung aus, bei Erhöhung des Beladendruck kommt es schließlich auch zu einer Expansion in den lateralen Richtungen. Bemerkenswert ist, daß das Niobgitter elastisch reagiert, eine trotz Entladung verbleibende Restdehnung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung führt zu einer Poissonkontraktion der (110) -Netzebenen. Die scheinbaren Abweichungen vom elastischen Verhalten während der dritten Entladung werden im Text erklärt. Die Dicke des Niobfilms beträgt 792 \AA , die der Palladiumdeckschicht 93 \AA .

Synchrotron Strahlungsquelle ESRF in Grenoble unter in-situ Bedingungen durchgeführt. Die kreisförmigen Symbole stehen für die relative Änderung des Netzebenenabstandes in Wachstumsrichtung, die Dreiecke repräsentieren die beiden orthogonal zueinander liegenden, lateralen Richtungen. Es wird

deutlich, daß sich das Niobgitter zunächst nur in Wachstumsrichtung ausdehnt. Dieses Verhalten ist aus einer Reihe von Veröffentlichungen bekannt [9], [17]. Bei zunehmendem Beladedruck erhöht sich die Konzentration des gelösten Wasserstoffs, das Niobgitter beginnt ab 5 mbar Druck bei einer Proben­temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ lateral zu expandieren. Der Maximumwert der lateralen Dehnung liegt bei allen Temperaturen deutlich unter der maximalen, relativen Gitterdehnung in Wachstumsrichtung. Das Volumen der Einheitszelle (offene Quadrate) nimmt um mehr als 11 % zu, beim Entladen geht es nahezu auf seinen Ausgangswert zurück. Bemerkenswert dabei ist, daß sich beim Entladen des Niobgitters der Netzebenenabstand in Wachstumsrichtung über den ursprünglichen Wert hinaus zusammenzieht, während er in der lateralen $[1\bar{1}0]$ -Richtung gedehnt bleibt. Dieser Sachverhalt läßt sich durch elastische Reaktion des Niobgitters erklären. Das in lateraler $[1\bar{1}0]$ -Richtung gedehnte Gitter führt zu einer Poissonkontraktion in Wachstumsrichtung unter nahezu Erhaltung des Volumens der Einheitszelle. Die Ursache für die residuale Expansion der wasserstofffreien Probe in lateraler Richtung ist im Detail ungeklärt, sie wurde jedoch schon in ähnlichen Experimenten beobachtet [136]. Dabei wird der Haftung der Niobschichten am Saphirsubstrat eine wichtige Rolle zugesprochen. Im Gegensatz zur Expansion der $(1\bar{1}0)$ -Netzebenen erweist sich die Dehnung in der lateralen $[002]$ -Richtung als vollkommen reversibel.

Die Probe Pr4_3 wurde drei Beladezyklen ausgesetzt. Bei den ersten beiden Entladungsmessungen erwies sich das Niobgitter als vollkommen elastisch, bei der dritten Entladungsmessung stellte sich eine Restdehnung in allen drei Gitterrichtungen ein. Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, belegt eine zu einem späteren Zeitpunkt an derselben Probe durchgeführte Vergleichsuntersuchung, daß die Niobschicht zum Zeitpunkt der dritten Entladung der ROBL-Meßreihe noch durchaus Wasserstoff enthielt. Die Vergleichsmessung wurde einige Wochen nach der ROBL-Meßzeit durchgeführt und zeigte, daß das Niobgitter in Wachstumsrichtung, völlig analog zu den beiden ersten Entladungsmessungen, kontrahierte. Die Dehnungen der Niobeinheitszelle während der dritten Entladungsmessung sind somit direkte Auswirkungen der interstitiellen Wasserstoffatome und nicht Ausdruck eines möglicherweise nicht mehr elastischen Verhaltens des Niobgitters. Die Ursachen für den extrem langsamen Entladungsprozeß liegen zum einen in der relativ niedrigen Proben­temperatur und der daraus resultierenden Verlangsamung der Wasserstoffdiffusion. Zusätzlich hat sich, wie bereits angesprochen, die Kristallinität der Palladiumdeckschicht während des Durchlaufens der Beladezyklen stark verschlechtert, der freie Austritt der im Niobfilm gelösten Wasserstoffatome durch die Palladiumdeckschicht wurde somit erheblich behindert. Hystereseeffekte der Absorption und Desorption des Wasserstoffs, für eine Vielzahl von Metall-Wasserstoff-Systemen bekannt [29], dürften ebenfalls eine Rolle bei der Verlangsamung des Desorptionsprozesses gespielt haben.

In Abbildung 6.2 sind die Änderungen der relativen Netzebenenabstände $\Delta d/d$ in den drei orthogonalen Richtungen zusammen mit der resultierenden Volumenänderung der Einheitszelle für eine weitere Probe dargestellt. Das Schichtsystem Pr8_2 weist eine erheblich geringere Niobfilmdicke von 226 Å auf. Zunächst dehnt sich das Niobgitter wiederum lediglich in Wachstumsrichtung aus

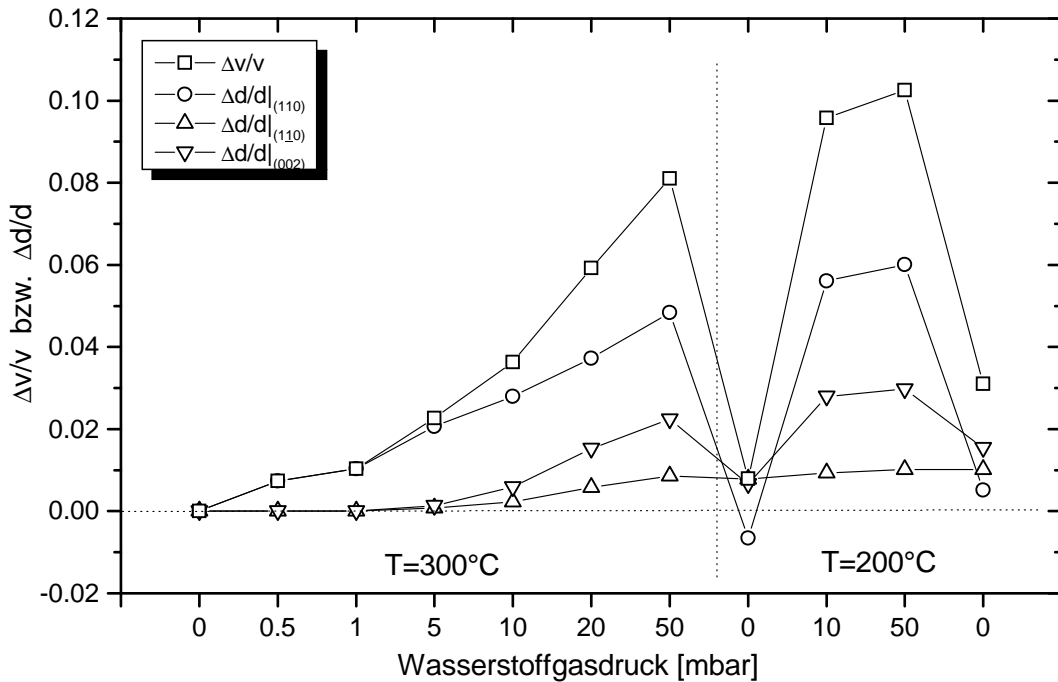


Abbildung 6.2: relative Änderungen der Netzebenenabstände und des Volumens der Niobeinheitszelle der Probe Pr8_2: Wiederum dehnt sich das Niobgitter zunächst nur in $[110]$ -Richtung aus. Ab 5 mbar Beladedruck tritt auch eine Expansion der lateralen Netzebenen ein. Im Gegensatz zur dickeren Probe Pr4_3 ist die Dehnung in den lateralen Richtungen stark anisotrop, insbesondere ist die Maximalexansion der in-plane $(1\bar{1}0)$ -Netzebenen deutlich reduziert. Die Niobeinheitszelle verhält sich unter Entladung elastisch, Dehnung in den lateralen Richtungen bewirkt die Poissonkontraktion in Wachstumsrichtung. Die Dicke des Niobfilms beträgt 226Å.

(kreisförmige Symbole). Ab 5 mbar Beladedruck (bei $T = 300^\circ\text{C}$) setzt die laterale Expansion der Niobeinheitszelle ein. Im Vergleich zur Probe Pr4_3 sind die relativen Änderungen in den in-plane Richtungen bei identischen Beladedrücken jedoch deutlich geringer, insbesondere weist das Niobgitter lateral eine stark anisotrope Expansion auf. Die Änderung $\Delta d/d$ des $(1\bar{1}0)$ -Netzebenenabstandes (aufwärts gerichtete Dreiecke) beträgt maximal 1%, jene in $[002]$ -Richtung (abwärts gerichtete Dreiecke) unterscheidet sich mit maximal 3% nicht von der entsprechenden Dehnung der Probe Pr4_3. Im Gegensatz zum dickeren Niobfilm erreicht der (002) -Gitterparameter bei Entladung nicht mehr seinen

Ausgangswert, er bleibt ebenso wie in $[1\bar{1}0]$ -Richtung gedehnt.

Das Niobgitter des dünnen Films weist ebenfalls vollkommen elastisches Verhalten auf. Bei Entladung führt die Restdehnung des Gitters in den lateralen Richtungen zu einer Poissonkontraktion in Wachstumsrichtung, das Gitter zieht sich in der out-of-plane Richtung über den ursprünglichen, wasserstofffreien Wert hinaus zusammen. Die maximal auftretende Expansion $\Delta v/v$ des Volumens der Einheitszelle liegt mit 10 % knapp unterhalb der des dickeren Films.

Wiederum enthielt die Probe bei der Entladungsmessung bei 200° C Restmengen Wasserstoff, welche für die Expansion der Einheitszelle verantwortlich sind. Wochen später durchgeführte Vergleichsmessungen belegen diesen Sachverhalt. Dabei wurde zunächst der Netzebenenabstand in Wachstumsrichtung bestimmt. Für beide Proben ergab sich eine Kontraktion über den ursprünglichen Gitterabstand hinaus, wie man sie bei den bei höheren Temperaturen durchgeführten Entladungsmessungen findet. Der Wasserstoff war demnach im Laufe der Zeit aus den an Luft gelagerten Proben diffundiert. Mit Hilfe der ^{15}N -Methode, sie wird in Kapitel 6.2 erläutert, wurde bestätigt, daß die Proben in der Tat keinen Wasserstoff mehr enthielten¹. Umgekehrt läßt sich folgern, daß die Dehnung der Einheitszellen der beiden Schichtsysteme während den Entladungsmessungen bei 200° C durch immer noch gelösten Wasserstoff verursacht wurde.

Es soll zum wiederholten Male darauf hingewiesen werden, daß die in den Abbildungen 6.1 und 6.2 gezeigten Gitterdehnungen in den drei orthogonalen Richtungen unter identischen Beladebedingungen, d. h. im selben Beladezyklus bestimmt wurden. Messungen der Änderungen der Netzebenenabstände unter Wasserstoffbeladung findet man bereits in der Literatur [136]. Allerdings können die dortigen Gitterdehnungen in den jeweiligen Richtungen nicht miteinander verglichen werden, da sie nicht unter identischen Bedingungen bestimmt wurden. Vielmehr wurde zunächst der Gitterparameter in einer Richtung für alle Beladedrucke vermessen, die Proben anschließend entladen und dann für die Messungen in einer orthogonalen Richtung neu beladen. Wie jedoch in Kapitel 5 erläutert und aus den beiden obigen Abbildungen ersichtlich, ändert sich nach der ersten Entladung der kristallographische Zustand der Schichtsysteme. In verschiedenen Beladezyklen durchgeführte Messungen können deshalb nicht miteinander verglichen werden. So kann im Rahmen dieser Arbeit das in [136] berichtete „Springen“ des in-plane Gitterabstandes nicht bestätigt werden. Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks führte bei allen unseren Meßreihen zu einer Konstanz (kleine Drucke, in-plane) bzw. einer Erhöhung des Netzebenenabstandes, niemals jedoch zu einer Verringerung des Gitterparameters. Diese Diskrepanz zu den Messungen in [136] wird der unterschiedlichen Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit bezüglich der „dreidimensionalen und gleichzeitigen“ Messung der Netzebenenabstände zugesprochen.

¹Herzlichen Dank an Hr. Dr. Krauser (HMI Berlin) für die Durchführung der ^{15}N -Messungen.

Zusätzlich zu den Gitterparametern wurden die Änderungen der Schichtdicken der Niob- und Palladiumfilme unter Wasserstoffbeladung bestimmt. Abbildung 6.3 zeigt für mehrere Proben die jeweils unter identischen Bedingungen vermessenen relativen Änderungen der Schichtdicken $\Delta t/t$ und der Netzebenenabstände $\Delta d/d|_{(110)}$ in Wachstumsrichtung. Zunächst findet man an allen Schichtsysteme-

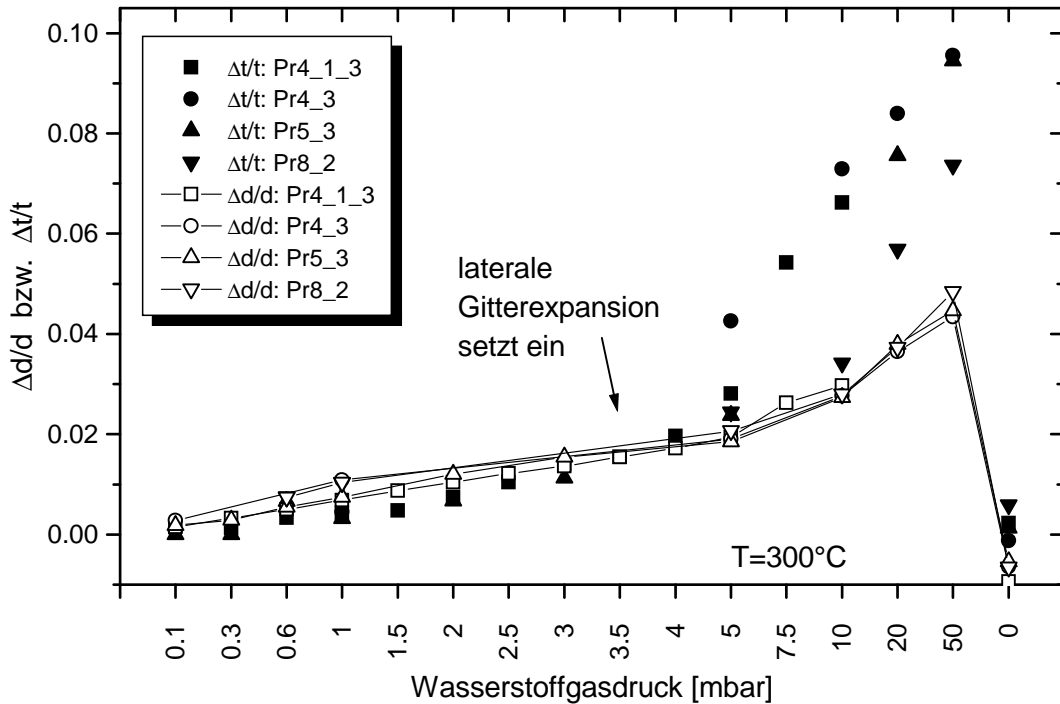


Abbildung 6.3: relative Änderungen der Schichtdicke und des Netzebenenabstandes in Wachstumsrichtung für eine Reihe von Proben: Die Niobfilmdicken betragen 792 Å für Pr4_1_3 und Pr4_3, 773 Å für Pr5_3 und 226 Å für Pr8_2. Man erkennt, daß die relativen Änderungen der Schichtdicke (gefüllte Symbole) und des Gitterabstandes (offene Symbole) solange identisch sind, bis die laterale Expansion des Niobgitters einsetzt. Dann tritt im Vergleich zur Änderung des Gitterabstandes überproportionales Anwachsen der Schichtdicke ein, die Abweichungen von $\Delta t/t$ zu $\Delta d/d$ hängen zudem von der Dicke des Niobfilms ab. Beim Entladen ziehen sich Netzebenen und Schicht elastisch zusammen.

men eine Übereinstimmung der relativen Änderungen der Schichtdicke (gefüllte Symbole) und des Netzebenenabstandes (offene Symbole). Beginnend mit jenem Beladendruck, bei welchem das Gitter anfängt, lateral zu expandieren, kommt es zu einem stärkeren Anwachsen der relativen Schichtdickenänderung. Über die Diskrepanz zwischen $\Delta t/t$ und $\Delta d/d|_{(110)}$ wurde in jüngsten Veröffentlichungen berichtet [137]. Allerdings findet man dort keine Aussagen über die Koinkidenz der beginnenden Abweichung zwischen $\Delta d/d|_{(110)}$ und $\Delta t/t$ mit dem Einsetzen der lateralen Expansion des Gitters.

Die Dicken der Niobfilme der Proben betragen je 792 Å für Pr4_1_3 und Pr4_3 und 773 Å für Pr5_3. Das Schichtsystem Pr8_2 weist mit 226 Å eine deutlich geringere Niobfilmdicke auf. Aus Abbildung 6.3 läßt sich ablesen, daß die Abweichungen zwischen $\Delta d/d|_{(110)}$ und $\Delta t/t$ bei Pr8_2 geringer sind als im Fall der dickeren Proben. Man möge sich in diesem Zusammenhang daran erinnern, daß auch die Gitterexpansion der dünnen Probe in lateraler Richtung im Vergleich deutlich geringer ausfällt. Es ergibt sich demnach ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der lateralen Gitterexpansion und der Zunahme der Schichtdicke: je größer die in-plane Gitterdehnung ausfällt umso stärker weicht die Schichtdickenänderung $\Delta t/t$ von der Expansion der Niobeinheit zelle $\Delta d/d$ in Wachstumsrichtung ab. Zusätzlich erkennt man, daß sich die Niobschicht beim Entladen auf ihre ursprüngliche Dicke zusammenzieht, sie weist demnach elastisches Verhalten auf. In diesem Zusammenhang drängt sich die Frage auf, welche Folgen die in-plane Expansion der Niobeinheit zellen für die Niobschicht als Ganzes hat. Mit anderen Worten ausgedrückt gilt es zu untersuchen, ob und gegebenenfalls um welchen Betrag sich der gesamte Niobfilm lateral dehnt. Eine relative Gitterparameteränderung in lateraler Richtung von ca. 3% ergäbe für eine 10 mm breite Schicht eine absolute Dehnung von insgesamt $10 \text{ mm} \cdot \Delta d/d|_{in-plane} = 10 \text{ mm} \cdot 0.03 = 300 \mu\text{m}$. Das bedeutet, daß die Niobschicht 300 μm über das Saphirsubstrat hinausragen und sich gegebenenfalls ablösen würde. Zu diesem Zweck wurde die Probe Pr6_3 (94 Å Palladium auf 1399 Å Niob) unter einem Lichtmikroskop mit 50-facher Vergrößerung bei unterschiedlichen Temperaturen und Drucken in-situ be- und entladen. Es konnte weder eine makroskopische Dehnung der Schicht als Ganzes in der Filmebene noch das Ablösen des Films vom Substrat beobachtet werden. Auch in der einschlägigen Literatur lassen sich keine Berichte über das Ablösen von epitaktischen Niobschichten auf Saphirsubstrat unter Wasserstoffbeladung finden.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Die Niobeinheit zellen dehnen sich unter Wasserstoffbeladung zunächst nur in Wachstumsrichtung aus, bei Überschreiten einer kritischen Konzentration stellt sich auch eine Expansion der in-plane Netzebenen ein. Die Einheit zelle erfährt eine dreidimensionale Dehnung. Die Niobschicht als Ganzes dehnt sich dagegen lediglich in Wachstumsrichtung aus, die Fläche in der Filmebene ist durch das Saphirsubstrat vorgegeben und ändert sich unter Wasserstoffbeladung nicht. Die Schicht als Einheit expandiert demnach nur eindimensional. Dieses Ergebnis überrascht zunächst, da sich die Niobschicht aus identischen Einheit swürfeln zusammensetzt, welche ihrerseits eine dreidimensionale Expansion erfahren. Im Rahmen des noch vorzustellenden Modells läßt sich dieser Tatbestand einfach erklären.

