

**Strukturänderungen und
Defektstrukturen in
wasserstoffbeladenen epitaktisch
gewachsenen Niobschichten**

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

vorgelegt von Siegbert Schmid

November 1999

**Strukturänderungen und
Defektstrukturen in
wasserstoffbeladenen epitaktisch
gewachsenen Niobschichten**

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

vorgelegt von Siegbert Schmid
aus Bamberg

München, den 05. November 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Peisl
 2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wagner
- Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2000

Zusammenfassung

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung morphologischer Veränderungen in dünnen epitaktischen Niobschichten auf Saphirsubstrat bei Wasserstoffbeladung. Die mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuung festgestellten Niobstrukturmodifikationen wurden in ein empirisches Modell der Defektnukleation in den Niobschichten gefaßt. Dieses stützt sich allein auf das in zahlreichen in situ Wasserstoffbeladexperimenten gefundene charakteristische Verhalten des Systems. Im Modell verursacht Wasserstoff a) durch seinen Platzbedarf und den daraus entstehenden Spannungen in der Filmebene und b) durch die von Wasserstoffatomen belegten Zwischengitterplätze (wobei eine Modifikation der T Plätze angenommen wird) stark anisotrope Strukturstörungen, die sich zu Versetzungen ausbilden.

Zunächst wurden die Voraussetzungen für Streuexperimente an Großforschungseinrichtungen (Röntgen- und Neutronenstreuung) geschaffen. Die palladiumbedeckten Niobschichten sollten bei Beladetemperaturen von 200 bis 300 °C und Wasserstoffdrucken im mbar Bereich aus der Gasphase beladen werden. Um Messungen unter Wasserstoffbeladung (in situ) durchführen zu können, wurden spezielle Wasserstoffbeladekammern mit integrierter Probenheizung und Gasdruckfeineinstellung konstruiert und gebaut. Besonderes Augenmerk lag bei der Konstruktion der Beladekammer darauf, Messungen in unterschiedlichen Streugeometrien miteinander vergleichbar gestalten zu können. Mit einer speziell für ein Vielkreisdiffraktometer (Sechskreisdiffraktometer an der Rossendorfer Beamline ROBL, ESRF) gefertigten Beladekammer konnten Röntgenmessungen in situ bei unterschiedlichen Streugeometrien während eines Beladezykluses durchgeführt werden. Damit ließen sich die gegenseitigen Abhängigkeiten von Veränderungen im Streubild des Niob bei Beladung zwischen unterschiedlichen Raumrichtungen nachvollziehen.

Das Gitter der epitaktischen Niobschichten zeigt bei Wasserstoffbeladung stark anisotropes Verhalten. Gitterdehnung findet zunächst nur in Wachstumsrichtung (out of plane) statt. Die über Röntgenkleinwinkelreflektivität ermittelte Änderung der Niobschichtdicke läßt sich in diesem Bereich allein auf die Niobgitterdehnung zurückführen. Mit steigendem Beladedruck wird das Gitter auch in der Schichtebene (in plane) gedehnt, die in plane Dehnung bleibt jedoch in ihrer relativen Stärke immer hinter der out of plane Dehnung zurück. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß der in plane Gitterdehnung keine entsprechende Gesamtschichtdehnung in der Ebene folgt. Jedoch war mit einsetzender in plane Gitterdehnung eine überproportionale, nicht allein auf Gitterdehnung zurückführbare, Schichtdickenzunahme meßbar. Diese in einer Größenordnung, daß relative Änderungen des makroskopischen Schichtvolumens (allein durch die

Schichtdickenzunahme bestimmt) und des Niobgitters (aus der dreidimensionalen anisotropen Gitterdehnung) in jeder Beladesituation übereinstimmen. Die vor Einsetzen der in plane Gitterdehnung am (out of plane) zu beobachtenden Laueoszillationen wurden mit zunehmender in plane Gitterdehnung irreversibel ausgedämpft.

Genannte strukturelle Änderungen im Niob bei Wasserstoffbeladung wurden in ein Modell gefaßt. Schlüsselrolle dabei nehmen punktdefektartige Störungen ein, deren lokales Verschiebungsfeld in Wachstumsrichtung rasch abfällt, in der Schichtebene aber nur schwach gedämpft wird. Diese Strukturstörungen erzeugen, durch statische Auslenkung der Niobatome in oder gegen die Wachstumsrichtung, den zur lateralen Gitterdehnung notwendigen Raum. Als ursächlich für die Störungen wird der hohe Druck durch den interstitiellen Wasserstoff, bei gleichzeitig fehlender Möglichkeit zur Schichtdehnung in lateraler Richtung angesehen. Die im Vergleich zur (out of plane) Gitterdehnung überproportionale Schichtdickenzunahme wird qualitativ aus der Korrelation der Störungen in Wachstumsrichtung abgeleitet. Bei vielfacher Überlagerung der von den Störungen verursachten lokalen Verschiebungsfeldern in korrelierten Bereichen treten starke Verschiebungen einzelner Atome auf. Es bilden sich Versetzungen oder Korngrenzen an den Rändern dieser Bereiche entlang derer (diffusionsloser) Materialtransport in Wachstumsrichtung stattfinden kann.

Das empirische Modell der anisotropen Strukturstörungen wurde in einem Computerprogramm umgesetzt. Darin können Modifikationen an einem virtuellen Niobgitter durchgeführt und deren Auswirkungen auf den Verlauf des out of plane Braggreflexes berechnet werden. Der Vergleich berechneter Streubilder mit gemessenen belegt eine qualitative Übereinstimmung zwischen der Modellannahme und dem experimentellen Befund.

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	1
1	Wasserstoff in Metallen	4
1.1	M-H System - Gittergasaspekte	5
1.1.1	Gittergas Formulierung	8
1.1.2	Beladung aus der Gasphase	11
1.1.3	Reales Gittergas	13
1.2	Zwischengitterplätze und Platzbestimmung	15
1.3	Braggbeugung	16
1.4	Gitterdehnung - Elastische Wechselwirkung	25
1.4.1	Gitterdehnung	25
1.4.2	Diffuse Streuung von Röntgenstrahlung und Neutronen	30
1.4.3	Elastische Wechselwirkung	36
1.5	Phasendiagramme - Wasserstoff in Niob	39
1.5.1	Inkohärenter Phasenübergang	42
1.5.2	Kohärenter Phasenübergang	43
1.6	Diffusion in M-H Systemen	45
2	Epitaktische Niobschichten	48
2.1	Herstellung, Epitaxie, Niob auf Saphir	48
2.2	Kristalldefekte	52
2.3	Mechanische Spannungen in dünnen Filmen	55
3	Röntgenstreuung	59
3.1	Röntgenkleinwinkelreflektivität	60
3.2	Transmittiertes Wellenfeld	63
3.3	GID	66
4	Meßaufbau und Probenumgebung	69
4.1	Probenkammern	70
4.1.1	Beladekammer Typ I, Meßaufbau	71
4.1.2	Beladekammer Typ II: „ROBL-Ofen“	74
4.2	Probenhalterung	75

5	Meßdaten und Auswertung	77
5.1	Meßtechnisches	79
5.2	Die unbeladene Probe	80
5.3	Kleine Wasserstoffbeladedrucke	81
5.4	Übergang 1d - 3d Dehnung	83
5.5	Entladung	86
5.6	Überblick: Strukturelle Änderungen	88
5.6.1	Änderungen im Niobgitter	89
5.6.2	Zusammenfassung	93
6	Computersimulation	95
6.1	Fouriertransformation	95
6.1.1	Die endliche Größe des Kristalls	96
6.1.2	Kohärenz	96
6.2	Modellierung des Kristalls	97
6.3	Simulation des idealen Kristalls	101
6.4	Realstrukturen	103
6.4.1	Gitterparametergradienten	104
6.4.2	Thermische Bewegungen	107
6.4.3	Mosaikverkipfung	109
6.4.4	Kristalline Rauigkeit	111
6.5	Inkohärente Blockstruktur	115
6.6	Punktdefektartige Strukturstörung	117
7	Vergleich Messungen - Simulation	123
7.1	Simulation der unbeladenen Probe	123
7.2	Simulation mit Defekten	128
7.2.1	Laterale Dehnung	128
7.2.2	Out of plane Dehnung	131
7.2.3	Simulation der Braggreflexe	134
7.2.4	Diffuse Streuung	139
7.2.5	Schlußfolgerungen	140
8	Ausblick	143
A	Computerprogramm <i>niob</i>	146
A.1	Das Hauptprogramm <i>niob.c</i>	146
A.2	Definitionen	147
A.3	Initialisierungsdatei <i>niob.ini</i>	154
A.4	Dynamische Arrays <i>felder.h</i>	154
A.5	Zufallszahlen <i>randoms.h</i>	156
A.6	Kristallverwaltung <i>nbkristall.h</i>	158
A.7	Realstrukturen und Defekte <i>nbdefekt.h</i>	160

B	AWK-Scriptdateien	168
B.1	Das AWK-Script <i>radial.awk</i>	168
B.2	Das AWK-Script <i>angular.awk</i>	170

Kapitel 0

Einleitung

Jährlich werden weltweit etwa $500 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ Wasserstoff umgesetzt [1]. Das entspricht einer thermischen Dauerleistung von ca. 170 GW. Neben der Gewinnung, zumeist aus natürlichem Erdgas, mußten Probleme der Lagerung, des Transports und schließlich des effizienten Einsatzes von Wasserstoff gelöst werden. Wasserstoff wird weltweit als das aussichtsreichste Medium zur Speicherung und Handhabung regenerativer Energien angesehen. Seine hohe Nutzungseffizienz, die saubere Verbrennung, sowie die Möglichkeit der elektrochemischen Umsetzung in Brennstoffzellen sind Motivation für verhältnismäßig großangelegte industrielle Forschungsaktivitäten zur Nutzung von Wasserstoff als Energieträger.

Wasserstoff wird vorwiegend in flüssiger Form gespeichert. 30 Jahre Raumfahrt haben notwendiges Know how und Großtechnologien dafür geschaffen. Entsprechend befindet sich der größte Flüssigwasserstoffspeicher mit einem Speichervolumen von ca. 270 t bei der NASA in Cape Canaveral. Die stationäre Druckgas-speicherung findet in großem Umfang in natürlichen unterirdischen Hohlräumen, z. B. Salzkavernen, statt. Der britische Chemiekonzern ICI speichert in drei Salzkavernen in bis zu 366 m Tiefe in Teeside/England Wasserstoff bei einem Druck von 50 bar. Der französische Konzern GAZ DE FRANCE speicherte von 1947 bis 1974 Stadtgas (50 % Wasserstoffanteil) in einem unterirdischen Speicher mit einem Volumen von 330 Mio. m^3 .

Die Speicherung von Wasserstoff in Metallhydridspeichern hat trotz unbestreitbarer Vorteile wie niedriger Beladendruck, volumetrisch hohe Speicherdichte, garantierte hohe Reinheit des Wasserstoffs, sowie sicherheitsrelevante Aspekte großtechnisch kaum Bedeutung. Zu ungünstig wirkt sich das hohe Gesamtgewicht der Metallspeicher auf den allgemeinen Nutzen aus. Der Einsatz von Metallmembranen als Feinfilter für Wasserstoff (Pd-Ag Membranen) ist Stand der Technik.

Die Tatsache, daß sich Wasserstoffatome innerhalb eines Metallgitters aufhalten und bewegen können, hat Generationen von Naturwissenschaftlern beschäftigt. Der Grund dafür liegt im außerordentlichen Modellcharakter, den Metall-Wasserstoff Systeme aufweisen. So anschaulich die natürliche Unterteilung

des Raumes in (Metall-)Gitterzellen, innerhalb derer sich die Wasserstoffatome aufhalten, ist, so fundamental sind daraus ableitbare thermodynamische Aussagen [2] und materialwissenschaftliche Erkenntnisse. Dieser Forschungszweig kann nicht als abgeschlossen betrachtet werden. So sind z. B. die Mechanismen der Wasserstoffversprödung von Metallen noch immer nicht umfassend verstanden (Fallbeispiel in [3]).

Neuen Auftrieb hat die Metall-Wasserstoff (Grundlagen-)Forschung durch ihre Übertragung auf aktuelle Forschungsschwerpunkte, z. B. Wasserstoff in dünnen metallischen Schichten, erhalten. Allein die reduzierte Dimensionalität dieser Systeme sollte fundamentale Auswirkungen auf Phasendiagramm und interatomare Wechselwirkungen haben. Diffusion, Platzbelegung und Bandstrukturen sollten ebenfalls beeinflußt werden. Zudem verändern sich Materialeigenschaften aufgedampfter Metallfilme durch den Einfluß des Substrates. Auf Glassubstrat aufgedampfte Yttriumschichten mit Dicken von einigen 100 Nanometern durchlaufen einen (reversiblen) Metall-Halbleiter Phasenübergang bei Beladung mit Wasserstoff [4]. Dadurch ändern sich deren optische Eigenschaften von metallisch reflektierend nach transmittierend. Die technologische Nutzung dieser „schaltbaren Spiegel“ steht bevor. In Eisen-Niob Multischichtsystemen hängt die magnetische Kopplung der Eisenschichten von deren gegenseitigen Abstand ab [5]. Sie können ferromagnetisch oder antiferromagnetisch gekoppelt sein. Durch Wasserstoffbeladung dehnen sich die Niobzwischen-schichten, die Kopplung ändert sich. Dieses Phänomen könnte im Zusammenhang mit dem bei antiferromagnetischer Kopplung auftretenden Magnetoresistenzwiderstandes (GMR) von Interesse sein.

In der vorliegenden Arbeit wurden Röntgen- und Neutronenstreuexperimente an epitaktisch gewachsenen Niobfilmen auf Saphirsubstrat unter Wasserstoffbeladung (in situ) durchgeführt. Das Probensystem zeichnet sich durch hohe Metall-Keramik Haftung aus. Niobschichten werden deshalb häufig als Bufferschichten zum Aufwachsen weiterer Materialien verwendet. Die genannten Streumethoden machen insbesondere strukturelle Eigenschaften auf atomarer Ebene zugänglich. Auf atomarer Ebene zeigt das Probensystem während der Wasserstoffbeladung dramatische nichtreversible Änderungen, während „makroskopisch“ nur eine Dehnung senkrecht zur Schichtebene meßbar ist.

Zur Erfassung der gegenseitigen Abhängigkeiten aller Änderungen in der Niobschicht bei Beladung waren Messungen in der Schichtebene und senkrecht dazu während eines Beladezykluses erforderlich. Dies bedingte einen nicht unerheblichen experimentellen Aufwand, da nicht nur die Probe, sondern auch die zugehörige Wasserstoffatmosphäre in Form der gesamten Beladekammer einem Wechsel zwischen unterschiedlichen Streugeometrien unterzogen werden mußte. Durch den Bau mehrerer Beladekammern, die sich für unterschiedliche Geometrien und gleichermaßen für Röntgen- und Neutronenexperimente eignen, konnten untereinander vergleichbare Meßergebnisse erzielt werden.

Die festgestellten strukturellen Änderungen wurden schließlich in eine modellhafte Vorstellung ursächlicher atomistischer Vorgänge gefaßt. Das entwickelte

mikroskopische Modell wurde anhand von Computersimulationen der Streuung an modellgemäß modifizierten Kristallen überprüft. Die Simulationen zeigen qualitativ hohe Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

Die vorliegende Arbeit ist in acht Kapitel unterteilt. Kapitel 1 widmet sich im wesentlichen der Physik von Metall-Wasserstoff Systemen. In Zusammenhang mit einem Teilaspekt der Platzbelegung von Wasserstoff in Metallen wird in Abschnitt 1.3 die Beugung von Röntgenstrahlung und Neutronen an kleinen Kristallen ausführlich dargestellt. In Kapitel 2 wird das Probensystem vorgestellt und auf einige Besonderheiten im Zusammenhang mit dünnen Schichten eingegangen. Kapitel 3 befaßt sich noch einmal mit Aspekten der Röntgen- und Neutronenstreuung und in Kapitel 4 werden die zur Erarbeitung der verwendeten Meßdaten speziell konstruierten und gebauten Probenkammern vorgestellt. Kapitel 5 zeigt alle morphologischen Änderungen in den Niobschichten anhand von Meßdaten und erläutert deren gegenseitige Abhängigkeiten. Im Kapitel 6 wird in die Computersimulation dünner Niobschichten eingeführt, das eigens erstellte Computerprogramm zur kristallographischen Manipulation vorgestellt und anhand einiger Beispielsimulationen evaluiert. In Kapitel 7 werden Computersimulation und Meßdaten verglichen und die Modellvorstellung durch weitere Meßergebnisse gestützt. Kapitel 8 schließt die Arbeit durch Vermutungen über die Platzbelegung des Wasserstoff in den dünnen Niobschichten und gibt einen Ausblick auf mögliche Folgearbeiten zum Thema. Das erwähnte Computerprogramm sowie einige Unterstützungsprogramme sind im Anhang aufgeführt.

Kapitel 1

Wasserstoff in Metallen

Von einer ganzen Reihe Metallen ist bekannt¹, daß sie in der Lage sind große Mengen Wasserstoff zu lösen. Segen oder Fluch? Während Wasserstoffverunreinigungen in Stahl oder Eisen die Elastizität des Werkstoffs zumeist negativ beeinflussen, setzte man in den 80er Jahren große Hoffnungen darauf, den „Energieträger der Zukunft“ – Wasserstoff, in Metallspeichern effizienter und sicherer als in Druckgasflaschen speichern zu können. Zwar erreicht Wasserstoff in Metallspeichern eine höhere Dichte als in flüssigem Zustand(!), das Gewichts- Volumenverhältnis dieser Kombination kann jedoch mit dem herkömmlicher Brennstoffe in Flüssigkeitstanks nicht konkurrieren.

Einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis vieler Phänomene, die (Übergangs-) Metall-Wasserstoff Systeme zeigen, liefert die Tatsache, daß der im Metallgitter gelöste Wasserstoff in erster Näherung als eine Realisierung des theoretischen Gittergasmodelles betrachtet werden kann. Dieses von *Lee* und *Yang* [2] zur theoretischen Betrachtung von Phasenübergängen in realen Gasen entwickelte Modell geht von einer Diskretisierung des von den Gasatomen okkupierten Raumes aus. Betrachtet man atomar auf Zwischengitterplätzen des Metallgitters (interstitiell) gelösten Wasserstoff und transformiert die Besetzungszahl n_l ($= 0$ oder 1) für einen Gitterplatz l durch $s_l = 2n_l - 1$ in eine formale Spinkomponente $s_l = (\pm 1)$, so lassen sich verschiedene thermodynamische Aspekte des Systems in Analogie zu Ising-Spin Modellen zumindest numerisch lösen. Tatsächlich sind manche Metall-Wasserstoff Systeme in vielerlei Hinsicht eine bessere Realisierung des Gittergasmodelles als freie Gase.

Der folgende Abschnitt 1.1 soll die Analogie zwischen dem theoretischen Gittergasmodell und Metall-Wasserstoff Systemen kurz beleuchten, gleichzeitig eine grundlegende Einführung in die Physik von Metall-Wasserstoff Systemen geben. Abschnitt 1.2 stellt die vom Wasserstoff belegten interstitiellen Plätze im Metallgitter vor und führt in die Streuung von Röntgenstrahlung und Neutronen an Kristallgittern ein (Abschnitt 1.3). Abschnitt 1.4 behandelt die Wechselwir-

¹Bereits 1866 folgerte Thomas Graham aus der beobachteten Diffusion von Wasserstoff durch Palladiummembranen die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium [6]

kung zwischen gelösten Wasserstoffatomen und Metallgitter, in Abschnitt 1.5 wird das Niob-Wasserstoff System vorgestellt und dabei gezeigt, wie die aus dem Gittergasmodell folgenden verschiedenen Phasen (gasförmig, flüssig und fest) ihre Entsprechung im realen Metall-Wasserstoff Systemen haben. Abschnitt 1.6 widmet sich der Diffusion von Wasserstoff in Metallen.

1.1 M-H System - Gittergasaspekte

In diesem Abschnitt sollen einige wichtige Eigenschaften von Wasserstoff in Metallen zusammengefaßt werden. Später wird auf verschiedenen Probleme wie Gitterdehnung, Phasendiagramme, Löslichkeit, Platzbelegung und Diffusionsmechanismen näher eingegangen.

In den Übergangsmetallen der Gruppen III-V belegen Wasserstoffatome i. Allg. Zwischengitterplätze. Findet die Wasserstoffbeladung aus der Gasphase statt, dann dissoziieren die Wasserstoffmoleküle zunächst an der Metalloberfläche, um dann atomar in das Metall zu diffundieren. Bei der Lösung gibt das Wasserstoffatom sein Elektron an die Elektronenbänder des Metalls ab. Das verbleibende Proton wird durch die Gesamtheit der Elektronen abgeschirmt. Diese Konstellation ist im folgenden gemeint, wenn vom Wasserstoffatom im Metall die Rede ist. Abbildung 1.1 zeigt die möglichen Zwischengitterkonfigurationen verschiedener Strukturtypen. Die nächsten Nachbar-Metallatome bilden eine Ok-

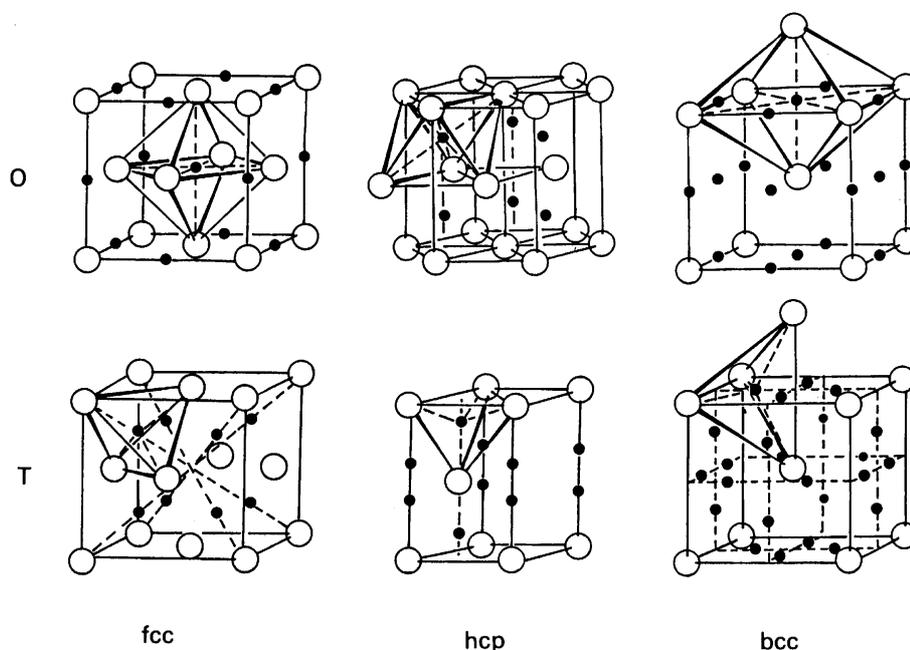


Abbildung 1.1: Oktaeder- und Tetraederplatz im fcc, hcp und bcc-Gitter.
 ○ Metallatome ● Wasserstoffatome.

taeder oder einen Tetraeder. Entsprechend nennt man die interstitiellen Plätze Oktaeder (O) bzw. Tetraeder (T) Platz. In fcc Gittern sind die von den Nachbar-Metallatomen gebildeten Tetraeder oder Oktaeder regulär. Im bcc Gitter ist die Symmetrie der Zwischengitterplätze geringer als die des Metallgitters. Beim O Platz haben zwei der umgebenden Metallatome einen wesentlich geringeren Abstand als die übrigen, man unterteilt deshalb O Plätze in bcc Metallen ihrer Symmetrieachse entsprechend in O_x , O_y und O_z Plätze. Gleiches gilt in bcc Metallen für den T Platz. Entsprechend seiner Symmetrieachse kann er in T_x , T_y und T_z Platz unterteilt werden. Im fcc und hcp Gitter stehen jeweils ein O und zwei T Plätze, im bcc Gitter drei O und sechs T Plätze pro Metallatom zur Verfügung.

Interstitielle Wasserstoffatome führen zur Dehnung des Wirtsgitters (wenn freie Oberflächen vorhanden sind). Es läßt sich daraus auf eine repulsive Wechselwirkung zwischen Wasserstoff- und Metallatomen schließen. Das Verzerrungsfeld um ein Wasserstoffatom wird in der Regel in Form des *Kraft-Dipol-Tensors* P_{ij} geschrieben [7]. T und O Plätze in bcc Metallen haben eine ausgezeichnete Symmetrieachse, P_{ij} ist dann

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

T und O Plätze in fcc Metallen besitzen kubische Symmetrie, daraus folgt $A = B$.

Bei der Lösung von Wasserstoff in Metallen muß zur Dehnung des Gitters Energie aufgewendet werden. Das lokale Verzerrungsfeld gelöster Wasserstoffatome wirkt als attraktives Potential für weitere H-Atome. Diese *elastische Wechselwirkung* genannte Wasserstoff-Wasserstoff Interaktion wirkt extrem langreichweitig [8], im Idealfall bis an die Ränder der Probe. Unter diesen Umständen sollte die Geometrie der Probe Einfluß auf das Metall-Wasserstoff System haben [8]. In Abschnitt 1.4.3 wird auf die Gitterdehnung und die elastische Wechselwirkung näher eingegangen.

Ein Vergleich der in der Praxis maximal erreichbaren Wasserstoffkonzentration $c_H = [H]/[M] \simeq 2$ mit der Anzahl möglicher Plätze im Gitter zeigt, daß nicht alle verfügbaren Plätze belegt werden. Daraus kann geschlossen werden, daß neben der langreichweitigen Anziehung zwischen Wasserstoffatomen eine relativ kurzreichweitige repulsive Wechselwirkung vorhanden ist (Die allgemeine Forderung, daß ein Zwischengitterplatz von nur einem Wasserstoffatom belegt wird, impliziert bereits ein repulsives „hard core“ Potential. Die kurzreichweitige Wechselwirkung geht mit einer Reichweite über mehrere Nachbarplätze hinweg weit über den hard core hinaus.) Eine erstaunlich allgemein gültige [9] empirische Regel besagt, daß sich zwei Wasserstoffatome im Metall nicht näher als 2.1 Å kommen können. Diese kurzreichweitige Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung ist elektronischer Natur. Anschaulich ausgedrückt verhindern die elektronischen

Abschirmwolken der Wasserstoffatome die Belegung nächstgelegener Plätze, um zu vermeiden, daß es zum gegenseitigen Überlappen kommt.

Nachdem ein Wasserstoffatom Energie aufwenden mußte, um das Wirtsgitter zu dehnen, kann es im Metall Bindungen eingehen. Es kommt entweder zum Überlappen der 1s Zustände des Wasserstoffs mit den d-Bändern des Metalls, oder, indem der Wasserstoff sein Elektron an das Leitungsband des Metall abgibt, zur Ausbildung vollkommen neuer Elektronenzustände. Dadurch läßt sich ebenso Energie gewinnen, wie durch das Ausbilden bestimmter Platzkonfigurationen im Wirtsgitter. Der Lösungsprozeß kann insgesamt mit Energiegewinn (exotherme Reaktion) oder unter Aufwendung von Energie (endotherm) verlaufen.

Die Wasserstoffatome sitzen auf den jeweiligen Zwischengitterplätzen im Metall nicht fest. Bei Zimmertemperatur vollführt beispielsweise ein Wasserstoffatom in Niob ca. 10^{11} - 10^{12} Platzwechsel pro Sekunde [10]. Bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen ($c_H < 1$, in den sog. α (gasförmig) und α' (flüssig) Phasen) findet bei den meisten Metallen eine stochastische Belegung der interstitiellen Plätze statt². Bei höheren Konzentrationen ist die Korrelation zwischen bestimmten interstitiellen Plätzen energetisch günstiger. Korrelierte Plätze werden bevorzugt und es kommt zur Ausbildung von anderen als den durch das Metallgitter vorgegebenen Periodizitäten bei der Platzbelegung. Es bildet sich innerhalb der Metallmatrix ein Wasserstoff-Untergitter aus, man kann diesen Zustand als feste Phase bezeichnen. Dies geht oft mit einer strukturellen Änderung des Metallmatrix einher.

Allgemein werden nahezu alle Materialeigenschaften eines Metalls durch Wasserstoffeinlagerung verändert:

- die elastischen Konstanten
- Gitterschwingungen, spez. Wärme, lokalisierte Schwingungen
- elektronische Eigenschaften (ein zusätzliches Elektron) und Struktur; magnetische Eigenschaften
- Elektro- und Thermotransport
- mechanische Eigenschaften - „Wasserstoffversprödung“

Die Unterteilung des Raumes durch das Metallgitter in Verbindung mit der hohen Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Gitter, sowie die Existenz verschiedener Phasen mit kritischen Punkten und Trippelpunkten führten bei *Hill* [11, 12] und *Alefeld* [13] zum Vorschlag, Metall-Wasserstoff Systeme in Analogie zum Gittergas zu behandeln. Im nächsten Abschnitt werden wichtige Eigenschaften der Metall-Wasserstoff Systeme mit Hilfe dieses Ansatzes verdeutlicht.

²daraus resultiert eine homogene makroskopische Dehnung des gesamten Metallkristalls

1.1.1 Gittergas Formulierung

Ein Volumen V sei in N_0 Zellen mit Volumen v unterteilt. Dabei sei jedes v so, daß nicht mehr als ein Atom darin Platz finde. N Gittergasatome okkupieren das Volumen V , das Gitter wird von M Metallatomen aufgespannt. Die Besetzungszahl τ_i kann definiert werden als:

$$\tau_i = \begin{cases} 1 & \text{wenn die } i\text{-te Zelle besetzt ist} \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases}$$

Es gilt $\sum_i \tau_i = N$. Eine implizite Voraussetzung des theoretischen Gittergasmodells ist Neutralität des Gitters. Die Unterteilung des Raumes in Gitterzellen dient lediglich der Abzählbarkeit der Zustände. In Metall-Wasserstoff Systemen verhält sich das (Metall-)Gitter nicht neutral. Es wird bei Wasserstoffeinlagerung gedehnt, das Elektron des Wasserstoffs bindet an die Bandstruktur des Metalls. Metall- und Wasserstoffatome wechselwirken. Zudem wechselwirken Wasserstoffatome über das Metallgitter untereinander (elastische Wechselwirkung). Der Hamilton-Operator dieses Systems kann geschrieben werden als:

$$\mathcal{H} = - \sum_i u_i \tau_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \tau_i \tau_j . \quad (1.2)$$

u_i ist die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Wasserstoffatom auf Gitterplatz i (einem Zwischengitterplatz der Metallmatrix) und dem Gitter selbst (den Metallatomen). J_{ij} beschreibt die (effektive) Wechselwirkung zwischen Gittergasatomen auf Plätzen i und j . Die Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung wird über das Metallgitter vermittelt und elastische Wechselwirkung genannt. Eine anschauliche Interpretation ist mit der Vorstellung verbunden, daß sich ein Wasserstoffatom bevorzugt in den von einem weiteren Wasserstoffatom bereits vorgedehnten Gitterbereichen aufhält. Unter der Voraussetzung, daß der gesamte Metallkristall freie Oberflächen besitzt, handelt es sich um eine attraktive Wechselwirkung. Die elastische Wechselwirkung ist extrem langreichweitig und erlaubt den erfolgreichen Einsatz der Molekularfeldnäherung am Hamilton-Operator 1.2.

Die Molekularfeldnäherung ersetzt die Wirkung aller benachbarten Gitterplätze auf einen bestimmten Gitterplatz durch ein mittleres Feld (engl. mean field). D. h. die Besetzungszahl τ_j wird durch die mittlere Besetzungszahl $\langle \tau_j \rangle = \frac{1}{N_0} \sum_j \tau_j = \frac{N}{N_0} = \frac{N}{rM} \equiv \frac{c_H}{r}$ ersetzt. r bezeichnet die Anzahl der Zwischengitterplätze pro Metallatom und läßt eine Definition der Wasserstoffkonzentration $c_H = \frac{N}{M} = [H]/[M]$ in üblicher Weise zu. Bei homogener Wasserstoffverteilung sind die Plätze i und j nicht unterscheidbar³. Es ist dann:

$$-\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \tau_i \tau_j \approx -\frac{1}{2} \left(\frac{N}{N_0} \right)^2 \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij}$$

³dies ist im Falle niedriger Wasserstoffkonzentration im Metallkristall zumeist gewährleistet

$$= -\frac{1}{2} \left(\frac{N}{N_0} \right)^2 \left(\sum_{i,j} J_{ij} - \sum_i J_{ii} \right). \quad (1.3)$$

Dabei ist berücksichtigt, daß vom gesamten mittleren Feld $\sum_{i,j}$ jeweils der Eigenbeitrag der betrachteten Wasserstoffatome \sum_i abgezogen werden muß. Im endlichen isotropen Kristall mit freien Oberflächen ist [14]:

$$\begin{aligned} \left(\sum_{i,j} J_{ij} - \sum_i J_{ii} \right) &\approx \frac{N_0 M r P^2}{V} \left(\kappa_T - \frac{1}{C_{11}} \right) \\ &= \frac{N_0 r P^2 \kappa_T}{\Omega} \left(1 - \frac{1}{\kappa_T C_{11}} \right) \\ &= \frac{N_0 r P^2 \kappa_T}{\Omega} \left(1 - \frac{1}{\gamma_E} \right) \\ &= N_0 r \frac{\gamma P^2 \kappa_T}{\Omega} \\ &= N_0 r J. \end{aligned} \quad (1.4)$$

$\Omega = V/M$ ist das Volumen eines Metallatoms im Gitter, $P_{lm} = P\delta_{lm}$ der isotrope Kraft-Dipol-Tensor des Systems, $\kappa_T = 3/(C_{11} + 2C_{12})$ die Kompressibilität des Wirtsgitters ohne Wasserstoff mit den elastischen Konstanten C_{ijkl} . $\gamma = (1 - 1/\gamma_E)$, wobei $\gamma_E = 3\frac{1-\nu}{1+\nu}$ durch die Poissonschen Querkontraktionszahl ν dargestellt werden kann und somit eine Materialkonstante ist. Fordert man, daß $u_i = u$ unabhängig vom Platz i definiert werden kann, so erhält man [15, 16] aus Gleichung 1.2 mit Gleichung 1.3 und 1.4 und $U = \langle \mathcal{H}^{m.f.} \rangle$ für ein makroskopisches System die innere Energie:

$$U = -\frac{N_0}{r} u c_H - \frac{1}{2} \frac{N_0}{r} J c_H^2 \quad (1.5)$$

Die Entropie $S = S^c + S^{nc}$ des Systems läßt sich zweckmäßig aufgeteilt in einen konfigurationsabhängigen Anteil S^c und einen konfigurationsunabhängigen Anteil S^{nc} darstellen. Bereits der Hamilton-Operator 1.2 enthielt Abweichungen vom theoretischen Gittergasmodell, um realen Metall-Wasserstoff Systemen besser zu entsprechen. Anstatt Neutralität zu wahren übernahm das Gitter die Vermittlung der Wechselwirkung zwischen den Gittergasatomen. Der konfigurationsunabhängige Entropieanteil stellt eine weitere Abweichung vom Modell dar. Seine Einführung wird notwendig, da Wasserstoff im Metallgitter eine Veränderung des Phonenspektrum des Metallgitters bewirkt, selbst Oszillationen und Translationen ausführt und einen Beitrag zu den elektronischen Zuständen des Systems liefert. Die Entropie des Gesamtsystems ändert sich. Der konfigurationsabhängige Anteil S^c läßt sich aus der Permutation besetzter und unbesetzter Plätze ableiten

$$S^c = k_B \ln \left(\frac{N_0!}{N! (N_0 - N)!} \right)$$

Unter Verwendung der *Stirling-Formel* $\ln n! \approx n \ln n - n$ für große n und $\frac{N}{N_0} = \frac{c_H}{r}$ folgt

$$S^c = -k_B \frac{N_0}{r} \left[c_H \ln \frac{c_H}{r} + (r - c_H) \ln \left(1 - \frac{c_H}{r} \right) \right]. \quad (1.6)$$

Das chemische Potential μ kann aus der freien Energie $F = U - T(S^c + S^{nc})$ berechnet werden:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial \left(F \frac{r}{N_0} \right)}{\partial c_H} = -u - T s^{nc} - J c_H + k_B T \ln \frac{c_H}{r - c_H}. \quad (1.7)$$

Trägt man μ über c_H grafisch auf (Abbildung 1.2), erkennt man die Analogie zum Druck-Dichte Diagramm des Van der Waals-Gases. Es existiert eine (kriti-

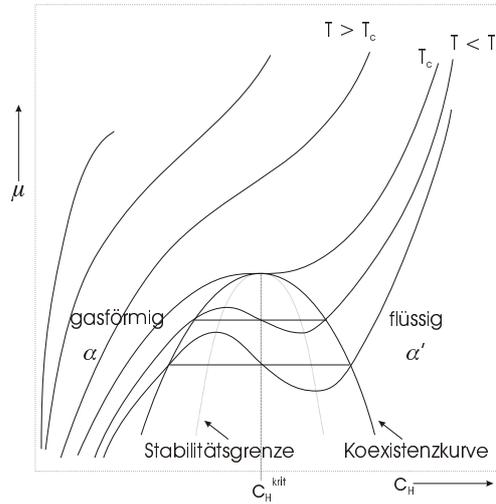


Abbildung 1.2: $\mu - c_H$ Isothermen (schematisch) aus Gleichung 1.7.

sche) Isotherme der kritischen Temperatur T_c , die als die niedrigste Temperatur, bei der noch keine Phasentrennung stattfindet, definiert ist. Unterhalb T_c findet Phasentrennung statt. Analog zur flüssigen und gasförmigen Phase des Van der Waals-Gases erhält man im Metall-Wasserstoff System α und α' genannte Phasen. Das Maximum der Koexistenzkurve markiert den kritischen Punkt des Phasendiagramms. Er ist gekennzeichnet durch

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c_H} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial c_H^2} \right)_T = 0. \quad (1.8)$$

Die Wendepunktbedingungen 1.8 auf Gleichung 1.7 angewendet, ergeben die kritische Temperatur T_c und die kritische Konzentration c_H^{krit}

$$k_B T_c = \frac{r}{4} J \quad \text{und} \quad c_H^{krit} = \frac{r}{2}. \quad (1.9)$$

Aus Gleichung 1.7 läßt sich die theoretische Obergrenze für die Löslichkeit von Wasserstoff im Gitter als Anzahl r der Zwischengitterplätze pro Metallatom ablesen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Obergrenze in Realität nicht erreicht wird. Verantwortlich dafür ist die kurzreichweitige repulsive Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen, welche auf die elektronische Abschirmung des metallisch gebundenen Wasserstoffs zurückgeführt wird. In obiger Betrachtung ist diese nicht enthalten. Unter Einbeziehung der elektronischen Anteile konnten *Kuji* und *Oates* [17] ein nahezu vollständiges Phasendiagramm des Niob-Wasserstoff Systems berechnen (Abbildung 1.3).

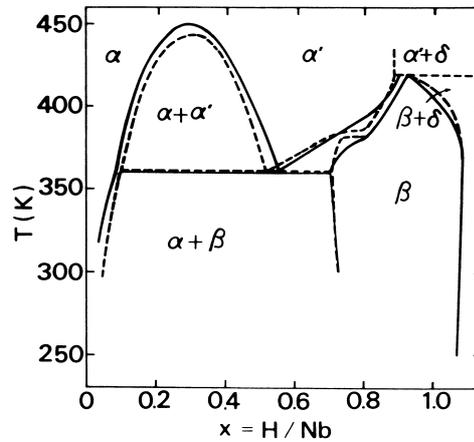
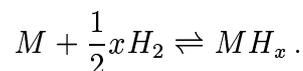


Abbildung 1.3: Phasendiagramm des Nb-H Systems. Vergleich zwischen Rechnung (—) [17] und Messung (- - -) [18].

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, wie über Argumente der statistischen Mechanik ein Ausdruck für das chemische Potential μ von Wasserstoff im Metallgitter gewonnen werden (Gleichung 1.7) kann. Inwieweit hierbei Übereinstimmung mit realen Metall-Wasserstoff Systemen erreicht wird, läßt sich durch Messung der Löslichkeitsisothermen feststellen. Dazu soll zunächst der in der Praxis häufigste Fall der Beladung aus der Gasphase genauer analysiert werden.

1.1.2 Beladung aus der Gasphase

Ein Metallkristall mit permeabler Oberfläche sei von Wasserstoffgas umgeben (Abbildung 1.4). Es kann sich Gleichgewicht zwischen freiem Gas und Gittergas einstellen. Zuerst soll der Bereich kleiner Konzentrationen untersucht werden. In diesem Fall kann das Gittergas ideal angenommen werden. Der Wasserstoff wird atomar gelöst. Die Reaktionsgleichung lautet:



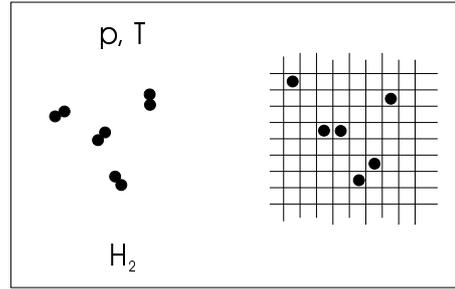


Abbildung 1.4: Beladung aus der Gasphase.

Im Gleichgewicht gilt:

$$\frac{1}{2}\mu_g = \mu_\alpha, \quad (1.10)$$

wobei μ_g das chemische Potential des freien Gases pro Molekül und μ_α das des Gittergases pro Atom ist. Verhält sich das freie Wasserstoffgas ebenfalls ideal, dann lautet dessen chemisches Potential [13]:

$$\mu_g = -u_g + k_B T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right). \quad (1.11)$$

Da der Wasserstoff atomar in Lösung gehen soll, ist μ_g auf die bereits dissoziierten H_2 -Moleküle bezogen. u_g stellt deren Bindungsenergie dar und beträgt 4.74 eV [19]. $p_0(T)$ kann aus der Zustandssumme für H_2 -Moleküle berechnet werden und beträgt [13]:

$$p_0(T) = \frac{(k_B T)^2 \Theta}{\hbar^2} \left(\frac{k_B T m_{H_2}}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2},$$

wobei m_{H_2} die Masse und Θ das Trägheitsmoment des H_2 -Moleküls darstellt.

Gleichung 1.7 repräsentiert das chemische Potential des Gittergases μ_α . Für Wasserstoffkonzentrationen $c_H \ll 1$ kann der „Realgastern“ $J_r c_H$ gegen den logarithmischen Term vernachlässigt werden. Das chemische Potential des idealen Gittergases lautet dann:

$$\mu_\alpha = -u_\alpha - T s^{nc} + k_B T \ln \frac{c_H}{r - c_H}. \quad (1.12)$$

Zur Erinnerung: u_α ist die beim Einbringen eines Wasserstoffatoms in das Metall umgesetzte Energie. Sie setzt sich zusammen aus einem elastischen Anteil, das Wasserstoffatom muß das Metallgitter aufweiten, und einem elektronischen Anteil, es gibt sein Elektron an das Leitungsband des Metalls ab. $T s^{nc}$ beinhaltet Änderungen der Schwingungsentropie des Metallgitters, Eigenschwingungen der gebundenen Wasserstoffatome sowie entropische Änderungen der Elektronenkonfiguration des Systems. Aus Gleichung 1.10 wird demnach:

$$\frac{c_H}{r - c_H} = \sqrt{\frac{p}{p_0}} \exp \left(\frac{s^{nc}}{k_B} \right) \exp \left(\frac{u_\alpha - \frac{1}{2}u_g}{k_B T} \right). \quad (1.13)$$

Hierbei ist $E = u_\alpha - 1/2 u_g$ die Lösungsenthalpie. Dieser Term bestimmt die absolute Größe der Löslichkeit. Ist $E > 0$ verläuft der Lösungsprozeß exotherm, d. h. bei der Lösung wird Energie frei. Dieser Reaktionsverlauf wird z. B. bei Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Pd, Seltenen Erden und Aktiniden beobachtet. Ist $E < 0$ verläuft der Prozeß endotherm. Beispiele hierfür sind die Metalle Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Al. Vernachlässigt man für kleine Konzentrationen c_H gegen r so erhält man mit

$$c_H \propto \sqrt{p}$$

das bekannte Sieverts'sche Gesetz.

Neben der Beladung aus der Gasphase sind die elektrolytische Beladung und die Ionenimplantation gängige Methoden, Wasserstoff einem Metall zu inkorporieren.

1.1.3 Reales Gittergas

Für höhere Konzentrationen c_H darf die effektive Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung $J_r c_H$ nicht mehr vernachlässigt werden. Das freie H₂-Gas bleibt ideal (Gleichung 1.11). Gleichung 1.7 gibt das chemische Potential des Gittergases an:

$$\mu_\alpha = -u_\alpha - T s^{nc} - J c_H + k_B T \ln \frac{c_H}{r - c_H}$$

In Gleichung 1.10 eingesetzt, ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Druck des freien Gases und der Konzentration des Gittergases:

$$\begin{aligned} p_{H_2}(c_H) &= p_0(T) \exp\left(-\frac{-u_g - 2(-u_\alpha - T s^{nc})}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{2J c_H}{k_B T}\right) \left(\frac{c_H}{r - c_H}\right)^2 \\ &= p_0(T) \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{2J c_H}{k_B T}\right) \left(\frac{c_H}{r - c_H}\right)^2. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Hierbei ist $\Delta\mu = -u_g - 2(-u_\alpha - T s^{nc})$ die Änderung des chemischen Potentials beim Einbau eines Wasserstoffmoleküls aus der Gasphase in das Gitter. Druck-Konzentrationsisothermen für das Nb-H System sind in Abbildung 1.5 gezeigt.

Es stellt sich die Frage, wie die Wasserstoffkonzentration c_H in der Probe bestimmt werden kann. In Volumenkristallen bietet sich eine Wägung der Probe an. Hier sind die involvierten Wasserstoffmengen meist groß genug, um eine akzeptable Genauigkeit zu erreichen. In diesem Sinne erweist es sich als vorteilhaft, daß eine an der Oberfläche vorhandene Oxidschicht ein Entweichen des Wasserstoffs aus der Probe verhindert. Diese Oxidschicht muß vor Beladung aus der Gasphase durchlässig gemacht werden. Das erreicht man i. Allg. durch Erhitzen der Probe über 600 °C hinaus. Nachweisgrenzen durch Wägung liegen bei 1 µg Wasserstoff.

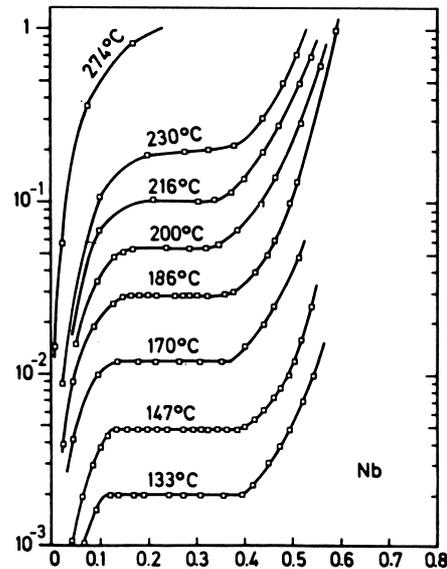


Abbildung 1.5: Löslichkeitsisothermen von Wasserstoff in Niob [20].

Einige Größenordnungen genauer (Nachweisgrenze bei 5 ng Wasserstoff) ist die Vakuum-Heißextraktion. Hierbei wird die beladene Probe durch Erhitzen möglichst vollständig entgast, wobei ein Massenspektrometer den steigenden Wasserstoffpartialdruck in der Vakuumkammer mißt.

Weitere Methoden sind SIMS (secondary ion mass spectroscopy) und die N^{15} -Methode. Beide Methoden eignen sich auch zum Erstellen eines Tiefenprofils der Probe. Bei SIMS wird die Probe mit schweren Ionen (Cäsium) beschossen, diese schlagen Schicht für Schicht Atome aus der Probe (Sputtern), die über ein Massenspektrometer nachgewiesen werden. SIMS ist nicht zerstörungsfrei.

Bei der N^{15} -Methode trifft ein N^{15} -Ionenstrahl mit unterschiedlicher Energie auf die Probe. Das bei der resonanten nuklearen Kernreaktion ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ freiwerdende γ -Quant dient als Nachweis für den Wasserstoff (siehe [21]). Ist die Primärenergie des N^{15} -Strahl höher als die Resonanzenergie der angestrebten Kernreaktion, dringt er so tief in die Probe, bis die Resonanzenergie durch Stoßprozesse erreicht wird. Daraus resultiert die Tiefenempfindlichkeit der Methode.

Allgemein kann jede durch den Wasserstoff geänderte Eigenschaft des Metalls, die meßtechnisch zugänglich ist, herangezogen werden. Auf die Messung einer Gitterparameteränderung $\frac{\Delta a}{a}$ (c_H) in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration wird in Abschnitt 1.4.1, Seite 25 genauer eingegangen.

1.2 Zwischengitterplätze und Platzbestimmung

Die unterschiedlichen Zwischengitterplätze wurden in Abbildung 1.1 bereits vorgestellt. Die Volumenvergrößerung Δv eines Kristalls pro eingelagertem Wasserstoffatom ist bei d-Band Metallen nahezu unabhängig vom Metalltyp [22]. Δv liegt bei $2.8 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ [19] für ein Wasserstoffatom auf einem interstitiellen Platz in einem d-Band Metall, wenn dieser von vier oder sechs nächsten Nachbar-Metall Atomen (T Plätze in bcc und hcp, T und O Plätze in fcc) umgeben ist. Für den O Platz in bcc ist Δv kleiner ($2.1 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$). Die Ursache für den Unterschied ist, daß in letzterem Fall nur ein Paar nächste Nachbarmetallatome sehr stark verschoben wird, während die übrigen Metallatome nahezu ihre ursprüngliche Position beibehalten. In bcc Metallen werden mit zunehmender Größe der Zwischengitteratome relativ zum Gitterparameter O Plätze bevorzugt. Dies kann bei Vergrößerung der interstitiellen Atome bei gegebenem Metall (H \rightarrow C, N, O in Nb), sowie bei gegebenem Zwischengitteratom und kleinerem Gitterparameter beobachtet werden (H in Nb \rightarrow V). In d-Band Metallen bildet gelöster Wasserstoff lokale Bindungszustände mit den umgebenden Metallatomen durch Hybridisierung der Wasserstoff 1s und der Metall d Zustände. Daraus resultiert eine Entvölkerung der Antibindungszustände mit dem Effekt der Aufweitung des umgebenden Gitters. Einfacher ausgedrückt: Wasserstoffatome verhalten sich in diesen Metallen wie harte Kugeln in einem elastischen Medium.

Es existieren verschiedene Methoden zur Bestimmung der vom Wasserstoff belegten Plätze in Metall-Wasserstoff Systemen. Röntgenstrahlen werden von den Elektronen eines Systems gestreut. Wasserstoffatome sind deshalb für Röntgenstrahlen kaum sichtbar. Umso mehr die Metallatome. Über Röntgenbeugung und -streuung erhält man deshalb vor allem strukturelle Information über das Metall, und dadurch über Änderungen und Störungen der Struktur bei Einlagerung von Wasserstoff im Metall. Platzbestimmung ist mit Röntgenstreuung nur über Umwege möglich.

Neutronen werden von den Atomkernen gestreut. Die Streulängen der Isotope des Wasserstoffs sind erheblich. Die Beugung kohärent gestreuter Neutronen kann deshalb zur Bestimmung der vom Wasserstoff (Deuterium) im Metallgitter belegten Plätze herangezogen werden [23]. Im Abschnitt 1.3 wird darauf kurz eingegangen. Quasielastische Neutronenstreuung liefert Aussagen über phononische Zustände und dadurch auch über Diffusionsprozesse. *Magerl et. al.* [24] schlägt ein Verfahren zur Platzbestimmung über die Lösungsentropie vor. Die Schwingungsspektren der Wasserstoffatome im Metallgitter werden dabei mittels inelastischer Neutronenstreuung gemessen.

Die Gitterführung schneller Ionen (channeling) macht sich die Kanalisierung von Ionen im Metallgitter zunutze. Treffen die Ionen auf Wasserstoffkerne, findet eine Kernreaktion z. B. $\text{H}^{(11)\text{B}}, \alpha \rightarrow \alpha\alpha$ statt. Die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Einfallsrichtung des Ionenstrahls kann zur Detektion der vom Wasserstoff belegten Plätze genutzt werden [25].

1.3 Braggbeugung

Röntgenstrahlen und Neutronen werden an natürlichen Kristallstrukturen gebeugt. Ihre Wellenlänge liegt in der gleichen Größenordnung wie die typischen Abstände im Kristall (Gitterparameter). Eine grundlegende Einführung und Definitionen der Begriffe Gitter, Basis und Kristallstruktur findet sich in [26, 27, 28]. Röntgenstrahlen wechselwirken mit den Elektronen, Neutronen mit den Atomkernen (und evtl. vorhandenen magnetischen Momenten) des Systems. Im Idealfall des unendlich großen Kristalls läßt sich zeigen, daß die möglichen Reflexe durch die Menge der reziproken Gittervektoren $\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ bestimmt wird. hkl sind die *Millersche Indizes*, die Vektoren \vec{b}_i die reziproken Einheitsvektoren der betrachteten Kristallstruktur [27]. Die relative Intensität einzelner möglicher Reflexe hängt vom Aufbau des einzelnen Streuzentrums (dem *Atomformfaktor* für Röntgenstrahlung und der *Streulänge* für Neutronen) und der Anordnung der Atome in der Basis (*Strukturfaktor*) ab.

Der periodische Aufbau des Raumgitters wirkt wie ein optisches Beugungsgitter, entsprechend läßt sich die Bedingung für konstruktive Interferenz mit Hilfe strahlenoptischer Argumente ableiten. Aus Abbildung 1.6 läßt sich unmittelbar

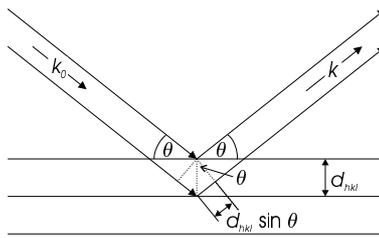


Abbildung 1.6: Braggsche Reflexion an einer Netzebenenschar.

der Gangunterschied $2d_{hkl} \sin \Theta$ der beiden gezeigten „Strahlen“ ablesen, falls sie von zwei benachbarten Ebenen aus der Ebenenschar (hkl) reflektiert werden. Konstruktive Interferenz tritt ein, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung entspricht:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda . \quad (1.15)$$

Dies Beziehung heißt *Braggsche Reflexionsbedingung*. Ist $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Betrag von einfallendem und ausfallendem Wellenvektor, jeweils mit Richtung einfallender bzw. ausfallender Strahl, dann folgt mit dem Abstand $d_{hkl} = 2\pi/|\vec{G}_{hkl}|$ und Gleichung 1.15 unmittelbar:

$$\begin{aligned} |\vec{k} - \vec{k}_0| &= 2\pi \frac{2 \sin \Theta}{\lambda} \\ &\stackrel{\text{Gl. 1.15}}{=} n \frac{2\pi}{d_{hkl}} \\ &= \left| \vec{G}_{hkl} \right| \end{aligned} \quad (1.16)$$

Hierbei ist berücksichtigt, daß für eine Ebenenschar $(hkl) = n(hkl)$ gilt. Allgemein muß bei Braggbeugung an einem periodischen Gitter

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (1.17)$$

erfüllt sein. Diese Gleichung stellt die Auswahlregel für alle möglichen Änderungen des Wellenzahlvektors im reziproken Raum des Kristallgitters bei elastischer Streuung dar. Dies läßt sich am besten anhand der *Ewaldkonstruktion* [26, 27, 28] veranschaulichen.

Braggbeugung am kleinen Kristall

Die Streuamplituden von Röntgenstrahlung am einzelnen Atom (oder von Neutronen am einzelnen Atomkern) sind im Vergleich zur einfallenden Welle klein (siehe dazu Seite 23). Durch Interferenz der Streubeiträge aller Atome eines Kristalls am Braggwinkel kann die resultierende Streuamplitude allerdings durchaus die Größenordnung der Primäramplitude erreichen. Die Folgen sind Mehrfachstreuungsprozesse, Interferenz der einfallenden und der von einzelnen Ebenen gestreuten Welle, sowie merkliche Umwandlung von transmittierter Intensität in reflektierte (Extinktion). Für viele Zwecke ist es zulässig, diese *dynamischen Effekte* zu vernachlässigen und das Streuproblem in sog. *kinematischer Näherung* zu betrachten. Insbesondere die Streuung an Metallkristallen läßt sich in aller Regel ausreichend genau in kinematischer Näherung beschreiben. Im Folgenden werden dynamische Effekte vernachlässigt.

Angenommen, ein monochromatischer Strahl der Intensität I_0 (Amplitude A_0) und dem Wellenvektor \vec{k}_0 relativ zum Ursprung trifft auf einen sehr kleinen Kristall. Die Position eines Atoms des Typs n aus der Einheitszelle m ist durch den Vektor $\vec{R}_m^n = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 + \vec{r}_n$ gegeben. Der Kristall habe die Form eines Parallelepipeds mit Kantenlängen N_1a_1 , N_2a_2 , N_3a_3 parallel zu den Einheitsvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 . Die Amplitude der vom Atom (m, n) gestreuten Welle in Richtung des ausfallenden Wellenvektors \vec{k} ist mit $\vec{K} = \Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$, $|\vec{K}| = (4\pi/\lambda) \sin \Theta$:

$$A = A_e f_n e^{i\vec{K} \cdot (m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 + \vec{r}_n)} . \quad (1.18)$$

A_e ist proportional zur Amplitude A_0 der einfallenden Welle. $f_n = f_n(\vec{K})$ ist der Atomformfaktor im Falle von Röntgenstreuung oder die Streulänge im Falle der Neutronenstreuung.

Atomformfaktor und (Kern-)Streulänge unterscheiden sich neben prinzipiellen physikalischen Aspekten auch formal: Streulänge ist ein Begriff aus der elementaren Streutheorie und bezeichnet die Streuamplitude einer von einem elementaren Streuzentrum ausgehenden Kugelwelle. Die Streulänge hat die Dimension einer Länge. Die gestreute Intensität ist proportional zum Quadrat der Streulänge.

Bei Neutronen ist das elementare Streuzentrum der Atomkern. In der Neutronenstreuung ist die Streulänge elementspezifisch und wird als experimentell bestimmte *Kernstreulänge* unmodifiziert verwendet. Die Kernstreulänge b ist von der Größenordnung $|b| \approx 5 \cdot 10^{-13}$ cm. Röntgenstrahlung wird von den Elektronen eines Atoms gestreut. Das elementare Streuzentrum ist das Elektron. Die Streulänge eines Elektrons für elektromagnetische Strahlung wird *Thomson-Streuequerschnitt* (klassische Näherung) genannt, wobei die darin vorkommende charakteristische Größe der klassische Elektronenradius r_0 ist ($r_0 \approx 2.8 \cdot 10^{-13}$ cm). Der Thomson-Streuequerschnitt ist von ähnlicher Größenordnung wie die Kernstreulänge für Neutronenstreuung. In der Röntgenstreuung verwendet man den Atomformfaktor, der im Wesentlichen der Fouriertransformierten der atomaren Elektronendichte entspricht und die Amplitude der Streuung eines Atoms in Einheiten der Streuamplitude eines einzelnen Elektrons (Thomson-Streuequerschnitt) ist. Der Atomformfaktor ist eine einheitenlose Zahl. Ab Seite 23 wird darauf näher eingegangen. Wenn nicht anders erwähnt, berücksichtigt die Proportionalitätskonstante A_e bei Röntgenstreuung u. a. die Streulänge des Elektrons.

Die Streuamplitude aller Atome des Kristalls erhält man mittels Summierung über die Atome n der Einheitszelle (Basis) und dann über alle Einheitszellen $m_1 m_2 m_3$:

$$A = A_e \sum_n f_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{i\vec{K} \cdot m_1 \vec{a}_1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{i\vec{K} \cdot m_2 \vec{a}_2} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{K} \cdot m_3 \vec{a}_3} . \quad (1.19)$$

Die Summe über alle n Atome der Einheitszelle ist die für die Struktur des Kristalls charakteristische Größe. Sie wird daher *Strukturfaktor* genannt und spielt eine entscheidende Rolle bei allen kristallographischen Untersuchungen:

$$F = \sum_n f_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} . \quad (1.20)$$

Die Summe über die m Einheitszellen in den kristallographischen Richtungen ist durch das Gitter bestimmt. Sie besitzt die Form einer geometrischen Reihe. Deshalb kann geschrieben werden:

$$\sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{i\vec{K} \cdot m_1 \vec{a}_1} = \frac{e^{i\vec{K} \cdot N_1 \vec{a}_1} - 1}{e^{i\vec{K} \cdot \vec{a}_1} - 1} . \quad (1.21)$$

Schließlich erhält man beim Meßvorgang Intensitäten und nicht Amplituden. Die Intensität $I = AA^*$, wobei A^* die zu A komplex konjugierte Amplitude darstellt:

$$I = I_e F^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot N_1 \vec{a}_1 \right)}{\sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_1 \right)} \frac{\sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot N_2 \vec{a}_2 \right)}{\sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_2 \right)} \frac{\sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot N_3 \vec{a}_3 \right)}{\sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_3 \right)} , \quad (1.22)$$

dabei ist $F^2 = FF^*$. I_e ist proportional zur Intensität der einfallenden Welle I_0 . Die drei Quotienten in Gleichung 1.22 bestimmen wesentlich, wohin und wie stark gestreut wird. Man bezeichnet sie als *Laue-Funktionen*. Aus ihnen lassen sich die drei *Laueschen Gleichungen* ableiten. Dazu wird zunächst der schematische Verlauf einer Laue-Funktion betrachtet:

$$y = \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x}$$

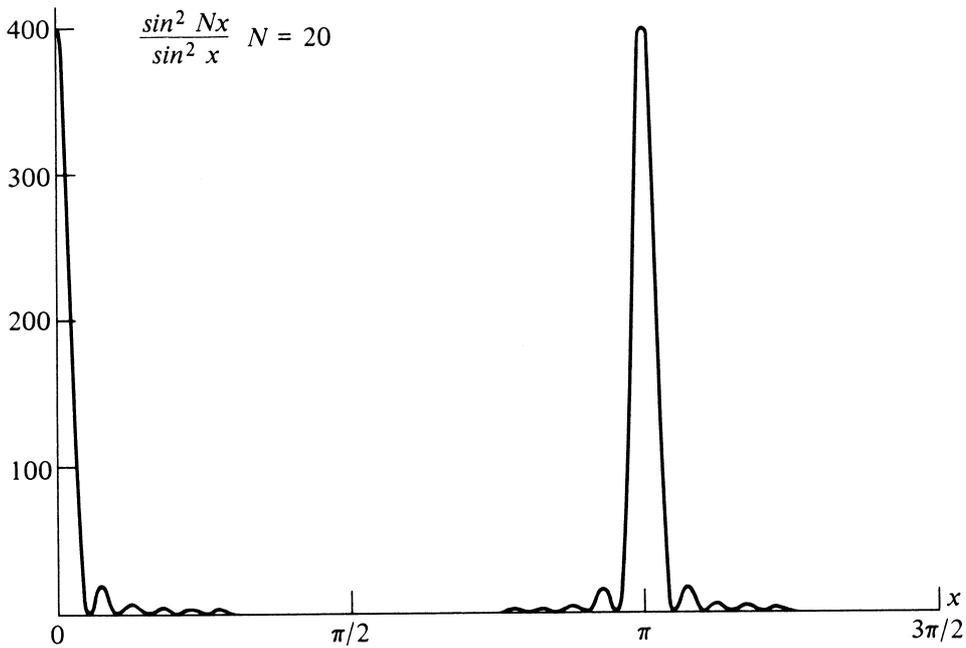


Abbildung 1.7: Zur Laue-Funktion äquivalente Funktion mit $N = 20$. Die Funktion hat für alle x die ein ganzzahliges Vielfaches von π sind ein ausgeprägtes Maximum.