An dieser Stelle soll die Notation zur relativen Volumenänderung aufgefrischt werden. Die Volumenänderung der Einheit zelle, gleichbedeutend mit der Volumenänderung des Gitters, wird durch $\Delta v/v$ repräsentiert. Ist von der Volumenänderung der Schicht als Ganzes die Sprache, verwendet man $\Delta V/V$. Im folgenden wird sie kurz als Volumenänderung der Schicht bezeichnet.

Die relative Volumenänderung $\Delta V/V$ der Schicht ist nach den oben dargelegten Fakten identisch mit der Schichtdickenänderung $\Delta t/t$:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta t}{t} \quad (6.3)$$

Es liegt nahe, die relativen Volumenänderungen der Einheitszelle $\Delta v/v$ und der Schicht $\Delta V/V$ zu vergleichen. Abbildung 6.4 zeigt das Resultat für die Probe Pr4_3. Bemerkenswerterweise stimmen die Volumenänderungen $\Delta v/v$ und $\Delta V/V$

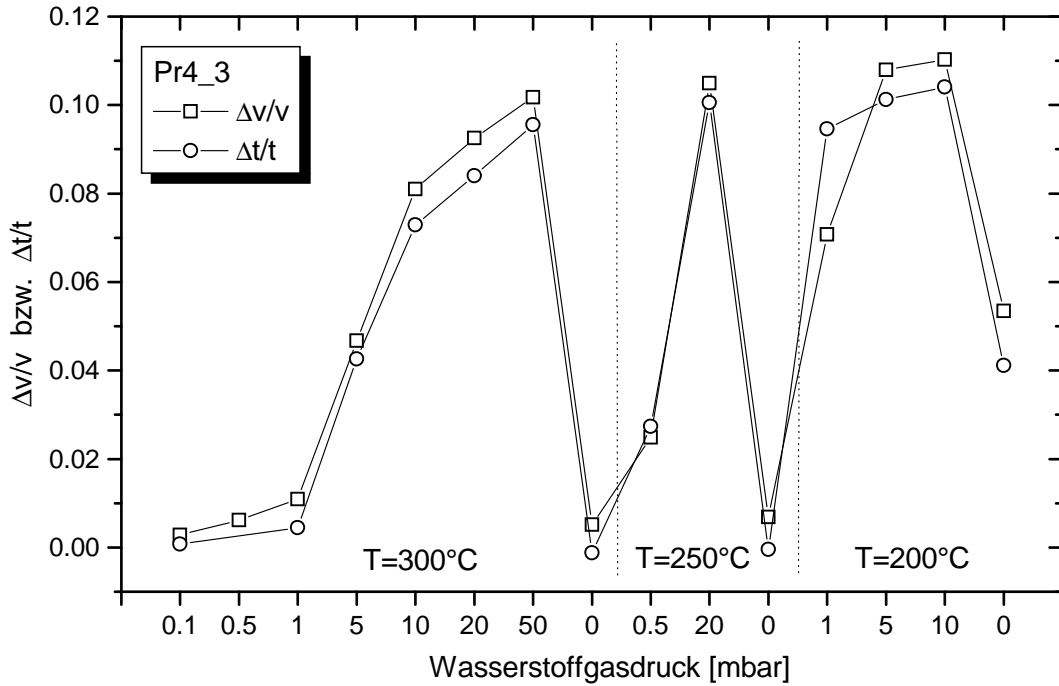


Abbildung 6.4: Vergleich der relativen Volumenänderung der Einheitszelle und der Schicht der Probe Pr4_3: 93 Å Palladium auf 792 Å Niob. Die relative Volumenänderung der Schicht, gleichbedeutend mit der relativen Schichtdickenänderung $\Delta t/t$ (offene Kreise) stimmt mit der relativen Volumenänderung der Niob-einheitszelle $\Delta v/v$ (quadratische Symbole) für alle Beladeparameter fast überein. Insbesondere weisen sie auch bei Entladung nahezu gleiche Werte auf.

bei allen Beladeparametern überein, insbesondere weisen sie unter Entladung identische Werte auf. Auch im Fall der unvollständigen dritten Entladung findet man dieselben Volumenänderungen. Offenbar gilt

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta V}{V} \quad (6.4)$$

Daraus folgt unmittelbar

$$\left(1 + \frac{\Delta d}{d} \Big|_{(110)}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta d}{d} \Big|_{(1\bar{1}0)}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta d}{d} \Big|_{(002)}\right) = 1 + \frac{\Delta t}{t} \quad (6.5)$$

Aus Gleichung (6.5) geht hervor, daß die dreidimensionale Expansion der Niobeinheitenzellen in eine eindimensionale Expansion der Niobschicht umgesetzt wird. Dabei ist die Summe der Volumenänderungen aller Einheitszellen gleich der Volumenänderung der Schicht: $\Delta V = N \cdot \Delta v$. N stellt die Anzahl der insgesamt in der Schicht vorhandenen Niobeinheitenzellen dar. Es findet demnach ein Materialtransport von der lateralen in die senkrechte Richtung statt. Er bewirkt, daß jene Niobeinheitenzellen, welche bei einer hypothetischen, dreidimensionalen Expansion der Schicht über den Rand des Saphirsubstrates geschoben werden würden, in Wachstumsrichtung der Schicht nach oben versetzt werden und den im Vergleich zur Gitterdehnung überproportionalen Anstieg der Schichtdicke verursachen. Die laterale Dehnung des Niobgitters ist demnach für den Materialtransport senkrecht zur Oberfläche verantwortlich.

Auch im Fall der mit einem dünneren Niobfilm (253 Å Palladium auf 226 Å Niob) versehenen Probe Pr8.2 findet man, wie in Abbildung 6.5 dargestellt, vollkommene Übereinstimmung der auf so unterschiedliche Weise bestimmten relativen Volumenänderungen. Wiederum zeigt sich, daß Einheitszelle und

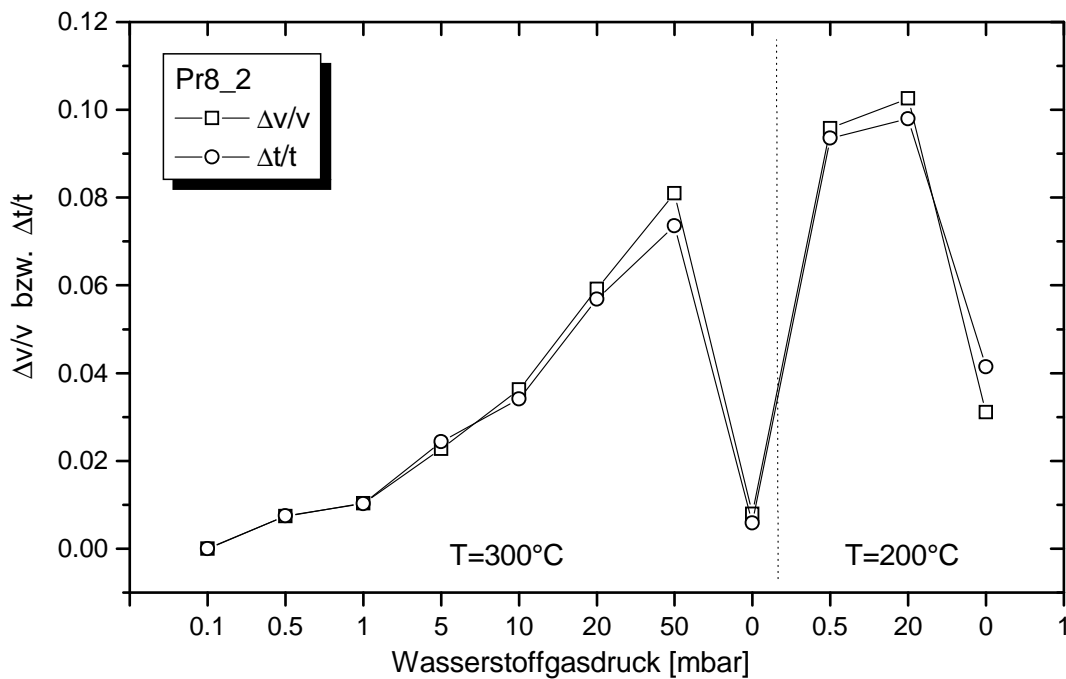


Abbildung 6.5: Vergleich der relativen Volumenänderungen der Einheitszelle und der Schicht der Probe Pr8.2: 253 Å Palladium auf 226 Å Niob. Auch im Fall dieser dünneren Niobschicht läßt sich die Äquivalenz zwischen der dreidimensionalen relativen Volumenänderung der Niobeinheitenzelle (offene Quadrate) und der eindimensionalen, relativen Volumenänderung der Niobschicht (kreisförmige Symbole) belegen. Bei Entladung zeigt sich analog zur dickeren Probe Pr4.3 elastisches Verhalten, in der wasserstofffreien Probe nehmen Einheitszelle und Schicht jeweils fast ihr ursprüngliches Volumen ein.

Gesamtschicht bei Entladung elastisch reagieren, d.h. auf ihre Volumina der Leermessung kontrahieren. Wenngleich die zweite Entladung bei 200°C, wie bereits dargelegt, dahingehend unvollständig war, daß die Probe Restmengen Wasserstoff enthielt, ergeben die Messungen gleiche Volumenänderungen. Obwohl die Palladiumdeckschicht bei den in dieser Arbeit gewählten Beladeparametern im Vergleich zum Niobfilm nur vernachlässigbare Mengen Wasserstoff enthält, sich der Palladiumbraggreflex deshalb nicht verschiebt, nehmen Dicke und angulare Halbwertsbreite dennoch zu. Abbildung 6.6 illustriert dies am Beispiel der Probe Pr4_3. Es ist offensichtlich, daß die Dicke der Palladiumschicht

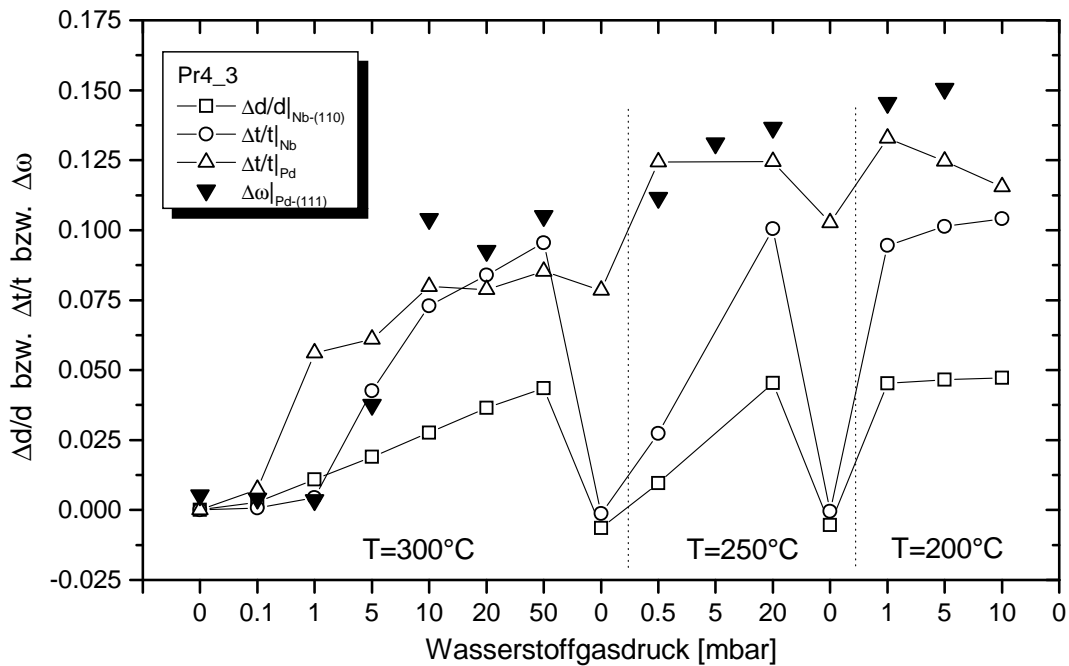


Abbildung 6.6: Änderungen der Schichtdicke und der angularen Halbwertsbreite in out-of-plane Richtung des Palladiums: Pr4_3. Die Dicke der Palladiumschicht (offene Dreiecke) nimmt mit dem Beladepressur ebenso irreversibel zu wie die Moosizität in Wachstumsrichtung (gefüllte Dreiecke). Die Halbwertsbreite wurde zu Darstellungszwecken mit einem Faktor 1/20 reskaliert. Im Gegensatz dazu verlaufen die Gitter- und Schichtdehnungen des Niobfilms bei Entladung elastisch.

(offene Dreiecke) mit dem Beladepressur irreversibel ansteigt. Zum Vergleich sind die Schichtdickenänderungen (kreisförmige Symbole) und die Änderungen des Netzebenenabstandes des Niobfilms in [110]-Richtung (quadratische Symbole) mit eingezeichnet. Die deutlich zu erkennende Irreversibilität der Dickenzunahme und die Tatsache, daß im Palladium kein Wasserstoff gelöst ist, legen den Schluß nahe, daß es sich bei der Palladiumexpansion um einen durch die darunter befindliche Niobschicht getriebenen, passiven Vorgang handelt. Untermuert wird diese Vorstellung durch die in Abbildung 6.6 zusätzlich dargestellte angu-

lare Halbwertsbreite $\Delta\omega|_{\text{Pd-(111)}}$ des out-of-plane Palladium-(111)-Braggreflexes (gefüllte Dreiecke). Sie ist um einen Faktor 20 herabskaliert, entscheidend sind nicht die absoluten Werte, sondern ihre Änderungen mit dem Beladedruck. So setzt mit der lateralen Expansion des Niobgitters ab 5 mbar Beladedruck bei 300°C eine rapide und irreversible Verschlechterung der Mosaizität des Palladiumfilms in Wachstumsrichtung ein.

Abbildung 6.7 zeigt nochmals den Vergleich der relativen Schichtdickenänderungen der Palladium- und der Niobschicht $\Delta t/t|_{\text{Pd}}$ und $\Delta t/t|_{\text{Nb}}$ sowie die relative Dehnung des Niobgitters in Wachstumsrichtung $\Delta d/d|_{\text{Nb-(110)}}$. Die Messungen wurden am Schichtsystem Pr4_1_3 durchgeführt, es ist wie Pr4.3 ein Teil der Probe Pr4. Nach dem Wachstum wurde die Probe Pr4 in mehrere gleichartige Teilstücke, unter anderem in Pr4.3 und Pr4.1_3 zerteilt. Die Palladium- und Niobschichtendicken betragen bei den Schichtsystemen der Pr4-Serie jeweils 93 Å bzw. 792 Å.

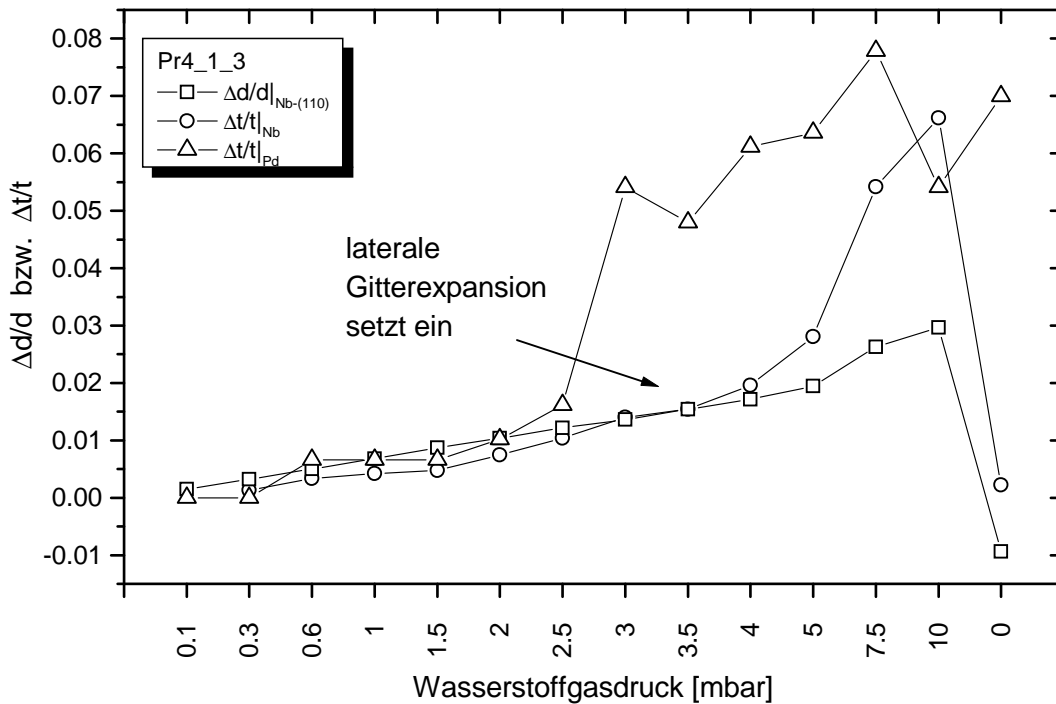


Abbildung 6.7: Vergleich der Schichtdickenänderungen von Palladium- und Niobfilm der Probe Pr4_1_3: Mit Beginn der lateralen Expansion des Niobgitters setzt die relative Schichtdickenänderung des Palladiumfilms (dreieckige Symbole) ein, sie steigt im Vergleich zum Niobfilm überproportional an. Dabei handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang.

Die Schrittweite der Beladedrucke wurde feiner gewählt als im Fall der Probe Pr4.3, dabei zeigt sich, daß das Niobgitter bei $T = 300^\circ\text{C}$ bereits bei 3.5 mbar beginnt, lateral zu expandieren. Wenngleich die relative Schichtdickenänderung des Palladiumfilms einem geschätzten, absoluten Fehler von einem Prozent

unterworfen ist, wird dennoch deutlich, daß der überproportionale Anstieg der Palladiumdicke zeitlich mit dem Beginn der lateralen Expansion des Niobgitters bei $p = 3.5$ mbar koinzidiert. Der relative Dickenzuwachs der Palladiumschicht fällt sogar größer aus als die Zunahme der Niobfilmstärke. An dieser Stelle erscheint es deshalb angebracht, einen Blick auf die absoluten Schichtdickenänderungen der Palladium- und Niobfilme zu werfen.

In diesem Zusammenhang soll zunächst auf Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicken eingegangen werden. Die Daten der gemessenen Reflektivitätskurven wurden mehrmals, bei leicht unterschiedlichen Startwerten beginnend, mit Hilfe des Parratt-Algorithmus angefitzt. Weichen die Resultate der einzelnen Durchläufe voneinander ab, wurde ihr Mittelwert verwendet. Die Niobschichtdicken lassen sich auf etwa 1 \AA präzisieren, bei den Palladiumfilmen liegt die Toleranz etwas höher bei 2 \AA bis 4 \AA . Im Detail hängt die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung von der Zahl und Ausgeprägtheit der beobachtbaren Oszillationen und damit von der Dicke und Rauigkeit der Schicht sowie dem Meßbereich im Winkelraum ab.

Abbildung 6.8 zeigt die absoluten Dickenänderungen $\Delta t|_{\text{Nb}}$ der Niobschichten mehrerer Proben. Für die Proben Pr4_3, Pr4_1_3 und Pr5_3 (gefüllte Symbole) findet man bei allen Beladedrücken hervorragende Übereinstimmung des Dickenzuwachses. Die Dicken der unbeladenen Niobfilme betragen bei diesen drei Proben 792 \AA bzw. 773 \AA . Die Expansion beläuft sich auf maximal 83 \AA und führt mit der jeweiligen Schichtdicke zu der maximalen, relativen Änderung von $\Delta t/t \approx 83/792 \approx 10 \%$. Für die dünneren Proben Pr8_2 (226 \AA Niob, offene Rauten) und Mbe716 (222 \AA Niob, offene Quadrate) erhält man bedeutend geringere, absolute Schichtdickenänderungen von höchstens 22 \AA . Das ist unmittelbar verständlich, da sich zum einen die summierte Gitterexpansion in Wachstumsrichtung aufgrund der geringeren Anzahl von Einheitszellen auf einen niedrigeren Wert beläuft. Andererseits ist die Menge des Materials, das aufgrund der lateralen Expansion des Niobgitters nach oben in Wachstumsrichtung versetzt wird, ebenfalls reduziert. Für die relative Dickenänderung erhält man wie im Fall der drei oben genannten Proben etwa 10% : $\Delta t/t \approx 22/222 \approx 10 \%$. Abbildung 6.8 enthält zusätzlich die Schichtdickenänderungen der Probe Pr5_1. Wenngleich der Niobfilm mit 773 \AA dieselbe Dicke aufweist wie die Probe Pr5_3, verhält er sich unter Wasserstoffbeladung gänzlich unterschiedlich. In der Tat handelt es sich bei diesem Schichtsystem um eine bereits zuvor beladene Probe. Es ist klar zu erkennen, daß der Niobfilm bereits bei niedrigeren Beladedrücken massiv expandiert und seine maximale Ausdehnung ebenfalls bei geringeren Drücken erreicht. Erstaunlicherweise stimmt die Maximaldehnung mit jener der Proben Pr4_3, Pr4_1_3 und Pr5_3 im ersten Beladezyklus und der Probe Pr4_3 im zweiten und dritten Zyklus überein. Die bereits zuvor be- und entladene Probe Pr5_1 zeigt immer noch elastisches Verhalten und zieht sich nach Austreiben des Wasserstoffs analog zu Pr4_3, Pr4_1_3 und Pr5_3 auf ihre Ausgangsdicke zusammen.

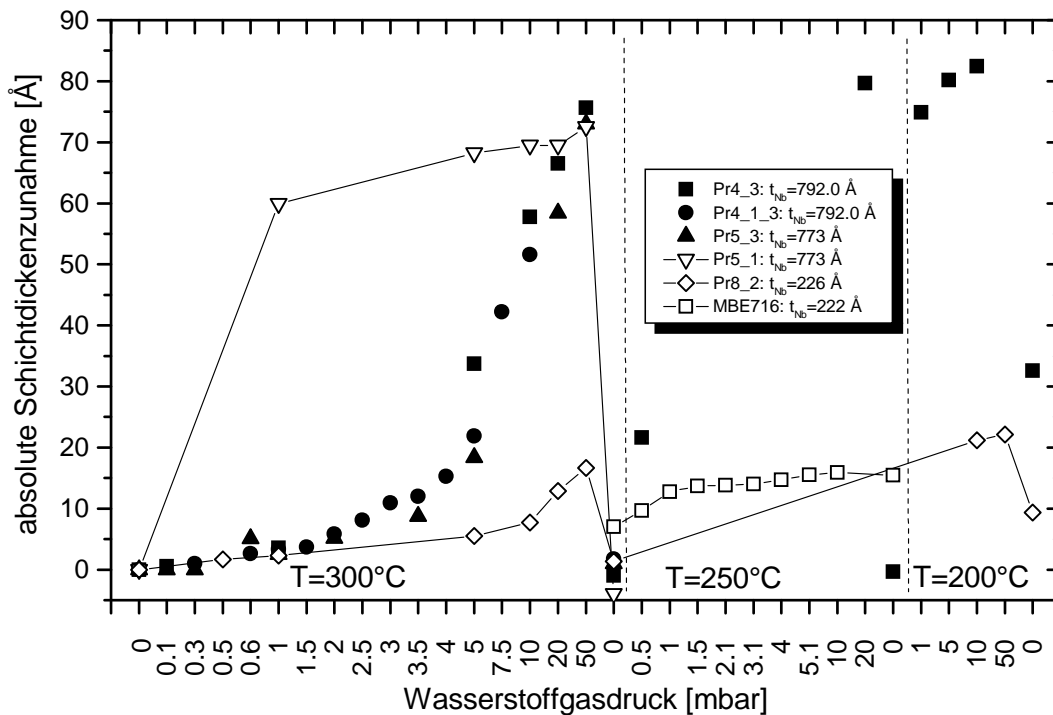


Abbildung 6.8: absolute Dickenzunahme der Niobfilme unterschiedlicher Proben: Die Maximaldehnung der Niobfilme hängt von ihrer Dicke ab, sie beträgt etwa 85 Å für knapp 790 Å Niobschichtdicke (gefüllte Symbole) und etwa 22 Å für lediglich 220 Å dünne Filme (offene Rauten und Quadrate). Die Probe Pr5_1 (offene Dreiecke) wurde bereits zuvor be- und entladen, sie dehnt sich schon bei geringeren Drucken aus und erreicht frühzeitiger ihre maximale Expansion.

Abbildung 6.8 legt den Schluß nahe, daß es für den in dieser Arbeit untersuchten Bereich im Beladeparameterraum (T und p) einen Grenzwert der Maximaldehnung der Niobschichten gibt. So findet man für ca. 790 Å dicke Filme ein Limit von knapp 85 Å Filmdickenzuwachs, bei ca. 220 Å dicken Schichten beträgt es ungefähr 20 Å.

Die absoluten Dickenänderungen der Palladiumdeckschichten sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Wenngleich die Werte fehlerbedingten Schwankungen unterliegen, läßt sich dennoch feststellen, daß die Dicken der Palladiumschichten bei $T = 300^\circ\text{C}$ um etwa 5 Å bis 9 Å, durch den schraffierten Bereich gekennzeichnet, zunehmen. Ebenso kann man die Tendenz erkennen, daß die Schichtdickenzunahme bei etwa 3.5 mbar und damit dem Beginn der lateralen Expansion des Niobgitters einsetzt. Bei niedrigerer Beladetemperatur findet man durchaus größere Zunahmen der Palladiumdicke um maximal 14 Å. Den entscheidenden Aspekt der Abbildung 6.9 stellen weniger die exakten Werte dar als vielmehr die Tatsache, daß man im Gegensatz zur Dickenänderung des Niobfilms keine Abhängigkeit der absoluten Schichtdickenzunahmen von der Dicke des

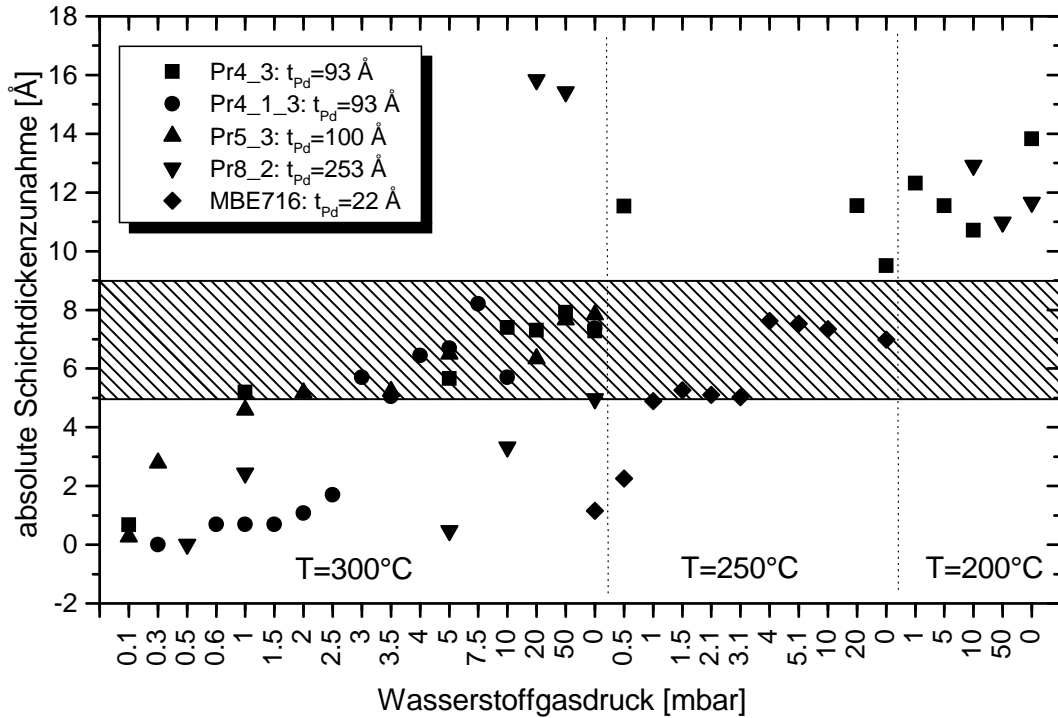


Abbildung 6.9: absolute Dickenzunahme der Palladiumdeckschichten unterschiedlicher Proben: Für alle Proben findet man bei Beladung ab 3.5 mbar und $T = 300^\circ\text{C}$ im Rahmen der Fehler eine absolute Änderung $\Delta t|_{\text{Pd}}$ der Palladiumschichtdicke um 5 \AA bis 9 \AA . Bei niedrigeren Temperaturen beträgt sie maximal 14 \AA . Daraus resultieren stark unterschiedliche, relative Dickenzunahmen $\Delta t/t$ von 0.06 bis 0.36, die absoluten Änderungen $\Delta t|_{\text{Pd}}$ variieren dagegen kaum.

Palladium- oder Niobfilms findet. Deshalb ergeben sich große Differenzen in den relativen Dickenzunahmen $\Delta t/t|_{\text{Pd}}$ der verschiedenen Schichtsysteme. So weist die Probe Pr8_2 ein maximales $\Delta t/t|_{\text{Pd}}$ von 0.06 auf, bei Mbe716 beträgt es $\Delta t/t|_{\text{Pd}} = 0.36$. Damit läßt sich die scheinbare Diskrepanz aus Abbildung 6.7 erklären, daß der steile Anstieg der relativen Schichtdickenänderung der Palladiumschicht noch vor jenem des Niobfilms einsetzt. Ein Vergleich von Abbildung 6.8 mit Abbildung 6.9 belegt, daß sich die Niobschicht im Bereich um 3.5 mbar stärker ausdehnt als der Palladiumfilm, die in Abbildung 6.7 dargestellten relativen Schichtdickenänderungen jedoch aufgrund der Normierung auf die Filmdicke geringer ausfallen. Ein vergleichsweise kleiner Dickenzuwachs der Palladiumschicht führt zu einer großen relativen Änderung.

Die naheliegende Frage, weshalb sich der Palladiumfilm überhaupt und im Gegensatz zur Niobschicht irreversibel ausdehnt, wird im Rahmen des im folgenden vorzustellenden Modells erklärt. Zunächst sollen jedoch nochmals die auf den letzten Seiten herausgearbeiteten Fakten übersichtlich zusammengefaßt werden.

- Das Niobgitter dehnt sich zunächst nur in Wachstumsrichtung, bei höherer Wasserstoffkonzentration auch in den lateralen Richtungen. Die Niobeinheit zelle expandiert anisotrop, aber dreidimensional.
- Bei Entladung bleibt das Gitter lateral leicht gedehnt, in out-of-plane Richtung erfährt es dadurch eine Poissonkontraktion.
- Das Volumen v der Niobeinheit zelle geht bei Entladung nahezu auf den Ausgangswert der unbeladenen Probe zurück: das Niobgitter reagiert elastisch.
- Zunächst sind die relativen Änderungen der Schichtdicke $\Delta t/t$ und des Netzebenenabstandes in Wachstumsrichtung $\Delta d/d|_{(110)}$ identisch. Mit Beginn der lateralen Gitterexpansion steigt der relative Dickenzuwachs schneller an als die relative Gitterdehnung.
- Es findet keine makroskopische Dehnung der Schicht in der Filmebene statt, der Niobfilm löst sich nicht vom Saphirsubstrat. Die Schicht als Ganzes erfährt lediglich eine eindimensionale Dehnung in Wachstumsrichtung.
- Die dreidimensionale relative Expansion der Einheit zelle ist gleich der eindimensionalen relativen Volumenänderung der Schicht: $\Delta v/v = \Delta t/t$. Es findet ein reversibler Materialtransport von den lateralen in die out-of-plane Richtung statt.
- Obwohl sich nur vernachlässigbare Mengen Wasserstoff in der Palladiumdeckschicht lösen, nehmen ihre Dicke und angulare Halbwertsbreite mit Einsetzen der lateralen Expansion des Niobgitters irreversibel zu.
- Die absoluten Schichtdickenänderungen hängen bei den Niobfilmen von ihrer Dicke t ab, die Zunahme der Palladiumdeckschichten ist mit typischerweise 5 Å bis 9 Å deutlich geringer und weist keine Abhängigkeit von der Niob- oder Palladiumfilmdicke auf.

Löst sich Wasserstoff im Gitter von Niobvolumenproben, dehnen sich die Einheit zellen isotrop. Bei epitaktischen Niobfilmen auf Saphirsubstrat erhält man dagegen unterhalb einer kritischen Wasserstoffkonzentration lediglich eine eindimensionale Expansion der Einheit zellen in Wachstumsrichtung. Es ist bekannt, daß (110)-orientierte Niobfilme auf (11 $\bar{2}$ 0)-Saphir außerordentlich gut haften. Die laterale Expansion wird aufgrund der starken Wechselwirkung mit dem Saphirsubstrat unterdrückt, als freie und dehnbare Richtung verbleibt einzig die Wachstumsrichtung der Schicht.

Dabei spielt zum einen die chemische Verbindung zwischen Niob und Saphir eine

wichtige Rolle, wie ihr u. a. in [136] zugesprochen wird. Die genaue Form der Bindung, ob ionischer [138] oder kovalenter Natur [139], ist jedoch von sekundärer Bedeutung für diese Arbeit. Entscheidend ist die Tatsache, daß die Bindung zwischen Niob und Saphir von ungefähr derselben Stärke ist wie die Metall-Metall-Bindung im Niob. Den größten Beitrag zur Haftung der Niobschichten und damit zur „lateralen Starrheit“ liefern die Fehlanpassungsverstetzungen, die sich in der Nähe der Grenzfläche Niob-Saphir während des Wachstums der Niob-schicht bilden [140], [141] und [142]. Das ist der Fall sobald die kritische Dicke des Films erreicht wird, für Niob auf Saphir liegt diese Grenze deutlich unter 100 \AA [97], [140]. Das bedeutet, daß bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben Wachstumsverspannungen durch Fehlanpassungsverstetzungen abgebaut wurden. Dabei entstanden geordnete Versetzungsnetzwerke mit periodischen Strukturen, die sich mit Hilfe von Röntgenbeugung nachweisen lassen [85], [140], [141], [143]. Aus der in [97] berichteten kommensurablen Struktur der Niobeinheitenzellen zu einer (1×4) -Saphirsuperzelle läßt sich zusammen mit den Gitterfehlanpassungen in den $[1\bar{1}00]$ - und $[0001]$ -Richtungen des Saphirs das periodische Versetzungsnetzwerk konstruieren. Das Netzwerk bildet sich nicht exakt an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien, sondern nimmt von dieser eine Distanz von einigen wenigen Netzebenenabständen ein [85], [144], [145]. In Röntgenbeugungsexperimenten läßt sich diese Schicht als „Deadlayer“ identifizieren, welcher unter Wasserstoffbeladung nicht expandiert [118].

Dehnt sich die Niobeinheit zelle als Folge interstitiell gelösten Wasserstoffs lateral, müßte an der Grenzfläche zum Substrat das Niobgitter über das Gitter des Saphirs gleiten. Wie jedoch in Abschnitt 1.5 dargelegt, wird Versetzungsgleiten in einem Geflecht von Versetzungen aufgrund der Wechselwirkungen untereinander erschwert. Auch in den Versetzungen getrappter Wasserstoff behindert deren Beweglichkeit. Beides führt dazu, daß die kritische Schubspannung, welche das Limit des Abgleitens festlegt, an der Grenzfläche Niob-Saphir sehr hoch ist.

Bei den mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellten Niobschichten handelt es sich um sehr reine, fremdatomarme Metalle. Zusammen mit dem wohldefinierten epitaktischen Wachstum führt die Reinheit dazu, daß sich während des Wachstumsprozesses nur sehr wenige Versetzungen im Niob bilden. Da die Zahl der Versetzungen und Fremdatome im Niob bedeutend geringer ist als an der Grenzfläche Niob-Saphir, können sowohl die bestehenden als auch die aufgrund des gelösten Wasserstoffs neu gebildeten Versetzungen² leicht gleiten (vgl. Kapitel 1.5). Die kritische Schubspannung ist im Film deshalb erheblich geringer als an der Grenzfläche zum Substrat.

Damit ist die Basis für das Modell geschaffen: Versetzungsgleiten findet nicht an der Grenzfläche Niob-Saphir, sondern ausschließlich im Niob statt. Das Niobgitter kann sich bei Beladung lateral zunächst nicht dehnen, die dazu notwendige Gleitbewegung auf dem Substrat wird durch das Versetzungsnetzwerk unterbun-

²Der Kristall wird inkohärent, Verspannungen bauen sich durch Versetzungsbildung ab.

den. Eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration führt zu einer Erhöhung der Spannungen im Niobfilm. Übersteigen sie die kritische Schubspannung der Niob-schicht, bilden sich in ihr Versetzungen. Mit Hilfe der Versetzungen können Teile des Niobfilms gegeneinander gleiten³ und so dem Druck, den benachbarte Bereiche des Films auf sie ausüben, ausweichen und den für die laterale Expansion nötigen Raum schaffen. Abbildung 6.10 verdeutlicht das Prinzip. Dieser Pro-

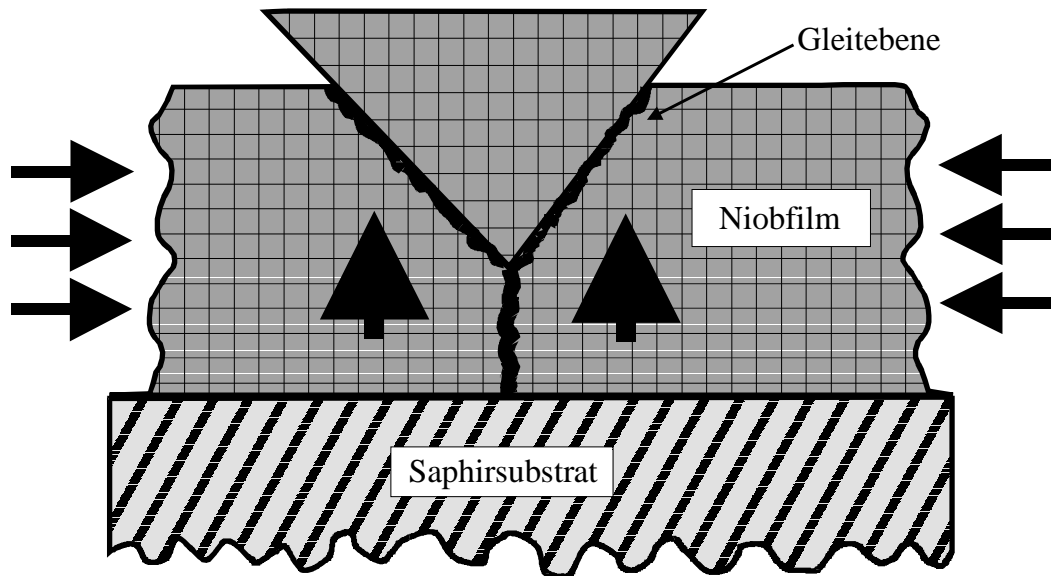


Abbildung 6.10: Modell zur Spannungsrelaxation durch Herausgleiten eines Keils: Der gelöste Wasserstoff setzt den Niobfilm lateral unter Druckspannung. Übersteigt sie die kritische Schubspannung des Niobfilms, bilden sich Versetzungen, die die Spannungen teilweise abbauen. Durch Bewegung der Versetzungen können benachbarte Teile des Niobgitters gegeneinander abgleiten und so den benötigten Raum für die laterale Expansion des Gitters schaffen. Eine entsprechend hohe Dichte der herausgleitenden Keile vorausgesetzt, kommt es zum überproportionalen Anwachsen der Niobfilmdicke. Die dreidimensionale, mikroskopische Expansion der Einheitszellen wird in eine eindimensionale, makroskopische Dehnung des Niobfilms umgesetzt.

zeß der Druckspannungsrelaxation durch Herausgleiten eines konisch geformten Korns ist für eine Reihe von hochreinen Metallfilmen bekannt [146].

Es ist offensichtlich, daß dieses Modell die Koinkidenz der lateralen Expansion mit dem Beginn des überproportionalen Schichtdickenzuwachses erklären kann. Bei entsprechend hoher Dichte der Keile ergibt sich im Mittel eine einheitliche

³Bei freien Niobvolumenproben, dem Einfluß einer externen Spannung ausgesetzt, sind die bevorzugten Gleitrichtungen die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, Gleitebenen fallen dabei meist mit $\{110\}$ -Ebenen zusammen. Es sind jedoch auch andere Gleitsysteme bekannt und möglich, z. B. entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen [78].