Die in Abbildung 1.7 für $N = 20$ gezeigte Funktion hat für alle $x = n\pi$ mit ganzzahligem n Maxima der Höhe N^2 . Der Vergleich mit der Laue-Funktion ergibt für Gleichung 1.22: $x_i = \frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_i$. In der Regel besteht ein Kristall aus mehr als 20 Einheitszellen. Für größere N ist $y = (\sin^2 Nx) / (\sin^2 x)$ im Wesentlichen überall gleich Null, bis auf alle $x = n\pi$. Deshalb verschwindet die Intensität I überall, außer wenn alle drei Quotienten nahe ihrem Maximum sind:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_1 &= h'\pi \\ \frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_2 &= k'\pi \\ \frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_3 &= l'\pi . \end{aligned}$$

Mit $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0)$, wobei \vec{s}_0 und \vec{s} Einheitsvektoren in Richtung des ein- und ausfallenden Strahls sind, folgen die drei Laueschen Gleichungen:

$$\begin{aligned} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_1 &= h'\lambda \\ (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_2 &= k'\lambda \\ (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 &= l'\lambda . \end{aligned}$$

Es kann gezeigt werden [26], daß die drei Bedingungen für $\vec{K} = \vec{G}_{hkl}$ erfüllt sind. Es ist dann

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{a}_1 &= h\pi \\ \frac{1}{2} \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{a}_2 &= k\pi \\ \frac{1}{2} \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{a}_3 &= l\pi \end{aligned}$$

und die $h'k'l'$ der Laueschen Gleichungen entsprechen den Millerschen Indizes hkl der durch den reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} definierten Ebenenschar hkl .

Für sehr große N gilt $(\sin^2 Nx) / (\sin^2 x) \rightarrow N^2 \delta(x)$, mit der üblichen Definition für die Deltafunktion $\delta(x)$. In der Realität werden die Reflexe nicht unendlich schmal. Verschiedenen Realstruktureffekte (z. B. Verzerrungen, Korngrößen, Kohärenzlänge des verwendeten Strahls, dynamische Effekte usw.) in Kristallen sorgen für die endliche Breite der Braggreflexe. Ist der Kristall perfekt angeordnet und sehr dick, sorgen dynamische Effekte für eine minimale, nicht verschwindende Breite der Braggreflexe (*Darwin-Breite*) [26].

Braggbeugung an dünnen Schichten

Bei Beugung an relativ dünnen kristallinen Schichten ($N \simeq 1000$) treten die Seitenmaxima der Laue-Funktion noch deutlich in Erscheinung und können mit üblicher Diffraktionstechnik im Winkelraum aufgelöst werden. Aus dem Abstand zweier Nebenmaxima läßt sich die Schichtdicke bestimmen und bei bekanntem Abstand zwischen zwei benachbarten Ebenen (Lage des Hauptmaximums) die Gesamtzahl der streuenden Ebenen.

Die Einheitszelle der kristallinen Schicht soll so gewählt sein, daß ein Einheitsvektor in Richtung der Oberflächennormalen (Richtung der kleinsten Dimension) zeigt. Diese Wahl ermöglicht die direkte Anwendung des vorgestellten Formalismus und entspricht der oben gestellten Forderung, daß der Kristall die Form eines Parallelepipeds mit Kanten in Richtung der Einheitsvektoren hat. Ist dies in natürlicher Weise nicht gegeben, so läßt sich die Forderung i. Allg. durch Umindizieren der Einheitszelle erfüllen. Betrachtet man beispielsweise eine dünne Niobschicht (bcc Metall) mit Oberflächennormaler (bei üblicher Wahl der bcc Einheitszelle) in $[110]_{bcc}$ Richtung, dann läßt sich durch Ändern der Basis eine flächenzentrierte tetragonale Einheitszelle erhalten. Die Oberflächennormale

zeigt dann in $[100]_{fct}$ Richtung. Es wurde bereits erwähnt, daß weder die Wahl der primitiven Translationen noch der Einheitsvektoren eindeutig ist und den jeweiligen Bedürfnissen angepaßt werden kann. Die Intensität eines Braggreflexes in $[100]_{fct}$ Richtung, z. B. an der Ebenenschar $(200)_{fct}$, ist dann:

$$\begin{aligned} I(\vec{K}) &\propto I_0 F^2 N_2^2 N_3^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_1 \vec{K} \cdot \vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_1\right)} \\ I(K) &\propto I_0 F^2 N_2^2 N_3^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_1 K a_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} K a_1\right)} \end{aligned} \quad (1.23)$$

$I(K)$ ist die Meßgröße und $(N_1 - 1) a_1 = D$ die gesuchte Schichtdicke. Die Bedingung für ein Nebenmaximum der Ordnung $n \geq 1$ ist:

$$\sin^2\left(\frac{1}{2} N_1 K a_1\right) = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2} K_n D = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi .$$

Daraus folgt für die Schichtdicke D :

$$\begin{aligned} K_n &= \frac{(2n+1)\pi}{D} \\ K_{n+1} &= \frac{(2n+3)\pi}{D} \\ K_{n+1} - K_n &= \frac{2\pi}{D} \\ \Rightarrow D &= \frac{2\pi}{K_{n+1} - K_n} . \end{aligned} \quad (1.24)$$

Die oben gestellte Forderung, die Nebenmaxima mit $n \geq 1$ zu indizieren, ist nicht willkürlich. Hauptmaximum und Nebenmaxima sind um $\pi/2$ gegeneinander verschoben (Bedingung für Hauptmaximum: $\sin^2 = 0$, Bedingung für Nebenmaximum: $\sin^2 = 1$). Das Hauptmaximum hat die doppelte Breite eines Nebenmaximums, die Nebenmaxima 0ter Ordnung sind somit integraler Bestandteil des Hauptmaximums.

Strukturfaktor

Der Strukturfaktor hängt von den Atompositionen innerhalb der Einheitszelle ab. Diese werden üblicherweise durch Vektoren \vec{r}_n , im System der Einheitsvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ durch Koordinaten x_n, y_n, z_n ausgedrückt, repräsentiert [26]. Ein Atom n befindet sich demnach innerhalb der Einheitszelle an der Position $\vec{r}_n = x_n \vec{a}_1 + y_n \vec{a}_2 + z_n \vec{a}_3$, wobei x_n, y_n, z_n Zahlen zwischen 0 und 1 sind. Im Allgemeinen wird man sich für den Strukturfaktor F eines Braggreflexes von Ebenen (hkl)

interessieren, d. h. wenn die Braggbedingung $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ erfüllt ist. Aus Gleichung 1.20 wird:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{i(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (x_n\vec{a}_1 + y_n\vec{a}_2 + z_n\vec{a}_3)} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}. \quad (1.25)$$

f_n ist der Atomformfaktor des Atoms n für Röntgenstreuung bzw. dessen Streulänge bei Neutronenstreuung. Verschwindet der Strukturfaktor für einen Reflex (hkl) , verschwindet auch dessen Intensität I . Über die Systematik des Verschwindens verschiedener Reflexe wird die Unterscheidung zwischen fcc, bcc oder hcp Gitterstrukturen getroffen.

Die Koordinaten der Basisatome eines Metallkristalls M mit einfacher fcc Struktur (z. B. Pd) sind 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$. In Gleichung 1.25 eingesetzt ergibt sich:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_M \left(1 + e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k)} + e^{2\pi i(\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)} + e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l)} \right) \\ &= f_M \left(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right). \end{aligned}$$

Für ein ganzzahliges m ist $e^{\pi im} = (-1)^m$. Deshalb ist im fcc Gitter

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= 4f_M \quad \text{für } hkl \text{ ungemischt, d. h. alle gerade oder alle ungerade,} \\ F_{hkl} &= 0 \quad \text{für } hkl \text{ gemischt.} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Ein fcc Gitter läßt sich daran erkennen, daß alle Reflexe mit gemischten Indizes fehlen.

Im einfachen bcc Gitter (z. B. Nb) sind die Koordinaten der Basisatome 000 und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Daraus folgt für das bcc Gitter

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= 2f_M \quad \text{falls die Summe } h + k + l \text{ geradzahlig ist,} \\ F_{hkl} &= 0 \quad \text{falls die Summe } h + k + l \text{ ungeradzahlig ist.} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Ein bcc Gitter läßt sich daran erkennen, daß alle Reflexe mit ungerader Summe fehlen.

Debye-Waller-Faktor

Durch Wärmeeinwirkung vollführen die Atome im Gitter Schwingungen. Die thermischen Bewegungen der Atome haben Einfluß auf die gestreute Intensität. Eine ausführliche Herleitung der Streuintensität unter Berücksichtigung der thermischen Atombewegungen ist in [26] zu finden. Wesentlich dabei sind zwei Punkte: a) Streuexperimente beinhalten eine zeitliche Mittelung der schnellen thermischen Atombewegungen und b) nur die jeweilige Projektion einer lokalen Verschiebung eines Atoms auf den Streuvektor \vec{K} bestimmt den Streuprozeß.

Unter der Annahme unkorrelierter thermischer Schwingungen in harmonischer Näherung werden die Amplituden der scharfen kristallinen Braggreflexe um Faktoren e^{-M_n} vermindert. Vollkommen destruktive Interferenz zwischen den Reflexen ist nicht mehr möglich, es tritt ein diffuser Untergrund, die sog. *Thermisch Diffuse Streuung* (TDS) auf. Die thermischen Schwingungen der Atome werden in der Braggstreuung berücksichtigt, wenn Gleichung 1.22 in der Form:

$$I = I_e F_T^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot N_1 \vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_1\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot N_2 \vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_2\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot N_3 \vec{a}_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{a}_3\right)}, \quad (1.28)$$

mit dem modifizierten Strukturfaktor:

$$F_T = \sum_n f_n e^{-M_n} e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}. \quad (1.29)$$

geschrieben wird. Dabei ist berücksichtigt, daß M_n für unterschiedliche Atomsorten unterschiedlich sein kann. In der Praxis ist es zweckmäßig, den Streuwinkel Θ zu separieren. Es ist dann $M_n = B_n/\lambda^2 \sin^2 \Theta$. M kann von der betrachteten Richtung $[hkl]$ abhängen (\rightarrow *Phonondispersionskurven* sind i. Allg. richtungsabhängig). Im Fall eines Kristalls aus nur einer Atomsorte kann

$$F_T^2 = F^2 e^{-2M} \quad (1.30)$$

geschrieben werden. Die Intensität der Braggreflexe wird um den Faktor e^{-2M} reduziert, wobei $2M = 16\pi^2 \langle u_K^2 \rangle (\sin^2 \Theta) / \lambda^2$ ist. Die Intensitätsschwächung wird mit steigender Temperatur und für Reflexe mit größerem $(\sin \Theta) / \lambda$ ausgeprägter. In Kristallen kubischer Symmetrie läßt sich das Zeitmittel des Quadrats der Auslenkungen $\langle u_K^2 \rangle = \langle u^2 \rangle / 3$ richtungsunabhängig definieren. Es ist dann $2M = K^2 \langle u^2 \rangle / 3$. Bei Raumtemperatur liegt die mittlere Auslenkung $\langle u_K^2 \rangle^{1/2}$ eines Atoms bei ca. 5% des Abstands zu den nächsten Nachbaratomen (entspricht 0.05 *Gittereinheiten*).

Unter den genannten Voraussetzungen hat der Debye-Waller-Faktor keinen Einfluß auf die Breite der Braggreflexe. Die Annahme unkorrelierter Schwingungen kann i. Allg. nicht aufrechterhalten werden. Schwingungen breiten sich im Gitter in Form von elastischen Wellen (Phononen), mit breitem Frequenzspektrum aus. Die TDS kann deshalb nicht ohne weiteres vom Bragganteil getrennt werden. Vielmehr zeigt sie in Abhängigkeit vom Streuvektor \vec{K} einen charakteristischen Verlauf, mit Maxima an den Braggreflexen. Daraus resultiert eine effektive Verbreiterung der Braggreflexe. Für die meisten praktischen Anforderungen ist das vorgestellte Konzept ausreichend.

Streulänge, Atomformfaktor

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß die von kristallin gebundenen Atomen gestreute Intensität im Wesentlichen durch phasenrichtiges

Summieren der Beiträge der Einzelstreuer (Atome) zustande kommt. Der Beitrag eines einzelnen Atoms zur Gesamtintensität wird bei der Neutronenstreuung von der Streulänge des Atomkerns, bei Streuung von Röntgenstrahlung vom Atomformfaktor bestimmt.

Röntgenstrahlung wechselwirkt mit den Elektronen der Atomhülle. Im Hochfrequenzgrenzfall erhält man die sog. *Thomsonstreuung*. Der Atomformfaktor f kann als Fouriertransformierte der atomaren Elektronendichte $n(\vec{r})$ dargestellt werden. Mit dem Streuvektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ lautet er:

$$f(\vec{K}) = \int d^3r' n(\vec{r}') e^{i\vec{K}\vec{r}'} . \quad (1.31)$$

Bei verschwindendem Streuvektor ist $f(0) = Z$, wobei Z die Anzahl der Elektronen im Atom (Ordnungszahl) ist. Je größer Z , desto stärker streut ein Atom. Als Folge der endlichen Ausdehnung r_a der Atomhülle fällt $f(\vec{K})$ für $K > 1/r_a$ stark ab.

Der Atomformfaktor wird als Streuamplitude eines Atoms in Elektroneneinheiten angegeben. Der Vollständigkeit wegen wird die vom einzelnen Elektron gestreute Intensität I_e bei unpolarisiertem Primärstrahl der Intensität I_0 angegeben:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2} \right) . \quad (1.32)$$

Diese klassische Näherung wird *Thomson'sche Streuformel* genannt. Dabei ist

$$\frac{e^2}{m_e c^2} \approx 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$$

der klassische Elektronenradius und $(1 + \cos^2 2\Theta)/2$ der Polarisationsfaktor bei unpolarisiertem Primärstrahl. R ist der Abstand des Beobachters vom Streuzentrum. Für die vom Atom gestreute Intensität I gilt dann:

$$I = I_e f^2(\vec{K}) , \quad (1.33)$$

wobei $f^2 = f f^*$ ist. Allerdings unter der Voraussetzung, daß die Wellenlänge der ankommenden Röntgenstrahlung klein und weit genug von den *Absorptionskanten* des Atoms entfernt ist. In der gezeigten Darstellung wurde sphärische Symmetrie der Elektronenhülle angenommen. Mit Synchrotronstrahlung kann die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung sehr einfach variiert und Absorptionskanten der streuenden Atome angeregt werden. Es kommt zur *Resonanzstreuung* oder *anormalen Dispersion*. Der Atomformfaktor muß für diesen Zweck modifiziert werden.

Für verschiedene Atomsorten sind die Atomformfaktoren in den *International tables for x-ray crystallography* nach $\sin \Theta / \lambda$ tabelliert. Erstaunlicherweise

weicht der Formfaktor eines freien Atomes kaum von dem eines im Festkörper gebundenen Atoms ab.

Magnetische Streuung (Neutronen und mit starken *Synchrotronstrahlungsquellen* auch Röntgenstrahlung), sowie anomale Streuung (Resonanzstreuung mit Röntgenstrahlung) soll hier nicht weiter behandelt werden. Zu diesen und verwandten Themen siehe z. B. [29].

1.4 Gitterdehnung - Elastische Wechselwirkung

Wasserstoff auf interstitiellen Plätzen dehnt das Metallgitter und führt somit zur Volumenzunahme des gesamten Kristalls. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im Metallgitter ist hoch, Wasserstoff verhält sich im Gitter in vielerlei Hinsicht wie ein reales Gittergas. Es existieren Phasendiagramme mit zur gasförmigen, flüssigen und festen Phase des realen Gases äquivalenten Phasen. Entscheidend für dieses Verhalten ist die Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung (elastische Wechselwirkung). Sie wird über das Metallgitter vermittelt [13]. Dieser Abschnitt behandelt die Beschreibung und Messung der durch ein interstitiell gelöstes Wasserstoffatom verursachten Gitterdehnung, Methoden zum Zugang zur korrespondierenden lokalen Verschiebung der Metallatome aus ihrer Ruhelage sowie die Beschreibung der elastischen Wechselwirkung durch die Elastizitätstheorie.

1.4.1 Gitterdehnung

Wird ein relativ großvolumiger Kristall (Volumen V) mit Wasserstoff beladen, so ist die Volumenzunahme erheblich und makroskopisch meßbar. Die Volumenänderung ΔV kann mit der Volumenänderung Δv pro interstitiell gelöstem Wasserstoffatom und der Anzahl N der insgesamt gelösten Atome geschrieben werden als:

$$\Delta V = N\Delta v \quad \Longrightarrow \quad \frac{\Delta V}{V} = N\frac{\Delta v}{V} = \frac{N}{M}\frac{\Delta v}{\Omega} = c_H\frac{\Delta v}{\Omega}, \quad (1.34)$$

wobei das Volumen $V = M\Omega$ durch das Atomvolumen Ω eines Metallatoms im Gitter und der Gesamtzahl M der Metallatome in V ausgedrückt wurde. Durch Messung von $\Delta V/V$ als Funktion von c_H erhält man experimentell ein $\Delta v/\Omega \approx 0.15 \dots 0.2$.

Bei kubischen Kristallen kann die Messung auf eine Dimension beschränkt werden, da $V \propto L^3$ ist. Es ist dann $\Delta V/V = 3\Delta L/L + O[3(\Delta L/L)^2] + \dots$ und $\Delta L/L = \frac{1}{3}c_H\Delta v/\Omega$. ΔL kann mittels Mikrometerschraube, Dehnungsmessstreifen, interferometrisch oder induktiv (kapazitiv) mit einer Genauigkeit bis zu 10^{-8} m gemessen werden. Ist eine makroskopische Volumenmessung nicht

möglich, bleibt die Option, Δv über die Gitterparameteränderung $\Delta a/a$ des Kristalls (siehe 1.3) bei Wasserstoffbeladung zu bestimmen. Dazu wird üblicherweise der Größenfaktor („size“-Faktor):

$$\lambda = \frac{\Delta a}{a \Delta c_H} \quad (1.35)$$

eingeführt. Er kennzeichnet die relative Gitterparameteränderung $\Delta a/a$ pro Atomprozent gelösten Wasserstoff und ist über $\Delta v = 3\lambda$ mit der Volumenänderung pro gelöstem Wasserstoffatom verknüpft.

Verzerrungsfeld

Im Allgemeinen sind die lokalen Verschiebungen \vec{u} der Metallatome durch ein interstitiell gelöstes Wasserstoffatom aus ihren Ruhepositionen \vec{r} nicht isotrop. Die Verzerrungen $\Delta a/\Delta c_H$ sind richtungsabhängig, der Größenfaktor ein Tensor λ_{ij}^ν , wobei $\nu = x, y, z$ die verschiedenen möglichen Orientierungen eines Zwischengitterplatzes darstellt. Das Verzerrungsfeld wird ebenfalls zum Tensor ϵ_{ij} [30], der durch Summieren über die ν Orientierungen erhalten wird:

$$\epsilon_{ij} = \sum_{\nu} \lambda_{ij}^{\nu} c_H \varrho_{\nu} . \quad (1.36)$$

ϱ_{ν} ist der Anteil der Wasserstoffatome mit Orientierung ν ($= x, y, z$). Es erweist sich als nützlich, zur Beschreibung der durch ein Wasserstoffatom verursachten Gitterstörung Begriffe aus der Elastizitätstheorie zu verwenden und das Spannungsfeld σ_{ij} einzuführen.

Spannungsfeld

Die von einem Wasserstoffatom verursachten Verschiebungen lassen sich nach einem von KANZAKI eingeführten Konzept [31] beschreiben. Ursächlich für die Verschiebung der Atome des Wirtsgitters sind darin virtuelle Kräfte \vec{f}^m . Diese *Kanzaki-Kräfte* wirken auf die Atome m (am Ort \vec{r}^m relativ zum Defekt) des ungestörten Gitters derart, daß sie die gleichen Verschiebungen bewirken wie der zu beschreibende Defekt (interstitielles Atom). Die Kräfteverteilung läßt sich durch eine Multipolentwicklung beschreiben. Mit M Metallatomen im Gitter ist das Moment erster Ordnung $\sum_m^M \vec{f}^m = 0$, solange keine äußeren Kräfte auf den Kristall wirken. Ebenso gilt für die Summe der Drehmomente: $\sum_m^M \vec{f}^m \times \vec{r}^m = 0$. Zur Beschreibung von langreichweitigen Verschiebungsfeldern genügt es, den Dipol-Anteil zu betrachten. Dieser wird „Kraft-Dipol-Tensor“ oder „Doppelkraft-Tensor“ P_{ij} genannt:

$$P_{ij} = \sum_m^M f_j^m r_i^m . \quad (1.37)$$

Da die Summe der Drehmomente null ist, läßt sich der Kraft-Dipol-Tensors symmetrisch (d. h. $P_{ij} = P_{ji}$) darstellen. Meist wird bereits eine gute Beschreibung der Störung erreicht, wenn, wie in Abbildung 1.8 gezeigt, nur Kräfte auf die dem Defekt nächsten Nachbaratome berücksichtigt werden.

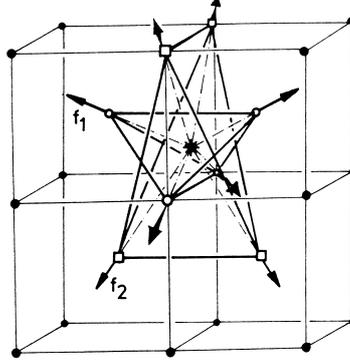


Abbildung 1.8: Kanzaki-Kräfte auf unmittelbare und übernächste Nachbarn um ein Deuterium auf einem T Platz [32].

Der Kraft-Dipol-Tensor spiegelt sowohl die Symmetrie des Defektplatzes (T oder O Platz), als auch die Symmetrie des Gitters wieder. Im fcc Gitter haben sowohl O als auch T Plätze kubische Symmetrie. P_{ij} ist dann isotrop:

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix} = A \delta_{ij} . \quad (1.38)$$

Im bcc Gitter haben O und T Plätze tetragonale Symmetrie. Der Kraft-Dipol-Tensor für einen O_x Platz ist dann:

$$P_{ij}^x = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix} . \quad (1.39)$$

Eine Defektverteilung mit c_H Defekten, die ϱ_ν verschiedene Orientierungen, jede durch einen Kraft-Dipol-Tensor P_{ij}^ν ausgedrückt, haben können, ergibt ein Spannungsfeld

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\nu} P_{ij}^{\nu} c_H \varrho_{\nu} . \quad (1.40)$$

Verzerrung und Spannung sind über das verallgemeinerte Hooke'sche Gesetz miteinander verbunden:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \\ \epsilon_{ij} &= \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} , \end{aligned} \quad (1.41)$$

wobei C_{ijkl} die elastischen Konstanten und S_{ijkl} die elastischen Koeffizienten sind. Beide sind über $S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1}$ miteinander verknüpft. Setzt man Gleichung 1.40 in 1.41 ein und vergleicht mit 1.36, dann ergibt sich der Zusammenhang zwischen λ_{ij} und dem Kraft-Dipol-Tensor P_{ij} :

$$\lambda_{ij}^\nu = \frac{1}{\Omega} \sum_{kl} S_{ijkl} P_{kl}^\nu . \quad (1.42)$$

In kubischen Kristallen gelten für die λ_{ij}^ν die gleichen Symmetrien wie für die P_{ij}^ν . Sie sind deshalb in fcc und bcc Gittern formal von gleicher Form wie die in 1.38 und 1.39 gezeigten Kraft-Dipol-Tensoren. Von 81 möglichen elastischen Koeffizienten (Konstanten) sind in kubischen Kristallen nur 3 verschieden: S_{11} , S_{12} und S_{44} (Indizierung nach VOIGT). Im Fall elastischer Isotropie gilt für die Isotropiekonstante: $C_0 = C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = 0$ (bzw. $S_0 = 2(S_{11} - S_{12}) - S_{44} = 0$). Es bleiben dann nur zwei unabhängige Konstanten.

Ein durch den vorgestellten Formalismus beschriebener Gitterdefekt mit Verzerrungsfeld wird auch als *elastischer Dipol* bezeichnet. Ein elastischer Dipol kann im äußeren Feld, ähnlich einem elektrischen Dipol, seine Energie durch Reorientierung vermindern (*Snoek-Effekt*). Analogieschlüsse zwischen elastischem und elektrischem Dipol erleichtern in vielerlei Hinsicht die Beschreibung von Defekten mit Verzerrungsfeldern in Kristallen.

Soll im kubischen Kristall mit homogener Defektverteilung und Orientierung die relative Volumenänderung $\Delta V/V$ mittels Gitterparametermessungen bestimmt werden:

$$\frac{a_H^3 - a_0^3}{a_0^3} = \frac{\Delta V}{V} = c_H \frac{\Delta v}{\Omega} = 3 \frac{\Delta a}{a} + O \left[3 \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2 \right] + \dots , \quad (1.43)$$

dann folgt für die relative Gitterparameteränderung $\Delta a/a$ aus den Gleichungen 1.36 und 1.42:

$$3 \frac{\Delta a}{a} \simeq \frac{\Delta V}{V} = c_H \frac{\Delta v}{\Omega} = \sum_i \epsilon_{ii} = c_H \text{Spur} \lambda_{ij} = c_H \frac{\kappa_T}{3\Omega} \text{Spur} P_{ij} . \quad (1.44)$$

$\kappa_T = 3(S_{11} + S_{12}) = 3/(C_{11} + 2C_{12})$ ist die Kompressibilität des Metallgitters im defektfreien Zustand. Ist der Kraft-Dipol-Tensor P_{ij} eines Materials bekannt, kann über die Gitterparameteränderung die Wasserstoffkonzentration c_H bestimmt werden. Im Allgemeinen genügt es, die Proportionalitätskonstante $\Delta v/\Omega$ zu kennen.

Ein Kristall mit freien Oberflächen expandiert bei Einlagerung von Wasserstoff in der Regel (bei niedrigen Konzentrationen) in alle Richtungen. Für Niob wurde $\Delta v/\Omega$ für kleine Konzentrationen durch Gitterparametermessungen bestimmt [33]:

$$\frac{\Delta V}{V} = 0.174 \cdot c_H \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta a}{a} = 0.058 \cdot c_H . \quad (1.45)$$

Daraus ergibt sich eine Volumenzunahme $\Delta v = 3.13 \text{ \AA}^3$ pro interstitielles Wasserstoffatom. Ab Konzentrationen $c_H > 0.3$ gibt es Abweichungen vom linearen Zusammenhang 1.45 [34]. Ursächlich dafür sind Änderungen der elastischen Konstanten durch den eingelagerten Wasserstoff.

Künstlich gewachsene Schichtsysteme können oft nicht als Kristalle mit freien Oberflächen betrachtet werden. In *epitaktischen* Systemen herrscht meist gute Haftung zwischen Substrat und Schicht, Expansion kann nur in Wachstumsrichtung stattfinden.

Eindimensionale Expansion

Bei dünnen epitaktisch auf Keramik gewachsenen Metallschichten (Niob auf Saphir), findet Expansion nur in Wachstumsrichtung (eindimensionale Expansion) statt, solange die Schicht mikroskopisch (atomar) auf der Keramik haftet. Dies wurde an Nb(110)/Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) -Schichten bei Beladung mit niedriger Wasserstoffkonzentration ($c_H \leq 2\%$) beobachtet [35]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ähnliche Messungen (Gitterparametermessungen) am gleichen System durchgeführt. Dabei konnte bestätigt werden, daß für kleine c_H die Gitterparameter senkrecht zur Wachstumsrichtung (lateral) konstant bleiben, während Aufweitung in Wachstumsrichtung stattfindet. Aus linearer Elastizitätstheorie ergibt sich bei axialer Stauchung eines elastischen Mediums, Expansion in den verbleibenden Richtungen (*Poissonexpansion*). Die Wasserstoffbeladung einer haftenden Niobschicht kann damit folgendermaßen beschrieben werden:

Zunächst nimmt man wasserstoffinduzierte dreidimensionale Dehnung, wie im Fall vollkommen freier Oberflächen, an. Entsprechend kann die Proportionalitätskonstante aus 1.45 angewandt werden. Dann denkt man sich die Niobschicht in den lateralen Richtungen auf die ursprünglichen wasserstofffreien Werte komprimiert. Neben der sowieso in Wachstumsrichtung vorhandenen Dehnung durch den Wasserstoff kommt es zur zusätzlichen Expansion aufgrund elastischer Querkontraktionskräfte (Poissonexpansion). Diese läßt sich aus den elastischen Konstanten (soweit man deren Änderung durch den Wasserstoff vernachlässigt) berechnen. Für eine [110] orientierte Niobschicht folgt die Poissonexpansion s' [36]:

$$s' = s \frac{C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} . \quad (1.46)$$

Dabei ist $s = \Delta a/a$ die bekannte relative Gitterparameteränderung bei freien Oberflächen, $s + s'$ die vorausgesagte eindimensionale Dehnung der haftenden Schicht bei Wasserstoffbeladung. Mit den elastischen Konstanten für Niob [37]: $C_{11} = 2.47 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $C_{12} = 1.35 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ und $C_{44} = 0.287 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ ergibt sich unter Verwendung von 1.45:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta a}{a} = 0.136 \cdot c_H . \quad (1.47)$$

In Abschnitt 1.3 wurde die Braggbeugung von Röntgenstrahlung und Neutronen behandelt. Damit können Änderungen der relativen Gitterparameter eines Kristalls mit einer Genauigkeit $d(\Delta a/a) \geq 10^{-5}$ bestimmt werden. Im Fall eines idealen dicken Kristalls bilden sich sehr scharfe, nahezu deltaförmige Braggreflexe aus. Zwischen den Reflexen herrscht bis auf TDS (siehe Seite 22) vollkommen destruktive Interferenz. Die durch Defekte im Gitter verursachten Verzerrungen verändern die Verteilung und Stärke der von einem Kristall gestreuten Intensität. Der nächste Abschnitt zeigt, wie durch Messungen der veränderten Intensität Schlüsse auf die Verzerrungsfelder gezogen werden können.

1.4.2 Diffuse Streuung von Röntgenstrahlung und Neutronen

Bei der Behandlung des Debye-Waller-Faktor (DWF) auf Seite 22 hat sich gezeigt, daß die thermischen Schwingungen der Atome Einfluß sowohl auf die konstruktive als auch auf die destruktive Interferenz der Streuamplituden der Gitteratome haben. Jegliche Störung des idealen Gitters verändert das Streubild. Zur Formulierung der defektinduzierten diffusen Streuung wird auf die bereits eingeführte (Seite 22) reduzierte Notation zur Darstellung des Kristalls zurückgegriffen. Ein Atom l befinde sich an der Position \vec{R}_l . Die Intensität wird mit den Wellenvektoren $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ der ein- und ausfallenden Welle und dem Streuvektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$, mit $K = (4\pi/\lambda) \sin \Theta$ durch phasenrichtiges Summieren über alle N Atome erhalten:

$$I = I_e \sum_l^N f_l e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l} \sum_{l'}^N f_{l'}^* e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{l'}} = I_e \left| \sum_l^N f_l e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l} \right|^2. \quad (1.48)$$

f_l ist die Streulänge bzw. der Atomformfaktor des Atoms l und I_e die vorher definierte Proportionalitätskonstante. Für einen Streuvektor $\vec{K} = \vec{G}$ ist die Braggbedingung erfüllt und man erhält scharfe Braggreflexe. Diese enthalten im Wesentlichen alle Informationen des mittleren (perfekten) Gitters. Zwischen den Braggreflexen gibt es (im Idealfall) keine gestreute Intensität.

Ein Gitterdefekt d an der Position \vec{r}_d bedingt eine zusätzliche Streuamplitude f_d mit Phasenfaktor $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_d)$, zudem nehmen die den Defekt umgebenden Gitteratome neue Positionen $\vec{R}'_l = \vec{R}_l + \vec{\delta}_l$ ein. Für eine bestimmte Defektkonfiguration sei das mittlere Gitter $\langle \vec{R}'_l \rangle = \vec{r}_l$ und $\vec{R}_l = \vec{r}_l + \vec{u}_l$. Die Verschiebungen \vec{u}_l ergeben sich als Überlagerung der individuellen Verschiebungsfelder \vec{u}_l^d aller n Defekte d . Die gestreute Intensität ist jetzt:

$$I_d = I_e \left\langle \left| \sum_l^N f_l e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_l + \vec{u}_l)} + \sum_d^n f_d e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_d} \right|^2 \right\rangle. \quad (1.49)$$

Im Wesentlichen können drei Änderungen im Streubild (Abbildung 1.9) eines Kristalls mit Defekten gegenüber dem defektfreien Kristall beobachtet werden:

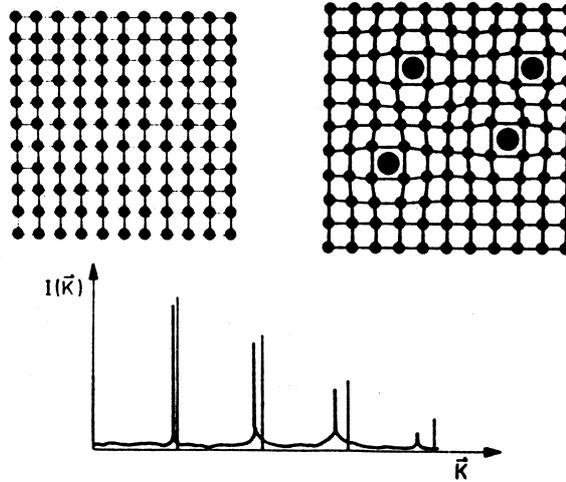


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der Verteilung der gestreuten Intensität eines Gitters ohne und mit Defekten.

- Aufgrund des neuen mittleren Gitters \vec{r}_i werden die Braggreflexe einer Änderung Δa des Gitterparameters a entsprechend verschoben.
- Abweichungen vom mittleren Gitter reduzieren die Intensität in den Braggreflexen, da die Bedingungen für konstruktive Interferenz nicht mehr exakt erfüllt werden. In Analogie zur Intensitätsminderung $\exp(-2M)$ durch thermische Schwingungen der Gitteratome führt man den *statischen Debye-Waller-Faktor* $\exp(-2L)$ ein. Der durch thermische Schwingungen verursachte Faktor $\exp(-2M)$ wird auch als dynamischer (oder thermischer) DWF bezeichnet.
- Vollkommen destruktive Interferenz zwischen den Braggreflexen ist nicht mehr möglich. Diffuse Streuung tritt auf.

Statischer Debye-Waller-Faktor

Die Auslenkungen \vec{u}_i der Atome aus ihren mittleren Positionen kann in einen Beitrag, der durch thermischen Schwingungen (zeitabhängig) hervorgerufen wird und einen (statischen) Beitrag, hervorgerufen durch defektinduzierte Gitterverzerrungen, zerlegt werden: $\vec{u}_i = \vec{u}_i^{th} + \vec{u}_i^{st}$. Zwischen den thermischen Schwingungen und den statischen Verzerrungen soll keine Korrelation bestehen, d. h. $\langle \vec{u}_i^{th} \cdot \vec{u}_i^{st} \rangle = 0$. Die Intensität eines Braggreflexes in kinematischer Näherung ist dann:

$$I \propto F^2 e^{-2M} e^{-2L} . \quad (1.50)$$

F ist der Strukturfaktor des ungestörten Gitters, $\exp(-2M)$ der thermisch DWF und $\exp(-2L)$ der statische DWF. Der statische DWF unterscheidet sich vom

thermischen DWF in zwei wesentlichen Punkten. Während der thermische DWF lediglich in Abhängigkeit einer mittleren quadratischen Auslenkung der Atome angegeben werden kann (Zeitmittelung), hängt der statische DWF von den expliziten Auslenkungen der Atome, verursacht durch ein Verzerrungsfeld um einen Defekt, ab. Des weiteren kann beim statischen DWF nicht eine gaußförmige Verteilung der Auslenkungen angenommen werden [38, 39].

Aus Modellrechnungen ergibt sich [39], daß der statische DWF für H in Nb hauptsächlich ($\approx 95\%$) durch die vier nächsten Nachbarmetallatome um ein Wasserstoffatom dominiert wird. Für $\vec{K} \cdot \vec{u} < 1$ und für kleine Wasserstoffkonzentrationen c_H ist $2L$:

$$2L = c_H \frac{4}{3} K^2 u_1^2, \quad (1.51)$$

wobei u_1 die Verschiebung der nächsten Niob-Nachbaratome ist. Für kleine c_H wurde u_1 zu $u_1 = 0.100 \pm 0.007 \text{ \AA}$ bestimmt [40].

Einzeldefektnäherung

Um einen Ausdruck für die diffuse Streuintensität zu bekommen, wird von Gleichung 1.49 ausgegangen. Die Verschiebung $\vec{u}_l = \vec{u}_l^{th} + \vec{u}_l^{st}$ besteht aus einem zeitabhängigem thermischen Anteil und dem statischen Anteil der defektinduzierten Verzerrungsfelder. Zur Vereinfachung wird folgendes angenommen:

- Thermische und statische Verschiebungen sollen unabhängig sein, die jeweiligen Auslenkungen klein.
- Die Defektkonzentration c soll niedrig sein, die Defekte zufällig verteilt und die von Defekten verursachten Verzerrungsfelder sich linear überlagern: $\vec{u}_l^{st} = \sum_{l'} \vec{s}_{l-l'}$. Dabei ist $\vec{s}_{l-l'}$ die lokale Verschiebung am Ort l aufgrund einer lokalen Verschiebung am Ort l' , wobei $\langle \vec{s}_{l-l'} \rangle = 0$ gilt.
- Als Defekte werden zusätzliche interstitielle Atome angenommen. Das Wirtsgitter besteht aus einer Atomsorte. Thermische und statische Verschiebungen sind für Gitter- und Zwischengitteratome gleich.

Der thermische Anteil wurde bereits behandelt und soll im weiteren vernachlässigt werden. Da keine Korrelation zwischen thermischen und statischen Verschiebungen angenommen wird, gibt es keine Mischterme, die berücksichtigt werden müssen. Zudem können bei niedriger Defektkonzentration die Interferenzterme der Streuamplituden von unterschiedlichen Defekten vernachlässigt werden. Die Gesamtintensität der diffusen Streuung ist dann als Summe der Intensitäten der einzelnen Defekte gegeben. Es genügt, einen einzelnen Defekt zu betrachten, dessen diffuse Streuintensität mit der Defektkonzentration c zu multiplizieren, um die gesamte diffuse Streuintensität zu erhalten.

Die diffuse Streuintensität ergibt sich aus der Subtraktion der Braggintensität des ungestörten Kristalls (Gleichung 1.48) von der des Kristalls mit Defekten (Gleichung 1.49). Als ungestörter Kristall wird dabei der Kristall mit dem aus geeigneter Mittelung über die Defektverteilung erhaltenen mittleren Gitter \vec{r}_i bezeichnet, d. h. der statische Debye-Waller-Faktor $\exp(-2L)$ wird extrahiert. Es bleiben die defektinduzierten Fluktuationen im Gitterparameter. In der Einzeldefektnäherung werden diese durch das vom betrachteten Defekt verursachte Verschiebungsfeld \vec{s}_i beschrieben [41]. Die diffuse Streuung ist dann:

$$\begin{aligned} I_{diff} &= c e^{-2L} \left| \sum_l f_l e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}_l + \vec{s}_l)} + f_d - \sum_l f_l e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_l} \right|^2 \\ I_{diff} &= c e^{-2L} \left| f \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} \left\{ e^{i\vec{K} \cdot \vec{s}_l} - 1 \right\} + f_d \right|^2 \end{aligned} \quad (1.52)$$

Dabei wurde der Koordinatenursprung so gewählt, daß der Defekt d bei $\vec{r}_d = 0$ liegt. Der Phasenfaktor ist dann $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_d) = 1$. Mit $\vec{K} = \vec{G} + \vec{q}$ und $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_i) = 1$ folgt:

$$I_{diff} = c \left| f \sum_l e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_l} \left\{ e^{i\vec{K} \cdot \vec{s}_l} - 1 \right\} + f_d \right|^2, \quad (1.53)$$

wobei \vec{q} die Entfernung zum Braggreflex des Gitters im reziproken Raum kennzeichnet. Es ist sinnvoll, zwischen dem „Nahverzerrungsfeld“ und dem „Fernverzerrungsfeld“⁴ des Defekts zu trennen. Zweiteres erhält man für $\vec{K} \cdot \vec{s}_i < 1$, die Exponentialfunktion läßt sich dann entwickeln: $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{s}_i) = 1 + i\vec{K} \cdot \vec{s}_i + \dots$. In Gleichung 1.53 eingesetzt folgt:

$$I_{diff} = c \left| i\tilde{f} \vec{K} \cdot \vec{s}(\vec{q}) + \tilde{f}_d + \tilde{f} \sum_l e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_l} \left(e^{i\vec{K} \cdot \vec{s}_l} - 1 - i\vec{K} \cdot \vec{s}_l \right) \right|^2. \quad (1.54)$$

$\vec{s}(\vec{q}) = \sum_l \vec{s}_l e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_l}$ ist die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes. Der statische (und dynamische) Debye-Waller-Faktor wurde zur Vereinfachung in die Streulänge einbezogen, so daß die modifizierte Streulänge $\tilde{f} = \exp(-2L) \exp(-2M) f$ lautet. Die diffuse Streuintensität besteht (bei Vernachlässigung der TDS) aus drei Termen:

- Der erste dominiert nahe am Braggreflex \vec{G} , wenn $\vec{q} = \vec{K} - \vec{G}$ klein ist. Er resultiert aus den langreichweitigen Anteilen des defektinduzierten Verzerrungsfeldes, die Streuamplitude ist proportional zur Fouriertransformierten des Verzerrungsfeldes. Dieser Anteil der diffusen Streuung wird *Huang-Streuung* genannt.

⁴Das Fernfeld ist der langreichweitige Anteil des defektinduzierten Verzerrungsfeldes.

- Der zweite Term ist Defektstreuung, dieser Anteil wird *Laue-Streuung* genannt. In der Regel muß dieser Term sowohl am Braggreflex als auch in Entfernung zum Braggreflex berücksichtigt werden.
- In größerer Entfernung vom Braggreflex wird die Huang-Streuung klein und der zweite und dritte Term dominieren. Zwischen den Braggreflexen beobachtet man *Zwischenreflex-Streuung*, sie enthält Informationen zum Nahfeld des Defekts und zum Defekt selbst.

Huang-Streuung

Für $\vec{s} \cdot \vec{K} \ll 1$ und $\vec{K} \approx \vec{G}$ also $|\vec{q}| \approx 0$ wird aus Gleichung 1.54:

$$I_{HDS} = c \left| \tilde{f}_d + i \tilde{f} \vec{K} \cdot \vec{s}(\vec{q}) \right|^2 = c \tilde{f}_d^2 + c \tilde{f}^2 \left| \vec{K} \cdot \vec{s} \right|^2. \quad (1.55)$$

Bei Röntgenstreuung kann der Atomformfaktor des Wasserstoffs f_d gegenüber der Streuung an den Metallatomen vernachlässigt werden. Es läßt sich zeigen [42], daß ein isotroper Defekt ($P_{ij} = \delta_{ij}P$) im isotropen Medium ($C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$) bei statistischer Defektverteilung (und freien Kristalloberflächen) ein Verschiebungsfeld

$$\vec{s}_l = \frac{P}{4\pi C_{11}} \frac{\vec{r}_l}{|\vec{r}_l|^3} \quad (1.56)$$

erzeugt. Die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes lautet (mit den bereits definierten Konstanten):

$$\vec{s} = i \frac{P}{\Omega C_{11}} \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|^2}. \quad (1.57)$$

Mit $\vec{K} \approx \vec{G}_{hkl}$ und unter Vernachlässigung der Defektstreuung, kann die Huang-Streuung in Abhängigkeit von \vec{q} geschrieben werden:

$$\begin{aligned} I_{HDS} &= c \tilde{f}^2 \left(\frac{P}{\Omega C_{11}} \right)^2 \frac{\left(\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{q} \right)^2}{|\vec{q}|^4} \\ I_{HDS} &= c \tilde{f}^2 \left(\frac{P}{\Omega C_{11}} \right)^2 \frac{G^2}{q^2} \cos^2 \left(\vec{G}_{hkl}, \vec{q} \right). \end{aligned} \quad (1.58)$$

Die wesentlichen Charakteristika der Huang-Streuung (HDS) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Huang-Streuung ist proportional zu cP^2 . Aus Gleichung 1.44, Seite 28 folgt für die Gitterparameteränderung beim Einbau von Defekten in einen Kristall: $\Delta a/a \propto cP$. Durch Gitterparametermessungen und Messungen

der HDS am defekthaltigen Kristall läßt sich deshalb sowohl die Absolutkonzentration c wie die Defektstärke P separat bestimmen. Dies wurde von METZGER [43] für H in Nb durchgeführt. Die Übereinstimmung der so erhaltenen Wasserstoffkonzentration mit der durch Wiegen der Probe erhaltenen Konzentrationen war sehr gut.

- Der Anstieg der HDS in radialer Richtung (parallel zu \vec{G}_{hkl}) im reziproken Gitter erfolgt in unmittelbarer Nähe zum Braggreflex wie $1/q^2$. Dies spiegelt den $1/r^2$ -Abfall des Verschiebungsfeldes des Defektes wieder.
- In \vec{q} -Richtungen senkrecht zu \vec{G}_{hkl} verschwindet die HDS. Die Isointensitätslinien der Huangstreuung bilden deshalb Kugeln (*Huang-Kugeln*), die in radialer Richtung um den Braggreflex angeordnet sind (siehe Abbildung 1.10). Das Verschwinden der Huang-Streuung senkrecht zum reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} ist Folge der Radialsymmetrie des Verschiebungsfeldes um den Defekt. Im Allgemeinen wird man es nicht mit isotropen Defekten im isotropen Medium zu tun haben. Bei geringerer Symmetrie des Verschiebungsfeldes erhält man anstatt Flächen verschwindender Intensität Linien verschwindender HDS. Ein Ausmessen der HDS gibt Auskunft über die Symmetrie des langreichweitigen Verzerrungsfeldes um einen Defekt [42].

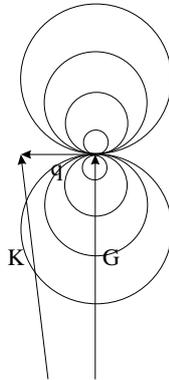


Abbildung 1.10: Schematische Verteilung (Isointensitätslinien) der HDS um einen reziproken Gitterpunkt für einen isotropen Defekt im elastischen isotropen Medium.

Wasserstoff in bcc Metallen erzeugt i. Allg. kein symmetrisches Verschiebungsfeld. Für statistische Defektverteilung ist die HDS gegeben durch [42]:

$$I_{HDS} \propto c \tilde{f}^2 \frac{G^2}{q^2} (\gamma_1 \pi_1 + \gamma_2 \pi_2 + \gamma_3 \pi_3) . \quad (1.59)$$

Die γ 's enthalten die elastischen Konstanten und hängen von \vec{G} und \vec{q} ab. Die π 's sind quadratische Kombinationen des Kraft-Dipol-Tensors:

$$\pi_1 = \frac{1}{3} \left(\sum_i P_{ii} \right)^2 \quad \pi_2 = \frac{1}{6} \sum_{i>j} (P_{ii} - P_{jj})^2 \quad \pi_3 = \frac{2}{3} \sum_{i>j} P_{ij}^2. \quad (1.60)$$

Am NbH-System (Wasserstoff in einem bcc Metall) durchgeführte HDS Messungen [43] ergaben $\pi_2 = 0$, $\pi_3 = 0$, $\pi_1 \neq 0$ und $P_{ij} = \delta_{ij} (3.37 \pm 0.1) \text{ eV}$. Obwohl die im Niob belegten T Plätze tetragonale Symmetrie aufweisen sollten, zeigt das Verschiebungsfeld kubische Symmetrie.

Gibt man die Forderung nach statistischer Defektverteilung auf, erhält man für die HDS:

$$I_{HDS} \propto \langle |\tilde{c}(\vec{q})|^2 \rangle f^2 \left| \vec{K} \cdot \vec{u} \right|^2. \quad (1.61)$$

$\langle |\tilde{c}(\vec{q})|^2 \rangle$ ist das Fourierspektrum der Konzentrationsfluktuationen. Es muß für die jeweils angenommene Defektverteilung (Defektkorrelation) berechnet werden. Auf diesen Fall wird nicht näher eingegangen.

Huang-Streuung von Defekten in dünnen Filmen

HDS wird immer dann erhalten, wenn es resultierende Verschiebungen \vec{u} parallel zum Streuvektor \vec{K} gibt (gleiches gilt für TDS). Aus diesem Grund erhält man für isotrope Defekte im isotropen Medium keine Verzerrungsstreuung, wenn senkrecht zum reziproken Gittervektor \vec{G} gemessen wird. Für sehr dünne (wenige 10 Å) Filme wird das Verschiebungsfeld zumindest in einer Richtung (z -Richtung) durch die Filmdimension eingeschränkt. Im Fall des kubischen Defekts im isotropen (freien) Film verschwindet die HDS für Messungen parallel zur Filmoberfläche (in plane, $G_z = 0$) nicht, wenn entlang q_z ($\vec{q}_z \perp \vec{G}$) gemessen wird [38, 44].

Für Filme, die auf einem Substrat haften führt die Bedingung, daß Verschiebungen am Film-Substrat-Interface verschwinden müssen, zu einer starken Abnahme statischer Verschiebungen in der Filmebene. Dies führt bei absoluter Haftung und hartem Substrat dazu, daß die HDS bei in plane Reflexen ($G_z = 0$) vollkommen verschwindet [38, 45].

1.4.3 Elastische Wechselwirkung

In Abschnitt 1.1.1 wurde darauf hingewiesen, daß das lokal durch ein Wasserstoffatom gedehnte Wirtsgitter für ein weiteres als attraktives Potential wirkt. Diese durch das Metallgitter vermittelte Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung verletzt einerseits theoretische Forderungen an das Gittergas (Neutralität des Raumes), ist u. a. aber dafür verantwortlich, daß Wasserstoff in (einigen) Metallen als ausgezeichnete Realisierung des **realen** Gittergases angesehen werden kann. Die

wesentlichen Eigenschaften von Wasserstoff in Metallen, die dessen Behandlung als einkomponentiges reales Gas rechtfertigen sind:

- Die natürliche Unterteilung des Raumes durch die diskreten Zwischengitterplätze des Wirtsgitters.
- Die hohe Mobilität des Wasserstoffs im Metall bei gleichzeitig niedriger Metallatombeweglichkeit.
- Eine langreichweitige, attraktive Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung (elastische Wechselwirkung).
- Eine kurzreichweitige, repulsive, elektronische Wechselwirkung.

Von ALEFELD [46] wurde vorgeschlagen, daß der gas-flüssig ($\alpha - \alpha'$) Phasenübergang im Wesentlichen durch die attraktive, vom Gitter vermittelte, elastische Wechselwirkung verursacht wird (siehe dazu auch Abschnitt 1.5, Seite 39).

In Abschnitt 1.4.1 wurde das von einem Wasserstoffatom verursachte Verzerrungsfeld ϵ_{ij} als elastischer Dipol bezeichnet. Im Kristall überlagern sich die Verzerrungsfelder aller Defekte zum mittleren Verzerrungsfeld $\bar{\epsilon}_{ij}$. Das auf den Einzeldefekt wirkende Verzerrungsfeld ist die Überlagerung der Verzerrungsfelder aller umgebenden Defekte. Dieses als ϵ_{ij}^{loc} bezeichnete mittlere Feld läßt sich aus dem gesamten mittleren Verzerrungsfeld aller Defekte, abzüglich dem vom betrachteten Defekt verursachten Anteil, bestimmen. In der Gittergasformulierung wurde dem durch Anwendung der Molekularfeldnäherung Rechnung getragen (Seite 8). Die erwähnte Analogie zwischen elektrischem und elastischem Dipol erlaubt eine Formulierung der elastischen Wechselwirkung mit Hilfe linearer Elastizitätstheorie. Die Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms im elastischen Feld aller übrigen Wasserstoffatome lautet (isotroper Defekt):

$$U = -P_{ij}\epsilon_{ij}^{loc} , \quad (1.62)$$

mit

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{loc} &= \bar{\epsilon}_{ij} - \frac{c_H}{\Omega} \sum_{kl} \lambda_{ijkl} P_{kl} \\ &= \frac{c_H}{\Omega} \sum_{kl} S_{ijkl} P_{kl} - \frac{c_H}{\Omega} \sum_{kl} \lambda_{ijkl} P_{kl} \\ &= \frac{c_H}{\Omega} \sum_{kl} (S_{ijkl} - \lambda_{ijkl}) P_{kl} \end{aligned} \quad (1.63)$$

λ kennzeichnet den Beitrag des betrachteten Defekts zum gesamten Verzerrungsfeld. Formal handelt es sich dabei um die Einführung eines „Bild“-Verzerrungsfeldes, das zur Kompensation der Spannungen an den Kristallrändern eingeführt wird und somit „freie“ Oberflächen gewährleistet. Das Eigenverzerrungsfeld $\lambda_{ijkl} P_{kl}$ hängt empfindlich von der Kristallform ab, läßt sich aber nach

dem Konzept der *elastischen Moden* für verschiedene Kristallformen berechnen [8]. Im isotropen Medium mit sphärischen Randbedingungen kann λ nach ESHELBY [47] bestimmt werden. Demnach gilt für die relative Volumenänderung $\Delta V/V$ im endlichen Medium:

$$\frac{\Delta V}{V} = \text{Spur } \bar{\epsilon}_{ij} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^\infty + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^I = \gamma_E \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^\infty. \quad (1.64)$$

Dabei ist ΔV^∞ die Volumenänderung bei Einführen eines Defekts in V des unendlichen Mediums und ΔV^I die Korrektur durch Einführen des Bild-Verzerrungsfeldes. γ_E ist konstant und hängt von der Poissonschen Querkontraktionszahl ν des Wirtsmaterials ab:

$$\gamma_E = 3 \frac{1 - \nu}{1 + \nu}. \quad (1.65)$$

Im isotropen Medium ist $\gamma_E = C_{11} \kappa_T$, mit der Kompressibilität $\kappa_T = 3/(C_{11} + 2C_{12})$. Für die meisten Metalle ist $\gamma_E \approx 1.5$.

Im unendlichen isotropen Medium verschwindet die Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung [48]. Demnach folgt aus Gleichung 1.62: $U = -P \text{Spur } \epsilon_{ij}^{loc} = 0 \Rightarrow \text{Spur } \epsilon_{ij}^{loc} = 0$. $(\Delta V/V)^\infty$ folgt mit Gleichung 1.63:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^\infty = \text{Spur } \epsilon_{ij}^\infty = \frac{c_H}{\Omega} P \text{Spur } \lambda_{ij}. \quad (1.66)$$

Das Verzerrungsfeld im endlichen isotropen Medium kann geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \text{Spur } \epsilon_{ij}^{loc} &= \frac{\Delta V}{V} - \frac{c_H}{\Omega} P \text{Spur } \lambda_{ij} \\ &= \frac{\Delta V}{V} - \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^\infty = \left(1 - \frac{1}{\gamma_E}\right) \frac{\Delta V}{V} \equiv \gamma \frac{\Delta V}{V}. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Mit Gleichung 1.44, Seite 28 erhält man für $\Delta V/V = (c_H/\Omega) \kappa_T P$. Die elastische Wechselwirkung U im isotropen Medium mit freien Oberflächen ist dann:

$$U = -P \text{Spur } \epsilon_{ij}^{loc} = -P \left(1 - \frac{1}{\gamma_E}\right) \frac{\Delta V}{V} = -\frac{c_H}{\Omega} P^2 \left(\kappa_T - \frac{1}{C_{11}}\right) \quad (1.68)$$

Da für gewöhnlich $\gamma_E = C_{11} \kappa_T > 1$ ist, handelt es sich um eine attraktive Wechselwirkung. Für den Fall, daß der Kristall in einem harten Medium eingeschlossen ist, sich also nicht frei ausdehnen kann, wird $\Delta V/V = 0$. Es bleibt

$$\text{Spur } \epsilon_{ij}^{loc} = -\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^\infty = -\frac{1}{\gamma_E} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{frei} \quad (1.69)$$

in Gleichung 1.67 und deshalb $U = (c_H P^2)/(\Omega C_{11})$. Der Vorzeichenwechsel bedeutet, daß im Fall harter Randbedingungen die elastische Wechselwirkung repulsiv wird. Abbildung 1.11 zeigt schematisch den Verlauf der elastischen Wechselwirkung bei Änderung des Verhältnisses der Kompressionsmodule eines fiktiven

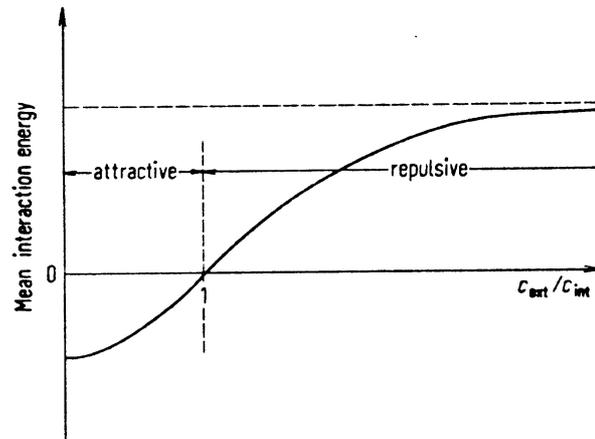


Abbildung 1.11: Schematischer Verlauf der elastischen Wechselwirkung in Abhängigkeit zur Härte der Randbedingungen.

umgebenden Mediums (Rand) um ein Wirtsgitter. Dies entspricht dem Verlauf von freien Oberflächen zu absolut harten Randbedingungen. Die in dieser Arbeit untersuchten epitaktischen Niobfilme auf Saphirsubstrat unterliegen in der Filmebene harten Randbedingungen. Die elastische Energie sollte deshalb, gegenüber der für freie Oberflächen erhaltenen, reduziert sein.

1.5 Phasendiagramme - Wasserstoff in Niob

Die Äquivalenz zwischen dem realen Gittergas und dem Niob-Wasserstoff System ist erstaunlich. Anschaulich wird dies, wenn man das Phasendiagramm von NbH betrachtet. Wie beim realen Gas lassen sich im Wesentlichen drei Phasen beobachten. Die im Nb-H System α , α' und β genannten Phasen entsprechen der gasförmigen, flüssigen und festen Phase des realen Gases. Besonders der dem gas - flüssig entsprechende α - α' Phasenübergang in NbH mit seinem kritischen Punkt wurde ausgiebig untersucht [14, 49] (Überblick über experimentelle Ergebnisse in [18]). Abbildung 1.12 zeigt einen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Nb-H Systems. In der α und α' Phase sind die Wasserstoffatome auf alle T Plätze zufällig verteilt, das Niob Wirtsgitter bleibt dabei kubisch. In der β Phase sind bestimmte T Plätze korreliert, das Niobgitter wird orthorhombisch. α und α' Phase unterscheiden sich nur in der höheren Wasserstoffkonzentration der α' Phase. In Metall-Wasserstoff Systemen expandiert, im Gegensatz zu idealen Gittergasen, das Metallgitter. Die resultierenden Gitterverzerrungen führen zur langreichweitigen, attraktiven, elastischen Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatomen. Diese ist nach ALEFELD [13] ursächlich für den α - α' Phasenübergang. Höhere Wasserstoffkonzentrationen führen zur stärkeren Dehnung des Metallgitters, somit unterliegt das Niobgitter in der α' Phase einer stärkeren Dehnung.

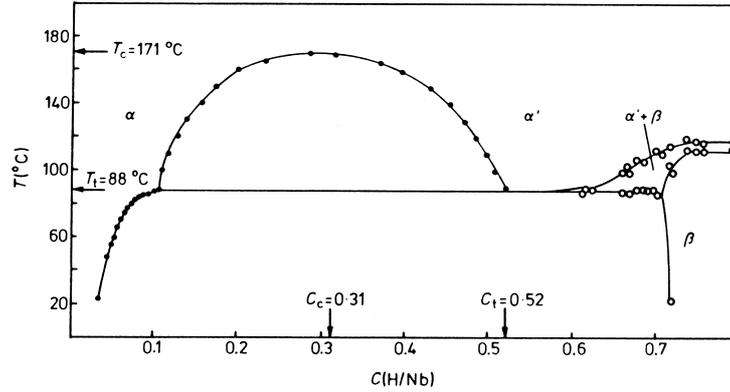


Abbildung 1.12: Ausschnitt aus dem inkohärenten Phasendiagramm von NbH [50]. (● Gitterparametermessungen, ○ DTA [18])

Da H in Nb extrem beweglich ist, kommt es in unmittelbarer Nähe zum kritischen Punkt zur Ausbildung von Wasserstoff-Konzentrationsfluktuationen und dadurch zu Gitterparameterfluktuationen. Dadurch treten zusätzliche Verzerrungen im Gitter auf, diese werden *Kohärenzspannungen* genannt. Deshalb muß prinzipiell zwischen zwei verschiedenen α - α' Phasenübergangstypen unterschieden werden: Variiert der Gitterparameter kontinuierlich zwischen zwei Regionen unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration, treten Kohärenzspannungen auf. Der Phasenübergang ist „kohärent“. Werden die Kohärenzspannungen durch Zerstörung der Kohärenz des Wirtsgitters abgebaut, findet also ein diskontinuierlicher Übergang des Gitterparameters zwischen zwei Regionen unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration statt, heißt der Phasenübergang „inkohärent“. In Abbildung 1.12 ist das inkohärente Phasendiagramm von NbH gezeigt. Das inkohärente Phasendiagramm korrespondiert mit dem realen Gittergas.

Nach [14, 49] läßt sich das Problem (kontinuumstheoretisch) folgendermaßen beschreiben. Die verwendeten Begriffe wurden im Abschnitt 1.4.1 bereits eingeführt. Aus dem Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ folgt mit:

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{2} [\partial_i u_j(\vec{r}) + \partial_j u_i(\vec{r})] , \quad (1.70)$$

der Verzerrungsfeldtensor, wobei ∂_i die partielle Ableitung in Richtung i ist. Die Defekte lassen sich als elastische Dipole P_{ij} darstellen. Die Wasserstoff-Dichteverteilung sei $\rho(\vec{r})$. Der Spannungstensor

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = C_{ijkl} \epsilon_{kl}(\vec{r}) - \rho(\vec{r}) P_{ij} \quad (1.71)$$

muß die Bedingung für elastisches Gleichgewicht:

$$\partial_j \sigma_{ij}(\vec{r}) = 0 \quad \vec{r} \text{ im Volumen } V \quad (1.72)$$

und folgende Randbedingung erfüllen:

$$n_j \sigma_{ij}(\vec{r}) = 0 \quad \vec{r} \text{ auf der Oberfläche } S . \quad (1.73)$$

\vec{n} ist ein Einheitsvektor, der senkrecht auf der Oberfläche S des Volumens V nach außen gerichtet steht. Soll das Verzerrungsfeld $\epsilon_{ij}(\vec{r})$ von einem kontinuierlich differenzierbaren Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ stammen, so muß zudem gelten (Kompatibilitätsbedingung):

$$\partial_i \partial_j \epsilon_{kl} + \partial_k \partial_l \epsilon_{ij} - \partial_l \partial_j \epsilon_{ki} - \partial_k \partial_i \epsilon_{lj} = 0 . \quad (1.74)$$

Ist Gleichung 1.74 erfüllt, ist der Kristall im kohärenten Zustand, sonst im inkohärenten. Abbildung 1.13 verdeutlicht den Unterschied.