Expansion der Schichtdicke. Obwohl die Niobeinheitenzellen lateral expandieren können („mikroskopische“, laterale Dehnung), tritt keine Dehnung der Schicht in der Filmebene auf („makroskopische“, laterale Dehnung). Es findet ein effektiver, diffusionsloser Materialtransport von der in-plane Richtung in Wachstumsrichtung statt. Er bewirkt die Umsetzung der dreidimensionalen, mikroskopischen Dehnung in die eindimensionale, makroskopische Dehnung.

Dieser Vorgang ist reversibel, wie die Abbildungen 6.4 und 6.5 belegen. Die Verspannungen, die der interstitiell gelöste Wasserstoff im Niobgitter verursacht, werden durch die Versetzungsbildung nicht vollständig, sondern lediglich teilweise abgebaut. Umgekehrt folgt daraus, daß beim Entladen das Niobgitter durch die nicht abgebauten Verspannungen unter Zugspannung gesetzt wird. Die herausgeglittenen Keile erfahren dadurch eine Rückstellkraft. Der Prozeß des Herausgleitens von Keilen zur Spannungsrelaxation ist demnach reversibel, die Niobfilme nehmen beim Entladen wieder ihre ursprüngliche Dicke ein.

Die Versetzungen, die sich gebildet haben und über deren Bewegung das Abgleiten erfolgt, bleiben dabei erhalten. So ist zwar bekannt, daß sich gegenläufige Versetzungen, d. h. mit entgegengesetztem Burgersvektor, insbesondere reine Schraubenversetzungen, annihilieren können [78]. Dieser Prozeß ist für das vorliegende Modell sicherlich vernachlässigbar. Zum einen ist die Zahl der beteiligten Versetzungen viel zu hoch, um durch Annihilation gänzlich ausgelöscht zu werden. Außerdem würde er bewirken, daß ein durch Wasserstoffbeladung inkohärent gewordenes Gitter wieder kohärent werden würde. Die aus Tabelle 5.2 ersichtliche Vergrößerung der angularen Halbwertsbreiten der Niobfilme sind ein eindeutiges Indiz für die Irreversibilität der Verschlechterung der Kristallinität aufgrund von Versetzungsbildung.

Im Sinne der erhalten gebliebenen Versetzungen läßt sich auch die Tatsache verstehen, daß zuvor be- und entladene Proben bei wiederholter Beladung bereits bei kleineren Drucken stark expandieren (vgl. Abbildung 6.8). Das Gitter kann sich schon bei kleinerem Beladedruck lateral dehnen, da das für die in-plane Expansion notwendige Herausgleiten von Niobkeilen entlang von „Gleitkanälen“ erfolgen kann, die während des ersten Beladezyklus gebildet wurden. Die laterale Expansion und damit der starke Anstieg im Schichtdickenzuwachs setzt deshalb bei geringeren, inneren Druckspannungen, die der gelöste Wasserstoff auf das Niobgitter ausübt, ein.

Im Rahmen dieses Modells lassen sich auch die Vorgänge an der Palladiumdeckschicht erklären. Die aus der Nioboberfläche gleitenden Keile heben die Palladiumdeckschicht zwar als Ganzes an, verschlechtern dabei aber deren Kristallinität massiv und irreversibel. Die zunächst mehr oder weniger kohärent und einheitlich vorliegende Palladiumschicht wird durch die Bewegungen und Vorgänge an ihrer Unterseite großen Kräften ausgesetzt. Diese Kräfte sind lateral sicherlich nicht homogen verteilt, so daß es zu entsprechend hohen Spannungen kommt, die in Form von Versetzungen abgebaut werden. Die enorme Vergrößerung der Mosaizität der Palladiumdeckschicht um mehr als das 20-fache ist deshalb ein

passiver, durch die darunter befindliche Niobschicht getriebener Vorgang. Auch Leerstellen und Defekte, die während des Be- und Entladens gebildet werden und zur Oberfläche des Schichtsystems wandern können, tragen zur Verschlechterung der Kristallinität des Palladiums bei.

Die irreversible Zunahme der Dicke der Palladiumfilme kann man verstehen, wenn man die geringen absoluten Dickenänderungen in Abbildung 6.9 betrachtet. Sie lassen sich interpretieren als Verschiebung der mittleren Oberfläche des Palladiumfilms relativ zur mittleren Grenzfläche Niob-Palladium. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß eine starke Verkippung benachbarter Kristallite zu einer Erhöhung der mittleren Schichtdicke und der Rauigkeit der Oberfläche führt, wie Tabelle 5.1 belegt. Abbildung 6.11 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die Verkippungen der

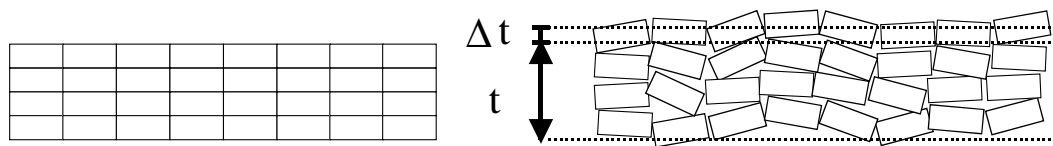


Abbildung 6.11: Modellvorstellung zur Erhöhung der Palladiumschichtdicke durch Verkippungen: Die Verkippung benachbarter Kristallite bewirkt eine Erhöhung der mittleren Dicke des Palladiumfilms um Δt bei gleichzeitigem Anstieg der Oberflächenrauigkeit. Wenngleich die schematisch gezeigten Verkippungen stark überzeichnet sind, wurden sie ebenso wie die Zunahme der Rauigkeit und der Schichtdicke im Experiment beobachtet.

Kristallite der Palladiumschicht sind stark überzeichnet dargestellt. Es ist klar zu erkennen, daß sich ein Nettozuwachs Δt der Schichtdicke t einstellt, der mit einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit einhergeht. Die irreversiblen Zunahmen sowohl der angularen Halbwertsbreiten als auch der Oberflächenrauigkeiten wurden im Experiment ebenso beobachtet wie die Erhöhungen der Schichtdicken der Palladiumfilme.

Für die Rauigkeit an der Grenzfläche Niob-Palladium läßt sich im Rahmen der experimentellen Fehler keine Erhöhung feststellen. Das würde bedeuten, daß sich die aus dem Niob herausgleitenden Keile sehr dicht nebeneinander befinden, so daß die Palladiumschicht, wie oben erwähnt, als Ganzes angehoben wird. Dafür spricht die bloße Tatsache, daß man eine klare Zunahme des Niobfilms, über das Maß der aufsummierten Gitterdehnungen hinaus, feststellt, sich die Rauigkeit jedoch nicht ändert. Ein Indiz für die Richtigkeit dieser Vorstellung erhält man aus Aufnahmen der Palladiumoberfläche mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) während in-situ Beladung⁴. Bei geringer Dichte und deshalb unregelmäßiger Verteilung der herausgleitenden Teile des Niobfilms würde man erwarten, daß die vereinzelt Keile die Palladiumdeckschicht durchstießen oder zumindest deutlich aufwölbten. Dieser Effekt konnte bei AFM-Untersuchungen an der Probe

⁴Herzlichen Dank an Hr. A. Kriele für die prompte Bereitschaft, diese Messungen auch in-situ durchzuführen.

Pr6.2 (94 Å Palladium auf 1399 Å Niob) nicht bestätigt werden und stützt damit in umgekehrter Argumentationsrichtung das Bild der homogenen Anhebung des Palladiumfilms.

Zusammenfassend soll wiederholt darauf hingewiesen werden, daß das oben beschriebene und diskutierte Modell des reversiblen Herausgleitens von Teilen des Niobfilms alle im Rahmen dieser Arbeit beobachteten und dargelegten Effekte, Sachverhalte und Aspekte erklären kann. Man findet in jüngsten Veröffentlichungen [137] auch andere Erklärungsversuche und Modellvorstellungen, die jedoch nur Teilaspekte dieser Arbeit berühren. Sie sollen dennoch im folgenden kurz erläutert und in Bezug auf die Resultate und Ergebnisse der vorliegenden Arbeit diskutiert werden.

Klose et al. berichten in [137] über eine im Vergleich zur Gitterdehnung überproportionale Schichtdickenänderung einer 1000 Å dicken, (110)-orientierten Niobschicht unter in-situ Wasserstoffbeladung. Der Niobfilm wurde auf einen 50 Å dicken Chrombuffer auf Silizium-(100)-Substrat gesputtert. Klose et al. schreiben die außerordentliche, relative Schichtdickenänderung von maximal 10 % bei gleichzeitiger, maximaler Gitterdehnung von 4 % der Bildung von Blasen im Niobfilm zu. Diese schäumten gleichsam das Volumen des Niobfilms irreversibel auf und bewirkten so die, auch in der vorliegenden Arbeit beobachtete Abweichung zwischen Schichtdickenänderung und aufsummierter Gitterdehnung. Zusätzlich wird behauptet, daß sich in den Blasen große Mengen Wasserstoff ansammelten. Der Wasserstoff wäre dort nicht im Zwischengitter sondern in den Hohlräumen der Blasen oder anderen Gitterdefekten wie Korngrenzen gefangen und könnte den Niobfilm selbst bei Entladung nicht verlassen. Auf den Aspekt der irreversiblen „Wasserstoffspeicherung“ wird noch in Kapitel 6.2 zurückzukommen sein. Weder die Irreversibilität der Schichtdehnung noch der Wasserstoffspeicherung in großen Mengen⁵ in Gitterdefekten kann durch diese Arbeit bestätigt werden. Wie die Abbildungen 6.4 und 6.5 demonstrieren, handelt es sich bei der überproportionalen Schichtdickenänderung eindeutig um einen bezüglich der Be- und Entladung mit Wasserstoff reversiblen Vorgang. Das Attribut der Reversibilität trifft für die Bildung von Blasen im Material sicherlich nicht zu. Außerdem ist zwar für eine Reihe von Metallen dokumentiert, daß sie bei Be- und Entladung mit Wasserstoff zur Bildung von Blasen im Sinne von Hohlräumen neigen, die Dimensionen dieser Blasen werden jedoch mit mehreren 100 Å angegeben und übersteigen damit die Schichtdicken der dünnen Filme [70], [147]. Würden sich Blasen und damit Hohlräume in den Niobfilmen der von uns vermessenen Schichtsysteme gebildet haben, müßte man einen Unterschied zwischen der aufsummierten Volumenänderung aller Einheitszellen $N \cdot \Delta v$ (N ist die Anzahl der Einheitszellen) und der Volumenänderung ΔV der Gesamtschicht feststellen, der genau dem Volumen V_{Blasen} der Hohlräume entspricht. Die Abbildungen 6.4 und 6.5

⁵Immerhin werden in [137] bis zu 50 % getrappter Wasserstoff, d. h. ein Wasserstoffatom pro zwei Niobatome, in Aussicht gestellt.

belegen jedoch, daß $N \cdot \Delta v = \Delta V \Rightarrow \Delta V_{\text{Blasen}} = 0$ und deshalb keine Hohlräume vorhanden sein können.

Auch die angeblich hohen Mengen irreversibel gespeicherten Wasserstoffs wurden in dieser Arbeit nicht gefunden. Neutronenreflektivitätsmessungen an den entladenen Proben belegen, daß die Niobfilme in der Tat keinen Wasserstoff mehr enthalten. Diese hohen Konzentrationen würden das Streulängendichteprofil derart ändern, daß der rein optische Vergleich zwischen Leer- und Entladungsmessung direkt Aufschluß über getrappten Wasserstoff gäbe. Sowohl der Vergleich⁶ als auch die Auswertung mit Hilfe des Parratt-Algorithmus ergeben jedoch, daß die von uns untersuchten Proben keinen Wasserstoff mehr enthalten. Zusätzlich wurden die entladenen Schichtsysteme mit Hilfe der ¹⁵N-Methode untersucht, erwartungsgemäß konnte kein Wasserstoff in den entladenen Niobfilmen nachgewiesen werden.

Die in [137] vorgestellten Erklärungen zur Ursache der unterschiedlichen relativen Dehnungen von Schicht und Gitter können sicherlich nicht auf die Ergebnisse dieser Arbeit übertragen werden. Das mag zum einen an der Tatsache liegen, daß in beiden Arbeiten unterschiedliche Schichtsysteme⁷ mit entsprechend unterschiedlichen kristallinen Eigenschaften untersucht wurden. Andererseits müssen in dieser Arbeit zusätzliche Resultate wie die irreversible Dehnung und Verschlechterung der Palladiumdeckschicht mitberücksichtigt werden.

Die Modellvorstellung des reversiblen Herausgleitens von Teilen des Niobgitters ist mit allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und sich daraus ergebenden Fakten und Resultaten vereinbar. Eine ähnliche Vorstellung von den Vorgängen im Zusammenhang mit dem Abbau von wasserstoffinduzierten Verspannungen in Niobfilmen wird in [148] berichtet. Sie basiert ebenso wie das Modell dieser Arbeit auf Fehlanpassungsversetzungen an der Grenzfläche Niob-Substrat und einem Materialtransport in Richtung der Filmoberfläche. Ein Rechenexempel soll die Gemeinsamkeit der Resultate in [148] mit der vorliegenden Arbeit stützen. Nach Gleichung (1.68) läßt sich die kritische Schuspannung σ_c eines Films reinen Materials der Dicke $t = 773 \text{ \AA}$ abschätzen zu $\sigma_c = (2Gb)/t$. $G = 37.5 \text{ GPa}$ ist der Schubmodul von Niob und b der Betrag des Burgersvektors, welcher zu $b \approx a/\sqrt{2}$ mit $a = 3.3 \text{ \AA}$ angenommen wird. Die kritische Schubspannung ergibt sich dann zu $\sigma_c = 2.26 \text{ GPa}$. Greift man auf Magerl et al. [12] zurück, daß ein Atomprozent interstitieller Wasserstoff einen hydrostatischen Druck von etwa 0.63 GPa erzeugt, erhält man eine kritische Wasserstoffkonzentration von $c_H^{\text{krit}} = 0.226/0.063 = 3.6 \%$. Sie markiert den Beginn des lateralen Abgleitens von Niobnetzebenen. Trotz der starken Vereinfachungen und Annahmen, die in dieser Rechnung stecken, stimmt die so abgeschätzte Konzentration ungefähr mit dem von Laudahn et al. [148] berichteten Wert von $c_H^{\text{krit}} = 5 \%$ eines 1900 \AA Niobfilms überein.

⁶Leer- und Entladungsmessungen sind vollkommen identisch.

⁷Niob auf Saphir bzw. Niob auf Chrom auf Silizium

6.2 Wasserstofflöslichkeit

Die Wasserstofflöslichkeit wurde für drei Proben unterschiedlicher Niobschichtdicke bestimmt. Das Schichtsystem Pr5_1 weist mit 773 Å den dicksten, Pr8_1 mit 226 Å den dünnsten Niobfilm auf. Die Niobschichtdicke der Probe Pr0_1 beträgt 540 Å. Alle drei Proben waren bis dato noch nie beladen worden, die Messungen wurden im ersten Beladezyklus durchgeführt. Durch Kombination von Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten wurde die Konzentration gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit vom Beladedruck ermittelt. Dabei nutzt man aus, daß der interstitiell gelöste Wasserstoff den Brechungsindex $n = 1 - \delta + i\beta$ des Niobfilms auf zweierlei Arten verändert. Zum einen führt die wasserstoffinduzierte Expansion der Einheitszellen zu einer Verringerung der Dichte und damit zur Erhöhung des Brechungsindex der Niobfilme. Andererseits bewirkt Wasserstoff durch seine negative und dem Betrag nach etwa halb so große Streulänge im Vergleich zu Niob eine direkte Absenkung der Dispersionkorrektur δ :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{2}{(3.3 \text{ \AA})^3 \cdot \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)} \cdot (b_{Nb}^{koh} + c_H \cdot b_H^{koh}) \quad (6.6)$$

Die Wellenlänge λ der Neutronen und die kohärenten Streulängen b sind ebenso bekannt wie die atomare Dichte des unbeladenen Niobfilms, die sich aus der Anzahl der Niobatome pro Elementarzelle sowie deren Volumen zu $2/(3.3)^3 \text{ \AA}^{-3}$ ergibt. Die wasserstoffinduzierten Volumenänderungen $\Delta V/V$ wurden, wie in Kapitel 6.1 dargelegt, mit Hilfe von Röntgenbraggbeugung bestimmt. Als einziger freier Parameter des Brechungsindex n für Neutronenreflektivität verbleibt somit die Wasserstoffkonzentration c_H , ausgedrückt in Atomprozent [H]/[Nb].

Analog erfährt der Absorptionsanteil β Modifikationen durch den gelösten Wasserstoff:

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \frac{2}{(3.3 \text{ \AA})^3 \cdot \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)} \cdot (\sigma_{Nb}^{ink} + \sigma_{Nb}^{abs} + c_H \cdot (\sigma_H^{ink} + \sigma_H^{abs})) \quad (6.7)$$

Obwohl der inkohärente Wirkungsquerschnitt σ_H^{ink} von Wasserstoff mit $80 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ deutlich größer ist als jener von Niob, bleibt der Absorptionsanteil β auch bei hohen Wasserstoffkonzentrationen um ca. zwei Größenordnungen kleiner als der Dispersionsterm δ . Änderungen der Wasserstoffkonzentration manifestieren sich deshalb fast ausschließlich in δ und kaum in β .

Durch Anpassen von Kurven, die mit Hilfe des Parratt-Algorithmus berechnet werden und auf der Darstellung des Brechungsindex in Form der Gleichungen (6.6) und (6.7) beruhen, erhält man aus den Neutronenreflektivitätsmessungen die Wasserstoffkonzentrationen c_H . Sie wurden für die drei oben spezifizierten Proben Pr8_1, Pr0_1 und Pr5_1 bei einer Temperatur von jeweils 300°C und 1 mbar, 5 mbar, 10 mbar, 20 mbar und 50 mbar Beladedrucken bestimmt. Dabei

ist von entscheidender Bedeutung, daß die wasserstoffinduzierte Volumenänderung $\Delta V/V$ der einzelnen Proben für jeden der fünf gewählten Beladedrucke bekannt ist.

Im Fall der Probe Pr8_1 wurde $\Delta V/V$ an dem identischen Schichtsystem Pr8_2 vermessen, beide Proben sind Teilstücke des Schichtsystems Pr8. $\Delta V/V$ kann deshalb ohne Einschränkungen von Pr8_2 auf Pr8_1 übertragen werden. Für Pr5_1 wurde auf die relative Volumenänderung der Probe Pr4_3 zurückgegriffen. Beide Schichtsysteme weisen nahezu identische Filmdicken auf. Die Palladiumschichtdicken der Proben Pr5_1 und Pr4_3 betragen 100 Å bzw. 93 Å, die Niobfilmdicken sind mit 773 Å und 792 Å ebenfalls fast identisch. Die Abbildungen 6.3 und 6.8 belegen die Äquivalenz des Expansionsverhaltens der Schichtsysteme Pr5_1 und Pr4_3 unter Wasserstoffbeladung. Die Übertragung der Werte der relativen Volumenexpansion $\Delta V/V$ der Probe Pr4_3 auf das Schichtsystem Pr5_1 ist deshalb ebenfalls ohne Einschränkungen gestattet. Für das Schichtsystem Pr0_1 wurde die Volumenexpansion $\Delta V/V$ nicht über die dreidimensionale Dehnung $\Delta v/v$ der Einheitszelle, sondern in Anlehnung an die Resultate aus Kapitel 6.1 über die eindimensionale Schichtdickenänderung $\Delta t/t$ ermittelt. Allerdings läßt sich $\Delta t/t$ nicht mit derselben hohen Genauigkeit bestimmen wie $\Delta v/v$, deshalb ist die Dehnung der Einheitszellen zur Festlegung von $\Delta V/V$ zu bevorzugen. Tabelle 6.1 gewährt einen Überblick der relativen Volumenänderungen in Abhängigkeit von Schichtdicke und Beladedruck.

relative Volumenänderungen $\Delta V/V$ bei 300°C			
p [mbar]	Pr8_1: 226 Å	Pr0_1: 540 Å	Pr5_1: 773 Å
1.0	0.01032	0.0106	0.00843
5.0	0.02272	0.0313	0.03992
10.0	0.03627	0.0539	0.07149
20.0	0.05922	0.0732	0.08721
50.0	0.08101	0.0914	0.10171

Tabelle 6.1: relative Volumenänderungen in Abhängigkeit vom Beladedruck bei 300° C: Die relativen Volumenexpansionen der drei Probenserien unterschiedlicher Niobschichtdicke sind Voraussetzung zur Bestimmung der jeweiligen Wasserstoffkonzentrationen aus den Neutronenreflektivitätsmessungen.

Die genaue Kenntnis der Volumenexpansionen $\Delta V/V$ ist Voraussetzung zur zuverlässigen Ermittlung der Wasserstoffkonzentrationen aus den Neutronenreflektivitätsmessungen. Unter der Annahme linearer Fehlerfortpflanzung erhält man

folgenden Zusammenhang zwischen dem Fehler in $\Delta V/V$ und der resultierenden Unsicherheit im Wasserstoffgehalt c_H :

$$\sigma_{c_H} = \frac{\delta}{1.214 \cdot 10^{-5} \cdot \left| \frac{b_H^{koh}}{b_{Nb}^{koh}} \right|} \cdot \sigma \left(\frac{\Delta V}{V} \right) \approx 2 \cdot \sigma \left(\frac{\Delta V}{V} \right) \quad (6.8)$$

Aus Gleichung (6.8) geht hervor, daß ein angenommener, absoluter Fehler der relativen Volumenänderung von $\sigma \left(\frac{\Delta V}{V} \right) = 0.05$ zu einer Unsicherheit bei der Konzentrationsbestimmung von $\sigma_{c_H} = 0.1$ führen würde.

In Abbildung 6.12 sind die nach dem oben dargelegten Prinzip ermittelten Wasserstoffkonzentrationen bei $T = 300^\circ\text{C}$ für die drei Proben unterschiedlicher Schichtdicke dargestellt. Es ist klar zu erkennen, daß die Wasserstofflöslichkeit mit der Schichtdicke abnimmt. Am deutlichsten wird diese Tatsache, wenn man

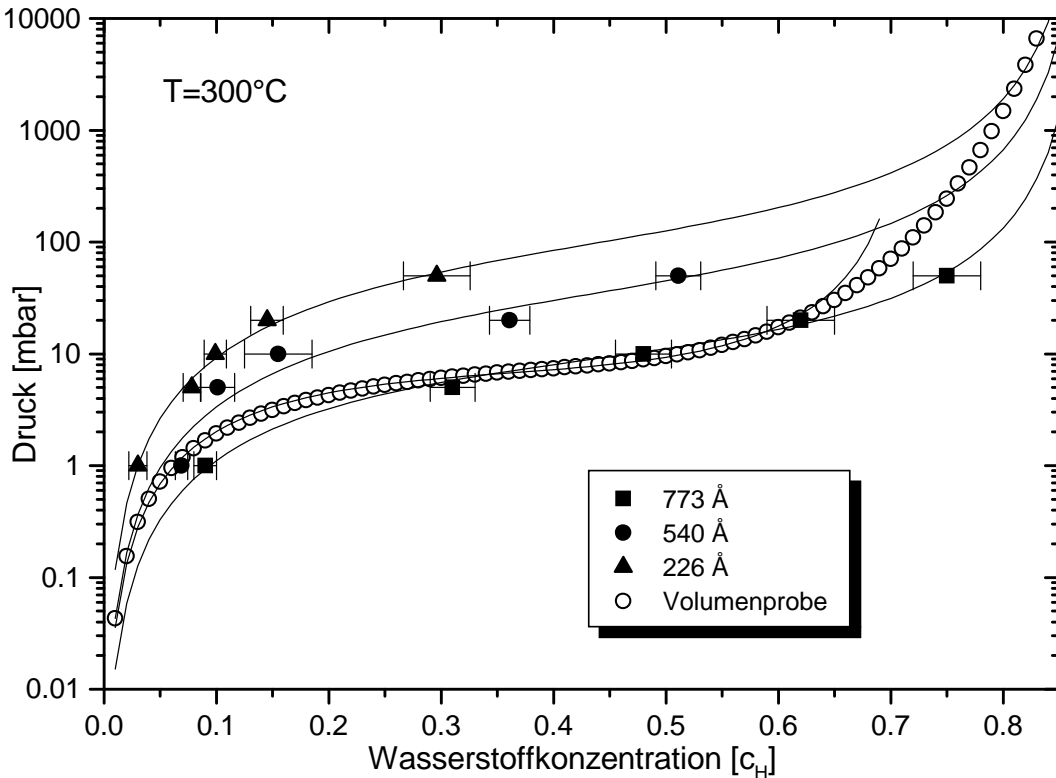


Abbildung 6.12: Löslichkeitsisothermen in Abhängigkeit von der Niobfilmdicke: Die Löslichkeit der 773 Å dicken Niobschicht (quadratische Symbole) stimmt sehr gut mit der Isotherme von Niobvolumenmaterial (offene Kreise) überein. Mit abnehmender Filmdicke (gefüllte Kreise und Dreiecke) findet man eine Reduzierung der Wasserstofflöslichkeit. Die durchgezogenen Linien sind nach Gleichung (6.9) angepasste Isothermen, sie besagen, daß sowohl die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung $\Delta\mu$ als auch die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u mit der Schichtdicke abnimmt.

die Wasserstoffkonzentrationen exemplarisch bei 20 mbar Beladendruck betrachtet. Die 226 Å dünne Probe (Pr8_1, gefüllte Dreiecke) weist dabei mit 14 % den kleinsten, das dickste Schichtsystem Pr5_1 (773 Å Niobfilm, quadratische Symbole) mit 62 % den höchsten Wasserstoffgehalt auf. Die Probe Pr0_1 mittlerer Schichtdicke (540 Å Niobfilm, gefüllte Kreise) liegt mit 36 % zwischen diesen beiden Werten. Die Fehlerbalken sind das Resultat jeweils mehrerer Anpassungsreihen unterschiedlicher Startwerte an die Neutronenreflektivitätskurven.

Zum Vergleich ist in Abbildung 6.12 zusätzlich die Löslichkeitsisotherme von Niobvolumenmaterial nach [10] (offene Kreise) abgebildet. Sie stimmt mit jener der 773 Å dicken Schicht sehr gut überein. Die Differenzen bei höheren Konzentrationen dürften auf der Tatsache beruhen, daß die Volumenkristalle in [10] nicht mit einer versiegelnden Palladiumschicht überzogen wurden und sich das Absorptionsverhalten deshalb bei höheren Konzentrationen von dem des Palladium-Niob-Schichtsystems Pr5_1 unterscheidet.

Die durchgezogenen Linien wurden nach Gleichung (1.43) angepaßt, wobei der Standarddruck p_{St} zu 1000 mbar gesetzt wurde:

$$p = 1000 \cdot \left(\frac{c_H}{r - c_H} \right)^2 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right] \cdot \exp \left[-\frac{2 u c_H}{k_B T} \right] \quad (6.9)$$

$\Delta\mu$ repräsentiert die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung (vgl. Gleichung (1.37)) und u die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung (vgl. Gleichung (1.41)), r stellt die maximale Konzentration dar. Man erkennt die für Isothermen typische „S-Form“ der angepaßten Kurven. Während die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung den Verlauf der Isothermen vor allem im vorderen, Niedrigkonzentrationsbereich bestimmt, dominiert die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung bei höheren Konzentrationen. Die Maximalkonzentration wurde am Schichtsystem Pr5_1 zu $r = 0.87$ bestimmt und auf die beiden anderen Proben Pr8_1 und Pr0_1 übertragen. In Tabelle 6.2 sind die Wechselwirkungsparameter $\Delta\mu$ und u für unterschiedliche Schichtdicken dargestellt.

Die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung nimmt mit der Schichtdicke stetig ab. $\Delta\mu$ des mit 773 Å dicksten Niobfilms stimmt ungefähr mit dem Wert der Volumenprobe überein. Bei Verringerung der Schichtdicke findet man eine deutliche und stetige Reduzierung der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung. Die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung weist die größte Änderung zwischen der Volumenprobe und den Schichtsystemen auf. Die Reduzierung von u mit der Schichtdicke ist dagegen weniger ausgeprägt.

Bevor beide Wechselwirkungsparameter separat zu diskutieren sind, sollen die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen mit den Resultaten anderer Gruppen verglichen werden.

Steiger et al. [8] haben die Wasserstofflöslichkeit in dünnen Niobfilmen auf Saphirsubstrat mit Hilfe einer Kernreaktionsmethode bestimmt. Dabei beschießt man die Metall-Wasserstoff-Systeme in einer Vakuumkammer mit Stickstoff-15-Ionen mit Energien im MeV-Bereich. Bei der scharfen Resonanzenergie von

Wechselwirkungsparameter $\Delta\mu$ und u		
	$\Delta\mu$ [eV]	u [eV]
Volumenprobe	0.080	0.232
Pr5_1: 773 Å	0.105	0.147
Pr0_1: 540 Å	0.054	0.129
Pr8_1: 226 Å	0.004	0.128

Tabelle 6.2: Wechselwirkungsparameter $\Delta\mu$ und u in Abhängigkeit von der Niob-schichtdicke: Die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung der 773 Å dicken Schicht stimmt ungefähr mit dem Wert von Volumenproben überein und erfährt eine deutliche und stetige Reduzierung mit der Schichtdicke. Die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung weist die größte Änderung zwischen Volumenproben und Schichtsystemen auf, die Abhängigkeit von der Schichtdicke ist weniger ausgeprägt.

6.385 MeV kommt es zu einer nuklearen Reaktion der Wasserstoffkerne mit den ^{15}N -Ionen unter Emission von Alpha- und Gammastrahlen: $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$. Durch Eichmessungen kann man aus der Intensität der Gammastrahlung auf die Dichte der Wasserstoffkerne rückschließen. Die schmale Resonanzbreite der Reaktion ermöglicht tiefenabhängige Konzentrationsbestimmungen. Die Ionen erfahren im Probenmaterial einen weglängenabhängigen Energieverlust. Bei bekannter Energieverlustrate kann die Energie der ^{15}N -Ionen in ein Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts konvertiert werden [8]. Die ^{15}N -Methode ist nur für Wasserstoffdrucke $p \leq 1$ mbar anwendbar. Das Limit wird durch die extrem dünnen Strahlenfenster und ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen Druckdifferenzen gesetzt. Steiger et al. haben die Messungen deshalb bei Temperaturen $T \leq 200^\circ\text{C}$ durchgeführt. Aufgrund des exothermen Lösungsvorgangs sinkt der zur Einstellung einer bestimmten Wasserstoffkonzentration notwendige Druck mit der Temperatur.

Die Wasserstofflöslichkeiten von vier Schichtsystemen mit Niobfilmdicken zwischen 700 Å und 5600 Å wurden in [8] vermessen. So geben Steiger et al. an, daß sich innerhalb der experimentellen Fehler keine Abhängigkeit der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung von der Schichtdicke feststellen läßt, die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung jedoch mit der Filmdicke abnimmt. Über Messungen an noch dünneren Schichtsystemen berichten die Autoren nicht. Ihre Untersuchungen können deshalb nicht zur Diskussion der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Reduzierung der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung bei 540 Å bzw. 226 Å dicken Niobschichten beitragen. Auch ein Vergleich des Zahlenwertes der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung der 700 Å dicken Schicht

in [8] mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert der Probe Pr5_1 (773 Å Niobfilmdicke) ist nicht möglich, da den Autoren in der Formel zur Anpassung der Isothermen ein Fehler unterlief. So wird in Gleichung (5) in [8] der Vorfaktor des Standardgasdrucks p_{St} unterschlagen (vgl. Gleichung (1.43) in Kapitel 1.2), der resultierende Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungsparameter $\Delta\mu = 0.40$ eV entspricht deshalb nicht der Realität.

Der bei höheren Konzentrationen dominierende Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungsterm u ist von dieser Ungenauigkeit nicht betroffen. Steiger et al. geben ihn mit $u \approx 0.1$ eV für einen 1000 Å dicken Film an. Die Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit gefundenen Wert von $u = 0.147$ eV für die 773 Å dicke Schicht Pr5_1 darf als noch zufriedenstellend gewertet werden.

Die Tatsache, daß in [8] keine Schichtdickenabhängigkeit von $\Delta\mu$ gefunden wurde, könnte darauf zurückzuführen sein, daß sie durch die experimentellen Fehler überdeckt wird. Ein Anhaltspunkt dafür ergibt sich aus Abbildung 4 in [8]. Es ist zu erkennen, daß die Wasserstoffkonzentration bei ca. 0.3 mbar Beladepressur für eine 1400 Å dicke Schicht etwa 24 %, für den 1100 Å dicken Film aber ungefähr 37 % beträgt. Diese Tatsache läßt sich im Rahmen der Schichtdickenabhängigkeit der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung nicht verstehen, könnte jedoch durch Meßungenauigkeiten bedingt worden sein.

Einen anderen Weg zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter beschreiben Song et al. [150]. Sie vermessen an epitaktischen Niobschichten auf Saphirsubstrat den Netzebenenabstand in Wachstumsrichtung als Funktion des Wasserstoffbeladepressur. Die Konvertierung der Gitterdehnungen in Wasserstoffkonzentrationen wird mit Hilfe der an Niobvolumenkristallen bestimmten Relation $\Delta d/d = 0.058 \cdot c_H$ [15] durchgeführt. Die Autoren finden keine Änderung der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung $\Delta\mu$ mit der Schichtdicke, die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung dagegen reduziert sich mit abnehmender Filmdicke. Die so ermittelten Wechselwirkungsparameter einer 780 Å dicken Niobschicht stimmen mit $\Delta\mu = 0.12$ eV und $u = 0.15$ eV gut mit den vergleichbaren Werten der vorliegenden Arbeit (773 Å Niobfilm) überein: $\Delta\mu = 0.105$ eV und $u = 0.147$ eV. Mit Verringerung der Niobschichtdicke treten jedoch deutliche Abweichungen zwischen den Resultaten von Song et al. und unseren Ergebnissen auf. Abbildung 6.13 vergleicht die Isothermen der vorliegenden Arbeit mit den von Song et al. ermittelten Löslichkeitsdaten.

Für die 773 Å dicke Schicht Pr5_1 (linkes Bild: quadratische Symbole und durchgezogene Linie) findet man noch akzeptable Übereinstimmung mit der Isotherme einer 780 Å dicken Probe aus [150] (linkes Bild: gestrichelte Linie). Im rechten Bild wird die Isotherme der 226 Å dünnen Schicht der vorliegenden Arbeit (dreieckige Symbole und durchgezogene Linie) mit einer 320 Å dicken Probe aus [150] (gestrichelte Linie) verglichen. Die ausgeprägten Unterschiede lassen sich auch anhand der mitabgebildeten Wechselwirkungsparameter dokumentieren. Zur Orientierung enthalten beide Darstellungen die Löslichkeitsisotherme von Niobvolumenmaterial nach [10] (offene Kreise).

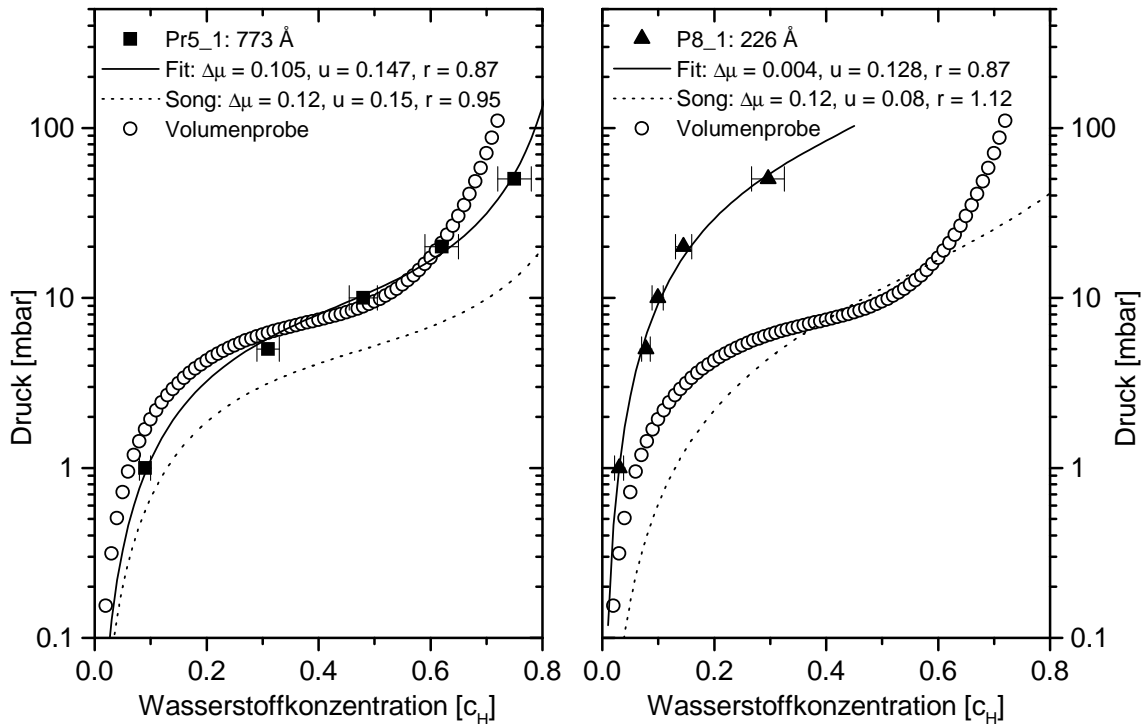


Abbildung 6.13: Vergleich der Isothermen mit den Löslichkeitsdaten von Song et al. [150] für $T = 300^\circ \text{C}$: Im linken Bild halten sich die Abweichungen zwischen der Probe Pr5_1 (quadratische Symbole und durchgezogene Linie) und einer 780 \AA dicken Schicht aus [150] (gestrichelte Linie) in akzeptablen Grenzen. Bei dünneren Filmen treten deutliche Diskrepanzen auf (rechtes Bild). Die Ursachen werden im Text diskutiert.