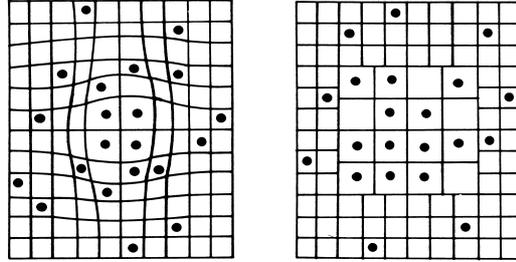


Abbildung 1.13: Kohärentes und inkohärentes Gitter.

Eine triviale Lösung der elastischen Gleichgewichtsbedingung 1.72 und der Randbedingung 1.73 ist $\sigma_{ij}(\vec{r}) = 0$. Für das Verzerrungsfeld folgt dann mit Gleichung 1.71:

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) S_{ijkl} P_{kl} . \quad (1.75)$$

I. Allg. erfüllt dieses Verzerrungsfeld für eine beliebige Defektdichteverteilung $\rho(\vec{r})$ nicht die Kompatibilitätsbedingung 1.74. Der spannungsfreie Fall gehört zum inkohärenten Kristall außer in zwei Fällen:

- wenn $\rho(\vec{r})$ konstant ist (homogene Dichteverteilung),
- wenn $\rho(\vec{r})$ eine lineare Funktion von \vec{r} ist (linearer Dichtegradient).

Dann erfüllt $\partial_i \partial_j \rho(\vec{r}) = 0$ die Bedingung 1.74. Alle Abweichungen von diesen Defektverteilungen verursachen Kohärenzspannungen im kohärenten Kristall. Diese können so groß werden, daß die Spannungen schließlich relaxieren, wobei sich Versetzungen bilden, und der Kristall in den inkohärenten Zustand übergeht.

1.5.1 Inkohärenter Phasenübergang

Aufgrund der sich ausbildenden unterschiedlichen Gitterparameter beim inkohärenten Phasenübergang läßt dieser sich mit Röntgenbeugung gut beobachten. Um einen „reinen“ inkohärenten Phasenübergang zu erhalten müssen alle Spannungen im Kristall durch Versetzungen abgebaut werden. Da es zur Bildung von Versetzungen einer bestimmten minimalen Spannung im Kristall bedarf, ist der ideale inkohärente Zustand nicht realisierbar. Am nächsten kommt man einem inkohärenten Phasenübergang, wenn Metalle in polykristalliner Form verwendet werden. Ob wirklich ein inkohärenter Phasenübergang mit Röntgenbeugung beobachtet wurde, läßt sich anhand verschiedener Kriterien festlegen:

- Die inkohärente Phasentrennlinie gehört zur höchsten kritischen Temperatur T_c . Verbleibende Kohärenzspannungen führen immer zur Absenkung von T_c (Hemmung des Phasenübergangs).
- Für Temperaturen unterhalb T_c dürfen nur zwei unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen beobachtet werden. Mehr als zwei unterschiedliche Konzentrationen deuten auf kohärente Dichtefluktuationen hin.
- Die Braggreflexe sollten weder verbreitert, noch asymmetrisch verändert werden. Dies würde auf Konzentrationsgradienten hinweisen.
- Im thermischen Gleichgewicht ändern sich die Phasen nicht mit der Zeit.
- Die inkohärente Phasentrennlinie sollte nicht von der Probengeometrie abhängen.

Abbildung 1.14 zeigt das Prinzip einer röntgenographischen Messung zur Bestimmung der Phasengrenze. Ausgehend vom unbeladenen Kristall (Fall A in Abbildung 1.14) erhält man dessen Gitterparameter aus der Lage der Braggreflexe. Wird der Kristall oberhalb der kritischen Temperatur T_c mit der kritischen Konzentration c_{kr} beladen, weitet sich das Gitter; entsprechend wird der Gitterparameter größer. Daraus resultiert die Verschiebung der Braggreflexe zu kleineren Streuwinkeln (Fall B). Da es sich oberhalb T_c um eine homogene Phase handelt, ist nur ein Braggreflex sichtbar. Bei Absenkung der Temperatur erreicht man den Koexistenzbereich der α und α' Phase, es kommt zur Phasentrennung. Dieser Prozeß ist gleichbedeutend mit der Bildung von Flüssigkeitströpfchen während der Kondensation eines realen Gases. Die zwei Phasen korrespondieren mit Gitterbereichen höherer und niedrigerer Wasserstoffkonzentration, entsprechend einem größeren und kleineren Gitterparameter. Diese beiden Gitterparameter können getrennt beobachtet werden (zwei Braggreflexe Fall C). Aus ihrer Lage lassen sich die zugehörigen Gitterkonstanten und, bei bekannter Eichung, die lokale Wasserstoffkonzentration bestimmen.

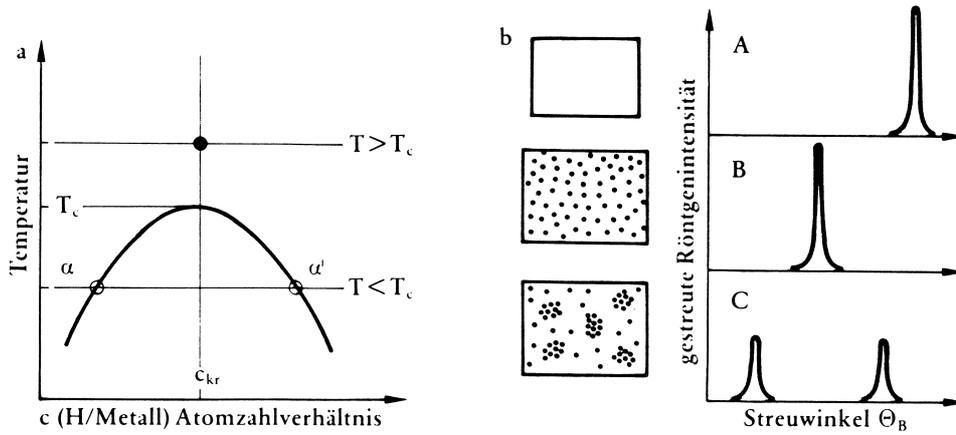


Abbildung 1.14: Bestimmung der Phasengrenze des α - α' Phasenübergangs durch Gitterparametermessungen.

1.5.2 Kohärenter Phasenübergang

Die Berechnung der elastischen Energie im kohärenten Zustand für eine beliebige Defektverteilung $\rho(\vec{r})$ läßt sich durch Lösen des oben genannten Randwertproblems auf ein Eigenwertproblem zurückführen, wobei die Dichtefluktuationen als orthonormales System von Eigenfunktionen (Dichte-Eigenmoden) $\Psi_L(\vec{r})$ mit Eigenwerten E_L der elastischen Energie betrachtet werden:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_L \rho_L \Psi_L(\vec{r}) . \quad (1.76)$$

Die gesamte elastische Energie kann als Summe über alle Eigenmoden dargestellt werden:

$$\mathcal{H}(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_L E_L \rho_L^2 . \quad (1.77)$$

Das Energiespektrum der Eigenmoden ist diskret. Es kann aufgespalten werden in eines, das mit makroskopischen Dichtemoden $\lambda \leq d$ (d ist die Probengröße) korrespondiert, und eines, welches zu mikroskopischen Dichtemoden $\lambda \ll d$ gehört. Jede Mode beschreibt eine bestimmte Wasserstoff-Dichteverteilung in der Probe. Für jede einzelne Mode läßt sich eine Temperatur T_S^L definieren, ab der das System die entsprechende Mode auszubilden beginnt. Diese *Spinodaltemperaturen* lassen sich, wie in Abbildung 1.15 gezeigt, als Kaskade, ausgehend von der kritischen Temperatur des inkohärenten Phasenübergangs, anordnen. Bei Erreichen der jeweiligen Spinodaltemperatur T_S^L wird das System instabil gegenüber der Ausbildung der Mode ρ_L .

Die Moden mit $L = 0$ und $L = 1$ beschreiben die homogene Dichteverteilung, bzw. den linearen Dichtegradienten. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Moden keine Kohärenzspannungen verursachen. Sie korrespondieren

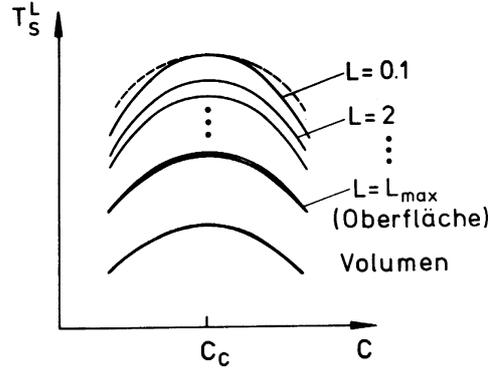


Abbildung 1.15: Schematische Anordnung der Spinodalttemperaturen für makroskopische Moden $L = 0, 1$ bis $L = L_{max}$ und mikroskopische Moden (Volumen). Die gestrichelte Linie beschreibt die Phasengrenze des inkohärenten Phasenübergangs.

mit den niedrigsten elastischen Energien. Die Randbedingungen werden dabei unabhängig von der Probenform erfüllt, diese Moden treten deshalb immer auf. Alle Moden mit $L \geq 2$ beschreiben Dichtefluktuationen, die stark von der Probenform abhängen und Kohärenzspannungen erzeugen, was höhere elastische Energien zur Folge hat. Unterhalb der Mode $L = L_{max}$ kommt es zur Ausbildung der mikroskopischen Volumen(bulk) Moden. Sie sind unabhängig von Randbedingungen und deshalb nicht von der Probenform bestimmt. Im isotropen Kristall sind die mikroskopischen Moden entartet (Abbildung 1.15 nur eine Volumenlinie), im anisotropen Kristall spalten sie in ein Band auf.

In Molekularfeldnäherung können die Spinodalttemperaturen T_S^L als:

$$T_S^L = \frac{M_L}{k_B f_2(c)} \quad (1.78)$$

geschrieben werden. k_B ist die Boltzmann-Konstante, $M_L = E_L - P^2/C_{11}$ der attraktive Teil der elastischen Wechselwirkung, nach Abzug aller kurzreichweitigen, repulsiven, elektronischen und elastischen Anteile. P folgt aus $P_{ij} = P \delta_{ij}$ und $f_2(c)$ ist die zweite Ableitung einer aufgrund ausschließlich kurzreichweitiger Wechselwirkungsanteile definierten freien Energie (Näherung durch ideale Mischungs-Entropie) nach der Konzentration c . Gleichung 1.78 zeigt, wie die einzelnen Moden L bei unterschiedlichen Temperaturen instabil werden. Die Spinodalttemperaturen der Moden $L = 0$ (homogene Dichteverteilung) und $L = 1$ (linearer Dichtegradient) sind gleich und am höchsten. Sie ist identisch mit der kritischen Temperatur T_c des inkohärenten Phasenübergangs.

Wegen der Unabhängigkeit von der Probenform sollten die Dichte-eigenmoden $L = 0, 1$ auch in dünnen (freitragenden) Metallfilmen(folien) existieren. Allerdings bedingt diese Probenform Vorzugsrichtungen für den linearen

Dichtegradienten: parallel und senkrecht zur Filmebene. Die parallele $L = 1$ Richtung ist mit der $L = 0$ Mode entartet. Die senkrechte Mode sollte nach [14] eine um ca. 100 K reduzierte Spinodaltemperatur aufweisen. Dies konnte durch *Gorski-Effekt* Messungen an dünnen Niobfolien bestätigt werden [51]. Der Dichtegradient senkrecht zur Folienebene führt dabei zur Krümmung der Folie zum Hohlzylinder.

In epitaktisch auf Substrat gewachsenen Metallfilmen mit starker Metall-Substrat Haftung (Niob auf Saphir) stellen sich stark veränderte Verhältnisse ein. Zum einen wird die den Phasenübergang treibende attraktive, elastische Wechselwirkung stark geschwächt (siehe Abschnitt 1.4.3), zum anderen verhindert die in-plane Haftung sowohl die Ausbildung einer $L = 0$ als auch der $L = 1$ Mode im oben beschriebenen Sinn. Kohärenzspannungen sollten, aufgrund der durch das Substrat vorgegebenen Zwangsbedingungen, eine wesentliche Rolle spielen und den Phasenübergang stark unterdrücken. Untersuchungen an wasserstoffbeladenen Pd Filmen (polykristallin) auf Quarz-Substrat [52] zeigen eine Absenkung der kritischen Temperatur gegenüber dem von Volumenkristallen bekannten Wert.

1.6 Diffusion in M-H Systemen

Die Beweglichkeit von interstitiellem Wasserstoff in Metallen ist sehr hoch. Sie liegt bei Raumtemperatur um einige Größenordnungen höher, als bei anderen interstitiell gelösten Atomen. Abbildung 1.16 zeigt die Verhältnisse für verschiedene Zwischengitteratome. Bei Raumtemperatur vollführt Wasserstoff in Niob

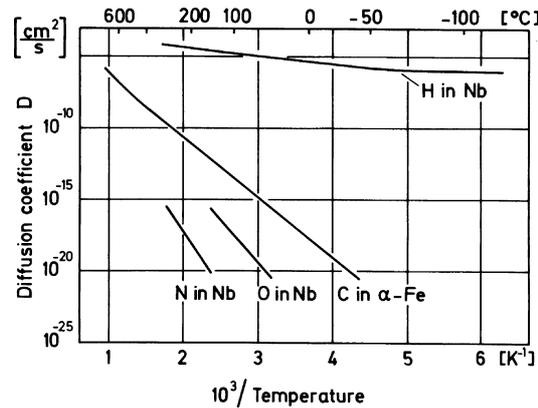


Abbildung 1.16: Diffusionskoeffizienten verschiedener Zwischengitteratome in Niob (und Eisen) im Vergleich [53]. Auch bei niedrigen Temperaturen bleibt die Beweglichkeit der Wasserstoffatom in Niob erhalten.

$10^{11} - 10^{12}$ Sprünge pro Sekunde. Dieser Sprungrate entspricht ein Diffusionskoeffizienten $D \approx 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Er liegt damit in einer Größenordnung, die

typisch für Moleküldiffusion in Flüssigkeiten ist. Das niedrige Atomgewicht des Wasserstoffs, die Temperaturabhängigkeit und die Größenordnung der Diffusion legen nahe, daß die stattfindenden Diffusionsprozesse quantenmechanischer Natur sind.

Bei der Beschreibung der Diffusionskoeffizienten muß man unterscheiden zwischen:

- dem chemischen Diffusionskoeffizienten D^* . Dieser beschreibt den Fluß gelöster Atome aufgrund eines Konzentrationsgradienten,
- und dem *tracer*-Diffusionskoeffizienten D . Er beschreibt zufällige Sprünge (random walk) eines individuellen Atoms in Abwesenheit eines Konzentrationsgradienten.

D^* beschreibt die Kollektivbewegung ununterscheidbarer Atome, die unter Nichtgleichgewichtsbedingungen stattfindet; D beschreibt die individuelle Bewegung eines jeden einzelnen Atoms bei einer gleichgewichtsbedingten Verteilung gelöster Atome. Der chemische Diffusionskoeffizient D^* folgt aus dem *Fickschen Gesetz*:

$$\vec{j} = -D^* \nabla c_H, \quad (1.79)$$

mit dem Teilchenstrom \vec{j} und der Wasserstoffkonzentration c_H . D^* ist eine makroskopische Größe. Er kann unter anderem durch Gorsky-Effekt (*Elastische Diffusionsnachwirkung*) Messungen bestimmt werden [10].

Chemischer Diffusionskoeffizient und Tracer-Diffusionskoeffizient sind über

$$\frac{D^*}{D} = \frac{1}{H_R} \frac{c_H}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial c_H} \quad (1.80)$$

miteinander verknüpft [19]. H_R beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Rücksprungs unter der Voraussetzung, daß benachbarte Atome Sprünge in der vom Konzentrationsgradienten vorgegebenen Richtung ausführen. Sie strebt für kleine Konzentrationen gegen Eins. Der zweite Term wird thermodynamischer Faktor f_{therm} genannt. Er strebt für kleine Konzentrationen ebenfalls gegen Eins, so daß das gesamte Verhältnis bei kleinen Konzentrationen gleich Eins wird. Tracer-Diffusionskoeffizienten sind z. B. über quasielastische Neutronenstreuung [54, 55], Kernspinresonanzmessungen [56] und Mößbauerspektroskopie [57] zugänglich. Eine Zusammenfassung der einzelnen Methoden mit kurzer Beschreibung und Referenzen ist z. B. in FUKAI [19] zu finden.

Der eigentliche Diffusionsprozeß von Wasserstoff in Metalle ist nicht vollständig verstanden. Das sog. *self-trapping*, d. h. die Änderung des energetischen Zustandes eines belegten Zwischengitterplatzes aufgrund des durch das Wasserstoffatom induzierten Verschiebungsfeldes, senkt die Potentialmulde, in der sich das Atom befindet, gegenüber den unbelegten umgebenden Zwischengitterplätzen ab. Thermische Schwingungen, sowohl des Wasserstoffatoms, als

auch der benachbarten Metallatome, ändern die vorhandenen Potentialbarrieren in statistischem Sinne. Fehlstellen oder Verunreinigungen (z. B. Stickstoff im Metall) binden (*trappen*) Wasserstoffatome [58, 59]. Nach FUKAI [19] dominieren quantenmechanische Prozesse in allen Temperaturbereichen. Allgemein herrscht die Vorstellung, daß die Bewegung der Wasserstoffatome im Metall über verschiedene Mechanismen geschieht, wobei jeder einzelne in einem bestimmten Temperaturbereich der dominierende ist. Die möglichen Diffusionsprozesse sind in [19] beschrieben.

Die Diffusion von Wasserstoff verläuft in bcc Metallen schneller als in fcc Metallen. Dies läßt sich mit dem geringeren Abstand interstitieller Plätze in bcc Metallen erklären. Zudem sind die Diffusionspfade im bcc Gitter nicht so stark durch Metallatomen behindert. In mittleren Temperaturbereichen kann der Diffusionskoeffizient als

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.81)$$

geschrieben werden. Empirisch ermittelte D_0 [53] liegen bei

$$\begin{array}{lll} D_0 = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} & E_a = 0.106 \text{ eV} & T > 0 \text{ }^\circ\text{C} \\ D_0 = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} & E_a = 0.068 \text{ eV} & T < -50 \text{ }^\circ\text{C} . \end{array}$$

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben haben eine Dicke $d \approx 1000 \text{ \AA}$. Mit den dargestellten Werten sollte eine Probe in ca. 10^{-5} s von Wasserstoff durchdrungen, respektive beladen und im Gleichgewicht sein.

Kapitel 2

Epitaktische Niobschichten

In vorliegender Arbeit wurden Messungen ausschließlich an epitaktisch auf synthetischem Saphir gewachsenen Niobfilmen durchgeführt. Diese wurden im Rahmen einer vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördernten Zusammenarbeit (Projekt PE27) in der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Katharina Theis-Bröhl am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV Prof. Dr. H. Zabel hergestellt.

In den folgenden Abschnitten wird das Probensystem genauer spezifiziert und die epitaktischen Relationen aufgezeigt (Abschnitt 2.1). Substrat-Layer Fehlanpassungen führen je nach verwendeten Materialien zur Ausbildung von Relaxationsversetzungen, durch Wasserstoffbeladung wird im Niob-Saphir System die Fehlanpassung erhöht. Bei Überschreiten kritischer Grenzen werden die entstandenen Spannungen durch Versetzungen abgebaut. Darauf wird in den Abschnitten 2.2 und 2.3 eingegangen.

2.1 Herstellung, Epitaxie, Niob auf Saphir

Die Schichten wurden durch *Molekularstrahlepitaxie* (MBE) hergestellt. Dabei wird in einer Ultrahochvakuumkammer das zu wachsende Material verdampft und lagert sich auf dem polierten und gereinigten Substrat ab. Ist das Substrat kristallin und sind die Gitterparameter von Substrat und Schichtmaterial ähnlich, wächst die Schicht kristallin auf. Orientierung und Gitterparameter der gewachsenen Schicht wird bis zu einer bestimmten Schichtdicke (kritische Schichtdicke) vom Substrat bestimmt. Auf den Herstellungsprozeß wird nicht näher eingegangen. Grundlagen und weiterführende Informationen zur MBE sind z. B. in [60] zu finden.

Das epitaktische Wachsen von Niob auf Saphir ist ein etabliertes Verfahren [61, 62, 63, 64, 65], die Gruppe ZABEL verfügt über große Erfahrung in der Handhabung dieses Systems. Es zeichnet sich durch geringe Substrat-Layer Fehlanpassung, gute Haftung und thermische Stabilität aus. Niob wird oft als

Buffer-Material auf Saphir gewachsen, um nachfolgenden Schichten guten Halt zu verleihen.

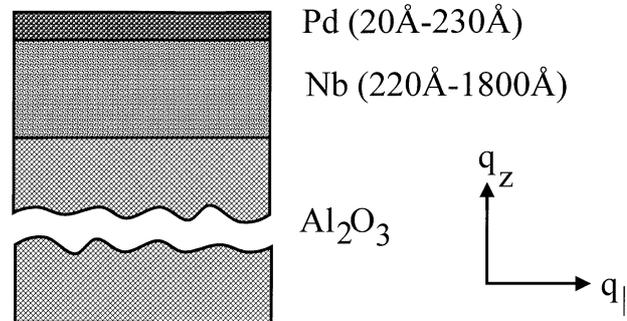


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Proben.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Proben. Als Trägermaterial (Substrat) diente synthetisch hergestellter Saphir mit $[11\bar{2}0]$ -orientierter Oberfläche (sog. a-plane). Die Substrate sind industriell hergestellt, beim Kauf wurde auf höchste Oberflächengüte und kleinen *mis*cut (Verkipfung der Netzebenen parallel zur Oberfläche $\pm 0.2^\circ$) Wert gelegt. Ein zu großer *mis*cut führt zur Ausbildung von Stufen im Schichtmaterial [66]. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Niob und Saphir sind ähnlich, beim Abkühlen von Wachstumstemperatur auf Raumtemperatur ($\Delta K \approx 900$ K) sind die auftretenden Spannungen deshalb relativ gering.

Die Niobschicht wächst in hoher kristalliner Güte mit (110) Oberfläche auf. Die untersuchten Proben hatten Niobschichtdicken von (220 – 1800) Å. Als abschließende Deckschicht wurde Palladium mit Dicken von (20 – 230) Å gewachsen. Zum einen wird dadurch die Oxydation der Niobschicht nach Entfernen aus der UHV-Wachstumschamber verhindert, zum anderen dient die Palladiumdeckschicht als Katalysator für die spätere Beladung der Schichten mit Wasserstoff. Palladium ist auch bei niedrigen Temperaturen wasserstoffdurchlässig (\Rightarrow Verwendung als Membran zur Wasserstoffreinigung). Ohne Palladiumdeckschicht müssen relativ hohe Temperaturen ($> 500^\circ\text{C}$) zur Beladung des Niob aufgewendet werden, da die immer vorhandene Oberflächenoxidschicht, die als Barriere für den exothermen Wasserstoff-Beladeprozess wirkt, überwunden werden muß. In der Regel wurde bei 300°C oder darunter beladen, die Löslichkeit von H in Pd ist bei diesen Temperaturen gering (Lösung von H in Pd ist ein endothermer Prozess). Das Palladium wächst (bei größeren Schichtdicken) kristallin mit (111) Oberfläche auf.

Um einen Satz identischer Proben zu erhalten, wurde ein größeres Saphirsubstrat ($20 \cdot 30 \text{ mm}^2$) bewachsen und nach Fertigstellung in kleinere Stücke ($10 \cdot 10 \text{ mm}^2$ für Röntgenmessungen und $20 \cdot 20 \text{ mm}^2$ für Neutronenmessungen) zerteilt. Es wird später gezeigt, daß während eines Beladezykluses irreversible

Veränderungen in den Proben stattfinden. Um zuverlässige Aussagen machen zu können, müssen die angestrebten Meßmethoden deshalb entweder alle während eines Zyklus durchgeführt werden, oder, falls dies nicht möglich ist, zumindest an identisch hergestellten Proben.

Zwischen Niob und Saphir besteht eine wohldefinierte dreidimensionale epitaktische Relation [62, 63, 64]. Bestimmte kristallographische Richtungen im Saphir korrespondieren mit kristallographischen Richtungen im Niob wie folgt:

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

Abbildung 2.2 veranschaulicht diese Relationen.

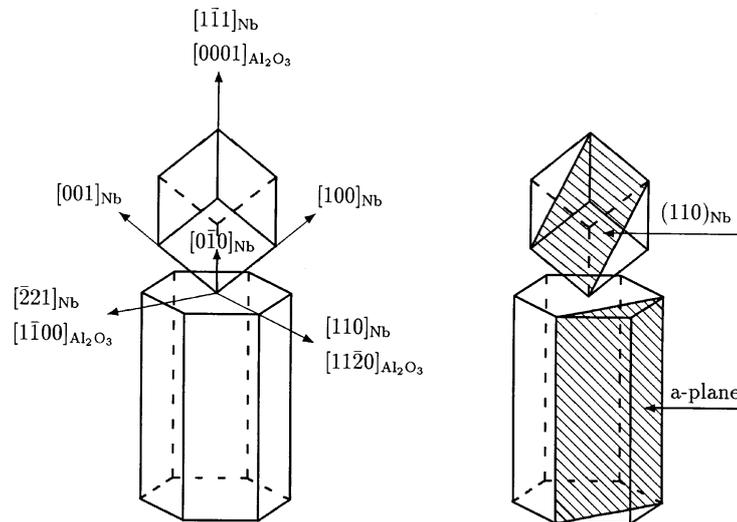


Abbildung 2.2: Epitaktische Relationen für Niob auf $[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Niob wächst in $[110]$ -Richtung auf.

Eine Projektion der dargestellten Wachstumsmode auf die $(11\bar{2}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ Ebene ist in Abbildung 2.3 dargestellt [67]. Das bcc Niobgitter läßt sich unter geringer Fehlanpassung einer (1×4) -Saphirsuperzelle zuordnen. Die relative Fehlanpassung beträgt in $[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ Richtung 2.04 % und in $[0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ Richtung 1.14 %. In den angegebenen Richtungen steht das Niobgitter unter Zugspannung. Die kritische Schichtdicke für Niob auf Saphir liegt unterhalb 100 \AA , die vorliegenden Proben (Dicke $> 200 \text{ \AA}$) sollten demnach teilrelaxiert vorliegen. Vollständige Relaxation findet in der Regel nicht statt, so daß noch Restverspannungen vorhanden sein können.

Alle Proben wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung und Röntgenkleinwinkelreflektivität charakterisiert. Dabei wurden Gitterparameter sowohl in der

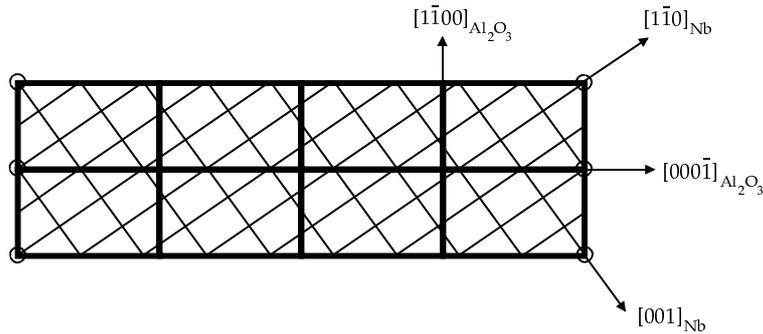


Abbildung 2.3: Darstellung zweier Saphirsuperzellen (dicke Linien) in Korrespondenz zum Niobgitter (dünne Linien). Die Eckpunkte der Saphirsuperzelle fallen unter geringer Fehlanpassung (siehe Text) mit Gitterpunkten des Niobgitters zusammen.

Schichtebene (in plane), als auch senkrecht zur Schichtebene (out of plane) gemessen. Sie stimmen innerhalb der gegebenen Auflösung mit den Literaturwerten für Niob ($a = 3.3 \text{ \AA}$) überein. Die aus Großwinkelbeugung (siehe „Braggbeugung an dünnen Schichten“, Seite 20) und Kleinwinkelreflektivität (siehe Kapitel 3) ermittelten Schichtdicken stimmen nahezu überein. Daraus folgt, daß die Schichten über fast die gesamte Dicke kristallin sind.

Die angularen Halbwertsbreiten $\Delta\omega$ der gemessenen Braggreflexe sind ein Maß für die Kohärenz des Gitters. Sie liegen beim Niob in Wachstumsrichtung bei ca. 0.05° , in der Filmebene bei ca. 0.3° . Bei einer sehr dünnen Schicht ($d \approx 200 \text{ \AA}$) wurde eine außerordentlich große Halbwertsbreite in der Schichtebene von 1.6° gemessen. Die angularen Halbwertsbreiten (out of plane) der Palladiumdeckschicht variieren von 0.1° bis 0.7° .

Die Grenzflächenrauigkeiten σ der Saphir-Niob und Niob-Palladium Übergänge betragen ca. 3 \AA (aus Reflektivitätsmessungen). Die Oberflächenrauigkeit variiert von $8 \text{ \AA} - 20 \text{ \AA}$. Die wesentlichen Parameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Parameter der Probencharakterisierung					
σ_{Pd}	σ_{Nb}	$\sigma_{Al_2O_3}$	$\Delta\omega_{Pd}^{out}$	$\Delta\omega_{Nb}^{out}$	$\Delta\omega_{Nb}^{in}$
$8 \text{ \AA} - 20 \text{ \AA}$	$2 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$	$2 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$	$0.1^\circ - 0.7^\circ$	$0.02^\circ - 0.07^\circ$	$0.2^\circ - 1.6^\circ$

Tabelle 2.1: Typische Werte der Grenzflächen- und Oberflächenrauigkeiten σ und der angularen Halbwertsbreiten in plane $\Delta\omega^{in}$ und out of plane $\Delta\omega^{out}$ der betrachteten Proben.

Probenkrümmungen wurden mit Hilfe eines Michelson-Interferometers bestimmt. Sie liegen im Bereich mehrerer Meter. Gleiche Messungen an blanken Sa-

phirsubstraten zeigten, daß die Probenkrümmung durch die Ausgangskrümmung des Substrates bestimmt wird.

2.2 Kristalldefekte

Die ideale Struktur eines Kristalls ist bei realen Systemen durch die Existenz von Defekten im Kristall gestört. Die Einführung von Defekten trägt zur Minimierung der Gesamtenergie eines Festkörpers bei. Der Gleichgewichtszustand eines Festkörpers ist bei gegebenem Druck p und Temperatur T durch das Minimum der freien Enthalpie $G = U - TS - pV$ gegeben. Unter Annahme eines konstanten Volumens kann auch die freie Energie $F = U - TS$ betrachtet werden. Das ideale Gitter (der ideale Kristall) minimiert die innere Energie U . Defekte erhöhen U , aber auch die Entropie S . Eine Verringerung der freien Enthalpie kann sowohl durch Verkleinerung von U , als auch durch Vergrößerung von S erreicht werden. Im Gleichgewichtszustand wird sich deshalb eine bestimmte, von T abhängige, Defektkonzentration im Kristall einstellen.

Nulldimensionale Defekte

Diese auch als Punktdefekt bezeichneten Gitterstörungen erstrecken sich in den drei Raumrichtungen über wenige Gitterkonstanten. Punktdefekte sind immer mit lokalen Gitterverzerrungen verbunden. Man unterscheidet die *Eigenfehlordnung*, *Fremdfehlordnung* und *Farbzentren*. Die Eigenfehlordnung ist in reinen freien Kristallen die einzige Möglichkeit zur Entropieerhöhung (deshalb auch thermische Fehlordnung genannt). Typische Eigenfehlordnungen sind Leerstellen, Zwischengitterteilchen (zumeist als *Frenkelpaare*) oder Substitutionsfehlstellen in Legierungen. Fremdfehlordnung tritt beim Einbau von Fremdatome oder -ionen auf. Sind die Fremdatome viel kleiner als die Atome des Wirtsgitters, nehmen sie meist Zwischengitterplätze ein. Mit zunehmender Größe der Fremdatome werden Zwischengitterplätze energetisch ungünstig und reguläre Gitterplätze von Fremdatomen eingenommen (Substitutionsfehlstellen). Prominentes Beispiel eines durch Fremdatome auf Zwischengitterplätzen verursachten Punktdefekts ist Wasserstoff in Metallen. In Ionenkristallen können z. B. Anionenleerstellen durch ionisierende Strahlung angeregte Elektronen einfangen. Dadurch wird ein Farbzentrum gebildet. Die Ionisationsenergien des so gebundenen Elektrons liegen oft im Bereich des sichtbaren Lichts, der Kristall verfärbt sich.

Eindimensionale Defekte

Eindimensionale Defekte werden als Versetzungen bezeichnet. Sie erstrecken sich in einer Richtung über viele Gitterabstände, während die Störung in den beiden senkrechten Richtungen nach wenigen Gitterkonstanten abgeklungen ist. Eine Versetzung stellt eine so gravierende Störung des Gitters dar, daß die Zunahme

an innerer Energie U nicht durch eine entsprechend große Entropieerhöhung ausgeglichen werden kann; das System befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Durch den Herstellungsprozeß oder die spätere Bearbeitung entstehen trotzdem Versetzungen. Im Gegensatz zu Punktdefekten stellen sie keine „thermodynamische Notwendigkeit“ dar und können deshalb minimiert werden (Siliziumeinkristalle werden z. B. mit sehr geringer Versetzungsdichte hergestellt).

Man unterscheidet Stufen- und Schraubenversetzungen. Der allgemeine Fall ist eine Kombination aus beiden Versetzungstypen. Der Typ und die Stärke einer Versetzung kann durch Angabe des zur Versetzung gehörigen Burgersvektor charakterisiert werden [28]. Dieser ergibt sich durch einen geschlossenen Umlauf (Burgers-Umlauf) um den durch die Versetzung gestörten Kristallbereich, wobei die Versetzungslinie eingeschlossen wird. Der Burgersvektor ist der Differenzvektor, der benötigt wird, um einen äquivalenten Umlauf im vollkommen ungestörten Gitter mit gleicher Anzahl an Schritten wie im gestörten Gitter zu vollenden. Dabei wird die Änderung der Gitterabstände in der Umgebung der Versetzung nicht berücksichtigt, sondern nur die Zahl der Schritte im Umlauf gezählt. Der Betrag des Burgersvektors wird in Gitterkonstanten des ungestörten Gitters ausgedrückt. Für Versetzungen im Kristall gilt:

- Der Burgersvektor ist längs einer unverzweigten Versetzungslinie konstant.
- Eine Versetzungslinie kann nicht im Inneren des Kristalls enden. Sie ist entweder geschlossen, oder endet an einer Oberfläche, wobei es sich im zweiten Fall auch um innere Oberflächen (Korngrenzen usw.) oder ausgeprägte Punktdefekte handeln kann.

Weiterführende Literatur dazu findet sich in [27, 28, 68].

Zweidimensionale Defekte

Diese Defekte erstrecken sich flächenhaft im Kristall. Sie lassen sich teilweise aus einer Folge geeignet angeordneter Versetzungen aufbauen. Man unterscheidet Zwillinge, Korngrenzen und Stapelfehler. Bei einem Zwillingkristall sind zwei Teilbereiche spiegelbildlich zueinander angeordnet. Kristallite in polykristallinen Gefügen sind durch Klein- bzw. Großwinkelkorngrenzen gegeneinander abgegrenzt. Kleinwinkelkorngrenzen lassen sich als im reglemäßigen Abstand übereinander angeordnete Stufenversetzungen darstellen. Stapelfehler sind stabile Versetzungen mit einem Burgersvektor, der kleiner als eine primitive Translation des betreffenden Kristallgitter ist. Eine solche *unvollständige Versetzung* [28] überführt z. B. im fcc Gitter die Stapelfolge ABCABCABCA... der dichtest gepackten Netzebenen in eine Stapelfolge ABCABCBCA... (Stapelfehler in der siebten Schicht).

Gleiten

Vergleicht man theoretische Schubfestigkeiten von Einkristallen mit den aus Verformungsexperimenten real erhaltenen, stellt man fest, daß die Schubfestigkeit realer Kristalle weit unterhalb der theoretischen Grenzwerte liegt [27]. Die Defekte in realen Kristallen sind Ausgangspunkt mechanischer Schwächen. Die Beweglichkeit von Versetzungen ist für ein Abgleiten eines Teils des Kristalls bei niedrigen äußeren Spannungen verantwortlich. Abbildung 2.4 zeigt den Elementarmechanismus des Abgleitens. Durch die Einwirkung einer äußeren Schubspan-

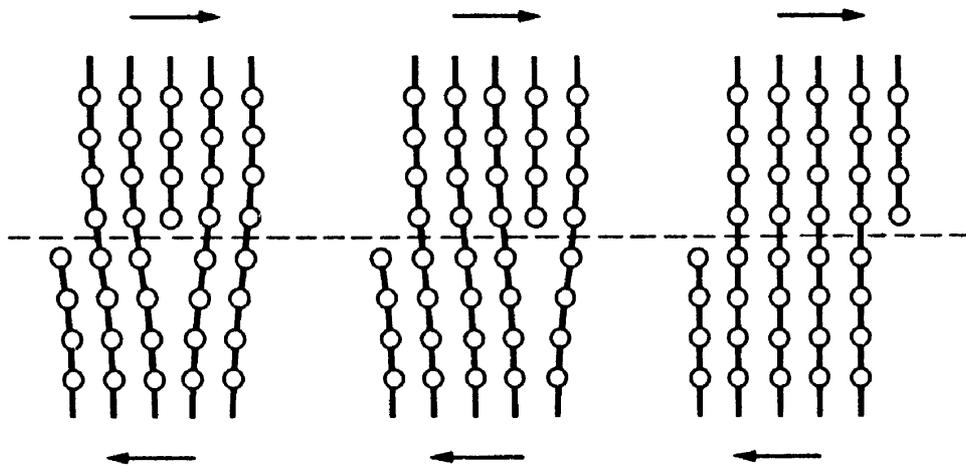


Abbildung 2.4: Bewegung einer Stufenversetzung infolge einer Schubspannung. Zur Bewegung der Versetzung sind relativ geringe Schubspannungen nötig.

nung wird die eingeschobene Halbebene zur einer vollständigen Ebene. Die benachbarte Ebene wird zu einer eingeschobenen Halbebene, die Versetzung hat sich um eine Gitterkonstante bewegt, wobei nur relativ wenige Gitteratome geringe Verschiebungen erlitten haben. Der größte Teil der Atome in der Gleitebene wurde von diesem Prozeß nicht beeinflußt. Deshalb ist die erforderliche Schubspannung für diese Bewegung wesentlich geringer als für den Fall des Abgleitens einer kompletten Halbebene. Theoretischen Berechnungen der kritischen Schubspannungen eines Kristalls liegt der Fall des Abgleitens einer kompletten Halbebene zugrunde (siehe KITTEL [27]). Die kritische Schubspannung hängt aufgrund der Beweglichkeit von Versetzungen in realen Kristallen nicht von materialspezifischen Parametern, wie den elastischen Konstanten, ab, sondern von individuellen (probenspezifischen) wie der Versetzungsdichte, Anzahl der Verunreinigungen, usw. So kommt es zur erheblichen Verfestigung des Materials, wenn sich Versetzungen nicht ungestört durch den Kristall bewegen können. Dies kann durch Anwesenheit von Fremdstörstellen oder durch das Ausbilden eines Geflechts von Versetzungen der Fall sein.

Die Löslichkeit von Fremdatomen ist in der Nähe von Versetzungen größer. Auf Wasserstoff wirken die expandierten Bereiche einer Versetzung attraktiv (ähnlich den von anderen Wasserstoffatomen vorgedehnten Gitterbereichen). In kalt gewalztem Palladium wurde eine Erhöhung der Löslichkeit um 23 % gegenüber ausgeheiltem Material festgestellt [69]. Durch den *trapping*-Effekt an Versetzungen (und Fremdatomen) wird die Diffusion von Wasserstoff in Metallen erniedrigt.

Solange die Beweglichkeit der Fremdatome hoch ist, wird die Beweglichkeit der Versetzung nicht wesentlich eingeschränkt. Bei geringer Beweglichkeit der um eine Versetzung entstehenden Fremdatomwolke wird das Material verfestigt.

Im folgenden Abschnitt wird die Spannungsreduktion durch Bildung von Versetzungen in gewachsenen Schichten mit Substrat-Layer Fehlanpassung diskutiert.

2.3 Mechanische Spannungen in dünnen Filmen

Mechanische Spannungen können das Verhalten eines Schichtsystems wesentlich beeinflussen. Einerseits hängt die Stabilität des Systems von der Größe der Spannungen und möglichen Relaxationsmechanismen ab, andererseits werden durch vorhandene Spannungen Materialeigenschaften verändert. Hochgeschwindigkeitstransistoren auf SiGe Basis funktionieren nur, wenn die Spannungen im Schichtsystem aufrechterhalten werden. Metallfilme zeigen dann eine ungewöhnlich hohe Festigkeit, wenn Spannungen durch Defektbildung abgebaut wurden. Bei der theoretischen Behandlung der Spannungsrelaxation in dünnen Schichten steht man vor einem ähnlichen Problem, wie bei Berechnungen kritischer Schubspannungen in Kristallen. Probenspezifische, evtl. wachstumsbedingte Einflüsse sind erheblich mit der Folge, daß experimentell ermittelte Werte oft um Größenordnungen von theoretischen Vorhersagen abweichen.

Im Wesentlichen unterscheidet man zwischen thermischen Spannungen, die aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat herrühren, und intrinsischen Spannungen, als Sammelbegriff aller nicht thermisch verursachten Spannungen. In epitaktisch gewachsenen, einkristallinen Filmen ist der Hauptanteil intrinsischer Spannungen auf Unterschiede in den Gitterparametern von Substrat und gewachsener Schicht zurückzuführen (Substrat-Schicht(Layer) Fehlanpassung). Es wird beobachtet, daß fehlangepaßte Filme bis zu einer bestimmten Schichtdicke (kritische Schichtdicke) verspannt aufwachsen, oberhalb der kritischen Schichtdicke relaxieren die Spannungen durch Bildung von Versetzungen. Dies geschieht zumeist unter Ausbildung eines *Versetzungsnetzwerks*, wobei die Maschenweite des Netzwerks idealerweise durch die epitaktischen Relationen zwischen Substrat und Schicht gegeben ist (siehe z. B. [68]).

Unter stark vereinfachenden Annahmen kann die kritische Schichtdicke t_c als

die Filmdicke angesehen werden, bei der die elastische Energie einer homogen verspannten (fehlangepaßten) Schicht größer/gleich der elastischen Energie, die durch ein Versetzungsnetzwerk mit Versetzungen im mittleren Abstand d verursacht wird, ist [70].

Für eine Fehlanpassung

$$\epsilon = \frac{a_S - a_F}{a_F}, \quad (2.1)$$

wobei a_S und a_F die Gitterparameter von Substrat- und Filmmaterial sind, kann die elastische Energie E_ϵ pro Flächeneinheit A des Films der Dicke t geschrieben werden als (homogene Fehlanpassung):

$$\gamma_\epsilon = \frac{E_\epsilon}{A} = 2 \frac{1 + \nu}{1 - \nu} G \epsilon^2 t. \quad (2.2)$$

ν ist die Poissonsche Querkontraktionszahl und G der Schubmodul des Schichtmaterials. Versetzungen mit einem mittleren gegenseitigen Abstand d und Burgersvektor b vermindern im Mittel die elastischen Verzerrungen um $\delta = b/d$. Die elastische Energie pro Flächeneinheit der Verzerrungsfelder eines quadratischen Netzes von Stufenversetzungen ist näherungsweise gegeben durch [68]:

$$\gamma_{GF} \approx \frac{Gb}{2\pi} \delta \ln \frac{1}{\delta}. \quad (2.3)$$

Oberhalb der kritischen Schichtdicke t_c soll die gesamte elastische Energie γ_ϵ in Versetzungen der Energie γ_{GF} „umgesetzt“ werden. Daraus folgt mit $\delta = \epsilon$ und $\nu \approx 1/3$ eine Abschätzung der kritischen Schichtdicke:

$$t_c \approx \frac{b}{8\pi} \frac{1}{\epsilon} \ln \frac{1}{\epsilon}. \quad (2.4)$$

Experimentell bestimmte kritische Schichtdicken liegen teilweise erheblich oberhalb der aus Abschätzung 2.4 gewonnenen Werte. Ein wesentlicher Grund dafür liegt in der vollkommenen Außerachtlassung möglicher Prozesse der Defektentstehung (Defektnukleation) und eventuell vorhandener Widerstände gegen die Defektnukleation.

Ein effektiver Mechanismus, intrinsische Spannungen in epitaktischen Niobfilmen auf Saphirsubstrat aufzubauen, ist deren Beladung mit Wasserstoff. Die Volumenzunahmen durch interstitiellen Wasserstoff sind erheblich und die starke Substrathaftung von Niob erzeugt hohe elastische Spannungen in der Filmebene. Dabei ist durchaus denkbar, daß Defektnukleationsprozesse durch Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätzen nicht gehemmt, sondern gefördert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein empirisches Modell der Defektnukleation in Niobschichten bei Wasserstoffbeladung vorgeschlagen, das sich allein auf das in zahlreichen Experimenten gefundene charakteristische Verhalten dieses Systems bei Wasserstoff-Beladung stützt. Dabei wirkt der Wasserstoff a) durch seinen

Platzbedarf und den daraus entstehenden Spannungen in der Filmebene und b) durch die von Wasserstoffatomen belegten Zwischengitterplätze (wobei eine Modifikation der T Plätze angenommen wird) als Moderator für stark anisotrope punktdefektartige Strukturstörungen, die sich schließlich zu Versetzungen ausbilden.

Die Mechanismen zur Verringerung von Spannungen sind von der Temperatur und den auftretenden Spannungen in Relation zu materialspezifischen kritischen Werten abhängig. Bei tiefen Temperaturen $T \leq 0.4 T_M$ (T_M Schmelztemperatur) und kleinen Spannungen $\sigma < \sigma_F$ (σ_F Fließspannung) wird der Film elastisch verzerrt (Hooksches Gesetz). Wird σ_F überschritten, setzt plastische (nicht reversible) Verformung ein. Dabei dominiert zunächst das *Versetzungsgleiten*.

Versetzungsgleiten wurde bereits vorgestellt und ist in Abbildung 2.4 veranschaulicht. Versetzungsgleiten findet oberhalb der kritischen Schubspannung σ_c statt. Für einen einkristallinen Film ohne Verunreinigungen der Dicke t , der sich zwischen Substrat und einer Deckschicht (z. B. Oxyd) befindet, läßt sich die Schubspannung, ab welcher eine Versetzung mit Burgersvektor b zu gleiten beginnt, abschätzen:

$$\sigma \geq \frac{2Gb}{t} = \sigma_c . \quad (2.5)$$

Neben bereits genannten Ursachen, die die Beweglichkeit von Versetzungen einschränken (siehe Seite 54) und höhere Schubfestigkeiten bewirken, sind Stufen auf dem Substrat ein speziell in Schichtsystemen zusätzlich wirkender Verfestigungsmechanismus. Die Versetzungsdichte in epitaktischen Metalleinkristallfilmen kann bis zu 10^{16} m^{-2} betragen [71].

Bei höheren Temperaturen $T \geq 0.4 T_M$ kann plastische Verformung auch bei Spannungen $\sigma < \sigma_F$, also unterhalb der Fließspannung, einsetzen. Bei Spannungen nur wenig unterhalb der Fließspannung ist der dominierende Prozeß das *Versetzungsklettern*.

Beim Versetzungsklettern bewegen sich Versetzungen senkrecht zu ihrer Gleitrichtung. Dabei findet Materialtransport statt. In der Regel findet dieser Materialtransport durch *Leerstellendiffusion* statt. Dieser Prozeß wird erst bei höheren Temperaturen wesentlich (Ausnahme: bestrahlungsinduzierte Leerstellen).

Bei hohen Temperaturen und sehr kleinen Spannungen $\sigma \ll \sigma_F$ ist Materialtransport durch Versetzungsklettern ineffektiv. Hier dominiert *Diffusionskriechen* als Spannungsrelaxationsmechanismus.

Diffusionskriechen sorgt für einen relativ langsamen Spannungsabbau. Zug- bzw. Druckspannungen erniedrigen bzw. erhöhen die Bildungsenergie von Leerstellen gegenüber dem spannungsfreien Zustand. Dadurch entstehen Leerstellenkonzentrationsunterschiede, die zu Materialtransport und plastischer Verformung führen. Die Geschwindigkeit des Kriechens wird vom Selbstdiffusionskoeffizienten des Materials bestimmt.

Übersteigen die Spannungen in der Schicht die Zugfestigkeit σ_B des Materials, kommt es zum Bruch oder zur Ablösung der Schicht. σ_B ist keine materialspe-

zifische Größe, sie hängt von zufällig im Material vorhandenen Rissen ab, von denen der Bruch ausgehen kann. Das Ablösen von Schichten kann als Bruch in oder nahe der Grenzfläche (Schicht - Substrat) aufgefaßt werden. Schichten können sowohl durch Kompressions- als auch durch Zugspannungen in der Filmebene abgelöst werden. Kompressionsspannungen führen bei evtl. vorhandenen Haftfehlern zur Aufwölbung des Films.

Weitere beobachtete spannungsinduzierte bzw. spannungsreduzierende Effekte in Filmen sind Modulationen der Oberflächenbeschaffenheit (Oberflächenwellen, verschieden geformte Erhebungen, *Quantendots*) und eine Aufrauhung der Oberfläche (Übersichtsartikel [72, 73]).

Kapitel 3

Röntgenstreuung

Dieses Kapitel widmet sich kurz der für die vorliegende Arbeit relevanten Meßmethoden. Es wurden durchwegs etablierte Röntgen- und Neutronenstremethoden verwendet, allerdings mit großem experimentellem Aufwand, um verschiedene Streumethoden an einer Probe während eines Beladezykluses anwenden zu können. Die dazu konstruierten und gebauten Probenumgebungen, die Probenhalterung sowie Probenheizung usw. werden im Kapitel 4 vorgestellt.

Der schematische Aufbau der verwendeten Proben ist in Abbildung 2.1, Seite 49 gezeigt. Es wurden Messungen durchgeführt, um a) die Struktur der Proben vor und während der Wasserstoffbeladung zu bestimmen:

- Die Röntgenbraggbeugung an Reflexen senkrecht zur Probenoberfläche (out of plane). Diese Methode wurde in Abschnitt 1.3 bereits vorgestellt. Die verwendeten epitaktischen Niobschichten waren dünn genug, um daran Laueoszillationen beobachten zu können. Es wird später gezeigt (Kapitel 6), daß die Laueoszillationen empfindlich auf bestimmte Störungen der Morphologie der Schicht in Wachstumsrichtung reagieren. Dieses empfindliche „Instrument“ wurde verwendet, um Rückschlüsse auf die Änderung der kristallinen Beschaffenheit der Probe bei Wasserstoffbeladung zu ziehen. Über Verschiebungen des Hauptmaximums wurden die Gitterparameteränderungen des mittleren Gitters bei Beladung in Wachstumsrichtung bestimmt.
- Die Röntgenbeugung unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln (*GID*). Mit dieser Methode ist es möglich, an Gitterebenen senkrecht zur Oberfläche Braggbeugung durchzuführen. In diesem Sinne wurde *GID* auch angewendet: Zur Messung von Gitterparameteränderungen senkrecht zur Oberfläche (in plane). Des Weiteren wurde das Vorhandensein diffuser Streuung um in plane Braggreflexe (Huang-Streuung, siehe Abschnitt 1.4.2, Seite 34) untersucht. Nach dem in Kapitel 6 und 7 vorgestellten Modell zur Erklärung struktureller Änderung in den Niobschichten während der Wasserstoffbeladung sollte keine wesentlich erhöhte diffuse Streuung meßbar

sein. Um dies zu überprüfen, wurde der reziproke Raum um entsprechende in plane Braggreflexe vermessen (*mapping*).

Diese Methoden zur Strukturuntersuchung (kristalliner Systeme) wurden begleitet von b) Röntgen- und Neutronenkleinwinkelreflektivität (im folgenden kurz Reflektivität genannt). Damit läßt sich unabhängig vom kristallinen Zustand eines Schichtsystems auf die Schichtdicken und auf deren Oberflächen- bzw. Grenzflächenbeschaffenheit schließen.

Auf Neutronenreflektivität wird nicht eingegangen. Alle Experimente sowie die nötigen Vorbereitungen wurden in Zusammenarbeit mit T. EDELMANN [74] durchgeführt. Durch Kombination sorgfältig ermittelter Strukturdaten aus Röntgenmessungen mit Neutronenreflektivität (gleiche Beladekammer an identischen (gleichzeitig gewachsenen) Proben), konnte er die Löslichkeitsisothermen in Abhängigkeit zur Niobschichtdicke neu bestimmen. Zur Methode der Neutronenreflektivität wird deshalb auf seine Dissertation [74] verwiesen.

Im folgenden wird in aller Kürze auf die zum Verständnis notwendigen Besonderheiten der Röntgenkleinwinkelreflektivität und der Beugung unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln (GID) eingegangen.

3.1 Röntgenkleinwinkelreflektivität

Für Röntgenstrahlung ist der Brechungsindex in kondensierter Materie kleiner als im Vakuum (kleiner eins). Ursache dafür ist, daß die für Röntgenstrahlung typischen Schwingungsfrequenzen des elektromagnetischen Feldes größer sind als die Resonanzfrequenzen der Rumpfelektronen der Atome, die im Festkörper die elementaren Schwingungszentren darstellen. Ein einfallender Röntgenstrahl regt die Rumpfelektronen deshalb zu erzwungenen Schwingungen oberhalb der Resonanzfrequenz an, diese verlaufen gegenphasig zur Erregerfrequenz. Folge ist, daß es zum Phänomen der Totalreflexion unterhalb eines materialspezifischen kritischen Einfallswinkels α_c kommt.

Der Atomformfaktor $f(\vec{K})$ wurde als Streuamplitude eines Atoms in Elektreneinheiten für Röntgenstrahlung bereits vorgestellt (Abschnitt 1.3, Seite 23). Im Allgemeinen ist er abhängig vom Streuvektor \vec{K} und somit wellenlängen- und streuwinkelabhängig. Unter Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit kann er in der Form [75]:

$$f = f^0 + f' + i \cdot f'' \quad (3.1)$$

geschrieben werden. f' und f'' stellen Dispersions- und Absorptionskorrekturen dar, die in der Nähe der Absorptionskanten eines Atoms (Hüllenelektrons) beachtet werden müssen. Der Brechungsindex n eines Materials wird üblicherweise in der Form

$$n = 1 - \delta + i \cdot \beta \quad (3.2)$$

angegeben. Der Dispersionsanteil δ kann als Summe über die k im gegebenen Material enthaltenen Atomsorten durch

$$\delta = \frac{N_A r_{el} \lambda^2}{2\pi} \sum_j^k \frac{\rho_j}{A_j} (f_j^0 + f_j') \quad (3.3)$$

ausgedrückt werden. N_A ist die Avogadrokonstante, r_{el} der klassische Elektronenradius, λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. ρ_j und A_j sind die partielle Dichte und die Massenzahl des j ten Elementes. Mit den gleichen Bezeichnungen ist der Absorptionsanteil β :

$$\beta = \frac{N_A r_{el} \lambda^2}{2\pi} \sum_j^k \frac{\rho_j}{A_j} f_j'' . \quad (3.4)$$

Einfacher läßt sich der Absorptionsanteil durch den zumeist tabelliert vorliegenden linearen Absorptionskoeffizienten μ eines Materials ausdrücken:

$$\beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi} .$$

δ und β liegen in der Größenordnung $10^{-5} - 10^{-6}$.

Aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz in der für Streuung üblichen Winkelkonvention $n_0 \cos \alpha_0 = n_1 \cos \alpha_1$ folgt als kritischer Winkel der Totalreflexion ($\alpha_1 = 0$; $n_0 = 1$ für Vakuum):

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta_1 - 2i\beta_1} \quad (3.5)$$

Für kleine Einfallswinkel können der Reflexionskoeffizient $r_{0,1}$ und der Transmissionskoeffizient $t_{0,1}$ der Röntgenstrahlung an der Grenzfläche der Medien 0 und 1 geschrieben werden als:

$$r_{0,1} = \frac{\sin \alpha_0 - \sin \alpha_1}{\sin \alpha_0 + \sin \alpha_1} \quad t_{0,1} = \frac{2 \sin \alpha_0}{\sin \alpha_0 + \sin \alpha_1} . \quad (3.6)$$

Für den Winkel α_1 im Medium 1 folgt

$$\alpha_1 = \sqrt{\alpha_0^2 - 2\delta_1 + 2i\beta_1} . \quad (3.7)$$

Für die Reflektivität $R = rr^*$ und die Transmission $T = tt^* \frac{\alpha_1}{\alpha_0}$ gilt $R + T = 1$. Für größere Einfallswinkel α_0 kann

$$R = \frac{\delta_1^2}{4\alpha_0^4} \quad (3.8)$$

geschrieben werden. Die *Fresnelreflektivität* fällt bei glatten Grenzflächen zwischen den Medien für Winkel größer dem kritischen Winkel mit α_0^{-4} ab.

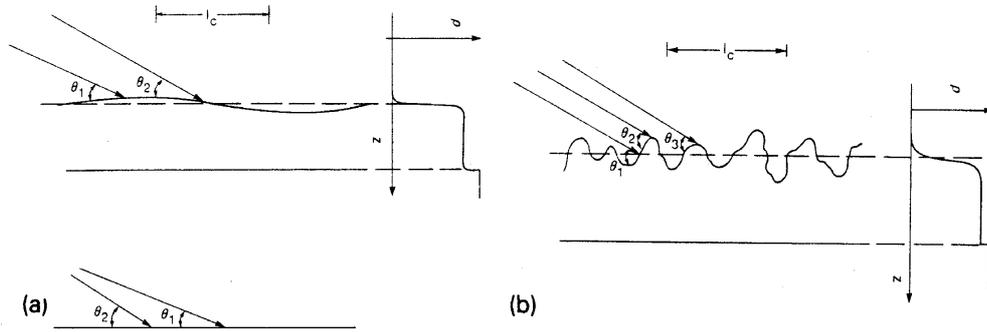


Abbildung 3.1: Welligkeit und Rauigkeit bei Ober(Grenz)flächen. Bild a) zeigt Welligkeit. Die laterale Wellenlänge der Oberflächenwellen liegt im Bereich oder ist größer als die Kohärenzlänge l_c der Röntgenstrahlung. Das tiefenabhängige Dichteprofil des welligen Mediums zeigt einen scharfen Übergang. Der Effekt ist äquivalent zur Verwendung eines divergenten Strahlengangs (unten). Bild b) zeigt Rauigkeit. Die Wellenlänge der Oberflächenstruktur ist viel kleiner als die Kohärenzlänge der Strahlung. Das Dichtetiefenprofil wird ausgeschmiert.

Im Experiment hat man es nicht mit ideal glatten Grenzflächen zu tun. Es wird i. Allg. zwischen Grenzflächenwelligkeit und -rauigkeit unterschieden. Abbildung 3.1 verdeutlicht den Unterschied. Bei Welligkeit trifft der einfallende Strahl unter verschiedenen Winkeln die Oberfläche (äquivalent der Verwendung eines divergenten Strahlengangs). Der spekulär reflektierte Strahl wird verbreitert, die integrierte Intensität bleibt jedoch erhalten.

Rauigkeit führt zur Verminderung der Intensität im spekulären Strahl und erzeugt diffuse Streuung. Die raue Grenzfläche wird anhand einer Dichteverteilungsfunktion modelliert. Die aus der gewählten Verteilungsfunktion folgende Standardabweichung $\sigma_{0,1}$ ist ein Maß für die Rauigkeit. Der Reflexionskoeffizient ändert sich durch Rauigkeit zu [76, 77, 78, 79]:

$$r_{0,1} = \frac{\sin \alpha_0 - \sin \alpha_1}{\sin \alpha_0 + \sin \alpha_1} e^{-2k^2 \sigma_{0,1}^2 \alpha_0 \alpha_1}, \quad (3.9)$$

wobei $k = 2\pi/\lambda$ ist. Die Reflektivität wird mit zunehmendem Winkel exponentiell gedämpft. Aus der Abweichung einer gemessenen Reflektivität von der idealen Fresnelreflektivität der glatten Oberfläche läßt sich umgekehrt auf die Rauigkeit der Probe schließen.

Aus experimenteller Sicht besonders interessant sind Reflektivitätsmessungen an Schichtsystemen (mehrere Grenzflächen). Für eine Schicht der Dicke d_1 auf Substrat (Index 2) erhält man den Reflexionskoeffizienten zu [80]:

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2ik\alpha_1 d_1)}{1 + r_{0,1} r_{1,2} \exp(2ik\alpha_1 d_1)}. \quad (3.10)$$

Die Reflexionskoeffizienten $r_{0,1}$ und $r_{1,2}$ ergeben sich für die jeweiligen Materialien aus Gleichung 3.9. Der Phasenfaktor $\exp(2ik\alpha_1 d_1)$ tritt wegen des Gangunterschiedes zweier, an beiden unterschiedlichen Grenzflächen der Schicht der Dicke d_1 , reflektierter Teilstrahlen auf und führt zu Oszillationen im spekulär reflektierten Strahl. Aus deren Abstand kann die Schichtdicke d_1 bestimmt werden.

Für ein aus n Lagen bestehendes Multischichtsystem läßt sich durch rekursive Anwendung von Gleichung 3.10 der Gesamtreflexionskoeffizient erhalten:

$$r_{n-1,n} = \frac{r'_{n-1,n} + r'_{n,n+1} \exp(2ik\alpha_n d_n)}{1 + r'_{n-1,n} r'_{n,n+1} \exp(2ik\alpha_n d_n)} . \quad (3.11)$$

Die Berechnung startet mit dem Reflexionskoeffizienten aus Gleichung 3.10 der beiden Grenzfläche der untersten Schicht n zum Substrat $n+1$ und der darüberliegenden Schicht $n-1$. Das Ergebnis geht mit $n \rightarrow n-1$ in den nächsten Rekursionsschritt als gestrichene Größe ein und enthält jeweils die Vielfachreflexionen aller darunter liegenden Schichten. Schließlich wird der Reflexionskoeffizient $r_{0,1}$ erhalten, der dann die Vielfachreflexionen aller darunter liegenden Schichten enthält und eine in entsprechender Weise modifizierte Gesamtrefektivität ergibt. Dabei gehen die Phaseninformationen verloren. Sollen die Einzelschichtdicken und -rauigkeiten erhalten werden, muß das Schichtsystem in geeigneter Form (meist mit freien Parametern Schichtdicke, Rauigkeit und Dichte) modelliert und dann unter Anwendung des Algorithmus 3.11 die berechnete Reflektivitätskurve an die gemessene angepaßt werden. Der aus Gleichung 3.11 folgende Formalismus wird Parratt-Algorithmus genannt. Die notwendigen Winkel α_n erhält man unter Anwendung des verallgemeinerten Snellius'schen Gesetzes:

$$n_0 \cos \alpha_0 = n_1 \cos \alpha_1 = \dots = n_n \cos \alpha_n . \quad (3.12)$$

3.2 Transmittiertes Wellenfeld

Auch im Bereich der Totalreflexion von Röntgenstrahlung dringt der Strahl einige Nanometer tief in das Medium ein. Die Amplitude der penetrierenden Welle wird mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell gedämpft. Oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion steigt die Eindringtiefe rasch an. Durch Variation des Einfallswinkel α_i kann die Eindringtiefe der transmittierten evaneszenten Welle kontrolliert werden. Ihr Wellenvektor \vec{k}'_i kann in eine Komponente parallel zur Oberfläche und eine senkrecht dazu zerlegt werden:

$$\vec{k}'_i = \vec{k}'_{i\parallel} + \vec{k}'_{iz} . \quad (3.13)$$

Die Maxwell-Gleichungen ergeben die Anschlußbedingungen der senkrechten und parallelen Komponenten des elektromagnetischen Feldes beim Übergang vom Vakuum ins Medium, insbesondere folgt für die Tangentialkomponente:

$$\vec{k}'_{i\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} .$$

Dabei stellen gestrichene Größen die im Medium dar, ungestrichene die im Vakuum. Wird der Ortsvektor im Medium entsprechend in einen zur Oberfläche parallelen \vec{r}_{\parallel} und einen senkrechten z aufgeteilt, so läßt sich die Amplitude des transmittierten Feldes darstellen als:

$$\vec{E}'_i \propto e^{ik'_{iz}z} e^{i\vec{k}'_{i\parallel}\vec{r}_{\parallel}} . \quad (3.14)$$

Die Normalkomponente k'_{iz} kann für kleine Einfallswinkel α_i mit Gleichung 3.7 aus dem Betrag des einfallenden Wellenvektors $k = 2\pi/\lambda$ berechnet werden:

$$k'_{iz} = k \alpha'_i = k \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta_1 + 2i\beta_i} . \quad (3.15)$$

Stellt man k'_{iz} in Real- und Imaginäranteil zerlegt dar $k'_{iz} = \text{Re}(k'_{iz}) + i\text{Im}(k'_{iz})$, folgt für die Amplitude der transmittierten Welle:

$$\vec{E}'_i \propto e^{i\vec{k}'_{i\parallel}\vec{r}_{\parallel}} e^{i\text{Re}(k'_{iz})z} e^{-\text{Im}(k'_{iz})z} . \quad (3.16)$$

Der erste Faktor repräsentiert eine parallel zur Oberfläche laufende Wellenfront. Diese kann völlig äquivalent zur Großwinkelbraggbeugung an Netzebenen des Mediums (im kristallines Medium), die senkrecht zur Oberfläche verlaufen und somit senkrecht zu $\vec{k}'_{i\parallel}$, gebeugt werden. Der zweite Faktor beschreibt die Normalkomponente der transmittierten Welle, die durch den dritten Faktor exponentiell gedämpft wird. Die transmittierte Intensität ist proportional zur Transmission, die aus Gleichung 3.6 abgelesen werden kann:

$$tt^* = |T(\alpha_i)|^2 = \left| \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + \sin \alpha'_i} \right|^2 . \quad (3.17)$$

Abbildung 3.2 zeigt die Transmissionsfunktion $|T(\alpha_i)|^2$ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i in Einheiten des kritischen Winkels α_c . Am kritischen Winkel überlagern sich einfallendes und reflektiertes Wellenfeld konstruktiv. Mit abnehmendem Absorptionskoeffizienten β addieren sich die beiden Amplituden im grenzflächennahen Bereich bis zum Maximalwert 2, die Intensität steigt auf den vierfachen Wert. Bei größeren Winkeln verschwindet der reflektierte Anteil der einfallenden Welle, sie wird praktisch vollständig transmittiert (Reflexion $\rightarrow 0 \Rightarrow$ Transmission $\rightarrow 1$).

Senkrecht zur Oberfläche (in z -Richtung) wird das transmittierte Wellenfeld exponentiell gedämpft. Üblicherweise bezeichnet man als Eindringtiefe l_i die Entfernung von der Oberfläche, bei welcher die Amplitude der Wellenvektorkomponente in z -Richtung k'_{iz} um einen Faktor e^{-1} geschwächt wurde. Aus Gleichung 3.16 folgt, daß dann der Exponent des dritten Faktors -1 ist:

$$l_i = \frac{1}{\text{Im}(k'_{iz})} = \sqrt{\frac{2}{k^2}} \frac{1}{\sqrt{2\delta_1 - \alpha_i^2 - \sqrt{4\beta_1^2 + (\alpha_i^2 - 2\delta_1^2)^2}}} . \quad (3.18)$$

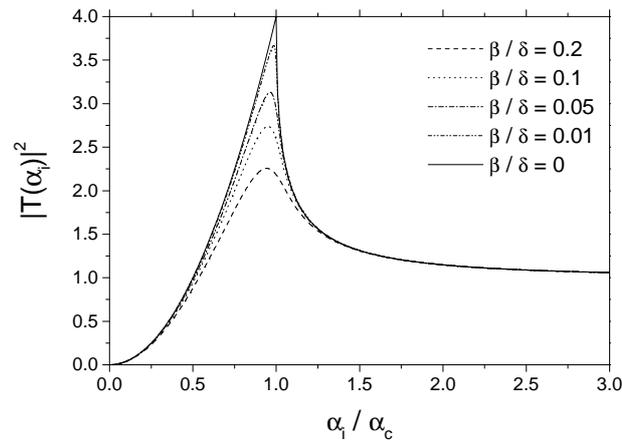


Abbildung 3.2: Transmission durch eine Grenzfläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i (in Einheiten des kritischen Winkels α_c) bei unterschiedlicher Absorption β .

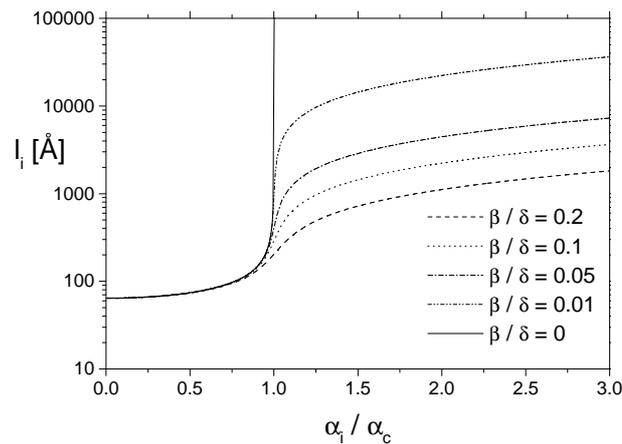


Abbildung 3.3: Eindringtiefe der transmittierten Welle in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i (in Einheiten des kritischen Winkels α_c) bei unterschiedlicher Absorption β .

Der Verlauf der Eindringtiefe in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i (in Einheiten des kritischen Winkels α_c) ist für unterschiedliche Kombinationen β/δ in Abbildung 3.3 gezeigt. Bei Einfallswinkeln kleiner dem kritischen Winkel α_c dringt ein Röntgenstrahl wenige Nanometer tief in ein Material ein. Am kritischen Winkel steigt die Eindringtiefe rasch an, je nach Größe des linearen Absorptionskoeffizienten werden für große Winkel Eindringtiefen bis zu mehreren Mikrometern erreicht.

3.3 Beugung unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln (GID)

Trifft die evaneszente Welle mit Wellenvektor $\vec{k}'_{i\parallel}$ eine parallele Netzebenenschar (kl) die senkrecht zur Oberfläche (lateral) verläuft, so erfolgt für einen Streuvektor $\vec{K}'_{\parallel} = \vec{k}'_{f\parallel} - \vec{k}'_{i\parallel} = \vec{G}_{hkl}$ Braggbeugung. Der gebeugte Strahl passiert die Grenzfläche in umgekehrter Richtung wie der einfallende und kann detektiert werden. Abbildung 3.4 zeigt die Streugeometrie.

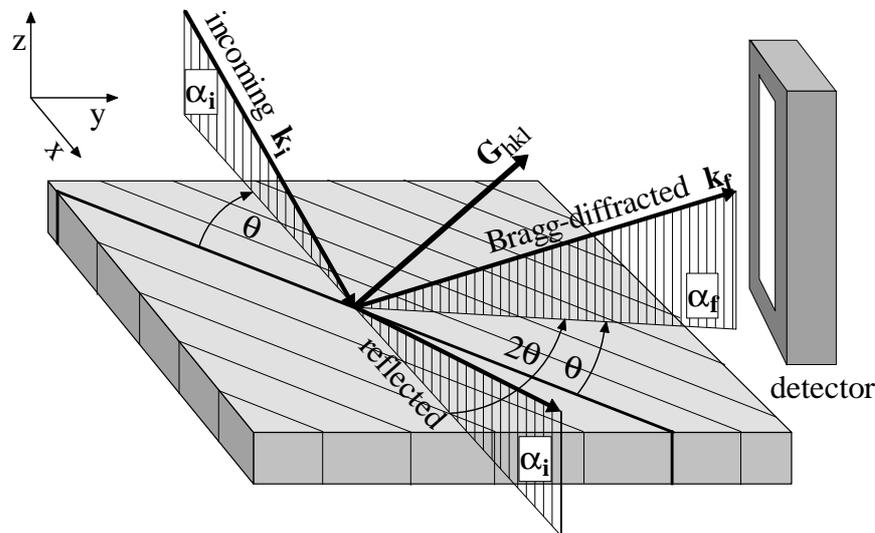


Abbildung 3.4: Streugeometrie bei Beugung unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln (GID). Der monochromatische Röntgenstrahl trifft die Oberfläche unter dem streifenden Winkel α_i . Ein Teil wird reflektiert, der andere transmittiert. Der transmittierte, in z -Richtung exponentiell gedämpfte Anteil, trifft unter dem Winkel θ eine Netzebenenschar, die senkrecht zur Oberfläche verläuft und wird braggreflektiert. Unter dem streifenden Ausfallswinkel α_f tritt der gebeugte Strahl aus der Oberfläche aus und wird ausfallswinkelaufgelöst mit einem positionsempfindlichen Detektor (PSD) erfasst.

Dieser Fall unterscheidet sich von der bereits behandelten Braggbeugung insofern, als die einfallende Welle auf die Netzebenenschar mit tiefenabhängig abnehmender Intensität trifft. Zudem ist für Schichtsysteme die Elektronendichte in z -Richtung charakteristisch moduliert. Der einfachste Formalismus, der die Beugung einer unter streifenden Winkeln transmittierten evaneszenten Welle an einer lateralen Netzebenenschar behandelt, ist die *Distorted Wave Born Approximation*.

on (DWBA). Dabei wird die Beugung an den Netzebenen kinematisch genähert, während die Transmission exakt behandelt wird. Der Formalismus wird in [81] ausführlich beschrieben.

Für einen dicken Kristall (im Grenzfall $t \rightarrow \infty$) ist die Intensität des an der Netzebenenchar hkl gebeugten Strahls:

$$I(\vec{K}) \propto |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 F_{hkl}^2 \delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{hkl}) \frac{1}{|1 - e^{ik'_z d_{\perp}}|^2}. \quad (3.19)$$

$\delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{hkl})$ stellt die Braggbedingung im Grenzfall unendlich vieler streuender Ebenen dar (Streuvektor \vec{K}), d_{\perp} ist der laterale Netzebenenabstand, F_{hkl} der Strukturfaktor (Einheitszelle), α_i und α_f sind der Ein- und Ausfallswinkel. Für eine Schicht endlicher Dicke t ist die Intensität:

$$I(\vec{K}) \propto |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 F_{hkl}^2 \delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{hkl}) \frac{|1 - e^{ik'_z t}|^2}{|1 - e^{ik'_z d_{\perp}}|^2}. \quad (3.20)$$

Durch geeignete Wahl des Ein- und Ausfallswinkels läßt sich kontrollieren, aus welcher *Streutiefe* der gebeugte Strahl erhalten wird. Die Streutiefe Λ ist über $1/\Lambda = 1/l_i + 1/l_f$ durch die Eindringtiefen des ein- und ausfallenden Strahls definiert (Abbildung 3.5).

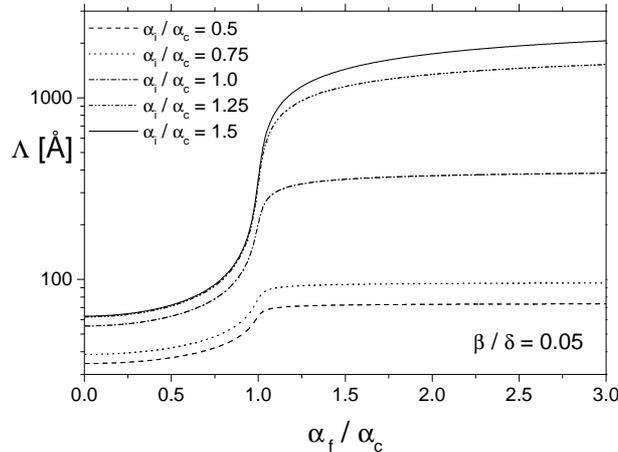


Abbildung 3.5: Streutiefe Λ in Abhängigkeit vom Ausfallswinkel α_f (in Einheiten des kritischen Winkels α_c) bei unterschiedlichen Einfallswinkeln α_i .

Wird die gebeugte Welle ausfallswinkel aufgelöst detektiert, dann ist das sog. α_f -Spektrum im Falle einer dünnen Schicht und eines Einfallswinkels, der so groß ist, daß die gesamte Schicht penetriert wird, durch der Schichtdicke t entsprechende Oszillationen moduliert. t ist die Schichtdicke, aus der Beugung an Gitterebenen senkrecht zu Oberfläche stattfinden kann. Evtl. vorhandene zusätzliche amorphe Schichten, oder Schichten mit anderem lateralen Gitterparameter,

sind, im Unterschied zur Röntgenreflektivität, anhand der Oszillationen auf dem α_f -Spektrum nicht zu identifizieren.

Durch Kombination von Reflektivität, Braggbeugung senkrecht zur Oberfläche und GID können detaillierte Aussagen über die Morphologie eines Schichtsystems gemacht werden. An den im Rahmen vorliegender Arbeit untersuchten epitaktischen Niobschichten auf Saphir wurden alle genannten Methoden während der Wasserstoffbeladung (in situ) durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Streugeometrien sind dazu speziell konstruierte Probenumgebungen, Probenhalterungen und Diffraktometer mit genügend Freiheitsgraden notwendig.

Kapitel 4

Meßaufbau und Probenumgebung

Dieses Kapitel widmet sich den zur Durchführung der Beladungsmessungen konstruierten und gebauten Probenkammern und der notwendigen Peripherie. Alle Messungen an den epitaktisch gewachsenen Niobschichten wurden *in situ*, d. h. während der Beladung in Wasserstoffatmosphäre, durchgeführt. Nach Halterung der Probe auf dem Beladeofen (Abschnitt 4.2) wurde die Probenkammer (Abschnitt 4.1) verschlossen und evakuiert, bis sich der minimal erreichbare Druck (abhängig von der Pumpensaugleistung) eingestellt hatte. Während dieses einige Stunden (bis Tage) andauernden Prozesses wurde die Probe auf eine Beladetemperatur von 300 °C gebracht und die Referenzmessungen im unbeladenen Zustand durchgeführt. Danach der erste Wasserstoffbeladedruck eingestellt und das Meßprogramm wiederholt. Zur Einstellung weiterer gewünschter Beladedrucke, wurde die entsprechende Wasserstoffmenge jeweils der in der Kammer vorhandenen hinzugefügt. Das Evakuieren der Kammer mit anschließender „Entladungsmessung“ bildete den jeweiligen Abschluß eines Beladezykluses. Evtl. wurden anschließend Messungen bei niedrigeren Temperaturen (250 °C, 200 °C) in gleicher Weise durchgeführt. Da die Aufnahme von Wasserstoff in Niob ein exothermer Prozeß ist, können bei niedrigeren Temperaturen und gleichem Beladedruck höhere Wasserstoffmengen gelöst werden.

Die Probenkammern sind Hochvakuumkammer mit Beladeeinrichtung und integrierter Probenheizung. Bei der Konstruktion der Kammern wurde darauf Wert gelegt, daß sie an unterschiedlichsten Meßplätzen der Großforschungseinrichtungen, sowohl für Röntgen- als auch Neutronenmessungen, verwendbar sind. Die Verwendung der gleichen Beladekammer an unterschiedlichen Meßplätzen gewährleistet eine hohe Vergleichbarkeit der gewonnenen Datensätze. Allerdings nur unter den Voraussetzungen, daß a) die durch die Wasserstoffbeladung verursachten Veränderungen am Probensystem reversibel sind, oder b) identisch gewachsene (hergestellte) Proben für unterschiedliche Messungen verwendet, oder c) unterschiedliche Messungen an einer Probe während eines Belade-

zyklus durchgeführt werden. Bereits zu Beginn der Experimentierphase stellte sich heraus, daß Punkt a) nicht gewährleistet war. Es wurde deshalb auf identisch gewachsenen Proben zurückgegriffen bzw. mehrere unterschiedliche Messungen (verschiedenen Meßgeometrien) während eines Beladezykluses durchgeführt. Im Abschnitt 5.5, Seite 86 wird das Problem der Konsistenz der Beladungsmessungen am vorgestellten Probensystem besonders anschaulich deutlich.

4.1 Probenkammern

Die Anforderungen an die Probenkammern wurden im Laufe der Vorbereitungszeit vorliegender Arbeit spezifiziert. Für den ROBL-Meßplatz an der ESRF mußte eine modifizierte Version (Beladekammer Typ II) hergestellt werden. Die Beladekammer Typ I wurde in doppelter Ausführung gebaut, was sich angesichts der sich teilweise überschneidenden Meßzeiten an Großforschungseinrichtungen als segensreich erwies. Die Probenkammern sollten:

- An möglichst vielen Meßplätzen der Großforschungseinrichtungen verwendbar sein.
- In situ Messungen über einen langen Zeitraum bei konstanter Wasserstoffatmosphäre in der Kammer möglich machen (Neutronenmessungen).
- Für verschiedene Meßgeometrien verwendbar sein. Insbesondere für GID Messungen muß der ganze probenseitige Halbraum zugänglich sein.
- Ein möglichst kleines Innenvolumen haben. Rasche Evakuierbarkeit und kleine involvierte Wasserstoffmengen sollten gewährleistet sein.
- Kurze Wege zum Pumpsystem aufweisen.
- Ein verlässliches Probenheizsystem beinhalten.
- Sicherheitsauflagen an den Großforschungseinrichtungen erfüllen.
- Wartungsfreundlich und robust sein.

Bei der Beladekammer vom Typ I wurde versucht, alle genannten Anforderungen zu erfüllen. Das eingeschlagene Konzept der kompakten Bauweise (fast die gesamte Peripherie wird direkt an die Beladekammer geflanscht) bedingt eine Probenhöhe von ca. 170 mm über dem Fußpunkt, bei einem Gewicht von ca. 15 kg. Für Messungen am ROBL-Meßplatz (ESRF) mußte Typ II mit einer maximalen Probenhöhe von unter 70 mm und kleinerem Gewicht gebaut werden.

4.1.1 Beladekammer Typ I, Meßaufbau

Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau (Aufsicht) der Typ I Beladekammer.

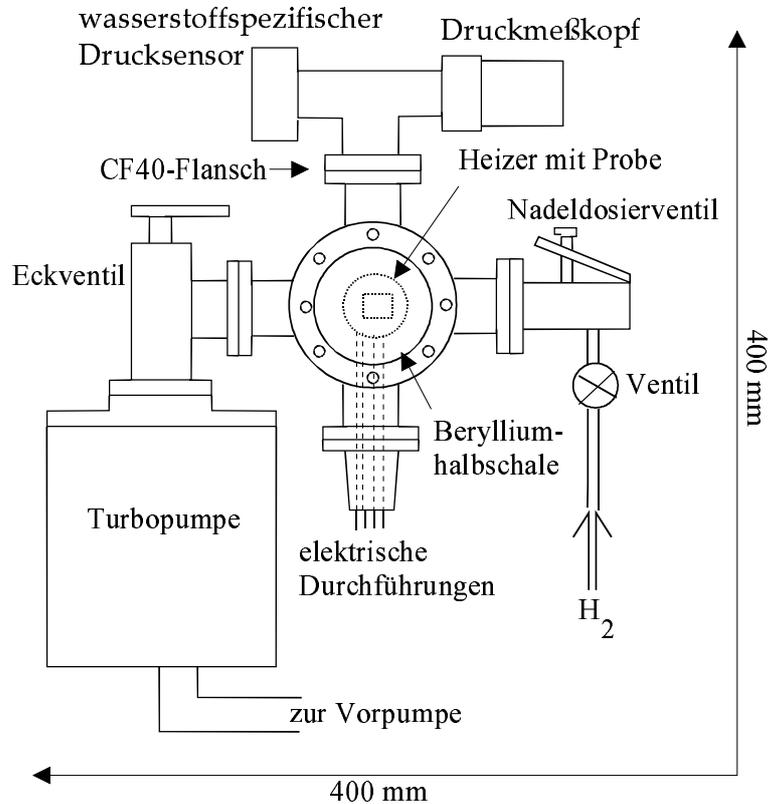


Abbildung 4.1: Aufsicht der Beladekammer Typ I.

Typ I wurde in seinen zwei Ausführungen an folgenden Meßplätzen für Röntgen- und Neutronenstreuxperimente an Großforschungseinrichtungen erfolgreich eingesetzt:

- D4 am HASYLAB
- W1 am HASYLAB
- PNR am Forschungsreaktor Geesthacht GKSS (Neutronen)
- Tröika I an der ESRF
- ADAM am Forschungsreaktor ILL (Neutronen)

Die Kammer besteht aus einem einseitig gedeckelten Stahlzylinder, an dem kreuzförmig UHV-Anschlüsse zur Peripherie angeschweißt sind. Mit der über ein Eckventil (Platzgründe) angeschlossene Turbomolekularpumpe wird ein Vakuum

von 10^{-9} mbar erreicht. Sie ist über einen flexiblen Stahlwellschlauch an die Vorpumpe (Drehschieberpumpe) gekoppelt. Die Pumpeneinheit ist, wie auch alle übrigen Peripherieeinheiten, über einen ca. 4 m langen Kabelbaum mit den entsprechenden elektronischen oder elektrischen Steuergeräten verbunden. Das hat den Vorteil, daß die elektronische Regelung der Kammer während des Meßvorgangs zugänglich ist. Die Kammer incl. Anschlüssen hat ein Innenvolumen von etwa einem Liter. Alle Anschlüsse sind kupfergedichtet ausgeführt, in der Kammer konnte bei abgesperrter Turbomolekularpumpe ein Vakuum von 10^{-6} mbar über mehrere Tage aufrechterhalten werden.

Über einen Mehrbereichsdruckmeßkopf (Fa. Pfeiffer) wird das Vakuum kontrolliert (Meßbereich: 10^{-9} mbar bis 1000 mbar). Ein gasartunabhängiger Druckmeßkopf (Fa. Baratron) ermöglicht es, einen Wasserstoffdruck von 10^{-2} mbar bis 100 mbar mit einem relativen Fehler von 0.5 % zu messen.

Der Wasserstoff gelangt über ein Präzisionsnadelventil in die Kammer. Der Wasserstoffdruck läßt sich damit sehr effizient im sub mbar-Bereich erhöhen. Das Nadelventil ist über eine flexible stahlummantelte Teflonleitung (Fa. Swagelock), die bis 100 bar Überdruck zertifiziert und an beiden Enden mit zusätzlichen Absperrventilen versehen ist, an den Druckminderer des Wasserstoffhochdruckbehälters angeschlossen. Der Druckminderer reduziert den flaschenseitigen Druck von bis zu 150 bar auf ca. 1.5 bar. Über einen Bypass besteht die Möglichkeit, die Teflonleitung unabhängig zu evakuieren und somit eine Verunreinigung des Wasserstoffgases (Reinheit: 99.999 %) durch Atmosphärgas in der Leitung zu minimieren. Das Sperrventil der Wasserstoffflasche einbezogen, ist die Kammer insgesamt durch vier Ventile vom Druckgas geschützt. Ein eingestellter Wasserstoffdruck läßt sich über mehrere Tage in der Beladekammer konstant halten.

Über eine elektrische UHV-Durchführung wird der Heizstrom sowie die Signalleitungen der beiden PT100 Temperaturfühler, die in Dreipunktschaltung betrieben werden, in die Kammer geführt. Die Heizung besteht aus einem Hochtemperatur-Mantelheizleiter, der auf die Außenwand eines V2A-Stahlzylinder bifilar gewickelt ist. Der Stahlzylinder ist über einen Keramikverbinder thermisch isoliert auf einer Stahlstütze angebracht, die mittig im Drehzentrum der Kammer steht. Auf den Stahlzylinder können verschiedene Kupferprobenhalter geschraubt und somit die daran befestigte Probe horizontal oder vertikal positioniert werden. Bei den üblicherweise an Meßplätzen verwendeten Diffraktometern läßt sich dadurch sehr schnell, durch Veränderung der Probenorientierung, zwischen verschiedenen Meßgeometrien (z. B. zwischen Braggbeugung und GID) wechseln. Für Neutronenmessungen sind entsprechende Probenhalter aus Aluminium vorhanden. Als Temperaturfühler sind drei PT100-Meßfühler an unterschiedlichen Stellen des Probenhalters (und Stahlzylinders) angebracht, aus denen zwei jeweils günstig positionierte ausgewählt und über den Kabelbaum an die Temperaturregelung und eine unabhängige Meßstelle angeschlossen werden können. Wegen des langen Kabelweges sind die PT100 dreipunktverschaltet. Die Dreipunktkopplung ist dabei direkt an den beiden Enden

des Platindrahtes der PT100 über Hartlotstellen an Kupferdrähte ausgeführt. Eine Punktkopplung über Verschraubung entfällt dadurch, was die Symmetrie der Leitungswege besser gewährleistet. Die Verdrahtung innerhalb der Kammer ist entweder über teflonisierte Silberdrähte, oder über mit Keramikperlen versehenen Blankkupferdraht ausgeführt.

Ein PT100-Meßfühler ist über den Kabelbaum an eine Temperaturregelung der Fa. Eurotherm angeschlossen. Daran läßt sich der Temperatursollwert einstellen. Das Gerät liefert je nach Arbeitspunkt eine Ausgangsspannung von 0 - 10 V. Über einen regelbaren Spannungsteiler geführt, dient die vom Eurotherm gelieferte Ausgangsspannung als Regelgröße für ein Leistungsnetzteil der Firma Heinzinger. Der erwähnte regelbare Spannungsteiler stimmt einerseits die beiden verschiedenen Geräte aufeinander ab, gewährleistet andererseits den vollen Regelbereich des Eurotherm auch dann nutzen zu können, wenn das Netzteil leistungsbeschränkt betrieben wird (z. B. Netzteilregelung mit 0 - 3 V bei vollem Eurotherm Regelbereich). Eine Überhitzen, oder gar Zerstörung, des Ofens bei Kurzschluß am Temperaturfühler kann dadurch ohne Einschränkung des Regelbereichs verhindert werden. Zusätzlich wurde über eine spezielle Verschaltung von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, das Leistungsnetzteil in Strom- oder Spannungsregelung zu betreiben (sinnvoll bei unterschiedlicher Last). Der Ofen wurde bis 650 °C getestet (Schmelzpunkt des Silberhartlots an den PT100). Im Vakuumbetrieb der Probenkammer ist die thermische Isolierung des Ofens gegen die Kammer so gut, daß auf eine zusätzliche Kühlung verzichtet werden kann. Mit Wasserstoffatmosphäre läßt sich der thermische Verlust durch Luftkühlung (durch einen zusätzlich an der Kammer angebrachten Lüfter) abführen.

Probenseitig wird die Kammer bei Röntgenexperimenten durch eine Berylliumhalbkugel verschlossen. Diese ist vom Hersteller bis 10 bar Überdruck zertifiziert. Maximale Beladedrucke lagen bei 50 mbar. In horizontaler Lage ragt die Probe ca. fünf Millimeter über den UHV-Flanch der Berylliumhalbkugel, es ist somit der gesamte probenseitige Halbraum zugänglich. Für Neutronenmessungen wird die Berylliumhalbkugel gegen einen Aluminiumzylinder ausgetauscht.

Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Meßaufbau. Elektrische Leitungen sind als Einzellinien, Leitungen des Drucksystems als Doppellinien gekennzeichnet.

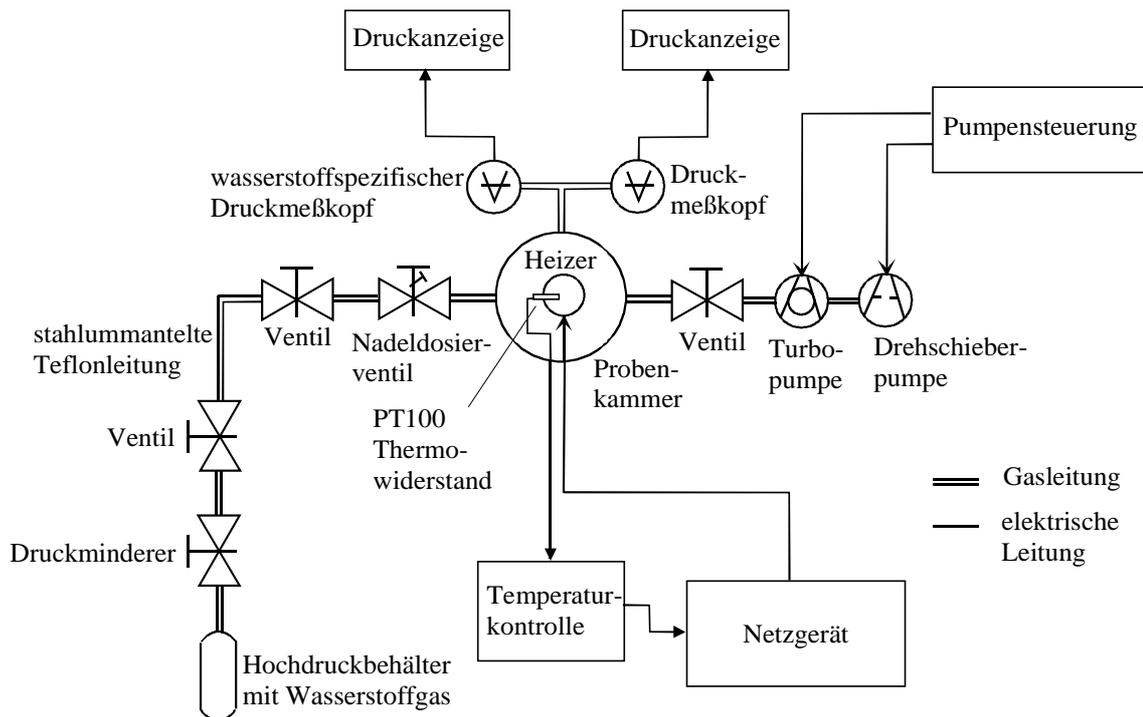


Abbildung 4.2: Schematischer Meßaufbau.

4.1.2 Beladekammer Typ II: „ROBL-Ofen“

Um Messungen in allen Geometrien während eines Beladezykluses durchführen zu können, muß ein Diffraktometer am Meßplatz mindestens vier, bei Berücksichtigung evtl. vorhandener Einschränkungen durch die Probenumgebung (Zuleitungen usw.) besser sechs Bewegungskreise haben. Die *Rosendorfer Beamline an der ESRF* ROBL bietet ein Sechskreisdiffraktometer das stark genug ausgelegt ist, um größere Probenkammern tragen zu können. Ein Teil der Messungen wurde dort ausgeführt. Die für Vielkreisinstrumente typischen Beschränkungen erforderten Planung und Bau [82] eines weiteren Beladeofens (Typ II). Die direkte Kopplung der Peripherie an die eigentliche Kammer mußte entfallen, die Probenhöhe über dem Fußpunkt war auf unter 70 mm zu beschränken. Das bewährte Konzept der Beladekammer Typ I wurde im Prinzip beibehalten, die Probenkammer incl. Heizung allerdings in eine externe verkleinerte Kammer verlagert. Diese ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Diese Kammer wird über einen UHV-Stahlwellschlauch an eine weitere Kammer gekoppelt, die im Prinzip wie eine Beladekammer Typ I (ohne Heizung und Probenhalterung) aufgebaut ist. Eine nähere Erläuterung dieser zweiten Kammer kann deshalb entfallen. Als Heizung wurde ein kommerzieller Keramikheizkörper (Fa. Tectra) verwendet. Dessen Wärmeabstrahlung ist im Vergleich zu den sonst verwendeten Heizkörpern stark

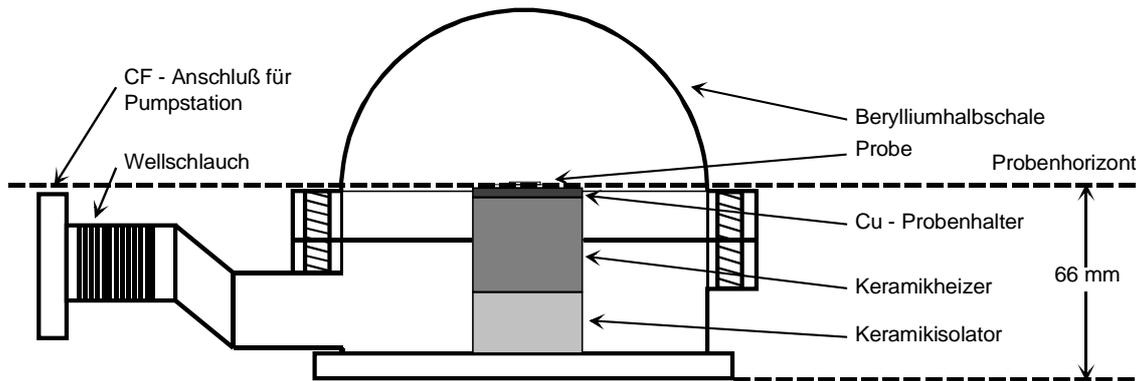


Abbildung 4.3: Querschnitt der Beladekammer Typ II.

verringert und somit den verkleinerten Dimensionen des Beladeofens besser angepaßt. Die UHV-Kopplung zur externen Kammer wurde so ausgeführt, daß der Probenhorizont in keiner Richtung abgeschattet wird. Mit der gezeigten Kammer konnte am ROBL Meßplatz Braggbeugung, Reflektivität und GID während eines Beladezyklus an einer Probe gemessen werden. Die so gewonnenen Daten ergaben erstmalig ein geschlossenes Bild der morphologischen Veränderungen der dünnen Niobfilme auf Saphir bei Wasserstoffbeladung. Die ROBL-Beamline ist in [74] beschrieben.

Besonders für GID Messungen ist wichtig, daß der komplette probenseitige Halbraum frei zugänglich ist. Üblicherweise ist die Probe für derartige Messungen horizontal ausgerichtet; sind keine anderen Meßgeometrien geplant, wird man die Probe frei auflegen können. Für verschiedene Meßgeometrien muß die Probe allerdings fest gehalten werden, da dann auch eine vertikale Ausrichtung der Probe notwendig wird. Eine abschattungsfreie Halterung ist bei den verwendeten dünnen Proben besonders problematisch. Der nächste Abschnitt zeigt die für die vorgestellten Messungen entwickelte und verwendete Probenhalterung.

4.2 Probenhalterung

Die Probe wurde zur abschattungsfreien Halterung auf ein Saphirplättchen doppelter Größe und Dicke geklebt. Dieses Unterbauplättchen wurde mit Metallhalteklammern in üblicher Weise auf dem Ofen befestigt, so daß nichts über den Probenhorizont ragt. Als Kleber wurde ein Keramikklebstoff der Firma T-E-Klebertechnik verwendet, der auf Saphirpulver basiert. Das Aufkleben der Saphirsubstrate auf die Saphirunterbauplättchen mit Kleber auf Saphirbasis minimiert bei Erhitzung auftretende thermische Spannungen und verhinderte somit ein Ablösen der Probe. Ein verspannungsfreies Aufkleben wurde durch Verdünnen des Klebers mit Wasser bis zur optimalen Viskosität erreicht und mit Hilfe eines Michelson Interferometers kontrolliert.

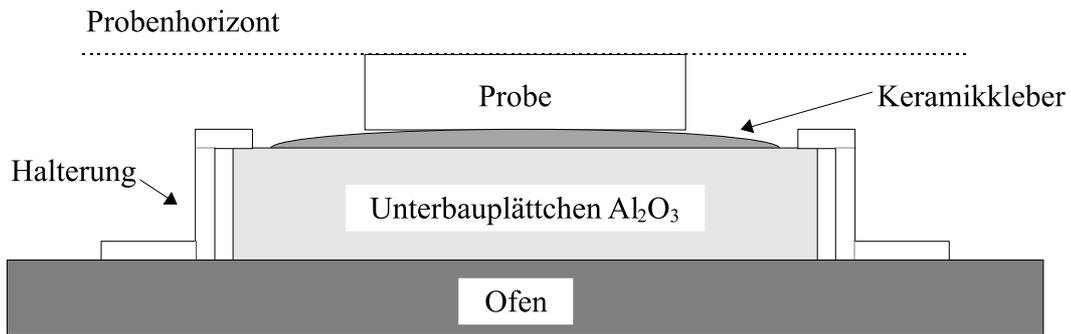


Abbildung 4.4: Prinzip der abschattungsfreien Probenhalterung. Mittels eines Klebers auf Saphirbasis wird die Probe (substratseitig) auf ein ca. 1 mm dickes Unterbauplättchen aus Saphir befestigt. Das Unterbauplättchen wird mit Metallklammern am Ofen befestigt.

Die abschattungsfreie Probenhalterung, zusammen mit den vorgestellten Beladekammern, schafft die Voraussetzung, in situ Messungen in unterschiedlichen Meßgeometrien während eines Beladezykluses durchzuführen. Solche Messungen wurden am Sechskreisdiffraktometer an der ROBL Beamline getätigt. Während bei vorher durchgeführten Versuchen entweder nur Messungen der Gitterparameter in plane oder lediglich Veränderung in Wachstumsrichtung (out of plane) beobachtet und die tatsächlich vorhandenen Korrelationen zwischen den Raumrichtungen nur erahnt werden konnten, ergaben die ROBL Messungen ein relativ geschlossenes Bild der morphologischen Veränderungen der Niobschichten bei Erstbeladung.

Im nächsten Kapitel werden Datensätze gezeigt, die mit den vorgestellten Beladekammern an Großforschungseinrichtungen erhalten wurden. Die Tatsache, daß in verschiedenen Meßgeometrien festgestellte Veränderungen in Zusammenhang gebracht werden und ein Gesamtbild morphologischer Veränderungen in den Niobschichten bei Wassertoffbeladung entworfen werden konnte, ist im wesentlichen der während der Vorbereitungszeit vorliegender Arbeit geschaffenen meßtechnischen Infrastruktur zu verdanken.

Kapitel 5

Meßdaten und Auswertung

Bei den im Rahmen vorliegender Arbeit durchgeführten Messungen wurden charakteristische Änderungen der Morphologie der Niobschicht bei Wasserstoffbeladung festgestellt. Im folgenden Abschnitt werden diese Veränderungen anhand verschiedener Meßdaten aufgezeigt. Dabei wird versucht, ein möglichst „probenunabhängiges“ Bild zu entwerfen. Abhängig von der Schichtdicke, der Individualität der Probe sowie der Durchführung der Wasserstoffbeladung können die strukturellen Änderungen quantitativ anders verlaufen, qualitative Abweichungen wurden nie festgestellt.

Der zur Darstellung dieses „kleinsten gemeinsamen Nenners“ aller gemessenen Proben notwendige experimentelle Aufwand war erheblich. Es kann hier nur eine sehr kleine Auswahl an Meßdaten vorgestellt werden. Im Wesentlichen handelt es sich um den ersten Beladezyklus an einer Charge identisch gewachsener Proben, der am HASYLAB, Beamline D4 durchgeführt wurde. Weitere Meßdaten zum Probensystem sind in [74] gezeigt.

Die vorgestellten strukturellen Veränderungen sind nicht reversibel. Sie wurden an verschiedenen Niobschichten mit Dicken von 200 Å bis 1000 Å in qualitativer Übereinstimmung festgestellt. Für dünnere sowie dickere Niobschichten sind Abweichungen vom gezeigten systematischen Verhalten möglich. Als Meßmethode diente Röntgenstreuung, durchgeführt an Großforschungseinrichtungen, senkrecht (out of plane) und parallel (in plane) zur Schichtebenen. Die Probe befand sich dabei jeweils in Wasserstoffatmosphäre (in situ Messung). Im Falle der ROBL Messungen [74] wurden alle Meßgeometrien an einer Probe, bei den gezeigten D4 Messungen an identisch gewachsenen Proben durchgeführt.

Als Vorgriff auf die folgenden Abschnitte sind in Abbildung 5.1 die wichtigsten Phänomene während eines Erstbeladezykluses schematisch in ihren gegenseitigen Abhängigkeiten dargestellt. Ausgehend von einer noch nie beladenen Probe (eine solche wird immer als „unbeladen“ bezeichnet) tritt in Bereich I (kleine Wasserstoffbeladedrucke bis etwa 2 mbar) Gitterdehnung (ermittelt über Braggbeugung) und Schichtdehnung (über Reflektivität) nur in Wachstumsrichtung auf. Die Schichtdehnung läßt sich in diesem Bereich allein auf die Gitterdehnung

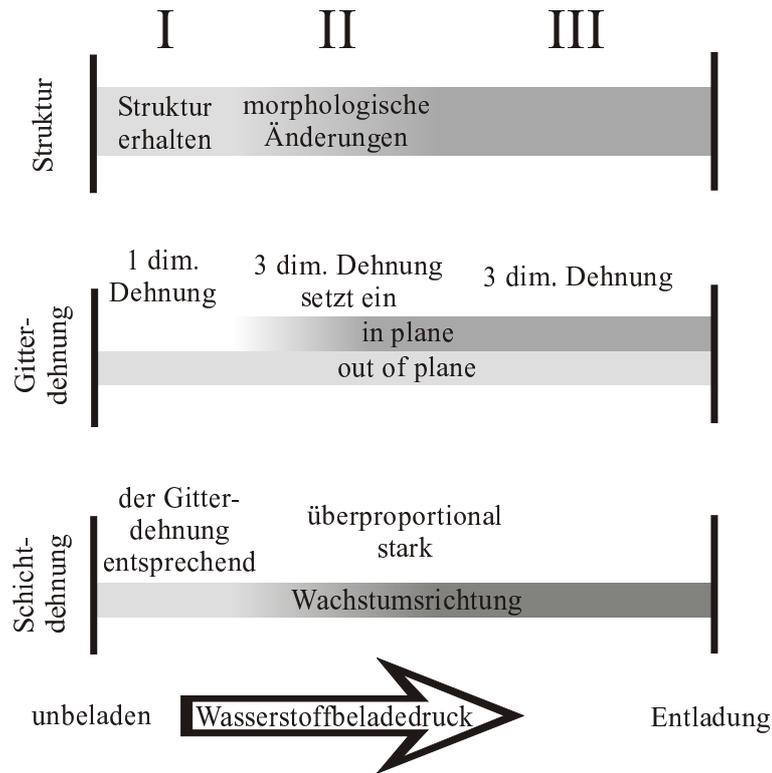


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Phänomene während eines ersten Beladezyklus.

zurückführen. Die Morphologie der Schicht bleibt dabei erhalten. Mit steigendem Beladendruck schließt sich ein Übergangsbereich II an, in dessen Verlauf Gitterdehnung auch in plane einsetzt. Eine Schichtdehnung in der Ebene konnte nicht festgestellt werden, jedoch beginnt die Gesamtschichtdicke im Vergleich zur out of plane Gitterdehnung überproportional zu wachsen, die Schichtdickenzunahme ist also nicht mehr allein auf die Gitterdehnung zurückzuführen. Einhergehend sind morphologische Veränderungen in der Niobschicht, die besonders anhand der verschwindenden Laueoszillationen des out of plane Niobbraggreflexes anschaulich werden. Eine Modellvorstellung für die Ursache dieser Veränderungen wird in den beiden folgenden Kapiteln vorgestellt. Der Bereich II erstreckt sich (definitionsgemäß) bis zu Beladendruck von ca. 5 mbar. Im sich anschließende Bereich III können keine weiteren, qualitativ von den aus Bereich II abweichende, Veränderungen festgestellt werden. Es findet dreidimensionale anisotrope Gitterdehnung und eindimensionale Schichtdehnung statt. Erst die Entladung (Evakuieren der Beladekammer) führt, in Folge der in II bereits aufgetretenen morphologischen Änderungen, zu zwangsläufig neuen Niobgitterkonfigurationen. Die in plane Gitterdehnung ist nicht vollständig reversibel, die verbleibende Restdehnung führt zur elastischen Poissonkontraktion des Gitters out of plane.

5.1 Meßtechnisches

Im folgenden wird im Zusammenhang mit experimentellen Streudaten häufig von *radialer* und *angularer* Meßrichtung die Rede sein. Dies bezeichnet den topologischen Verlauf einer Messung im reziproken Raum. Abbildung 5.2 veranschaulicht anhand des Wellenzahlvektors \vec{k}_i der einfallenden und \vec{k}_f der ausfallenden Welle die mit radialer und angularer Richtung verbundenen Meßpfade. Der radiale Meßpfad entspricht im Realraum einer bestimmten Winkeldrehung der Probe bei gleichzeitig doppelter Winkeldrehung des Detektors (2:1 scan). Die Angularmessung entspricht einer Drehung der Probe ohne Veränderung der Lage des Detektors (ω scan). Entsprechend wird durch die Winkeldivergenz $\Delta\theta_i$ des einfallenden

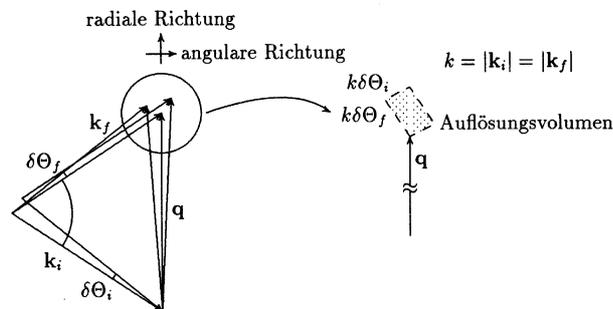


Abbildung 5.2: Meßpfade im reziproken Raum. Definition des Auflösungs Volumens.

Röntgenstrahls die Auflösung in angularer Richtung, durch die Öffnung der Blende direkt vor dem Detektor (Detektorblende) die Auflösung in radialer Richtung definiert. Im reziproken Raum ergibt sich dadurch ein bestimmtes Auflösungs Volumen, innerhalb dessen Intensitätsintegration stattfindet und keinerlei strukturelle Information erhalten werden kann. Es ist Aufgabe des Experimentators, die Auflösung den jeweiligen Anforderungen und gewünschten Ergebnissen anzupassen.

Die gezeigten D4-Messungen wurden bei einem Abstand Probe-Detektorblende von 700 mm und mit einer Detektorblendenöffnung von 0.2 mm durchgeführt. Die Winkelauflösung in radialer Richtung ist $\tan(\Delta 2\theta) = 0.2/700 \Rightarrow \Delta 2\theta \approx 0.015^\circ$. Die Auflösung in angularer Richtung ergibt sich aus der Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls. Zur Monochromatisierung wurde ein ebener Silizium-Monochromator verwendet, die Divergenz des einfallenden Strahls ist deshalb sehr gering. Die Auflösung wurde so gewählt, daß der Niobreflex und dessen Oszillationen von Auflösungseffekten nicht beeinflusst werden.

Der Linearitätsbereich des am D4 verwendeten Szintillationsdetektors CYBERSTAR der Fa. OXFORD erstreckt sich bis Zählraten von 110000 Ereignissen

pro Sekunde (cps). Bei höheren Zählraten sinkt die Effizienz des Detektors. Für Zählraten bis ca. 200000 cps wurde eine lineare *Totzeitkorrektur*:

$$I_{korrr} = -20290 + 1.1953 \cdot I_{mess}, \quad I_{mess} > 110000 \text{ cps} \quad (5.1)$$

empirisch ermittelt¹. Alle gezeigten (D4-)Daten wurden auf diese Weise totzeitkorrigiert, um Schwankungen der Primärstrahlintensität zu eliminieren wurden alle Daten monitorkorrigiert (die Monitorzählrate ist proportional zur Primärstrahlintensität).

5.2 Die unbeladene Probe

Ausgangspunkt ist eine epitaktisch auf Saphir gewachsene Niobschicht mit Palladiumdeckschicht, die noch nie mit Wasserstoff in Berührung gekommen ist. Die Niobschichten zeichnen sich zunächst durch hohe Gitterkohärenz aus. Bei größeren Dicken (ca. 100 Å) der Palladiumdeckschicht wächst diese ebenfalls kristallin auf. Die wesentlichen Eigenschaften unbeladener Proben sind:

- Niobschicht kristallin, hohe Kohärenz, Lauefunktion
- Palladiumschicht kristallin, Lauefunktion
- Grenzflächenrauigkeit gering
- Asymmetrie in den Seitenmaxima der Niob-Lauefunktion

Abbildung 5.3 zeigt Daten der out of plane Radialmessung an der angegebenen Probe. Die Messungen wurden am HASYLAB, Beamline D4 mit hoher instrumenteller Auflösung durchgeführt. Aus dem Abstand der Oszillationen läßt sich eine kristalline Schichtdicke des Niob von ca. 770 Å berechnen. Während des Beladezyklus wurden ebenfalls Reflektivitätsmessungen an der Probe durchgeführt. Daraus konnte durch Anpassung mit dem Parrat-Algorithmus eine Gesamtdicke der Niobschicht von ca. 790 Å ermittelt werden. Der Unterschied läßt sich durch gestörte Bereiche an den Grenzflächen erklären, die nicht zur kristallinen Schichtdicke beitragen (siehe dazu Abschnitt 6.4.4, Seite 111).

Das Diffraktometer der Beamline D4 am HASYLAB läßt keine gleichzeitigen in und out of plane Messungen zu, die korrespondierenden GID Messungen (in plane) mußten deshalb in einem weiteren Erstbelademesszyklus an einer identisch gewachsenen Probe (pr4_1_2) durchgeführt werden. Während einer Meßzeit an der ROBL Beamline der ESRF erfolgten sowohl in als auch out of plane Messungen während eines Beladezyklus an einem weiteren Teilstück der Probe pr4.

Die ROBL Messung zeigt auch, daß die Palladiumdeckschicht ebenfalls kristallin aufwächst (siehe [74]). Beim dort gewählten größeren Meßbereich mit höherer Röntgenintensität zeigt die Palladiumdeckschicht ebenfalls Laueoszillationen.

¹Für die Unterstützung dabei danke ich Hermann Franz, HASYLAB.

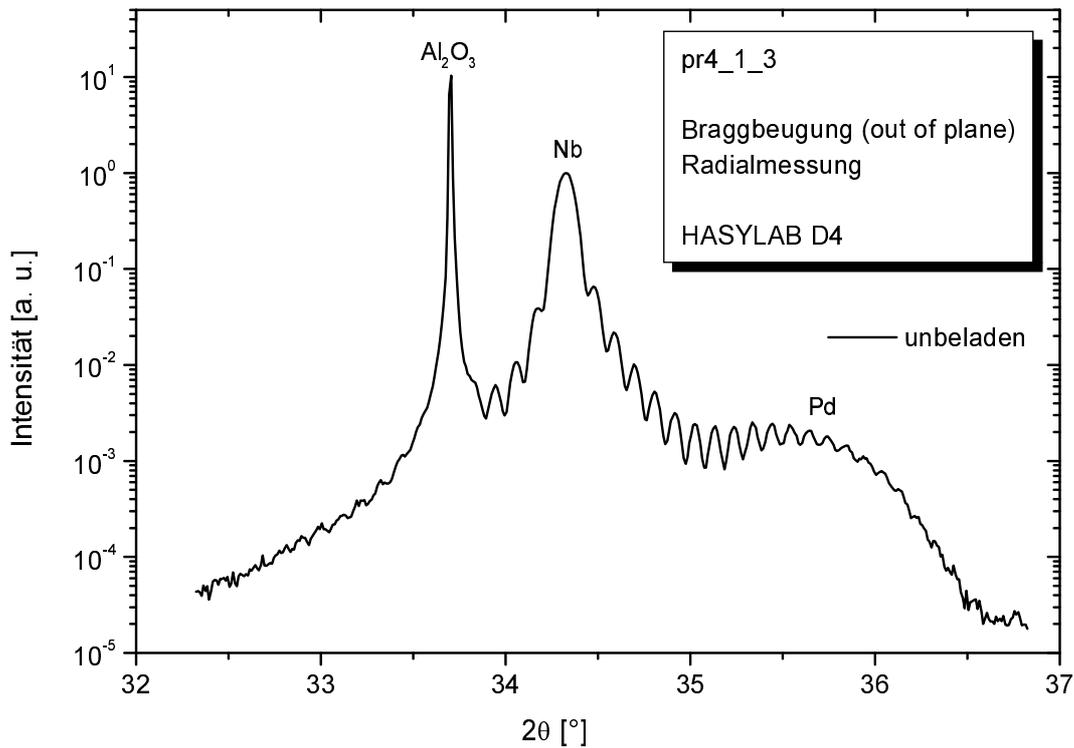


Abbildung 5.3: Braggbeugung an Probe pr4.1_3. Die Radialmessung über einen großen Winkelbereich zeigt einen scharfen Saphirsubstratreflex, den $(110)_{\text{Nb}}$ Reflex mit Oszillationen aufgrund der beschränkten Schichtdicke und das breite $(111)_{\text{Pd}}$ Hauptmaximum der ca. 100 Å dicken Palladiumdeckschicht. Bei allen gezeigten Messungen war, wenn nicht anders angegeben, die Proben temperatur 300 °C.

Die Asymmetrie in den Seitenmaxima der Niob-Lauefunktion (Abbildung 5.3) dürfte in erster Linie auf Restverspannungen der teilrelaxierten Niobschicht zurückzuführen sein. Auf diesen und weitere Aspekte des Streubildes der unbeladenen Probe wird in Abschnitt 7.1 näher eingegangen.

5.3 Kleine Wasserstoffbeladedrucke

Für Wasserstoffbeladedrucke bis ca. 3 mbar befindet man sich im Bereich ein-dimensionaler Ausdehnung der Niobschicht in Wachstumsrichtung. Abbildung 5.4 zeigt die out of plane Braggmessung der Probe bei einem Wasserstoffbeladedruck von 1.0 mbar und 2.0 mbar im Vergleich zur unbeladenen Probe. Der $(110)_{\text{Nb}}$ Reflex ist zu kleineren Streuwinkeln verschoben, die Verschiebung bei 2.0 mbar entspricht einer relativen Dehnung der Netzebenenabstände in Wachstumsrichtung von ca. 1 %. Während sich die 1.0 mbar Messung lediglich durch die Verschiebung des Niob-Braggreflexes von der der unbeladenen Probe unter-

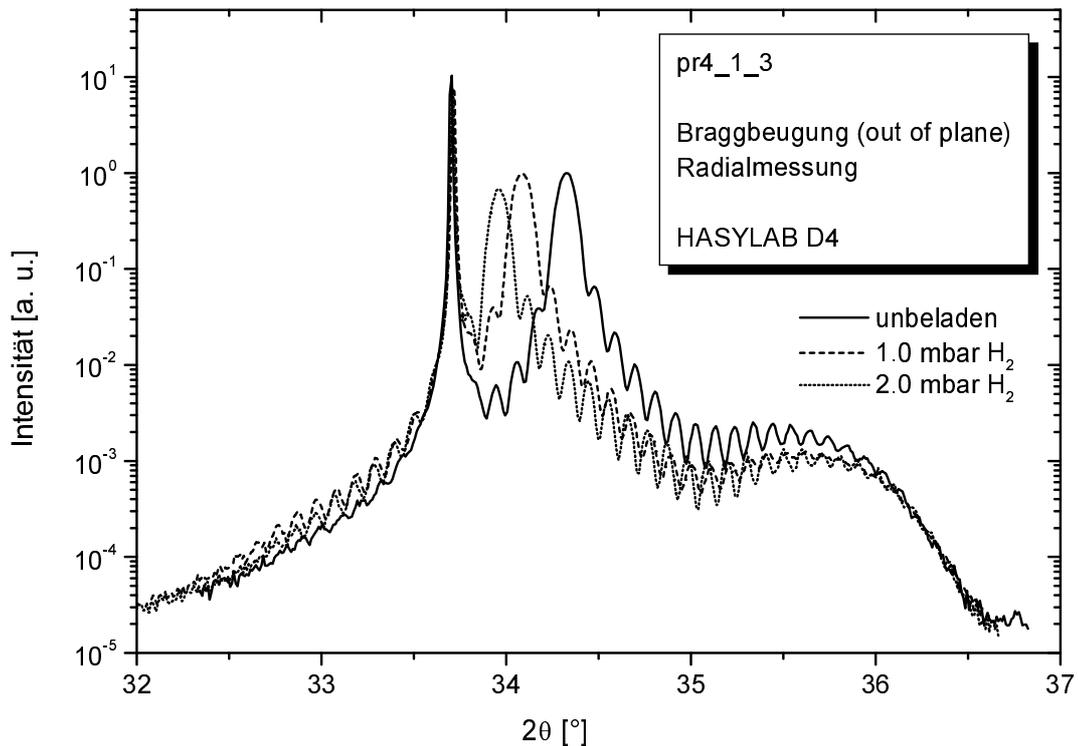


Abbildung 5.4: Braggbeugung an Probe pr4_1_3. Messungen der unbeladenen Probe und der bei 1.0 mbar bzw. 2.0 mbar H₂-Kammerdruck. Die Beladetemperatur betrug 300 °C. Die Verschiebung des Niobreflexes zu kleineren Streuwinkeln entspricht bei 2.0 mbar einer relativen Dehnung des Netzebenenabstandes von 1 % in Wachstumsrichtung.

scheidet, kann bei 2.0 mbar Beladepressur bereits eine verminderte Intensität im Niobreflex beobachtet werden. Die abfallende Intensität deutet auf beginnende Änderungen der Schichtmorphologie hin.

Die GID Messungen zeigen innerhalb der Auflösungsgrenzen keine wahrnehmbaren Änderungen, sie sind deshalb nicht dargestellt. Aus den Reflektivitätsmessungen lässt sich eine Dickenzunahme der Niobschicht ermitteln. Sie kann vollständig auf die in Abbildung 5.4 gezeigte out of plane Niobgitterdehnung zurückgeführt werden (Dehnung der Netzebenenabstände \times Anzahl der Ebenen = Schichtdehnung). Der Palladiumreflex verändert seine Position nicht. Selbst bei sehr hohen Beladepressuren konnte nie eine Verschiebung im Palladiumreflex (weder out of plane noch in plane) festgestellt werden. Die Wasserstofflöslichkeit von Palladium ist bei 300 °C sehr gering.

Der gezeigte Beladebereich kann folgendermaßen charakterisiert werden:

- Dehnung findet nur in Wachstumsrichtung statt.
- Niob und Palladium bleiben kristallin, keine Änderung in der Lauefunktion

des Niobreflexes.

- Unveränderte Grenzflächenrauigkeit.

5.4 Übergang 1d - 3d Dehnung

Bei Beladedrücken zwischen 3.0 mbar und 5.0 mbar setzt in plane Dehnung ein, d. h. die Ausdehnung des Niobgitters geht von einer eindimensionalen in eine dreidimensionale über. In Abbildung 5.5 ist das Einsetzen der in plane Dehnung zuerst

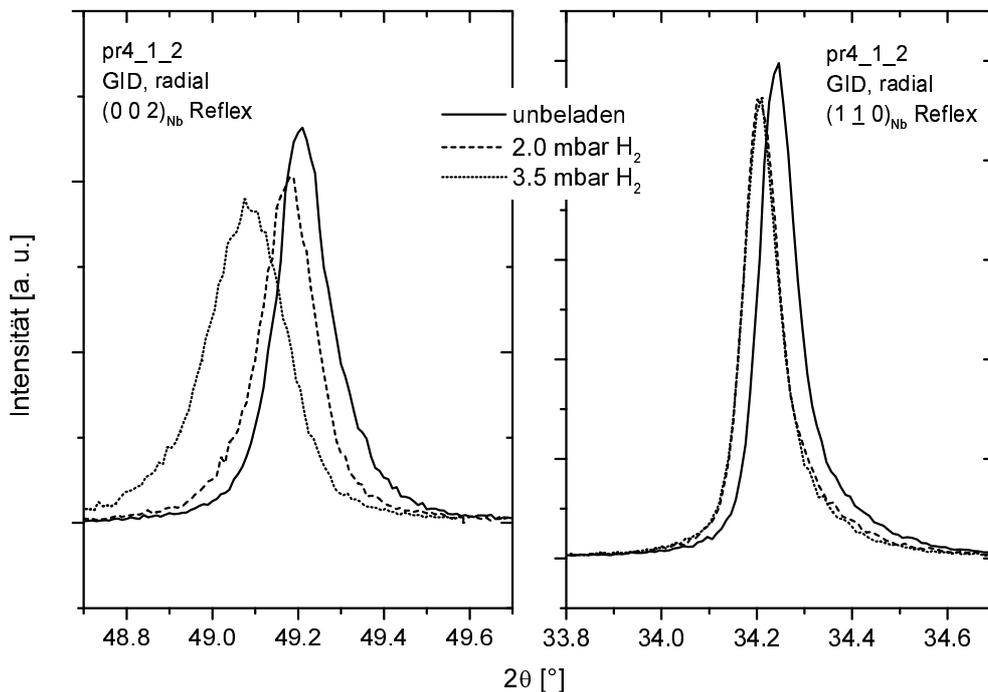


Abbildung 5.5: GID Messung an Probe pr4.1.2. Radialmessung des $(002)_{\text{Nb}}$ und $(1\bar{1}0)_{\text{Nb}}$ Reflexes. Bis 2.0 mbar Beladedruck findet, bis auf den durch einen systematischen Fehler verursachten kleinen Drift bei beiden Reflexen (siehe Text), keine Verschiebung statt. Die Verschiebung wird zuerst in $[001]$ Richtung sichtbar, in der $[110]$ in plane Richtung ist bei den angegebenen Beladedrücken noch keine Dehnung meßbar. Die am $(002)_{\text{Nb}}$ Reflex zu messende relative Dehnung bei 3.5 mbar Beladedruck beträgt etwa 0.25 %.

am $(002)_{\text{Nb}}$ Reflex (links) zu beobachten. Dieses Verhalten konnte im Mittel an allen Proben festgestellt werden. Ebenso wie eine relativ stärkere Dehnung in der $[001]$ Richtung gegenüber der $[1\bar{1}0]$ Richtung. Unmittelbar folgt, bei höheren Beladedrücken, die Dehnung auch in der $[1\bar{1}0]$ in plane Richtung. Mit einsetzender in plane Dehnung ist ein Ansteigen der Halbwertsbreiten der in plane Reflexe in radialer Richtung zu beobachten (im linken Teilbild am (002) Reflex deutlich zu

erkennen). Dies läßt auf elastische Spannungen in der Schichtebene schließen. In angularer Richtung konnte keine systematische Verbreiterung festgestellt werden.

Die bei beiden gezeigten GID-Reflexen bereits bei 2.0 mbar Beladedruck zu beobachtende leichte Verschiebung, ist Folge eines systematischen Fehlers, der durch Veränderung der thermischen Gesamtlast der Beladekammer bei Wasserstoffbeladung eingeführt wurde. Während Wärmetransport innerhalb der Kammer im Vakuum hauptsächlich durch Strahlung stattfindet, wird dieser Prozeß durch Einbringen von Wasserstoff in die Kammer bei Beladung, durch wesentlich effizientere Konvektionsprozesse abgelöst. Die Wärmeverlustleistung steigt stark an, die gesammte Kammer heizt sich auf. Ein Ventilator außerhalb der Kammer muß zur rasche Abfuhr der Verlustwärme eingesetzt werden. Leichte Rückwirkungen auf die Streugeometrie lassen sich nicht verhindern. Dieser systematische Fehler tritt bereits beim ersten niedrigsten Beladedruck (im gezeigten Experiment betrug dieser 0.3 mbar) ein. Da bei diesen niedrigen Drucken keinesfalls in plane Dehnung im Niobgitter stattfindet, kann er leicht separiert und im Bedarfsfall korrigiert werden. Bei allen folgenden höheren Beladedrucken war der Effekt zu vernachlässigen.

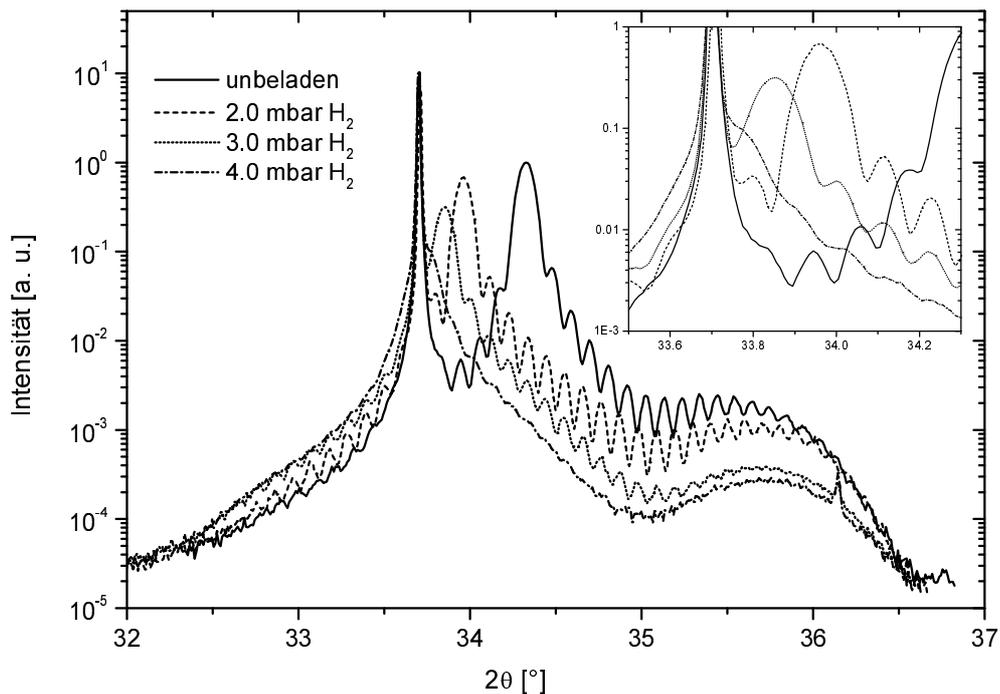


Abbildung 5.6: Braggbeugung an Probe pr4_1.3 bei einsetzender in plane Dehnung. Die für die Schichtdicke der vorgestellten Probe typischen Laueoszillationen des Niobreflexes verschwinden innerhalb eines engen Beladefensters irreversibel (siehe Teilbild rechts oben).

Von besonderem Interesse ist der in Abbildung 5.6 gezeigte Verlauf der out of plane Radialmessung. Die für die Anzahl der streuenden Niobebenen typischen

Laueoszillationen verschwinden irreversibel. In angularer Richtung konnte eine Verbreiterung des Braggreflexes gemessen werden. Das Einsetzen der in plane Dehnung steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den Veränderungen des Braggreflexes aus der Wachstumsrichtung.

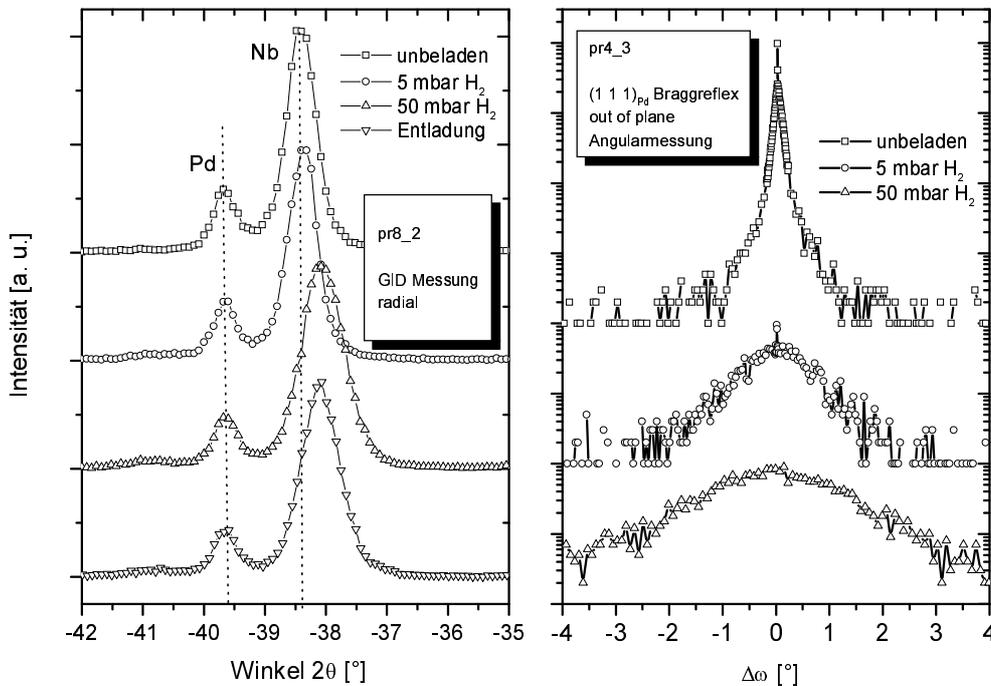


Abbildung 5.7: Veränderungen der Palladiumschicht bei in plane Dehnung des Niob. Im linken Teilbild sind Pd und Nb GID Reflexe bei verschiedenen Beladungen gezeigt (ROBL Beamline). Während der Niobreflex, einer in plane Dehnung entsprechend, seine Lage im Winkelraum verändert, zeigt die Wasserstoffbeladung keinen Einfluß auf den Palladiumreflex. Im Gegensatz dazu out of plane Messungen (angular) des Palladiumreflexes (rechtes Teilbild). Die Halbwertsbreite steigt auf das 20fache (ROBL Beamline). Obwohl es sich um unterschiedliche Proben handelt, ist das gezeigte Verhalten charakteristisch.

Diese beschränken sich nicht auf den Niobbraggreflex. Gleichzeitig konnte in allen Fällen eine starke Intensitätsabnahme im Palladiumreflex (Abbildung 5.6), einhergehend mit einer außerordentlichen Verbreiterung des Reflexes in angularer Richtung beobachtet werden (Abbildung 5.7). Die vorher kristalline Palladiumdeckschicht bekam mit einsetzender in plane Dehnung der Niobschicht zunehmend „pulverartigen“ Charakter. Die angulare Halbwertsbreite des Palladiumreflexes konnten an der ROBL Beamline bis zu einer Verbreiterung auf das 20fache gegenüber der unbeladenen Probe beobachtet werden. Gleichzeitig zeigten ebenfalls gemessene in plane Palladiumreflexe keinerlei Veränderung. Abbildung 5.7 zeigt im linken Teilbild in plane Palladiumreflexe bei Beladung (radial) und im rechten Teilbild entsprechende out of plane Reflexe in angularer Richtung. Aufgrund der

nicht meßbaren Dehnung der Palladiumeinheitszelle kann ein direkter Einfluß des Wasserstoff auf die morphologischen Änderungen am Palladium ausgeschlossen werden. Ein Zusammenhang mit den Veränderungen im Niob liegt deshalb nahe.

Neben den bis jetzt aufgeführten Veränderungen zeigte sich bei der Anpassung der ebenfalls gemessenen Reflektivitätsdaten [74] zum einen eine zunehmende Zwischenschicht- und Grenzflächenrauhigkeit, zum anderen ein überproportionales Wachsen der Niobschichtdicke. Das bedeutet, daß die Schichtdickenzunahme nicht mehr allein durch die Vergrößerung des Gitterabstandes in Wachstumsrichtung erklärt werden kann. Ebenfalls durchgeführte lichtmikroskopische *in situ* Messungen zeigten keinerlei Dehnung der Gesamtschicht in der Schichtebene.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Streubilder aus dem Übergangsbereich von ein- nach dreidimensionaler Dehnung lassen auf morphologische Veränderungen in der Niobschicht (und in Folge in der Palladiumdeckschicht) schließen. Die gezeigten Phänomene lassen sich zusammenfassen:

- Einsetzen der (richtungsabhängigen) Niobgitterdehnung in plane, Gitterdehnung out of plane.
- Mit zunehmendem Beladedruck kontinuierliches Verschwinden der Laueoszillationen des Niobreflexes.
- Überproportionale Schichtdickenzunahme in Wachstumsrichtung, keinerlei makroskopische Dehnung des Schichtsystems in der Schichtebenen.
- Radiale Verbreiterung der Braggreflexe in plane.
- „Pulverisierung“ der Palladiumdeckschicht.
- Erhöhte Grenz- und Oberflächenrauhigkeit.

In Kapitel 6 und 7 wird ein Modell für strukturelle Änderungen in der Niobschicht bei Wasserstoffbeladung vorgestellt, das alle oben erwähnten Phänomenen qualitativ erklären kann.

5.5 Entladung

Mit zunehmendem Wasserstoffdruck in der Beladekammer kommt es zur Verstärkung genannter Effekte. Erst die Entladung, d. h. das Evakuieren der Beladekammer, führt zu qualitativen Veränderungen. Die Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.10 zeigen Streubilder von in, out of plane und Reflektivitätsmessungen vor und nach Wasserstoffbeladung.

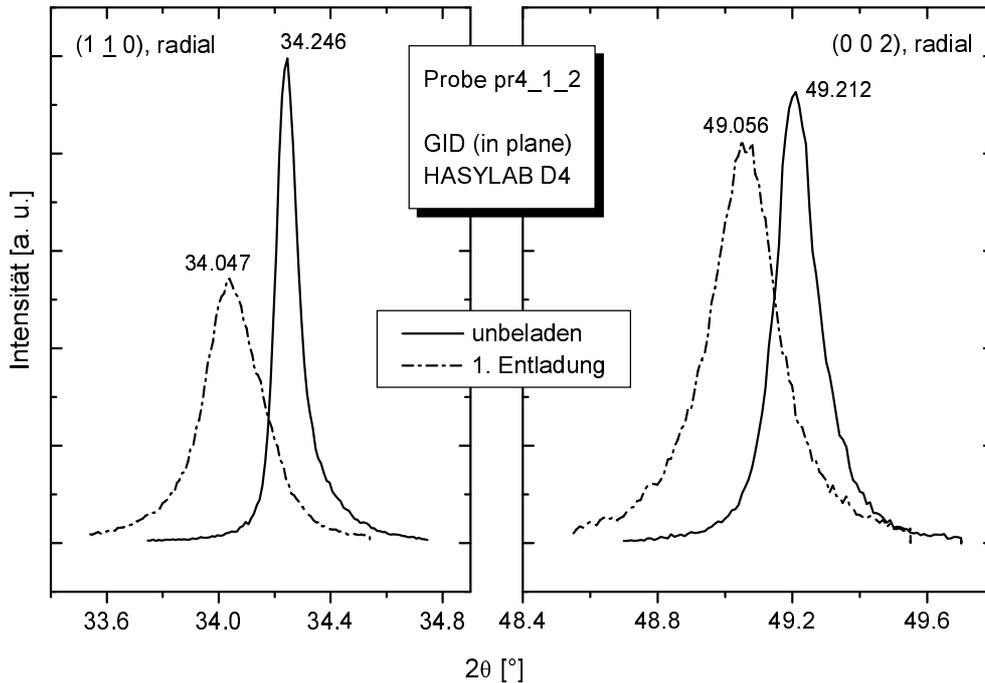


Abbildung 5.8: GID an Probe pr4_1_2. Vergleich zwischen unbeladener Probe und entladener Probe nach Beladung bei max. 7.5 mbar Wasserstoffdruck.

Abbildung 5.8 zeigt, daß nach Entladung in plane eine Restdehnung in beiden senkrechten Richtungen vorhanden bleibt (Probe wie in vorherigen Abschnitten). Das Niobgitter steht dadurch unter Zugspannung, folglich findet in Wachstumsrichtung Poissonkontraktion statt, die Netzebenenabstände werden gegenüber der unbeladenen Probe verkleinert (Abbildung 5.9). Die radialen Halbwertsbreiten der in plane Niobreflexe nahmen bei Entladung ab (gegenüber dem beladenen Zustand), die angularen zu. Daraus kann auf eine Teilrelaxation des Niobgitters nach Entladung geschlossen werden. Die gezeigte elastische Poissonkontraktion in out of plane Richtung (Abbildung 5.9) deutet allerdings darauf hin, das das Gitter im Mittel noch kohärent ist. Die Laueoszillationen der Niobschicht bleiben verschwunden. Die Kristallinität der Palladiumschicht ändert sich, ebenso wie die Grenzflächenrauigkeiten der Probe, im Vergleich zum vorherigen beladenen Zustand nicht mehr wesentlich. Der Vergleich zur unbeladenen Probe zeigt (Abbildung 5.10) eine verbleibende erhöhte Grenz- und Oberflächenrauigkeit, die Gesamtschichtdicke geht jedoch auf den Wert der unbeladenen Probe zurück [74].

Das gezeigte Verhalten konnte (mit schichtdickenabhängigen Unterschieden) an verschiedenen Proben reproduziert werden. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die deutlichen nichtreversiblen Veränderungen an den epitaktischen Niobfilmen durch Wasserstoffbeladung den bei Planung und Bau der Beladekammern sowie während der Messungen getriebenen Aufwand rechtfertigen.

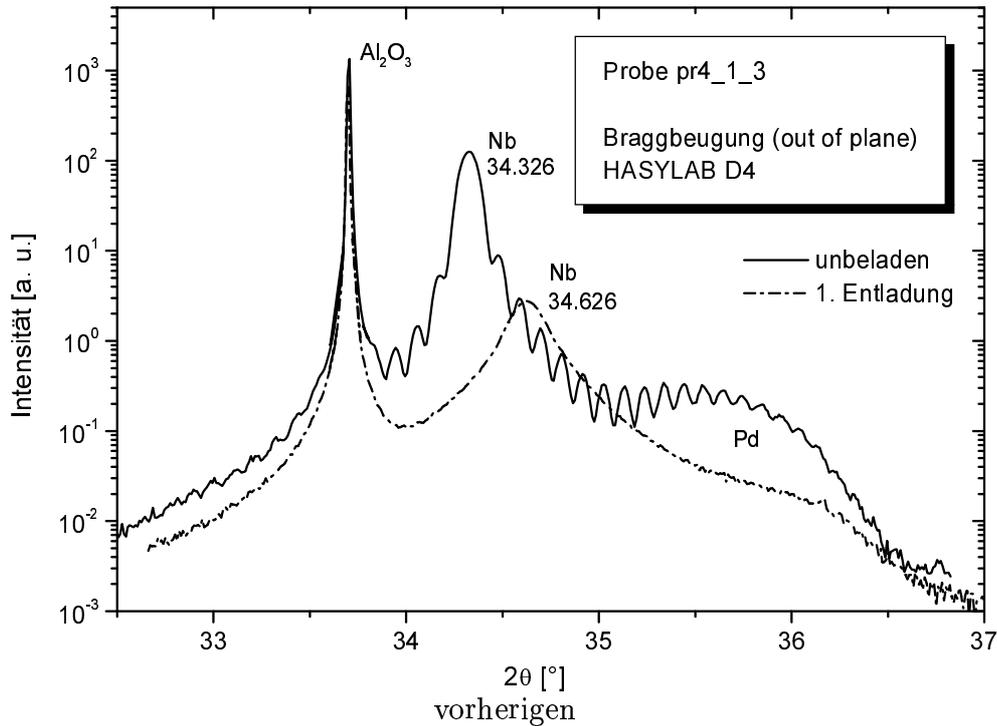


Abbildung 5.9: Braggbeugung an Probe pr4_1_3. Vergleich zwischen unbeladener Probe und entladener Probe nach Beladung bei max. 10 mbar Wasserstoffdruck.

tigen. Offensichtlich muß die Wiederholung eines Beladezykluses an der gleichen Probe, um z. B. nach erfolgter out of plane Braggbeugung GID-Messungen durchzuführen, zu abweichenden Ergebnissen führen. Ein Verhalten wie das in [83] vorgestellte unstetige „Springen“ der in plane Gitterparameter bei verschiedenen Beladezyklen konnte im Rahmen dieser Arbeit unter Beachtung der Individualität der Beladezyklen nicht festgestellt werden.

5.6 Überblick: Strukturelle Änderungen

Während der Wasserstoffbeladung ändert sich die Morphologie des epitaktisch gewachsenen Schichtsystems Saphir-Niob-Palladium. Anhand mehrerer Meßreihen an unterschiedlichen Proben konnten die auftretenden Veränderungen mit der einsetzenden Gitterdehnung in der Schichtebene (in plane) des Niob in Zusammenhang gebracht werden. Der bis zum Einsetzen der lateralen Gitterexpansion notwendige Wasserstoffbeladendruck liegt bei etwa 3.0 mbar für eine ca. 780 Å dicke Niobschicht. Dieser kritische Beladendruck steigt mit abnehmender Schichtdicke an (auf etwa 5.0 mbar bei einer ca. 230 Å dicken Niobschicht, Probe: pr8.2). Anhand der von Edelmann [74] ermittelten Löslichkeitsisothermen für die verwendeten Proben zeigt sich, daß die unterschiedlichen kritischen Be-

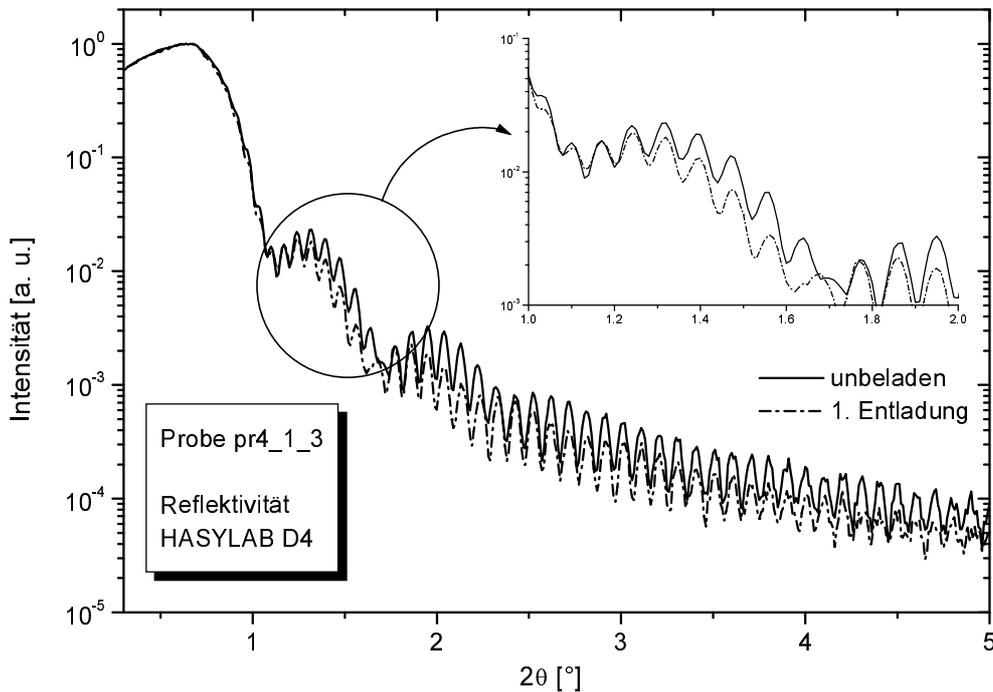


Abbildung 5.10: Reflektivität an Probe pr4.1.3. Vergleich zwischen unbeladener Probe und entladener Probe nach Beladung bei max. 10 mbar Wasserstoffdruck.

ladedrucke für verschiedene Schichtdicken jeweils mit einer annähernd gleichen Wasserstoffkonzentration $c_H \approx 0.05$ in den Niobschichten korrespondieren. Dies legt die Vermutung nahe, daß in erster Linie niobspezifische Materialeigenschaften und weniger probenspezifische Saphir-Niob Grenzflächeneigenschaften für das Einsetzen der morphologischen Veränderungen verantwortlich sind. Die charakteristische Ausbildung der morphologischen Veränderungen hingegen, ist wohl hauptsächlich der epitaktischen Saphir-Niob Grenzfläche zuzuschreiben, im speziellen der hohen Haftung des Niob auf Saphirsubstrat und der damit verbundenen Zwangsbedingungen.

5.6.1 Änderungen im Niobgitter

Abbildung 5.11 zeigt relative Änderungen der Netzebenenabstände $\Delta d/d$ und der relativen Volumenänderung $\Delta v/v$ (nach Gleichung 5.3) der angegebenen Proben bei Wasserstoffbeladung. Diese wurde aus Messungen der (110), (1 $\bar{1}$ 0) und (002) Braggreflexe bestimmt. Die genannten Reflexe stammen von zueinander senkrechten Netzebenen. Über

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \approx \frac{-\Delta \Theta_{hkl}}{\tan \Theta_{hkl}} \quad (5.2)$$

läßt sich die relative Änderung des Netzebenenabstand einer Schar hkl berechnen. Aus drei senkrechten Richtungen kann die mittlere Volumenänderung der

Einheitszelle bestimmt werden:

$$\frac{\Delta v}{v} = \left(1 + \frac{\Delta d_{110}}{d_{110}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta d_{1\bar{1}0}}{d_{1\bar{1}0}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta d_{002}}{d_{002}}\right) - 1. \quad (5.3)$$

Die dargestellten Meßpunkte wurden dabei jeweils durch einfache Anpassung von Gaußprofilen an die gemessenen Braggreflexe erhalten. Der $(110)_{\text{Nb}}$ Reflex

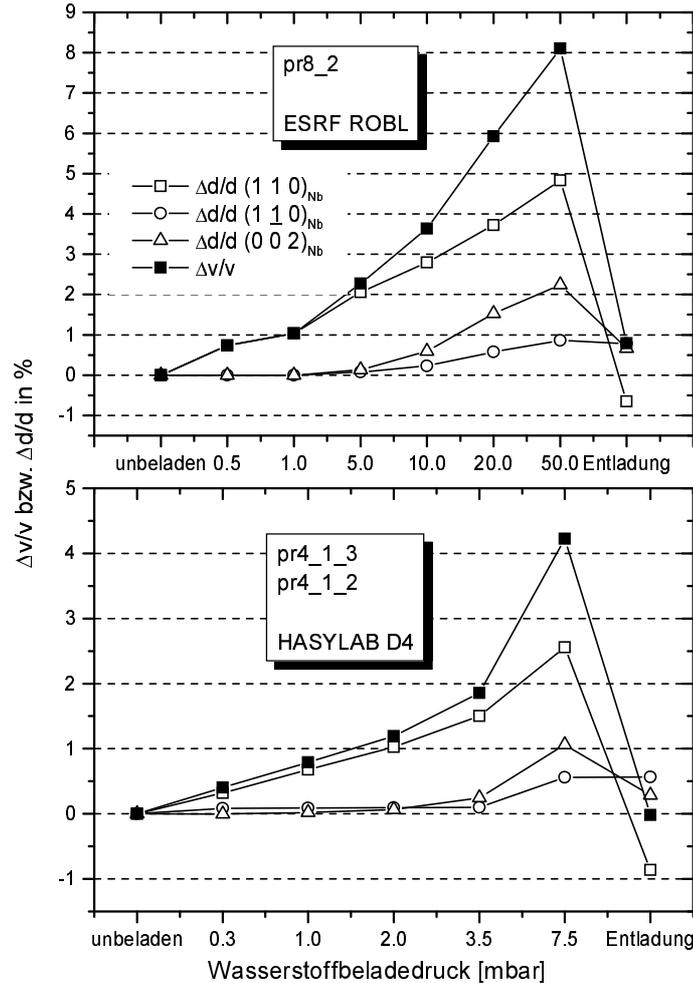


Abbildung 5.11: Relative Dehnung der Niobeinheitszelle bei Wasserstoffbeladung am Beispiel zweier unterschiedlicher Proben. Die Dicke der Niobschicht bei Probe pr8.2 beträgt ca. 230 \AA , bei pr4.1.3 (bzw. pr4.1.2) ist die Niobschicht ca. 780 \AA dick. Die Proben wurden an unterschiedlichen Großforschungseinrichtungen vermessen. Bei pr8.2 konnten alle angegebenen Braggreflexe während eines Beladezyklus gemessen werden, bei pr4.1. wurden out of plane und in plane Reflexe an unterschiedlichen (identisch gewachsenen) Proben gemessen. Alle gezeigten Messungen wurden bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Legende ist für beide Teilbilder gültig.

ist der out of plane Reflex mit Laueoszillationen, die Anpassung erfolgte ans Hauptmaximum. Die beiden senkrecht zueinander orientierten in plane Reflexe $(1\bar{1}0)_{\text{Nb}}$ und $(002)_{\text{Nb}}$ sind Ergebnis der GID Messungen. Die Probe pr8_2 wurde an der ESRF ROBL gemessen, die gezeigten Reflexe konnten dort während eines Beladezyklus gleichzeitig erhalten werden. Beim Probensystem pr4_1_ mußte zwischen der Großwinkel-Braggmessung und GID ein Probenwechsel stattfinden². pr4_1_2 und pr4_1_3 stammen vom gemeinsamen Substrat pr4.

Zunächst findet Gitterdehnung nur in Wachstumsrichtung ($[110]$) statt. Bei Erreichen eines schichtdickenabhängigen kritischen Beladedrucks setzt in plane Dehnung ein. Bei der dünneren Probe pr8_2 (oberes Teilbild) setzt die in plane Dehnung bei höheren Beladedrucken ein. Bei beiden gezeigten Probensystemen kann in $[001]$ Richtung eine stärkere relative Dehnung festgestellt werden. Nach Entladung ist die in plane verbleibende Restdehnung und die out of plane stattfindende Kontraktion zu erkennen. Dabei geht üblicherweise das Volumen der Einheitszelle auf seinen ursprünglichen Wert zurück. pr8_2 wurde allerdings so stark beladen (hohe Beladedrucke), daß nach Entladung eine Restvolumen-dehnung vorhanden blieb. Vergleichsmessungen im Abstand mehrerer Wochen zeigten, daß die Probe nach Entladung noch Restmengen Wasserstoff enthielt. Dieser diffundiert nur sehr langsam (über Wochen) aus den Proben. Der Effekt zeigte sich nur bei Proben, die hohen Beladedrucken ausgesetzt waren. Die dabei aufgetretenen großen innere Spannungen wurden durch eine Vielzahl von Versetzungen abgebaut, an denen der Wasserstoff auch nach Entladung gebunden war (trapping). Nach einigen Wochen enthielten auch diese Proben keinen Wasserstoff mehr, wie durchgeführte ^{15}N -Messungen zeigten³.

Das Einsetzen der lateralen Dehnung markiert den Übergang von eindimensionaler nach dreidimensionaler Dehnung. Die dreidimensionale Dehnung ist stark anisotrop. Dieser Übergang ist verknüpft mit dem Verschwinden der Laueoszillationen des out of plane Braggreflexes, der Vergrößerung der Halbwertsbreiten der gemessenen Reflexe, der Erhöhung der Grenzflächenrauigkeit, dem Abbau der Kristallinität der Palladiumdeckschicht und schließlich der im Vergleich zur Gitterdehnung in Wachstumsrichtung überproportionalen Gesamtschichtdickenzunahme. Abbildung 5.12 zeigt diese überproportionale Schichtdickenzunahme an verschiedenen Proben.

Es wurde bereits erwähnt, daß eine laterale Niobschichtvergrößerung in lichtmikroskopischen Untersuchungen nicht festgestellt wurde. Bei diesem Experiment wurde die Beladung unter dem Lichtmikroskop in situ durchgeführt. Dabei konnte eine der in Kapitel 4 vorgestellten Beladekammern verwendet werden. Die üblicherweise als Röntgenstrahlfenster dienende Berylliumhalbschale wurde

²Die GID Reflexe konnten nicht im gleichen Beladezyklus gemessen werden. Das verwendete Instrument an der Beamline D4 des HASYLAB verfügt nicht über genügend Freiheitsgrade der Bewegung, die Lage der Probe muß deshalb für GID verändert werden.

³Für die unkomplizierte Durchführung der ^{15}N -Messungen sei Herrn Dr. Krauser (HMI Berlin) gedankt.

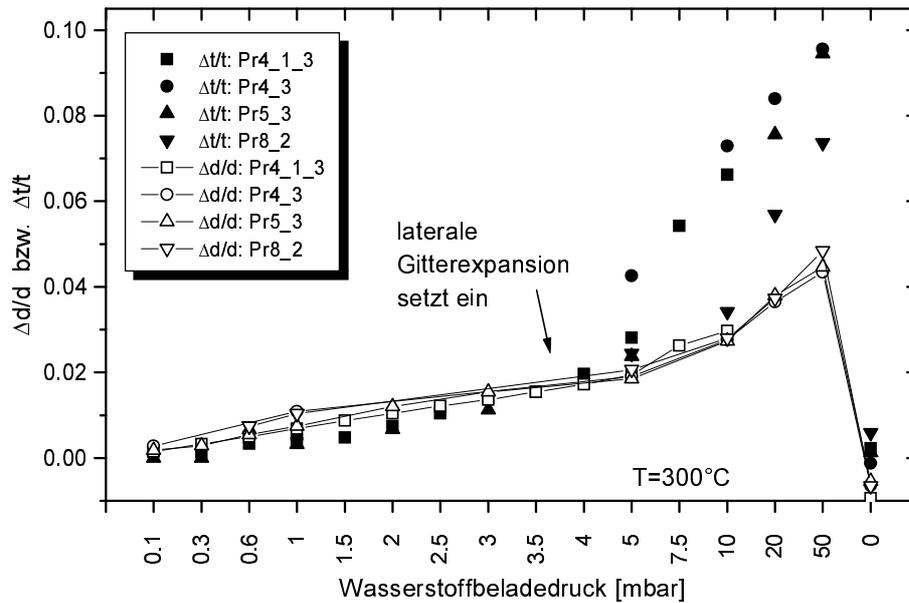


Abbildung 5.12: Vergleich der Gesamtschichtdickenzunahme mit der Gitterdehnung in Wachstumsrichtung an unterschiedlichen Proben. Aufgetragen sind jeweils relative Änderungen des Gitterdehnung in Wachstumsrichtung $\Delta d/d$ (offene Symbole) wie sie aus Großwinkelbraggmessungen ermittelt wurde. Die gefüllten Symbole repräsentieren die relative Änderung der Schichtdicke $\Delta t/t$ die aus Reflektivitätsmessungen erhalten wurde. Bis zum Einsetzen der lateralen Gitterexpansion zeigt sich kein Unterschied, danach weichen Gitterdehnung und Schichtdickenzunahme ab.

durch eine UHV-Glasabdeckung ersetzt. Die lichtmikroskopische Messung fand unter den gleichen Bedingungen wie die Röntgenmessungen (Neutronenmessungen) statt. Eine laterale Dehnung der gesamten Niobschicht würde ein Überlappen des Saphirsubstrats bedeuten. Bei lateralen Gitterdehnungen von bis zu 3% entspräche dies bei der üblichen Probengröße von 10 mm einer Schichtvergrößerung von $300 \mu\text{m}$.

Unter der Annahme, daß aufgrund der lateralen Gitterexpansion überschüssiges Material durch einen Diffusions- oder Materialverschiebungsprozeß in Wachstumsrichtung zur überproportionalen Schichtdickenzunahme führt, sollte das Volumen erhalten bleiben (es wird nicht angenommen, daß sich Blasen oder Löcher in der Niobschicht bilden, oder gar eine großflächige Aufwölbung durch Teilablösung der Schicht vom Substrat bei Wasserstoffbeladung stattfindet). Die relative Volumenänderung der Einheitszelle $\Delta v/v$ sollte mit der relativen Gesamtvolumenänderung der Schicht $\Delta V/V$ übereinstimmen. Da die Gesamtschicht keine laterale Expansion erfährt, entspricht die relative Gesamtvolumenänderung der relativen Gesamtschichtdickenänderung $\Delta t/t$, die aus Reflektivitätsmessun-

gen bekannt ist:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta t}{t}.$$

Abbildung 5.13 zeigt die relative Änderung der Einheitszelle (quadratische Symbole) und der Gesamtschichtdicke (Kreise). Die über einen großen Beladedruck-

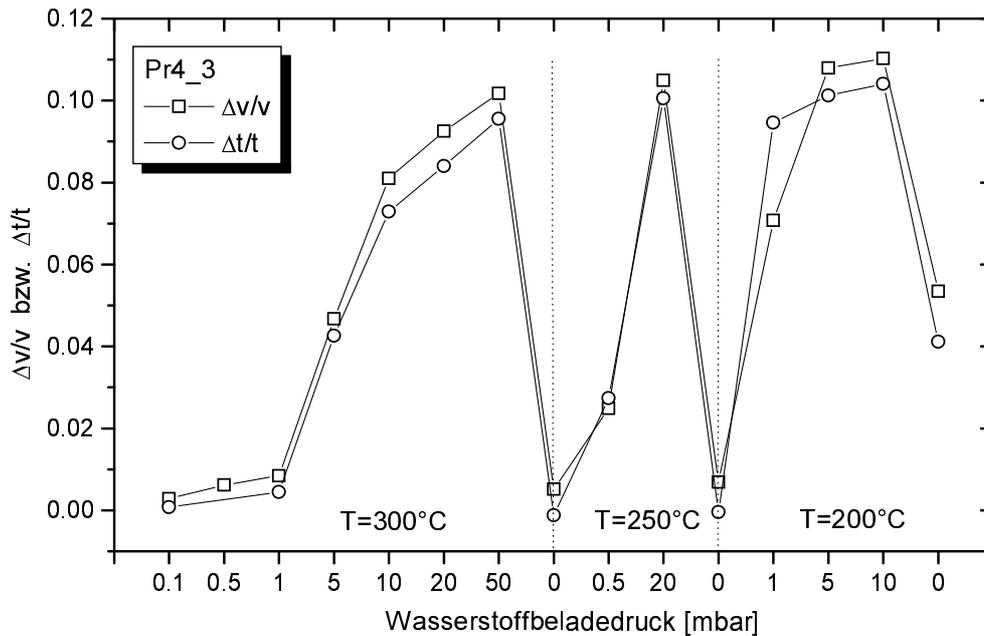


Abbildung 5.13: Vergleich der relativen Gesamtschichtdickenzunahme $\Delta t/t$ mit der relativen Änderung des Volumens des Niobgitters $\Delta v/v$. Die Messungen wurden an der ESRF ROBL über einen großen Beladedruck- und Temperaturbereich durchgeführt.

und Temperaturbereich durchgeführten Messungen bestätigen die oben ausgeführte Annahme. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Das aus der lateralen Gitterdehnung überschüssige Material trägt zur Gesamtschichtdickenzunahme bei. Die überproportionale Schichtdickenzunahme kann nicht durch Einführung zusätzlicher Volumina (Blasen usw.) in der Niobschicht erklärt werden. Eine mögliche Erklärung, wie und wodurch der angenommene Prozeß stattfindet, wird in Kapitel 7 gegeben.

5.6.2 Zusammenfassung

Die empirisch ermittelten strukturellen Änderungen des Probensystems bei Wasserstoffbeladung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Expansion des Niobgitters findet bei kleinen Beladedrücken (entsprechend einer niedrigen Wasserstoffkonzentration im Niob) zunächst nur in

Wachstumsrichtung statt. Bei höheren Beladedrücken dehnt sich das Gitter auch lateral. Die Volumenzunahme der Niobeinheit zelle bleibt dabei anisotrop, die Dehnung in Wachstumsrichtung überwiegt.

- Das Niobgitter verhält sich elastisch. Bei Entladung verbleibt eine Restdehnung in lateraler Richtung, in Wachstumsrichtung kommt es dadurch zu einer Kontraktion (Poissonkontraktion). Das Volumen der Niobeinheit zelle geht nach Entladung auf den ursprünglichen Wert zurück.
- Solange keine laterale Dehnung des Niobgitters stattfindet, stimmt die relative Gitterexpansion in Wachstumsrichtung mit der Gesamtschichtdickenzunahme in Wachstumsrichtung überein. Bei Einsetzen der lateralen Gitterexpansion weichen die relative Gesamtschichtdickenänderung und die relative Gitteränderung in Wachstumsrichtung voneinander ab. Die Schichtdicke ändert sich überproportional stark. Es findet keine makroskopische Dehnung der Schicht in lateraler Richtung statt. Die relativen mikroskopischen (Niobgitter) und makroskopischen Volumenänderung stimmen überein.
- Mit Einsetzen der lateralen Gitterexpansion verschwinden die Laueoszillationen des out of plane Braggreflexes des Niob, erhöhen sich die Halbwertsbreiten der gemessenen Reflexe und nimmt die Grenzflächenrauigkeit zu.
- Mit Einsetzen der lateralen Gitterexpansion wird die Kristallinität der Palladiumdeckschicht zerstört. Der Prozeß der Verlagerung von überschüssigem Material aus der lateralen Gitterdehnung in Wachstumsrichtung sollte dafür verantwortlich sein.

Streudaten aus der Wachstumsrichtung ($[110]_{\text{Nb}}$) liefern, aufgrund der begrenzten Anzahl streuender Ebenen (im Mittel ca. 300 Niobebenen, entsprechend einer Schichtdicke von 700 \AA), neben Informationen zum mittleren Gitterparameter (Lage des Niobbraggreflexes) ein detailliertes Bild über den Kohärenzzustand der Schicht in dieser Richtung. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, wie anhand eines Computerprogrammes die Niobschichten zusammen mit verschiedenen denkbaren Realstrukturen simuliert und dann in kinematischer Näherung Röntgenstreubilder berechnet werden. Schließlich wird versucht, ein möglichst einfaches Modell zu finden, das die an den Proben beobachteten Phänomene bei Wasserstoffbeladung weitgehend beschreibt.

Kapitel 6

Computersimulation

Die Berechnung von Streudaten anhand eines im Computer simulierten Kristalls ist äußerst rechenintensiv, die Größe eines berechenbaren Kristalls deshalb beschränkt. Das vorliegende Probensystem eignet sich wegen der relativ kleinen Anzahl streuender Niobebenen, zur Modellierung im Computer, wenn man sich auf die Niobschicht selbst beschränkt (ohne Substrat). Es wird versucht, durch Simulation verschiedener Realstruktureffekte eine phänomenologische Beschreibung der beobachteten morphologischen Veränderungen in den Niobschichten bei Wasserstoffbeladung zu finden.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Grundlagen eines Programms zur Simulation einer Niobschicht mit verschiedenen Realstrukturen erläutert. Schließlich wird das Prinzip eines elementaren Störprozesses (punktdefektartige Strukturstörung) vorgestellt, mit dessen Hilfe sich alle beobachteten strukturellen Änderungen qualitativ erklären lassen. Das Verschwinden der Laueoszillationen des out of plane $(110)_{\text{Nb}}$ Braggreflexes mit zunehmender Wasserstoffkonzentration wird Ausgangspunkt für Simulationen mit Defekten sein. Zunächst wird auf die Berechnung der Streuintensitäten in kinematischer Näherung eingegangen.

6.1 Fouriertransformation

Die vorgestellte Simulation verläuft in zwei unabhängigen Schritten:

- Modellierung des Niobkristalls incl. der gewünschten Störungen.
- Überführung des Kristalls vom Realraum in den reziproken Raum durch Fouriertransformation.

Für den zweiten Punkt waren bereits Computerprogramme verfügbar. In vorliegender Arbeit wurde das frei verfügbare Programm *DISCUS* [84] verwendet. Die Autoren dieses Computerprogramms sind REINHARD NEDER und THOMAS PROFFEN, das Programm liegt in der aktuellen Version

3.2 im Internet zum kostenlosen „download“ bereit (URL: <http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/crystal/discus/discus.html>).

Von der Vielzahl der in *DISCUS* angebotenen Möglichkeiten wurde lediglich die Berechnung der gestreuten Intensität durchgeführt. Dabei wird die in [85] beschriebene Fouriertransformation nach der Standardformel der kinematischen Streuung verwendet:

$$F(\vec{h}) = \sum_{i=1}^N f_i(\vec{h}) e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_i} \cdot e^{-\frac{B|\vec{h}|^2}{4}} \quad (6.1)$$

Die Summe läuft über alle N Atome des simulierten Kristalls, f_i ist der Atomformfaktor des Atoms i , \vec{r}_i dessen Koordinaten in Gittereinheiten. Berechnet wird die Summe für ein ausgewähltes Gitter \vec{h} im reziproken Raum. Der in Gleichung 6.1 vorhandene isotrope Debye-Waller Faktor wurde nicht verwendet.

Auf zwei Besonderheiten bei der Berechnung der Streuintensität von simulierten Kristallen soll hingewiesen werden.

6.1.1 Die endliche Größe des Kristalls

Die sog. *finite size* Effekte beruhen auf der Endlichkeit des simulierten Kristalls. Die Situation ist dadurch äquivalent der in Abschnitt 1.3, Seite 17 beschriebenen Braggbeugung an kleinen Kristallen. Anstatt scharfer Braggreflexe erhält man die oszillierende Lauefunktion. Zumeist ist dieser Effekt unerwünscht, da der simulierte Kristall lediglich der beschränkten Computerkapazität wegen eine endliche Größe aufweist. Er kann durch Verwendung *periodischer Randbedingungen* [85] vermieden werden, allerdings auf Kosten der Auflösung im reziproken Raum.

Die Anzahl der streuenden Ebenen in Wachstumsrichtung bei den gemessenen Proben ist gering. Deshalb treten *finite size* Effekte in Simulationen dieser Richtung nicht als Problem auf. In den lateralen Richtungen kommt es allerdings zu unerwünschten *finite size* Effekten. Auf die Verwendung periodische Randbedingungen wurde dennoch verzichtet. Durch Erhöhen der Anzahl streuender Ebenen in lateraler Richtung (z. B. auf 1000) konnten störende Effekte weitgehend unterdrückt werden. Simulationen von „makroskopischen“ lateralen Effekten, z. B. angulare Halbwertsbreiten von Braggreflexen, können damit nicht durchgeführt werden. Simuliert werden im Wesentlichen Streubilder entlang des radialen Pfades aus der Wachstumsrichtung. Weiterhin ist die Kohärenz der Gittersumme zu diskutieren.

6.1.2 Kohärenz

Im Streuexperiment ist die Ausdehnung des kristallinen Bereichs, aus dem eine kohärente Summe der Streuamplituden der einzelnen Atome stattfinden kann,

meist von der Kohärenz des Röntgen(Neutronen)strahls bestimmt. Im Ergebnis setzt sich die erhaltene Streuintensität aus einer Vielzahl inkohärent summierter Probenbereiche zusammen, innerhalb derer die Streuamplituden der Atome kohärent summiert werden.

Einige im Experiment zu beobachtende Effekte, z. B. die angulare Breite eines Braggreflexes oder die Welligkeit einer Oberfläche, sind inkohärenter Natur. Die angulare Breite eines Braggreflexes wird durch die *Mosaizität* des streuenden Kristalls erklärt. Die Mosaizität ist ein Maß für die gegenseitige Verkipfung kleiner kristalliner Bereiche im Kristall. Sind zwei kristalline Bereiche um einen Winkel $\Delta\omega$ gegeneinander verkippt, so sollte bei einer Drehung um ω des Kristalls im parallelen Primärstrahl zuerst der eine Mosaikblock die Braggbedingung erfüllen, nach einer Verkipfung um $\Delta\omega$ des gesamten Kristalls dann der zweite Mosaikblock. Bei einer großen Anzahl verschieden verkippter Mosaikkristallite ist über einen bestimmten Drehbereich des Kristalls die Braggbedingung immer erfüllt. Der erhaltene Braggreflex wird verbreitert. Sind die Mosaikblöcke allerdings wesentlich kleiner als die Kohärenzlänge des Röntgenstrahls, wirken sie lediglich als statistische Unordnung des Gitters. Eine Verbreiterung des Reflexes kann nicht beobachtet werden. In einer späteren Simulation wird dieser Effekt gezeigt.

Das inkohärente Summieren vieler kohärenter Bereiche ist mit großem Rechenaufwand verbunden. Es wird deshalb in der Regel darauf verzichtet. Für die interessante radiale Richtung des out of plane Braggreflexes entsteht dadurch lediglich ein statistischer Nachteil. Im Experiment und in der Simulation sollten kohärente Effekte dominieren.

Im Experiment gibt es neben der räumlichen immer auch eine zeitliche Inkohärenz, d. h. ein einzelner Meßpunkt wird über einen Zeitraum gemittelt, der z. B. lang gegen thermische Schwingungen einzelner Atome ist. Die Simulation hingegen ist eine Augenblickaufnahme. Eine simulierte statistische Unordnung einer Anzahl Atome wird deshalb als statische Konfiguration betrachtet und ergibt ein dieser Konfiguration entsprechendes Streubild (*Specklemuster*). Bei der Beurteilung der simulierten Streubilder muß dieser Effekt berücksichtigt werden.

6.2 Modellierung des Kristalls

Die Modellierung des Kristalls ist der wesentliche Teil der Computersimulation. Der Kristall wird statisch mittels eines Computerprogramms „erzeugt“. Statisch heißt, die Auswirkungen möglicher Einflüsse auf die Kristallkonfiguration stehen zu Beginn der Simulation bereits fest. Dem gegenüber stehen Methoden, bei denen bestimmte Einflüsse auf eine dynamische Kristallkonfiguration wirken, und die endgültige Anordnung der Atome, z. B. über Energieminimierung, erst berechnet wird. Molekulardynamik ist Beispiel für eine dynamische Methode.

Die statische Methode wurde aus zwei Gründen gewählt. Annahmen, die bei statischen Methoden in eine bestimmte Kristallkonfiguration fließen, gehen

bei dynamischen Methoden in die Wechselwirkungspotentiale der Atome. Die Kenntnis einer bestimmten Endkonfiguration ist mittels Streumethoden viel leichter zugänglich als Parameter der interatomaren Wechselwirkung. Insbesondere bei der Simulation epitaktisch verspannter Systeme und dünner Schichten, lägen einem dynamischen Ansatz drastische Annahmen über atomare Wechselwirkungen zugrunde. Zwar scheint es zunächst elegant, im Computermodell auf ein bestimmtes Atom eine Kraft auszuüben und die weiteren Auswirkungen dieses Elementarprozesses dann zu berechnen. Bei Unkenntnis der atomaren Wechselwirkungen ist die statische Annahme über die Auswirkungen der Kraft, nämlich die Verschiebung des Atoms und seiner nächsten Nachbaratome nach einer festgelegten Gesetzmäßigkeit, die schwächere und damit zu bevorzugende.

Verglichen mit Molekulardynamikrechnungen stellt die hier dargestellte Methode zudem eine ausgesprochen effiziente, mit experimentellen Ergebnissen verknüpfbare Methode zur Untersuchung der Fragestellung dar.

Das Computerprogramm ist in der Programmiersprache C [86] erstellt. Einige verwendete Methoden werden in den nächsten Abschnitten aufgezeigt. Der Quelltext des Programms ist im Anhang A abgedruckt.

Darstellung des Gitters

Das (bcc Niob-)Kristallgitter wird in Form einer dreidimensionalen Matrix im Computerspeicher abgebildet. Jeder Gitterpunkt ist implizit entweder von einem Atom besetzt oder nicht, die Auswahl wird über einen einfachen Algorithmus anhand der drei Matrixindizes getroffen. Die einfachste Darstellung eines bcc Gitters mit (110) Oberfläche wird durch Transformation in ein fct System erreicht. Abbildung 6.1 zeigt schematisch die Transformation. Aus der $[110]_{\text{bcc}}$ Richtung wird die $[010]_{\text{fct}}$ Richtung. In Gittereinheiten des ursprünglichen bcc Gitters ausgedrückt, lautet die Rücktransformationsanweisung der Einheitsvektoren:

$$\vec{e}_i^{\text{bcc}} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & 0 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \cdot \vec{e}_i^{\text{fct}} \quad (6.2)$$

Das dadurch aufgespannte Gitter gewährleistet, daß jedes Atom durch eine ganzzahlige Linearkombination der drei Einheitsvektoren des fct Systems angesprochen werden kann. Das Gitter enthält damit doppelt so viele Gitterpunkte wie tatsächlich Atome vorhanden sind. Z. B. ist der Gitterpunkt $(100)_{\text{fct}}$ eine gültige Linearkombination der fct Einheitsvektoren, enthält aber kein Atom des bcc Gitters. Der Gitterpunkt $(101)_{\text{fct}}$ enthält das kubisch raumzentrierte Atom, welches im bcc System am Ort $(0.5 -0.5 0.5)_{\text{bcc}}$ liegt. Im folgenden wird die Richtung der Oberflächennormalen ($[110]_{\text{bcc}}$ bzw. $[010]_{\text{fct}}$) als y -Richtung bezeichnet, entsprechend die verbleibenden als x - und z -Richtung. Die z -Richtung ist in bcc und fct Darstellung gleich. Die Festlegung, ob ein Gitterpunkt durch ein Atom besetzt

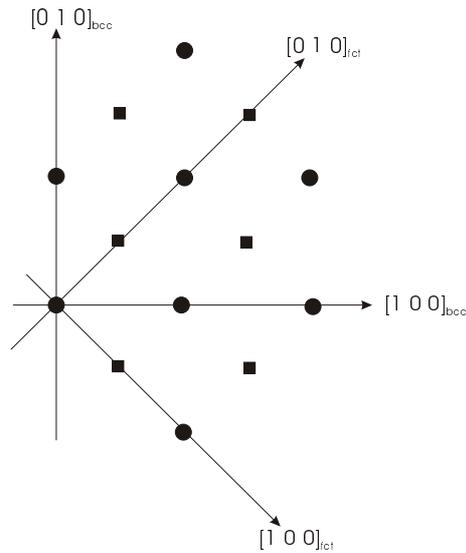


Abbildung 6.1: Transformation des bcc Gitters in ein fct Gitter. Die quadratischen Symbole sind um einen halben Gitterparameter aus der Papierebene heraus verschoben und stellen die kubisch raumzentrierten Atome des bcc Gitters dar. Blickrichtung ist die beiden Darstellungen gemeinsame $[001]$ Richtung.

ist oder nicht, erfolgt über die Summe der Indizes in fct Darstellung. Ein Gitterplatz ist immer dann von einem Atom besetzt, wenn die Indexsumme geradzahlig ist.

Alle Operationen am Gitter werden in Gittereinheiten durchgeführt. Die Gittereinheiten in x - und y -Richtung sind identisch, die Gittereinheiten der x - und z -Richtung stehen im Verhältnis $x/z = \sqrt{2}$. Eine Gittereinheit in z -Richtung entspricht im Kristall der Länge $a/2$, in x - oder y -Richtung der Länge $a/\sqrt{2}$, wobei a der Gitterparameter des bcc Gitters ist ($a = 3.3 \text{ \AA}$ für Niob). Die Kristallebenen liegen in z -Richtung dichter als in den beiden anderen Richtungen.

Da die Größe des simulierten Kristalls variieren kann, wird der Speicherplatz für das Gitter, den Angaben über die gewünschte Kristallgröße in der Kommandozeile beim Programmaufruf entsprechend, dynamisch belegt. Ein einzelner Gitterpunkt besteht im Wesentlichen nur aus den drei lokalen Verschiebungen dx, dy, dz eines Atoms aus der idealen Gitterruheposition. Der Ortsvektor eines Atoms kann dann als Summe aus den Matrixindizes und den lokalen Verschiebungen gebildet werden. Bevor der Kristall in eine für *DISCUS* lesbare Form geschrieben wird, erfolgt eine Rücktransformation nach Gleichung 6.2 in bcc Gittereinheiten.

Zufallszahlen

Die Standardbibliotheken der Programmiersprache C enthalten einen Pseudo-Zufallszahlengenerator `rand()`, der ganzzahlige Pseudo-Zufallszahlen im Bereich von 0 bis `RAND_MAX` erzeugt. Die Konstante `RAND_MAX` beträgt bei einem 32-Bit Computersystem (PC) in der Regel $RAND_MAX = 2^{31}$.

Um im Intervall $[0, 1]$ gleichverteilte Pseudo-Zufallszahlen zu erhalten, kann folgende Funktion definiert werden:

```
double efrand(void)
{
    return {(double) rand()/RAND_MAX};
}
```

Die Funktion `efrand()` liefert beim Aufruf eine Fließkommazahl doppelter Genauigkeit aus dem Zahlenintervall $[0, 1]$. Abwandlungen der gezeigten Funktion, um z. B. die Intervallränder auszuschließen, lassen sich entsprechend definieren.

In Simulationen physikalischer Systeme nehmen gleichverteilte Zufallszahlen zumeist eine untergeordnete Rolle ein. Viel häufiger werden gaußverteilte Zufallszahlen benötigt. Eine wichtige Methode, um aus gleichverteilten Zufallszahlen normalverteilte zu generieren, ist die BOX-MULLER [87] Transformation. In ihrer einfachsten Form lautet diese:

$$\begin{aligned} y_1 &= \sqrt{-2 \ln(x_1)} \cos(2\pi x_2) \\ y_2 &= \sqrt{-2 \ln(x_1)} \sin(2\pi x_2). \end{aligned}$$

Aus zwei unabhängigen gleichverteilten Zufallszahlen x_1 und x_2 aus dem Intervall $[0, 1]$ werden zwei neue unabhängige normalverteilte Zufallszahlen y_1 und y_2 erzeugt. Um numerischen Instabilitäten bei $x_1 \approx 0$ vorzubeugen, kann die Box-Muller Transformation in Polarform [88, 89] verwendet werden:

```
double gaussrand(double x0, double sigma)
{
    static int valid = 0;
    static double y1, y2;
    double wx, x1, x2;

    if (valid) {
        valid = 0;
        return (x0 + sigma * y2);
    } else {
        do {
            x1 = 2.0 * efrand() - 1.0;
            x2 = 2.0 * efrand() - 1.0;
            wx = x1 * x1 + x2 * x2;
        } while (wx >= 1.0);
        wx = sqrt((-2.0 * log(wx))/wx);
    }
}
```

```

        y1 = x1 * wx;
        y2 = x2 * wx;
        valid = 1;

        return (x0 + sigma * y1);
    }
}

```

Die gezeigte Funktion `gaussrand()` erzeugt zwei gaußverteilte Zufallszahlen um x_0 mit Standardabweichung σ und liefert eine der beiden zurück. Falls beim vorhergehenden Funktionsaufruf bereits zwei Zufallszahlen erzeugt wurden, wird lediglich die zweite Zufallszahl ausgegeben und die Funktion für eine neuerliche Berechnung zweier gaußverteilter Zufallszahlen beim nächsten Aufruf vorbereitet.

6.3 Simulation des idealen Kristalls

Beim idealen Kristall sind alle Atome an ihren exakten Gitterpositionen. Durch Aufruf des im Rahmen vorliegender Arbeit erstellten Computerprogramms zur Simulation von dünnen Niobschichten `niob` in der Form `niob 1000 335 2 0.0 data1.dat` wird ein Gitter der Dimension $1000 \times 335 \times 2$ erzeugt. Ohne zusätzliche Optionen (siehe folgende Abschnitte) werden die enthaltenen 335000 Atome in eine für DISCUS lesbare Form in die Datei `data1.dat` gespeichert. Eine so simulierte Niobschicht besteht aus 1000 Atomebenen in x -Richtung und lediglich 2 Atomebenen in z -Richtung. Die Schichtdicke beträgt 335 Atomlagen (y -Richtung), dies entspricht einer Dicke von 780 Å. DISCUS berechnet daraus durch Fouriertransformation eine Schnittebene des reziproken Raumes. Günstigerweise wird man für die angegebenen Kristallkonfiguration die h, k -Ebene (Notation in DISCUS: $h \equiv [100]_{\text{bcc}}$ -Richtung, $k \equiv [010]_{\text{bcc}}$ -Richtung, l entsprechend) berechnen, da die l -Richtung nur aus 2 Atomlagen besteht. Um den $(110)_{\text{Nb}}$ Braggreflex zu erhalten, kann h und k beispielsweise im Intervall $[0.95, 1.05]$ variiert werden ($l = \text{const.} = 0$). Das gerahmte Teilbild (links oben) der Abbildung 6.2 zeigt die Intensitätsverteilung der von DISCUS berechneten Ebene im reziproken Raum.

Die berechnete Intensitätsverteilung ist eingebettet in eine Grafik, die zeigt, wie aus den berechneten reziproken Ebenen die Intensitätskurven extrahiert werden. Diese entsprechen realen Messungen und sind mit ihnen vergleichbar. Das programmtechnische Vorgehen dabei ist weitgehend dem experimentellen Meßvorgang nachgebildet. Es wird ein Auflösungselement $dr \times dw$, der radialen und angularen Auflösung des Experiments entsprechend definiert und in radialer und angularer Richtung bewegt. Die berechneten Intensitätswerte innerhalb des Auflösungselements werden summiert und ergeben den Intensitätswert der entsprechenden Position des Auflösungselements im reziproken Raum. Um die Intensitätskurve in radialer Richtung zu erhalten, wird das Auflösungselement

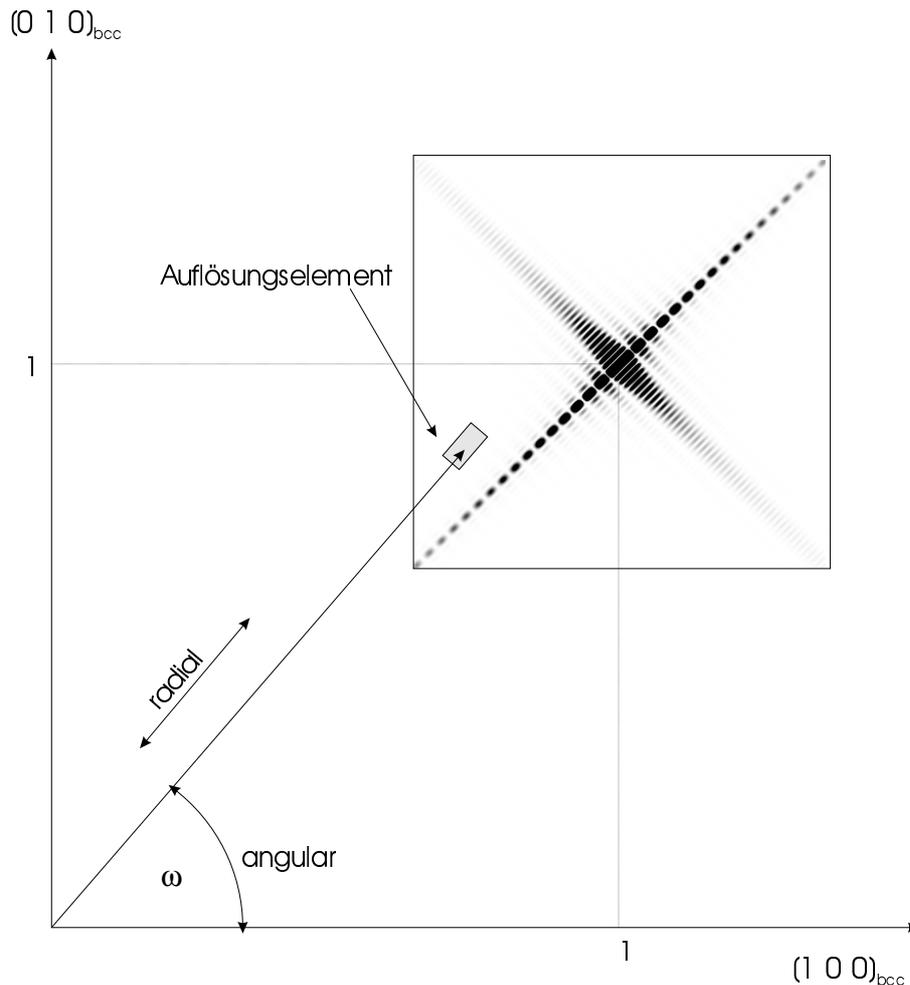


Abbildung 6.2: Simulierte Intensitätsverteilung im reziproken Raum. Das ge-
 rahmte Teilbild links oben stellt die von DISCUS berechnete Intensitätsverteilung
 um den (110) Reflex dar. In der gezeigten Graustufendarstellung nimmt die
 Intensität mit zunehmender Schwärzung zu. Um daraus eine der Radial- bzw.
 Angularmessung entsprechende Intensitätskurve zu bekommen, wird äquivalent
 einer realen Messung, ein Auflösungselement in der berechneten reziproken Ebe-
 nen bewegt und die sich darin befindenden Punkte der Ebene aufsummiert.

auf der 45° Linie in $[110]$ -Richtung bewegt. Die Schrittweite wird so gewählt,
 daß sich bei zwei benachbarten Punkten die jeweiligen Auflösungselemente über-
 lappen. Dies entspricht dem Meßmodus, der im Experiment gewählt würde. Die
 angular Richtung wird entsprechend erhalten. Der in Abbildung 6.2 gezeigte
 Intensitätsstreifen in angularer Richtung ist ein unerwünschter finite size Effekt
 (aufgrund der begrenzten Anzahl von 1000 Atomlagen in x -Richtung). Durch
 Verschlechterung der angularen Auflösung können die dadurch entstehenden Os-
 zillationen unterdrückt werden.

Das Extrahieren von Intensitätskurven aus den berechneten reziproken Ebenen wird von zwei Befehlsdateien (*Script*) für den auf allen Computersystemen erhältlichen Reportgenerator AWK [90] automatisch durchgeführt. Die Scriptdateien sind in Anhang B aufgelistet.

Entsprechend dem Experiment, bieten die genannten Befehlsdateien die Möglichkeit, vor Extraktion der Intensitätskurven die reziproke Ebene um einen kleinen Winkel $d\chi$ um den Braggpunkt (110) zu drehen. Dadurch wird der Tatsache Rechnung getragen, daß in der Praxis die exakte Platzierung einer Probe im Drehzentrum des Diffraktometers kaum möglich ist. Das bedeutet, daß bei einer Radialmessung über einen größeren Winkelbereich der eigentliche Braggreflex aufgrund der Eichung genau durchlaufen wird. Bei größerer Entfernung zum Braggpunkt wird der radiale Pfad aber verlassen. Dadurch scheint die Intensität an den Rändern der Messung zu schwach. Diesem Problem kann meßtechnisch durch Ausmessen der gesamten reziproken Ebene um den gewünschten Braggreflex (ähnlich den DISCUS-Berechnungen) begegnet werden. In der Regel wird dies aus Zeitgründen kaum möglich sein. Um die aus der Simulation erhaltenen Kurven mit den Meßkurven besser vergleichen zu können, kann diese Korrektur mit einbezogen werden.

Die lokalen Verschiebung dx, dy, dz der einzelnen Gitterpunktes sind beim idealen Kristall null. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie verschiedene mögliche Realstrukturen programmtechnisch umgesetzt werden ($dx, dy, dz \neq 0$) und welche Auswirkungen sich daraus auf das (kohärente) Streubild einer dünnen Schicht (out of plane) ergeben.

6.4 Realstrukturen

Dieser Abschnitt führt verschiedene Realstrukturen in die Simulation dünner Schichten ein. Die Auswirkungen auf den Intensitätsverlauf des kohärenten out of plane Reflexes werden untersucht, um Hinweise auf die tatsächlich vorliegende Konfiguration der Proben und auf Änderungen dieser Konfiguration bei Wasserstoffbeladung zu erhalten.

Treten in einer epitaktisch auf einem Substrat haftenden Schicht Spannungen auf, die nicht durch Versetzungen abgebaut wurden, sollte dies zu Gitterparametergradienten in der Schicht führen. Wächst eine Schicht aufgrund einer epitaktischen Fehlanpassung unter Zugspannung¹ auf, dann wäre etwa ein linearer oder ein gaußförmiger Gradient denkbar. Bei elastischer Reaktion des Schichtmaterials sollte in Wachstumsrichtung der Gitterparameter von einer anfänglichen Kontraktion (Poissonkontraktion) an der Substrat-Schicht Grenzfläche bis zum natürlichen Gitterparameter in einer gewissen Entfernung von der Grenzfläche ansteigen.

¹äquivalentes gilt bei Druckspannung

Der Fall liegt ähnlich, wenn eine Niobschicht auf Saphir mit Wasserstoff beladen wird und der starken Zwangsbedingungen ausgesetzte Bereich nahe der Saphir-Niob Grenzfläche repulsiv auf den Wasserstoff wirkt (siehe dazu Abschnitt 1.4.3, Seite 36). Die sich dadurch einstellende inhomogenen Wasserstoffverteilung in der Niobschicht sollte ebenfalls einen Gitterparametergradienten zur Folge haben.

6.4.1 Gitterparametergradienten

Bei der programmtechnischen Realisation von langreichweitigen Verzerrungsfeldern muß zunächst über die Reichweite der primären Störung entschieden werden. Die primäre Störung wirkt nur im Nahfeld. Im Fernfeld klingt die primäre Störung aufgrund des elastischen Mediums ab. Beispielsweise gilt für das Verschiebungsfeld (Fernfeld) \vec{s}_l eines Punktdefekts im isotropen Medium (siehe Gleichung 1.56, Seite 34) bei freien Oberflächen:

$$\vec{s}_l \propto \frac{\vec{r}_l}{|\vec{r}_l|^3}. \quad (6.3)$$

\vec{s}_l ist dabei die lokale Verschiebung eines Atoms am Ort \vec{r}_l aus der idealen Gitterposition. Ein derartiges Verschiebungsfeld kontrahiert das Gitter im Fernfeld, wenn der zugrunde liegende Defekt (Primäreignis) im Nahfeld expandierend wirkt und umgekehrt.

Bei den in diesem Abschnitt simulierten Gitterparametergradienten handelt es sich in diesem Sinn um reine Nahfeldstörungen. Eine in Wachstumsrichtung inhomogene, in lateraler Richtung aber isotrope Wasserstoffverteilung wirkt an jedem Ort expandierend, bei höherer Konzentration stärker und bei geringerer schwächer. Ist die lokale, primär verursachte Auslenkung am Ort y gleich $f(y)$ (in Wachstums(y)-Richtung), dann ist die Gesamtauslenkung $F(y)$ dort:

$$F(y) = \sum_{i=1}^y f(i). \quad (6.4)$$

Der Index i bezeichnet die in y -Richtung ansteigende Ordnungszahl der Gitterebenen. Im einfachsten Fall der homogenen Dehnung ist $f(y) = \text{const.}$

Linearer Gitterparametergradient

Für den linearen Gradienten gilt:

$$f(y) = \frac{y_f - y_i}{N - 1} y + y_i, \quad (6.5)$$

wobei y_i die Auslenkung der ersten Kristallebene und y_f die Auslenkung der obersten (Ordnungszahl $N - 1$) Ebene aus der idealen Gitterposition bedeutet.

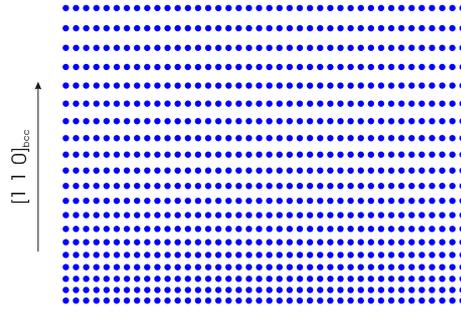


Abbildung 6.3: Veranschaulichung eines linearen Gitterparametergradienten. Der Gitterparameter nimmt mit zunehmender Entfernung von der gedachten Substrat-Schicht Grenzfläche zu.

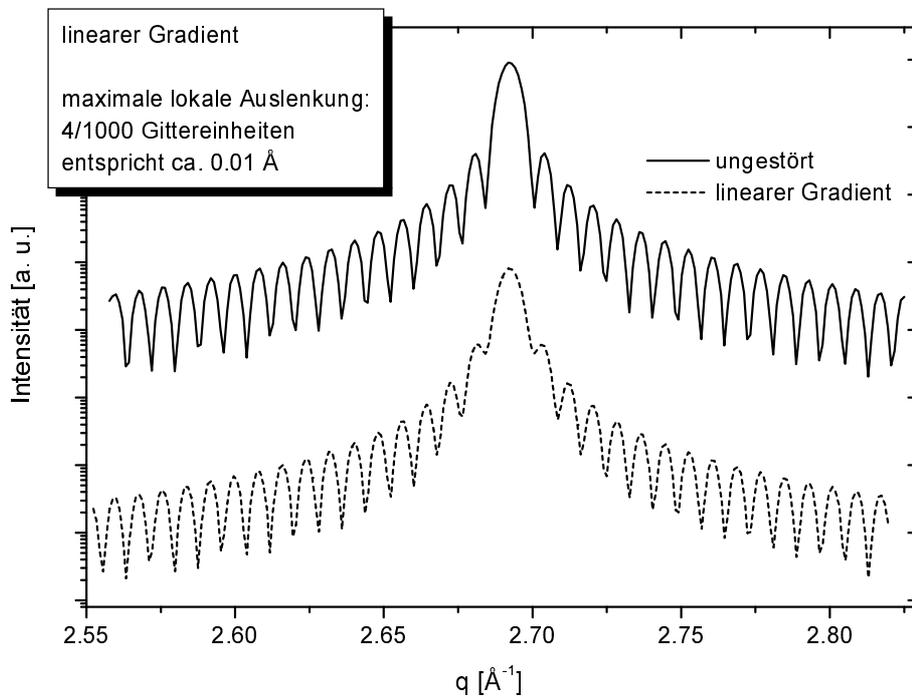


Abbildung 6.4: Intensitätsverteilung um den (110) Braggpeak in radialer Richtung. Die obere Kurve zeigt eine Simulation der ungestörten Schicht, die untere die Schicht mit linearem Gitterparametergradienten. Eine maximale lokale Kontraktion von 0.004 Gittereinheiten geht im Verlauf der gesamten Schichtdicke (335 Lagen) linear gegen Null. Änderungen zeigen sich im Intensitätsverhältnis zwischen Hauptmaximum und den ersten Nebenmaxima.

N ist die Gesamtzahl der Ebenen in y -Richtung. Auslenkungen in den beiden senkrechten (lateralen) Richtungen werden nicht betrachtet.

Abbildung 6.3 zeigt einen Schnitt durch das Gitter mit linearem Gradienten, Abbildung 6.4 den berechneten radialen Intensitätsverlauf um den (110) Reflex

der vollkommen ungestörten Schicht und der Schicht mit linearem Gradienten. Die maximale Kontraktion bei $y = 0$ von 0.004 Gittereinheiten geht bis zur obersten Gitterlage linear gegen Null. Das geänderte Intensitätsverhältnis zwischen dem Hauptmaximum und den beiden nächsten Seitenmaxima bei der gestörten Schicht, im Vergleich zur ungestörten, wird bei logarithmischer Auftragung deutlich. Die Seitenmaxima gewinnen auf Kosten des Hauptmaximums an Intensität. Der Effekt wird mit zunehmender maximaler Auslenkung stärker. Das Beispiel zeigt, wie empfindlich die Lauefunktion auf langreichweitige Störungen des Gitter reagiert.

Gaußförmiger Gitterparametergradient

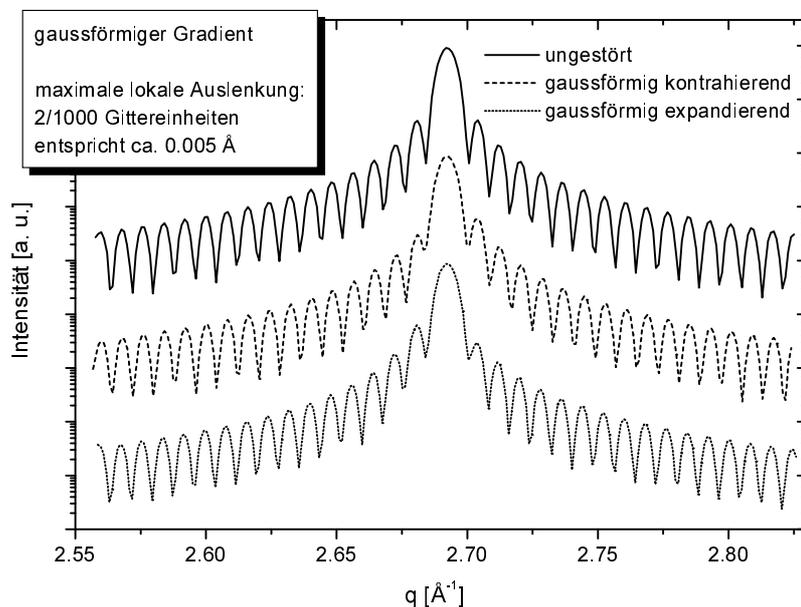


Abbildung 6.5: Intensitätsverteilung um den (110) Braggpeak in radialer Richtung. Die obere Kurve zeigt eine Simulation der ungestörten Schicht, die beiden unteren die Schicht mit verschiedenen gaußförmigen Gitterparametergradienten. Bei der mittleren Kurve geht eine maximale lokale Kontraktion von 0.002 Gittereinheiten bei $y = 0$ gaußförmig gegen Null. Die Standardabweichung des Gaußprofils ist 20 % der Schichtdicke. Bei der unteren Kurve geht entsprechend eine lokale Expansion von 0.002 Gittereinheiten gegen Null. Das Augenmerk liegt auf der unmittelbaren Umgebung zum Hauptmaximum.

Der gaußförmige Gitterparametergradient ist definiert als:

$$f(y) = A e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}. \quad (6.6)$$

Diese Definition legt die maximale Auslenkung A bei $y = 0$ (an der gedachten Substrat-Layer Grenzschicht) fest. Die Ausdehnung der gaußförmigen Gitterpa-

parameterstörung in der Schicht wird über die Standardabweichung σ festgelegt. Für negative A kontrahiert der Gradient das Gitter, für positive expandiert er es.

Abbildung 6.5 zeigt einen kontrahierenden (Mitte) und einen expandierenden (Unten) gaußförmigen Gitterparametergradienten im Vergleich zur Simulation der ungestörten Schicht. Dabei ist in beiden Fällen die maximale Auslenkung (Parameter A aus Gleichung 6.6) nur $2/1000$ Gittereinheiten. Die Kurven wurden auf der x-Achse so verschoben, daß die Hauptmaxima übereinander zu liegen kommen. Bringt man die Kurven zur Deckung zeigt sich, daß jeweils die Oszillationen einer Seite auf Kosten der anderen an Intensität gewinnen. Der gezeigte Effekt nimmt mit zunehmender maximaler Auslenkung, sowie mit abnehmender Standardabweichung zu.

6.4.2 Thermische Bewegungen

Die Auswirkungen thermischer Bewegungen der Gitteratome auf Braggreflexe wurde in Abschnitt 1.3, Seite 22 behandelt. Die gestreute Intensität im Braggreflex wird durch den Debye-Waller Faktor (DWF) geschwächt. Die im Braggreflex fehlende Intensität erscheint zwischen den Reflexe als Thermisch Diffuse Streuung (TDS). Die thermische Unordnung der Atome wurde in die Simulation aufgenommen, um die Auswirkungen auf die Streuintensität in radialer Richtung zu erhalten. Außerdem ist die simulierte thermische Unordnung beispielhaft für unerwünschte Effekte aufgrund fehlender zeitlicher Inkohärenz.

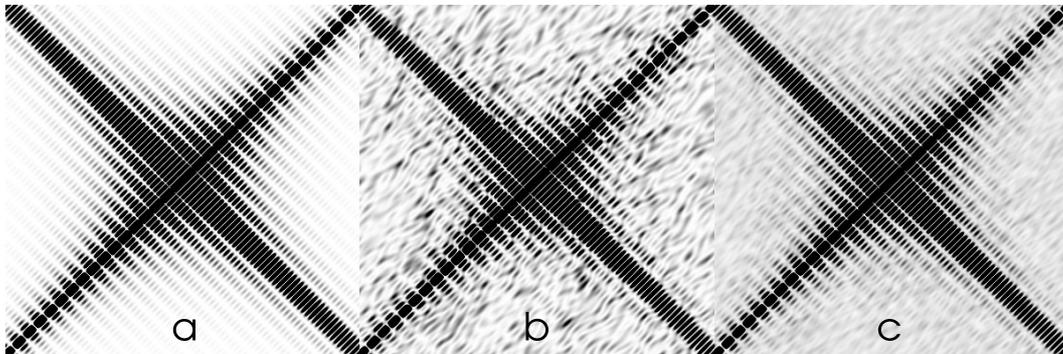


Abbildung 6.6: Thermische Unordnung. Teilbild a zeigt die Intensitätsverteilung im reziproken Raum um den (110) Reflex der ungestörten Schicht. Teilbild b zeigt die Einzelsimulation thermischer Unordnung. Die körnige Struktur ist die Auswirkung der zeitlichen Kohärenz der Simulation (Specklemuster). Teilbild c stellt die inkohärente Überlagerung von 10 Simulationen mit thermischer Unordnung dar. Dies entspricht 10 Aufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Abbildung 6.6 stellt in den Teilbildern a, b und c einen Ausschnitt des reziproken Raumes um den (110) Braggreflex als Graustufenkonturplot dar. Teilbild

a (links) zeigt die berechnete Intensität des ungestörten Kristalls. Die radiale Richtung verläuft von links unten nach rechts oben. Die angulare Richtung ist senkrecht dazu und zeigt finite size Effekte, aufgrund der endlichen Größe der simulierten Schicht in lateraler Richtung. Teilbild b (Mitte) ist eine Einzelsimulation mit thermischer Unordnung (Standardabweichung der Atome aus Ruhelage 0.1 Gittereinheiten). Die diffuse Streuung ist ungleichmäßig verteilt (Specklemuster). Teilbild c (rechts) zeigt die inkohärente Mittelung von zehn unabhängigen Simulationen mit thermischer Unordnung (entspricht zehn Augenblickaufnahmen). Die diffuse Streuung der statischen Konfiguration b geht in einen gleichmäßigen diffusen Untergrund (TDS) über. Die Intensität (Schwärzung) aller Teilbilder sind gleich skaliert. Stärkere Schwärzung bedeutet höhere Streuintensität.

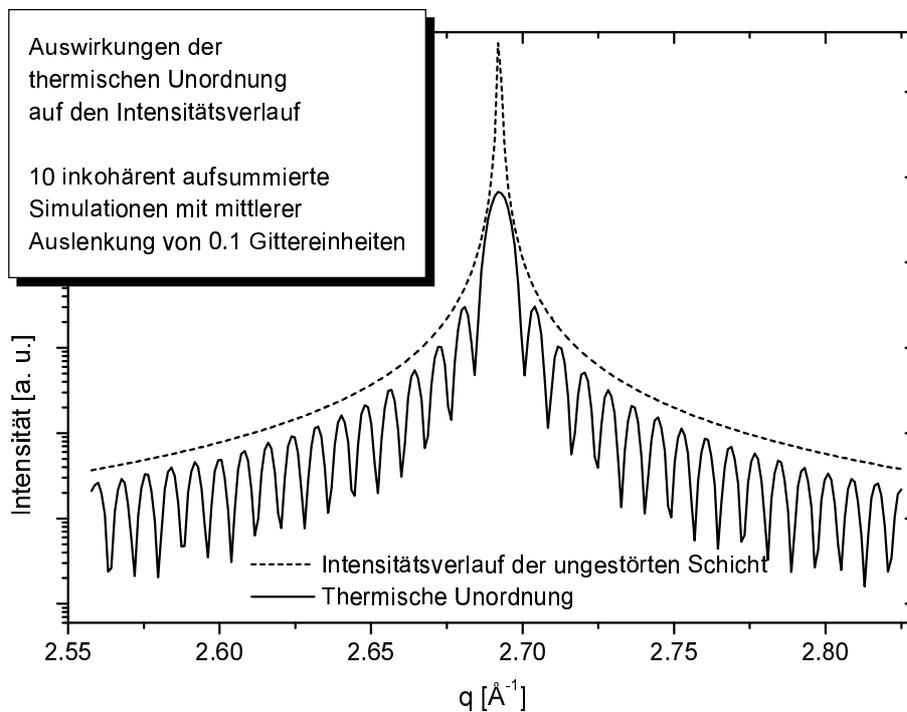


Abbildung 6.7: Die Abbildung zeigt die Auswirkungen thermischer Unordnung auf die Intensitätsverteilung in radialer Richtung. Zur besseren Anschaulichkeit wurde der Intensitätsverlauf der ungestörten Schicht auf die obere Einhüllende reduziert (gestrichelte Linie). Diese divergiert am Braggpunkt. Die durchgezogene Linie stellt den Intensitätsverlauf der Schicht mit simulierter thermischer Unordnung dar. Die Intensität wird durch thermische Unordnung gleichmäßig vermindert.

Thermische Unordnung wird simuliert, indem jedes Atom des Kristalls um einen zufällig ermittelten Wert in den drei Raumrichtungen aus seiner Idealposition verschoben wird. Die lokalen Verschiebungen werden als gaußverteilt angenommen. Im Ensemble ist der Aufenthaltsort eines Atoms durch eine ku-

gelförmige Wahrscheinlichkeitswolke mit der idealen Gitterposition als Zentrum gegeben. Die Wahrscheinlichkeitsdichte nimmt radial, der Gaußverteilung entsprechend, ab. Jeder einzelne simulierte Kristall ist eine Augenblickaufnahme, die thermische (zeitliche) wird zur statischen Unordnung. Dieser statischen Kristallkonfiguration entsprechend, wird die berechnete Streuintensität durch hochfrequente Oszillationen moduliert, man erhält ein Specklemuster wie in Abbildung 6.6, Teilbild b gezeigt. Durch Berechnung mehrerer Intensitätsverteilungen mit thermischer Unordnung und deren inkohärente Summierung kann zeitliche Inkohärenz simuliert werden (Abbildung 6.6, Teilbild c).

Abbildung 6.7 demonstriert die in radialer Richtung verminderte Intensität durch thermische Unordnung. Die gestichelte Linie stellt die obere Einhüllende der Intensität der ungestörten Schicht dar (am Braggpunkt divergiert die obere Einhüllende), die durchgezogene Linie zeigt den Intensitätsverlauf der Simulation mit thermischer Unordnung (inkohärente Mittelung über 10 Einzelsimulationen). Die Simulation zeigt eine gleichmäßige Intensitätsverminderung in radialer Richtung gegenüber dem idealen Kristall.

6.4.3 Mosaikverkipfung

Mosaikverkipfung, d. h. die Verkipfung kleiner Teilbereiche eines Kristalls gegeneinander, ist eine insbesondere bei Metallen immer anzutreffender Realstruktur. Bei der programmtechnischen Realisation wird der gesamte Kristall in Form der dreidimensionalen Matrix in Bereiche festgelegter Größe unterteilt. Jeder dieser „Mikrokristallite“ wird dann als starrer Körper um seinen Koordinatenursprung verkippt (siehe Abbildung 6.8). Die Verkipfungswinkel $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ und $\Delta\chi$ werden zufällig ermittelt, dabei wird eine Gaußverteilung zugrunde gelegt. Die lokalen Verschiebungen eines Gitterpunktes (x, y, z) werden entsprechend der Transformationsregel [91] der Drehung eines starren Körpers:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \Delta\varphi\Delta\psi\Delta\chi & -\Delta\varphi & \Delta\chi + \Delta\varphi\Delta\psi \\ \Delta\varphi + \Delta\psi\Delta\chi & 1 & \Delta\varphi\Delta\chi - \Delta\psi \\ -\Delta\chi & \Delta\psi & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

berechnet. In Gleichung 6.7 wurde die Entwicklung der Winkelfunktionen nach dem linearen Term abgebrochen. Unter Vernachlässigung aller Terme quadratischer und höherer Ordnung folgt für die lokalen Verschiebungen dx, dy, dz eines Gitterpunktes (x, y, z) :

$$\begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Delta\varphi y + \Delta\chi z \\ \Delta\varphi x - \Delta\psi z \\ -\Delta\chi x + \Delta\psi y \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

Die angewendeten Näherungen sind ausreichend genau, da die Mosaikverkipfung in der Regel unter einem Winkelgrad liegt. Abbildung 6.9 veranschaulicht einen

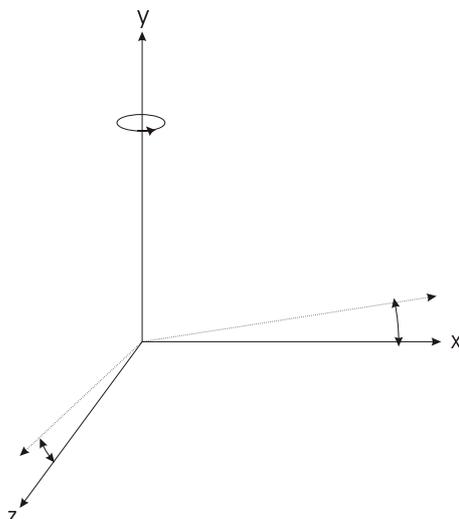


Abbildung 6.8: Definition der Eulerwinkel, wie sie zur Mosaikverkipfung verwendet wurden. Das Koordinatensystem eines Mikrokristallits wird um die drei Winkel gedreht. Die Verkipfungen werden für jede Achse einzeln „ausgewürfelt“. Die Verteilung der Winkel wird gaußförmig angenommen.

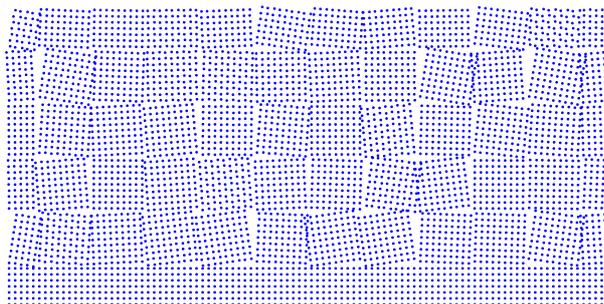


Abbildung 6.9: Veranschaulichung des Mosaikkristalls. Die Mikrokristallite sind um zufällige Winkel gegeneinander verkippt. Zur Verdeutlichung wurde im Bild die Breite (Standardabweichung) der Zufallsverteilung auf 5 Winkelgrad erhöht.

simulierten Mosaikkristall. Die Standardabweichung der Verkipfungswinkel wurde dabei auf unrealistische 5 Winkelgrad erhöht. Bei Metallkristallen liegen die Halbwertsbreiten der Braggreflexe in angularer Richtung bei üblicherweise 0.3 Winkelgrad. Dies entspräche in etwa einer Standardabweichung von 0.15 Winkelgrad in der Simulation.

Allerdings erhält man eine Verbreiterung in angularer Richtung nur dann, wenn die Größe der Mikrokristallite in der Größenordnung der Kohärenzlänge des Röntgenstrahls liegt. Sehr kleine Mikrokristallite ähneln in ihren Auswirkungen auf die Intensitätsverteilung eher einer statischen Unordnung.

Abbildung 6.10 zeigt die Simulation eines Mosaikkristalls im Vergleich zum

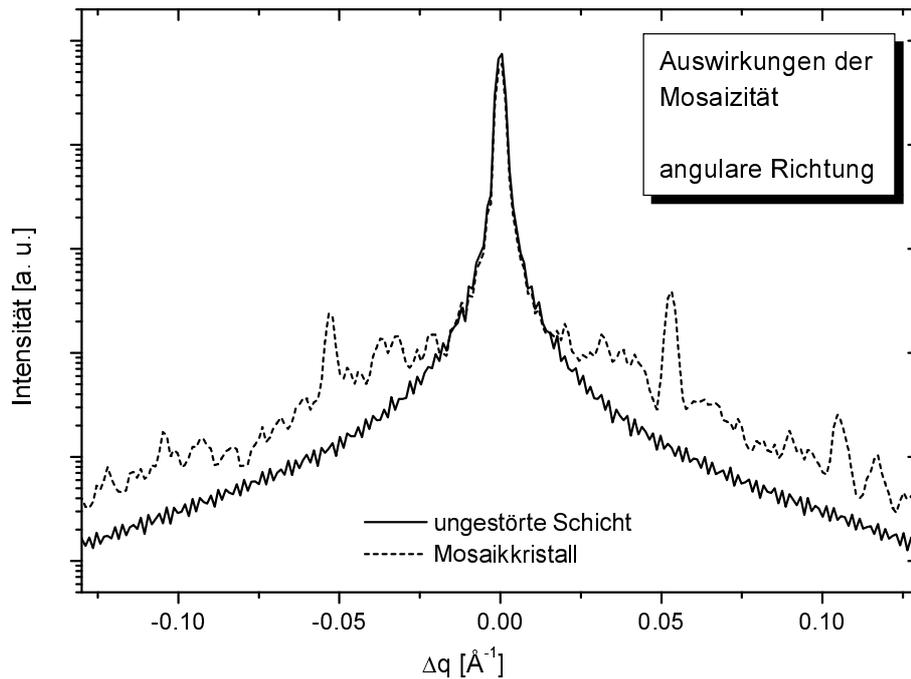


Abbildung 6.10: Auswirkung der Mosaizität in angularer Richtung. Die deutlich sichtbaren Seitenmaxima der entsprechen einer Modulation der Schicht in lateraler Richtung in der Größe der Mosaikblöcke.

ungestörten Kristall (Intensität in angularer Richtung). Es wurden 10 Einzelsimulationen inkohärent summiert. Die Mosaikblockgröße lag (willkürlich) bei 51 Gittereinheiten (Schichtdimension $1000 \times 335 \times 2$ Gittereinheiten), die deutlichen Seitenmaxima in der Intensität des Mosaikkristalls spiegeln die Modulation in lateraler Richtung durch die starre Mosaikblockgröße exakt wieder. Da die Simulation nur eine geringe Anzahl einzelner Mosaikblöcke umfaßt, zeigt die Intensitätsverteilung starkes statistisches „Rauschen“. Es ist zu erkennen, daß sich auf Kosten des Braggmaximums ein breiter Sockel auszubilden beginnt. Durch zufällige Variation der Mosaikblockgröße entfällt eine oszillatorische laterale Strukturierung und damit die in der Abbildung zu erkennenden *Überstrukturreflexe*. Die gezeigte Simulation umfaßt ca. 3.5 Millionen Atome, die Rechenzeit betrug etwa 12 Stunden.

6.4.4 Kristalline Rauigkeit

Im Abschnitt 3.1, Seite 60 wurde auf Auswirkung von Welligkeit und Rauigkeit auf die Kleinwinkelreflektivität eingegangen. In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen einer atomaren Unordnung an den Grenzflächen einer dünnen Schicht untersucht werden (Untersuchungen dazu am Niob-Saphir System in [92]). Die Grenzflächenrauigkeit kann gering sein, etwa in der Größenordnung der

Atomabstände, und trotzdem eine starke kristalline Unordnung an den Grenzflächen vorhanden sein. Dieser Fall wurde simuliert und ist in Abbildung 6.11 veranschaulicht.

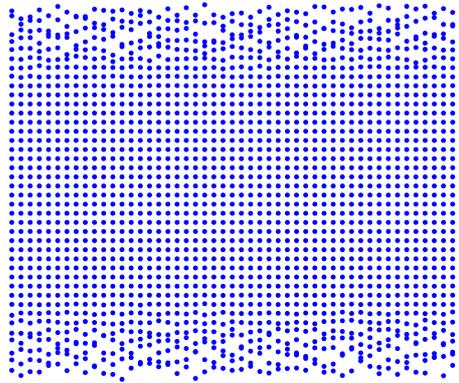


Abbildung 6.11: Veranschaulichung kristalliner Rauigkeit. Die Atome der Grenzfläche sind zufällig, einer Gaußverteilung entsprechend, aus ihren Gitterplätzen verschoben. Die Standardabweichung der lokalen Verschiebungen geht mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche gaußförmig gegen Null. Die Standardabweichung der stärksten Verschiebungen (oberste und unterste Atomlage) beträgt eine halbe Gittereinheit, so daß zwei benachbarte Atome der obersten und untersten Lage im Mittel um eine Gittereinheit gegeneinander verschoben sind.

Bei der Simulation wurde folgendes Modell zugrunde gelegt: Die Atome werden einer gaußförmigen Zufallsverteilung entsprechend aus ihren Gitterpositionen verschoben. Die mittlere Auslenkung (Standardabweichung) der Verschiebungen nimmt ihrerseits mit Entfernung von der Grenzfläche gaußförmig ab. Abbildung 6.12 zeigt die Abhängigkeit der mittleren lokalen Auslenkung der Atome von der Ordnungszahl der Kristallebenen. Wird an der Grenzfläche eine mittlere Auslenkung von 0.5 Gittereinheiten festgelegt, dann sind zwei benachbarte Atome im Mittel nicht mehr als 1 Gittereinheit gegeneinander verschoben (in den äußersten Atomlagen). Würde man eine derart modifizierte Grenzfläche mit Kleinwinkelreflektivität charakterisieren, wäre die dadurch erhaltene Rauigkeit in etwa eine Gittereinheit, da die Elektronendichte im gestörten Bereich kaum von der des restlichen Kristalls abweicht.

In Abbildung 6.13 ist die radiale Intensitätsverteilung der Simulation zweier Schichten gleicher Dicke (335 Atomlagen) gezeigt. Die durchgezogene Linie stellt die Simulation der ungestörten Schicht dar. Die gestrichelte Kurve zeigt den Intensitätsverlauf einer Schicht, deren Grenzflächen mit Rauigkeit nach dem vorgestellten Modell modifiziert wurden. Die Störung erstreckt sich jeweils $3\sigma = 9$ Gittereinheiten in den Kristall. Die maximale mittlere Auslenkung wurde auf 0.5 Gittereinheiten eingestellt. Der Intensitätsverlauf entspricht im Wesentlichen

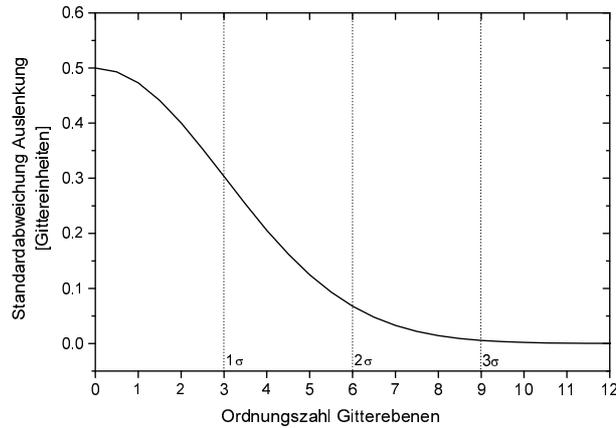


Abbildung 6.12: Kristallines Rauigkeitsmodell. Die mittleren Auslenkungen der Atome sind von der Entfernung zur Grenzfläche (Ordnungszahl hier für die untere Grenzfläche) abhängig. Die maximale mittlere Auslenkung ist auf eine halbe Gittereinheit beschränkt. Der Parameter σ kann variiert werden und damit die Ausdehnung des gestörten Bereiches. Es werden Auslenkungen bis 3σ berücksichtigt. Im Beispiel ist $\sigma = 3$ Gittereinheiten, die Störung setzt sich 9 Gittereinheiten in den Kristall fort.

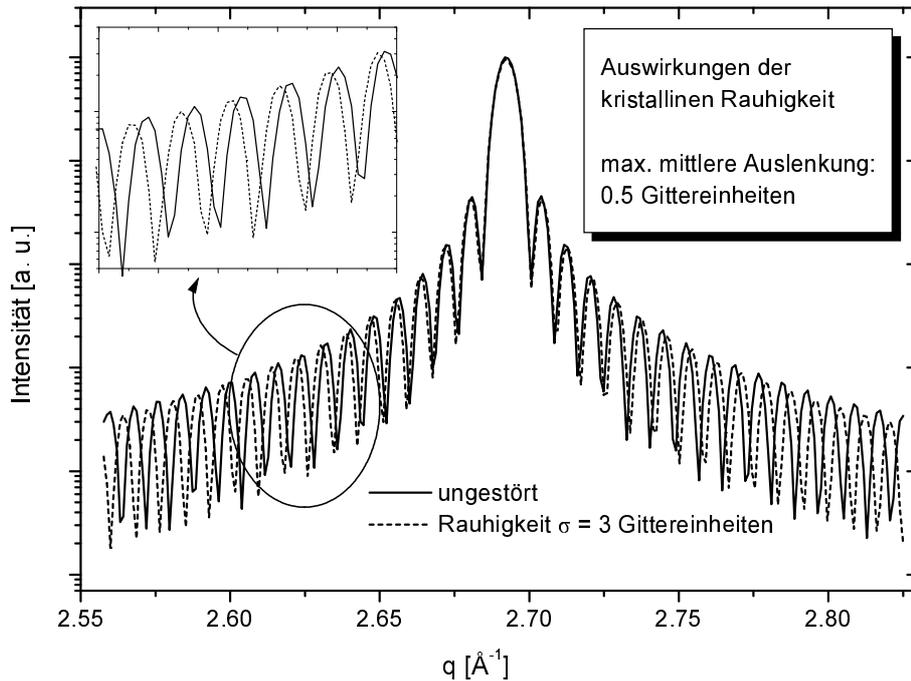


Abbildung 6.13: Auswirkungen der kristallinen Rauigkeit (radiale Intensitätsverteilung). Die durchgezogene Linie zeigt die Simulation der ungestörten Schicht mit einer Dicke von 335 Atomlagen. Die gestrichelte Linie die Schicht gleicher Dicke mit Rauigkeit an beiden Grenzflächen.

dem einer Schicht, mit um 9-10 Atomlagen (ca. 23 \AA) reduzierter Dicke. Die kristalline Rauigkeit bewirkt in erster Linie eine effektive Reduzierung der kristallinen Schichtdicke.

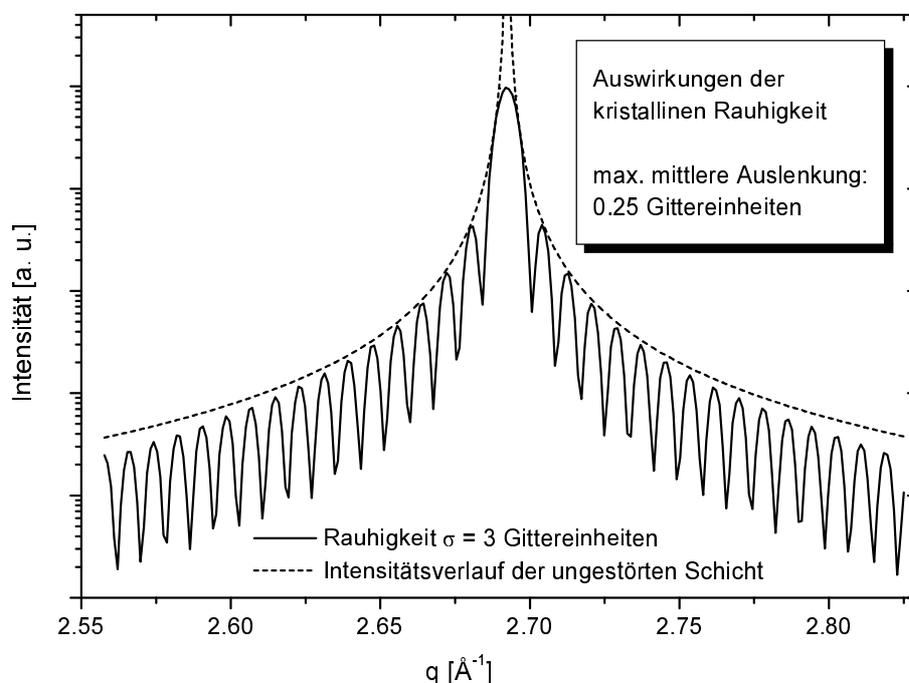


Abbildung 6.14: Auswirkungen kristalliner Rauigkeit II (radiale Intensitätsverteilung) bei maximaler mittlerer Auslenkung von 0.25 Gittereinheiten. Zur besseren Anschaulichkeit wurde der Intensitätsverlauf der ungestörten Schicht auf die obere Einhüllende reduziert (gestrichelte Linie). Die durchgezogene Linie zeigt die Schicht mit rauhen Grenzflächen. Der Intensitätsabfall nimmt mit Entfernung zum Braggpunkt zu.

Abbildung 6.14 zeigt die Auswirkungen der kristallinen Rauigkeit, wenn die maximale mittlere Auslenkung 0.25 Gittereinheiten beträgt. Zwei benachbarte Atome der äußersten Lagen sind dann im Mittel um 0.5 Gittereinheiten gegeneinander verschoben, sie erfüllen die Bedingung für destruktive Interferenz. Die gestrichelte Linie ist die obere Einhüllende des Intensitätsverlaufs der ungestörten Schicht. Die durchgezogene zeigt die Simulation einer Schicht mit Rauigkeit die sich $3\sigma = 9$ Gittereinheiten in den Kristall erstreckt. Die Standardabweichung der Auslenkungen in den äußersten Schichten liegt bei 0.25 Gittereinheiten. Die kristalline Schichtdicke wird nicht so stark reduziert wie im Beispiel aus Abbildung 6.13 (die kristalline Schichtdicke wird nur um 5 Atomlagen reduziert), der Intensitätsabfall mit Entfernung vom Braggreflex ist allerdings stärker. Eine mittlere Auslenkung von 0.25 Gittereinheiten hat den größten Einfluß auf den Intensitätsabfall.

Unterschiede der über Röntgenkleinwinkelreflektivität (Gesamtschichtdicke)

und Abstand der Laueoszillationen (kristalline Schichtdicke) erhaltenen Schichtdicken (siehe dazu Abbildung 5.3, Seite 81), die sich im Experiment etwa bei der Probe pr4 mit einer Differenz von 20 \AA zeigten, können durch eine kristalline Rauigkeit nach dem vorgestellten Prinzip erklärt werden. HREM Aufnahmen aus [92] belegen eine atomare Unordnung an der Niob-Saphir Grenzfläche.

6.5 Inkohärente Blockstruktur

In diesem Abschnitt wird eine simulierte strukturelle Änderung vorgestellt, die auf den ersten Blick unphysikalisch erscheinen mag. Im Kapitel 7 wird jedoch verdeutlicht, daß es durchaus einen Bezug zu realen dünnen Schichten geben kann.

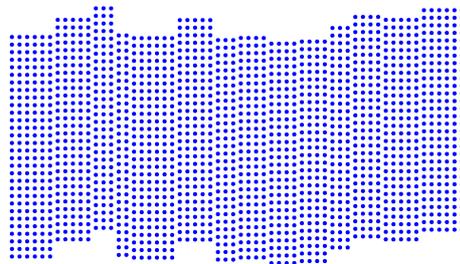


Abbildung 6.15: Veranschaulichung der inkohärenten Blockstruktur. Quader werden um einen zufälligen (kontinuierlichen) Betrag in Wachstumsrichtung verschoben. Die Größenverteilung der Quadergrundflächen wird ausgewürfelt mit einem festgelegten Maximum.

Abbildung 6.15 veranschaulicht einen simulierten Kristall. Es werden quaderförmige Blöcke mit zufällig ermittelter Grundfläche um einen ebenfalls zufällig ermittelten (kontinuierlichen) Betrag von bis zu 10 Gittereinheiten (entspricht etwa 23 \AA) inkohärent in Wachstumsrichtung verschoben. Die Gesamtkohärenz des Gitters wird dabei scheinbar stark gestört. Die Simulation soll zeigen, ob und wie derartige Störungen des Gitters Einfluß auf die Laueoszillationen am out of plane Braggreflex nehmen.

Abbildung 6.16 zeigt die Auswirkungen der Störung auf das Streubild. Die gestrichelte Linie stellt die Intensität der Schicht mit Blockstruktur dar, die durchgezogene Linie die Intensität der ungestörten Schicht. Der absolute Intensitätsunterschied ist nicht etwa auf unterschiedliche Normierung zurückzuführen, sondern tatsächlich Ergebnis der Berechnung. Das Teilbild links oben zeigt den Verlauf der Intensitäten beider Schichten in angularer Richtung. Bei der gestörten Schicht wird die Intensität offenbar auf den gesamten angularen Bereich verteilt, entsprechend ist sie entlang der radialen Richtung reduziert. Das Teilbild rechts oben zeigt den berechneten Ausschnitt des reziproken Raumes der gestörten Schicht.

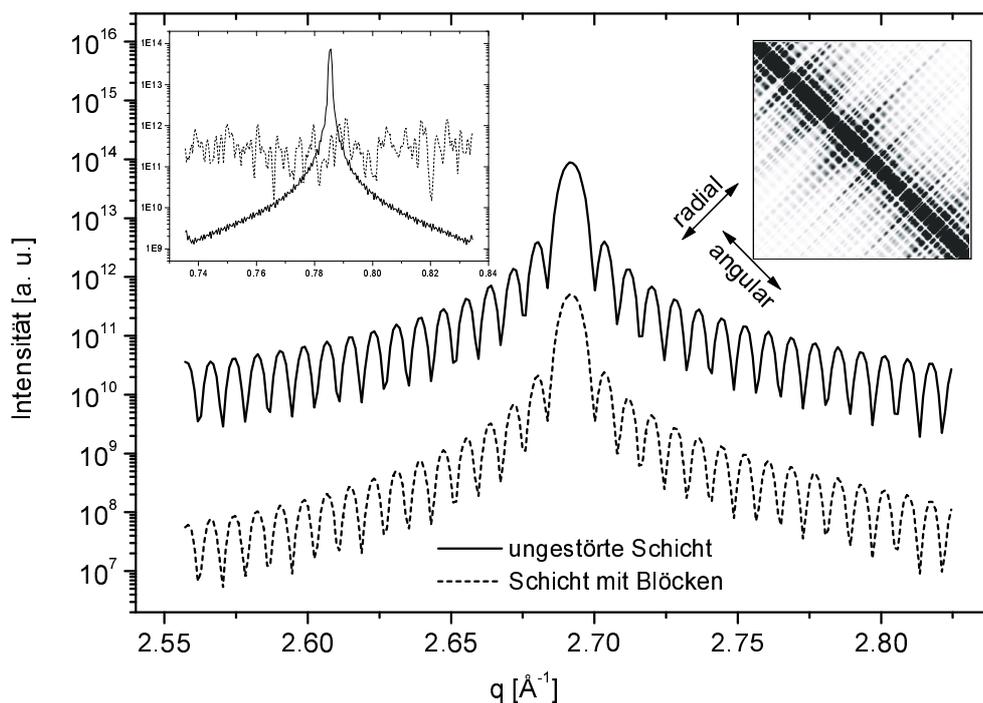


Abbildung 6.16: Auswirkungen der inkohärenten Blockstruktur auf das Streubild. Die durchgezogene Linie zeigt die ungestörte Schicht, die gestrichelte die Simulation mit Blockstruktur. Der Intensitätsunterschied ist nicht auf unterschiedliche Normierung zurückzuführen, sondern tatsächlich Ergebnis der Simulation. Das Teilbild links oben zeigt den Verlauf der angularen Intensität, das Teilbild rechts oben den gesamten berechneten reziproken Raumausschnitt der gestörten Schicht. Erklärung im Text.

Ursache für diese Intensitätsverteilung ist, daß jeder Quader für sich kohärent streut. Die geringe laterale Größe einzelner Quader führt in angularer Richtung zur starken Verbreiterung des Signals. In radialer Richtung ist der Verlauf der Intensität (von der Stärke des Signals abgesehen) gegenüber der ungestörten Schicht kaum verändert. Sowohl die Breite des Hauptmaximums als auch der Verlauf der Oszillationen werden von der Störung nicht berührt. Es ist lediglich ein stärkerer Intensitätsabfall für größere Abstände vom Braggpunkt wahrnehmbar. Dieses zunächst erstaunliche Ergebnis kann erklärt werden: Die Lage des Hauptmaximums hängt allein vom mittleren Abstand zweier Ebenen in Wachstumsrichtung ab, der Verlauf der Oszillationen von der Anzahl streuender Ebenen. Beide Parameter werden durch die simulierte Störung nicht beeinflusst. Wesentliche Änderung in radialer Richtung erfährt die absolute Intensität. Grund dafür ist, daß durch zufällige Verschiebungen zweier Quader um einen halben Gitterparameter gegeneinander die Bedingung für destruktiver Interferenz erfüllt und dadurch Intensität „ausgelöscht“ wird. Diese Simulation ist ein gutes Beispiel für die „Stabilität“ der Lauefunktion gegenüber einer bestimmten Klasse von Gittermodifikationen.

Die vorgestellten Simulationen verschiedener Realstrukturen liefern in ihren Auswirkungen auf das Streubild, Hinweise auf mögliche Aspekte des am out of plane Niobbraggreflex in radialer Richtung gemessenen Intensitätsverlaufs. Im nächsten Kapitel wird darauf genauer eingegangen. Allerdings scheint sich die Anwendbarkeit der gezeigten Realstrukturen auf den Bereich kleiner Beladepresse zu beschränken. Keine der bisher behandelten Realstrukturen führt zur wesentlichen Ausdämpfung der Laueoszillationen, wie sie im Experiment beim Übergang von ein- nach dreidimensionaler Dehnung beobachtet wurde.

6.6 Punktdefektartige Strukturstörung

Die in den vorherigen Abschnitten dargelegten Simulationen verschiedener Realstrukturen stimmen in ihren Auswirkungen auf das Streubild mit allgemeiner experimenteller Erfahrung überein². In diesem Abschnitt wird das Modell einer punktdefektartigen Strukturstörung diskutiert, die so beschaffen ist, daß die in Kapitel 5 gezeigten strukturellen Änderungen der Niobschicht bei Beladung erklärt werden können. Ob die Auswirkungen des Defekts auf den Intensitätsverlauf in radialer Richtung (out of plane), dem aus dem Experiment bekannten entsprechen, insbesondere die Laueoszillationen gedämpft werden, wird im nächsten Kapitel geklärt.

Zur Erinnerung: Bei kleinen Wasserstoffbeladepressen dehnte sich die Niobschicht (das Niobgitter) nur in Wachstumsrichtung. Es wurden sonst keine morphologischen Änderungen an den Proben festgestellt. Im Bereich mittlerer Beladepresse fand ein Übergang von ein- nach dreidimensionaler Gitterdehnung statt. Genannter Übergangsbereich war durch folgende, experimentell ermittelte Phänomene gekennzeichnet:

1. Das Einsetzen der (richtungsabhängigen) Niobgitterdehnung in plane. Weiterhin Gitterdehnung out of plane.
2. Mit zunehmendem Beladepressen kontinuierliches Verschwinden der Laueoszillationen des Niobreflexes.
3. Überproportionale Schichtdickenzunahme in Wachstumsrichtung, keinerlei makroskopische Dehnung des Schichtsystems in der Schichtebenen.
4. Radiale Verbreiterung der Braggreflexe in plane.
5. „Pulverisierung“ der Palladiumdeckschicht.
6. Erhöhte Grenz- und Oberflächenrauigkeit.

²Abgesehen von unumgänglichen Einschränkungen aufgrund der beschränkten Atomzahl und Kristallausdehnung.

Im Wesentlichen lassen sich die genannten Phänomene mit dem Auftreten einer Strukturstörung, wie er in Abbildung 6.17 schematisch dargestellt ist, qualitativ erklären.

Die Abbildung zeigt einen Schnitt durch das Kristallgitter mit Störung. Als ursächlich für dessen Entstehung wird der wasserstoffinduzierte, hohe laterale Druck, bei gleichzeitig fehlender Möglichkeit der lateralen Gesamtschichtdehnung angenommen. Es werden Atome in oder gegen die Wachstumsrichtung statisch aus ihrer Ruhelage verschoben (Nahfeld). Diese im folgenden Primär- oder Initialverschiebung genannte Störung, wird durch ein sich kugelförmig ausbreitendes Fernfeld gedämpft. Auch im Fernfeld finden alle lokalen Verschiebungen nur in Initialisierungsrichtung, also in Richtung der Initialverschiebung, statt. Die Auslenkungen im Fernfeld streben nach einer festgelegten Gesetzmäßigkeit mit zunehmendem Abstand von der Initialverschiebung gegen Null.

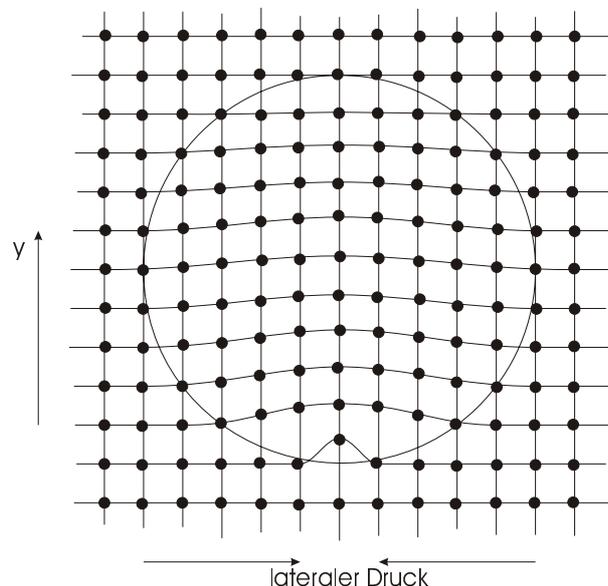


Abbildung 6.17: Schnitt durch das Kristallgitter mit punktdefektartiger Strukturstörung. Das Primärereignis ist eine durch lateralen Druck verursachte Verschiebung eines Atoms in (oder gegen die) Wachstumsrichtung. Diese Initialverschiebung verursacht ein kugelförmiges Fernfeld. Das Verschiebungsfeld klingt nach einer festgelegten Gesetzmäßigkeit ab. Aufgrund des lateralen Drucks (entspricht einer Anisotropie des Gitters) finden alle lokalen Verschiebungen im Wesentlichen in Initialisierungsrichtung (y - oder $-y$ -Richtung) statt. Es wird angenommen, daß der leere Niobgitterplatz von Wasserstoffatomen bevorzugt belegt wird. Laterale Verschiebungen und Auswirkungen auf Niobatome in entgegengesetzter Richtung werden nicht berücksichtigt.

Die statische Auslenkung eines Niobatomes in (oder gegen die) Wachstumsrichtung bedeutet zusätzlichen Raum entlang einer lateralen Gitterlinie. Aller-

dings verhindert die Substrathaftung starke laterale Auslenkungen einzelner Niobatome, das Verschiebungsfeld ist deshalb in lateraler Richtung viel schwächer gedämpft als in Wachstumsrichtung. Die substratbedingte Anisotropie des Niobgitters überträgt sich auf das Verschiebungsfeld der angenommenen Störung. Die Überlagerung vieler Verschiebungsfelder führt dadurch in lateraler Richtung zur nahezu homogenen Dehnung des Gitters. Die Relaxion in lateraler Richtung wird im Rahmen der Simulation nicht berücksichtigt, kann aber in ihrer Größenordnung abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 7.2.1, Seite 128). Ausdehnung und Form der Sphäre sind, ebenso wie die zugrunde gelegte Initialverschiebung (Nahfeld) und die Gesetzmäßigkeit der Dämpfung der Störung (Fernfeld), freie Parameter.

Als Dämpfungsgesetz des Fernfelds \vec{u} der Störung in Wachstumsrichtung in Abhängigkeit von der Entfernung r vom Defekt wird $u_y \propto 1/r^2$ angenommen. Damit ist die Dämpfung des Verschiebungsfeldes schwächer, als die im isotropen Medium zu erwartende $\vec{u} \propto \vec{r}/|\vec{r}^3|$ und stärker, als die in [38] vorgeschlagene $u_y \propto 1/r$ für den stark anisotropen Kristall. Da weder Versetzungsdichte noch Dämpfung bekannt sind, spielt das Dämpfungsgesetz zunächst keine entscheidende Rolle. Die Simulation zeigt, daß eine schwächere Dämpfung durch eine erhöhte Defektdichte ausgeglichen wird. Die beiden Parameter können deshalb im Rahmen der Simulation nicht ohne weiteres getrennt bestimmt werden.

Die experimentellen Befunde (1. bis 6. weiter oben) lassen sich im Licht des angenommenen Defekts folgendermaßen darstellen:

- Bei niedriger Wasserstoffkonzentration (kleine Beladedrucke) wird die Niob-schicht durch den vom Wasserstoff verursachten inneren Druck in Wachstumsrichtung gedehnt. Eine laterale Dehnung wird durch starke, substratvermittelte Zwangsbedingungen verhindert. Die Schicht ist lateral „eingespannt“, das Niobgitter dadurch stark anisotrop. Die Anisotropie des Gitters sollte auch die wasserstoffinduzierten lokalen Verschiebungen der Atome in lateraler Richtung verhindern (bzw. für eine sehr schwache Dämpfung sorgen). Darauf wird in Abschnitt 7.2.4 eingegangen.
- Mit steigender Wasserstoffkonzentration wird der Druck in lateraler Richtung so groß, daß einzelne Atome in Wachstumsrichtung aus ihrer Gitterposition (punktdefektartige Störung) verschoben werden. Die Überlagerung vieler Initialverschiebungen in einer Gitterlage läßt diese geringfügig lateral relaxieren (Punkt 1.). Die schwach gedämpften lateralen Verschiebungsfelder führen zur nahezu homogenen Dehnung. Braggreflexe von lateralen Gitterebenen (GID Messungen) werden jedoch durch Spannungen verbreitert (Punkt 4.). Die laterale [001] Richtung profitiert, aufgrund der dichter liegenden Kristallebenen, relativ stärker vom Platzgewinn als die laterale $[1\bar{1}0]$ Richtung (Punkt 1.).
- Mit zunehmendem inneren Druck korreliert die Defekterzeugung in Wachs-

tumsrichtung und setzt sich kaskadenförmig fort. Durch Überlagerung der Verschiebungsfelder vieler Defekte innerhalb der Kaskade werden einzelne Atome relativ stark ausgelenkt. Bei Überschreitung niobspezifischer Materialkonstanten bilden sich an den Rändern der Kaskade, entlang bevorzugter Richtungen des Niob, Versetzungen oder Korngrenzen. Aufgrund der gebildeten Korngrenzen können sich Kristallbereiche aus der Oberfläche erheben [93] (siehe Abschnitt 7.2.1). Die Grenzflächenrauigkeit nimmt zu (Punkt 6.). Die Kristallinität der darüberliegenden Palladiumschichten wird zerstört (Punkt 5.). Durch Überlagerung der wasserstoffinduzierten (Gitter-)Dehnung mit sich aus der Oberfläche erhebenden Kristallkörnern in Wachstumsrichtung wächst die Schichtdicke im Vergleich zur Gitterdehnung überproportional (Punkt 3.).

- Die Entladung baut den Druck in der Schicht sehr schnell ab. Die Versetzungskaskaden können nicht vollständig rückgängig gemacht werden, das Gitter bleibt lateral unter Zugspannung. In Wachstumsrichtung erfolgt Poissonkontraktion des Gitters. In Wachstumsrichtung verschobenes Material führt dazu, daß trotz Gitterkontraktion die ursprünglichen Schichtdicke erreicht wird.

Qualitativ konnten bisher, bis auf Punkt 2.: **Dämpfung der Laueoszillationen** alle Phänomene erklärt werden. An diesem Punkt setzt die Computersimulation an. In Kapitel 7 werden Simulationen mit punktdefektartigen Störungen und Meßdaten verglichen. Zunächst wird die programmtechnische Realisation der Störung erläutert.

In der Simulation werden die Störungen als gaußförmig zufallsverteilte (mit vorgegebener Standardabweichung) lokale Verschiebungen mit festgelegtem Erwartungswert initialisiert und das Fernfeld nach oben genannter Gesetzmäßigkeit berechnet. Ob der Erwartungswert in $+$ oder $-y$ Richtung (in oder gegen die Wachstumsrichtung) zeigt, entscheidet ein zusätzlicher Wahrscheinlichkeitsparameter p_+ . Für $p_+ = 0.5$ treten Defekte in beiden Initialisierungsrichtungen gleich häufig auf. Die Defektverteilung wird innerhalb einer Gitterlage als zufällig gleichverteilt, in Wachstumsrichtung mit zunehmender Wahrscheinlichkeit in Richtung freier Oberfläche, angenommen.

Die Richtung der Initialverschiebung zeigt einen sichtbaren Effekt in der Simulation (Abbildung 6.18). Die Parallelen zum gaußförmigen Gitterparametergradienten, der kontrahierend oder expandierend wirkt (siehe Abbildung 6.5, Seite 106) sind nicht zufällig. Während Defekte, deren Verschiebungsfeld in Wachstumsrichtung zeigt, auf eine freie Oberfläche treffen und dort zur lokalen Expansion der Schicht beitragen, stößt das Verschiebungsfeld in umgekehrter Richtung auf das Substrat, es kommt lokale zur verstärkten Kontraktion. Lokale Verschiebungen in Wachstumsrichtungen wirken expandierend, lokale Verschiebungen gegen die Wachstumsrichtung kontrahierend. Solange nicht äußere elastische Felder eine Vorzugsrichtung vorgeben ist keine Defektrichtung ausgezeichnet.

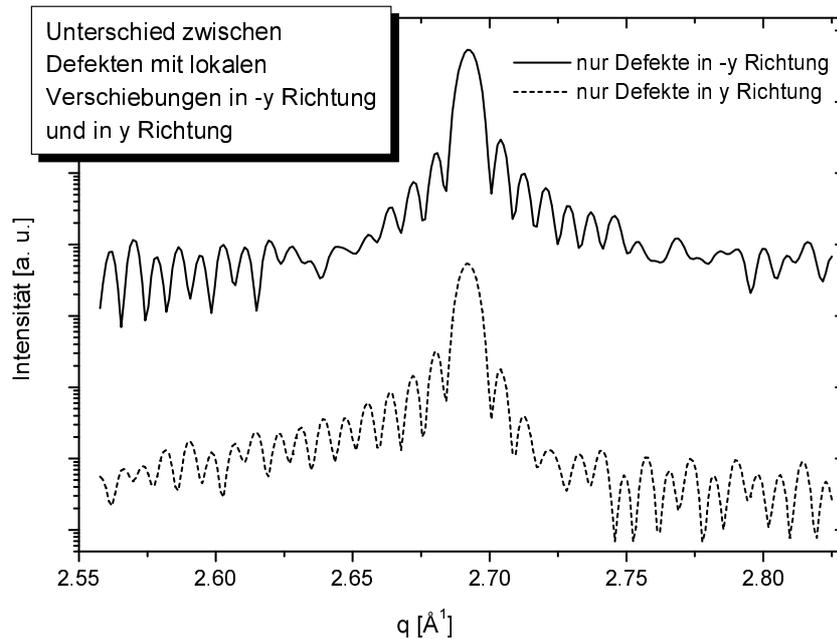


Abbildung 6.18: Simulierte Schicht mit zufällig verteilten Defekten die lokale Auslenkungen nur in y (Wachstums-)Richtung (gestrichelte Linie) oder in $-y$ (gegen die Wachstums-)Richtung (durchgezogene Linie) aufweisen. Die Defekte unterscheiden sich im Streubild durch eine spiegelbildlich umgekehrte Asymmetrie (ähnlich dem kontrahierenden und expandierenden gaußförmigen Gitterparameterradien aus Abbildung 6.5).

Als einfache Abschätzung für das Überschreiten niobspezifischer Materialkonstanten, soll die untere Grenze der kritischen Schubspannung σ_c (siehe Seite 57) herangezogen werden. Sie kann mit $\sigma_c = (2Gb)/t$, dem Schubmodul $G = 37.5 \text{ GPa}$ für Niob, einem Burgersvektor mit Betrag $b = a/\sqrt{2} = 3.3/\sqrt{2} \text{ \AA}$ ([110] Richtung im Niob) und einer Schichtdicke $t = 770 \text{ \AA}$ zu $\sigma_c = 0.23 \text{ GPa}$ geschätzt werden. Nach MAGERL [94] erzeugt ein Atomprozent interstitiell gelöster Wasserstoff einen hydrostatischen Druck von 630 bar. Die kritische Wasserstoffkonzentration wäre demnach $c_H^{krit} = 0.23/0.063 = 3.6 \%$. Diese grobe Abschätzung für die Wasserstoffkonzentration, bei der kritische Materialwerte des Niob überschritten werden, kommt den experimentell ermittelten Werten für das Einsetzen lateraler Gitterdehnung erstaunlich nahe (siehe EDELMANN [74]).

Anhand des gezeigten Defekts lassen sich qualitativ die experimentell ermittelten strukturellen Veränderungen in der Niobschicht bei Beladung verstehen. Im folgenden Kapitel werden Simulation und experimentelle Daten miteinander verglichen. Nach der modellhaften Vorstellung sollte beim Übergang von ein- nach dreidimensionaler Dehnung eine Zunahme der Anzahl oder Stärke der Defekte stattfinden. In der Simulation sollte eine derartige Veränderung der Defektstruktur Auswirkungen auf den berechneten Intensitätsverlauf in radialer Richtung

haben. Dieser sollte zumindest qualitativ den experimentell beobachteten Verlauf wiedergeben.

Kapitel 7

Vergleich Messungen - Simulation

Dieses Kapitel zeigt berechnete Streuintensitäten und vergleicht diese mit gemessenen Streukurven. Im ersten Teil wird die unbeladene Probe simuliert (keine Defekte), im zweiten Teil die Folgen der Defekterhöhung in der Simulation auf das (berechnete) Streubild in radialer Richtung am $\text{Nb}_{(110)}$ Reflex untersucht. Ein automatisches „anfitten“ der Meßdaten durch Simulationen im Raum der in Kapitel 6 vorgestellten Parameter ist aufgrund des enormen Rechenaufwands nicht möglich. Bei der Simulation der unbeladenen Probe im gesamten Parameterraum mußte deshalb auf gewonnene Erfahrung sowie physikalische Stichhaltigkeit zurückgegriffen werden. Bei der Überprüfung des Defektmodells durch Vergleich von Simulation und Meßdaten im zweiten Teil wurden, außer dem Defekt selbst, keine Realstrukturen in die Simulation aufgenommen.

7.1 Simulation der unbeladenen Probe

Bei der Simulation der unbeladenen Probe wurden die in Kapitel 6 vorgestellten Realstrukturen Gitterparametergradient, thermische Bewegungen, Mosaikverkipfung und kristalline Rauigkeit eingesetzt. Thermische Bewegungen der Gitteratome sowie die Mosaizität spielen dabei eine untergeordnete Rolle, da deren Auswirkungen auf das Streubild nicht direkt mit den physikalischen Gegebenheiten verglichen werden können. Die thermische Bewegung der Atome senkt die gestreute (und berechnete, siehe Abschnitt 6.4.2) Intensität im Braggmaximum. Da die absolute Intensitäten von Simulation und Messung nicht vergleichbar sind, bleibt dieser Simulationsparameter unkontrollierbar. Ähnliches gilt für die Simulation der Mosaizität.

Die thermischen Auslenkungen der Atome wurden räumlich isotrop angenommen. Die Standardabweichung der gaußförmig verteilten lokalen Auslenkungen aus der Ruhelage wurde zu 5% [26] in Gittereinheiten festgelegt. Die Annah-

me räumlicher Isotropie dürfte angesichts der starken Anisotropie des epitaktisch gewachsenen Niobgitters nicht der Wirklichkeit entsprechen. Auf mögliche Auswirkungen räumlicher Anisotropie der thermischen Auslenkungen wird kurz in Kapitel 8 eingegangen. Da in der Simulation nur die Wachstumsrichtung (wenige Gitterlagen) quantitativ erfaßt werden kann, spielen derartige Überlegungen keine Rolle. Die Mosaizität wurde anhand gemessener Breiten der Niob-Braggreflexe in angularer Richtung auf 0.3 Winkelgrad festgelegt.

Für die kristalline Rauigkeit (siehe Abschnitt 6.4.4) wurde ein maximale mittlere Auslenkung von 0.25 Gittereinheiten bei einer Störtiefe $3\sigma = 12$ Gittereinheiten festgelegt. Die Simulation ergab dabei eine Abweichung von kristalliner Schichtdicke zur Gesamtschichtdicke von ca. 20 Å. Dies entspricht der im Experiment an Probe pr4 festgestellten Abweichung. Aus der maximalen mittleren Auslenkung von 0.25 Gittereinheiten folgt ein größtmöglicher Intensitätsabfall mit zunehmender Entfernung vom Braggreflex (siehe Abbildung 6.14, Seite 114). Der im Experiment gemessene Intensitätsabfall in Entfernung vom Reflex konnte damit allerdings nicht nachvollzogen werden. Um eine bessere Anpassung zu erhalten, wurde angenommen, daß sich die Probe während der Messung nicht exakt im Drehzentrum des Diffraktometers befand (siehe Abschnitt 6.3). Dies entspricht den Erfahrungen beim Einjustieren der Probe während der Meßzeit am HASYLAB, D4. Der im Experiment unvermeidliche Photonenuntergrund sowie elektronisches Rauschen im Detektorsystem wurde in der Simulation nicht berücksichtigt, ebenso wie Substrat und Palladiumdeckschicht.

Abbildung 7.1 zeigt den Intensitätsverlauf um den angegebenen Niob-Braggreflex in radialer Richtung (durchgezogenen Linie) und den Intensitätsverlauf aus der Simulation (gestrichelte Linie) mit oben angegebenen Parametern. Im Wesentlichen wurde versucht, die Asymmetrie der Seitenmaxima nahe am Niobbraggreflex sowie das Intensitätsverhältnis zwischen Hauptmaximum und Nebenmaxima zu reproduzieren. Die gezeigte Asymmetrie konnte in dieser Form an jeder gemessenen Probe festgestellt werden. Aus Abschnitt 6.4.1 ist bekannt, daß ein gaußförmiger kontrahierender Gitterparametergradient Asymmetrien der gezeigten Form im Streubild erzeugt. Entsprechend liegt der in Abbildung 7.1 gezeigten Simulation ein gaußförmiger Gitterparametergradient mit maximaler Kontraktion an der Substrat-Niob Grenzfläche von $2/1000$ Gittereinheiten und einer mittleren Ausdehnung von $\sigma = 1/4$ der Gesamtschichtdicke zugrunde. Dadurch wird in der Simulation berücksichtigt, daß Niob durch die epitaktische Relation mit Saphir unter lateraler Zugspannung aufwächst [67, 95]. Die Wachstumsrichtung sollte entsprechend poissonkontrahiert werden. Die gewählte Gaußverteilung wurde als wahrscheinlichste inhomogene Gitterparameterverteilung gewählt. Abschnitt 6.4.1 zeigt, daß eine lineare Verteilung keine Asymmetrie erzeugt. GIBAUD ET. AL. [66] stellten bei Untersuchungen an Niob auf Saphire, Asymmetrie der Seitenmaxima in gleicher Form fest, nahmen aber einen unbekanntem zusätzlichen Streubeitrag an. STEIGER ET. AL. [96] konnten am gleichen System Asymmetrie in umgekehrter Reihenfolge (Seitenmaxima für kleine

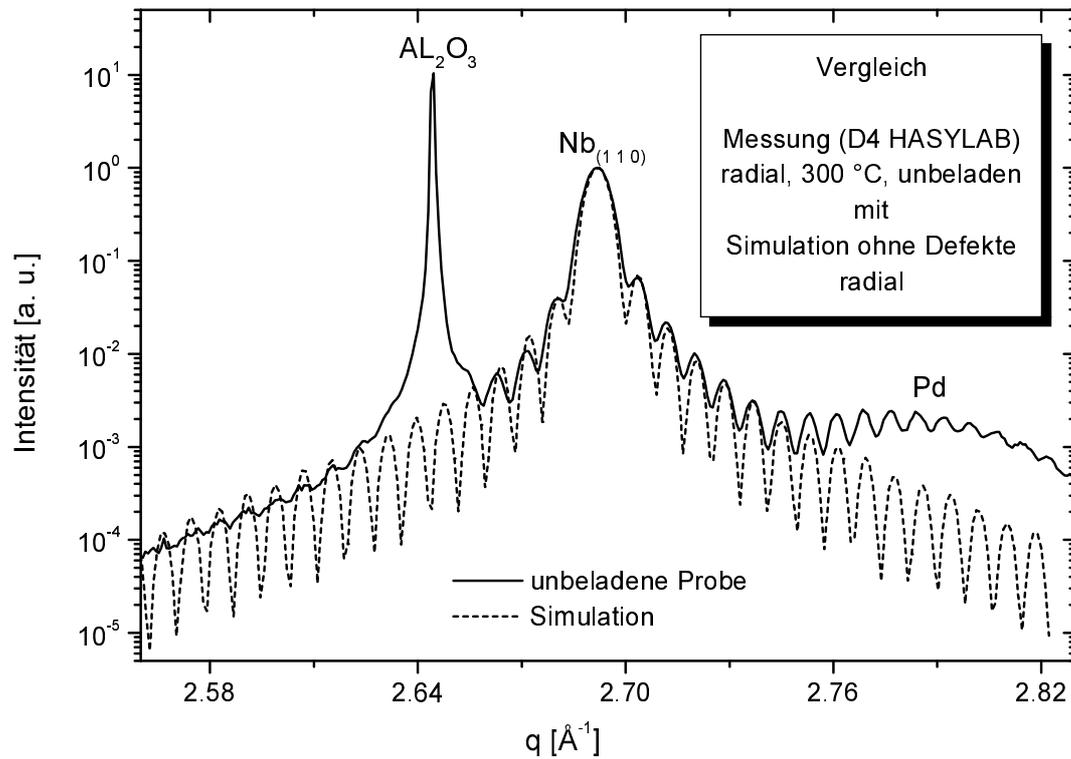


Abbildung 7.1: Vergleich des Intensitätsverlaufs der Radialmessung um den $(110)_{\text{Nb}}$ Reflex mit der Simulation ohne Defekte.

q höher) messen. Genannte Autoren gingen ebenfalls vom Aufwachsen des Niob unter Zugspannung und dadurch verursachten Kontraktion in Wachstumsrichtung aus, konnten allerdings die erhaltenen Meßwerte in diesem Rahmen nicht erklären.

Wie Abbildung 7.2 zeigt, besteht formal kein Widerspruch zwischen einer inhomogenen Gitterkontraktion und Intensitätserhöhung auf der niedrig- q Seite. Die Wirkung eines Gitterparametergradienten (kontrahierend oder expandierend) auf den Verlauf der radialen Streukurve hängt lediglich davon ab, wie er auf wesentliche Teile des Gitters Einfluß nimmt (und damit von der Schichtdicke). In der Abbildung wurden zwei Kristalle mit Gitterparametergradienten simuliert, beide kontrahierten das Gitter im Mittel (und führten entsprechend zur Gesamtverschiebung der Streukurve in Richtung höherer q Werte). Bei beiden lag das Maximum der Kontraktion an der Saphir-Niob Grenzfläche, in Richtung Oberfläche strebte der Gitterparameter gaußförmig gegen seinen natürlichen Wert. Die durchgezogene Linie zeigt eine Simulation, bei welcher der Gradient eine mittlere Breite (Standardabweichung σ) von $1/4$ der Gesamtschichtdicke hatte. Wesentliche Teile des Gitters wurden wegen der geringen Breite durch diesen Gradienten nicht oder kaum verändert, er wirkt auf das Streubild in erwarteter Weise kontrahierend (Intensitätserhöhung auf hoch- q Seite). Im Gegensatz dazu wurde im

Fall der gestrichelten Linie ein Gradient mit einer Breite $\sigma = 3/4$ der Gesamtschichtdicke angenommen. Wesentliche Teile des Gitters wurden durch diesen Gradienten kontrahiert, dennoch **wirkt** er expandierend auf den Verlauf Streubildes. Damit kann anschaulich erklärt werden, warum ein linearer Gitterpara-

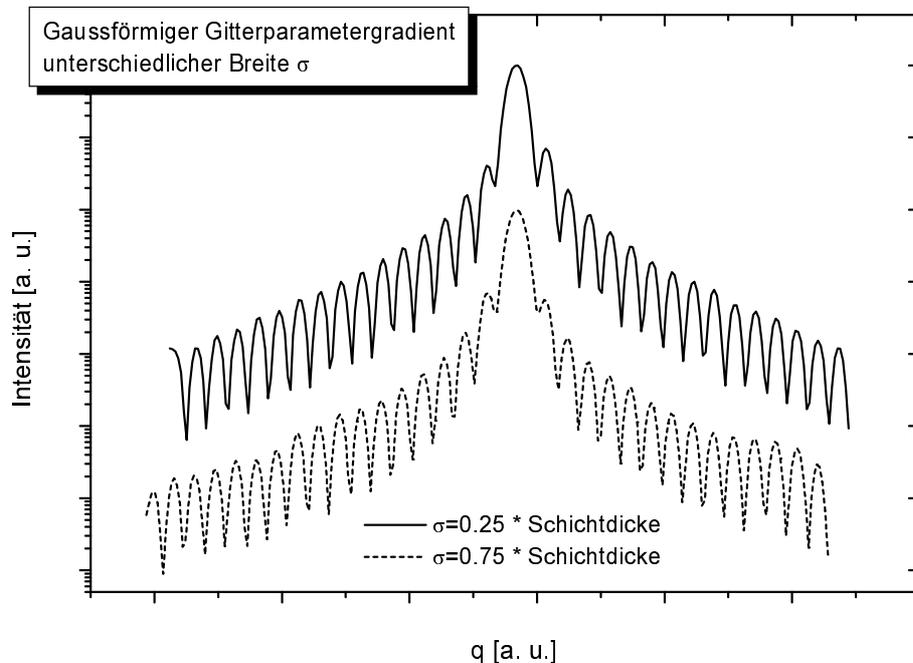


Abbildung 7.2: Zwei Simulationen mit gaußförmigen Gitterparametergradienten und Kontraktion an der Grenzfläche Saphir-Niob. Beide Simulationen ergeben ein im Mittel kontrahiertes Gitter (Lage des Hauptmaximums). Ob der Gradient kontrahierend oder expandierend auf den Verlauf der Streukurve **wirkt**, hängt lediglich von der Breite der Gitterparameterverteilung ab. In der gestrichelten Simulation ist die über die Standardabweichung σ definierte Breite der Verteilung $3/4$ der Gesamtschichtdicke. Der überwiegende Teil des Gitters in Wachstumsrichtung ist dadurch kontrahiert. Die durchgezogene Linie zeigt den Gradienten mit $\sigma = 1/4$ der Gesamtschichtdicke, der überwiegende Teil des Gitters in Wachstumsrichtung ist nicht kontrahiert. Der Gitterparametergradient wirkt im gestrichelten Fall expandierend, im durchgezogenen kontrahierend.

metergradient (siehe Abbildung 6.4, Seite 105) zu keiner Asymmetrie der Seitenoszillationen führt. Er wirkt gleichmäßig auf das Gitter, weder expandierte noch kontrahierte Gitterbereiche überwiegen quantitativ, es werden keine Kohärenzspannungen in der Schicht erzeugt. Im Abschnitt 1.5.2, Seite 43 wurden makroskopische Wasserstoffdichtemoden behandelt. Dabei wurde festgestellt, daß alle von der homogenen Wasserstoffverteilung bzw. dem linearen Dichtegradienten abweichende Verteilungen zu Kohärenzspannungen führen. Kohärenzspannungen (nicht notwendigerweise durch Dichtegradienten verursacht) in einer dünnen

Schicht zeigen sich durch Asymmetrien in der Lauefunktion.

Ein wesentlicher Punkt bei der Erklärung der Asymmetrie der Seitenoszillationen durch Gitterparametergradienten darf nicht fehlen. In Abbildung 5.4 auf Seite 82 sind Meßkurven bei kleinen Beladedrucken gezeigt. Der Wasserstoff dehnt das Gitter in diesem Konzentrationsbereich nur in Wachstumsrichtung. In der Meßkurve zeigt sich dies durch eine Verschiebung des Niobreflexes zu kleineren Winkeln, wobei der Intensitätsverlauf im weiteren nicht geändert wird. Wäre in der unbeladenen Probe ein Gitterparameter vorhanden, ist zu erwarten, daß bei Beladung irgendwelche Änderungen am Intensitätsverhältnis der Seitenmaxima stattfinden. Dies konnte nicht festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, daß entweder ein anderer Mechanismus für die Asymmetrie der Seitenmaxima verantwortlich ist oder ein vorhandener Gitterparametergradient auch bei Beladung durch inhomogene Wasserstoffverteilung (Gitterparametergradient führt zu Wasserstoffdichtegradient und umgekehrt) aufrechterhalten bleibt.

Neben inhomogenen Gitterparameterverteilungen (und Wasserstoffdichtegradienten) ergibt sich im Licht der in Kapitel 6 vorgestellten punktdefektartigen Strukturstörung eine weitere Erklärungsmöglichkeit für Asymmetrien der Seitenoszillationen am Braggreflex. In Abbildung 6.18, Seite 121 sind die Auswirkungen der Richtung der Initialverschiebung eines Defektes auf das Streubild gezeigt. In [97] und [98] wird die Relaxion von epitaktisch auf Saphir gewachsenen Niobschicht durch Fehlanpassungsversetzungen behandelt. Durch die laterale Zugspannung des Niob auf Saphir wäre ein äußeres elastisches Feld vorhanden, durch welches Defekte mit Initialverschiebung gegen die Wachstumsrichtung ($-y$ Richtung) in einem Bereich Nahe der Saphir-Niob Grenzfläche stark bevorzugt würden. Abbildung 7.3 zeigt den Intensitätsverlauf der Simulation (gestrichelte Linie) einer Schicht mit Defekten (Initialverschiebung in $-y$ Richtung) im Vergleich zur unbeladenen Probe (durchgezogene Linie). Es zeigt sich, daß die Asymmetrie in den Seitenmaxima auch durch Defekte reproduziert werden kann. Angesichts der Tatsache, daß die kritische Schichtdicke für Niob bei weniger als 100 Å liegt, dürfte eine Kombination aus Defekten (wahrscheinlich Versetzungen) und Restverspannungen der Wirklichkeit am weitesten entsprechen.

WILDES ET. AL. [98] schließen aus der angularen Breite der Braggreflexe in der out of plane Richtung von epitaktisch auf Saphir gewachsenem Niob auf lokale Verschiebungen von Niobatomen in Wachstumsrichtung. Sie erhalten für einen 1000 Å dicken Niobfilm mittlere Verschiebungen $\langle u_z^2 \rangle^{1/2} = 0.47$ Å, wobei z die Wachstumsrichtung kennzeichnet (hier als y Richtung bezeichnet). Die in Abbildung 7.3 gezeigte Simulation geht von mittleren Verschiebungen in der Größenordnung 0.4 Gittereinheiten ≈ 0.9 Å aus (Gaußverteilung, $\sigma = 0.1$ Gittereinheiten). Die Defektdichte beträgt 1 Atomprozent. Dies entspricht, unter Berücksichtigung der höheren Defektdichte im unteren Bereich der simulierten Schicht, einer mittleren Entfernung zweier Defekte in lateraler Richtung von ca. 200 Å. In der gezeigten Simulation wurde kein Gitterparametergradient in Wachstumsrichtung angenommen. Schwächere Initialverschiebungen der Defekte (z. B.

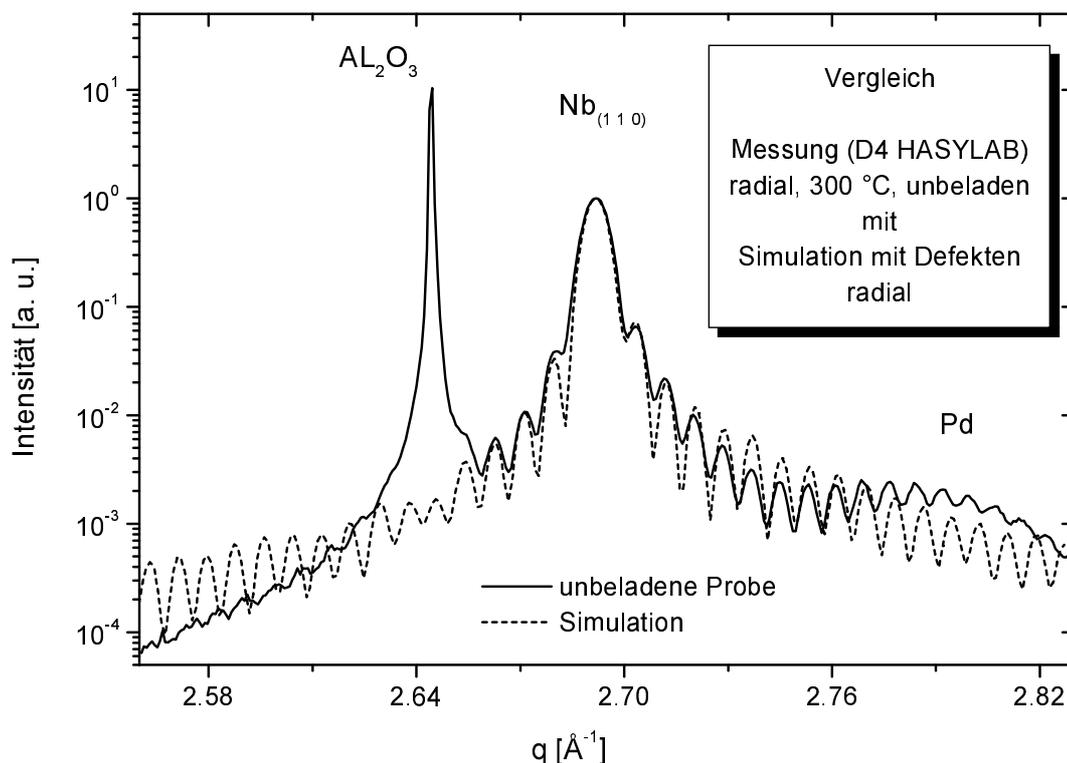


Abbildung 7.3: Vergleich des Intensitätsverlaufs der Radialmessung der unbeladenen Probe um den $(110)_{\text{Nb}}$ Reflex mit einer Simulation mit Defekten in $-y$ Richtung. Defekte treten mit erhöhter Wahrscheinlichkeit an der unteren Grenzfläche auf.

0.2 Gittereinheiten $\approx 0.45 \text{ \AA}$) zusammen mit einem gaußförmigen Gitterparametergradienten reproduzieren den Verlauf der Meßkurve ebenfalls.

7.2 Simulation mit Defekten

In der Modellvorstellung wird durch das Beladen der Probe mit Wasserstoff Druck im Niobgitter erzeugt. Dies führt zur Dehnung des Gitters in Wachstumsrichtung. In lateraler Richtung wird die Gesamtdehnung der Niobschicht durch das Substrat verhindert, Gitterdehnung in dieser Richtung kann nur durch Verschieben einzelner Atome in Wachstumsrichtung stattfinden.

7.2.1 Laterale Dehnung

Die Defekte „verschaffen“ dem Gitter Platz, die mittleren lateralen Gitterparameter werden größer. Dadurch werden zwangsläufig lokale Verschiebungsfelder in lateraler Richtung eingeführt. Durch das Substrat vermittelte Zwangsbedingungen verhindern große lokale Auslenkungen der Niobatome, das durch Einzeldefek-

te verursachte Verschiebungsfeld in lateraler Richtung sollte schwach gedämpft sein. Im Mittel kann dann von einer nahezu homogenen Dehnung ausgegangen werden. Restverspannungen bleiben und sollten zur Verbreiterung der in plane Braggreflexe bei Wasserstoffbeladung führen. In Abbildung 7.4 sind relative

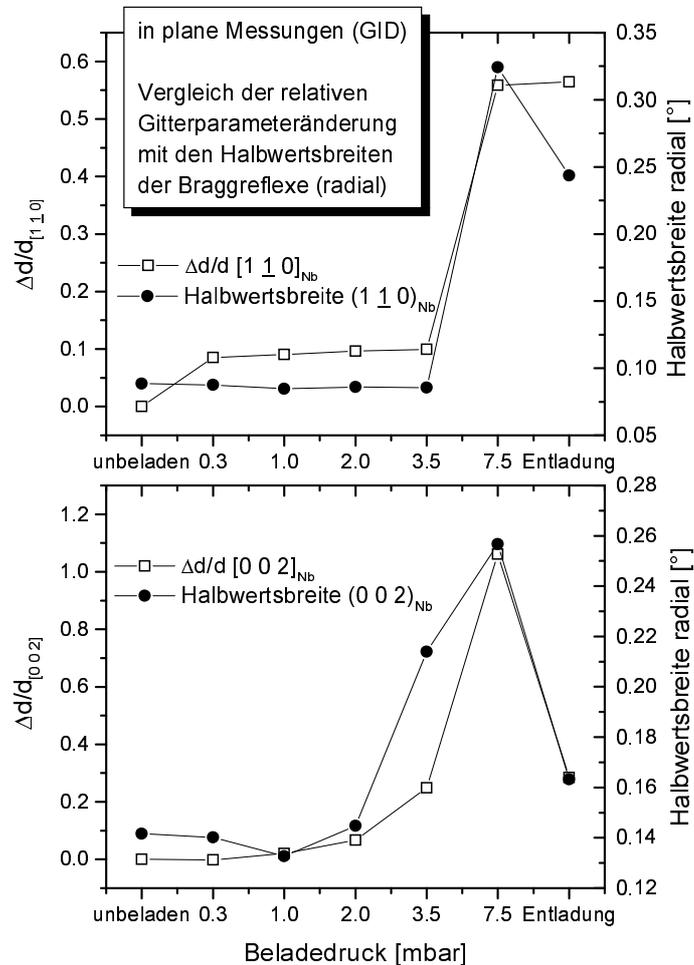


Abbildung 7.4: Vergleich von relativer Gitterparameteränderung in plane (offene Symbole) mit der Halbwertsbreite der zugehörigen Braggreflexe (gefüllte Symbole).

ve Gitterparameteränderungen (in Prozent) gemessener in plane Gitterparameter (Probe pr4_1_2, HASYLAB, D4) und die Halbwertsbreiten der zugehörigen Braggreflexe dargestellt. Es zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der in plane Gitterdehnung und den Halbwertsbreiten der Reflexe. Mit zunehmender Beladung wird das Gitter in plane kohärent verzerrt. Allerdings erst, wenn die in plane Gitterdehnung einsetzt.

In der Simulation werden Defekte zufällig im Gitter verteilt. In lateraler Richtung wird eine homogene Verteilung, in Wachstumsrichtung eine zunehmende

Defektdichte in Richtung der freien Oberfläche (Gaußverteilung mit Maximum an der Oberfläche) angenommen. Die Defektdichte ρ wird als prozentualer Anteil der Defekte an der Gesamtatomzahl N angegeben. Abbildung 7.5 zeigt den Blick auf eine zur Oberfläche parallele (110) Gitterebene in atomarer Auflösung. Das Gitter

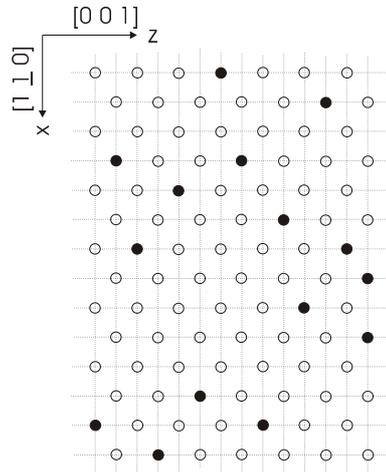


Abbildung 7.5: (110) Gitterebene (parallel zur Oberfläche). Das Gitter ist gestrichelt gezeichnet, die Atome werden durch Kreise symbolisiert. Die gefüllten Kreise stellen Defekte dar.

ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Jeder zweite Gitterpunkt ist durch ein Atom (Kreissymbol) belegt (siehe Abschnitt 6.2, Seite 98). In der Simulation ist die Bezugsgröße eine $[1\bar{1}0]$ Gittereinheit l . Diese entspricht $d_{1\bar{1}0} = a/\sqrt{2} \approx 2.33 \text{ \AA}$ und ist identisch mit dem Abstand der Gitterebenen in Wachstumsrichtung. In der lateralen $[001]$ Richtung ist $d_{001} = d_{1\bar{1}0}/\sqrt{2} = a/2 \approx 1.65 \text{ \AA}$. Der Abstand zweier Atome beträgt also immer zwei mit der jeweiligen Richtung korrespondierende Gittereinheiten. Die ausgefüllten Kreise symbolisieren Defekte (in Wachstumsrichtung verschobene Atome). Werden insgesamt $\rho \cdot N = N_\rho$ Defekte simuliert, dann liegt die lineare Defektdichte entlang einer lateralen Richtung in jeder einzelnen Gitterlage im Mittel ebenfalls bei ρ . Im Beispiel Abbildung 7.5 besteht die Gitterlage aus 14×14 Gitterpunkten, diese sind mit $\frac{14 \cdot 14}{2} = 98$ Atomen belegt. Es wurden $15\% \approx 15$ Defekte eingeführt. In den senkrechten lateralen Richtungen werden diese auf jeweils 14 Gitterlinien verteilt, jede einzelne enthält 7 Atome. Ist die Defektverteilung homogen, befindet sich im Mittel auf jeder Gitterlinie ein Defekt, dies entsprechend wieder 15% von 7 Atomen einer lateralen Gitterlinie. Der lineare „Platzgewinn“ durch einen Defekt wird in Abbildung 7.6 verdeutlicht. Für eine Initialverschiebung der Größe Δy in $[110]$ Gittereinheiten steht

$$\Delta l = 2 \cdot \Delta x \approx \frac{\Delta y^2}{2} \quad (7.1)$$

zusätzlicher Platz zur Verfügung. In $[001]$ Richtung ist wegen des geringeren

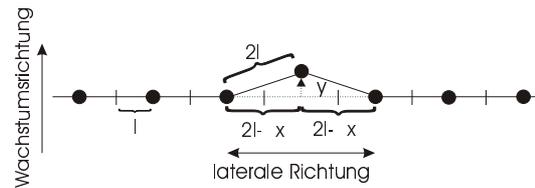


Abbildung 7.6: Laterale Dehnung durch einen Defekt.

Atomabstandes der relative Platzgewinn um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer als in $[1\bar{1}0]$ Richtung. Der lineare Gesamtgewinn in Gittereinheiten l für eine Defektdichte ρ in einer lateralen Richtung mit h Gitterpunkten ist:

$$\Delta L = \rho \frac{h}{2} \Delta l = \rho \frac{h}{2} \frac{\Delta y^2}{2} = \rho h \frac{1}{4} \Delta y^2. \quad (7.2)$$

Aufgrund der durch das Substrat vorgegebenen Zwangsbedingungen soll jedes Atom in lateraler Richtung wenig ausgelenkt werden, die Dämpfung der Verschiebung in lateraler Richtung soll schwach sein (der Platzgewinn wird auf viele Gitterparameter aufgeteilt), eine nahezu homogene Dehnung findet statt. Die relative Gitterdehnung beträgt dann:

$$\frac{\Delta L}{h} = \frac{1}{4} \rho \Delta y^2. \quad (7.3)$$

Unvermeidlich verbleibende Restspannungen führen zur (radialen) Verbreiterung der Braggreflexe aus lateraler Richtung (GID Messungen in Abbildung 7.4).

7.2.2 Out of plane Dehnung

In der Simulation wird von zufällig verteilten Defekten ausgegangen. Berechnungen der Gesamtschichtdickenänderungen simulierter Kristalle in Abhängigkeit zur Defektdichte zeigen, daß sich durch (in Wachstumsrichtung) zufällig verteilte Defekte keine wesentliche Gesamtschichtdickenzunahme erklären läßt. Es wird deshalb angenommen, daß sich im Fernfeld eines Defektes bevorzugt weitere Defekte gleicher Initialisierungsrichtung bilden, die Defekte also bei höheren Defektdichten in Wachstumsrichtung korrelieren. Dies führt zur Ausbildung von Defektkaskaden mit starken lokalen Verschiebungen einzelner Atome aus ihrer Gitterposition aufgrund der Überlagerung der Fernfelder. An den Rändern der Kaskade treten starke Spannungen auf, die endgültig in Versetzungen oder Korngrenzen entlang bevorzugter Richtungen des Niob münden. Sind diese gebildet, kann Druckspannungsrelaxation durch Herausgleiten eines konisch geformten Kornes stattfinden (Abbildung 7.7). Derartige Mechanismen der Spannungsrelaxation in metallischen Filmen sind aus der Metallisierung von Halbleitern bekannt [93]. Die gebildeten Erhebungen sind verantwortlich für die überproportionale

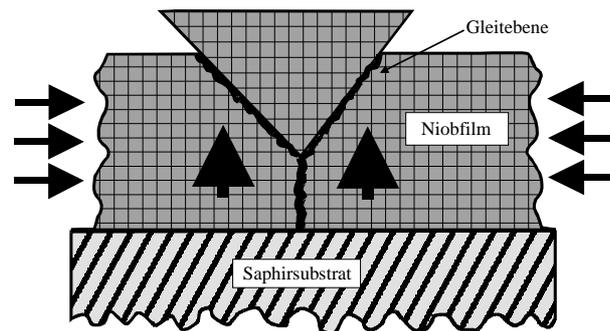


Abbildung 7.7: Korrelation der Defekte führt zur Defektkaskade. Werden die lokalen Verschiebung an den Rändern zu stark, bilden sich Versetzungen entlang ausgezeichneter (niobspezifischer) Gleitebenen. Der laterale Druck läßt konische Körner entlang der gebildeten Korngrenzen (Gleitebenen) herauswachsen. Zunächst nur atomare Defekte führen so zu makroskopischem Materialtransport in Wachstumsrichtung.

Schichtdickenzunahme, die Erhöhung der Grenzflächenrauigkeiten und für die Zerstörung der Kohärenz der Palladiumdeckschicht.

Die Versetzungen sind im Wesentlichen irreversibel und dafür verantwortlich, daß nach Wasserstoffentladung die jetzt in plane fehlenden Atome (Materialtransport in Wachstumsrichtung) zu Zugspannungen in lateraler Richtung führen. Der Verlauf der angularen und radialen Halbwertsbreiten der in plane Braggreflexe (Abbildung 7.8) zeigt, daß die Gitterspannung bei Entladung durch zusätzliche Versetzungen abgebaut werden. Während die radialen Halbwertsbreiten bei Entladung der Probe schmaler werden und somit auf eine Verminderung der Spannungen in der Probe hinweisen, deutet die Verbreiterung der angularen Halbwertsbreiten auf gleichzeitig verringerte Gitterkohärenz hin.

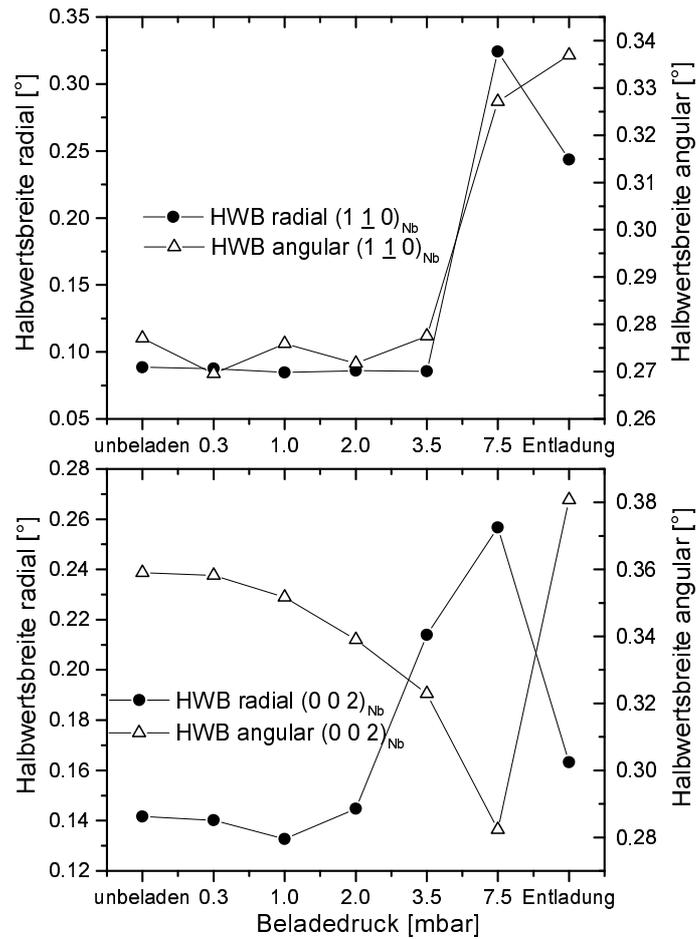


Abbildung 7.8: Halbwertsbreiten der in plane Braggreflexe in angularer und radialer Richtung. Bei Entladung werden Spannungen im Gitter durch Versetzungen abgebaut.

7.2.3 Simulation der Braggreflexe

Das in Abschnitt 6.6 vorgestellte Defektmodell ist so beschaffen, daß es die am Probensystem gemessenen strukturellen Änderungen qualitativ erklären kann. Eine entscheidende Frage ist, ob das Modell auch das Ausdämpfen der Laueoszillationen am out of plane Braggreflexes des Niob leisten kann. Es darf noch einmal darauf hingewiesen werden, daß bei keiner der in Abschnitt 6.4 vorgestellten Simulationen verschiedener Realstrukturen eine wesentliche Ausdämpfung der Laueoszillationen des out of plane Braggreflexes zu beobachten war. Im Laufe vorliegender Arbeit zeigte sich anhand zahlreicher Simulationen, daß die Laueoszillationen sehr empfindlich auf verschiedenartige Änderungen der Gitterkohärenz reagieren (auf Kohärenzspannungen), die Dämpfung der Laueoszillationen innerhalb eines Kohärenzvolumens¹ aber nicht ohne weiteres bewerkstelligt werden kann. Die Simulation inkohärent gegeneinander verschobener Blöcke in Abschnitt 6.5, Seite 115 zeigte, daß auch derartige Störungen zu keiner Ausdämpfung der Laueoszillationen führen. Der vorgeschlagenen Prozeß des Herausgleitens von konischen Körnern bei höheren Beladedrucken ist dieser Situation ähnlich und deshalb auch nicht geeignet, die Dämpfung der Laueoszillationen zu erklären.

Aufgrund dieser ausgezeichneten Stellung der Lauefunktion als Informationsträger über Gitterstrukturen und -änderungen, wurde ein Großteil der vorgestellten Messungen am out of plane Braggreflex speziell mit hoher Auflösung durchgeführt. Der oszillierende Braggreflex sollte als „Sonde“ für Veränderungen der Morphologie in der Niobschicht dienen. Abbildung 7.9 zeigt den Verlauf des $(110)_{\text{Nb}}$ Braggreflexes in radialer Richtung bei unterschiedlichen Beladedrucken. Die Messungen wurden am HASYLAB, D4 durchgeführt, die Probe (pr4_1_3) war ca. 780 Å dick. Das Ausdämpfen der Laueoszillationen beginnt mit einsetzender in plane Dehnung bei ca. 3.0 mbar H₂ Beladedruck. Alle Kurven wurden in q so verschoben, daß die Niobreflexe jeweils untereinander liegen. Deshalb erscheint der scharfe Saphirreflex (jeweils links) und der flache Palladiumreflex (jeweils rechts) verschoben.

Die Simulationen (Abbildung 7.10) wurden mit unterschiedlicher Defektdichte durchgeführt. Keiner der sonstigen Simulationsparameter (Mosaizität, Rauigkeit, usw.) wurden aktiviert, so daß nur Effekte der veränderten Defektkonfiguration sichtbar werden. Die Defekte wurden lateral homogen, in Wachstumsrichtungen mit erhöhter Wahrscheinlichkeitsdichte (Gaußprofil) in Richtung Oberfläche verteilt. Um eine homogene Verteilung der Defekte in lateraler Richtung zu erhalten, muß das Gitter quadratisch (in Gittereinheiten) simuliert werden. Das schränkt die absolute Gittergröße stark ein. In der gezeigten Simulation wurde eine Gittergröße mit $50 \times 332 \times 50$ Gitterpunkten verwendet. Dies entspricht 415000 Atomen. Beide Initialisierungsrichtungen (y und $-y$ Richtung) wurden gleich häufig angenommen (Richtungswahrscheinlichkeit $p_+ = 0.5$). Jede

¹Eine Dämpfung der Oszillationen läßt sich immer erreichen, wenn Kristallbereiche mit unterschiedlicher Anzahl streuender Ebenen inkohärent aufsummiert werden.

Konfiguration wurde unabhängig zwanzigmal erzeugt, die Streubilder dann inkohärent summiert. Jede einzelne simulierte Grafik beruht somit auf einem Gitter mit 8.3 Mio. Atomen. Die Rechenzeit für eine Kurve betrug etwa 48 h. Die eigentliche Dämpfung der Laueoszillationen findet innerhalb eines Kohärenzvolumens statt und ist nicht auf inkohärente Summieren mehrere Kohärenzvolumina zurückzuführen. Die inkohärente Summierung dient der statistischen Verbesserung der Ergebnisgrafiken und entspricht den physikalischen Gegebenheiten. Abbildung 7.10 zeigt die Variation der Defektkonzentration bei einer vorgegebenen Initialverschiebung der Stärke (Erwartungswert) 0.4 Gittereinheiten mit einer Standardabweichung von 0.1 Gittereinheiten. Für das Fernfeld der Defekte wurde eine $1/r^2$ Abhängigkeit angenommen. Eine explizite Korrelation zwischen Defekten wurde ebensowenig simuliert wie die wasserstoffinduzierte Dehnung des Gitters.

Allgemein führt eine Erhöhung der Initialverschiebung zur Ausdämpfung bei niedrigeren Defektkonzentrationen, Verkleinerung der Initialverschiebung wirkt entsprechend umgekehrt. Der Parameterraum der beiden Simulationsparameter Defektstärke und Defektdichte konnte nur in einem groben Raster „durchsucht“ werden (*Blindsearch-Verfahren*), die Anzahl der simulierten Atome, sowie die Gesamtgröße des Kristalls waren relativ klein. Die qualitative Übereinstimmung des Verlaufes der gezeigten Intensitätsverhältnisse wird trotzdem deutlich. In Abbildung 7.11 wurden die Kurven aus den Abbildungen 7.9 und 7.10 übereinandergelegt dargestellt, um eine bessere Übersicht über das relative Verhalten der Intensitäten bei Wasserstoffbeladung und Simulation zu erhalten.

Eine Analyse der relativen Gitterdehnung in lateraler Richtung z. B. bei einer Defektdichte ρ von 20 Atomprozent und einer mittleren Initialverschiebung von 0.4 Gittereinheiten ergibt nach Gleichung 7.3 (siehe auch Abbildung 7.6, Seite 131) eine laterale Dehnung von ca. 0.8 %. Dabei wurde angenommen, daß die laterale Dehnung homogen verläuft. Vergleicht man die 20 % Simulation mit der experimentellen Kurve für 4.0 mbar Beladendruck, dann ist die aus der Simulation erhaltene laterale Gitterdehnung nur um einen Faktor 2 (siehe Abbildung 5.11, Seite 90, unteres Bild) zu groß.

Eine theoretische Betrachtung der Auswirkungen von Fehlanpassungsversetzungen in heteroepitaktischen Strukturen auf die Röntgenstreuung wurde von KAGANER ET AL. [99] durchgeführt. Deren Berechnungen ergeben für einen symmetrischen out of plane Braggreflex einer Schicht der Dicke d mit Versetzungen, ein ähnliches Ausdämpfen der Laueoszillationen mit zunehmender Defektdichte, wie in den gezeigten Simulationen. In erwähnter Arbeit mußte mit einer nicht unerheblichen Anzahl Annahmen und Näherungen gearbeitet werden. Allgemein wird eine theoretische Behandlung der Thematik durch die Unkenntnis material-spezifischer Konstanten (des Niobgitter durch das Substrat) deutlich erschwert.

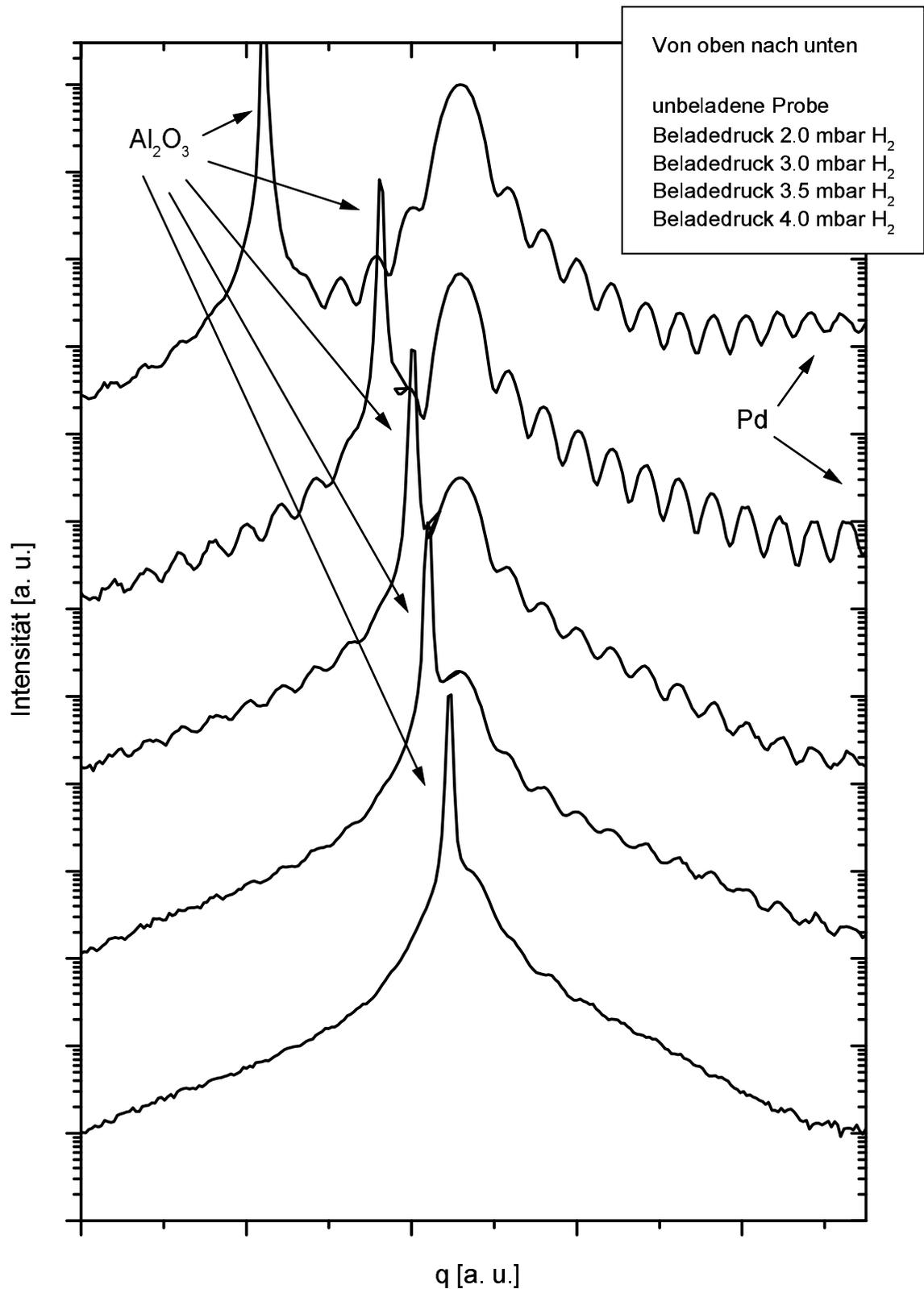


Abbildung 7.9: $(110)_{\text{Nb}}$ Braggreflex (out of plane) in radialer Richtung bei unterschiedlichen Beladedrücken (von oben nach unten zunehmend). Mit einsetzender in plane Dehnung verschwinden die Laueoszillationen irreversibel. Kurven in q so verschoben, daß die Niobreflexe übereinander liegen (siehe Text).

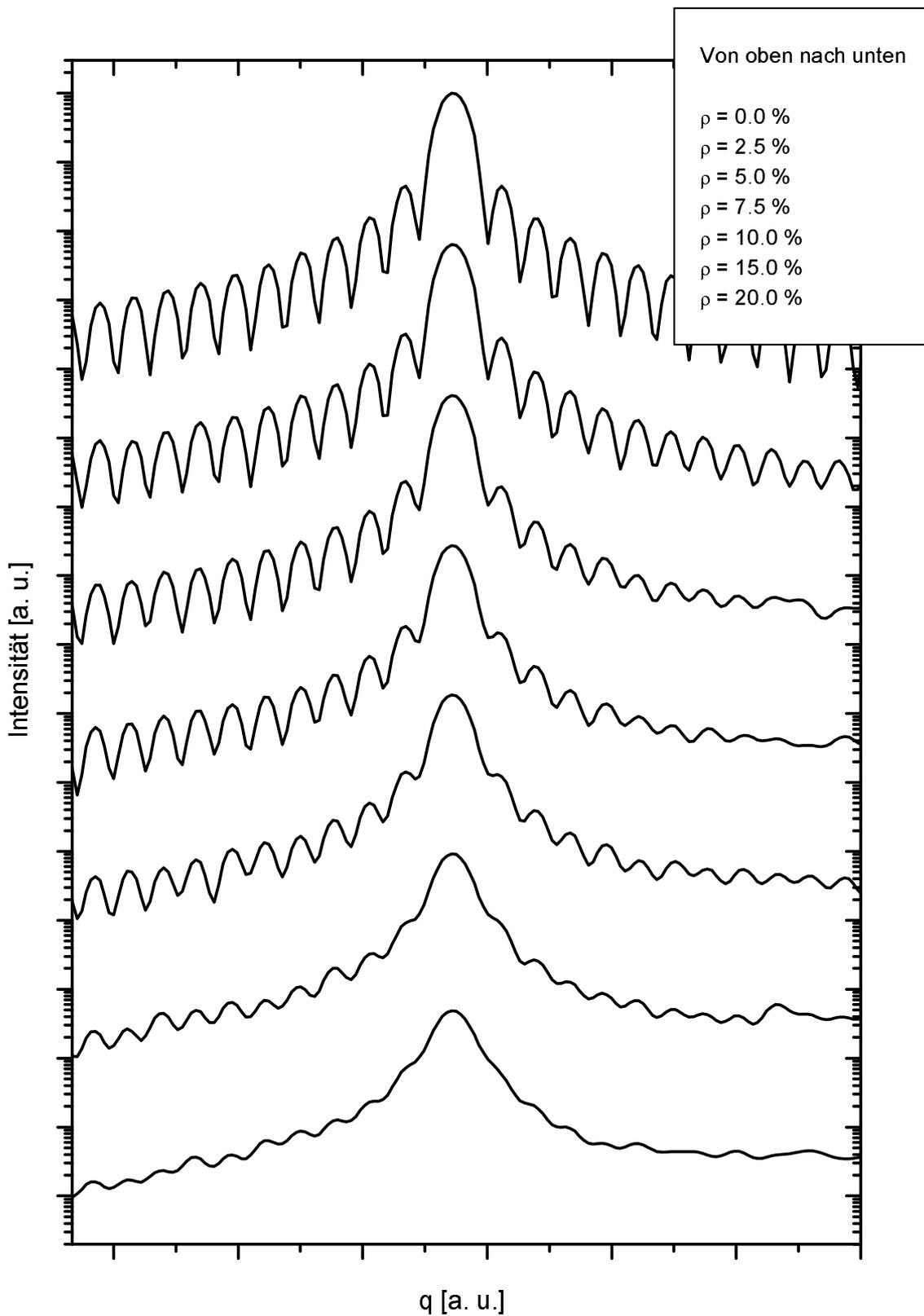


Abbildung 7.10: Berechnete Streuintensität am $(110)_{\text{Nb}}$ Braggreflex bei unterschiedlicher Defektkonzentration ρ (von oben nach unten zunehmend). Die Initialverschiebung ist konstant 0.4 Gittereinheiten.

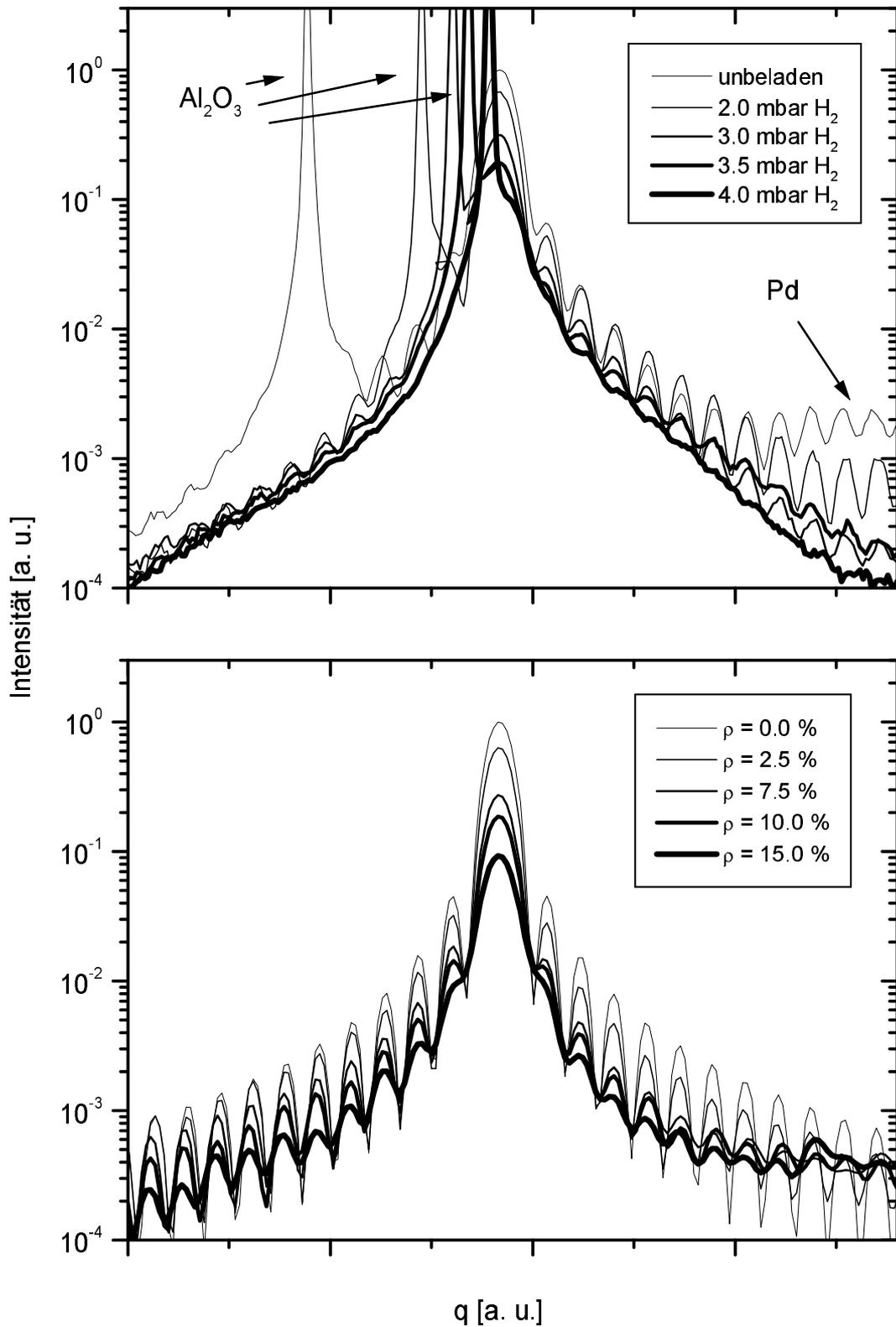


Abbildung 7.11: Gemessene und berechnete Streuintensitäten am $(110)_{Nb}$ Braggreflex bei unterschiedlichen Beladedrücken bzw. Defektkonzentrationen ρ . Kurven wie in Abbildung 7.9 und 7.10.

7.2.4 Diffuse Streuung

Im vorgestellten Modell wird davon ausgegangen, daß substratvermittelte Zwangsbedingungen starke lokale Auslenkungen der Gitteratome in plane verhindern, die lokalen Verschiebungsfelder also stark Anisotrop werden. Hinweise darauf wurden bereits in Abschnitt 7.2.1 gegeben. Es zeigte sich, daß die radialen Halbwertsbreiten der in plane Braggreflexe mit der in plane Gitterdehnung skalieren. Die radiale Verbreiterung von Braggreflexen läßt auf Verzerrungsfelder mit schwacher Dämpfung, respektive Verspannungen im Kristall schließen. Die für isotrope Punktdefekte im elastischen (homogenen) Medium übliche $1/r^2$ Abhängigkeit des Dämpfungsfeldes führt nicht zur elastischen Verbreiterung der Reflexe, sondern zur Huangstreuung (siehe Abschnitt 1.4.2, Seite 34). Diese kann als diffuse Streuung in unmittelbarer Nähe zum Braggreflex gemessen werden [43, 100, 101].

Wenn die substratbedingte Anisotropie des Niobgitters starke lokale Auslenkungen im lateralen Fernfeld der angenommenen Defekte verhindert, dann sollten auch die wasserstoffinduzierten Verschiebungsfelder (in plane) unterdrückt werden. Üblicherweise konnte bei Wasserstoffbeladedrücken bis 1.0 mbar noch keine Dehnung des Gitters in plane festgestellt werden, aber bereits out of plane Dehnungen von ca. 1 %. Im Bereich bis 1 mbar Beladedruck sollten daher wasserstoffinduzierte Defekte (mit zugehörigen Verschiebungsfeldern) dominieren.

Um Hinweise für das Vorhandensein von punktdefektypischen Verzerrungsfeldern in plane zu bekommen, wurde der reziproke Raum um in plane Braggreflexe in GID Geometrie röntgenographisch vermessen (*reciprocal space mapping*). Huangstreuung kann üblicherweise in einem relativ großen Bereich um den Braggpunkt gefunden werden (bis über 10 % der ersten Brillouin-Zone), so daß sich deren Messung zeitaufwendig gestaltet. Für Messungen diffuser Streuung in GID Geometrie wird hohe Röntgenintensität benötigt, die Durchführung an Großforschungseinrichtungen (Synchrotrons) ist deshalb unabdingbar. Abbildung 7.12 zeigt Messungen der diffusen Streuung um den $(2\bar{2}0)_{\text{Nb}}$ Braggreflex. Der graugestufte Konturplot ist das Ergebnis der Subtraktion einer Messung der unbeladenen Probe von der äquivalenten Messung mit 1.0 mbar Wasserstoffbeladedruck. Wasserstoffinduzierte diffuse Streuung sollte mit in Richtung Braggpunkt zunehmender Schwärzung erscheinen.

Äquivalente Messungen wurden am $(002)_{\text{Nb}}$ Reflex durchgeführt. Die Experimente wurden an unterschiedlichen Großforschungseinrichtungen wiederholt. Es zeigte sich kein Hinweis auf defektinduzierte diffuse Streuung. Die gemessenen Gitterdehnungen in Wachstumsrichtung stellen dabei das Vorhandensein von Wasserstoff im Niobgitter außer Frage. Die im Modell angenommene starke Anisotropie des Niobgitters scheint sich auf die wasserstoffinduzierten Verzerrungsfelder zu übertragen [38, 44].

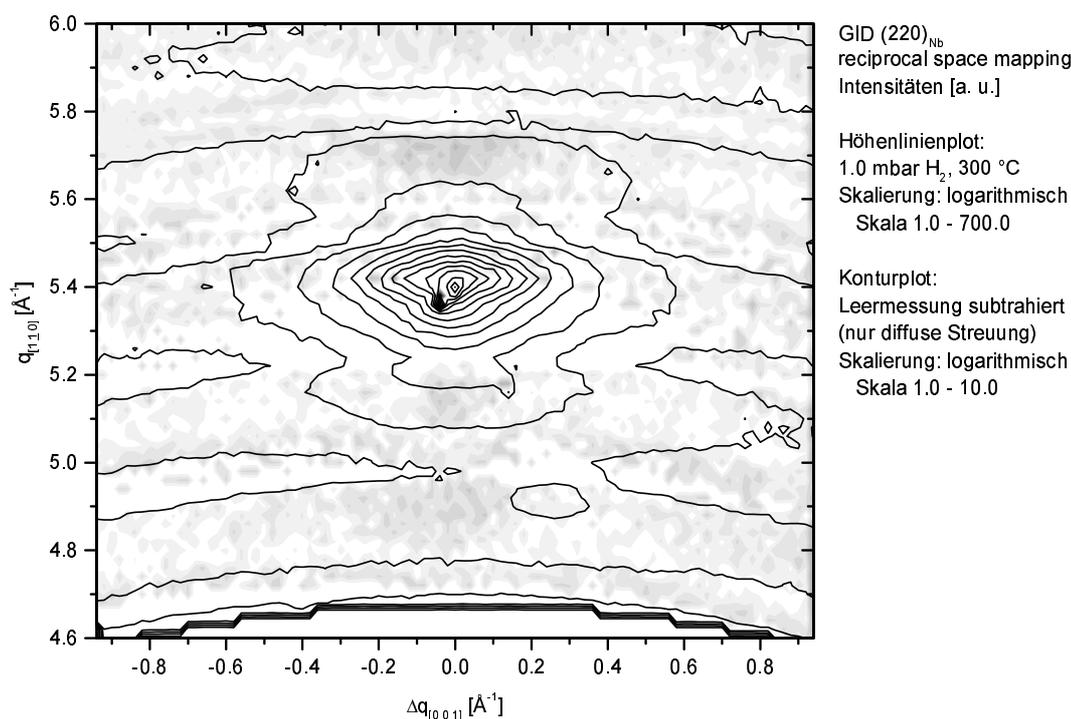


Abbildung 7.12: GID Mapping des $(2\bar{2}0)_{\text{Nb}}$ Braggreflexes. Der grauschattierte Konturplot ist die Subtraktion der Messung der unbeladenen Probe von der mit 1.0 mbar Wasserstoffbeladung. Zur Orientierung wurde die 1.0 mbar Beladungsmessung als Höhenlinienplot mit eingezeichnet. Kontur- und Höhenlinienplot sind mit jeweils angepaßter Skala logarithmisch dargestellt. Der Messungen zeigen keinerlei Hinweis auf defektinduzierte diffuse Streuung.

7.2.5 Schlußfolgerungen

Bei der Bestimmung der Gitterdehnung von epitaktisch auf Saphir gewachsenen Niobschichten in drei Dimensionen bei Beladung mit Wasserstoff zeigt das Niobgitter stark anisotropes Verhalten. In Wachstumsrichtung setzt die Gitterdehnung sofort ein. Die makroskopische Gesamtschichtdickenzunahme skaliert zunächst exakt mit der mikroskopischen Gitterdehnung.

Aufgrund der geringen Anzahl streuender Gitterebenen ist der Braggreflex in Wachstumsrichtung der Lauefunktion entsprechend moduliert. Diese Modulation ermöglicht einen detaillierten Blick auf Änderungen der kristallinen Struktur des Niobgitters. Bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen in der Schicht ändert sich die Form des Braggreflexes nicht, die strukturelle Integrität der Schicht bleibt erhalten. Wasserstoffinduzierte Verzerrungsfelder scheinen keine (wasserstoffdefekttypische) lokalen Verschiebungen in der Schichtebenen zu verursachen.

Mit steigender Wasserstoffkonzentration setzt in plane Gitterdehnung ein, eine makroskopische Schichtdehnung in der Ebene findet nicht statt. Mit einsetzender in plane Gitterdehnung ändert sich die Morphologie der Niobschicht, die

Laueoszillationen des out of plane Braggreflexes werden bis zum Verschwinden gedämpft. Die Verbreiterung der in plane Braggreflexe (radial) läßt auf langreichweitige Spannungen schließen. Das Zusammentreffen von in plane Gitterdehnung und struktureller Änderung deutet auf Mechanismen hin, die sich im Niob selbst abspielen. Die Grenzfläche Saphir-Niob scheint nicht unmittelbar involviert zu sein. Dieser Umstand dürfte mit der außerordentlich hohen Haftung des Niob auf Saphir zusammenhängen [83].

Bei Wasserstoffentladung der Schicht behält das Gitter in der Schichtebenen eine Restdehnung bei. In Wachstumsrichtung kommt es deshalb zur elastischen Kontraktion des Gitters. Sowohl das Gittervolumen wie auch das Gesamtvolumen (makroskopisch) der Schicht bleibt erhalten. Daraus läßt sich unmittelbar schließen, daß keinerlei Hohlräume (Blasen etc.) im Niob gebildet werden.

Die strukturellen Änderungen wurden in ein Modell gefaßt. Schlüsselrolle dabei nehmen punktdefektartige Strukturstörungen ein, deren lokales Verschiebungsfeld in Wachstumsrichtung rasch abfällt, in lateraler Richtung nur schwach gedämpft wird. Die Defekte erzeugen, durch statische Auslenkung der Niobatome in oder gegen die Wachstumsrichtung, den zur lateralen Gitterdehnung notwendigen Raum. Als ursächlich für die Defekte wird der hohe Druck durch den interstitiellen Wasserstoff, bei gleichzeitig fehlender Möglichkeit zur Schichtdehnung in lateraler Richtung angesehen.

Die schwache Dämpfung der Verschiebungsfelder führt bei Überlagerung zur nahezu homogenen Dehnung des Gitters in der Schichtebene. Restverspannungen der homogen verteilten Defekte können die gemessene Verbreiterung der in plane Braggreflexe qualitativ erklären. Die im Vergleich zur (out of plane) Gitterdehnung überproportionale Schichtdickenzunahme kann qualitativ aus der Korrelation der Defekte in Wachstumsrichtung abgeleitet werden. Bei vielfacher Überlagerung von Defektfeldern in korrelierten Bereichen treten starke Verschiebungen einzelner Atome auf. Es dürften sich rasch Versetzungen oder Korngrenzen an den Rändern einer Kaskade bilden und die zunächst atomare Verlagerung von Niobmaterial in Wachstumsrichtung geht in eine makroskopische über. Die gemessene Differenz zwischen Schichtdickenzunahme und Gitterdehnung bei unterschiedlichen Proben in absoluten Einheiten liegt zwischen 10 und 50 Å. Es genügt anzunehmen, daß die vorgeschlagene Kaskadierung von Defekten nur zur Ausbildung von Korngrenzen, Versetzungslinien oder Gleitflächen im Niob dient. Das „Herausgleiten“ selbst in der angegebenen Größenordnung, dürfte äquivalent der beobachteten Spannungsrelaxation durch Herausgleiten konisch geformter Körner bei metallischen Deckschichten auf Halbleiterstrukturen sein [93]. Ob und in welchem Maße beim Prozeß des Herausgleitens dieser Körner weiterhin Defekte beteiligt sein können ist unklar. Die Erhebungen zerstören die Kristallinität der darüber liegende Palladiumdeckschicht und führen zu erhöhter Grenzflächenrauigkeit.

Zur Untermauerung des vorgeschlagenen Defektmodells wurden Computersimulationen durchgeführt. Dabei konnte eine erstaunlich gute Übereinstimmung

des Zusammenhangs zwischen lateraler Gitterdehnung und Erscheinungsbild des out of plane Braggreflexes von simulierten und gemessenen Intensitätskurven erzielt werden. Die Simulation verschiedener Realstrukturen zeigte, daß die im Experiment beobachtete Ausdämpfung der Laueoszillationen sehr spezifisch auf bestimmte strukturelle Änderungen in der Schicht hindeutet. Sie kann nicht durch beliebige, physikalisch sinnvolle Änderungen am Gitter reproduziert werden, sondern nur durch dem vorgeschlagenen Modell qualitativ gleichwertige Änderungen an der kristallinen Struktur des Niobgitters.

Das Verschiebungsfeld in Wachstumsrichtung wurde sphärisch angenommen. Dies stellt zusammen mit dem quadratischen Abfall des Feldes mit Entfernung zum Defekt die kleinstmögliche Annahme dar. Simulationen vollkommen ohne Defektfernefeld (nur Initialverschiebungen) führen zu qualitativ anderen Ergebnissen. Eine schwächere Felddämpfung (z. B. $1/r$ Abhängigkeit) führt zu äquivalenten Ergebnissen bei kleinerer Defektdichte. Eine kleinere Initialverschiebung kann durch größere Defektdichten ausgeglichen werden und umgekehrt.

Der Quelltext des in der Programmiersprache C geschriebenen Programms, mit dem die kristallinen Strukturen erzeugt und alle vorgestellten Manipulationen am Gitter (Realstruktur, Defekte) umgesetzt wurden, ist in Anhang A aufgeführt.

Kapitel 8

Ausblick

Ausgangspunkt des vorgeschlagenen Modells zur Erklärung struktureller Änderungen in dünnen Niobschichten auf Saphir bei Wasserstoffbeladung ist die durch das Substrat vermittelte starke Anisotropie des Niobgitters. Entsprechend sollte das Verhalten bei fehlender (herabgesetzter) Substrat-Niob Haftung geändert sein. Versuche hierzu, etwa mit unterschiedlichen Substraten könnten Klärung bringen. Ein Problem dabei dürfte die in diesem Fall der Voraussicht nach stark geänderte Kohärenz der Niobschicht darstellen. Von besonderem Interesse wäre die Beobachtung des out of plane Braggreflexes mit Laueoszillationen. Bei fehlender oder geringer Anisotropie sollten im wesentlichen lediglich wasserstoffinduzierte Defekte auftreten, die nur geringe statische Verschiebungen der Niobatome verursachen. Die Laueoszillationen dürften dadurch nur unwesentlich beeinflusst werden. Zudem sollte Huangstreuung um die in plane Braggreflexe meßbar sein.

Wünschenswert wäre die Anwendung eines direkt bildgebenden Verfahrens zur Beobachtung der Erhebungen aus der Oberfläche. Diese liegen in einer Größenordnung von mehreren 10 Å. Besonders problematisch ist, derartige bildgebende Verfahren (z. B. AFM) in situ durchzuführen. Der experimentelle Aufwand dafür wäre sicher erheblich.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Probensystem Niob auf Saphir eignet sich (unter Wasserstoffbeladung) offenbar hervorragend, um die Auswirkungen von Druck- und Zugspannungen unterschiedlicher Stärke in Metall-Keramiksystemen zu untersuchen. Durch Wasserstoffbeladung läßt sich die Substrat-Schicht Fehl-anpassung am gleichen System variieren. Sicherlich unangenehm dabei ist der hohe experimentelle Aufwand durch die in situ Beladungsmessungen. Eine mögliche Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Metall-Halbleiterstrukturen ist nicht auszuschließen. In diesem Zusammenhang von Interesse könnte auch eine künstliche Strukturierung von Niobfilmen auf Saphir und deren anschließende Wasserstoffbeladung sein.

Ein ursprüngliches Ziel vorliegender Arbeit war, über diffuse (in plane) Verzerrungsfeldstreuung etwas über die Platzbelegung des Wasserstoff zu erfahren. Aufgrund der vorliegenden Fakten darf spekuliert werden, daß weder Tetraeder-

noch Oktaederplätze belegt werden. Im Volumen werden in Niob Tetraederplätze belegt. Bei statistischer Gleichbelegung aller verfügbaren Plätze (α , α' Phase) und hoher Wasserstoffbeweglichkeit ist deren Verzerrungsfeld isotrop. In der β Phase wird das Gitter tetragonal verzerrt. Beide genannten Fälle sind aufgrund der Substrathaftung im untersuchten System unwahrscheinlich. Es wird, um der vorwiegenden Dehnung in Wachstumsrichtung Rechnung zu tragen, der in Abbildung 8.1 gezeigte Zwischengitterplatz vorgeschlagen. Durch die fehlen-

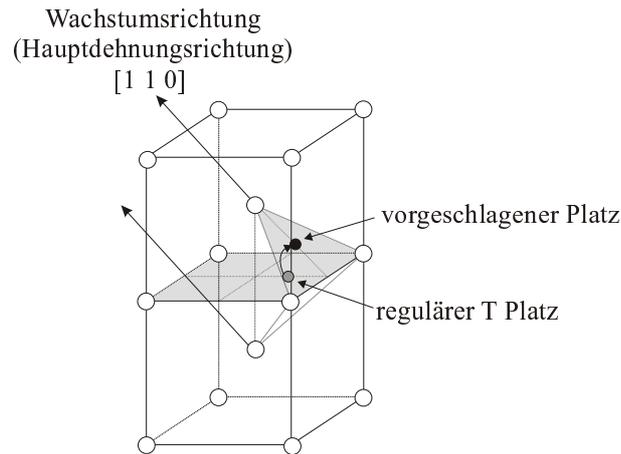


Abbildung 8.1: Spekulation über geänderten Zwischengitterplatz. Der vorgeschlagenen Platz ist konform mit der Hauptdehnungsrichtung.

de Dehnungsmöglichkeit in den zur Wachstumsrichtung senkrechten Richtungen sollte der reguläre T Zwischengitterplatz (grauer Punkt) energetisch ungünstig werden. Aus Symmetrieüberlegungen wäre ein Platz auf der Seitenfläche des ursprünglichen Tetraeders günstiger. Der wasserstoffinduzierte Druck würde dadurch lateral minimiert, in Wachstumsrichtung entsprechend vergrößert. Dies könnte auch einen Hinweis auf die von uns bei sehr dünnen Schichten [74] und in [36] berichtete überproportionale eindimensionale **Gitterdehnung** (über die zu erwartende Poissonexpansion hinaus) bei kleinen Beladedrücken geben. Zudem sollte der vorgeschlagene Wasserstoffplatz positiv auf die Entstehung der postulierten Defekte wirken. Die Frage, ob und in welchem Maße der vorgeschlagene Platz energetisch günstig ist, könnte durch Bandstrukturrechnungen überprüft werden.

Die Tatsache, daß keine Hinweise auf defektinduzierte lokale Verschiebungsfelder in lateraler Richtung gefunden wurden, deutet auf einen weiteren interessanten Aspekt hin. Werden Volumenkristalle mit Wasserstoff beladen, dann verursachen die lokalen Verzerrungsfelder immer eine Verringerung der Braggintensität durch den zunehmenden statischen Debye-Waller-Faktor. Dieser Effekt wird teilweise durch einen verringerten dynamischen DWF bei Wasserstoffbeladung ausgeglichen [40]. Der zusätzliche Platzbedarf der Wasserstoffatome läßt das Gitter (die entsprechenden Phononen) „hart“ werden. Dieser Effekt sollte

beim verwendeten Schichtsystem in lateraler Richtung deutlich hervortreten. Da lateral kein statischer DWF vorhanden ist, sollte die Braggintensität bei Beladung sogar ansteigen. Die durchgeführten Messungen scheinen tatsächlich darauf hinzudeuten. Es war jedoch keine ausreichend gute Trennung zwischen Intensitätszuwachs aufgrund vergrößerter Mosaizität (und dadurch vermehrter Intensität bei divergenter Eingangsstrahlung) und dem genannten Effekt möglich. Da absolute Intensitäten in GID Geometrie (mit Probenkammer) schwer vergleichbar sind, müßte ein Experiment speziell darauf abgestimmt werden.

Die Anwendung von Computersimulationen in der Streuphysik dürfte mit steigender Prozessorleistung (das bayerische Leibniz-Rechen-Zentrum LRZ erhält in Kürze Europas leistungsstärksten Großcomputer) und sinkenden Speicherpreisen zum Standardwerkzeug werden. Bereits jetzt ist jeder Wissenschaftler, der Streuexperimente durchführt, in hohem Maße auf computergestützte Datenauswertung angewiesen. Die enormen Datenmengen, die an modernen Großforschungseinrichtungen in kurzer Zeit anfallen, erzwingen die elektronische Verarbeitung. Der Schritt zur Simulation für Versuchsplanung und -auswertung liegt nahe. Noch sind die Voraussetzungen für eine praxisgerechte Anwendung von Simulationen ungünstig. Es fehlen innerhalb der Forschungsgemeinschaft kostengünstig(los) verfügbare Softwaretools, um einerseits die gewünschten Materiestrukturen simulieren und modifizieren, andererseits Streuprozesse in unterschiedlichen Streugeometrien (GID, Kleinwinkelreflektivität) berechnen zu können. Der im verwendeten Softwaretool *DISCUS* verfolgte Ansatz, Kristallmodifikation (eine Option, die in vorliegender Arbeit nie verwendet wurde) und kinematische Summenbildung (Fouriertransformation) in einem Programm zu vereinen, läßt die eigentliche Intention des Programmes, kristallographische Simulationen, stark in den Vordergrund treten. Für die Ausbildung kommender Forschergenerationen an Röntgen- und Neutronenstreuproblemen könnte es allerdings durchaus eine wegweisende Funktion erfüllen.

Anhang A

Computerprogramm *niob*

A.1 Das Hauptprogramm *niob.c*

```

/*****
                                     niob.c      29.07.1999
                                     Siegbert Schmid

                                     Niobschicht erzeugen/manipulieren
*****/

#include <stdio.h>
#include "initialize.h"

int main(int argc, char *argv[])
{
    FILE *ifp, *ofp;
    int r, s, t;
    struct point atom;

    if (argc != 6) {
        fprintf(stderr, "\n\nUsage: niob h k l density outfile\n\n");
        exit(1);
    } else {

        if ((ofp = fopen(argv[5], "w+b")) == NULL) {
            fprintf(stderr, "can't open %s\n\n", argv[5]);
            exit(1);
        }
        ini_val.out_file = argv[5];
    }
}

```

```

    if ((ifp = fopen(ini_val.ini_file, "rb")) == NULL) {
        fprintf(stderr, "cant't open %s\n\a", ini_val.ini_file);
        exit(2);
    }
    getinifile(ifp);
    fclose(ifp);

    /* h = atoi(++argv);
    k = atoi(++argv);
    l = atoi(++argv); */

    init_crystal(atoi(argv[1]), atoi(argv[2]), atoi(argv[3]));
    make_distortion(atof(argv[4]));

    print_header(ofp);

    for (t = 0; t < cdim.l; t++)
        for (s = 0; s < cdim.k; s++)
            for (r = 0; r < cdim.h; r++)
                if (!is_empty(r, s, t)) {
                    atom = koo_trans(position(r, s, t));
                    printatom(ofp, atom);
                }

    fclose(ofp);
    free_crystal();
}

if (ferror(stdout)) {
    fprintf(stderr, "error writing stdout\n");
    exit(5);
}

return 0;
}

```

A.2 Definitionen von Konstanten und Strukturen *initialize.h*

```

/*****

```

```

    initialize.c          29.07.1999
    Siegbert Schmid

```

```

    Niobschicht erzeugen/manipulieren

```

Konstanten und Strukturen

```

*****/

#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <string.h>
#include <stdio.h>

/* Punkt im Raum */
struct point
{
    double x, y, z;
};

/* Gitterpunkt mit lokale Verschiebung; globale Variable crystal */
struct latt_point
{
    double dx, dy, dz;
    int correlated;
} ***crystal;

/* Knoten für Atomkoordinaten */
struct valid_atom
{
    int i, j, k;
    struct valid_atom *next;
} *vatom_root;

/* Gradient in k-Richtung */
double *gradient;

/* Größe des Kristalls (h, k, l) gespeichert in cdim */
struct crystal_dim
{
    int h, k, l;
} cdim;

struct ini_data
{
    int R, Rz;
    int dead_layer;
    double distort, dis_fak, dis_HWB, dis_pp;
    double a_HWB;
    double dwf;
    double grad_a, grad_w;
};

```

```

    double grad_a2, grad_w2;
    double rauh;
    int corr;
    double shift;
    long no_of_atoms;
    const char *ini_file, *out_file;
} ini_val = {5, 7, 10, 0.05, 1.0, 0.01, 1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0,
0.0, 0.0, 0, 0.0, 0, "niob.ini", ""};

/* Koordinatensystem */
double koo_system[3][3] = {{0.5, -0.5, 0.0}, {0.5, 0.5, 0.0}, {0.0, 0.0, 0.5}};

/* Abstände im Gitter Nb bcc siehe Koordinatensystem
siehe dazu auch Verhältnisse in nbdefekt.h */
double koo_distance[] = {2.3337, 2.3337, 1.6502};

/* Summe der Indizes ungerade -> Gitterplatz leer */
#define is_empty(r, s, t) ((r + s + t) % 2)

/* manchmal nützlich */
#define max(a, b) ((a)>(b) ? (a) : (b))
#define min(a, b) ((a)>(b) ? (b) : (a))

/* Verhältnisse zwischen z und x,y Gitterabständen */
/* x/z = sqrt(2) */
#define x_z M_SQRT2

/* sqr(x/z) = sqr(sqrt(2)) = 2 */
#define x_z_sqr2 2

/* z/x = 1/sqrt(2) */
#define z_x M_SQRT1_2

/* sqr(z/x) = sqr(1/sqrt(2)) = 0.5 */
#define z_x_sqr2 0.5

/* ohne Worte */
#define sqr(x) ((x) * (x))

/* Linearer Gradient */
double linear(double y, double yi, double yf, int ymax)
{
    return ((yf - yi)/ymax * y + yi);
}

/* Gaussförmiger Gradient */

```

```

double halbgauss(double y, double A, double sigma, int ymax)
{
    /* return (A * exp(-0.5 * sqr(y - ymax)/sqr(sigma)))* */
    return (A * exp(-0.5 * sqr(y)/sqr(sigma)));
}

/* Stufenfunktion */
double stufe(double z, double A1, double breite1, double A2, double breite2)
{
    if (z < breite1) return A1;
    else if (z >= breite2) return A2;
    else return 0.0;
}

/* Knoten erzeugen */
struct valid_atom *newatom(void)
{
    return (struct valid_atom *) malloc(sizeof(struct valid_atom));
}

/* header */
#define header1 "title Niob Kristall\n"
#define header2 "spcgr Im-3m\n"
#define header3 "cell 3.30106,3.30106,3.30106,90.0,90.0,90.0\n"
#define header4 "atoms\n"

#include "felder.h"
#include "randoms.h"
#include "nbkristall.h"
#include "nbdefekt.h"

/* ini-File einlesen */
int getinifile(FILE *ifp)
{
    char c[80], *buf;
    int check = 0;

    rewind(ifp);
    fprintf(stdout, "# reading variables from %s\n", ini_val.ini_file);
    while (fgets(c, sizeof(c), ifp) == c) {
        if (strstr(c, "ww_radius") != NULL) {
            buf = strstr(c, "=");
            ini_val.R = atoi(++buf);
            fprintf(stdout, "# ww_radius = %d\n", ini_val.R);
            check++;
            continue;
        }
        if (strstr(c, "distortion") != NULL) {

```

```

        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.distort = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# mean distortion = %f\n", ini_val.distort);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "dis_fak") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.dis_fak = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# distortion faktor = %f\n", ini_val.dis_fak);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "dis_HWB") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.dis_HWB = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# sigma distortion = %f\n", ini_val.dis_HWB);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "dis_pp") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.dis_pp = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# propability p+ = %f\n", ini_val.dis_pp);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "dead_layer") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.dead_layer = atoi(++buf);
        fprintf(stdout, "# dead_layer = %d\n", ini_val.dead_layer);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "dwf") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.dwf = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# dwf = %f\n", ini_val.dwf);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "a_HWB") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.a_HWB = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# angular_sigma = %f\n", ini_val.a_HWB);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "grad_a") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.grad_a = atof(++buf);

```

```

        fprintf(stdout, "# Amplitude gradient = %f\n", ini_val.grad_a);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "grad_w") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.grad_w = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# Sigma (param 2) gradient = %f\n",
ini_val.grad_w);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "top_change") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.grad_a2 = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# Top layer change = %f\n", ini_val.grad_a2);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "niob_layer") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.grad_w2 = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# Niob layer thickness = %f\n", ini_val.grad_w2);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "rauh") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.rauh = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# Rauhigkeit = %f\n", ini_val.rauh);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "correlate") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.corr = atoi(++buf);
        fprintf(stdout, "# Korrelation = %d\n", ini_val.corr);
        check++;
        continue;
    }
    if (strstr(c, "shift") != NULL) {
        buf = strstr(c, "=");
        ini_val.shift = atof(++buf);
        fprintf(stdout, "# shift = %f\n", ini_val.shift);
        check++;
        continue;
    }
}
if (check < 15) {
    fprintf(stderr, "%s not complete! Using standarts.\n\n", ini_val.ini_file);
    return 3;
}

```

```

    } else return 0;
}

/* Schicht erzeugen */
int init_crystal(int h, int k, int l)
{
    int re_val = 0;

    if (h > 1) cdim.h = h;
    else {
        fprintf(stderr, "h zu klein, auf h = 2 gesetzt!\n\a");
        cdim.h = 2;
        re_val = 3;
    }
    if (k > 1) cdim.k = k;
    else {
        fprintf(stderr, "k zu klein, auf k = 2 gesetzt!\n\a");
        cdim.k = 2;
        re_val = 3;
    }
    if (l > 1) cdim.l = l;
    else {
        fprintf(stderr, "l zu klein, auf l = 2 gesetzt!\n\a");
        cdim.l = 2;
        re_val = 3;
    }

    ini_val.no_of_atoms = ((long) cdim.h * cdim.k * cdim.l)/2;
    fprintf(stdout, "# no_of_atoms = %ld\n", ini_val.no_of_atoms);
    fprintf(stdout, "# dimension: %dx%dx%d\n", cdim.h, cdim.k, cdim.l);

    crystal = make_crystal(cdim.h, cdim.k, cdim.l);
    gradient = make_gradient(cdim.k);

    return re_val;
}

/* density Störungen in den Kristall einbauen */
int make_distortion(double density)
{
    long no_of_defects;

    ini_val.Rz = (int) (x_z * ini_val.R);
    no_of_defects = (long) (ini_val.no_of_atoms * density);
    fprintf(stdout, "# no_of_defects = %ld\n", no_of_defects);
    srand(time(0));
    mosaic_crystal();
    if (ini_val.corr) correlate_distort_crystal(no_of_defects);
}

```

```

        else distort_crystal(no_of_defects);
        if (ini_val.shift > 0.0) blocks();

    return 0;
}

/* Kristall zerstören */
void free_crystal(void)
{
    free_array3dim((void ***) crystal);
    free_array1dim((void *) gradient);
}

```

A.3 Initialisierungsdatei *niob.ini*

```

ww_radius=5
dead_layer=7
distortion=0.4
dis_HWB=0.1
dis_fak=1.0
dis_pp=0.5
dwf=0.0
a_HWB=0.0
grad_a=0.0
grad_w=0.25
top_change=1.0
niob_layer=1.0
rauh=0.0
correlate=0
shift=5.0

```

A.4 Dynamische Arrays *felder.h*

```

/*****

```

```

        felder.c      29.07.1999
        Siegbert Schmid

```

```

        Niobschicht erzeugen/manipulieren
        Speicherverwaltung

```

```

*****/

```

```
void *array1dim(long i, long datatype)
{
    return calloc(i, datatype);
}

void free_array1dim(void *buf1dim)
{
    free(buf1dim);
}

void **array2dim(long i, long j, long datatype)
{
    long r;
    char *temp1dim;
    void **temp2dim;

    temp1dim = (char *) calloc(i * j, datatype);
    temp2dim = (void **) calloc(i, sizeof(void *));

    for (r = 0; r < i; r++) temp2dim[r] = temp1dim + r * j * datatype;

    return temp2dim;
}

void free_array2dim(void **buf2dim)
{
    free(*buf2dim);
    free(buf2dim);
}

void ***array3dim(long i, long j, long k, long datatype)
{
    long r, s, temp;
    void ***temp3dim;
    void **temp2dim;
    char *temp1dim;

    temp1dim = (char *) calloc(i * j * k, datatype);
    temp2dim = (void **) calloc(i * j, sizeof(void *));
    temp3dim = (void ***) calloc(i, sizeof(void **));

    for (r = 0; r < i; r++)
        for (s = 0; s < j; s++) {
            temp = r * j + s;
            temp2dim[temp] = temp1dim + temp * k * datatype;
        }
    for (r = 0; r < i; r++) temp3dim[r] = temp2dim + r * j;
}
```

```

    return temp3dim;
}

void free_array3dim(void ***buf3dim)
{
    free(**buf3dim);
    free(*buf3dim);
    free(buf3dim);
}

```

A.5 Zufallszahlen *randoms.h*

```

/*****

                                randomness.c      29.07.1999
                                Siegbert Schmid

                                Niobschicht erzeugen/manipulieren
                                Zufallszahlen

*****/

/* 0 <= Zufallszahl <= 1 */
#define efrand() ((double) rand()/RAND_MAX)

/* 0 <= Zufallszahl < 1 */
#define frand() ((double) rand()/(RAND_MAX + 1.0))

/* 0 < Zufallszahl <= 1 */
#define nfrand() (((double) rand()) + 1.0)/(RAND_MAX + 1.0)

/* 0 <= Zufallszahl < b */
#define frand1(b) ((double) (b) * frand())

/* 0 < Zufallszahl <= b */
#define nfrand1(b) ((double) (b) * nfrand())

/* a <= Zufallszahl < b */
#define frand2(a, b) ((double) (a) + frand1((b) - (a)))

/* a < Zufallszahl <= b */
#define nfrand2(a, b) ((double) (a) + nfrand1((b) - (a)))

/* 0 <= Zufallszahl < b (long version) */
#define drand1(b) (long) frand1((b))

```

```

/* a <= Zufallszahl < b (long version) */
#define drand2(a, b) (long) frand2((a), (b))

/* Zufallszahlen gaussverteilt um x0 mit Standartabweichung sigma
   Box-Muller Transformation */
double gaussrand2(double x0, double sigma)
{
    static int valid = 0;
    static double y1, y2;
    double arg;
    double wx, x1, x2;

    if (valid) {
        valid = 0;
        return (x0 + sigma * y2);
    } else {
        wx = sqrt(-2.0 * log(nfrand()));
        arg = 2.0 * M_PI * nfrand();
        __sincos(arg, &x1, &x2);

        y1 = wx * x2;
        y2 = wx * x1;
        valid = 1;

        return (x0 + sigma * y1);
    }
}

/* Version 2: numerisch stabiler um x=x0 */
double gaussrand(double x0, double sigma)
{
    static int valid = 0;
    static double y1, y2;
    double wx, x1, x2;

    if (valid) {
        valid = 0;
        return (x0 + sigma * y2);
    } else {
        do {
            x1 = 2.0 * efrand() - 1.0;
            x2 = 2.0 * efrand() - 1.0;
            wx = x1 * x1 + x2 * x2;
        } while (wx >= 1.0);
        wx = sqrt((-2.0 * log(wx))/wx);
        y1 = x1 * wx;
        y2 = x2 * wx;
        valid = 1;

        return (x0 + sigma * y1);
    }
}

```

```

    }
}

/* Zufallszahlen +1 mit Wahrscheinlichkeit p und -1 mit (1-p) */
double p_m_eins(double p)
{
    if (frand() < p) return 1.0;
    else return -1.0;
}

```

A.6 Kristallverwaltung *nbkristall.h*

```

/*****

                                nbkristall.h          29.07.1999
                                Siegbert Schmid

                                Niobschicht erzeugen/manipulieren
                                Kristallverwaltung

*****/

/* Kristall aus Niobatomen, lokale Verschiebung = 0.0 */
struct latt_point ***make_crystal(int h, int k, int l)
{
    /* int r, s, t;
    int z; */
    struct latt_point ***data;

    data = (struct latt_point ***) array3dim(h, k, l, sizeof(struct latt_point));

    /* Speicher wird beim Initialisieren automatisch auf 0 gesetzt */
    /* for (r = 0; r < h; r++)
        for (s = 0; s < k; s++)
            for (t = 0; t < l; t++) {
                data[r][s][t].dx = 0.0;
                data[r][s][t].dy = 0.0;
                data[r][s][t].dz = 0.0;
            } */

    return data;
}

/* Gradient */

```

```

double *make_gradient(int k)
{
    int i;
    double *tmp_g;
    double sum = 0.0;

    tmp_g = (double *) array1dim(k, sizeof(double));
    tmp_g[0] = 0.0;
    for (i = 1; i < k; i++) {
        /*sum += linear(i, ini_val.grad_a, ini_val.grad_w, k-1);*/
        sum += halbgauss(i, ini_val.grad_a, k * ini_val.grad_w, k-1);
        /* sum += stufe(i, ini_val.grad_a, ini_val.grad_w, ini_val.grad_a2,
(ini_val.grad_w + ini_val.grad_w2));*/
        tmp_g[i] = sum;
    }
    return tmp_g;
}

/* Rauhigkeit */
double rauhigkeit(int k)
{
    int drei_sigma;
    double a = 0.25;

    if (ini_val.rauh == 0.0) return 0.0;

    drei_sigma = (int) ceil(3.0 * ini_val.rauh);
    if (k <= drei_sigma) return gaussrand(0.0, a * exp(-0.5 * sqr(k)/sqr(ini_val.rauh)));
    else if (k >= (cdim.k - 1) - drei_sigma) return gaussrand(0.0, a *
exp(-0.5 * sqr(k-(cdim.k-1))/sqr(ini_val.rauh)));
    else return 0.0;
}

/* Koordinaten eines Atoms aus Indizes incl. Verschiebung */
struct point position(int r, int s, int t)
{
    struct point tmp;

    tmp.x = r + crystal[r][s][t].dx + gaussrand(0.0, ini_val.dwf);
    tmp.y = s + crystal[r][s][t].dy + gaussrand(0.0, ini_val.dwf) + gradient[s] +
rauhigkeit(s);
    tmp.z = t + crystal[r][s][t].dz + gaussrand(0.0, ini_val.dwf);

    return tmp;
}

/* Koordinatentransformation */

```

```

struct point koo_trans(struct point oldkoo)
{
    struct point newkoo;

    newkoo.x = oldkoo.x * koo_system[0][0] + oldkoo.y * koo_system[1][0] +
oldkoo.z * koo_system[2][0];
    newkoo.y = oldkoo.x * koo_system[0][1] + oldkoo.y * koo_system[1][1] +
oldkoo.z * koo_system[2][1];
    newkoo.z = oldkoo.x * koo_system[0][2] + oldkoo.y * koo_system[1][2] +
oldkoo.z * koo_system[2][2];

    return newkoo;
}

/* Header ausgeben */
void print_header(FILE *ofp)
{
    fprintf(stdout, "# writing result to file %s\n", ini_val.out_file);

    fprintf(ofp, header1);
    fprintf(ofp, header2);
    fprintf(ofp, header3);
    fprintf(ofp, header4);
}

/* Zeile ausgeben */
void printatom(FILE *ofp, struct point atom)
{
    fprintf(ofp, "NB %f %f %f %f\n", atom.x, atom.y, atom.z, ini_val.dwf);
}

```

A.7 Realstrukturen und Defekte *nbdefekt.h*

```

/*****

                                nbdefekt.h          29.07.1999
                                Siegbert Schmid

                                Niobschicht erzeugen/manipulieren
                                Defektstrukturen

*****/

/* Abstand zweier Gitterpunkte in Gittereinheiten xy */

```

```

double distance(int lx, int ly, int lz)
{
    return sqrt(lx * lx + ly * ly + z_x_sqr2 * lz * lz);
}

/* Abstand Aufpunkt-Kugeloberfläche in Gittereinheiten xy, Kugelradius R */
double point_sphere(int l)
{
    return sqrt(2 * abs(l) * ini_val.R);
}

/* Gitterpunkte in x-Richtung innerhalb Kugelradius im Abstand l */
int xmax(int l)
{
    if (l == ini_val.R) return ini_val.R;
    else return (int) sqrt(2 * l * ini_val.R - l * l);
}

/* Gitterpunkte in z-Richtung innerhalb Kugelradius;
Umrechnung auf Gittereinheiten in z Richtung: lx = x/z*l */
int zmax(int l)
{
    double lx, Rx;

    if (l == ini_val.R) return ini_val.Rz;
    else {
        lx = x_z * l; Rx = x_z * ini_val.R;
        return (int) sqrt(2 * lx * Rx - lx * lx);
    }
}

/* Mikrokristallit mit Ursprung r,s,t um dphi, dpsi, dchi (Eulerwinkel) verkippen */
void mos_micro_crystal(int r, int s, int t, double dphi, double dpsi, double dchi)
{
    int u, v, w;
    int cstart_r, cstart_s, cstart_t;
    int cstop_r, cstop_s, cstop_t;

    cstart_r = max(0, r - ini_val.R); cstop_r = min(cdim.h - 1, r + ini_val.R);
    cstart_s = s; cstop_s = min(cdim.k - 1, s + 2 * ini_val.R);
    cstart_t = max(0, t - ini_val.Rz); cstop_t = min(cdim.l - 1, t + ini_val.Rz);

    for (v = cstart_s; v <= cstop_s; v++)
        for (u = cstart_r; u <= cstop_r; u++)
            for (w = cstart_t; w <= cstop_t; w++) {
                crystal[u][v][w].dx = -dphi * (v - s) + dchi * z_x * (w - t);
                crystal[u][v][w].dy = dphi * (u - r) + dpsi * z_x * (w - t);
            }
}

```

```

                                crystal[u][v][w].dz = -dchi * x_z * (u - r) - dpsi *
x_z * (v - s);
                                }
}

/* Verlauf der Störung */
double dis_law(double init, double A, double y)
{
    /* return init;*/
    return (ini_val.dis_fak * init/(A * A));
    /* return (ini_val.dis_fak * init/A);*/
    /* return (ini_val.dis_fak * init * y/(A * A * A));*/
    /*return (ini_val.dis_fak * init * y/(A * A));*/
}

/* Kugelförmige Störung mit Ursprung r, s, t und Initialverschiebung distort aufbauen */
void dis_micro_crystal_plus(int r, int s, int t, double distort)
{
    int u, v, w;
    int cstart_r, cstart_s, cstart_t;
    int cstop_r, cstop_s, cstop_t;
    double A;

    cstart_r = max(0, r - ini_val.R); cstop_r = min(cdim.h - 1, r + ini_val.R);
    cstart_s = s + 1; cstop_s = min(cdim.k - 1, s + 2 * ini_val.R);
    cstart_t = max(0, t - ini_val.Rz); cstop_t = min(cdim.l - 1, t + ini_val.Rz);

    crystal[r][s][t].dy += distort;

    if (cstart_s == cdim.k) return;

    for (v = cstart_s; v <= cstop_s; v++)
        for (u = cstart_r; u <= cstop_r; u++)
            for (w = cstart_t; w <= cstop_t; w++)
                if ((A = distance(u - r, v - s, w - t)) <=
point_sphere(v - s)) {
                                crystal[u][v][w].dy += dis_law(distort, A, v - s);
                                }
}

void dis_micro_crystal_minus(int r, int s, int t, double distort)
{
    int u, v, w;
    int cstart_r, cstart_s, cstart_t;
    int cstop_r, cstop_s, cstop_t;
    double A;

    cstart_r = max(0, r - ini_val.R); cstop_r = min(cdim.h - 1, r + ini_val.R);

```

```

cstart_s = s - 1; cstop_s = max(ini_val.dead_layer, s - 2 * ini_val.R);
cstart_t = max(0, t - ini_val.Rz); cstop_t = min(cdim.l - 1, t + ini_val.Rz);

crystal[r][s][t].dy += distort;

if (cstart_s < ini_val.dead_layer) return;

for (v = cstart_s; v >= cstop_s; v--)
    for (u = cstart_r; u <= cstop_r; u++)
        for (w = cstart_t; w <= cstop_t; w++)
            if ((A = distance(u - r, v - s, w - t)) <=
point_sphere(v - s)) {
                                crystal[u][v][w].dy += dis_law(distort, A, s - v);
                                }
}

/* Kugelförmige Störung zufallsverteilt in Kristall einbauen */
void distort_crystal(long no_of_defects)
{
    long i;
    int r, s, t;
    double distort;

    for (i = 0; i < no_of_defects; i++) {
        /* Ursprung der Verschiebung auswürfeln */
        do {
            r = drand1(cdim.h);
            /*s = drand2(ini_val.dead_layer, cdim.k); */
            do {
                s = (int) gaussrand(ini_val.grad_a2 * (cdim.k - 1),
ini_val.grad_w2 * cdim.k);
            } while ((s < ini_val.dead_layer) || (s >= cdim.k));
            t = drand1(cdim.l);
        } while ((crystal[r][s][t].correlated == -1) || (is_empty(r,s,t)));
        crystal[r][s][t].correlated = -1;
        distort = gaussrand(p_m_eins(ini_val.dis_pp) * ini_val.distort,
ini_val.dis_HWB);

        if (distort >= 0.0) dis_micro_crystal_plus(r, s, t, distort);
        else dis_micro_crystal_minus(r, s, t, distort);
    }
}

/* Kugelförmige Störung mit Ursprung r, s, t und Initialverschiebung distort aufbauen */
int correlate_micro_crystal_plus(int r, int s, int t, double distort, struct valid_atom *p)
{
    int u, v, w;
    int cstart_r, cstart_s, cstart_t;
    int cstop_r, cstop_s, cstop_t;

```

```

double A;
int corr_atom = 0;

cstart_r = max(0, r - ini_val.R); cstop_r = min(cdim.h - 1, r + ini_val.R);
cstart_s = s + 1; cstop_s = min(cdim.k - 1, s + 2 * ini_val.R);
cstart_t = max(0, t - ini_val.Rz); cstop_t = min(cdim.l - 1, t + ini_val.Rz);

crystal[r][s][t].dy += distort;

if (cstart_s == cdim.k) return corr_atom;

for (v = cstart_s; v <= cstop_s; v++)
    for (u = cstart_r; u <= cstop_r; u++)
        for (w = cstart_t; w <= cstop_t; w++)
            if ((A = distance(u - r, v - s, w - t)) <=
point_sphere(v - s)) {
                                crystal[u][v][w].dy += dis_law(distort, A, v - s);
                                if (!crystal[u][v][w].correlated) {
                                    p->i = u; p->j = v; p->k = w;
                                    corr_atom++;
                                    crystal[u][v][w].correlated = 1;
                                    p->next = newatom();
                                    p = p->next;
                                    p->next = NULL;
                                }
                                }
    return corr_atom;
}

/* Kugelförmige Störung mit Ursprung r, s, t und Initialverschiebung distort aufbauen */
int correlate_micro_crystal_minus(int r, int s, int t, double distort, struct valid_atom *p)
{
    int u, v, w;
    int cstart_r, cstart_s, cstart_t;
    int cstop_r, cstop_s, cstop_t;
    double A;
    int corr_atom = 0;

    cstart_r = max(0, r - ini_val.R); cstop_r = min(cdim.h - 1, r + ini_val.R);
    cstart_s = s - 1; cstop_s = max(ini_val.dead_layer, s - 2 * ini_val.R);
    cstart_t = max(0, t - ini_val.Rz); cstop_t = min(cdim.l - 1, t + ini_val.Rz);

    crystal[r][s][t].dy += distort;

    if (cstart_s < ini_val.dead_layer) return corr_atom;

    for (v = cstart_s; v >= cstop_s; v--)
        for (u = cstart_r; u <= cstop_r; u++)
            for (w = cstart_t; w <= cstop_t; w++)
                if ((A = distance(u - r, v - s, w - t)) <=

```

```

point_sphere(v - s) {
    crystal[u][v][w].dy += dis_law(distort, A, s - v);
    if (!crystal[u][v][w].correlated) {
        p->i = u; p->j = v; p->k = w;
        corr_atom++;
        crystal[u][v][w].correlated = 1;
        p->next = newatom();
        p = p->next;
        p->next = NULL;
    }
}

return corr_atom;
}

void correlate_distort_crystal(long no_of_defects)
{
    long i = 0;
    int j;
    int corr_atom, what_atom, kaska_nr;
    int r, s, t;
    double distort;
    struct valid_atom *p, *tmp;

    while (i < no_of_defects) {
        do {
            r = drand1(cdim.h);
            /*s = drand2(ini_val.dead_layer, cdim.k); */
            do {
                s = (int) gaussrand(ini_val.grad_a2 * (cdim.k - 1),
ini_val.grad_w2 * cdim.k);
            } while ((s < ini_val.dead_layer) || (s >= cdim.k));
            t = drand1(cdim.l);
        } while ((crystal[r][s][t].correlated == -1) || (is_empty(r,s,t)));
        crystal[r][s][t].correlated = -1;

        distort = gaussrand(p_m_eins(ini_val.dis_pp) * ini_val.distort,
ini_val.dis_HWB);
        corr_atom = 0;

        vatom_root = newatom();
        vatom_root->next = NULL;

        /* Anzahl der korrelierten Defekte */
        kaska_nr = drand1(ini_val.corr) + 1;

        /* Beginn der Kaskade */
        while ((i < no_of_defects) && (kaska_nr)) {
            for (p = vatom_root; p->next != NULL; p = p->next) ;

            if (distort >= 0.0) corr_atom +=

```

```

correlate_micro_crystal_plus(r, s, t, distort, p);
    else corr_atom += correlate_micro_crystal_minus(r, s, t, distort, p);

    i++; kaska_nr--;

    /* Erster Defekt zu nahe am Kristallrand */
    if (corr_atom == 0) break;

    do {
        what_atom = drand1(corr_atom);
        p = vatom_root;
        for (j = 1; j <= what_atom; j++) p = p->next;
        r = p->i; s = p->j; t = p->k;
    } while (is_empty(r,s,t));

    if (distort >= 0.0) distort = fabs(gaussrand(ini_val.distort,
ini_val.dis_HWB));
    else distort = -fabs(gaussrand(ini_val.distort, ini_val.dis_HWB));

    crystal[r][s][t].correlated = -1;

    if (what_atom == 0) {
        tmp = vatom_root;
        vatom_root = vatom_root->next;
        free(tmp);
        corr_atom--;
    } else {
        p = vatom_root;
        for (j = 1; j < what_atom; j++) p = p->next;
        tmp = p->next;
        p->next = tmp->next;
        free(tmp);
        corr_atom--;
    }

    }

    p = vatom_root;
    for (j = 0; j < corr_atom; j++) {
        tmp = p;
        p = p->next;
        crystal[tmp->i][tmp->j][tmp->k].correlated = 0;
        free(tmp);
    }
    free(p);
}

/* Mosaic-Kristall mit/ohne Störungen */
void mosaic_crystal(void)

```

```

{
    int r, s, t;
    double dphi, dpsl, dchl, wl_range;

    if (ini_val.a_HWB == 0.0) return;
    else wl_range = ini_val.a_HWB * M_PI/180.0;

    for (s = ini_val.dead_layer; s < cdim.k; s += 2 * ini_val.R + 1)
        for (r = 0; r < cdim.h; r += 2 * ini_val.R + 1)
            for (t = 0; t < cdim.l; t += 2 * ini_val.Rz + 1) {
                dphi = gaussrand(0.0, wl_range);
                dpsl = gaussrand(0.0, wl_range);
                dchl = gaussrand(0.0, wl_range);
                mos_micro_crystal(r, s, t, dphi, dpsl, dchl);
            }
}

void blocks(void)
{
    int r, s, t;
    int size;
    double shift;
    int cstart_r, cstop_r, cstart_s, cstop_s, cstart_t, cstop_t;
    int u, v, w;
    int tmpmax;

    t = 0; tmpmax = 0;
    while (t < cdim.l) {
        r = 0;
        while (r < cdim.h) {
            size = drand1(ini_val.R) + 1;
            shift = frand1(ini_val.shift);
            s = 0;
            cstart_r = r; cstop_r = min(cdim.h - 1, r + size);
            cstart_s = s; cstop_s = cdim.k - 1;
            cstart_t = t; cstop_t = min(cdim.l - 1, t + size);

            for (w = cstart_t; w <= cstop_t; w++)
                for (u = cstart_r; u <= cstop_r; u++)
                    for (v = cstart_s; v <= cstop_s; v++)
                        crystal[u][v][w].dy += shift;
            r = cstop_r + 1;
            tmpmax = max(tmpmax, cstop_t + 1);
        }
        t = tmpmax;
    }
}

```

Anhang B

AWK-Scriptdateien

B.1 Das AWK-Script *radial.awk*

```
*****
#
#
#           radial.awk           29.07.1999
#           Siegbert Schmid
#
#           Radialscan
#
*****

function abs(x) {
    return sqrt(x*x)
}

function round(x) {
    rest = x - int(x)
    betr = sqrt(rest*rest)

    if (betr >= 0.5) {
        if (rest >= 0) return (int(x)+1)
        else return (int(x)-1)
    }
    else return int(x)
}

function q_r(h, k) {
    return ((2.0*PI)/a*sqrt(h*h + k*k))
}
```

```

function q_phi(h, k) {
    return atan2(k, h)
}

BEGIN {
    a = 3.30105; PI_4 = 0.785398163398; PI = 3.14159265359
    #faktor=2.0
    #dq_r = faktor*1.2e-3; dq_phi = faktor*0.44e-3
    dq_r = 2.2e-3; dq_phi = 0.85e-3
    phi = PI_4; dq_r_2 = dq_r/2
    #dchi = 0.6 * PI/180.0
    dchi = 0.0 * PI/180.0
    i = 0; j = 0
}

!/^$/ {

    if (FNR == 1) {
#       print "#"$0
        col = $1 - 1; row = $2 - 1
    }

    if (FNR == 2) {
#       print "#"$0
        hmin = $1; hmax = $2; dh = (hmax - hmin)/col
        kmin = $3; kmax = $4; dk = (kmax - kmin)/row

        q_start = q_r(hmin, kmin)
        q_start1 = q_start + dq_r_2
        q_i = int((q_r(hmax, kmax) - q_r(hmin, kmin) - dq_r)/dq_r)

#       print q_r(hmin, kmin), q_r(hmax, kmax), dq_r, dq_r_2, q_i, phi
    }

#     if (FNR > 2) {
#         for (r = 1; r <= NF; r++) {
#             data[i, j] = $r
#             if (++j > col) { i++; j = 0 }
#         }
#     }

    if (FNR > 2) {
        for (r = 1; r <= NF; r++) {
            h = hmin + j * dh
            k = kmin + i * dk
            h_strich = h - dchi * (k - 1)
            k_strich = k + dchi * (h - 1)
            h = h_strich
            k = k_strich
        }
    }
}

```

```

        if (++j > col) { i++; j = 0 }
        if (round((q_phi(h, k) - phi)/dq_phi) == 0) {

                s = round((q_r(h, k) - q_start)/dq_r)
                q_mat[s] += $r
                n[s]++

                s = round((q_r(h, k) - q_start1)/dq_r)
                q_mat1[s] += $r
                n1[s]++

        }
    }
}

END {
#   for (i = 0; i <= row; i++) {
#       for(j = 0; j < col; j++) printf("%e ", data[i, j])
#       printf("%e\n", data[i, col])
#   }

#   for (j = 0; j <= col; j++) print (hmin + j * dh), data[j, j]

    for (s = 0; s <= q_i; s++) {
        if (n[s]) print q_start + s * dq_r, q_mat[s]/n[s], n[s]
        if (n1[s]) print q_start1 + s * dq_r, q_mat1[s]/n1[s], n1[s]
    }
}

```

B.2 Das AWK-Script *angular.awk*

```

*****
#
#
#           angular.awk           29.07.1999
#           Siegbert Schmid
#
#           Angularscan
#
*****

function abs(x) {
    return sqrt(x*x)
}

```

```

function round(x) {
    rest = x - int(x)
    betr = sqrt(rest*rest)

    if (betr >= 0.5) {
        if (rest >= 0) return (int(x)+1)
        else return (int(x)-1)
    }
    else return int(x)
}

function q_r(h, k) {
    return ((2.0*PI)/a*sqrt(h*h + k*k))
}

function q_phi(h, k) {
    return atan2(k, h)
}

BEGIN {
    a = 3.30105; PI_4 = 0.785398163398; PI = 3.14159265359
    #dq_r = 1.2e-3; dq_phi = 0.5e-3
    dq_r = 2.2e-3; dq_phi = 0.85e-3
    dq_phi_2 = dq_phi/2

    i = 0; j = 0
}

!/^$/ {
    if (FNR == 1) {
#         print "#"$0
            col = $1 - 1; row = $2 - 1
    }

    if (FNR == 2) {
#         print "#"$0
            hmin = $1; hmax = $2; dh = (hmax - hmin)/col
            kmin = $3; kmax = $4; dk = (kmax - kmin)/row

            phi_start = q_phi(hmax, kmin)
            phi_start1 = phi_start + dq_phi_2
            phi_i = int((q_phi(hmin, kmax) - q_phi(hmax, kmin) - dq_phi)/dq_phi)

            dq_r = 3 * dq_r
            q_val = q_r(1, 1)

#         print phi_i
    }
}

```

```

    }

#   if (FNR > 2) {
#       for (r = 1; r <= NF; r++) {
#           data[i, j] = $r
#           if (++j > col) { i++; j = 0 }
#       }
#   }

    if (FNR > 2) {
        for (r = 1; r <= NF; r++) {
            h = hmin + j * dh
            k = kmin + i * dk
            if (++j > col) { i++; j = 0 }
            if (round((q_r(h, k) - q_val)/dq_r) == 0) {

                s = round((q_phi(h, k) - phi_start)/dq_phi)
                phi_mat[s] += $r
                n[s]++

                s = round((q_phi(h, k) - phi_start1)/dq_phi)
                phi_mat1[s] += $r
                n1[s]++

            }
        }
    }
}

END {
#   for (i = 0; i <= row; i++) {
#       for(j = 0; j < col; j++) printf("%e ", data[i, j])
#       printf("%e\n", data[i, col])
#   }

#   for (j = 0; j <= col; j++) print (hmin + j * dh), data[j, j]

    for (s = 0; s <= phi_i; s++) {
        if (n[s]) print phi_start + s * dq_phi, phi_mat[s]/n[s], n[s]
        if (n1[s]) print phi_start1 + s * dq_phi, phi_mat1[s]/n1[s], n1[s]
    }
}

```

Literaturverzeichnis

- [1] R. WURSTER. *Transport von Energie in Form von H_2 über große Entfernungen*. In BMBF Workshop *Wasserstoff als Energieträger - Ergebnisse aus der Forschung der letzten 20 Jahre und Ausblick auf die Zukunft*, Würzburg, 24. Oktober 1995.
- [2] T. D. LEE AND C. N. YANG. *Phys. Rev.* **87**, 410 (1952).
- [3] E. BEHRENDT ET. AL. *Folgenschwere Explosion - Bericht über Ursache und Hergang des Berstens eines Wasserstofftanks*. *Technische Überwachung* **34**, 176 (1994).
- [4] R. GRIESSEN. *Phys. Bl.* **53**, 1207 (1997).
- [5] F. D. KLOSE, C. REHM, D. NAGENGAST, H. MALETTA AND A. WEIDINGER. *Phys. Rev. Let.* **78**, 1150 (1997).
- [6] THOMAS GRAHAM. *Phil. Trans. R. Soc. London* **156**, 399 (1866).
- [7] J. PEISL. *Hydrogen in Metals I* eds. G. ALEFELD AND J. VÖLKL, *Topics in Applied Physics*, Vol. 28. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, 53 (1978).
- [8] T. WAGNER. *Hydrogen in Metals I* eds. G. ALEFELD AND J. VÖLKL, *Topics in Applied Physics*, Vol. 28. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, 5 (1978).
- [9] D. G. WESTLAKE. *Metal Hydrides* ed. G. BAMBAKIDIS. Plenum Press, New York, 145 (1981).
- [10] G. SCHAUMANN, J. VÖLKL UND G. ALEFELD. *Phys. Rev. Letters* **21**, 891 (1968).
- [11] T. L. HILL. *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York, (1956).
- [12] T. L. HILL. *Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, New York, (1960).

- [13] G. ALEFELD. *Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas mit Phasenumwandlungen*. phys. stat. sol. **32**, 67 (1969).
- [14] H. WAGNER, H. HORNER. *Advan. Phys.* **23**, 587 (1974).
- [15] P. F. MICELI. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1987).
- [16] W. GREINER, L. NEISE, H. STÖCKER. *Thermodynamik und Statistische Mechanik*. Verlag Harri Deutsch · Thun · Frankfurt am Main, 463 (1987).
- [17] T. KUJI, W. A. OATES. *J. Less-Common Met.* **102**, 273 (1984).
- [18] T. SCHÖBER, H. WENZL. *Hydrogen in Metals II* eds. G. ALEFELD AND J. VÖLKL, Topics in Applied Physics, Vol. 29. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, 11 (1978).
- [19] Y. FUKAI. *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Materials Science 21. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, (1993).
- [20] J. A. PRYDE AND C. G. TITCOMB. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2578 (1969).
- [21] W. A. LANFORD. *Nucl. Instrum. & Methods* **149**, 1 (1978).
- [22] B. BARANOWSKI, S. MAJCHRZAK AND T. B. FLANAGAN. *J. Phys.* **F1**, 258 (1971).
- [23] K. YVON AND P. FISCHER. *Hydrogen in Intermetallic Compounds I* ed. L. SCHLAPPACH. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, 87 (1988).
- [24] A. MAGERL, N. STUMP, W. D. TEUCHERT, V. WAGNER UND G. ALEFELD. *J. Phys. Chem.* **10**, 2783 (1977).
- [25] H. D. CARSTANJEN. *Phys. Status Solidi (a)* **59**, 11 (1980).
- [26] B. E. WARREN. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., New York, (1990).
- [27] CH. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München · Wien, (1991).
- [28] K. KOPITZKI. *Einführung in die Festkörperphysik*, Reihe: Taubner Studienbücher Physik. B. G. Teubner Stuttgart, (1989).
- [29] K. STRUM. *Wechselwirkung von thermischen Neutronen und Röntgenstrahlen mit Atomkernen und Elektronen*. In *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, 27. IFF-Ferienkurs, (1996).

- [30] A. S. NOWICK, B. S. BERRY. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York · London, (1972).
- [31] H. KANZAKI. *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 24 (1957).
- [32] G. BAUER, E. SEITZ, H. HORNER AND W. SCHMATZ. *Solid State Communications* **17**, 161 (1975).
- [33] H. PFEIFFER, J. PEISL. *Physics Letters* **60A**, 363 (1977).
- [34] E. BURKEL. PhD thesis, University of Munich, (1983).
- [35] P. F. MICELI, H. ZABEL, J. A. DURA, C. P. FLYNN. *J. Mat. Res.* **6**, 964 (1991).
- [36] P. M. REIMER, H. ZABEL, C. P. FLYNN, A. MATHENY, K. RITLEY, J. STEIGER, S. BLÄSSER, A. WEIDINGER. *Z. Phys. Chemie* **181**, (1993).
- [37] D. I. BOLEF. *J. Appl. Phys.* **32**, 100 (1961).
- [38] M. A. KRIVOGLAZ. *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg, (1996).
- [39] H. METZGER, H. BEHR AND J. PEISL. *Z. Phys. B, Condensed Matter* **46**, 295 (1982).
- [40] H. BEHR, H. METZGER AND J. PEISL. *J. Appl. Cryst.* **16**, 251 (1983).
- [41] W. SCHILLING. *Diffuse Streuung an Kristallen mit Fehlordnung*. In *Streuungsmethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, 27. IFF-Ferienkurs, (1996).
- [42] H. TRINKAUS. *Phys. Stat. Sol.* **51**, 307 (1972).
- [43] H. METZGER, J. PEISL AND J. WANAGEL. *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 2195 (1976).
- [44] D. BAHR, W. PRESS, R. JEBASINSKI AND S. MANTL. *Phys. Rev. B* **51**, 12223 (1995).
- [45] R. I. BARABASH AND M. A. KRIVOGLAZ. *Sov. Phys. Solid State* **29**, 1768 (1988).
- [46] R. FOWLER AND E. A. GUGGENHEIM. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, (1960).
- [47] J. D. ESHELBY. *J. Appl. Phys.* **25**, 255 (1954).
- [48] J. D. ESHELBY. *Solid State Physics* **3**, 79 (1956).

- [49] H. HORNER AND H. WAGNER. J. Phys. C: Solid State Physics **7**, 3305 (1974).
- [50] H. ZABEL AND J. PEISL. J. Phys. F: Metal Phys. **9**, 1461 (1979).
- [51] J. TRETKOWSKI, J. VÖLKL AND G. ALEFELD. Z. Phys. B **28**, 259 (1977).
- [52] R. FEENSTRA, G. J. DE BRUIN-HORDIJK, H. L. M. BAKKER, R. GRIESEN AND D. G. GROOT. F. Phys. F **13**, L13 (1983).
- [53] J. VÖLKL AND G. ALEFELD. *Hydrogen in Metals I* eds. G. ALEFELD AND J. VÖLKL, Topics in Applied Physics, Vol. 28. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, 321 (1978).
- [54] W. GISSLER, G. ALEFELD AND T. SPRINGER. J. Phys. Chem. Sol. **31**, 2361 (1970).
- [55] D. RICHTER, G. ALEFELD AND A. HEIDEMANN. J. Phys. F **7**, 569 (1977).
- [56] D. ZAMIR AND R. M. COTTS. Phys. Rev. A **143**, 666 (1964).
- [57] A. HEIDEMANN, G. KAINDL, D. SOLOMON, H. WIPF AND G. WORTMANN. Phys Rev. Lett. **36**, 213 (1976).
- [58] CH. WERT. *Hydrogen in Metals II* eds. G. ALEFELD AND J. VÖLKL, Topics in Applied Physics, Vol. 29. Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, (1978).
- [59] T. H. METZGER, U. SCHUBERT AND J. PEISL. J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 779 (1985).
- [60] M. A. HERRMAN AND H. SITTE. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Series in Materials Science, Vol. **7**, Springer Verlag, Berlin, (1989).
- [61] S. M. DURBIN, J. E. CUNNINGHAM, J. E. MOCHEL AND C. P. FLYNN. J. Phys. F **11**, L223 (1981).
- [62] S. M. DURBIN, J. E. CUNNINGHAM AND C. P. FLYNN. J. Phys. F **12**, L75 (1982).
- [63] P. SONNTAG, W. DONNER, N. METOKI AND H. ZABEL. Phys. Rev. B **49**, 2869 (1994).
- [64] G. GUTEKUNST, J. MAYER AND M. RÜHLE. Philos. Mag. A **75**, 1329 (1997).
- [65] G. GUTEKUNST, J. MAYER, V. VITEK AND M. RÜHLE. Philos. Mag. A **75**, 1357 (1997).

- [66] A. GIBAUD, R. A. COWLEY, D. F. MCMORROW, R. C. C. WARD AND M. R. WELLS. Phys. Rev. B **48**, 14463 (1993).
- [67] F. J. LAMELAS, H. HE AND R. CLARKE. Phys. Rev. B **38**, 6334 (1984).
- [68] H. TRINKAUS. *Strukturmodelle für Grenzflächen*. In Dünne Schichten und Schichtsysteme, 17. IFF-Ferienkurs, (1986).
- [69] T. B. FLANAGAN AND J. F. LYNCH. J. Less-Common Met. **49**, 25 (1976).
- [70] J. H. VAN DER MERWE. J. Appl. Phys. **34**, 117 und 123 (1963).
- [71] H. ULLMAIER. *Mechanische Spannungen in dünnen Filmen und deren Relaxation*. In Dünne Schichten und Schichtsysteme, 17. IFF-Ferienkurs, (1986).
- [72] A. G. CULLIS. MRS Bulletin, 21 (April 96).
- [73] CH. ROLAND. MRS Bulletin, 27 (April 96).
- [74] T. EDELMANN. *Löslichkeitsisothermen und Strukturänderungen von wasserstoffbeladenen epitaktischen Niobschichten*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1999).
- [75] F. STANGELMEIER, B. LENGELER, W. WEBER, H. GÖBEL AND M. SCHUSTER. Acta Cryst. A **48**, 626 (1992).
- [76] L. NEVOT AND P. CROCE. Rev. Phys. Appl. **15**, 761 (1980).
- [77] B. VIDAL AND P. VINCENT. Appl. Optics **23**, 1794 (1984).
- [78] L. NEVOT. B. PARDO AND J. COMO. Rev. Phys. Appl. **23**, 1675 (1988).
- [79] S. K. SINHA, E. B. SIROTA, S. GAROFF AND H. B. STANLEY. Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
- [80] L. G. PARRATT. Phys. Rev. B **95**, 359 (1954).
- [81] H. DOSCH. *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*. Springer Verlag, Berlin, (1992).
- [82] F. BERBERICH. *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (1998).
- [83] G. SONG, A. REMHOF, K. THEIS-BRÖHL AND H. ZABEL. Phys. Rev. Lett. **79**, 5062 (1997).
- [84] TH. PROFFEN AND R. B. NEDER. J. Appl. Cryst. **30**, 171 (1997).

- [85] R. NEDER AND TH. PROFFEN. *User guide, DISCUS, Version 3.10.*
- [86] B. W. KERNIGHAN, D. M. RITCHIE. *Programmieren in C.* Carl Hanser Verlag München Wien, (1990).
- [87] G. E. P. BOX AND M. E. MULLER. *Annals Math. Stat.*, V. **29**, 610 (1958).
- [88] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING. *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing.* Cambridge University Press, Cambridge, (1986).
- [89] R. Y. RUBINSTEIN. *Simulation and the Monte Carlo method.* John Wiley & Sons, (1981).
- [90] A. D. ROBINS. *Effektive AWK Programming, A User's Guide for GNU Awk*, 1.0.3 edition, (1997).
- [91] *Kleine Enzyklopädie Mathematik.* Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, (1984).
- [92] T. WAGNER, M. LORENZ AND M. RÜHLE. *J. Mater. Res.* **11**, 1255 (1996).
- [93] W. SCHILLING. *Aufgaben und Materialien der Metallisierung.* In *Festkörperforschung für die Informationstechnik*, 21. IFF-Ferienkurs, (1990).
- [94] A. MAGERL, B. BERRE AND G. ALEFELD. *Phys. Stat. Sol. (a)* **36**, 161 (1976).
- [95] C. P. FLYNN, F. TSUI, M. B. SALAMON, R. W. ERWIN AND J. J. RHYNE. *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 5997 (1989).
- [96] J. STEIGER, S. BLÄSSER AND A. WEIDINGER. *Phys. Rev. B* **49**, 5570 (1994).
- [97] C. H. LEE AND K. S. LIANG. *Acta metall. mater.* **40**, S143 (1992).
- [98] A. R. WILDES, R. A. COWLEY, R. C. C. WARD, M. R. WELLS, C. JANSEN, L. WIREEN AND J. P. HILL. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L631 (1998).
- [99] V. M. KAGANER, R. KÖHLER, M. SCHMIDBAUER, R. OPITZ AND B. JENICHEN. *Phys. Rev. B* **55**, 1793 (1997).
- [100] H. METZGER AND H. PEISL. *J. Phys. F: Metal Phys.* **8**, 391 (1978).
- [101] U. SCHUBERT, H. METZGER AND J. PEISL. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 2457 (1984).

Danksagung

Meinem Doktorvater und Betreuer Herrn Prof. Dr. J. Peisl danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas und die gewährte Unterstützung.

Die gemeinsame Durchführung des Wasserstoffprojektes mit meinem Kollegen Thomas Edelmann war mir persönlich stets eine Freude und fachlich immer eine Bereicherung. Sein Organisationstalent und seine konsequente Vorgehensweise bei Planung, Durchführung und Auswertung einer Unzahl von Experimenten hatten wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Dafür bedanke ich mich herzlichst. Der gemeinsame Sinn für den Aufbau und Erhalt einer funktionsfähigen Teamarbeit über mehrere Jahre hinweg führte, trotz mancher wissenschaftlicher und nichtwissenschaftlicher Untiefe, zur erfolgreichen Teamarbeit. Und dabei wirkte vieles einfach wie ein Spiel.

Dessen Regeln auch mein Zimmergenosse Udo Beck beherrschte. Wer seine Kollegialität, Großzügigkeit und Kompetenz erkennen wollte, wurde eben damit belohnt. Wer nicht, ...

Den beiden Diplomanden Florian Berberich und Barbara Pfeifer möchte ich für ihre Beiträge zu dieser Arbeit danken. Den herausragenden Begabungen, die Florian beim Bau des ROBL-Ofens erkennen ließ, gebührt Respekt.

Zoltan Kovats, Greywulf Wolfgang Sauer sowie allen nicht namentlich erwähnten Doktoranden, Diplomanden und Assistenten danke ich für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und Unterstützung sowie ihr Streben, ein angenehmes Arbeitsklima zu schaffen.

Bei C. Singer und S. Manus möchte ich mich für die unkomplizierte Unterstützung in allerlei technischen Belangen danken.

Herrn Dr. H. Metzger danke ich für seine Bereitschaft technischen Innovationen Vorschub zu leisten und für seinen persönlichen Einsatz bei einigen Meßzeiten. Es war stets vorteilhaft von seiner Erfahrung profitieren zu dürfen.

Herrn Dr. N. Schell und Herrn Dr. W. Matz danke ich für die unkomplizierte Gewährung von zwei Wochen Strahlzeit am Sechskreisdiffraktometer der Rossendorfer Beamline ROBL an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle ESRF.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn R. Satzkowski, der gegen manchen Widerstand einen pünktlichen und zuverlässigen Transport unserer High-Tech Ausrüstung zu den Experimentierplätzen in Hamburg, Geesthacht und Grenoble gewährleistete.

Bei den Mitarbeitern der Werkstatt, insbesondere bei Herrn Wolf, bedanke ich mich für die fachkundige Beratung und Durchführung beim Bau der verschiedenen in-situ Beladekammern und Heizvorrichtungen.

Bei Claudia möchte ich mich für wackeres Korrekturlesen bedanken.

Mein größter Dank geht an meine Frau Sabine. Dafür, daß sie alles tapfer ertragen hat; und für Jana.

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

Lebenslauf

Siegbert Schmid

Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet
Kinder	eine Tochter
11.07.1964	geboren in Bamberg Sohn von Barbara und Günther Schmid
30.07.1980	Mittlere Reife an der Realschule in Bamberg
09.80 bis 02.84	Ausbildung zum Energieanlagenelektroniker bei der Deutschen Bundesbahn
07.84 bis 09.85	Grundwehrdienst in Landshut
10.85 bis 08.87	Energieanlagenelektroniker bei BMW München
09.87 bis 06.89	Berufsoberschule München
30.06.1989	Fachgebundene Hochschulreife (Technik)
11.89 bis 07.95	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
03.94 bis 05.95	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Peisl
10.07.1995	Diplom in Physik
10.95 bis 09.99	wissenschaftlicher Angestellter der Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, Promotion am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Peisl