Die Ursache der Diskrepanzen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit liegt in der Anwendung der Relation $\Delta d/d = 0.058 \cdot c_H$, wie im folgenden dargelegt wird. Abbildung 6.14 stellt den von uns bestimmten Wasserstoffkonzentrationen die relativen Netzebenenänderungen $\Delta d/d$ in Wachstumsrichtung und die relativen Volumenänderungen $\Delta V/V$ der Niobeinheit zelle aus Kapitel 6.1 gegenüber. Die Beziehung $\Delta d/d \leftrightarrow c_H$ weicht für die beiden 226 \AA und 773 \AA dicken Proben deutlich von der Linearität ab. Das läßt sich unmittelbar verstehen, wenn man bedenkt, daß mit steigenden Wasserstoffkonzentrationen das Niobgitter beginnt, auch lateral zu expandieren. Eine Erhöhung des Wasserstoffgehalts führt deshalb zu einer im Vergleich zum Niedrigkonzentrationsbereich unterproportionalen Gitterdehnung in Wachstumsrichtung. Ein anderes Bild bietet sich bei Betrachtung der Relation $\Delta V/V \leftrightarrow c_H$. Aus Abbildung 6.14 geht hervor, daß sich das Volumen der Niobeinheit zelle der Probe Pr5_1 innerhalb der Fehler linear mit der Konzentration ändert. Für die dünnere Probe Pr8_1 sind die Abweichungen von der Linearität im Vergleich zur Krümmung der Kurve $\Delta d/d(c_H)$ geringer. Die Konvertierung von Gitterdehnungen in Wasserstoffkonzentrationen sollte

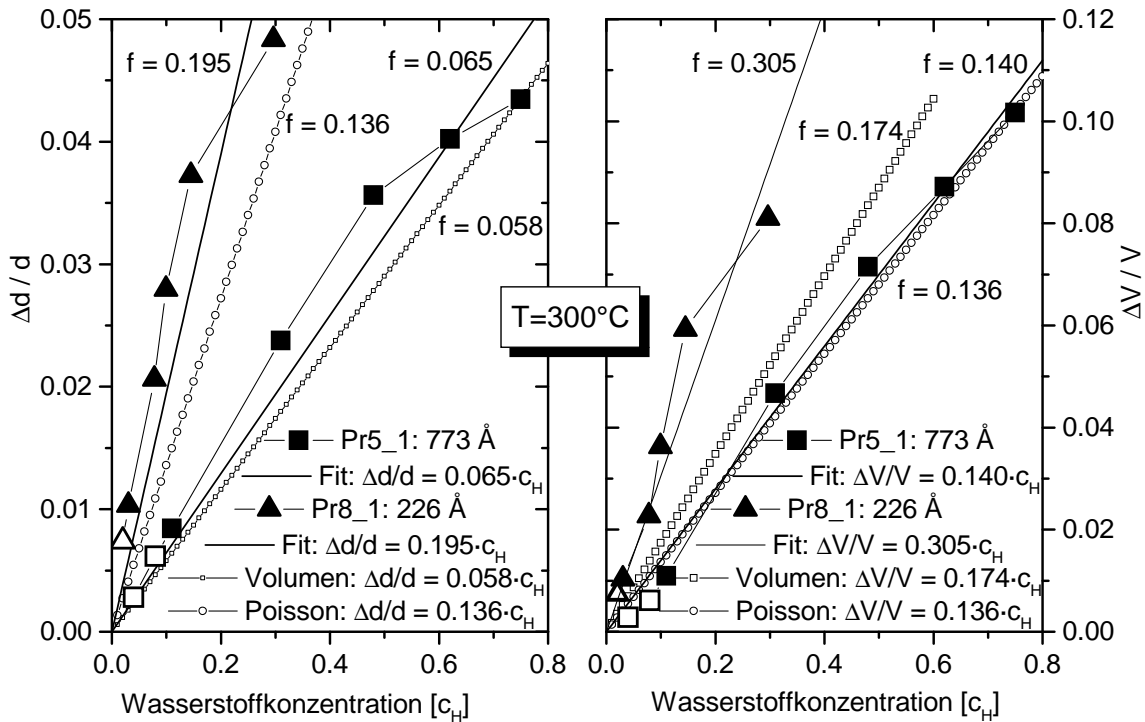


Abbildung 6.14: Beziehungen $\Delta d/d \leftrightarrow c_H$ und $\Delta V/V \leftrightarrow c_H$ für Pr5_1 und Pr8_1: Die Relation $\Delta d/d \leftrightarrow c_H$ stellt für keine der beiden Proben eine lineare Beziehung dar, für $\Delta V/V \leftrightarrow c_H$ findet man dagegen einen Proportionalitätsfaktor, der nicht stark vom Literaturwert von Niobvolumenproben abweicht. Zur Verdeutlichung sind mehrere Ursprungsgeraden unterschiedlicher Steigung mit eingezeichnet.

über die dreidimensionale Expansion der Niobeinheitenzelle erfolgen und nicht wie im Fall von [150] lediglich über die Gitterdehnung in Wachstumsrichtung. Abbildung 6.14 zeigt angepasste Ursprungsgeraden $\Delta d/d = f|_{\Delta d/d} \cdot c_H$ und $\Delta V/V = f|_{\Delta V/V} \cdot c_H$ an die Daten der Proben Pr5_1 und Pr8_1. Zusätzlich enthält sie die Literaturwerte der beiden Relationen für die freie, dreidimensionale Dehnung und die eindimensionale Poissonexpansion der Einheitszelle. Die Proportionalitätsfaktoren sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

Die Werte der Linearitätsfaktoren der Probe Pr5_1 liegen nahe an den Literaturdaten für Niobvolumenproben [15], die Song et al. zur Konvertierung der Gitterdehnungen in Wasserstoffkonzentrationen verwendet haben. Die Löslichkeitsisotherme und somit die Wechselwirkungsparameter der 780 Å dicken Schicht in [150] stimmen deshalb in akzeptablem Maße mit der Isotherme und den Wechselwirkungsparametern des 773 Å dicken Films Pr5_1 überein.

Im Gegensatz dazu bestehen große Unterschiede zwischen den Isothermen eines 320 Å dicken Films in der Veröffentlichung von Song et al. und der 226 Å dünnen Probe Pr8_1 dieser Arbeit. Die Autoren von [150] gehen unzulässigerweise von einer linearen Beziehung zwischen $\Delta d/d$ und c_H aus. Ein Blick auf Abbildung

Proportionalitätsfaktoren $f _{\Delta d/d}$ und $f _{\Delta V/V}$		
	$f _{\Delta d/d}$	$f _{\Delta V/V}$
frei & dreidimensional	0.058	0.174
Pr5_1: 773 Å	0.065	0.140
Pr8_1: 226 Å	0.195	0.305
Poissonexpansion	0.136	0.136

Tabelle 6.3: Proportionalitätsfaktoren der Relationen $\Delta d/d \leftrightarrow c_H$ und $\Delta V/V \leftrightarrow c_H$: Für die 773 Å dicke Schicht findet man akzeptable Übereinstimmung mit den Literaturdaten [15]. Der 226 Å dünne Film zeigt jedoch deutliche Abweichungen von den Linearitätsfaktoren freier, dreidimensionaler Dehnung sowie eindimensionaler Poissonexpansion.

6.14 zeigt jedoch, daß diese Annahme eine eher unzureichende Näherung darstellt. Zusätzlich weisen die dennoch angepaßten Ursprungsgeraden an $\Delta d/d \leftrightarrow c_H$ und $\Delta V/V \leftrightarrow c_H$ deutlich größere Proportionalitätsfaktoren als die in [150] angenommenen Werte auf (vgl. Tabelle 6.3).

Die Anwendung der linearen Beziehung $\Delta d/d = 0.058 \cdot c_H$ zur Konvertierung des Netzebenenabstandes in Wassertoffkonzentrationen c_H mag für die 780 Å dicke Schicht eine akzeptable Näherung darstellen, bei dünneren, epitaktischen Niobfilmen resultieren jedoch deutlich zu hohe Wasserstoffkonzentrationen. Die in [150] berichteten Wechselwirkungsparameter $\Delta\mu$ und u einer 320 Å dicken Schicht entsprechen deshalb nicht der Realität. Das soll anhand eines Beispiels demonstriert werden. Song et al. geben in Tabelle II in [150] für den 320 Å dünnen Film $u/f|_{\Delta V/V} = 0.43 \text{ eV}$ an und schließen mit $f|_{\Delta V/V} = 0.174$ auf $u = 0.075 \text{ eV}$. Bei Anwendung des von uns bestimmten Faktors $f|_{\Delta V/V} = 0.305$ resultiert $u = 0.131 \text{ eV}$ in hervorragender Übereinstimmung mit dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Wert von $u = 0.128 \text{ eV}$.

Zusammenfassend lautet die Quintessenz der Diskussion und des Vergleichs unserer Ergebnisse mit den Resultaten anderer Gruppen: Man findet keine konsistenten Aussagen zur Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung $\Delta\mu$ in der Literatur. So berichten Steiger et al. [8], daß $\Delta\mu$ unabhängig von der Temperatur T sei, während Song et al. [150] behaupten, daß sie eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung fänden. Dagegen stimmt die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u etwa 800 Å dicker, epitaktischer Niobfilme in beiden Veröffentlichungen mit dem vergleichbaren Wert dieser Arbeit in zufriedenstellendem Maß überein. Bei Anwendung des von uns bestimmten Proportionalitätsfaktors $f|_{\Delta V/V} = 0.305$ für den 320 Å dicken Film in [150] erhält man auch für den Fall dünnerer Proben konsistente Resultate für u .

Die von uns ermittelten Wechselwirkungsparameter sollen im folgenden getrennt betrachtet werden. Dabei geht es um das Verständnis und um mögliche Ursachen der beobachteten Schichtdickenabhängigkeit von $\Delta\mu$ und u .

Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung $\Delta\mu$

Nach Gleichung (1.40) läßt sich die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung schreiben als

$$\Delta\mu = -2 (\Delta h_S - T \Delta s_S) \quad (6.10)$$

mit der partiellen Lösungsenthalpie Δh_S und der partiellen Lösungsentropie Δs_S . In Kapitel 1.2 wird dargelegt, daß sich die partielle Lösungsentropie aus mehreren Anteilen zusammensetzt: $\Delta s_S = s_{Vib} + s_{Gitter} + s_{Elek} - \frac{1}{2}s_{H_2}$ (vgl. Gleichung (1.45)). Aus Tabelle 1.1 wird ersichtlich, daß Δs_S durch den Entropiebeitrag $\frac{1}{2}s_{H_2}$ des freien Wasserstoffgases dominiert wird, während die wirtsgitterspezifischen Beiträge vernachlässigt werden können. Es ist deshalb in guter Näherung zulässig, anzunehmen, daß die partielle Lösungsentropie schichtdickenunabhängig ist. Nach [36] beträgt $\Delta s_S = -6.7 k_B$, wobei k_B die Boltzmann Konstante repräsentiert. Durch Anwendung von Gleichung (6.10) kann man aus den Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen die partielle Lösungsenthalpie Δh_S in Abhängigkeit von der Schichtdicke ableiten. Tabelle 6.4 führt die so ermittelten Werte auf.

Lösungsenthalpien Δh_S	
	$\Delta h_S \left[\frac{\text{eV}}{\text{Atom}} \right]$
Volumenprobe	-0.371
Pr5_1: 773 Å	-0.383
Pr0_1: 540 Å	-0.358
Pr8_1: 226 Å	-0.333

Tabelle 6.4: partielle Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Schichtdicke: Unter der in guter Näherung erfüllten Annahme, daß die Lösungsentropie von der Schichtdicke unabhängig ist, erhält man aus den Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen die schichtdickenabhängigen Lösungsenthalpien.

Es ist unmittelbar einleuchtend, daß sich die Schichtdickenabhängigkeit der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung auf die Lösungsenthalpie überträgt. Die negativen Vorzeichen sind Ausdruck der Tatsache, daß es sich um einen exothermen Lösungsvorgang handelt.

Die mögliche Ursache dieser Schichtdickenabhängigkeit soll im Rahmen eines von Griessen entwickelten Modells diskutiert werden [44], [43] und [149]. Es wurde bereits in Kapitel 1.2 vorgestellt und soll an dieser Stelle nochmals kurz erläutert werden. Dabei handelt es sich um ein semiempirisches Modell, das die molare Lösungsenthalpie ΔH_S in Verbindung setzt mit elektronischen Eigenschaften des Wirtsgitters und dem Abstand der gelösten Wasserstoffatome zu ihren nächsten metallischen Nachbarn:

$$\Delta H_S = \alpha \cdot \Delta E \cdot \sqrt{W_d} \cdot \sum_j^{NN} R_j^{-4} + \beta \quad (6.11)$$

mit

$$\alpha = 18.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}} \frac{\text{\AA}^4}{\text{eV}^{3/2}} \quad \text{und} \quad \beta = -90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}} \quad (6.12)$$

ΔE ist eine für das jeweilige Wirtsmaterial charakteristische Energie der Bandstruktur. Sie ist die Differenz zwischen der Fermikante E_F und dem Zentrum E_S des niedrigsten Leitungsbandes: $\Delta E = E_F - E_S$. Für Niob ist E_S jene Energie, für welche die integrierte Zustandsdichte des Wirtsgitters gerade zwei Elektronen pro Atom ergibt. Bei W_d handelt es sich um die Breite des d-Bandes, d. h. die Energiedifferenz zwischen dem höchsten unbesetzten und dem niedrigsten besetzten d-Zustand in der Bandstruktur. R_j ist der Abstand des interstitiellen Wasserstoffatoms zum nächsten Nachbarn j , wobei die Summe im Fall von Tetraederplätzen über die nächsten vier, für Oktaederplätze über die nächsten sechs Nachbarn zu laufen hat. Die elektronischen Eigenschaften ΔE und W_d repräsentieren globale, das gesamte System betreffende Effekte der Wechselwirkung, während die Summe der Abstände zu den nächsten Nachbarn $\sum R_j^{-4}$ den lokalen Wechselwirkungscharakter verkörpert.

Die beiden Konstanten α und β wurden mit Hilfe der Lösungsenthalpien einer Vielzahl von Metall-Wasserstoff-Systemen empirisch ermittelt. Für Volumenkristalle aus Niob findet man akzeptable Übereinstimmung der experimentell bestimmten Lösungsenthalpie mit dem nach Gleichung (6.11) berechneten Wert [43].

Interstitiell gelöster Wasserstoff ändert die Bandstruktur des Wirtsgitters zum einen durch die Verzerrung der Einheitszellen, zum anderen durch das zusätzlich ins Metall eingebrachte Elektron. Bei hinreichend geringer Wasserstoffkonzentration können beide Effekte vernachlässigt werden, die elektronische Bandstruktur des Metall-Wasserstoff-Systems erfährt nur geringfügige Modifikationen. Quanteneffekte aufgrund der limitierten Anzahl der Metallatome in Wachstumsrichtung der Niobschichten treten erst bei deutlich dünneren Systemen auf als den in dieser Arbeit untersuchten Niobfilmen [151]. Es darf deshalb davon ausgegangen werden, daß die elektronische Struktur der dünnen Niobfilme im wesentlichen

jener von Volumenproben entspricht und auch bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen nicht von dieser abweicht.

Unter dieser Annahme verbleibt im Rahmen des obigen Modells als einziger freier Parameter zwischen Volumenproben und den Niobschichtsystemen unterschiedlicher Dicke die Abstandssumme $\sum_j R_j^{-4}$. Geht man in Gleichung (6.11) nicht von Tetraederplätzen sondern von Oktaederplätzen bei sonst identischen Parametern ΔE und W_d aus⁸, erhält man eine Lösungsenthalpie ΔH_S^O von -29.1 kJ/mol H. Sie ist im Vergleich zu Tetraederplätzen deutlich größer: $\Delta H_S^T = -35.8$ kJ/mol H. Tabelle 6.5 stellt den beiden Werten ΔH_S^O und ΔH_S^T die experimentell bestimmten, schichtdickenabhängigen molaren Lösungsenthalpien gegenüber.

molare Lösungsenthalpien ΔH_S	
	$\Delta H_S \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol H}} \right]$
Volumenprobe: T-Plätze	-35.8
Pr5_1: 773 Å	-36.9
Pr0_1: 540 Å	-34.5
Pr8_1: 226 Å	-31.8
Volumenprobe: O-Plätze	-29.1

Tabelle 6.5: molare Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Schichtdicke und dem Zwischengitterplatz: Im Rahmen des Modells von Griessen kann man die Lösungsenthalpie bei Belegung von Oktaederplätzen berechnen. Es ist offensichtlich, daß sich die experimentell bestimmten Enthalpien diesem Wert mit abnehmender Schichtdicke nähern. Die Bedeutung dieser Beobachtung wird im Text diskutiert.

Der Vergleich zeigt, daß sich die experimentell bestimmten Enthalpien mit abnehmender Schichtdicke dem Oktaederwert nähern. Aufgrund der Annahmen, die nötig waren, um zu diesem Ergebnis zu kommen, soll das Augenmerk nicht auf die exakten Zahlen in Tabelle 6.5 und deren Auslegung gerichtet werden. So ist der Schluß, daß sich im 226 Å dicken Niobfilm 60 % der Wasserstoffatome auf Oktaederplätzen und 40 % in Tetraederlücken befinden⁹, sicherlich nicht zulässig. Vielmehr soll die rein qualitative Aussage der Gegenüberstellung lauten: Die mögliche Ursache der schichtdickenabhängigen Reduzierung der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung beruht auf einer Verschiebung der Energieniveaus

⁸Dazu müssen ΔE und W_d im einzelnen nicht bekannt sein, man erhält aus den Volumendaten und der Abstandssumme für Tetraederplätze den gesamten Vorfaktor $\alpha \cdot \Delta E \cdot \sqrt{W_d}$

⁹Die Prozentzahlen ergeben sich einfach aus $0.6 \cdot 29.1 + 0.4 \cdot 35.8 = 31.8$.

der Zwischengitterplätze aufgrund der Verspannungen.

In das Griessen-Modell geht nur der Abstand der umgebenden Metallatome, nicht aber die Symmetrie des Zwischengitterplatzes ein. Auch vom Standpunkt der Symmetrie der Verzerrungsfelder ist jedoch eine Verschiebung der Energieniveaus von Tetraeder- und Oktaederlücken und somit eine Änderung der Energiedifferenz zwischen den beiden interstitiellen Plätzen denkbar. So zeichnet sich Wasserstoff auf einem Tetraederplatz unter anderem dadurch aus, daß die vier benachbarten Metallatome dem Betrag nach dieselben Kräfte erfahren. Wasserstoff auf Oktaederplätzen verschiebt dagegen hauptsächlich die beiden nächsten Nachbaratome, auf die vier übernächsten übt er geringere Kräfte aus. Die Belegung von Oktaederplätzen führt deshalb zu einer ausgeprägten Richtungsabhängigkeit des lokalen Verzerrungsfeldes. Durch regelmäßige Besetzung von Oktaederplätzen einer Orientierung, d. h. O_x -, O_y - oder O_z -Plätze, erhält man eine stark anisotrope Verzerrung des gesamten Kristalls.

Das Saphirsubstrat zwingt dem Niobfilm eine richtungsabhängige Gitterdehnung auf und setzt ihn unter Spannung. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß jene interstitiellen Plätze bevorzugt werden, deren intrinsisches Verzerrungsfeld zu dem vom Substrat vorgegebenen kompatibel ist und dadurch die wasserstoffinduzierten Verspannungen minimiert.

Die mit abnehmender Schichtdicke größer werdende Anisotropie der Gitterdehnung und die resultierende Zunahme der Verspannungen¹⁰ könnte somit in Übereinstimmung mit der Aussage des Modells von Griessen zu einer Verschiebung der interstitiellen Energieniveaus führen. Dann würde man z. B. eine Absenkung der Energiedifferenz zwischen Tetraeder- und Oktaederplätzen erwarten.

Um einen weiteren Zugang zu dieser Fragestellung zu erhalten, wurde eine Zusammenarbeit mit Hr. Dr. G.-M. Fehrenbach initiiert. Im Detail geht es dabei um Bandstrukturechnungen, welche als Ziel die Berechnung der Energiedifferenz zwischen Tetraeder- und Oktaederplätzen schichtdickenabhängig verfolgen. Die Rechnungen basieren auf den von uns experimentell ermittelten Verzerrungen der Niobeinheit zelle sowie den zugehörigen Wasserstoffkonzentrationen. Die extrem zeitaufwendigen Berechnungen waren zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen, die vorläufigen Ergebnisse werden in Anhang B aufgeführt. Es zeigt sich jedoch schon zum gegenwärtigen Zeitpunkt, daß die anisotrope Verzerrung der Niobeinheit zelle in der Tat zu einer ausgeprägten Absenkung der Energiedifferenz zwischen Tetraeder- und Oktaederlücken führt.

Zusammenfassend kann die Vermutung aufgestellt werden, daß sich in dünnen, epitaktischen Niobschichten die interstitiellen Energieniveaus mit steigender Anisotropie der Gitterverzerrung, gleichbedeutend mit kleiner werdender Schichtdicke, verschieben.

¹⁰Die laterale Gitterexpansion hat in dem von der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung dominierten Bereich der Isotherme noch nicht bzw. eben erst eingesetzt, die Verspannungen werden demnach noch nicht durch Versetzungsbildung abgebaut.

Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung

Die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung setzt sich nach Gleichung (1.41) aus zwei Anteilen zusammen:

$$u = u_{elek} + u_{elast} \quad (6.13)$$

u_{elek} umfaßt den elektronischen Beitrag der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung, u_{elast} steht für die elastische Wechselwirkung der Wasserstoffatome. Aus Tabelle 6.2 geht hervor, daß die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung beim Übergang von Volumenproben zu epitaktischen Niobfilmen eine deutliche Änderung erfährt, während die Differenzen bei Reduzierung der Schichtdicke weniger ausgeprägt sind. Unter der Annahme, daß der elektronische Beitrag der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung keine Änderung mit der Schichtdicke erfährt, ist dieser Sachverhalt unmittelbar einleuchtend. Dazu vergleicht man die Expansionsmöglichkeiten von Volumenproben mit jener von epitaktischen Filmen. Niobvolumenkristalle können sich bei Wasserstoffbeladung in jeder Raumrichtung frei dehnen, während epitaktische Niobschichten aufgrund der Haftung am Substrat Verspannungen unterworfen sind. Die Dehnung der Filme in lateraler Richtung wird zunächst vollständig unterdrückt, bei höheren Wasserstoffkonzentrationen kann das Niobgitter auch in-plane expandieren. Allerdings werden die Verspannungen, wie in Kapitel 6.1 dargelegt, nur teilweise abgebaut. Nach Abschnitt 1.2.3 erwartet man deshalb eine Reduzierung der elastischen Wechselwirkung u_{elast} . Unter der obigen Annahme eines schichtdickenunabhängigen, elektronischen Anteils u_{elek} kann man den Unterschied in der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung u von freien Volumenproben und verspannten, epitaktischen Niobfilmen auf die Reduzierung der elastischen Wechselwirkung u_{elast} zurückführen. In diesem Zusammenhang lassen sich auch die schichtdickenabhängigen Differenzen in u verstehen. Aus Kapitel 6.1 geht hervor, daß die Verzerrung der Einheitszelle des 226 Å dünnen Niobfilms im Vergleich zur 773 Å dicken Schicht eine deutlich größere Anisotropie aufweist. Die 226 Å dünne Probe ist deshalb stärker verspannt, so daß eine weitere Reduzierung der elastischen und somit insgesamt der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung resultiert.

Die obige Annahme, daß der elektronische Anteil von u schichtdicken- und damit verspannungsunabhängig ist, stellt sicherlich keine zufriedenstellende Abbildung der Realität dar. Dies ist kein Widerspruch zu der im Rahmen des Griessen-Modells getroffenen Annahme, daß sich die elektronische Struktur von dünnen Filmen nicht wesentlich von jener von Niobvolumenproben unterscheidet. Diese Aussage ist für kleine Wasserstoffkonzentrationen und damit den Bereich der Dominanz der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung im Phasendiagramm sicherlich gerechtfertigt. Bei höheren Konzentrationen und somit im Regime der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung verursachen die induzierten, anisotropen Verzerrungen der Einheitszellen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, eine deutliche Veränderung der Bandstruktur

des Niob-Wasserstoff-Systems [151]. Um zuverlässige, quantitative Aussagen über die elastische Wechselwirkung treffen zu können, muß deshalb der elektronische Beitrag in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet werden. Diese Aufgabe wurde als Sekundärziel der Bandstrukturechnungen von Hr. Dr. G.-M. Fehrenbach definiert. Die treibende Idee dabei ist, basierend auf dem Modell von Griessen anhand der dann schichtdickenabhängigen Parameter ΔE und W_d die Änderungen der elektronischen Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung quantifizieren zu können. Da die notwendigen Rechnungen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen waren, wird für weiterführende Diskussionen auf Anhang B verwiesen.

Zusammenfassend ergibt sich das Bild, daß die Reduzierung der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung qualitativ auf die elastische Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Sie ist Ausdruck der unterschiedlichen Expansionsmöglichkeiten von freien Volumenproben und epitaktischen Niobfilmen, aber auch des Grades der Anisotropie der Gitterverzerrung. Der elektronische Beitrag der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung ist sicherlich auch vom Ausmaß der Anisotropie der Gitterdehnung und damit von der Dicke der Niobfilme abhängig. Die Kenntnis der elektronischen Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung ist Voraussetzung, um quantitative Aussagen über die elastische Wechselwirkung treffen zu können [29].

Die Schichtdickenabhängigkeit des Lösungsvorgangs, wie sie sich im Rahmen dieser Arbeit darstellt, soll abschließend zusammengefaßt werden:

Bei kleinen Konzentrationen, d. h. bevor die laterale Expansion einsetzt, bauen sich mit steigendem Wasserstoffgehalt aufgrund der vom Saphirsubstrat aufgezogenen Randbedingungen starke Verspannungen auf. Dabei werden jene Zwischengitterplätze belegt, welche diese Spannungen minimieren. Die interstiellen Energieniveaus dieser Plätze unterscheiden sich aufgrund der veränderten Randbedingungen des Wirtsgitters sicherlich von den entsprechenden Energien in freien Volumenkristallen. Man kann deshalb eine Änderung der Lösungsenthalpie zwischen verspannten und freien Systemen ebenso erwarten wie eine Abhängigkeit vom Grad der Verspannung (und damit von der Schichtdicke). Über die Schichtdickenabhängigkeit der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung, gleichbedeutend mit der Lösungsenthalpie bei kleinen Konzentrationen $\Delta h_s (c_H \rightarrow 0)$, wurde in der vorliegenden Arbeit berichtet. Mit steigenden Konzentrationen, d. h. im Regime der lateralen Gitterdehnung, werden die Verspannungen in einem von der Schichtdicke abhängendem Maß abgebaut. Die restlichen Spannungen führen über den elastischen Anteil, die anisotropen Verzerrungen über den elektronischen Beitrag zu der ebenfalls beobachteten Schichtdickenabhängigkeit der Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung.

Kapitel 7

Ausblick und Schlußbemerkungen

Eine vielversprechende Ergänzung der Röntgenexperimente zum Herausgleiten von Niobkeilen mit Beginn der lateralen Gitterexpansion, wie sie in Kapitel 6.1 dargelegt wurden, könnte sich durch die Anwendung von direkt abbildenden Methoden ergeben. So sollte es mit Rasterelektronenmikroskopie möglich sein, den unter der Palladiumdeckschicht ablaufenden Gleitprozeß beobachten und detaillierter beschreiben zu können. Allerdings könnten die Proben aufgrund der geforderten Vakuumbedingungen nicht aus der Gasphase beladen werden. Ob die deshalb notwendige elektrolytische Beladung äquivalent zur Gasphasenbeladung abläuft oder zusätzliche bzw. veränderte Effekte in epitaktischen Schichtsystemen induziert, kann nicht ausgeschlossen und müßte deshalb separat untersucht werden.

Aufschluß über den exakten Prozeß des Spannungsabbaus in epitaktischen Niobfilmen könnte ein Vergleich mit Messungen der dreidimensionalen Expansion der Einheitszelle von polykristallinen Niobfilmen oder epitaktischen Niobschichten mit stark reduzierter Haftung am Substrat ergeben. In beiden Systemen veränderte sich die kritische Schubspannung, im ersten Fall im Niobfilm selbst, im zweiten an der Grenzfläche zum Substrat. Die zu erwartenden Modifikationen des dreidimensionalen Expansionsverhaltens könnten zusätzliches Licht auf Spannungsrelaxationsmechanismen in dünnen Niobfilmen unter Wasserstoffbeladung werfen.

Die Wasserstofflöslichkeit von zuvor bereits be- und entladenen Niobschichten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Die in Abbildung 6.12 dargestellten 15 Datenpunkte zur schichtdickenabhängigen Löslichkeit im jeweils ersten Beladezyklus der Proben waren mit mehr als 43 Tagen reiner Röntgen- und Neutronenmeßzeit an Großforschungseinrichtungen in Grenoble verbunden. Vorbereitungsmessungen und Testdurchläufe sind in diesen sechs Wochen Meßdauer noch nicht enthalten. Dennoch ist es sicherlich von Interesse, die Wasserstofflöslichkeit von epitaktischen Niobschichten auf Saphirsubstrat auch für den

zweiten und dritten Beladezyklus mit der in dieser Arbeit vorgestellten Kombination aus Röntgen- und Neutronenstreuung zu untersuchen. Die Gitterdehnungen in Abbildung 6.8 belegen, daß deutliche Unterschiede zwischen Proben im ersten und Schichtsystemen in höheren Beladezyklen bestehen.

Der letzte Abschnitt dieses Ausblicks ist den in Anhang B geschilderten Bandstrukturechnungen gewidmet. Sie werden von Hr. Dr. Fehrenbach gegenwärtig für Tetraeder- und Oktaederplätze durchgeführt und belegen die Reduzierung der Energiedifferenz zwischen den beiden Zwischengitterplätzen mit abnehmender Schichtdicke, gleichbedeutend mit steigender Anisotropie der Verzerrung. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei dem in Abhängigkeit von der Filmdicke energetisch günstigsten Platz weder um eine Tetraeder- noch um eine Oktaederlücke handelt. Ebenso ist es möglich, daß aufgrund der anisotropen Verzerrung des Wirtsgitters jeweils interstitielle Plätze einer Orientierung, z. B. O_x -, O_y - oder O_z -Plätze belegt werden. Die Berechnungen der Bandstrukturen für eine Vielzahl möglicher Niob-Wasserstoff-Konfigurationen stellt angesichts der Manigfaltigkeit der Parameter (Stärke und Anisotropie der Verzerrung, Wasserstoffkonzentration) sicherlich eine umfangreiche, aber vielversprechende Herausforderung dar.

Anhang A

Auswertesoftware

Die große Anzahl an gemessenen Reflektivitätskurven¹ bedingte eine speziell an das Schichtsystem Palladium-Niob-Saphir angepaßte Auswertesoftware. Das Programm basiert auf dem Parratt-Algorithmus und ist in Pascal-Code verfaßt, zu Simulationszwecken liegt es zusätzlich in einer C++-Version vor. Die eigentliche Reflektivitätsfitfunktion wird dabei als Unteroutine in das Programm „Optimize“ eingebunden [152]. Optimize verfügt über mehrere generische Fitalgorithmen, welche ein schnelles und stabiles Konvergieren der Parametersätze gewährleisten. Dieser Aspekt ist in Anbetracht der großen Zahl von Fitdurchläufen von entscheidender Bedeutung.

Zusätzlich zu der im Parratt-Algorithmus intrinsisch enthaltenen Vielfachreflexion an Grenzflächen müssen Realstruktureffekte und experimentelle Vorgaben berücksichtigt werden, um die gemessenen Daten optimal anzupassen. Konkret ergab sich für Neutronenreflektivitätsmessungen die Forderung, Wellenlängenverteilungen und Winkeldivergenzen in das Fitprogramm aufzunehmen. Sie führen besonders am kritischen Winkel und an den Minima der Schichtdickenoszillationen zu Ausschmierungen. Die Wellenlängen- und Winkelverteilungen können sowohl in analytischer Form eingebunden als auch aus einer Datei ausgelesen werden. Dabei wird für jeden Stützpunkt der Verteilungsprofile jeweils eine Reflektivitätskurve berechnet, die Kurven werden der Gewichtung des Profils entsprechend aufsummiert.

Außerdem ist das Programm derart konzipiert, daß es beim Anpassen von Neutronenreflektivitätsmessungen bei Eingabe der relativen Volumenänderungen $\Delta V/V$ direkt die Wasserstoffkonzentrationen c_H ausgibt.

¹Um die Signifikanz der Resultate zu prüfen, wurde jede gemessene Reflektivitätskurve mehrmals mit jeweils unterschiedlichen Startparametern angefitet. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit etwa 1000 Reflektivitätskurven angepaßt.

Anhang B

Bandstrukturechnungen

Einen Zugang zur Energie der Zwischengitterplätze in Abhängigkeit von der Verzerrung der Niobeinheit zelle zu erhalten, stellt das Primärziel dieser Bandstrukturechnungen dar. So wäre ein Vergleich mit dem aus den experimentellen Daten gezogenen Schluß, daß die schichtdickenabhängige Verringerung der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung Ausdruck einer Änderung der interstitiellen Energieniveaus ist, möglich. Zudem läßt sich über die Kohäsionsenergie des Niob-Wasserstoff-Schichtsystems die Lösungsenthalpie als Funktion der Anisotropie der Verzerrung und somit der Filmdicke berechnen. Weiterhin kann man aus den Zustandsdichten die beiden Parameter ΔE und W_d extrahieren und unter Anwendung des Modells von Griessen [43] die konzentrationsabhängige Änderung der Lösungsenthalpie taxieren. Setzt man diese Änderung mit dem elektronischen Beitrag u_{elek} zur Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung $u = u_{elek} + u_{elast}$ gleich, sollte man die elastische Wechselwirkung u_{elast} abschätzen können.

Die Bandstrukturechnungen wurden bzw. werden gegenwärtig von Hr. Dr. G.-M. Fehrenbach an der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt. Es handelt sich um sog. „all electron“-Rechnungen, d.h. sämtliche Elektronen der beteiligten Atome, auch die Rumpfelektronen, werden in gleicher Weise behandelt¹. Die numerische Lösung wird mit Hilfe des „spline augmented plane wave“-Verfahrens ausgeführt [153] und [154]. Die Rechnungen sind außerordentlich zeitaufwendig und waren zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen. So beträgt der Speicherbedarf des zugrundeliegenden Programms ca. 600 MB. Dabei gilt es, Eigenwertprobleme der Dimension von ca. 1700 zu lösen. Die Rechnungen laufen parallel und vektorisiert auf acht Knoten einer Fujitsu VPP700 Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums.

In die Bandstrukturechnungen fließen die Verzerrungen der Niobeinheit zelle und die zugehörigen Wasserstoffkonzentrationen ein, wie sie von uns experimentell bestimmt wurden. Um die Niob-Wasserstoff-Superzelle und den resultierenden

¹Im Gegensatz dazu gibt es die „frozen core“-Methode. Dabei nimmt man an, daß sich die Verteilung der Elektronen der inneren Schalen beim Einbau eines freien Atoms ins Kristallgitter nicht ändert.

Rechenaufwand nicht zu groß werden zu lassen, wurden/werden die Rechnungen für Nb_4H durchgeführt und auf die gemessenen Verzerrungen jener Wasserstoffkonzentration zurückgegriffen, welche möglichst nahe an 25 % liegt.

Folgende vorläufige Ergebnisse zeichnen sich ab:

- Die anisotrope Verzerrung der 773 Å dicken Schicht² führt zu einer Aufspaltung der Energie der Tetraederplätze. So ergeben sich sechs inäquivalente Tetraederpositionen, deren interstitielle Energien um bis zu 0.08 eV differieren.
- Im so verzerrten Kristall beträgt die Energiedifferenz Δ_{TO} zwischen den energetisch jeweils günstigsten Tetraeder- und Oktaederplätzen 0.18 eV, die Differenz zwischen dem energetisch ungünstigsten Tetraederplatz und der günstigsten Oktaederlücke beträgt nur noch 0.10 eV. In einem isotrop verzerrten Kristall mit gleichem Volumen und Wasserstoffkonzentration findet man $\Delta_{TO} \approx 0.50$ eV. In Abhängigkeit von der Verzerrung und deshalb von der Schichtdicke stellt sich in der Tat eine Verschiebung der interstitiellen Energieniveaus ein. Aufgrund der deshalb geänderten Kohäsionsenergien kann man auf entsprechend veränderte Lösungsenthalpien schließen.
- Abbildung B.1 zeigt die berechneten Zustandsdichten von unbeladenem Niob (gestrichelte Linie) und für Niob mit 25 % Wasserstoffkonzentration bei den entsprechenden Verzerrungen der 773 Å dicken Schicht (durchgezogene Linie). Die Zustandsdichten sind jeweils auf die Fermienergie normiert. Man erkennt, daß sich die Unterkante des d-Bandes zu kleineren Energien ausdehnt, es resultiert somit eine Änderung des Parameters ΔE des Griessen-Modells. ΔE ist der Abstand der Fermikante zu jener Energie, bei welcher die integrierte Zustandsdichte gerade zwei Elektronen pro Atom beträgt. Für unbeladenes Niob findet man $\Delta E_{\text{Nb}} = 3.22$ eV, für das Niob-Wasserstoff-System erhält man $\Delta E_{\text{Nb}_4\text{H}} = 4.42$ eV. Die Breite des d-Bandes des Nb_4H -Systems läßt sich zu 9.13 eV angeben.

Bandstrukturechnungen für ein weiteres Niob-Wasserstoff-System Nb_4H stehen noch aus. Dabei werden die Verzerrungen der Einheitszelle äquivalent zu den gemessenen Gitterdehnungen der 226 Å dicken Schicht angenommen. Im Mittelpunkt steht die Frage, ob und wie stark sich die Energiedifferenz zwischen Tetraeder- und Oktaederplätzen weiter absenkt.

²Die Rechnungen wurden für 25 % Wasserstoffkonzentration ausgeführt, gemessen wurde die Verzerrungen jedoch bei 31 %.

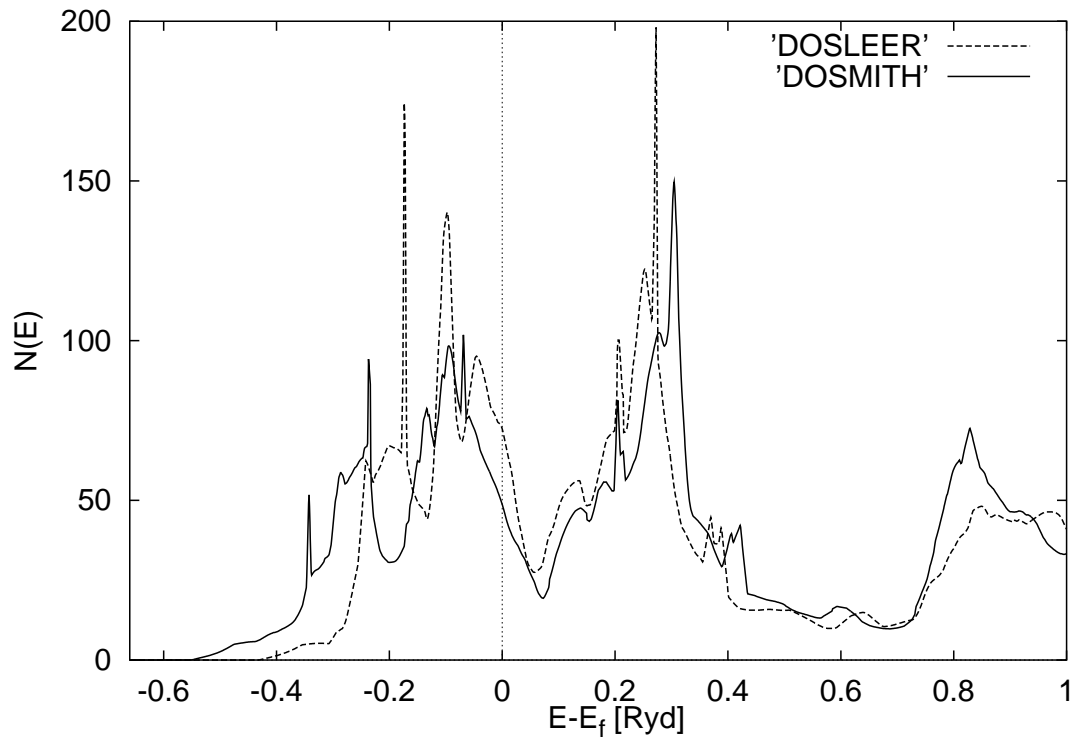


Abbildung B.1: Zustandsdichte von Nb und Nb₄H: Durch 25 % Wasserstoff dehnt sich das d-Band des Niob-Wasserstoff-Systems (durchgezogene Linie) zu kleineren Energien bezüglich der Fermikante aus. Insgesamt nimmt die Breite des d-Bandes (W_d -Parameter im Griessen-Modell) zu. Die Energien sind in Rydberg aufgetragen: 1 Ryd=13.6 eV

Literaturverzeichnis

- [1] T. GRAHAM, *Phil. Trans. R. Soc.*, **156**, 399 (1866)
- [2] T. D. LEE, C. N. YANG, *Phys. Rev. B*, **87**, 410 (1952)
- [3] R. GRIESSEN, *Phys. Bl.*, **53**, 1207 (1997)
- [4] F. D. KLOSE, C. REHM, D. NAGENGAST, H. MALETTA, A. WEIDINGER, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1150 (1997)
- [5] W. NOLTING, *statistische Physik 6*, (Zimmermann-Neufang 1994)
- [6] H. BUCK, G. ALEFELD, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **49**, 317 (1972)
- [7] S. MOEHLKE, C. F. MAJHRZAK, M. STRONGIN, *Phys. Rev. B*, **31**, 6804 (1985)
- [8] J. STEIGER, S. BLÄSSER, A. WEIDINGER, *Phys. Rev. B*, **49**, 5570 (1994)
- [9] P. F. MICELI, H. ZABEL, J. A. DURA, C. P. FLYNN, *J. Mater. Res.*, **6**, 964 (1991)
- [10] E. VELECKIS, R. K. EDWARDS, *J. Phys. Chem.*, **73**, 683 (1969)
- [11] G. ERTL, in *Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications Vol. II*, ed. R. Kirchheim, E. Fromm und E. Wicke, 1115 (Oldenbourg 1989)
- [12] A. MAGERL, B. BERRE, G. ALEFELD, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **36**, 161 (1976)
- [13] H. KANZAKI, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**, 24, (1957)
- [14] J. PEISL, in *Hydrogen in Metals, Vol. I*, ed. G. Alefeld und J. Völkl, 53 (Springer 1978)
- [15] H. PFEIFFER, J. PEISL, *Phys. Lett. A*, **60**, 363, (1977)
- [16] J. PEISL, *Festkörperprobleme XXIV*, 45, (1984)
- [17] P. M. REIMER, H. ZABEL, C. P. FLYNN, A. MATHENY, K. RITLEY, J. STEIGER, S. BLÄSSER, A. WEIDINGER, *Z. Phys. Chem.*, **181**, 929, (1993)

- [18] D. I. BOLEF, *J. Appl. Phys.*, **32**, 100, (1961)
- [19] T. SCHOBBER, H. WENZL, in *Hydrogen in Metals, Vol. II*, ed. G. Alefeld und J. Völkl, 11 (Springer 1978)
- [20] M. A. PICK, R. BAUSCH, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **6**, 1751 (1976)
- [21] H. WAGNER, H. HORNER, *Advances in Physics*, **23**, 587 (1974)
- [22] H. WAGNER, in *Hydrogen in Metals, Vol. I*, ed. G. Alefeld und J. Völkl, 5 (Springer 1978)
- [23] J. TRETROWSKI, J. VÖLKL, G. ALEFELD, *Z. Phys. B*, **28**, 259 (1977)
- [24] H. ZABEL, J. PEISL, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **9**, 1461 (1979)
- [25] G. ALEFELD, *Phys. Stat. Sol.*, **32**, 67 (1969)
- [26] G. ALEFELD, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **76**, 746 (1972)
- [27] R. SIEMS, *Phys. Stat. Sol.*, **42**, 105 (1970)
- [28] J. D. ESHELBY, *Solid State Physics*, **3**, 79 (1956)
- [29] Y. FUKAI, *The Metal Hydrogen System*, (Springer 1993)
- [30] L. D. LANDAU, E. M. LIFSCHITZ, *Statistische Physik*, (Akademie 1987)
- [31] C. WAGNER, *Z. Phys. Chem. A*, **193**, 386 (1944)
- [32] H. BRODOWSKY, *Z. Phys. Chem. NF*, **44**, 129 (1965)
- [33] M. O'KEEFFE, S. A. STEWARD, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **76**, 1278 (1972)
- [34] A. MAGERL, N. STUMP, H. WIPF, G. ALEFELD, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 683 (1977)
- [35] C. WAGNER, *Acta Met.*, **19**, 843 (1971)
- [36] N. BOES, H. ZÜCHNER, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **80**, 22 (1976)
- [37] D. G. WESTLAKE, *J. Less-Common Met.*, **75**, 177 (1980)
- [38] G. BOUREAU, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 743 (1981)
- [39] R. BURCH, N. B. FRANCIS, *J. Less-Common Met.*, **49**, 371 (1976)
- [40] J. W. SIMON, T. B. FLANAGAN, *Can. J. Chem.*, **43** 1665 (1965)

- [41] C. D. GELATT, H. EHRENREICH, J. A. WEISS, *Phys. Rev. B*, **17**, 1940 (1978)
- [42] J. K. NØRSKOV, *Phys. Rev. B*, **26**, 2875 (1982)
- [43] R. GRIESSEN, *Phys. Rev. B*, **38**, 3690 (1988)
- [44] R. GRIESSEN, A. DRIESSEN, *Phys. Rev. B*, **30**, 4372 (1984)
- [45] D. A. PAPACONSTANTOPOULOS, B. M. KLEIN, E. N. ECONOMOU, L. L. BOYER, *Phys. Rev. B*, **17**, 141 (1978)
- [46] M. W. RUCKMAN, G. REISFELD, N. M. JISRAWI, M. WEINERT, M. STRONGIN, *Phys. Rev. B*, **57**, 3881 (1998)
- [47] P. F. MICELI, *Ph.D. Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1987)
- [48] E. BURKEL, H. DOSCH, J. PEISL, *Z. Phys. B: Condensed Matter*, **53**, 33 (1983)
- [49] H. DOSCH, J. PEISL, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **69**, 409 (1986)
- [50] H.-D. CARSTANJEN, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **59**, 11 (1980)
- [51] H. METZGER, J. PEISL, J. WANAGEL, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **6**, 2195 (1976)
- [52] V. A. SOMENKOV, I. R. ENTIN, A. Y. CHERVYAKOV, S. S. SHIL'STEIN, A. A. CHERTKOV, *Sov. Phys. Solid State*, **13**, 2178 (1972)
- [53] H. SUGIMOTO, Y. FUKAI, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 2554 (1982)
- [54] H. SUGIMOTO, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 2592 (1984)
- [55] H. SUGIMOTO, Y. FUKAI, *Phys. Rev. B*, **22**, 670 (1980)
- [56] H. SUGIMOTO, Y. FUKAI, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, 3709 (1981)
- [57] M. J. PUSKA, R. M. NIEMINEN, *Phys. Rev. B*, **29**, 5382 (1984)
- [58] B. ROUX, H. JAFFREZIC, A. CHEVARIER, N. CHEVARIER, M. T. MAGDA, *Phys. Rev. B*, **52**, 4162 (1995)
- [59] M. W. FINNIS, J. E. SINCLAIR, *Philos. Mag. A*, **50**, 6443 (1984)
- [60] K. M. HO, H. J. TAO, X. V. ZHU, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1586 (1984)
- [61] C. ELSÄSSER, *Dissertation.*, Universität Stuttgart, (1990)

- [62] C. ELSÄSSER, M. FÄHNLE, L. SCHIMMELE, C. T. CHAN, K. M. HO, *Phys. Rev. B*, **50**, 5155 (1994)
- [63] J. VÖLKL, G. ALEFELD, in *Hydrogen in Metals, Vol. I*, ed. G. Alefeld und J. Völkl, 53 (Springer 1978)
- [64] W. S. GORSKY, *Z. Physik SU*, **8**, 457 (1935)
- [65] G. SCHAUMANN, J. VÖLKL, G. ALEFELD, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 891 (1968)
- [66] W. GISSLER, G. ALEFELD, T. SPRINGER, *J. Phys. Chem. Sol.*, **31**, 2361 (1970)
- [67] D. RICHTER, G. ALEFELD, A. HEIDEMANN, *J. Phys. F*, **7**, 569 (1977)
- [68] D. ZAMIR, R. M. COTTS, *Phys. Rev. A*, **143**, 666 (1964)
- [69] A. HEIDEMANN, G. KAINDL, D. SALOMON, H. WIPF, G. WORTMANN, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 213 (1976)
- [70] CH. WERT, in *Hydrogen in Metals, Vol. II*, ed. G. Alefeld und J. Völkl, 53 (Springer 1978)
- [71] H. DOSCH, F. SCHMID, P. WIETHOFF, J. PEISL, *Phys. Rev. B*, **46**, 55 (1992)
- [72] Y. LI, G. WAHNSTRÖM, *Phys. Rev. B*, **51**, 12233 (1995)
- [73] H. TRINKHAUS, *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, 17. IFF Ferienkurs der KFA Jülich, 377 (1986)
- [74] C. KITTEL, *Einführung in die Festkörperphysik, 9. Auflage*, (Oldenbourg 1991)
- [75] T. B. FLANAGAN, J. F. LYNCH, *J. Less-Common Met.*, **49**, 25 (1976)
- [76] H. ULLMAIER, *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, 17. IFF Ferienkurs der KFA Jülich, 401 (1986)
- [77] T. MATSUMOTO, J. EASTMAN, H. K. BIRNBAUM, *Scripta Met.*, **15**, 1033 (1981)
- [78] B. SESTAK, A. SEEGER, *Z. Metallkde.*, **69**, 355 (1978)
- [79] B. SESTAK, A. SEEGER, *Z. Metallkde.*, **69**, 425 (1978)
- [80] B. SESTAK, A. SEEGER, *Z. Metallkde.*, **69**, 195 (1978)
- [81] G. KOSTORZ, *Z. Metallkde.*, **59**, 941 (1968)

- [82] N. E. PATON, O. BUCK, J. C. WILLIAMS, *Scripta Met.*, **9**, 687 (1975)
- [83] J. H. VAN DER MERWE, *J. Appl. Phys.*, **34**, 117 (1963)
- [84] J. H. VAN DER MERWE, *J. Appl. Phys.*, **34**, 123 (1963)
- [85] G. RENAUD, P. GUENARD, A. BARBIER, *Phys. Rev. B*, **58**, 7310 (1998)
- [86] K.-H. ROBROCK, *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, 17. IFF Ferienkurs der KFA Jülich, 429 (1986)
- [87] G. ELSSNER, U. KROHN, *Z. Metallkde.*, **70**, 71 (1979)
- [88] H. ULLMAIER, *Elektrokeramische Materialien*, 26. IFF Ferienkurs der KFA Jülich, A9.1 (1995)
- [89] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Vol. 4*, (Springer 1987)
- [90] S. M. DURBIN, J. E. CUNNINGHAM, J. E. MOCHEL, C. P. FLYNN, *J. Phys. F*, **11**, L223 (1981)
- [91] S. M. DURBIN, J. E. CUNNINGHAM, C. P. FLYNN, *J. Phys. F*, **12**, L75 (1982)
- [92] P. SONNTAG, W. DONNER, N. METOKI, H. ZABEL, *Phys. Rev. B*, **49**, 2869 (1994)
- [93] G. GUTEKUNST, J. MAYER, M. RÜHLE, *Philos. Mag. A*, **75**, 1329 (1997)
- [94] G. GUTEKUNST, J. MAYER, V. VITEK, M. RÜHLE, *Philos. Mag. A*, **75**, 1357 (1997)
- [95] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Vol. 7*, (Springer 1987)
- [96] M. A. PICK, J. W. DAVENPORT, M. STRONGIN, G. J. DIENES, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 286 (1979)
- [97] F. J. LAMELAS, H. HE, R. CLARKE, *Phys. Rev. B*, **38**, 6334 (1984)
- [98] J. BUNDGAARD, K. M. ENEVOLDSEN, P. SKARUP, *Tascom Reference Manual*, Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark (1994)
- [99] F. BERBERICH, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1998)
- [100] H. KIESSIG, *Annalen der Physik*, **10**, 710 (1931)

- [101] J. ALS-NIELSEN, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, ed. W. Schlom-mers und P. van Blanckenhagen, (Springer 1987)
- [102] B. LENGELER, *Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Mate-rie*, 22. IFF Ferienkurs der KFA Jülich, 24.1 (1992)
- [103] W. SPIRKL, *J. Appl. Phys.*, **74**, 1776 (1993)
- [104] H. ZABEL, *Appl. Phys. A*, **58**, 159 (1994)
- [105] T. P. RUSSELL, *Mat. Sci. Rep.*, **5**, 171 (1990)
- [106] J. D. JACKSON, *Klassische Elektrodynamik*, (de Gruyter 1982)
- [107] R. W. JAMES, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, (Ox-Bow Press 1982)
- [108] F. STANGLMEIER, B. LENGELER, W. WEBER, H. GÖBEL, M. SCHU-STER, *Acta Cryst. A*, **48**, 626 (1992)
- [109] M. BORN, *Principles of Optics*, (Pergamon 1980)
- [110] L. NEVOT, P. CROCE, *Rev. Phys. Appl.*, **15**, 761 (1980)
- [111] B. VIDAL, P. VINCENT, *Appl. Optics*, **23**, 1794 (1984)
- [112] L. NEVOT, B. PARDO, J. COMO, *Rev. Phys. Appl.*, **23**, 1675 (1988)
- [113] S. K. SINHA, E. B. SIROTA, S. GAROFF, H. B. STANLEY, *Phys. Rev. B*, **38**, 2297 (1988)
- [114] R. PYNN, *Phys. Rev. B*, **45**, 602 (1992)
- [115] T. SALDITT, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1995)
- [116] L. G. PARRATT, *Phys. Rev. B*, **95**, 359 (1954)
- [117] B. E. WARREN, *X-Ray Diffraction*, (Dover 1990)
- [118] S. SCHMID, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1999)
- [119] G. VINEYARD, *Phys. Rev. B*, **26**, 4146 (1982)
- [120] S. DIETRICH, H. WAGNER, *Z. Phys. B*, **56**, 207 (1984)
- [121] S. DIETRICH, H. WAGNER, *Z. Phys. B*, **59**, 35 (1985)

- [122] H. DOSCH, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, **126** (Springer 1992)
- [123] H. DOSCH, *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, 27. IFF Ferienkurs der KFA Jülich, 13.1 (1996)
- [124] W. MARSHALL, S. W. LOVESEY, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, (Oxford 1971)
- [125] J. J. SAKURAI, *Modern Quantum Mechanics*, (Addison-Wesley 1982)
- [126] G. E. BACON, *Neutron Diffraction*, (Oxford 1975)
- [127] H. A. BETHE, *Rev. Mod. Phys.*, **9**, 126 (1937)
- [128] G. STEYRER, J. PEISL, *Z. Phys. B: Condensed Matter*, **64**, 425 (1986)
- [129] *Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 15: Neutron Scattering*, ed. G. Kostorz (Academic 1979)
- [130] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III*, ed. K. Lonsdale (Kynoch 1968)
- [131] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV*, ed. J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Kynoch 1974)
- [132] P. MEYER REIMER, *Ph. D. Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1993)
- [133] P. M. REIMER, H. ZABEL, C. P. FLYNN, J. A. DURA, *Phys. Rev. B*, **45**, 11426 (1992)
- [134] P. M. REIMER, H. ZABEL, C. P. FLYNN, J. A. DURA, K. RITLEY, *Z. Phys. Chem.*, **181**, 937, (1993)
- [135] B. PFEIFER, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1997)
- [136] G. SONG, A. REMHOF, K. THEIS-BRÖHL, H. ZABEL, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 5062, (1997)
- [137] C. REHM, H. FRITZSCHE, H. MALETTA, F. KLOSE, *Phys. Rev. B*, **59**, 3142, (1999)
- [138] M. W. FINNIS, *Acta Met.*, **40**, S25, (1992)
- [139] M. KOHYAMA, S. KOSE, M. KINOSHITA, R. YAMAMOTO, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 345, (1992)

- [140] C. H. LEE, K. S. LIANG, F. S. SHIEU, S. L. SASS, C. P. FLYNN, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **209**, 679, (1991)
- [141] C. H. LEE, K. S. LIANG, *Acta Met.*, **40**, S143, (1992)
- [142] A. R. WILDES, R. A. COWLEY, R. C. C. WARD, M. R. WELLS, C. JANSEN, L. WIRREN, J. P. HILL, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, L631, (1998)
- [143] V. M. KAGANER, R. KÖHLER, M. SCHMIDBAUER, R. OPITZ, *Phys. Rev. B*, **55**, 1793, (1997)
- [144] W. MADER, D. KNAUSS, *Acta Met.*, **40**, S207, (1992)
- [145] K. YOSHII, H. YAMAMOTO, K. SAIKI, A. KOMA, *Phys. Rev. B*, **52**, 13570, (1995)
- [146] W. SCHILLING, *Festkörperforschung für die Informationstechnik*, 21. IFF Ferienkurs der KFA Jülich, 14.1 (1990)
- [147] L. M. CLAREBROUGH, P. HUMBLE, M. H. LORETTO, *Acta Met.*, **15**, 1007, (1967)
- [148] U. LAUDAHN, A. PUNDT, M. BICKER, U. v. HÜLSEN, U. GEYER, T. WAGNER, R. KIRCHHEIM, *accepted for publication in: J. Alloys and Compounds* (1999)
- [149] R. C. BROUWER, R. GRIESSEN, *Phys. Rev. B*, **40**, 1481, (1989)
- [150] G. SONG, M. GEITZ, A. ABROMEIT, H. ZABEL, *Phys. Rev. B*, **54**, 14093, (1996)
- [151] PRIVATE MITTEILUNG: G.-M. FEHRENBACH
- [152] V. TÜRCK, O. STIER, Berlin, (1996)
- [153] H. BROSS, G. M. FEHRENBACH, *Z. Phys. B*, **81**, 230, (1990)
- [154] G. M. FEHRENBACH, G. SCHMIDT, *Phys. Rev. B*, **55**, 6666, (1997)

Danksagung

Meinem Betreuer und Doktorvater Herrn Prof. Dr. J. Peisl danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl bei weitgehender Freiheit und dem erforderlichen Maß an Unterstützung und Rückhalt durchführen zu können.

Der Löwenanteil meines Dankes gebührt meinem Kollegen Sigi Schmid. Ebenfalls als „Hydroman“ am gemeinsamen Wasserstoffprojekt arbeitend hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die durch konsequente Vorbereitung und Planung, Durchführung und Auswertung der gemeinsamen Experimente erhaltenen Erkenntnisse sind nicht zuletzt sein Verdienst.

Meinem Zimmergenossen Udo Beck, dem Verfechter der fränkischen Kultur, danke ich für anregende, auch fachübergreifende Diskussionen sowie seiner an Großmut grenzenden Versorgung mit löslichem Kaffee.

Florian Berberich und Barbara Pfeifer möchte ich für ihre Beiträge zu dieser Arbeit danken, die sie im Rahmen ihrer Diplomarbeiten durchgeführt haben. Freue Florians Leistung beim Bau des ROBL-Ofens bedarf an dieser Stelle einer zusätzlichen Würdigung.

An alle Kollegen sei mein Dank gerichtet für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Bei Herrn C. Singer möchte ich mich für die unkomplizierte Unterstützung sowie die sofortige Verfügbarkeit bei Problemen mit Technik, Hard- und Software bedanken.

Für die stets unkomplizierte Prozedur zur Bewilligung und Vorfinanzierung von Investitions- und Verbrauchsmitteln danke ich Herrn Dr. H. Metzger an dieser Stelle ebenso wie für seine Beraterfunktion als alter Wasserstoffhase.

Herrn Dr. N. Schell und Herrn Dr. W. Matz spreche ich meinen Dank aus, daß sie uns zwei Wochen Strahlzeit am Sechskreisdiffraktometer der Rossendorfer Beamline ROBL an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle ESRF zur Verfügung gestellt haben. Die 14 Tage Meßzeit am ausgezeichnet gewarteten Instrument haben entscheidend zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen.

Oft gebraucht, selten gewürdigt: Herzlichen Dank an Herrn R. „Sazi“ Satzkowski für den pünktlichen und zuverlässigen Transport unserer High-Tech

Ausrüstung zu den Experimentierplätzen in Hamburg, Geesthacht und Grenoble.

Bei Herrn Dr. G.-M. Fehrenbach möchte ich mich für die angenehme und sehr wertvolle Zusammenarbeit bedanken.

Den Mitarbeitern der Werkstatt und insbesondere Herrn Wolf möchte ich meinen Dank aussprechen, daß sie bei Bau und Konstruktion des Instrumentes LISA und der in-situ Beladekammern mit Rat und Tat zur Seite standen.

Für ihre Unterstützung möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken. Meinem Vater zolle ich höchsten Respekt, daß er sich wacker und unaufhörlich durch den Wust aus Fachausdrücken geschlagen hat und beim Korrekturlesen eine Vielzahl orthographischer Fehler eliminieren konnte.

Schließlich bedanke ich mich bei Sabine für ihre Geduld und ihr Verständnis vor allem in den heißen Phasen der Doktorarbeit.

Diese Arbeit wurde finanziert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF.

Lebenslauf

Thomas Edelmann

Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
13.02.1969	geboren in Gräfelfing Sohn von Richard und Hannelore Edelmann
29.06.1988	Abitur am Gymnasium Vaterstetten
10/1988	Grundwehrdienst in Pinneberg
11/1989 bis 03/1995	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
10/1991	Vordiplom
12/1993 bis 12/1995	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Peisl
03/1995	Diplom in Physik
15.06.1995 bis 13.06.1999	wissenschaftlicher Angestellter der Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, Promotion am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Peisl
03/1996	Teilnahme am 27. IFF Ferienkurs in Jülich: „Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie“