5.4 Charakterisierung der Hydridphasen mittels ^{1}H-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Bei der Untersuchung des Umwandlungsverhaltens bei der Hydrierung der Schichten wurden Unterschiede im Wachstum der Hydridphasen festgestellt. Während Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni ein vollständiges Wachstum der Hydridphase von der Substratgrenzfläche zur Mg_xNi/Pd-Grenzfläche zeigen, wurde vor allem bei Mg-reichen aber auch bei Ni-reichen Schichten ein unvollständiges Wachstum der Hydridphasen beobachtet. Aus der Untersuchung mit Röntgenbeugung wurde festgestellt, dass Ni- bzw. Mg-reiche Schichten eine Nanostruktur mit nanokristallinen Mg_2Ni- bzw. Mg-Bereichen besitzen, während Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni röntgenamorph sind. Aus diesem Grund wird vermutet, dass das unterschiedliche Wachstumsverhalten durch strukturelle Unterschiede hervorgerufen wird.

In diesem Abschnitt werden die ^{1}H-NMR-Untersuchungen an hydrierten Schichten diskutiert, mit denen Informationen über die Hydridphasen und deren Struktur abgeleitet werden. Dazu werden zunächst die auftretenden ^{1}H-Signale anhand von Einpuls-Spektren identifiziert, bevor weiterführende NMR-Untersuchungen vorgestellt werden, aus denen Informationen zu den Strukturen der Schichten abgeleitet werden. In einem weiteren Abschnitt werden dynamische Eigenschaften des Wasserstoffs in den Hydridphasen anhand qualitativer Überlegungen und anhand von ^{1}H-Austauschspektren diskutiert. Alle Untersuchungen wurden bei schneller Probenrotation am magischen Winkel (MAS = Magic Angle Spinning) durchgeführt.

5.4.1 Identifizierung der auftretenden Phasen

Die Veränderungen der dielektrischen Funktion hydrierter Schichten bei Variation des Mg/Ni Verhältnisses (Abschnitt 5.18) legte die Vermutung nahe, dass in allen Schichten beide möglichen Phasen, MgH_2 und Mg_2NiH_4, gebildet werden. Demgegenüber konnten Lohstroh et al. [Loh2006] für Mg_xNi-Schichten mit $x < 3,5$ in Infrarotspektren kein klares Signal der Phase MgH_2 beobachten. Außerdem wurden von Lohstroh et al. [Loh2006] starke Veränderungen der dielektrischen Funktion mit der Zusammensetzung der untersuchten hydrierten Schichten für $x < 3,5$ gefunden. Als mögliche Erklärung dieser Merkmale wurde von den Autoren eine Mischphase $Mg_{2+z}NiH_y$ vorgeschlagen. In den in dieser Arbeit gemessenen ^{1}H-Festkörper-NMR-Spektren wurden im Gegensatz hierzu bei allen untersuchten Schichten zwei unterschiedliche chemische Umgebungen der ^{1}H-Kerne gefunden.

In Abbildung 5.43 sind 1H-Einpuls-Spektren bei verschiedenen Mg/Ni-Verhältnissen, wie sie an etwa 230 nm dicken Mg_xNi-Schichten aufgenommen wurden, aufgetragen. Auf die Mg_xNi-Schichten wurde jeweils eine Palladiumschicht mit einer Dicke von etwa 20 nm aufgedampft. Für alle Spektren außer dem Spektrum der Schicht mit der Zusammensetzung $Mg_{2,3}Ni$ wurde das SiO_2-Pulver AerosilOX50 als Trägermaterial verwendet[4]. Für die $Mg_{2,3}Ni$-Schicht wurde das homogenere Pulver Monospheres 100 von Merck verwendet, da ansonsten die Befürchtung bestand, dass bei dieser Zusammensetzung Inhomogenitäten zu ferromagnetischen Ni- oder metallischen $MgNi_2$-Bereichen führen.

Die Signale sind hauptsächlich durch ^{1}H-^{1}H-Dipol-Kopplungen verbreitert [Hay1997a]. Eine Messung bei stehendem Rotor ergab in Übereinstimmung mit der Literatur [Hay1983a, Hay1997a, Sen1987] ein sehr breites unstrukturiertes Signal, so dass die Wasserstoffsignale aus unterschiedlichen Umgebungen nicht getrennt werden können. Mit zunehmender Rotationsfrequenz wird die Linienbreite reduziert und die Signale können getrennt beobachtet werden.

[4] Zur Herstellung der Proben für die NMR-Untersuchungen siehe Abschnitt 4.3

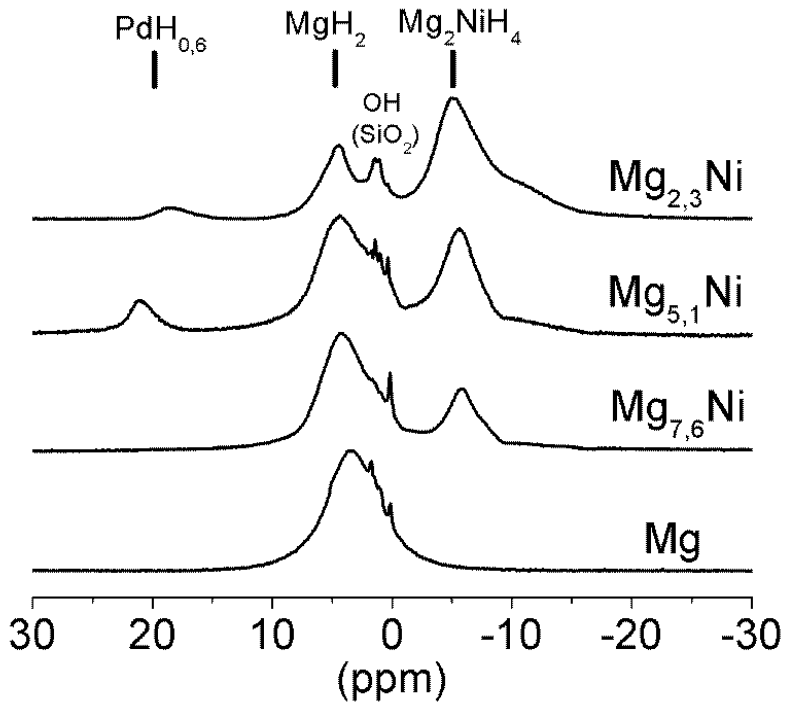


Abbildung 5.43: ^{1}H NMR-Spektren von Mg_xNi-Schichten verschiedener Zusammensetzungen bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz unter dem magischen Winkel von 54,74° (MAS), Larmorfrequenz = 500,197 MHz. Die Skala der chemischen Verschiebung ist gegenüber Tetramethylsilan referenziert.

Die Rotorfrequenz für die Messungen in Abbildung 5.43 betrug 30 kHz und die Spektren wurden ohne Temperierung[5] des Rotors aufgenommen.

Die Spektren zeigen hauptsächlich drei Signale. Das Signal mit einem Maximum bei etwa 3,5 bis 4,5 ppm wird der Phase MgH_2 zugeschrieben, während das Signal bei -5 bis -6 ppm von der Phase Mg_2NiH_4 stammt. Die kleineren und zumeist schmalen Signale mit chemischen Verschiebungen hauptsächlich zwischen 0 und 2 ppm stammen vermutlich von OH-Gruppen des SiO_2-Pulvers. Die Signale konnten jedoch in keiner Probe vollständig durch Subtraktion eines SiO_2-Pulverspektrums eliminiert werden, da sich die verschiedenen OH-Signale sowohl in der relativen Intensität zueinander als auch in der chemischen Verschiebung leicht veränderten. Zusätzlich ist es auch möglich, dass Signale von anderen Phasen wie MgOH detektiert wurden. Ein separat gemessenes MgOH-Pulver zeigte ein vergleichsweise breites ^{1}H-Signal bei etwa 0,2 ppm.

Bei Integration der Signale der Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 und bei Annahme stöchiometrischer Wasserstoffkonzentrationen ergeben sich die aus dem aufgedampften Mg/Ni-Verhältnis erwarteten Zusammensetzungen mit einem relativen Fehler von etwa 10%. Nur bei der Schicht mit der nahezu stöchiometrischen Zusammensetzung $Mg_{2,3}Ni$ wich die aus den Spektren bestimmte Zusammensetzung mit $Mg_{2,8}Ni$ etwas stärker von dem erwarteten Wert ab. Die beim Aufdampfen eingestellten Mg/Ni-Verhältnisse sind an den Spektren angegeben.

Das Signal bei etwa 20 ppm wurde nicht bei allen Messungen gefunden und verschwand bei Messungen über längere Zeit. Dieses Signal stammt wahrscheinlich von in der Palladiumschicht absorbiertem Wasserstoff (β-PdH_x). Brill et al. [Bri1973] untersuchten ^{1}H-Spektren von Palladium-Proben mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen. Die Knight-Shifts

[5] Da sich der Rotor unter MAS-Bedingungen erwärmt, liegt die Temperatur des Rotors untemperiert bei etwa 320 K.

	Mg_2NiH_x α-Phase	Mg_2NiH_4 β-Phase	MgH_x α-Phase	MgH_2 β-Phase
Verschiebung [ppm]	-10,7 ± 0,4	-4,1 ± 1	4,6 ± 0,1	0,9 ± 1

Tabelle 5.3: ^{1}H-Frequenzverschiebungen, die von Hayashi et al. [Hay1997a] an kristallinen Mg_2Ni- und Mg-Proben mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen gefunden wurden. Die Messungen wurden unter MAS-Bedingungen bei Rotorfrequenzen von bis zu 12 kHz durchgeführt. Die Proben wurden nicht mit einer anderen (diamagnetischen) Substanz verdünnt. Angabe der chemischen Verschiebung gegenüber Tetramethylsilan.

der metallischen β-PdH_x-Phase lagen bei einer Konzentration von $PdH_{0,62}$ und $PdH_{0,75}$ bei 19 bzw. 26 ppm gegenüber Tetramethylsilan. Die gefundenen Knight-Shifts von 18 bzw. 21 ppm liegen in diesem Bereich. Die Unterschiede in der Frequenzverschiebung bei verschiedenen Spektren sind vermutlich auf unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen zurückzuführen. Dass dieses Signal nur bei einigen Messungen gefunden wurde[6], ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Rotoren bei den Messungen nicht versiegelt wurden und die Proben etwas Wasserstoff abgeben. Im Gegensatz hierzu waren die anderen Signale auch nach einigen Wochen noch zu detektieren.

In Tabelle 5.3 sind die von Hayashi [Hay1997a] an kristallinen Mg- und Mg_2Ni-Proben ermittelten ^{1}H-Frequenzverschiebungen der Phasen α-Mg_2NiH_x, β-Mg_2NiH_4, α-MgH_x und β-MgH_2 zusammengestellt. Das in der vorliegenden Arbeit gefundene Signal bei -5 bis -6 ppm ist annähernd in Übereinstimmung zu dem von Hayashi [Hay1997a] für kristalline Mg_2NiH_4-Proben angegebenen Wert von -4,1 ± 1 ppm. Hayashi et al. [Hay1997b] untersuchten neben kristallinen Proben auch nanokristalline Mg_2Ni-Proben, bei dem das Signal von Mg_2NiH_4 bei etwa -5,1 ppm lag. Dieser Wert stimmt besser mit dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wert von -5 bis -6 ppm überein. Die Autoren gehen bei diesen Proben davon aus, dass sich nur die amorphen interkristallinen Bereiche (Korngrenzen) in die Mg_2NiH_4-Phase umwandeln. Die Verschiebung im Vergleich zum Wert kristalliner Proben wurde mit einer Unordnung der amorphen Bereiche erklärt, was von den Autoren aus dem Fehlen von Röntgensignalen der Phase Mg_2NiH_4 gefolgert wurde. Wie in Abschnitt 3 erläutert wurde, konnten bisher von keinem Autor Röntgensignale der Mg_2NiH_4-Phase in dünnen hydrierten Mg_xNi-Schichten gefunden werden. Es wird deswegen davon ausgegangen, dass auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Phase Mg_2NiH_4 in allen Fällen röntgenamorph ist.

Aus den Spektren in Abbildung 5.43 geht weiterhin hervor, dass wahrscheinlich keine oder nur sehr wenige Restanteile einer metallischen α-Mg_2NiH_x- oder α-MgH_x-Phase in den Proben vorhanden sind. Nur bei der Probe mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung $Mg_{2,3}Ni$ kann man bei etwa 10 ppm eine Schulter erkennen. Diese ist allerdings auch schon bei den Pulverspektren (siehe Abbildung 4.16) zu beobachten. Bei dieser Probe wurde auf die Subtraktion des Pulverspektrums verzichtet, da hierbei das Spektrum verzerrt wurde. Aus diesem Grund kann nicht mit Sicherheit ausgesagt werden, ob die Schulter von in der α-Phase gelöstem Wasserstoff oder vom Pulversignal stammt. Bei Subtraktion des Pulverspektrums konnte allerdings die Schulter nicht entfernt werden. In Abschnitt 5.2 wurden die Umwandlungsprozesse der Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen erläutert. Bei Ni-reichen Schichten wurde gefunden, dass sich die Schichten unvollständig umwandeln, so dass ein geringes Signal aufgrund von in der α-Phase gelösten Wasserstoffs möglich ist.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Phasen MgH_2 und α-MgH_x aus Tabelle 5.3, so fällt auf, dass der in der vorliegenden Arbeit gefundene Wert der chemischen Verschie-

[6] Im speziellen wurde das Signal erst bei späteren Messungen gefunden, bei denen die Rotoren mit Silikonstücken oder Al_2O_3-Wolle besser abgedichtet wurden.

bung von 3,5 bis 4,5 ppm zwischen den beiden Werten liegt, die von Hayashi [Hay1997a] für α- bzw. β-MgH_x gefunden wurden. Da die Schichten allerdings auf den SiO_2-Partikeln nach der Hydrierung transparent werden, ist von einem hohen Anteil an halbleitender Hydridphase auszugehen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Quantifizierung aus den NMR-Spektren mit den erwarteten Verhältnissen $(Mg_2NiH_4)/(MgH_2)$, ist es nicht sehr wahrscheinlich dass das Signal bei 3,5 bis 4,5 ppm einer metallischen α-MgH_x-Phase entspricht. Weiterhin war das Signal, das von Hayashi [Hay1997a] α-MgH_x zugeordnet wurde, sehr schmal. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Wasserstoffkonzentration in der α-MgH_x-Phase und die daraus resultierende geringe Verbreiterung aufgrund von ^{1}H-^{1}H-Dipol-Kopplungen zurückzuführen. Allerdings könnte eine Signalverbreiterung auch aus einer Überlagerung von Signalen mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen resultieren. Es ist aber eher wahrscheinlich, dass das Signal bei 3,5 bis 4,5 ppm MgH_2 zugeordnet werden kann.

Die chemischen Verschiebungen der beiden Phasen Mg_2NiH_4 und MgH_2 zeigen eine geringe Abhängigkeit von den Mg/Ni-Verhältnissen der Schichten. So verändert sich die Verschiebung der Mg_2NiH_4-Phase von -5,0 ppm in der $Mg_{2,3}Ni$-Schicht zu einem Wert von ungefähr -5,6 bis -6 ppm in Schichten mit einem Mg/Ni Verhältnis von 4 bis 8. Die chemische Verschiebung der MgH_2-Phase betrug in der reinen Magnesium-Schicht etwa 3,5 ppm, während die Verschiebung in den Mischungen etwa 4,2 bis 4,5 ppm betrug.

Eine solche Änderung der chemischen Verschiebung kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist nicht auszuschließen, dass sich die gemessenen Signale aus verschiedenen Signalen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung zusammensetzen. Bei Veränderung der Anteile dieser Signale bei unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen führt dies zu einer Verschiebung des Gesamtsignals. Eine Assymmetrie der Signale wurde allerdings nicht gefunden. Darauf deuten auch die Signalformen in Doppel-Quanten-Spektren hin, die bei einer Verteilung von chemischen Verschiebungen eine diagonale Form annehmen würden (siehe nächster Abschnitt). Die Signale in den Doppel-Quanten-Spektren sind aber in den meisten Fällen homogen (Dipol-)verbreitert, was aus der „runden“ Form der Signale folgt.

In Abschnitt 4.3.2 wurde die chemische Verschiebung qualitativ betrachtet. Die chemische Verschiebung ist von der elektronischen Struktur der Phasen abhängig. Bei den meisten Atomen findet man, dass Veränderungen der chemischen Verschiebung durch Veränderungen im paramagnetischen Term dominiert werden [Che1986]. Dieser kann durch Mischen angeregter Zustände mit Grundzuständen beschrieben werden. Der paramagnetische Term ist proportional zur Energiedifferenz der beiden gemischten Zustände $(E_{unbesetzt} - E_{besetzt})$ und zeigt eine starke Abstandsabhängigkeit der Elektronen zum Kern $(\sigma_{para} \propto 1/r^3)$.

Unterschiedliche Bindungslängen und -winkel können zum Beispiel zu einer Veränderung in der chemischen Verschiebung führen. Chesnut [Che1986] berechnete die chemische Verschiebung sowie die Veränderungen der chemischen Verschiebung bei Variation der Bindungslänge von freien Hydrid-Molekülen der zweiten und dritten Reihe des Periodensystems wie LiH und MgH_2. Für MgH_2 ergab sich aus der Berechnung ein Wert für die chemische Verschiebung von 4,6 ppm und für die Veränderung mit dem Abstand eine Ableitung von 6,9 ppm/Å. Nimmt man diesen Wert zugrunde, so ergibt sich für die beobachtete Veränderung der chemischen Verschiebung von MgH_2 von 0,7 - 1 ppm eine Vergrößerung des Abstandes von etwa 0,1 Å, was wohl eine zu starke Änderung des Abstandes bedeuten würde. Die Berechnung wurde allerdings für freie Moleküle durchgeführt und kann wahrscheinlich nicht direkt auf Festkörper übertragen werden. Mauri et al. [Mau1996] fanden bei der Berechnung der chemischen Verschiebung von ^{1}H Kernen in einem LiH-Kristall einen größeren Wert für die Änderung der chemischen Verschiebung mit dem Li-H-Abstand als bei den Berechnungen von Chesnut et al. [Che1986] für ein freies LiH-Molekül. Die Änderung des Li-H-Abstandes wurde dabei für einen LiH-Kristall bei einem Druck von 65 GPa berechnet. Bei Annahme, dass sich auch in

einem MgH_2-Kristall die chemische Verschiebung stärker mit dem Abstand ändert als von Chesnut et al. für freie Moleküle berechnet, würde daraus eine Änderung des Mg-H-Abstandes folgen, die geringer ist als 0,1 Å.

Garcia et al. [Gar1999] und Myers et al. [Mye2002] berechneten die elektronische Struktur von verschiedenen Geometrien der NiH_4-Einheit der Hochtemperatur-Phase von Mg_2NiH_4. Neben einer leichten Veränderung des Ni-H Abstandes bei einer regulär tetraedrischen Geometrie gegenüber einer quadratisch planaren und verzerrt-tetraedrischen Geometrie, wird durch die Geometrie des NiH_4-Komplexes vor allem das Valenzband, das von Ni-d-Bändern bestimmt wird, verändert. Das obere Valenzband besitzt dabei einen $d_{x^2-y^2}$-Charakter und hybridisiert je nach NiH_4-Geometrie verschieden stark mit Wasserstofforbitalen. Da sich die Ladungsdichte dieser $d_{x^2-y^2}$-Orbitale hauptsächlich in der Ebene befindet, ist die Hybridisierung der Orbitale für die quadratisch-planare Geometrie am stärksten und für die regulär tetraedrische Umgebung am schwächsten. Während man für die regulär tetraedrische Geometrie eine Bandlücke findet, zeigt die quadratisch-planare Geometrie keine Bandlücke. Da der Energieabstand zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand in den paramagnetischen Anteil der chemischen Verschiebung eingeht, können kleine Unterschiede in den Bindungswinkeln wahrscheinlich zu den beobachteten veränderten chemischen Verschiebungen führen.

Eine weitere Möglichkeit wäre eine Veränderung der elektronischen Struktur durch Quanteneffekte. So wurden von Brandt et al. [Bra1996] ^{29}Si Spektren von porösem Si mit kristallinem Si verglichen. Bei porösem Silizium wurde erwartet, dass sich bei Annahme sehr kleiner Si-Cluster mit einem Durchmesser von etwa 2 nm die Bandlücke vergrößert und damit der paramagnetische Term aufgrund der größeren Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand kleiner wird. In Abschnitt 5.1 wurden die dielektrischen Funktionen von verschiedenen hydrierten Mg_xNi-Schichten diskutiert. Auch in den dielektrischen Funktionen zeigten sich Veränderungen mit dem Mg/Ni-Verhältnis, die wahrscheinlich auf die diskutierten Effekte zurückgeführt werden können.

Ein weiterer Aspekt, der die chemische Verschiebung eventuell beeinflusst, sind Unterschiede in den magnetischen Suszeptibilitäten (Demagnetisierungsfeld) der Phasen, so dass bei Variation des Mg/Ni-Gehaltes auch durch solche Effekte eine Veränderung der chemischen Verschiebung hervorgerufen werden kann. Dies findet man vor allem bei metallischen Proben, die eine größere magnetische Suszeptibilität aufweisen [Kaz1977, Bri1973]. Die Proben wurden jedoch durch die Verwendung der SiO_2-Pulver als Trägermaterial mindestens zu einem Volumenanteil von 50% verdünnt, so dass dies eher unwahrscheinlich ist. Brill et al. [Bri1973] untersuchten ihre Pd-Proben bei Verdünnung der Proben mit Al_2O_3 und bezifferten den Einfluss des Demagnetisierungsfeldes bei β-PdH_x mit 0,1 ppm als sehr gering.

Zu beachten ist ebenso, dass die halbleitenden Phasen aufgrund unterschiedlicher Defektdichten eine unterschiedliche Anzahl an freien Elektronen aufweisen können, die eventuell zu einem Knight-Shift führen. Wie in Abschnitt 5.1 bei der Diskussion der dielektrischen Eigenschaften erläutert wurde, diskutierten Lohstroh et al. [Loh2006] die Verschiebung der Absorptionskante mit zunehmendem Mg-Gehalt zu höheren Energien mit der Veränderung der Defektdichte und daraus resultierend eine Dotierung der Phase Mg_2NiH_4 (Burstein-Moss Shift).

Die beschriebenen Effekte, die zu einer Veränderung der chemischen Verschiebung führen können, sind schwierig zu trennen, so dass die Veränderung der chemischen Verschiebung nicht auf einen einzigen Effekt zurückgeführt werden kann. In Kapitel 3 wurde aber gezeigt, dass die Schichten nach der Herstellung im Bereich von Mg_4Ni bis etwa Mg_8Ni, das heißt in dem Bereich in dem die Veränderungen der chemischen Verschiebung hydrierter Schichten signifikant sind, röntgenamorph sind. Wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird, sind die Phasen in diesem Zusammensetzungsbereich überdies sehr stark durchmischt, so dass es eher

	Mg_2NiH_4	MgH_2
Verschiebung [ppm]	-5 bis -6	3,5 bis 4,5

Tabelle 5.4: ^{1}H-Frequenzverschiebungen, die in der vorliegenden Arbeit für die Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 an dünnen aufgedampften Schichten gefunden wurden. Referenz: Tetramethylsilan.

wahrscheinlich ist, dass die diskutierten strukturellen Ursachen zu den Veränderungen in der chemischen Verschiebung führen. Darüberhinaus wurden an geheizten Schichten die chemischen Verschiebungen gefunden, die bei nanokristallinen hydrierten Mg und Mg_2Ni-Schichten beobachtet wurden (Abschnitt 5.8).

Zusammenfassend sind in Tabelle 5.4 die in der vorliegenden Arbeit gefundenen ^{1}H-Verschiebungen der Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 zusammengestellt. Lässt man die Veränderung der chemischen Verschiebung bei Variation des Mg/Ni-Verhältnisses außer Acht, so bestätigt die Untersuchung die bei der Interpretation der Transmissions- und Reflexions-Spektren gemachte Annahme, dass in allen Schichten die erwarteten Hydrid-Phasen auftreten. Unterschiede in den Transmissions- und Reflexions-Spektren werden vor allem durch einen Restmetallgehalt bei Ni-reichen und Mg-reichen Schichten hervorgerufen. Dies äußerte sich in den NMR-Spektren durch eine eventuell auftretende α-Mg_2NiH_x-Phase im Spektrum der Ni-reichen $Mg_{2,3}Ni$-Schicht.

5.4.2 Doppel-Quanten-Spektren

In Röntgendiffraktogrammen, die direkt nach der Präparation der Schichten (metallischer Zustand) hergestellt wurden, konnten für Mg/Ni-Verhältnisse von 4 bis 8 keine Reflexe von Mg oder Mg_2Ni gefunden werden. Der Zusammensetzungsbereich dieser röntgenamorphen Schichten stimmt gut mit dem Bereich überein, in dem von Sommer et al. [Som1980] für aus der Schmelze abgeschreckte Mg_xNi-Legierungen vollständig glasartige Legierungen gefunden wurden. Die Messungen mittels Röntgenbeugung sagen jedoch wenig über die genaue Struktur der amorphen Schichten aus. In Abschnitt 4.3.4 wurde erläutert, dass durch Messung eines Doppel-Quanten-Spektrums die Nachbarschaft von Kernen untersucht werden kann. Bei organischen Materialien lassen sich daraus Strukturmerkmale ableiten, z.B. welche Kerne in einem Molekül benachbart sind [Bro2001]. In der vorliegenden Arbeit wurden Doppel-Quanten-Spektren dazu benutzt, um eine „Durchmischung“ der beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 zu untersuchen.

In Abbildung 5.44 ist ein Doppel-Quanten-Spektrum einer $Mg_{4,7}Ni$-Schicht dargestellt. Im oberen Teil ist die Summenprojektion des Spektrums über die gesamte Doppel-Quanten-Dimension aufgetragen. Bei dieser Projektion findet man die Signale bei ihren chemischen Verschiebungen, die auch bei Einpuls-Spektren gefunden werden. Da die Intensität der Doppel-Quanten-Kohärenzen von der Stärke der Dipol-Dipol-Kopplungen abhängt, sind die Signale beweglicher Einheiten gegenüber unbeweglichen reduziert. Außerdem sind isolierte H-Atome nicht im Spektrum enthalten. Aus diesem Grund sind in den Spektren im Vergleich zu den einfachen Einpuls-Spektren fast nur die Signale der beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 vorhanden.

Das schwache Signal bei etwa 1,5 ppm entspricht in seiner chemischen Verschiebung isolierten Si-OH-Gruppen der verwendeten SiO_2-Pulver (siehe Abschnitt 4.3.4). Vollständig isolierte Si-OH-Gruppen sollten jedoch kein ^{1}H-Doppel-Quanten-Signal liefern. Das Signal stammt daher eventuell von H-gebundenen Si-OH-Gruppen. Bei einer Messung des verwendeten unbehandelten AerosilOX50-Pulvers konnten bei gleichen experimentellen Bedingungen jedoch kaum Doppel-Quanten-Signale detektiert werden. Bei einer Messung eines MgOH-Pulvers

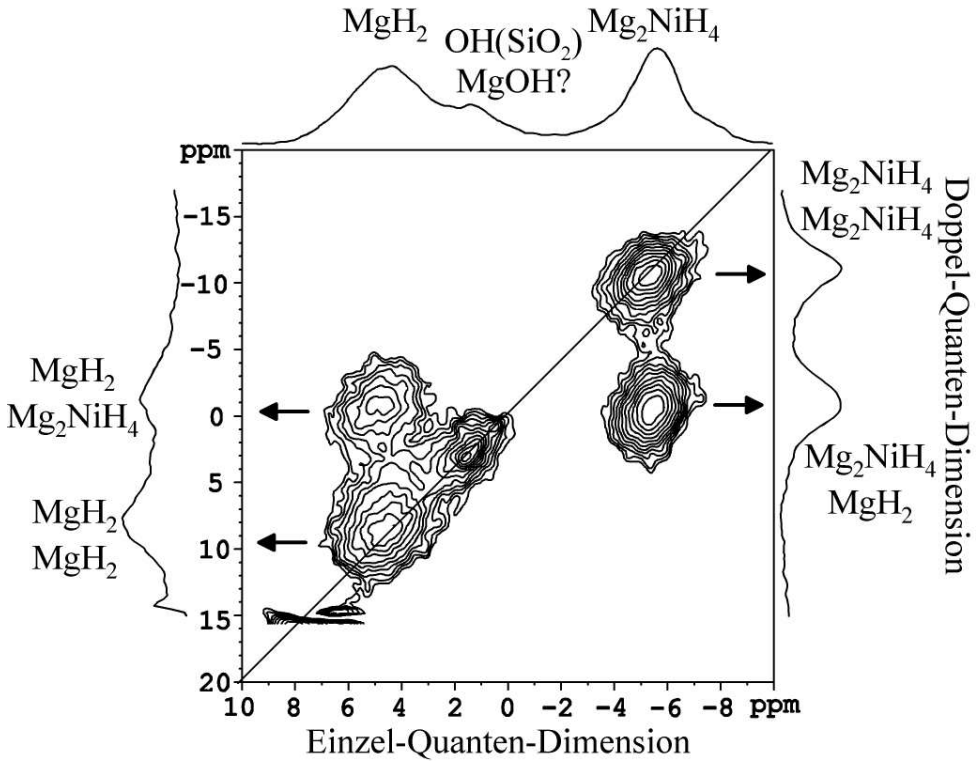


Abbildung 5.44: Rotorsynchronisiertes Doppel-Quanten-Spektrum einer Schicht mit einer Zusammensetzung von $Mg_{4,7}Ni$. Gemessen unter MAS-Bedingungen bei einer Rotorfrequenz von 32,5 kHz, Anregungszeit 2 Rotorperioden ($\tau_{exc} \approx 61$ μs), Larmorfrequenz=500,197 MHz.

wurde ein breites Signal mit einem Maximum bei etwa 0,3 ppm gefunden. Demnach ist es möglich, dass dieses Signal auch von MgOH stammt. MgOH bildet sich vermutlich schon während des Aufdampfens oder wahrscheinlicher bei Kontakt der Proben mit Luft, wie es bei der Herstellung der Proben unvermeidbar war.

Die anderen beiden Signale stammen wiederum von MgH_2 und von Mg_2NiH_4 mit den in Abschnitt 5.4.1 diskutierten chemischen Verschiebungen. Es ist offensichtlich, dass im Doppel-Quanten-Spektrum eine hohe Signalintensität in den nichtdiagonalen Bereichen (Kreuzpeak) auftritt. Da Doppel-Quantenkohärenzen Informationen über die Nachbarschaft von ^{1}H-Kernen liefern, stammen die nichtdiagonalen Signale von ^{1}H-Kernen, in deren Nähe ^{1}H-Kerne der jeweils anderen Phase zu finden sind. Dies bedeutet, dass die Phasen sehr gut „durchmischt“ sind.

Auf der rechten und linken Seite des Spektrums sind die jeweiligen Summenprojektionen über die Einzel-Quanten-Dimension der beiden Phasen Mg_2NiH_4 bzw. MgH_2 dargestellt. Die Projektion von MgH_2 ist dabei wie auch schon bei den Einpuls-Spektren etwas von Signalen, die von der SiO_2-Oberfläche oder von MgOH stammen, überlagert, so dass bei der Berechnung der Projektion nur über die eine Hälfte des MgH_2-Signals zwischen etwa 4,5 und 7 ppm summiert wurde. Das Verhältnis Kreuz-/Diagonal-Peak ist für beide Phasen in etwa 1/1. Bei der Bestimmung dieses Verhältnisses ist zu berücksichtigen, dass die Doppel-Quanten-Intensitäten von MgH_2 und Mg_2NiH_4 unterschiedlich von der Anregungszeit abhängen. Das Spektrum in Abbildung 5.44 wurde mit einer Anregungszeit von 2 Rotorperioden (Rotationsfrequenz 32,5 kHz, $\tau_{exc} \approx 62\mu s$) aufgenommen. Bei Aufnahme mit kürzeren Anregungszeiten von 1 Rotorperiode ist die Intensität der MgH_2-Phase größer als die der Phase Mg_2NiH_4, so dass auch das Verhältnis von Kreuz-/Diagonalpeak für die Phase Mg_2NiH_4 größer war. Ei-

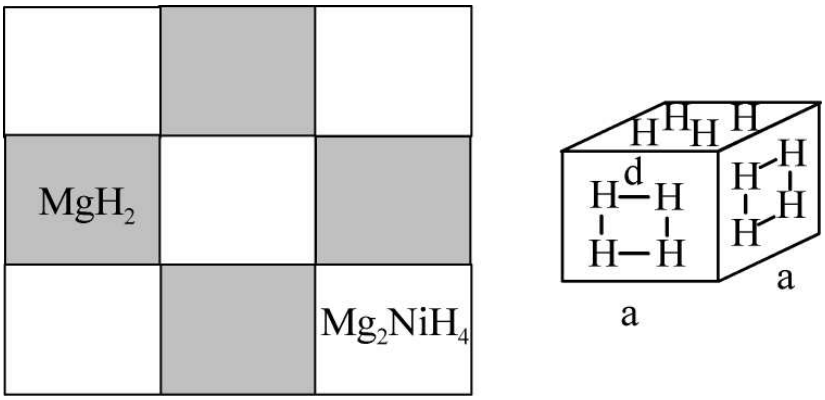


Abbildung 5.45: Skizze zur Berechnung der Clustergröße aus den Doppel-Quanten-Signalen. Die Anzahl an Wasserstoffatomen auf der Oberfläche und im Volumen der Cluster wurden aus der Kantenlänge a und dem kürzesten (H−H)-Abstand d der beiden Phasen von etwa 2,5 Å berechnet.

ne Integration der gesamten Doppel-Quanten-Intensitäten der beiden Phasen ergab für eine Anregungszeit von 2 Rotorperioden eine gute Übereinstimmung mit den Verhältnissen der beiden Phasen, die aus Einpuls-Spektren hervorgingen. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die Kreuz-/Diagonal-Verhältnisse bei einer Anregungszeit von 2 Rotorperioden die Eigenschaften der Schichten quantitativ gut beschreiben.

Aus dem sehr hohen Verhältnis Kreuz-/Diagonalpeak ergibt sich entweder eine sehr geringe Clustergröße der beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 oder eine glasartige Struktur mit einer statistischen Verteilung an Mg und Ni. Ähnlich hohe Kreuz-/Diagonalpeak-Verhältnisse werden in organischen Festkörpermolekülen mit zwei unterschiedlichen Protonensorten gemessen [Saa2006], [Bro2001].

Mit einem einfachen Modell, das in Abbildung 5.45 skizziert ist, wurde aus dem Intensitätsverhältnis des Kreuz- und Diagonalpeaks eine Abschätzung der gemittelten Clustergröße vorgenommen. In dem Modell wird das Material in kubische Cluster der zwei Phasen unterteilt. Die Anzahl der Wasserstoffatome auf der Oberfläche bzw. im Volumen eines Würfels mit der Kantenlänge a ergeben sich mit einem charakteristischen Abstand d zwischen zwei Wasserstoffatomen zu:

$$H_{OF} = 6 \cdot \frac{a^2}{d^2} \tag{5.15}$$

$$H_{Vol} = \frac{a^3}{d^3} \tag{5.16}$$

Desweiteren wird angenommen, dass aufgrund der sehr starken Abstandsabhängigkeit der Doppel-Quanten-Kohärenzen nur die nächsten Nachbarn zu den Signalen beitragen. Als charakteristischer Abstand d zwischen zwei Wasserstoffatomen wird aus diesem Grund auch der kürzeste H-H-Abstand angenommen. Dieser beträgt in beiden Phasen etwa 0,25 nm. Aus einem Verhältnis Kreuz-/Diagonalpeak von 1 ergibt sich somit eine Kantenlänge a des Clusters von etwa 1,5 nm. Das nahezu gleich hohe Signal von Kreuz- und Diagonalpeak ist dabei durch das große Oberflächen/Volumenverhältnis bei kleinen Clustergrößen bedingt. Solch kleine Clustergrößen sind in guter Übereinstimmung zur Röntgenamorphizität der Schichten nach der Herstellung im metallischen Zustand. Bei der vorhergehenden Berechnung wurde vorausgesetzt, dass die beiden Phasen Mg und Mg_2Ni als kleine Cluster in der Probe vorliegen und vollständig von der jeweils anderen Phase umgeben sind. Die Volumenanteile der beiden Phasen, die sich aus der Zusammensetzung und den theoretischen Dichten ergeben, sind mit 45 Vol% Mg_2Ni und 55 Vol % Mg nahezu gleich, so dass die Annahme von Clustern, die von der jeweiligen anderen Phase umgeben sind, gerechtfertigt ist.

Eine wirkliche glasartige Struktur mit einer statistischen Verteilung von Mg und Ni

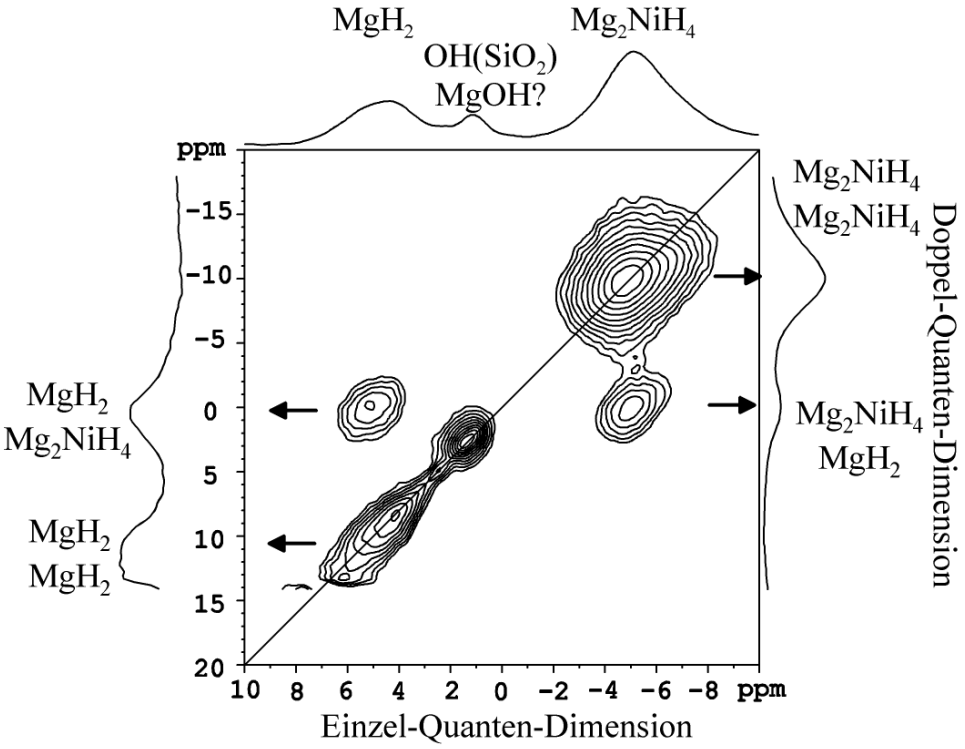


Abbildung 5.46: Rotorsynchronisiertes Doppel-Quanten-Spektrum einer Probe mit einem Mg/Ni-Verhältnis von 2,3. Gemessen unter MAS-Bedingungen bei einer Rotorfrequenz von 32,5 kHz, Anregungszeit 2 Rotorperioden ($\tau_{exc} \approx 62$ μs), Larmorfrequenz=500,197 MHz.

[Som1980] führt wahrscheinlich zum gleichen Intensitätsverhältnis von ,,gemischtem“ und ,,reinem“ Signal und ist aus der Messung nicht zu unterscheiden. Die Existenz beider Hydridphasen bzw. die Bindung des Wasserstoffs an Mg und an Ni geht allerdings aus den Messungen klar hervor, so dass bei der Reaktion mit Wasserstoff keine vollständig neuen Phasen gebildet werden. Sowohl sehr kleine Cluster wie auch eine statistische Verteilung von Mg und Ni führen wahrscheinlich zu sehr stark ungeordneten Phasen, was die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen bei Variation des Mg/Ni-Verhältnis erklären kann.

Ein Doppel-Quanten-Spektrum einer Probe mit ähnlicher Zusammensetzung, die 3 Hydrier-/Dehydrierzyklen ausgesetzt wurde, zeigte keine signifikante Veränderung. Deswegen wird davon ausgegangen, dass die Struktur zumindest nach wenigen Zyklen stabil ist. Bei der Herstellung der Schicht in Abbildung 5.44 wurde das Substrat während des Aufdampfprozesses gedreht, um Inhomogenitäten in den Schichten zu verringern. Ein Doppel-Quanten-Spektrum einer Probe, deren Substrat während des Aufdampfens nicht gedreht wurde, zeigte mit einem Verhältnis des Kreuz-/Diagonalpeaks von 1/1,6 eine nur wenig geringere ,,Durchmischung“. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die beobachtete starke ,,Durchmischung“ nicht durch die spezielle Probenherstellung bedingt ist.

Zum Vergleich soll an dieser Stelle ein Doppel-Quanten-Spektrum einer Probe mit einer Zusammensetzung diskutiert werden, bei der nach der Herstellung auf Glas Röntgenreflexe gefunden werden. In Abbildung 5.46 ist das Doppel-Quanten-Spektrum einer $Mg_{2,3}Ni$-Probe dargestellt. Anhand der Summenprojektion der Phase Mg_2NiH_4 ist zu erkennen, dass das Mg_2NiH_4-Signal ein geringeres Signalverhältnis von Kreuz-/Diagonal-Peak aufweist als bei der zuvor diskutierten Probe. Bei gleicher Berechnung wie in der vorherigen Diskussion ergibt sich aus dem Verhältnis von 1/6 eine Kantenlänge a von 9 nm. Allerdings ist die Annahme, dass die Mg_2NiH_4-Phase vollständig von MgH_2 umgeben ist, bei diesen Zusammensetzungen

eher kritisch zu beurteilen. Bei einer Zusammensetzung von $Mg_{2,3}Ni$ ergibt sich ein Volumenanteil der Phase MgH_2 von 12 Vol%. Demgegenüber wurde aus der NMR Messung eine Zusammensetzung von $Mg_{2,8}Ni$ berechnet, was einem Volumenanteil Mg von 27 Vol% entspricht. Dies ist eher mit der gemachten Annahme einer vollständig von MgH_2 umgebenen Phase Mg_2NiH_4 im Einklang.

Aus den Röntgenbeugungsmessungen der Schichten nach der Herstellung (siehe Abschnitt 3) ergaben sich Kristallitgrößen in Wachstumsrichtung der Schichten (c-Achse der hexagonalen Phase) im Bereich von 20 nm. Der aus den Doppelquantenspektren abgeschätzte Wert liegt zwar in der richtigen Größenordnung, ist aber etwas zu gering. Dabei ist aber zu beachten, dass bei der Berechnung aus dem Kreuz-/Diagonal-Peak-Verhältnis über alle Kristallit-Richtungen gemittelt wird. Desweiteren kann der Unterschied der berechneten Korngrößen zum einen aus den angesprochenen Inhomogenitäten folgen, die sich aus der Probenherstellung für die NMR-Messungen ergibt. Zum anderen besteht die Probe wahrscheinlich aus kristallinen Mg_2Ni-Bereichen in einer amorphen Mg_xNi- oder Mg-Matrix. Daraus lässt sich ableiten, dass das Verhältnis nur eine grobe Aussage über die wirkliche Korngröße der Mg_2Ni-Kristallite liefert.

Das Signal von MgH_2 zeigt wiederum ein Verhältnis Kreuz-/Diagonal-Peak von etwa 1 wie man an der Projektion auf der linken Seite erkennen kann. Daraus folgt wiederum eine niedrige Clustergröße von etwa 1,5 nm. Das Diagonalsignal von MgH_2 ist im Gegensatz zu den anderen Signalen aber nicht „rund“, zeigt also eine Diagonalität. Da die Kreuzpeaks keine Diagonalität aufweisen, folgt daraus ein geringer Anteil an isolierten Mg-Bereichen mit einer geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebung zu den „gemischten“ Bereichen. Bei Annahme, dass in den durchmischten Bereichen eine statistische Verteilung von Mg und Ni vorliegt, könnte man das Doppel-Quanten-Spektrum zusammengesetzt aus isolierten Mg_2NiH_4-Bereichen, einem geringen Anteil isolierter Mg-Bereiche und der durchmischten amorphen Phase ansehen. Allerdings ist zu beachten, dass der Signalanteil, der zu einer Nichtdiagonalität führt, auch vom verwendeten SiO_2-Trägerpulver stammen kann, da bei einem Doppelquantenspektrum einer befeuchteten SiO_2-Pulver-Probe in diesem Bereich ebenfalls Doppel-Quanten-Signale auftraten.

Die chemischen Verschiebungen der Kreuz-Peaks sind bei beiden Phasen im Vergleich zu den Diagonalpeaks nur leicht verschoben. Das Kreuzsignal der Phase Mg_2NiH_4 liegt dabei mit einer chemischen Verschiebung von -5,1 ppm bei einem geringeren Wert als bei Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni (-5,6 bis -5,9 ppm). Dagegen ist die chemische Verschiebung des Signals der Phase MgH_2 ähnlich zu denen in röntgenamorphen Schichten bzw. noch stärker gegenüber nanokristallinen Mg-Schichten verschoben. Dies könnte bedeuten, dass die amorphe Matrix der nanokristallinen $Mg_{2,3}Ni$-Schicht hauptsächlich aus Mg besteht und das Kreuzsignal der Phase Mg_2NiH_4 eher von den Grenzflächen der nach der Herstellung nanokristallinen Bereiche der intermetallischen Phase Mg_2Ni stammt.

Zusammenfassend ergibt sich aus den bisher besprochenen NMR-Messungen hydrierter Schichten und aus Röntgenbeugungsmessungen von Schichten nach der Herstellung ein strukturelles Bild der Mg_xNi-Schichten, das in Abbildung 5.47 skizziert ist. Danach bestehen Ni-reiche bzw. Mg-reiche Schichten aus nanokristallinen Mg_2Ni- bzw. Mg-Bereichen, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind. Diese besteht hauptsächlich aus der jeweiligen anderen Phase. Bei Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni sind die Schichten vollständig röntgenamorph und zeigen in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie veränderte chemische Verschiebungen der beiden Hydrid-Phasen. Dies entsteht vermutlich durch eine starke „Durchmischung“ der beiden Phasen, welche entweder aus sehr kleinen Clustern oder aus einer glasartigen amorphen Phase mit einer statistischen Verteilung an Mg und Ni resultiert. Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, fanden Sommer et al. [Som1980] an schnell abgeschreckten Mg_xNi-Schmelzen

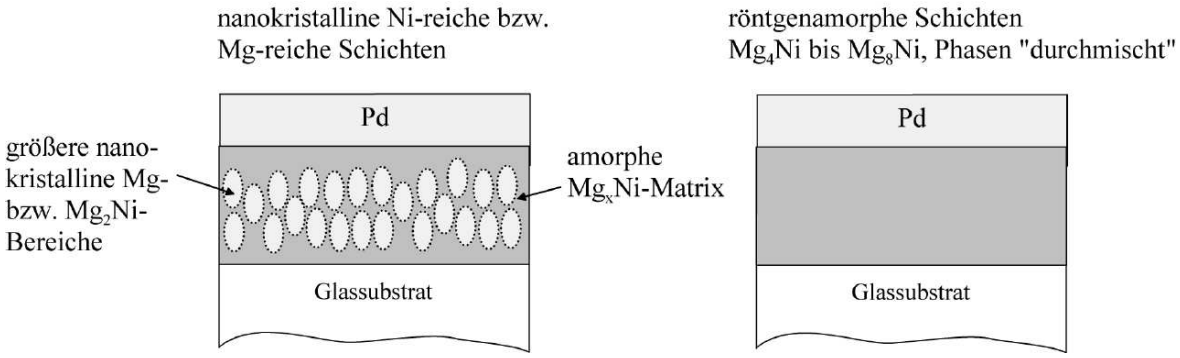


Abbildung 5.47: Schematische Darstellung der Strukturen von Mg_xNi-Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen. **Links:** Nanokristalline Ni- bzw. Mg-reiche Schichten mit nanokristallinen Mg_2Ni- bzw. Mg-Bereichen. **Rechts:** Röntgenamorphe Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni, die eine starke Durchmischung der beiden Phasen Mg_2NiH_4 und MgH_2 zeigen.

glasartige amorphe Legierungen. Mg_xNi-Legierungen zeigen demnach eine Tendenz zur Bildung glasartiger amorpher Legierungen, so dass sich eine solche metastabile Phase vermutlich auch beim Aufdampfen auf nicht gekühlte Substrate bilden kann. Sommer et al. [Som1980] gaben aus thermodynamischen Berechnungen für diese Tendenz im System Mg_xNi verschiedene Gründe an: eine geringe Enthalpiedifferenz zwischen den amorphen und kristallinen Phasen der Elemente Mg und Ni, eine hohe Mischungsenthalpie, die die Schmelze stabilisiert und eine Assoziationstendenz von Mg und Ni, die die Keimbildung zur Bildung der Gleichgewichtsphasen Mg und Mg_2Ni behindert.

Aus einer Veränderung der chemischen Verschiebung der amorphen Bereiche nanokristalliner hydrierter Mg_2Ni-Proben vermuteten Orimo et al. [Ori1998, Hay1997b], unterschiedliche Reaktionsenthalpien der Hydridbildung der Phase Mg_2Ni. Higuchi et al. [Hig1999] wiederum fanden mit thermischen Desorptionsspektren an gesputterten Mg-Schichten eine mit der Kristallinität der Schichten variierende Wasserstoff-Desorptionstemperatur. Dies wurde ebenso mit eventuell unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften erklärt. Folgt man diesen Annahmen, so können die unterschiedlichen Bereiche, die aus dieser Arbeit hervorgehen, ebenso unterschiedliche Reaktionsenthalpien der Hydridbildung besitzen. Dies wird in Abschnitt 5.5 näher diskutiert.

5.4.3 Dynamische Eigenschaften

In der Betrachtung des Umwandlungsprozesses wurde bisher davon ausgegangen, dass die Wasserstoffdiffusion durch die beiden Hydridphasen gering ist. Dies ergibt sich aus mehreren Untersuchungen aus der Literatur (siehe Abschnitt 2.1.4) und kann auch bei Untersuchungen der Umwandlungsprozesse in dieser Arbeit beobachtet werden. Um dies zu bestätigen, sollen in diesem Abschnitt Abschätzungen der Wasserstoff-Beweglichkeiten in den Hydridphasen erläutert werden, die sich aus den NMR-Messungen ergeben. Die Beweglichkeit von Molekülen und Atomen äußert sich in der NMR-Spektroskopie in unterschiedlicher Weise. Eine detaillierte Analyse der Wasserstoffdiffusion mittels Relaxationsmessungen [Hay1983a, Hay1983b] wurde in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

Atomare Beweglichkeiten können durch die Korrelationszeit τ_c beschrieben werden, die angibt über welche Zeiträume sich der Ort eines Atoms ändert [Due2004]. Die Korrelationszeit ist bei einer atomaren Bewegung durch Diffusion mit der Zeit τ_d zwischen zwei Diffusionssprüngen verknüpft. Im einfachsten Modell ergibt sich die Beziehung [Sch1992] zu:

$$\tau_c = \tau_d \tag{5.17}$$

und man erhält damit einen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten von:

$$D = \frac{fl^2}{6\tau_d} = \frac{fl^2}{6\tau_c} \tag{5.18}$$

mit der Sprungweite l eines Diffusionssprungs und dem sogenannten Korrelationsfaktor f [Got1998].

Atomare Beweglichkeiten beeinflussen die Linienbreite der Spektren nur dann, wenn die Korrelationszeiten im Bereich der inversen Breite der Resonanzlinien liegen. Messungen bei statischem Rotor ergaben bei einer reinen Mg-Probe (MgH_2) eine Linienbreite, die im Bereich von 30 kHz liegt. Dies entspricht einem üblichen Wert für ^{1}H-^{1}H-Dipol-Kopplung verbreiterte Spektren von Hydriden wie MgH_2 oder Mg_2NiH_4 [Hay1997a]. Aus dem Reziprokwert dieser Breite ergibt sich damit eine Korrelationszeit in der Größenordnung von 10^{-5} s. Aus Gleichung 5.18 ergibt sich daraus wiederum für die Diffusionskonstante ein Wert von etwa 10^{-11} cm$^2/s$ (Annahme $f = 1$), damit sich die Diffusion in der Linienbreite bemerkbar macht. Kleinere Werte für die Diffusionskonstante wie sie für die Wasserstoffdiffusion in Mg_2NiH_4 und MgH_2 in der Literatur erwähnt werden, sollten keine Beeinflussung der Linienbreite ergeben.

Allerdings wurde von Hayashi et al. [Hay1983a] und Senegas et al. [Sen1987] eine unvollständige Verringerung der Linienbreite von kristallinen Mg_2NiH_4-Proben im Temperaturbereich von 270 K bis 340 K gefunden. Hayashi et al. [Hay1983a] deuteten die unvollständige Verschmälerung der Linie mit einer lokalen Rotation der NiH_4-Einheit. Gleichzeitig wurde eine laterale Diffusion zwischen den Moleküleinheiten ausgeschlossen, da, wie bereits erwähnt, die Verringerung der Linienbreite bei höheren Temperaturen nicht vollständig war. Da sich die Signale von Mg_2NiH_4 und MgH_2 bei statischen Messungen sehr stark überlagern und damit wenig über die Breite der einzelnen Signale ausgesagt werden kann, wurde versucht, aus Messungen bei vergleichsweise langsamer Probenrotation von 12 kHz Veränderungen in der Linienbreite bei Variation der Temperatur abzuleiten. Spektren bei einer Rotationsfrequenz von 12 kHz zeigen gut sichtbare Seitenbanden, deren Intensität sich gegenüber dem Zentralpeak bei Erhöhung der Beweglichkeit verändert. Gleichzeitig wird der Zentralpeak bei Einsetzen einer Bewegung schmäler.

In Abbildung 5.48 sind Einpuls-Spektren verschiedener Mg- und Mg_xNi-Schichten bei einer Rotationsfrequenz von 12 kHz und bei zwei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Beim Vergleich der Spektren bei verschiedenen Temperaturen ergab sich für die MgH_2-Phase keine Veränderung in der Linienform und in den Seitenbandenspektren.

Die Linienform und das Seitenbandenspektrum von Mg_2NiH_4 dagegen wird bei Temperaturen zwischen 265 K und 350 K leicht verändert. Der Zentralpeak wird geringfügig schmäler und nimmt von der Intensität her gegenüber den Seitenbanden zu. Da die Seitenbanden des Signals der Phase Mg_2NiH_4 auch bei der höchsten Temperatur von 350 K noch zu erkennen sind, ist die Linienbreite jedoch nicht vollständig verringert. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Veränderung wie von Hayashi et al. [Hay1983a] vermutet eher durch eine lokale Bewegung innerhalb einer NiH_4-Einheit stattfindet als durch eine Diffusion zwischen Moleküleinheiten.

Ein ähnliches Verhalten der beiden Phasen wurde auch bei einer $Mg_{5,1}Ni$-Schicht gefunden. Allerdings ist der Zentralpeak der Mg_2NiH_4-Phase bei allen Temperaturen schmäler als der der $Mg_{2,3}Ni$ Probe. Hayashi et al. [Hay1997c] untersuchten weiterhin auch die Linienbreiten in ^{2}H-Spektren von deuterierten kristallinen und nanokristallinen Mg_2Ni-Proben. Die Linienbreiten nanokristalliner Proben waren dabei geringer als die Linienbreiten kristalliner

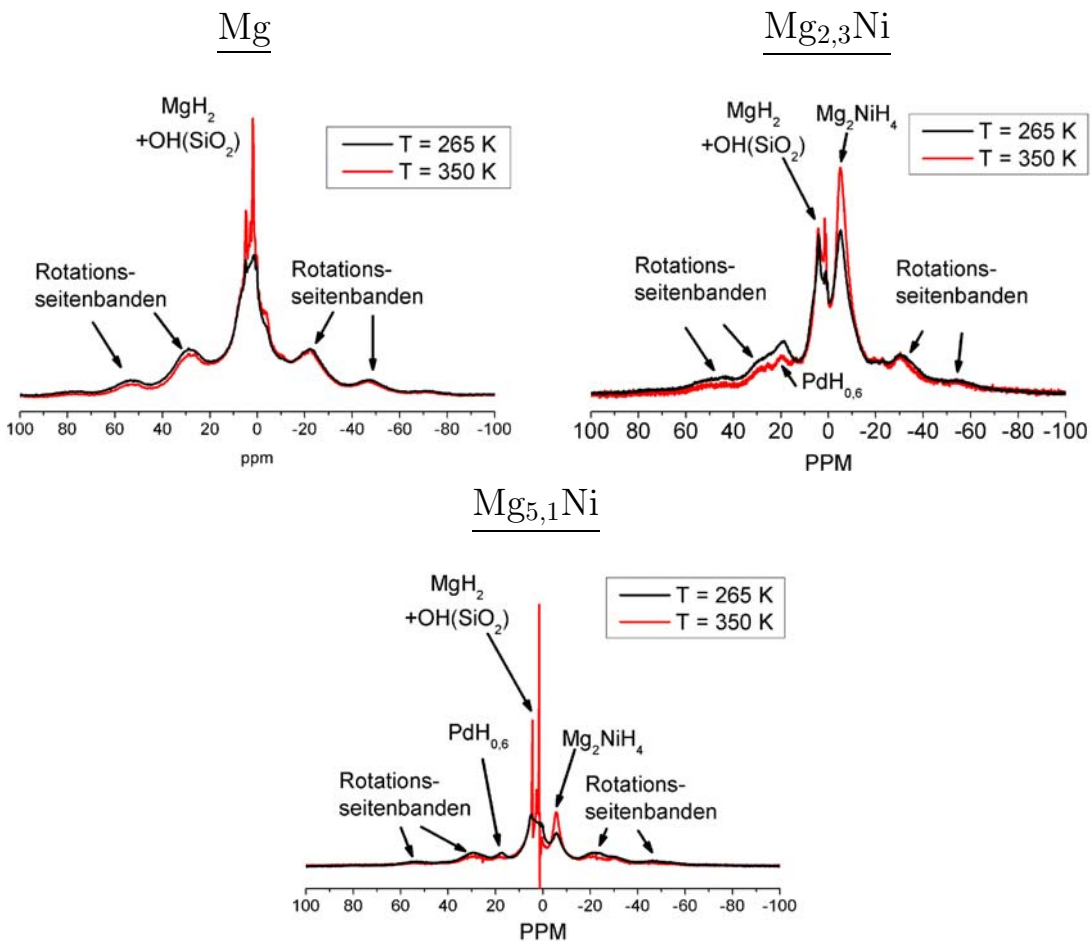


Abbildung 5.48: ^{1}H NMR-Spektren unter MAS-Bedingungen bei einer Rotationsfrequenz von 12 kHz. **Oben Links:** Reine Mg-Schicht. **Oben Rechts:** $Mg_{2,3}Ni$-Schicht. **Unten:** $Mg_{5,1}Ni$-Schicht.

Proben, was mit einer höheren Wasserstoffbeweglichkeit in nanokristallinen Proben gedeutet wurde. In Analogie zu deren Messungen lässt sich aus der schmäleren Linie der Mg_2NiH_4-Phase in röntgenamorphen Schichten gegenüber der kristallinen $Mg_{2,3}Ni$-Schicht eventuell auf eine höhere Wasserstoffbeweglichkeit schließen. Beim Signal der Phase MgH_2 ist es durch die Überlagerung mit Signalen der SiO_2-Oberfläche etwas schwieriger, Unterschiede zu erkennen. Allerdings scheint sich auch bei diesen Spektren das MgH_2-Signal nicht wesentlich zu verändern. Die größten Änderungen im Spektrum bei Erhöhung der Temperatur stammen von den OH- und H_2O Signalen der SiO_2-Oberfläche, die deutlich schmäler werden. Dies ist in den Spektren an den sehr scharfen Signalen bei 350 K zu erkennen.

Aus den geringen Veränderungen der Linienform und der Seitenbanden bei Variation der Temperatur wird demnach geschlossen, dass die Wasserstoffdiffusion in den Hydridphasen kleiner als 10^{-11} cm^2/s ist. Damit ist die Wasserstoffdiffusion in den Hydridphasen zumindest nicht signifikant höher als in der Literatur berichtet. Somit ist die bei der Interpretation des Umwandlungsverhaltens gemachte Annahme einer sehr geringen Wasserstoffdiffusion in den Hydridphasen gegenüber den metallischen Phasen für alle Mg_xNi-Schichten gerechtfertigt.

Eine weitere Abschätzung der Wasserstoffbeweglichkeiten in den Hydridphasen ergibt sich aus der Tatsache, dass die beiden Phasen getrennte ^{1}H-Signale zeigen. Bei einem chemischen Austausch des Wasserstoffs zwischen den Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 im kHz-Bereich könnten die Signale nicht mehr getrennt beobachtet werden. Bei einem solchen Austausch würde

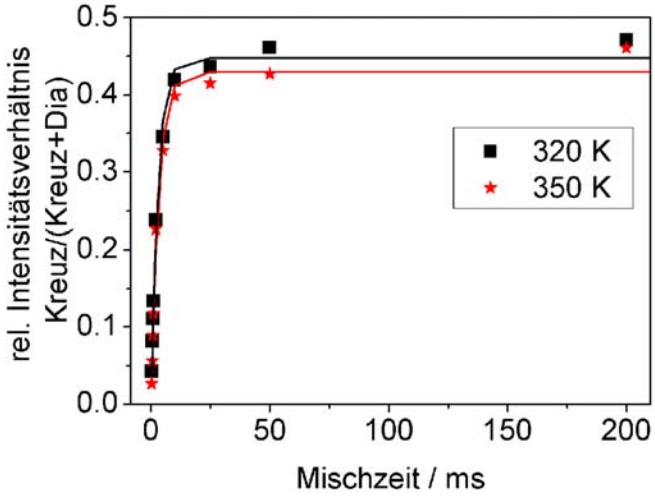


Abbildung 5.49: Intensitätsverhältnis von Kreuz- zu Gesamtsignal (Kreuzsignal + Diagonalsignal) bei einem 2D-Austauschexperiment einer $Mg_{4,7}Ni$-Probe. Die Verhältnisse wurden aus den Signalen der Phase Mg_2NiH_4 berechnet. **Symbole:** Messung, **Linien:** Anpassung mit Gleichung 5.20.

man stattdessen ein gemeinsames Signal finden, das sich zwischen den beiden gefundenen Signalen befinden sollte und sich mit der Zusammensetzung verschiebt [Lev2001].

Der Austausch zwischen den beiden Phasen wurde mittels zweidimensionalen Austauschspektren weiter untersucht. Dazu wurden Austauschspektren einer $Mg_{4,7}Ni$-Schicht bei verschiedenen Mischzeiten und Temperaturen ausgewertet. Obwohl die beiden Phasen bei dieser Zusammensetzung sehr stark durchmischt sind, findet ein signifikanter Austausch erst bei Zeiten ab etwa 500 μs statt. In Abbildung 5.49 ist das relative Intensitätsverhältnis von Kreuzintensität zur Gesamtintensität für Temperaturen von etwa 320 und 350 K in Abhängigkeit von der Mischzeit τ_m dargestellt.

Bei einem symmetrischen Austausch zwischen zwei chemischen Spezies A und B

$$A \xrightarrow{k} B \tag{5.19}$$

mit der Rate k in Hertz, lässt sich das Intensitäts-Verhältnis mit der Ratengleichung für Reaktionen erster Ordnung beschreiben:

$$I_{Kreuz}/(I_{Kreuz} + I_{Dia}) = A \cdot (1 - \exp(-kt)) \tag{5.20}$$

Der Vorfaktor A berücksichtigt dabei einen Plateauwert, dem sich die Intensitätsverhältnisse nach langen Zeiten annähern. Die Anpassung mit dieser Formel an die gemessenen Verläufe ist in Abbildung 5.49 ebenfalls angegeben (Linien) und ergab für die niedrigere Temperatur von 320 K eine Austauskonstante k von 344 s^{-1} und für die höhere Temperatur von 350 K eine Austauschkonstante k von 317 s^{-1}. Die Werte für die Konstante A liegen bei 0,45 und 0,43 für 320 bzw. 350 K. Im Anfangsbereich ist der Verlauf des Intensitätsverhältnisses annähernd linear. Aus den Steigungen dieses linearen Bereiches erhält man Austauschkonstanten von 241 s^{-1} und 290 s^{-1} für T = 320 K bzw. 350 K in Übereinstimmung zu den Werten, die durch Anpassung der Kurven erhalten wurden. Die Austauschraten sind demnach gering. Da der Austausch mit höheren Temperaturen nicht ansteigt, ist er wahrscheinlich nicht auf einen chemischen Austausch (Diffusion) der Wasserstoffatome zurückzuführen, sondern auf einen Magnetisierungsaustausch (Spin-Diffusion)[Due2004], [Saa2006]. Der Plateauwert ist bei der höheren Temperatur etwas geringer. Dies könnte durch dynamische Effekte aufgrund einer lokalen Bewegung der NiH_4-Einheit der Phase Mg_2NiH_4 hervorgerufen werden (Kern-Overhauser-Effekt [Saa2006], [Lev2001]). Das Ergebnis bestätigt nochmals die sehr geringe Wasserstoffdiffusion in den Hydridphasen.

5.4.4 Zusammenfassung der ^{1}H-NMR-Untersuchungen an hydrierten Mg_xNi-Schichten

Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnten die Hydridphasen Mg_2NiH_4 und MgH_2 nach der Hydrierung dünner Mg_xNi-Schichten identifiziert werden. Während die chemische Verschiebung des Signals der Phase Mg_2NiH_4 mit der Literatur [Hay1997a] vergleichbar ist, wurde für das Signal der Phase MgH_2 ein von der Literatur abweichender Wert gefunden. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen chemischen Verschiebungen der Signale sind in Tabelle 5.4 auf Seite 133 zusammengefasst. Die chemische Verschiebung der Signale der beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 zeigen eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schichten, was wahrscheinlich durch strukturelle Unterschiede hervorgerufen wird.

Da die NMR-Spektroskopie quantitative Aussagen über Wasserstoffkerne in unterschiedlichen chemischen Umgebungen zulässt, konnten mittels NMR-Spektroskopie die auftretenden Phasen quantitativ erfasst werden. Bei den untersuchten Schichten konnten die aus der Schichtherstellung erwarteten Mg/Ni-Verhältnisse nachvollzogen werden. Somit werden bei der Hydrierung dünner Mg_xNi-Schichten die erwarteten Hydridphasen gebildet. Aus der Abhängigkeit der dielektrischen Funktionen hydrierter Mg_xNi-Schichten vom Mg/Ni-Verhältnis wurde dies ebenso vermutet.

Aus Doppel-Quanten-Spektren ergab sich zusammen mit den Röntgenbeugungsmessungen von Mg_xNi-Schichten nach der Herstellung (Abschnitt 3) das auf Seite 138 in Abbildung 5.47 skizzierte Strukturbild der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Mg_xNi-Schichten. Danach bestehen Ni-reiche und Mg-reiche Schichten aus nanokristallinen Mg_2Ni- bzw. Mg-Bereichen in einer amorphen Matrix, die hauptsächlich aus der jeweiligen anderen Phase besteht. Bei röntgenamorphen Mg_xNi-Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni sind die beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 sehr stark durchmischt. Die Durchmischung resultiert entweder aus sehr kleinen Clustern der beiden Phasen oder aus einer statistischen Verteilung von Mg und Ni. Dies kann aus den Messungen nicht unterschieden werden. Eine Abschätzung der Clustergröße der beiden Phasen erbab eine charakteristische Clustergröße von 1 bis 2 nm. Nach Sommer et al. [Som1980] zeigen Mg-Ni-Legierungen eine Tendenz zur Bildung amorpher Legierungen, was die Entstehung dieser Durchmischung erklärt.

Im letzten Teil dieses Abschnitts konnte aus einer qualitativen Betrachtung der Wassserstoffdynamik ein Einfluss unterschiedlicher Wasserstoffbeweglichkeiten in den Hydridphasen bei Variation des Mg/Ni-Verhältnisses auf die Reaktionskinetik ausgeschlossen werden.

Folgerungen für das Umwandlungsverhalten bei der Hydrierung

In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, dass Mg und Ni-reiche Schichten im Gegensatz zu den röntgenamorphen Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni ein lagenförmiges Wachstum mit einem Restmetallgehalt zeigen. Dabei ist zu beachten, dass die Metall/Hydrid-Systeme Mg/MgH_2 und Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 unterschiedliche Reaktionsenthalpien besitzen. Für das System Mg-MgH_2 beträgt die Reaktionsenthalpie aus der Literatur -74 kJ/mol, für das System Mg_2Ni-Mg_2NiH_4 -64 kJ/mol (vergleiche Abschnitt 2.1.4).

Die unterschiedlichen Reaktionsenthalpien führen vermutlich zu einer unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeit der beiden Hydridphasen in den Schichten. Dies wiederum ist die wahrscheinliche Ursache für das unvollständige Wachstum der Hydridphasen in Mg- und Ni-reichen Schichten. Aus den Literaturwerten der Reaktionsenthalpie sollte die Phase MgH_2 eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen als die Phase Mg_2NiH_4. Zusätzlich muss jedoch berücksichtigt werden, dass die amorphen Bereiche in den Schichten eine gegenüber den jeweiligen kristallinen Bereichen unterschiedliche Reaktionsenthalpie aufweisen können, worauf die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Signale der Phasen MgH_2 bzw.

Mg_2NiH_4 in Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen hindeuten. Aus diesem Grund können in Ni-reichen Schichten z.B. die kristallinen Mg_2Ni-Bereiche gegenüber den amorphen Bereichen eine höhere Reaktionsenthalpie und damit Wachstumsgeschwindigkeit der Hydridbildung aufweisen. In den röntgenamorphen Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni führt die starke Durchmischung der Phasen dazu, dass die Hydridphasen homogen und vollständig wachsen. Zusätzlich kann es auch sein, dass in diesen Schichten aufgrund struktureller Ursachen geringere Unterschiede zwischen den Reaktionsenthalpien der beiden Systeme Mg/MgH_2 und Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 bestehen als aus den Literaturwerten folgt.

Mittels Augerelektronenspektroskopie wurde an der Substratgrenzfläche eine Anreicherung der Phase Mg_2Ni gefunden. Diese wurde als mögliche Ursache für die beschleunigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche benannt. Die gefundenen Unterschiede der chemischen Verschiebung der Phasen Mg_2NiH_4 und MgH_2 zwischen röntgenamorphen „durchmischten“ Schichten und nanokristallinen Schichten und der daraus vermuteten Unterschiede der thermodynamischen Eigenschaften der Hydridphasen sind ein Hinweis darauf, dass eine solche Anreicherung einer Phase zu einer beschleunigten Keimbildung führen kann.

5.5 Umwandlungsverhalten bei kleinen Wasserstoffdrücken

Bei der ^{1}H-NMR-Untersuchung wurden bei Variation des Mg/Ni-Verhältnisses unterschiedliche chemische Verschiebungen der Signale der Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 gefunden. Diese weisen auf Unterschiede in den Strukturen und damit auf Unterschiede in den Reaktionsenthalpien der Hydridbildung hin. Durch Variation des Wasserstoffdrucks bei niedrigen Wasserstoffdrücken wurde versucht, Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften der Schichten bei der Wasserstoffabsorption abzuleiten. Dazu wurden Schichten bei Drücken von 2 bis 100 Pa hydriert. In Abschnitt 5.2 wurden die optischen Eigenschaften der Schichten bei kleinen Wasserstoffdrücken von 2 und 10 Pa untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Schichten bei diesen Drücken ohne vorherige Hydrierung bei hohen Wasserstoffdrücken keine Hydrid-Umwandlung zeigen, obwohl die Wasserstoffdrücke oberhalb der in der Literatur beschriebenen Dissoziationsdrücke der beiden Systeme Mg/MgH_2 (0,1 Pa) und Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 (1 Pa) liegen. Dies kann entweder auf Unterschiede in den Reaktionsenthalpien der Schichten gegenüber Volumenproben resultieren oder durch Hystereseneffekte verursacht werden. Demgegenüber zeigte eine im Rahmen dieser Arbeit aufgedampfte reine Magnesiumschicht eine Umwandlung schon bei Wasserstoffdrücken von 2 Pa.

In der Literatur gibt es zu den thermodynamischen Eigenschaften dünner Mg bzw. Mg_xNi-Schichten nur wenige Untersuchungen. So untersuchten Krozer et al. [Kro1990] die thermodynamischen Eigenschaften etwa 300 nm dünner Magnesiumschichten bei der Wasserstoffabsorption. Dabei wurden die Wasserstoffdrücke kontinuierlich erhöht und die Wasserstoffabsorption mittels Schwingquartzmessungen verfolgt. Die Autoren fanden ein ausgeprägtes Hystereseverhalten, bei dem die Dissoziationsdrücke der Wasserstoffabsorption deutlich über denen bei der Wasserstoffdesorption lagen. Aus einer van´t Hoff Auftragung der Dissoziationsdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen ergab sich für die Wasserstoffabsorption eine Reaktionsenthalpie von etwa -60 kJ/mol H_2 und für die Wasserstoffdesorption eine Reaktionsenthalpie von etwa -70 kJ/mol H_2. Da der Wert der Reaktionsenthalpie bei der Wasserstoffdesorption im Bereich der Enthalpiewerte von Volumenproben bei höheren Temperaturen (-74 kJ/mol H_2) liegt, wurde vermutet, dass der niedrigere Wert bei der Wasserstoffabsorption durch einen Hystereseneffekt zustande kommt.

Lohstroh et al. [Loh2004a] untersuchten die thermodynamischen Eigenschaften dünner Mg_2Ni-Schichten mittels elektrochemischer Methoden (GITT= Galvanostatic Intermittent

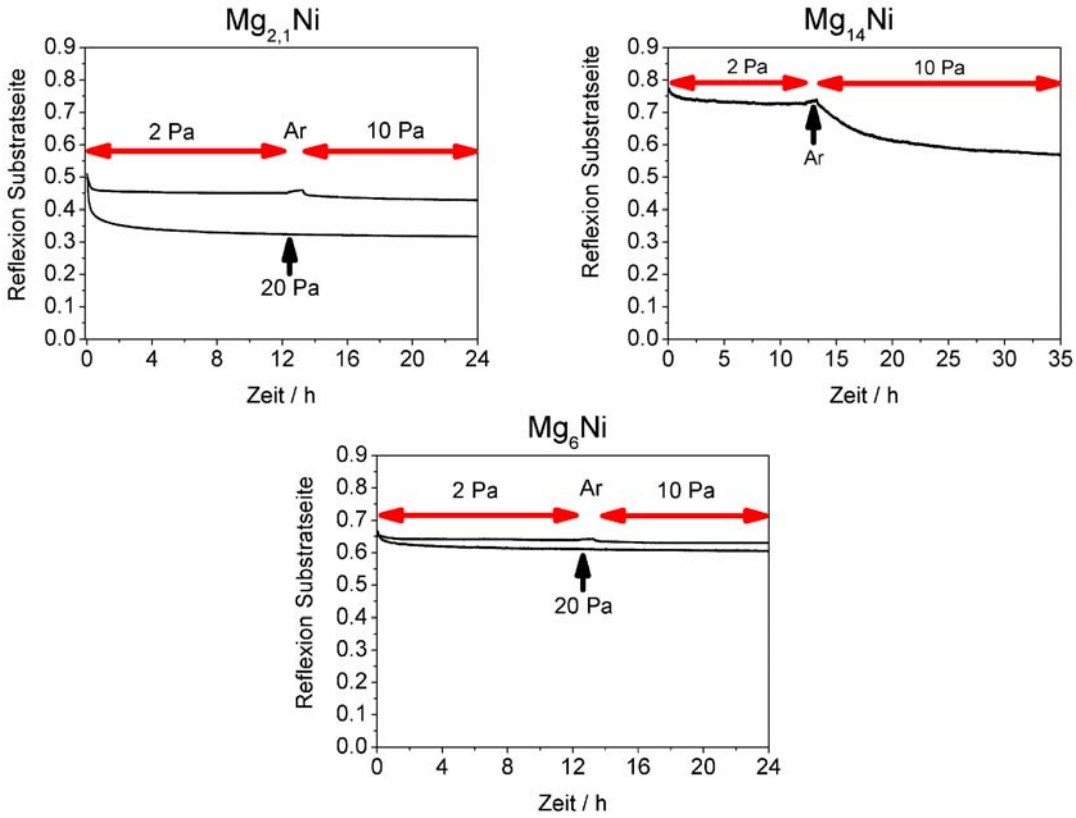


Abbildung 5.50: Wasserstoffabsorption von Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen bei Drücken von 2 bis 20 Pa. Die Zusammensetzungen sind an den Spektren angegeben und entsprechen den drei charakteristischen Bereichen nanokristalliner Mg_2Ni-Schichten, röntgenamorpher Mg_6Ni-Schichten und nanokristalliner Mg-reicher Schichten.

Titration Technique). Bei Raumtemperatur betrug der Dissoziationsdruck 40 Pa. Aus einer van´t Hoff-Auftragung von Gleichgewichtsdrücken bei Temperaturen zwischen 20 °C und 50 °C erhielten sie eine Reaktionsenthalpie von -63 kJ/mol H_2. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für die Reaktionsenthalpie, obwohl der Dissoziationsdruck deutlich größer ist, als sich aus Literaturwerten der Reaktionsenthalpie und -entropie berechnet.

In Abbildung 5.50 sind die Reflexionen von der Substratseite von Schichten in den charakteristischen Zusammensetzungsbereichen bei verschiedenen Wasserstoffdrücken dargestellt. Die Schichten wurden vor diesem Versuch zwei Mal bei 200 Pa Wasserstoffdruck und 3000 Pa Sauerstoffdruck hydriert bzw. dehydriert. Die Wasserstoffdrücke wurden jeweils über mehrere Stunden konstant gehalten. Der Versuch zielte darauf ab, Unterschiede zwischen Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen herauszuarbeiten. Wie in Abschnitt 5.1 erläutert wurde, verändern sich die optischen Eigenschaften auch beim Lösen des Wasserstoffs auf Zwischengitterplätzen des Metallgitters. Diese führt zu einer Verringerung der Reflexion. Dementsprechend war es schwierig, aus der Veränderung der Reflexion zwischen dem Lösen des Wasserstoffs und der Umwandlung zum Hydrid zu unterscheiden. Vor allem bei Ni-reichen Schichten sind die Veränderungen beim Lösen des Wasserstoffs signifikant. Die Unterscheidung fällt umso schwerer, da die Umwandlungen bei kleinen Drücken in der Nähe des Gleichgewichtsdrucks sehr langsam sind, wodurch die Veränderungen der Reflexion durch Hydridbildung auch nach längeren Zeiten gering sind. Weiterhin ist es möglich, dass Unterschiede im Dissoziationsdruck auch innerhalb der Schicht vorhanden sind, was die Interpretation

zusätzlich erschwert.

Die Veränderungen der Reflexion von der Substratseite einer Mg_2Ni-Schicht sind in Abbildung 5.50 im oberen linken Teil bei verschiedenen Wasserstoffdrücken dargestellt. Die Mg_2Ni-Schicht zeigt eine Umwandlung in die Hydride bei etwa 20 Pa. Die Veränderungen bei Drücken kleiner als 20 Pa werden bei der Mg_2Ni-Schicht dem Lösen des Wasserstoffs zugeschrieben. Bei einem angenommenen Wert für die Reaktionsentropie von 130 J/mol H_2 K, was in etwa der Entropie des Wasserstoffgases entspricht, erhält man mit Gleichung 2.6 und einem Dissoziationsdruck von 20 Pa eine Reaktionsenthalpie von etwa -60 kJ/mol H_2. Dieser Wert ist etwas kleiner als die Werte, die in der Literatur für die Reaktion angegeben sind. Dabei ist es wahrscheinlich, dass ein Teil dieses Unterschieds auf Hystereseneffekte zurückzuführen ist. So zeigte die Schicht bei der ersten Hydrierung erst oberhalb von 30 bis 40 Pa eine sichtbare Umwandlung zur Hydridphase. Eine solche Verringerung der Hysterese wurde von Quian et al. [Qia1988] von $LaNi_5$-Legierungen beschrieben, deren Hysterese sich nach den ersten 3 Zyklen verringerte. Aufgrund der großen Volumenausdehnung der Schichten während der Umwandlungen treten plastische Verformungen in den Schichten auf, die zu Veränderungen in der Morphologie der Schichten führen oder eine Porosität der Schichten erzeugen (siehe Abschnitt 5.7). Da Hystereseneffekte auf plastische Verformungen zurückgeführt werden, ist die beobachtete Reduzierung der Hysterese bzw. des Dissoziationsdrucks bei der Wasserstoffabsorption nach wenigen Zyklen verständlich.

Die Mg-reiche $Mg_{14}Ni$-Schicht zeigt schon bei 2 Pa eine Reaktion mit Wasserstoff, die bei 10 Pa deutlicher wird. Da die Mg-reichen Schichten beim Lösen des Wasserstoffs in den Schichten kaum eine Veränderung der optischen Eigenschaften zeigen, ist es bei diesen Schichten einfacher, zwischen den beiden möglichen Vorgängen zu unterscheiden. Die Mg-reichen Schichten zeigen damit ein ähnliches Verhalten wie die reinen Mg-Schichten, die in Abschnitt 5.2 vorgestellt wurden. Reine Mg-Schichten konnten allerdings bei 2 und 10 Pa Wasserstoffdruck vollständig umgewandelt werden. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf Bereiche wie den amorphen Mg_xNi-Bereichen in der Schicht zurückzuführen, die einen höheren Dissoziationsdruck aufweisen. Unterschiede im Hystereseverhalten können ebenfalls zu einem Unterschied im Umwandlungsverhalten bei niedrigen Drücken zwischen Mg- und Mg-reichen Schichten führen. Die Veränderung zum ersten Zyklus war bei dieser Schicht am größten. Bei der ersten Wasserstoffabsorption zeigte die Schicht keine Reaktion bis zu Wasserstoffdrücken von 100 Pa. Eine Abschätzung der Reaktionsenthalpie ergibt für einen angenommenen Gleichgewichtsdruck von 2 Pa und einer Reaktionsentropie von 130 J/mol H_2 einen Wert von -66 kJ/mol H_2.

Eine Mg_6Ni-Schicht zeigt im Reflexionsspektrum erst bei Wasserstoffdrücken oberhalb von 100 Pa eine deutliche Reaktion mit Wasserstoff. In Abbildung 5.50 sind im unteren Teil dennoch die Veränderungen der Reflexion bei kleineren Drücken dargestellt. Bei einem Wasserstoffdruck von 20 Pa sind die Unterschiede der Reflexion eventuell nicht mehr nur auf das Lösen des Wasserstoffs im Metallgitter zurückzuführen. Verglichen mit den Mg-reichen und Ni-reichen Schichten sind die Veränderungen bei vergleichbaren Drücken allerdings geringer. Bei einem Wasserstoffdruck von 70 Pa konnte visuell eine gelbe Färbung an der Substratgrenzfläche beobachtet werden, wie sie auch bei höheren Drücken zu Beginn der Reaktion mit Wasserstoff beobachtet wird. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Reaktion an der Substratgrenzfläche aufgrund der höheren Porosität oder unterschiedlicher Zusammensetzungen einen niedrigeren Dissoziationsdruck aufweisen kann, was aus der bisherigen Untersuchung vermutet wird. Aus der Reaktionskinetik (Abschnitt 2.3.1) wurde für eine Mg_8Ni-Schicht ein Dissoziationsdruck von etwa 36 $\pm$ 18 Pa berechnet. Die Veränderung der Reflexion von der Substratseite der Mg_6Ni-Schicht in Abbildung 5.50 war allerdings auch für einen Wasserstoffdruck von 100 Pa nicht vollständig. Für eine Abschätzung der Reaktionsenthalpie wird

Schicht	Dissoziationsdruck p_{Diss}	Reaktionsenthalpie Δ H
$Mg_{2,1}Ni$	20 Pa	-60 kJ/mol H_2
Mg_6Ni	40 bis 70 Pa	-58 bis -57 kJ/mol H_2
$Mg_{14}Ni$	2 bis 10 Pa	-66 bis -63 kJ/mol H_2

Tabelle 5.5: Aus der Änderung der Reflexion von der Substratseite abgeschätzte Dissoziationsdrücke und Reaktionsenthalpien bei der Wasserstoffabsorption verschiedener Mg_xNi-Schichten. Bei der Berechnung wurde für alle Schichten eine Reaktionsentropie von 130 J/mol H_2 angenommen.

deswegen ein Dissoziationsdruck von 40 bis 70 Pa angenommen. Daraus ergibt sich mit einer Reaktionsentropie von 130 J/mol H_2 K ein Wert von -58 bis -57 kJ/mol H_2. Dieser Wert ist etwas kleiner als der abgeschätzte Wert für die Ni-reiche Schicht und um etwa 10 kJ/mol H_2 gegenüber dem Wert der Mg-reichen Schicht.

Zusammenfassung: Die abgeschätzten Dissoziationsdrücke und Reaktionsenthalpien aus den Veränderungen der Reflexion von der Substratseite bei kleinen Wasserstoffdrücken sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Aufgrund der kleinen Veränderungen der Reflexionen bei kleinen Wasserstoffdrücken und der Überlagerung durch Veränderungen beim Lösen des Wasserstoffs im Metallgitter liefern die Werte nur eine grobe Abschätzung der Dissoziationsdrücke und der daraus resultierenden Reaktionsenthalpien. Die Veränderungen der Reflexion von der Substratseite sind aber für eine Mg_6Ni-Schicht bei ähnlichen Wasserstoffdrücken geringer als für eine $Mg_{2,1}Ni$ bzw. eine $Mg_{14}Ni$-Schicht, so dass der Dissoziationsdruck von Mg_6Ni-Schichten bei der Wasserstoffabsorption höher liegt als bei einer $Mg_{2,1}Ni$ bzw. $Mg_{14}Ni$-Schicht. Vor allem der Unterschied zu Mg-reichen Schichten mit nanokristallinen Mg-Bereichen ist signifikant. Die unterschiedlichen Dissoziationsdrücke sind im Einklang mit den Veränderungen der chemischen Verschiebung, wie sie bei der NMR-Spektroskopie hydrierter Schichten zwischen kristallinen Mg- bzw. Mg_2Ni-Schichten und den röntgenamorphen Mg_4Ni- bis Mg_8Ni-Schichten gefunden wurden. Ein unterschiedliches Hystereseverhalten zwischen den Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, da die Schichten unterschiedliche Schichtstrukturen aufweisen. Die unterschiedlichen Dissoziationsdrücke bestätigen die Vermutung, dass bei den röntgenamorphen Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni eine Anreicherung der Phase Mg_2Ni an der Substratgrenzfläche zur beschleunigten Keimbildung an der Substratgrenzfläche führen kann.

5.6 Variation des Schichtaufbaus

Wie in Abschnitt 5.2 bei der optischen Untersuchung der Umwandlungsprozesse erläutert wurde, zeigen alle Mg_xNi-Schichten bei der Hydrierung eine beschleunigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche. Dies legte die Vermutung nahe, dass Grenzflächeneigenschaften zu diesem ungewöhnlichen Umwandlungsverhalten führen. Aus der Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften mittels Augerelektronenspektroskopie konnte an der Substratgrenzfläche eine Oxidation von Mg und eine höhere Konzentration an Mg_2Ni identifiziert werden. An der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche zeigte sich neben einer Oxidation von Mg auch eine Reaktion zwischen Mg und Pd. Lohstroh et al. [Loh2004a] fanden bei ihrer Untersuchung nahezu stöchiometrischer Mg_2Ni-Schichten, dass eine Variation des Substrats keinen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten dieser Schicht hat. So wurde das charakteristische Umwandlungsverhalten auf verschiedenen dielektrischen Substraten wie Glas, Al_2O_3 oder ITO gefunden.

In diesem Abschnitt sollen einige Versuche vorgestellt werden, bei denen durch Variation des Schichtaufbaus untersucht wurde, inwieweit die in der vorliegenden Arbeit identifizierten Grenzflächeneigenschaften zu dem beobachteten Umwandlungsverhalten bei der Hydrierung beitragen. Durch Variation des Substrates wurde für Schichten mit höheren Mg-Gehalten ein möglicher Einfluss des Substrates auf den Reaktionsmechanismus untersucht. Dazu wurden vor der Beschichtung der Mg_xNi-Schichten verschiedene metallische und dielektrische Schichten aufgedampft.

Desweiteren wurden Versuche durchgeführt, bei der die Pd/Mg_xNi-Grenzfläche durch Aufdampfen von metallischen Zwischenschichten wie Vanadium oder Mangan verändert wurde. Mit diesen Versuchen wurde der Einfluss der Reaktion von Mg mit Pd auf das Umwandlungsverhalten untersucht.

Zunächst sollen hier jedoch zwei Versuche diskutiert werden, bei denen während des Aufdampfvorgangs die Aufdampfraten variiert wurden und durch Unterbrechung des Aufdampfvorganges eine oxidierte Grenzfläche in die Schicht eingebracht wurde. Mit diesen Versuchen sollte untersucht werden, ob die zwei mit Augerelektronenspektroskopie nachgewiesenen Merkmale an der Substratgrenzfläche wie die Oxidation der Schicht und die Anreicherung der Phase Mg_2Ni tatsächlich zu dem beobachteten Umwandlungsverhalten mit Keimbildung an der Substratgrenzfläche führen können. Als Zusammensetzungsbereich wurden für diese Versuche jeweils Zusammensetzungen gewählt, die mit Mg_4Ni bzw. $Mg_{5,5}Ni$ im Bereich der röntgenamorphen Zusammensetzungen liegen. Diese Zusammensetzungen wurden gewählt, da sie aufgrund der vollständigen Umwandlung den für die Anwendung relevanten Bereich darstellen und die Verläufe der Reflexionen aufgrund des vollständig lagenförmigen Wachstums einfacher zu interpretieren sind.

5.6.1 Eingebrachte „Defekte“ innerhalb der Schichten

Als erstes soll in diesem Abschnitt der Versuch erläutert werden, bei dem nach Aufdampfen einer etwa 180 nm dicken $Mg_{4,3}Ni$-Schicht der Aufdampfvorgang für etwa 5 min unterbrochen wurde. Durch den vergleichsweise hohen Restgasdruck von 10^{-6} bis 10^{-5} mbar ist zu vermuten, dass die Schicht bzw. Magnesium an der Oberfläche oxidiert. Auf diese Schicht wurde nochmals eine etwa 80 nm dicke $Mg_{4,3}Ni$-Schicht aufgebracht.

Wie aus dem Tiefenprofil in Abbildung 5.51 hervorgeht, findet man innerhalb der Schicht tatsächlich einen erhöhten Sauerstoffanteil. Eine Analyse der Spektren, vor allem des Mg-Spektrums, ergab an der erzeugten Grenzfläche einen Anteil an MgO. Im mittleren Teil der Abbildung 5.51 ist dies anhand der Anpassung einer oxidischen und einer metallischen Komponente an die Mg KLL-Spektren dargestellt. Die Schicht besteht demnach aus dem im unteren Teil der Abbildung 5.51 skizzierten Aufbau mit einer oxidierten Zwischenschicht.

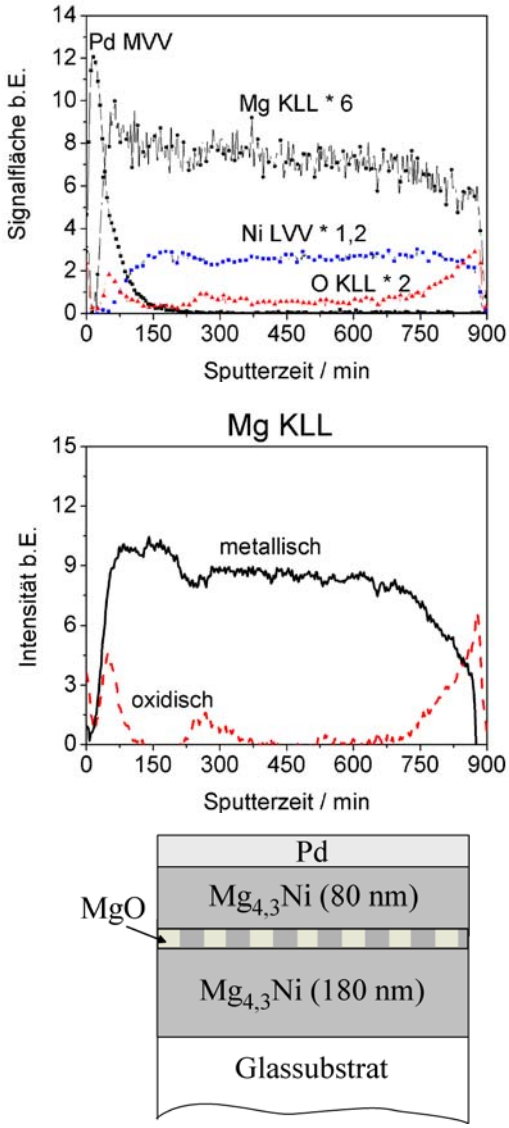


Abbildung 5.51: Tiefenprofil mittels Augerelektronenspektroskopie der Schicht aus Abbildung 5.52. **Oben:** Gesamtprofil der Auger-Signale Pd MVV, Mg KLL, Ni LVV und O KLL. **Mitte:** Lineare Anpassung des Mg KLL-Signals mit einer oxidischen (rot) und einer metallischen Komponente. An der Grenzfläche, die durch Unterbrechung des Aufdampfvorgangs erzeugt wurde, ist Mg oxidiert. **Unten:** Schichtaufbau, der sich aus dem Tiefenprofil ergibt.

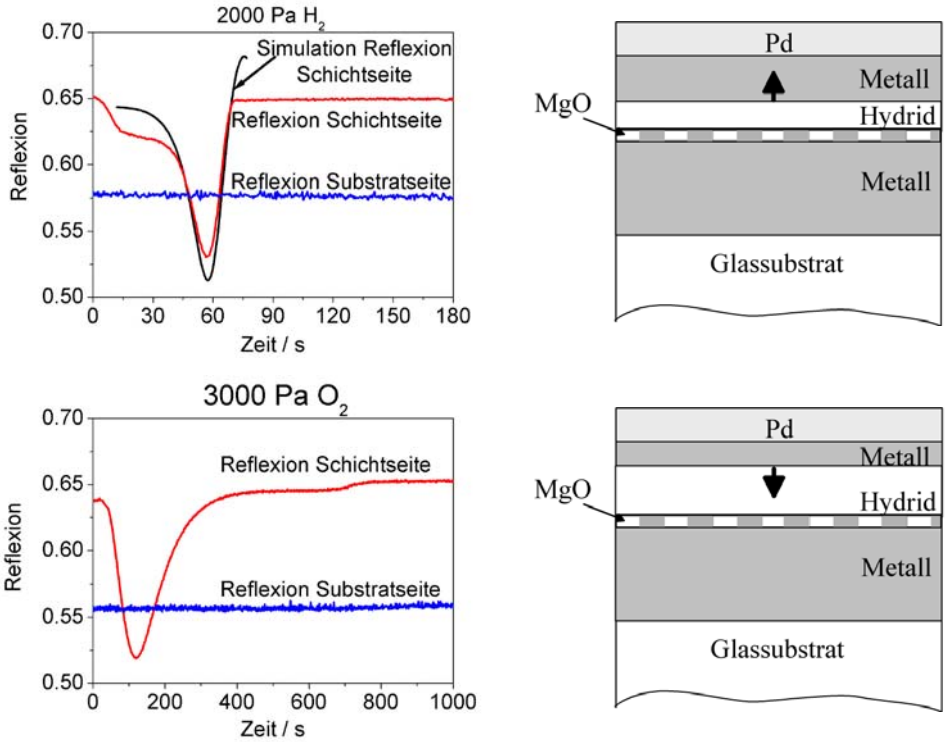


Abbildung 5.52: Reflexionsverläufe einer insgesamt 260 nm dicken $Mg_{4,3}Ni$-Schicht, bei der nach Aufdampfen von etwa 180 nm der Aufdampfvorgang für 5 Minuten unterbrochen wurde. Die Schichten sind dabei an der erzeugten Grenzfläche oxidiert. Dies führt dazu, dass die Hydridbildung an der oxidierten Grenzfläche beginnt. **Oben:** Hydrierung p_{H_2} = 2000 Pa. **Unten:** Dehydrierung p_{O_2} = 3000 Pa.

In Abbildung 5.52 sind die Reflexionsverläufe dieser Schicht während der Reaktion mit Wasserstoff (oberer Teil) und während der Reaktion mit Sauerstoff (unterer Teil) dargestellt. Bei der Reaktion mit Wasserstoff findet man, dass die Reaktion in der Mitte der Schicht an der oxidierten Grenzfläche startet (Abbildung 5.52 oberer Teil). Dies ist daran zu erkennen, dass die Reflexion von der Substratseite keine sichtbare Veränderung zeigt, während die Reflexion von der Schichtseite nach einer gewissen Zeit ein Minimum durchläuft. Bei den Reflexionskurven ist zu beachten, dass der dargestellte Bereich der Reflexion mit 0,4 bis 0,7 kleiner ist als im restlichen Teil der Arbeit. Der schnelle Abfall zu Beginn der Reaktion ist auf das in Abschnitt 5.1 diskutierte Lösen des Wasserstoffs im Metallgitter und die Bildung der Phase βPdH zurückzuführen. Der Abfall ist mit etwa 2 bis 3 % in guter Übereinstimmung zu Werten, die bei Standardschichten gefunden wurden. Der Transmissionsverlauf wurde nicht dargestellt, da die Schicht bei der Hydrierung nicht transparent wird.

Die rote Kurve in Abbildung 5.52 stellt eine Berechnung des Reflexionsverlaufs bei Annahme einer Keimbildung an der oxidierten Grenzfläche und anschließendem lagenförmigem Wachstum dar. Bei der Berechnung wurde dabei die Bildung einer α-Phase vernachlässigt, so dass der anfängliche Abfall in der Berechnung nicht zu sehen ist. Die gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Reflexionsverlauf bestätigt die Annahme einer Keimbildung an der oxidierten Grenzfläche. Dies wird überdies durch den Verlauf der Reflexion bei der Reaktion mit Sauerstoff bestätigt (unterer Teil in Abbildung 5.52). Wie in Abschnitt 5.2 diskutiert wurde, zeigen Schichten in diesem Zusammensetzungsbereich bei der Reaktion mit Sauerstoff ein lagenförmiges Wachstum der metallischen Phase mit Keimbildung an der Palladium-Grenzfläche. Der Reflexionsverlauf bei der Reaktion mit Sauerstoff ist damit die Umkehrung

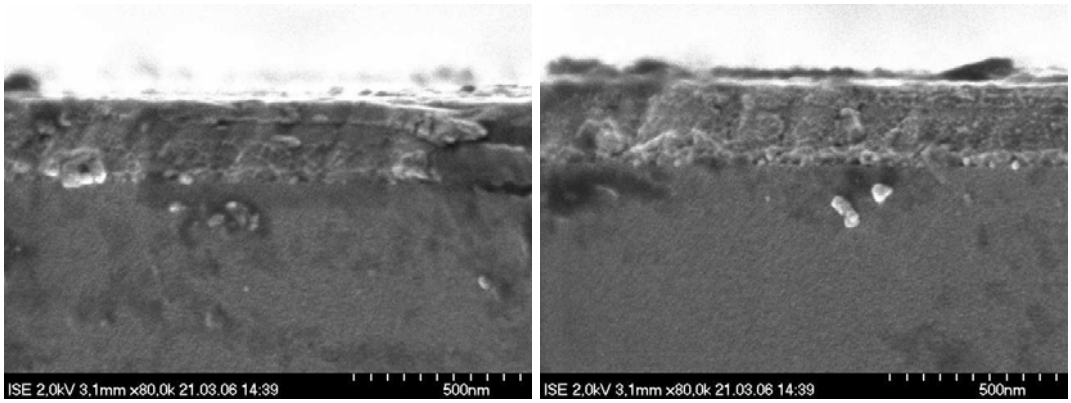


Abbildung 5.53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schicht aus Abbildung 5.52. Im linken Bild ist die durch Unterbrechung des Aufdampfvorgangs entstandene Grenzfläche durch einen Bruch zu erkennen. Demgegenüber ist die Grenzfläche im rechten Bild kaum zu erkennen.

der Reaktion mit Wasserstoff, was im Experiment gut wiedergegeben wird.

In Abbildung 5.53 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Schicht gezeigt. Die Grenzfläche ist im linken Bild an einem Bruch an dieser Stelle zu erkennen, während im rechten Bild keine signifikante Struktur an der Grenzfläche zu erkennen ist. Aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen kann deswegen nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass strukturelle Unterschiede wie eine unterschiedliche Korngröße oder Porosität an der erzeugten oxidierten Grenzfläche, wie sie von Westerwaal et al. [Wes2006] bei stöchiometrischen Mg_2Ni-Schichten an der Substratgrenzfläche vermutet wurden, zu dem beschriebenen Verhalten führen. Wie im Anschluss gezeigt wird, führt aber die Oxidation an der Oberfläche bei Variation der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche zu einer Keimbildung an der Oberfläche, so dass eine bevorzugte Keimbildung durch die Oxidation der Grenzfläche wahrscheinlich ist.

Ein ähnliches Verhalten zeigte eine Schicht, bei der ohne Unterbrechung des Aufdampfvorgangs durch Variation der Mg-Aufdampfrate unterschiedliche Mg/Ni-Verhältnisse über die Schichtdicke eingestellt wurden. In Abbildung 5.54 sind die Reflexionsverläufe einer insgesamt etwa 185 nm dicken $Mg_{5,5}$Ni-Schicht dargestellt, bei der nach etwa 100 nm eine Ni-reiche Zwischenschicht eingestellt wurde. Das Schichtsystem besteht aus den drei in Abbildung 5.54 skizzierten Bereichen. Auf die etwa 20 nm dicke Ni-reiche Zwischenschicht wurde durch erneutes Erhöhen der Mg-Aufdampfrate nochmals eine etwa 65 nm dicke $Mg_{5,7}$Ni-Schicht aufgedampft. Da die Aufdampfrate von Magnesium nicht sprunghaft verändert werden konnte ist der in Abbildung 5.54 skizzierte Aufbau eine Vereinfachung. Im Bereich, in dem die Aufdampfrate verändert wurde, zeigt die Schicht vielmehr einen Gradienten in der Zusammensetzung. Dies sollte aber keinen Einfluss auf die Interpretation des Umwandlungsverhaltens haben.

Der Reflexionsverlauf von der Schichtseite zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Reflexion der Schicht in Abbildung 5.52. Der Verlauf kann wiederum mit einem lagenförmigen Wachstum mit Keimbildung an der Ni-reichen Zwischenschicht berechnet werden. Dabei wurde für die dielektrische Funktion der Hydridschicht die dielektrische Funktion einer $Mg_{5,5}$Ni-Schicht verwendet und Gradienten in der Zusammensetzung vernachlässigt. Vermutlich entsteht die Keimbildung im Bereich der erzeugten Ni-reichen Zwischenschicht durch den niedrigeren Dissoziationsdruck der kristallinen Mg_2Ni-Bereiche in der Zwischenschicht (Abschnitt 5.5). Alternativ kann auch eine niedrigere Aktivierungsenergie der Keimbildung zu diesem Verhalten führen.

Im Gegensatz zu der Schicht mit der oxidierten Grenzfläche verändert sich allerdings auch die Reflexion von der Substratseite etwas, was zum einen durch die Bildung einer α-Phase und wahrscheinlich auch durch Hydridkeimbildung am Substrat zustande kommt. Dass die

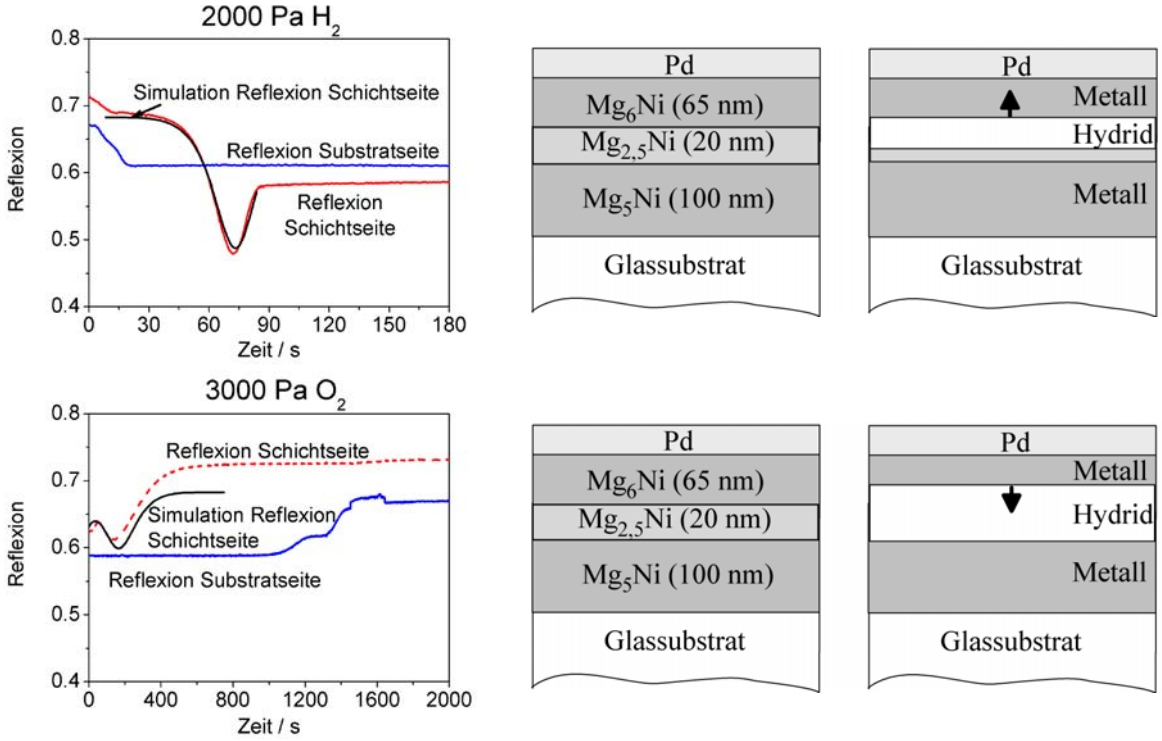


Abbildung 5.54: Reflexionsverläufe einer insgesamt 185 nm dicken Mg_6Ni-Schicht, bei der nach Aufdampfen von etwa 100 nm die Aufdampfrate von Mg reduziert wurde, so dass eine Ni-reiche Zwischenschicht nahezu stöchiometrischer Mg_2Ni-Zusammensetzung entstand. Danach wurde die Aufdampfrate von Mg wieder erhöht. **Oben:** Hydrierung p_{H_2} =2000 Pa. **Unten:** Dehydrierung p_{O_2} =3000 Pa. Die schwarzen Kurven sind jeweils berechnete Verläufe der Reflexion von der Schichtseite für ein lagenförmiges Wachstum einer oberen $Mg_{5,7}Ni$-Schicht mit einer Dicke von 75 nm für die Reaktion mit Wasserstoff und einer Dicke von 85 nm für die Reaktion mit Sauerstoff.

Reflexion von der Substratseite im Falle der oxidierten Grenzfläche keine Reaktion zeigt, liegt zum einen an der dickeren unteren Schicht bei diesem Versuch. Zum anderen ist die Wasserstoffpermeabilität durch die oxidierte Grenzfläche geringer. Die Berechnung des Reflexionsverlaufs bei der Reaktion mit Wasserstoff wurde für eine obere $Mg_{5,7}Ni$-Schicht mit einer Dicke von 75 nm durchgeführt. Die im Vergleich mit der Skizze des Schichtaufbaus in Abbildung 5.54 größere Schichtdicke liegt an der sich zuerst umwandelnden Ni-reichen Zwischenschicht. Im weiteren Verlauf der Reaktion, die in Abbildung 5.54 nicht dargestellt ist, wandelt die Schicht geringfügig weiter um. Bei der Reaktion mit Sauerstoff erhält man aus diesem Grund einen etwas anderen Verlauf der Reflexion von der Schichtseite wie bei der Reaktion mit Wasserstoff. Aus der Berechnung des schichtseitigen Reflexionsverlaufs bei der Reaktion mit Sauerstoff ergab sich eine Dicke der Hydridschicht, die unter Berücksichtigung der Volumenausdehnung bei der Hydrierung in etwa 85 nm Metall entspricht.

Bei einem weiteren Versuch wurde an der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche einer Mg_6Ni-Schicht eine Ni-reiche $Mg_{\sim 3}Ni$-Grenzflächenschicht erzeugt. Diese Schicht zeigte ebenfalls eine sehr schnelle Umwandlung im Bereich der $Mg_{\sim 3}Ni$-Zwischenschicht. Aufgrund der geringen Wasserstoffdiffusion in den Hydridphasen fand in der übrigen Schicht kaum eine Umwandlung statt.

Fazit: Durch die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche wurde gezeigt, dass durch eine Anreicherung der Phase Mg_2Ni und durch Oxidation an einer Grenzfläche innerhalb der Mg_xNi-Schichten eine Keimbildung der Hydridphase an den erzeugten Grenzflächen in-

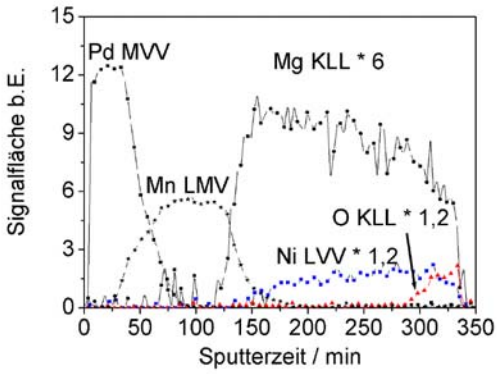


Abbildung 5.55: Tiefenprofil der Auger-Signale Pd MVV, Mn LMV, Mg KLL, Ni LVV und O KLL eines Schichtsystems bestehend aus einer $Mg_{8,3}Ni$-Schicht, einer 17 nm dicken Mn-Schicht und einer Pd-Deckschicht.

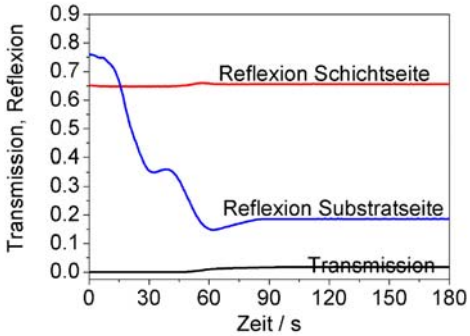
itiiert werden kann. Die Versuche veranschaulichen, dass die Keimbildung der Hydride und damit die Hydrierungsreaktion sehr stark von solchen „Defekten“ beeinflusst wird. Die mit Augerelektronenspektroskopie gefundenen Merkmale der Grenzflächeneigenschaften können demnach zu dem beobachteten Umwandlungsverhalten mit einer beschleunigten Keimbildung an der Substratgrenzfläche beitragen.

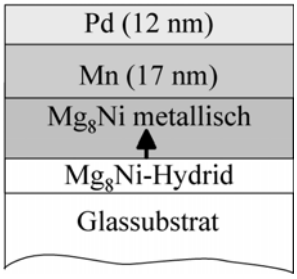
5.6.2 Variation der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche

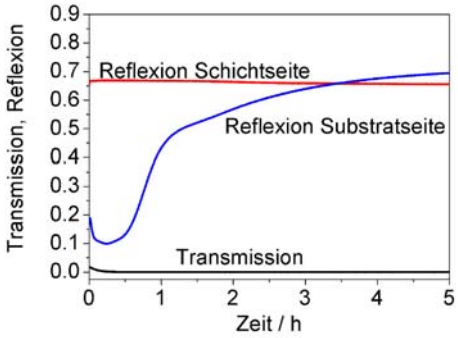
In Abschnitt 5.3 wurde diskutiert, dass an der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche während des Aufdampfens eine Reaktion zwischen Mg und Pd stattfindet und diese eine Keimbildung zum Hydrid an der oxidierten Mg_xNi/Pd-Grenzfläche verhindert. Um dies zu untersuchen, wurden Vanadium- und Mangan-Schichten zwischen die Mg_xNi- und die Pd-Schicht eingefügt, um die Reaktion zwischen Mg und Pd zu unterbinden. Beide Metalle, V und Mn, zeigen nur eine geringfügige Löslichkeit in Mg und bilden keine intermetallischen Verbindungen mit Mg. Auch die Löslichkeit von Mg in den beiden Metallen ist gering [Nay1988]. In Anhang C sind die Gleichgewichtsphasendiagramme der Systeme Mg-V und Mg-Mn nach [Nay1988] dargestellt, bei denen die genannten Eigenschaften der beiden Legierungssysteme zu erkennen sind. In Tiefenprofilen findet man mittels Augerelektronenspektroskopie keinen gemischten Bereich zwischen Mn bzw. V und Mg. In Abbildung 5.55 ist dies anhand eines Tiefenprofils einer $Mg_{8,3}Ni$-Schicht mit einer 17 nm dicken Mn-Zwischenschicht und einer Pd-Deckschicht dargestellt.

Bei der Veränderung der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche konnten für beide Metalle, V und Mn, jeweils zwei Fälle unterschieden werden. Schichtsysteme, bei denen Mg an der Mg_xNi/Mn bzw. Mg_xNi/V-Grenzfläche oxidiert war und Schichtsysteme, bei denen keine Oxidation von Mg an dieser Grenzfläche beobachtet werden konnte. In den Abbildungen 5.56 und 5.57 sind die Reflexions- und Transmissionsverläufe von Schichten gezeigt, bei denen an der V/Mg_xNi- oder Mn/Mg_xNi-Grenzfläche mittels Augerelektronenspektroskopie keine Oxidation des Mg gefunden wurde (siehe Abbildung 5.55).

Die Reflexions- und Transmissionsverläufe mit einer Mn-Zwischenschicht (Abbildung 5.56) zeigen bei der Reaktion mit Wasserstoff das bei Standardschichten gefundene Umwandlungsverhalten mit einer Keimbildung an der Substratgrenzfläche und anschließendem lagenförmigen Wachstum. Aufgrund der vergleichsweise dicken Mn-Schicht und der geringen Wasserstofflöslichkeit in Mn (Abschnitt 2.1.5) verändert sich die Reflexion von der Schichtseite im Gegensatz zu Schichtsystemen mit Standardaufbau nicht. Die Reaktion mit Sauerstoff ist um ein Vielfaches langsamer als bei Standardschichten, was vermutlich auf die sehr geringe Wasserstofflöslichkeit in Mn zurückgeführt werden kann, die durch den endothermen Charakter der Wasserstofflöslichkeit in Mn hervorgerufen wird. Bei der Reaktion mit Wasserstoff scheint







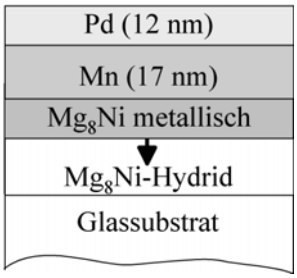


Abbildung 5.56: Reflexions- und Transmissionsverlauf einer $Mg_{8,3}Ni$-Schicht, auf die eine 17 nm dicke Mn Schicht aufgedampft wurde, bevor die katalytische Pd-Schicht aufgebracht wurde. Bei dieser Schicht wurde im Tiefenprofil mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie keine Oxidation an der $Mn/Mg_{8,3}Ni$-Grenzfläche gefunden. **Links oben:** 2000 Pa H_2. **Rechts oben:** 3000 Pa O_2.

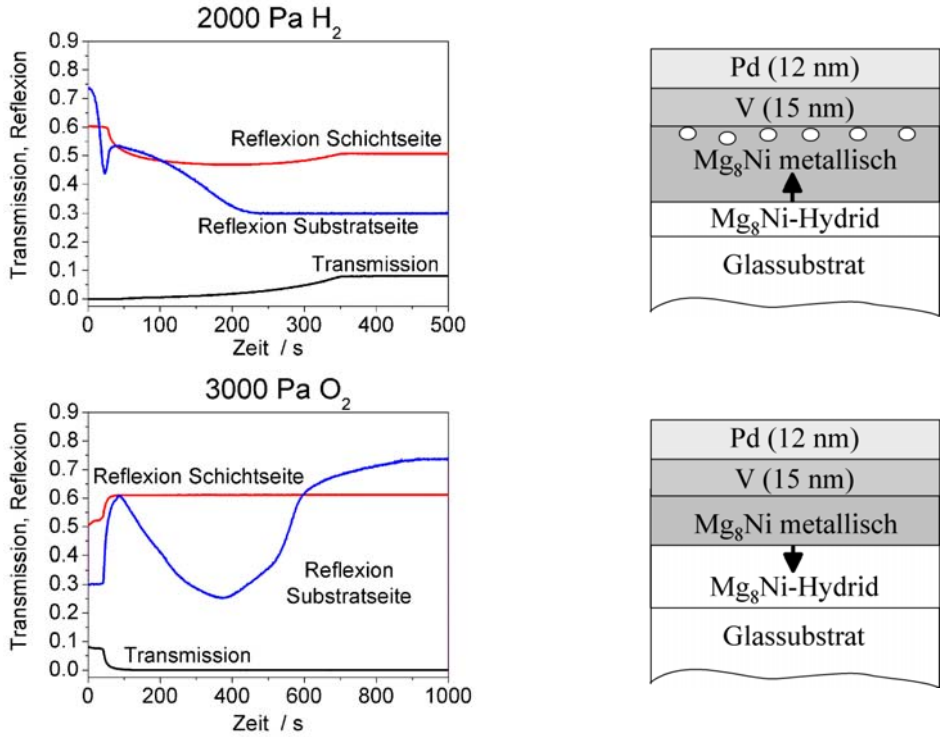


Abbildung 5.57: Reflexions- und Transmissionsverlauf einer $Mg_{7,6}Ni$-Schicht, auf die eine 15 nm dicke V-Schicht zwischen die $Mg_{7,6}Ni$- und Palladium-Schicht aufgedampft wurde. Auch bei dieser Schicht wurde im Tiefenprofil mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie keine Oxidation an der V/$Mg_{8,3}Ni$-Grenzfläche gefunden. **Oben:** 2000 Pa H_2. **Unten:** 3000 Pa O_2. Das Umwandlungsverhalten zeigt eine schnelle Keimbildung an der Substratgrenzfläche mit anschließendem lagenförmigem Wachstum. Aus dem Verlauf der Reflexion von der Schichtseite folgt, dass in der Nähe der Palladium-Grenzfläche wahrscheinlich eine geringe Keimbildung stattfindet. Diese führt zu einer Verlangsamung der Kinetik nach etwa 50 Sekunden Umwandlungszeit.

dies allerdings keinen Einfluss auf die Reaktionsrate zu haben.

In Abbildung 5.57 sind die Reflexions- und Transmissionsverläufe eines Schichtsystems mit einer V-Zwischenschicht gezeigt. Bei dieser Schicht kommt es nach kurzer Zeit zu einer Keimbildung in der Nähe der Mg_xNi/V-Grenzfläche. Diese wird auf eine beschleunigte Wasserstoffabsorptionsrate des Schichtsystems zurückgeführt, was zu einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der Nähe der Mg_xNi/V-Grenzfläche im Vergleich zu Schichtsystemen mit Standardschichtaufbau führt. Weitere Ursachen hierfür könnte ein sehr geringer Anteil an MgO sein, der gerade nicht mehr mit AES detektiert werden kann oder Spannungen, die durch Bildung eines metallischen Vanadiumhydrids induziert werden. So bildet Vanadium im Unterschied zu Mn schon bei sehr kleinen Drücken ein metallisches interstitielles Hydrid, $VH_{0,5}$. Bei der Reaktion mit Sauerstoff ist eine Beschleunigung der Reaktion gegenüber Standardschichten zu finden. Aufgrund der Bildung des metallischen V-Hydrids ist die Wasserstofflöslichkeit höher als in Mn. Daraus lässt sich vermuten, dass eine V-Zwischenschicht die Dehydrierungsrate nicht zusätzlich begrenzt wie im Falle einer Mn-Zwischenschicht. Die Beschleunigung der Reaktionsrate gegenüber Standardschichten mit teilweise oxidierter Mg_xNi/Pd-Grenzfläche resultiert damit aus den besseren Grenzflächeneigenschaften der nichtoxidierten Mg_xNi/V-Grenzfläche.

Im Gegensatz zu den gerade diskutierten Schichtsystemen zeigen ähnliche Mg-reiche Schichtsysteme, bei denen man an der Grenzfläche zwischen den V- oder Mn-Schichten und den Mg_xNi-Schichten mittels Augerelektronenspektroskopie MgO findet, eine schnelle Keim-

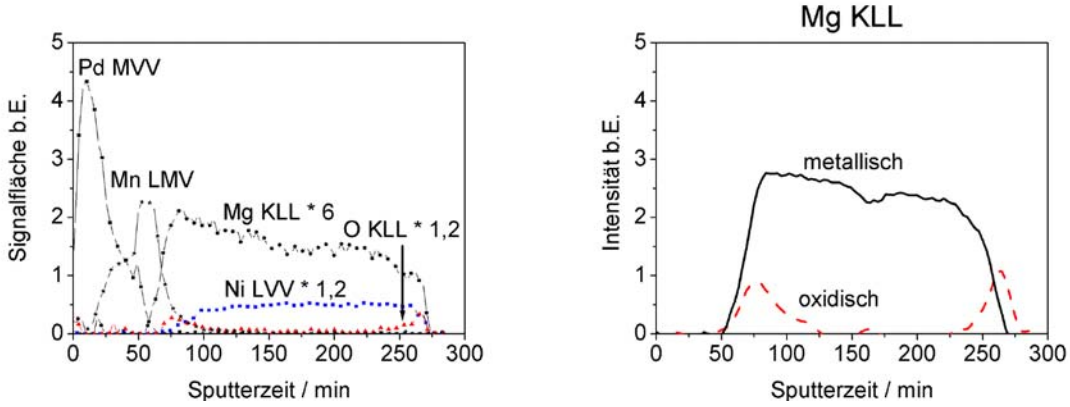


Abbildung 5.58: Tiefenprofil eines Schichtsystems bestehend aus einer 110 nm dicken $Mg_{5,7}Ni$-Schicht, einer 10 nm dicken Mn-Schicht und einer 8 nm dicken Pd-Schicht. **Links:** Tiefenprofil der Auger-Signale Pd MVV, Mn LMV, Mg KLL, Ni LVV und O KLL. **Rechts:** Lineare Anpassung des Mg KLL-Signals mit einer oxidischen (rot) und einer metallischen Komponente (schwarz).

bildung an der Mg_xNi/V- bzw. /Mn-Grenzfläche. In Abbildung 5.58 ist als Beispiel ein Auger-Tiefenprofil einer 110 nm dicken $Mg_{5,7}Ni$-Schicht mit einer Mn-Zwischenschicht dargestellt. Die Oxidation von Mg, die sich wiederum in einer Verschiebung des Mg-Signals äußert, ist in der linearen Anpassung des Mg KLL-Signals klar zu erkennen.

In Abbildung 5.59 sind Beispiele der Umwandlungsreaktion von Mg_xNi-Schichten mit verschiedenen Mg/Ni-Verhältnissen in den charakteristischen Zusammensetzungs-Bereichen dargestellt. Die Zeitskala ist dabei in Stunden angegeben. Die Kinetik der Schichten ist bei allen Schichten um ein Vielfaches langsamer gegenüber Schichten, die keine oxidierte Grenzfläche aufweisen oder gegenüber Standardschichtsystemen ohne Mn-Zwischenschicht. Dies ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen ist die Wasserstoff-Permeation durch die oxidierte Grenzfläche verlangsamt. Zum anderen scheint zumindest für die Mg-reicheren Schichten bei der Reaktion mit Wasserstoff Hydridkeimbildung an der Mn/Mg_xNi-Grenzfläche stattzufinden. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer blockierenden Hydridschicht, die die Wasserstoffabsorptionsrate im weiteren Verlauf weiter reduziert. Der Reaktionsverlauf der nahezu stöchiometrischen $Mg_{2,3}Ni$-Schicht scheint außer einer Verlangsamung der Reaktionsrate ähnlich dem Reaktionsverlauf von Schichtsystemen ohne Mn-Zwischenschicht zu sein. Da auch bei dieser Schicht an der Mg_xNi/Mn-Grenzfläche MgO gefunden wurde, kann vermutet werden, dass MgO nur die Keimbildung von MgH_2 beeinflusst. Dies ist auch in Übereinstimmung zu der Beobachtung eines ausgedehnteren Keimbildungsbereichs bei Mg_2Ni-Schichten.

Beim Vergleich der $Mg_{5,7}Ni$-Schicht mit der $Mg_{14}Ni$-Schicht fällt auf, dass die $Mg_{14}Ni$-Schicht im Gegensatz zur $Mg_{5,7}Ni$-Schicht geringfügig transparent wird. Dies ist vermutlich auf das homogenere bzw. vollständigere Wachstum der Hydridphase der $Mg_{5,7}Ni$-Schicht zurückzuführen, wie es bei der Untersuchung der Umwandlungsreaktion mittels optischer Methoden in Abschnitt 5.2 diskutiert wurde. Da diese Schichten beim Wachstum der Hydridphase keinen Restmetallgehalt aufweisen, stellt die wachsende Hydridschicht an der Mg_xNi/Mn-Grenzfläche eine größere Barriere für Wasserstoff dar als bei Mg-reichen Schichten mit Restmetallanteilen.

In einem weiteren Versuch wurde vor Aufbringen der Pd-Schicht die Oberfläche einer Mg_7Ni-Schicht bei einem Sauerstoffdruck von etwa $2{\cdot}10^{-4}$ mbar in der Aufdampfanlage oxidiert. Bei der Reaktion mit Wasserstoff ($p_{H_2} = 2000$ Pa) zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied im Umwandlungsverhalten zu Schichtsystemen mit Standardschichtaufbau. In Abbildung 5.60 ist der Reflexions- und Transmissionsverlauf der Schicht dargestellt. Die Schicht

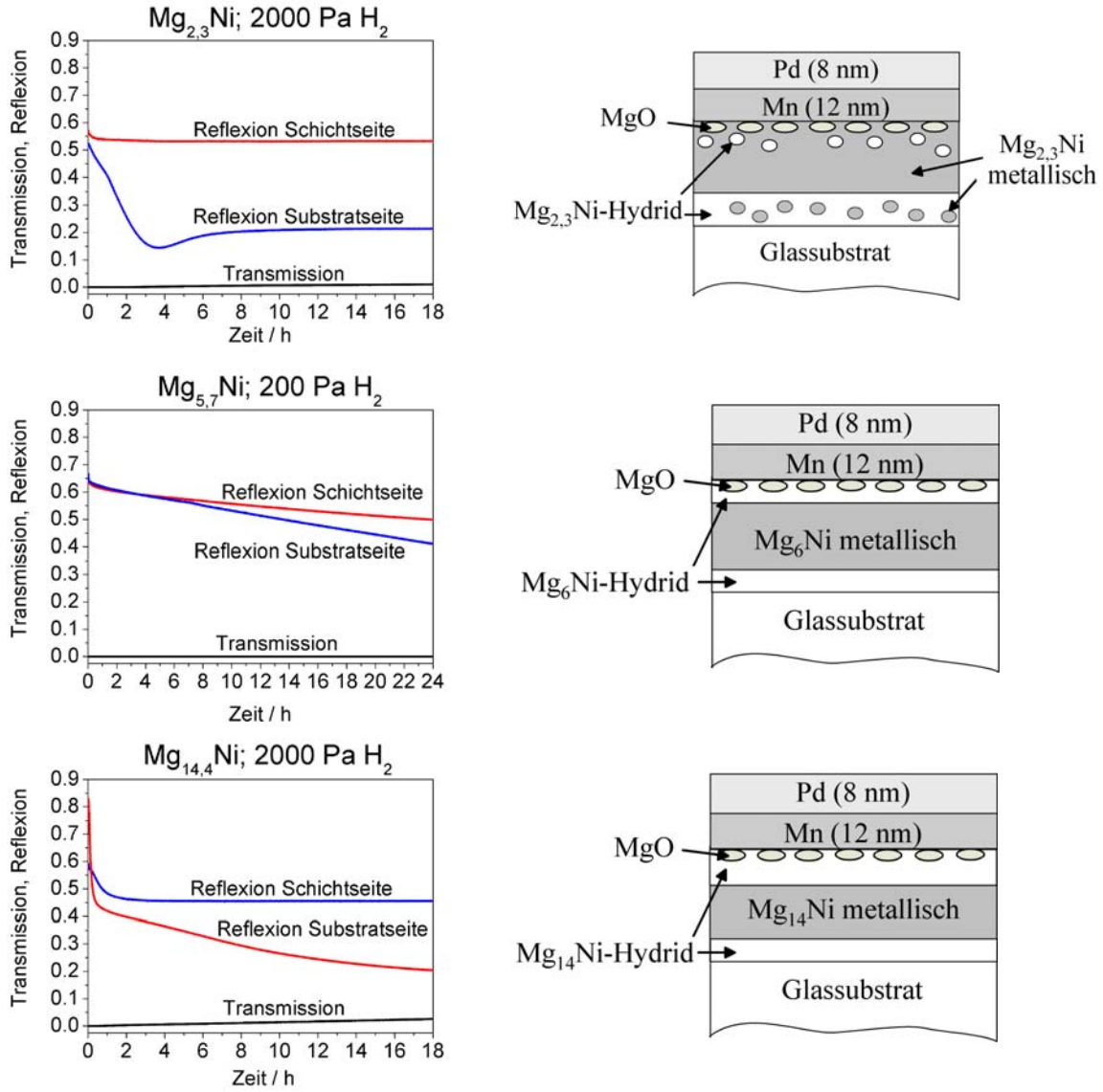


Abbildung 5.59: Reflexions- und Transmissionsverläufe von Schichten unterschiedlicher Mg/Ni-Zusammensetzung mit einer Mn-Schicht zwischen der Mg_xNi-Schicht und der Pd-Schicht. Bei diesen Schichtsystemen war an der Mg_xNi/Mn Grenzfläche MgO zu finden.

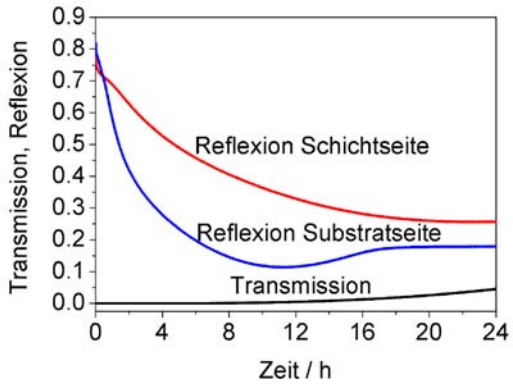


Abbildung 5.60: Reflexions- und Transmissionsverlauf einer 110 nm dicken $Mg_{6,9}Ni$-Schicht, deren Oberfläche vor Aufdampfen der Pd-Schicht bei einem Sauerstoffdruck von $2{\cdot}10^{-4}$ mbar 4 min lang oxidiert wurde. Reaktion mit Wasserstoff bei einem Wasserstoffdruck von 2000 Pa.

zeigt Veränderungen beider Reflexionen, die einer homogenen Umwandlung im Volumen der Schicht ähnlich ist. Allerdings ist dies in diesem Fall nicht auf eine homogene Keimbildung im Volumen der Schicht zurückzuführen, sondern auf eine zusätzliche Keimbildung an der Mg_7Ni/Pd-Grenzfläche.

In Abbildung 5.61 ist das Tiefenprofil dieser Schicht dargestellt. An der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche ist die Verbindungsbildung zwischen Mg und Pd verringert, was auf den höheren MgO-Anteil an der Pd/Mg_7Ni-Grenzfläche zurückgeführt werden kann. Hjort et al. [Hjo1996] leiteten aus der Oxidation von Magnesiumschichten bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-6} mbar ab, dass die Oberfläche aus MgO-Bereichen und metallischem Mg mit gelöstem Sauerstoff besteht. Nimmt man an, dass die metallischen Bereiche dieser Oberfläche mit zunehmender Oxidation geringer werden, so ist die geringere Verbindungsbildung zwischen Mg und Pd verständlich. Die geringere Bildung einer Mg_xPd-Verbindung führt zu einer langsameren Wasserstoffpermeation durch die Grenzfläche und zu einer Hydridkeimbildung an der oxidierten Grenzfläche. Dies bestätigt die Interpretation, dass MgO zum einen zu einer heterogenen Keimbildung führt und diese Keimbildung durch die Bildung von Mg_xPd-Verbindungen unterdrückt werden kann.

Fazit: Durch die Variation der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche konnte der Einfluss einer Reaktion zwischen Mg und Pd auf das Umwandlungsverhalten nachgewiesen werden. Durch die Bildung von Mg-reichen Mg_xPd-Verbindungen wird die Reaktionsenthalpie des Systems Mg/MgH_2 verringert oder die Bildung von MgH_2 kinetisch gehemmt. Aus diesem Grund ist bei Mg-reicheren Schichten mit teilweise oxidierter oberer Grenzfläche die heterogene Keimbildung von MgH_2 an MgO-Partikeln an der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche unterdrückt. Durch die Reaktion von Mg und Pd besitzen Mg-reichere Schichten mit teilweise oxidierter oberer Grenzfläche das für die vollständige und schnelle Hydrierung verantwortliche Umwandlungsverhalten mit Hydridkeimbildung ausschließlich an der Substratgrenzfläche. Ähnliche Versuche mit Ni-reichen Schichten haben gezeigt, dass die Keimbildung der Phase Mg_2NiH_4 scheinbar nicht durch MgO beeinflusst wird.

Beide Reaktionsraten sind durch die Bildung von MgO an der Grenzfläche zur Mg_xNi-Schicht insgesamt verringert. Mn-Zwischenschichten zwischen den Mg_xNi-Schichten und der Pd-Schicht verringern die Dehydrierungsraten gegenüber Standardschichten zusätzlich, was vermutlich auf die sehr geringe Löslichkeit von Wasserstoff in Mn zurückgeführt werden kann. Demgegenüber beeinflusst eine V-Zwischenschicht die Dehydrierungsrate nicht, so dass bei nichtoxidierter Grenzfläche höhere Dehydrierungsraten als bei Standardschichten erzielt werden konnten.

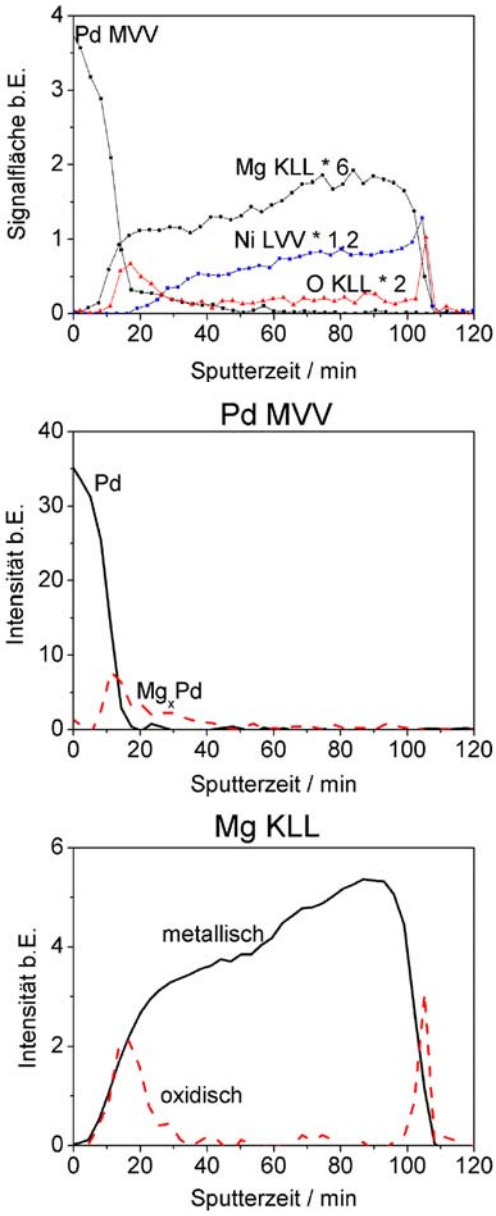


Abbildung 5.61: Tiefenprofil des Schichtsystems aus Abbildung 5.60. Vor dem Aufdampfen der Pd-Schicht wurde die Oberfläche der Mg_xNi-Schicht in der Aufdampfkammer bei einem Sauerstoffdruck von $2{\cdot}10^{-4}$ mbar oxidiert. **Oben:** Tiefenprofil der Auger-Signale Pd MVV, Mg KLL, Ni LVV und O KLL. **Mitte:** Anpassung des Pd-Profils mit zwei Komponenten, Pd-Oberfläche: schwarz, Mg_xPd-Verbindung: rot. **Unten:** Anpassung des Mg-Profils: metallisch: schwarz, oxidisch: rot. Die stärkere Oxidation der Mg_xNi-Oberfläche verringert die Verbindungsbildung zwischen Mg und Pd.

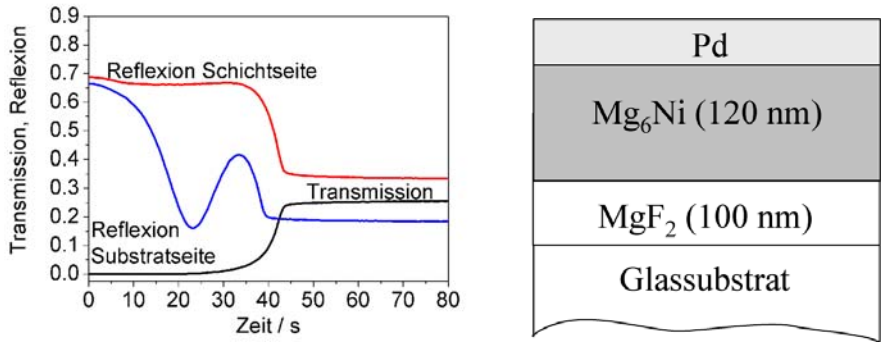


Abbildung 5.62: Transmissions- und Reflexionsverläufe einer 120 nm dicken Mg_6Ni-Schicht auf einer zuvor aufgebrachten MgF_2-Schicht bei der Reaktion mit Wasserstoff (p_{H_2} =2000 Pa). Mittels Augerelektronenspektroskopie konnte an der Mg_xNi/MgF_2-Grenzfläche MgO nachgewiesen werden. Das Schichtsystem zeigt das an Standardschichten gefundene Umwandlungsverhalten.

5.6.3 Variation der Substratgrenzfläche

Zum Abschluss dieses Abschnitts sollen Versuche diskutiert werden, bei denen die Substratgrenzfläche der Schichten durch Aufbringen verschiedener dielektrischer und metallischer Schichten verändert wurde. Damit wurde ein möglicher direkter Einfluss des Substrates auf den Umwandlungsmechanismus bei der Hydrierung von Mg_xNi-Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni untersucht. Die Schichtdicken der metallischen Zusatz-Schichten wurden dabei gering gehalten, um den Verlauf der Reflexion von der Substratseite während der Umwandlung beobachten zu können. Gleichzeitig sollte mit diesen Versuchen untersucht werden, ob sich die Oxidation von Mg oder die Akkumulation der Phase Mg_2Ni unterdrücken lässt, um einen weiteren Beweis für die vermuteten Ursachen der beschleunigten Keimbildung an der Substratgrenzfläche zu erhalten.

Das Aufbringen einer MgF_2 oder SiO_2-Schicht brachte keine Veränderung des Umwandlungsverhaltens. Tiefenprofile mittels Augerelektronenspektroskopie zeigten, dass auch bei diesen Versuchen die Mg_xNi-Schichten an der Grenzfläche zu den dielektrischen Schichten oxidiert waren. Beispielhaft sind in Abbildung 5.62 die Transmissions- und Reflexionsverläufe einer 100 nm dicken $Mg_{5,2}Ni$-Schicht auf einer zuvor aufgedampften MgF_2-Schicht bei Reaktion mit Wasserstoff (2000 Pa) dargestellt. Der Verlauf zeigt deutlich ein Verhalten mit Hydrid-Keimbildung an der Substratgrenzfläche und lagenförmigem Wachstum bis zur $Pd/Mg_{5,2}Ni$-Grenzfläche. Allerdings sind die Reflexionswerte geringfügig verschieden von Schichten auf Glas, was auf Unterschiede im Brechungsindex zwischen MgF_2 (1,38) gegenüber Glas (1,5) zurückzuführen ist. Aufgrund der Schichtdicke der MgF_2-Schicht von etwa 100 nm sind außerdem Interferenzen dieser Schicht zu berücksichtigen.

Da die Mg_xNi-Schichten bei den Versuchen an der Substratgrenzfläche wie Mg_xNi-Schichten auf Glas oxidiert sind und auch eine Anreicherung der Mg_2Ni-Phase mit Augerelektronenspektroskopie zu beobachten war, sind die Versuche wenig aussagekräftig, um die Ursache für die beschleunigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche weiter einzugrenzen. Deswegen wurde versucht, durch Aufbringen von metallischen Schichten wie Ni und Pd die Oxidation an der Grenzfläche zu unterbinden.

In Abbildung 5.63 sind die Transmissions- und Reflexionsverläufe einer Mg_6Ni-Schicht auf einer zuvor aufgebrachten 10 nm dicken Pd-Schicht dargestellt. Wie zu erkennen ist, zeigt auch diese Schicht eine Keimbildung an der unteren Mg_6Ni/Pd-Grenzfläche mit anschließendem lagenförmigem Wachstum bis zur oberen Mg_6Ni/Pd-Grenzfläche. Das Umwandlungsverhalten war auch nach mehreren Zyklen noch zu beobachten. Aufgrund der geringeren Schichthaf-

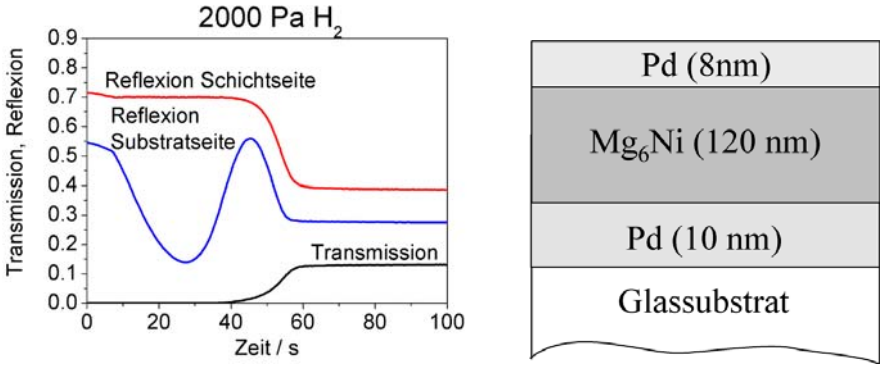


Abbildung 5.63: Transmissions- und Reflexionsverläufe einer 120 nm dicken Mg_6Ni-Schicht auf einer zuvor aufgebrachten 10 nm dicken Pd-Schicht bei der Reaktion mit Wasserstoff (p_{H_2} =2000 Pa). Mittels Augerelektronenspektroskopie konnte an der unteren Mg_xNi/Pd-Grenzfläche kein MgO, aber eine Erhöhung des Ni-Signals nachgewiesen werden. Das Schichtsystem zeigt das an Standardschichten gefundene Umwandlungsverhalten.

tung von Palladium auf Glas und der bei den Umwandlungen auftretenden Spannungen war allerdings nach etwa 4 Zyklen eine Delamination der Schicht zu beobachten.

Ein Tiefenprofil mit Augerelektronenspektroskopie zeigte nur eine geringfügige Oxidation der Mg_xNi-Schicht an der unteren Palladium-Grenzfläche, aber eine Anreicherung der Mg_2Ni-Phase. Dies deutet darauf hin, dass die Pd-Schicht eine annähernd geschlossene Schicht auf Glas gebildet hat. Die Anreicherung der Mg_2Ni-Phase wird wiederum auf unterschiedliche Haftkoeffizienten und Wachstumsbedingungen zu Beginn des Aufdampfvorgangs der Mg_6Ni-Schicht zurückgeführt. Aufgrund der geringen Oxidation der Mg-Schicht ist bei diesem Versuch eher die Anreicherung der Mg_2Ni-Phase oder strukturelle Merkmale wie eine unterschiedliche Porosität oder Korngröße für die beschleunigte Keimbildung an der unteren Pd/Mg_6Ni-Grenzfläche verantwortlich. Allerdings wurde ein ähnlicher Versuch mit einer Mg_9Ni-Schicht durchgeführt, bei der eine Umwandlung an beiden Mg_9Ni/Pd-Grenzflächen zu beobachten war. Bei dieser Schicht wurde an der Grenzfläche neben einer Akkumulation der Mg_2Ni-Phase auch eine Oxidation von Mg gefunden.

In Abbildung 5.64 sind die Reflexions- und Transmissionsverläufe einer $Mg_{6,2}Ni$-Schicht auf einem zuvor aufgebrachten Schichtsystem bestehend aus einer 10 nm dicken Mg-Schicht und einer 7 nm dicken Ni-Schicht bei der ersten und bei der zweiten Hydrierung (p_{H_2} = 2000 Pa) dargestellt. Die Mg-Schicht wurde unterhalb der Ni-Schicht aufgebracht, um Wasser und OH-Verbindungen auf der Glasoberfläche zu binden. Im linken Bild ist die Reaktion mit Wasserstoff der frisch hergestellten Schicht gezeigt. Aus dem Verlauf der beiden Reflexionen von der Substrat- und der Schichtseite ist zu erkennen, dass an der Substratgrenzfläche zwar eine schnelle Reaktion stattfindet. Allerdings findet auch eine Umwandlung in der Nähe der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche statt. Aufgrund der geringen Wasserstoffbeweglichkeit in den Hydridphasen führt dies zu der vergleichsweise langsamen Umwandlungsreaktion. Ob die Keimbildung an der Pd/Mg_xNi-Grenzfäche direkt an dieser Grenzfläche stattfindet oder im Volumen nahe der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche ist zunächst nicht unterscheidbar. Aufgrund des sehr geringen Minimums der Reflexion ist es jedoch wahrscheinlicher, dass die Keimbildung im Volumen nahe der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche stattfindet.

Auf der rechten Seite in Abbildung 5.64 sind die Reflexions- und Transmissionsverläufe bei der zweiten Hydrierung dargestellt. Bei dieser Reaktion zeigen sich Interferenzen in der Reflexion von der Substratseite, so dass von einem nahezu lagenförmigem Wachstum von der Substratgrenzfläche ausgegangen werden kann. Allerdings zeigt sich auch bei diesem Versuch eine langsame Verringerung der Reflexion von der Schichtseite, die ebenfalls auf eine Umwand-

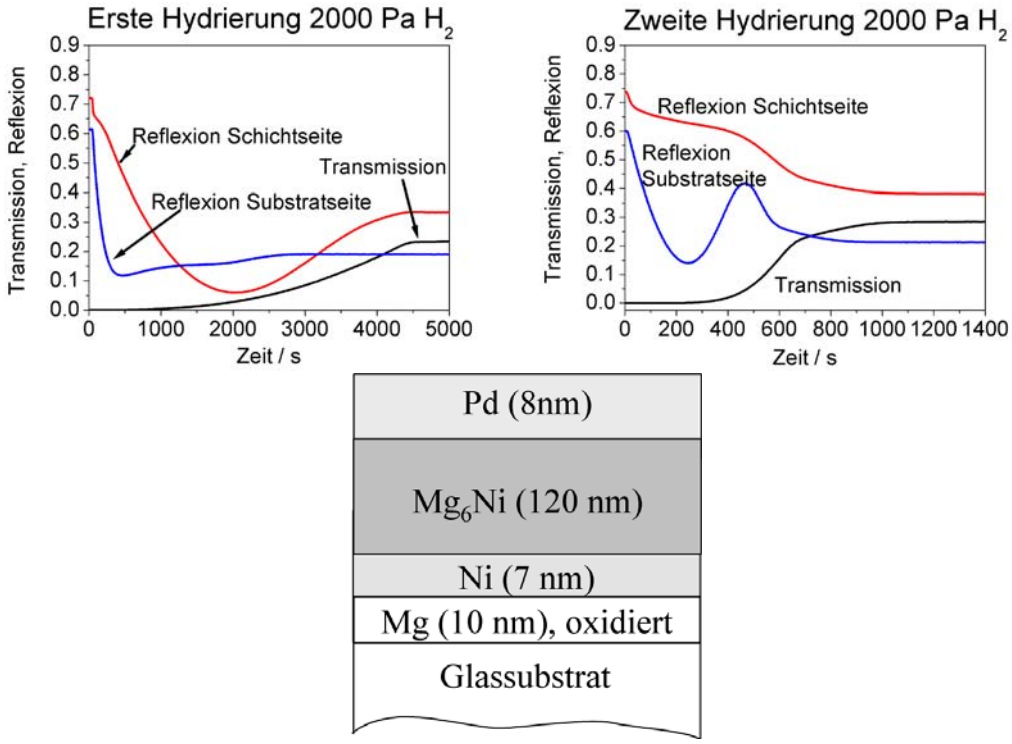


Abbildung 5.64: Reflexions- und Transmissionsverlauf einer 120 nm dicken $Mg_{6,2}Ni$-Schicht, bei der zuvor eine Doppelschicht aus Mg (10 nm) und Ni (7 nm) auf ein Glassubstrat aufgedampft wurde. **Links:** Nach Herstellung bei $p_{H_2} = 2000$ Pa. **Rechts:** Zweite Hydrierung bei $p_{H_2} = 2000$ Pa. Nach der Herstellung zeigt die Schicht neben einer schnellen Keimbildung am Substrat auch eine Keimbildung im oberflächennahen Volumen der Schicht. Beim zweiten Zyklus ist entweder die Keimbildung im oberflächennahen Volumen langsamer oder die Keimbildung an der $Mg_{6,2}Ni$/Ni-Grenzfläche beschleunigt, so dass es zu einer geringeren Keimbildung im oberflächennahen Volumen kommt.

lung in der Nähe der Palladium-Grenzfläche hindeutet. Dies ist auch an der Transmission zu erkennen, die nach etwa 600 Sekunden nur noch sehr langsam ansteigt. Beim zweiten Zyklus ist die Keimbildung an der Substratgrenzfläche oder in der Nähe der Substratgrenzfläche wahrscheinlich stärker begünstigt als beim ersten Zyklus, so dass sich im oberflächennahen Volumen der Schicht eine geringere Übersättigung in der metallischen α-Phase ausbildet. Daraus resultiert eine geringere Keimdichte im oberflächennahen Volumen der Schicht und damit eine langsamere Umwandlung in diesem Bereich.

Im Tiefenprofil mittels Auger-Elektronenspektroskopie wurde weder eine signifikante Oxidation an der $Mg_{5,7}Ni$/Ni-Grenzfläche gefunden noch eine Anreicherung der Mg_2Ni-Phase. Es wird vermutet, dass wegen des Fehlens solcher Defekte die Keimbildung an der Substratgrenzfläche weniger stark begünstigt ist. Aus diesem Grund können sich im Volumen in der Nähe der Palladium-Grenzfläche Hydridkeime bilden. Da aber auch bei diesen Schichten die Keimbildung in der Nähe der $Mg_{5,7}Ni$/Ni-Grenzfläche beschleunigt ist, wird vermutet, dass es neben den zuvor identifizierten Mechanismen wie heterogene Keimbildung an MgO-Partikeln oder eine Anreicherung einer Phase wie Mg_2Ni weitere Defekte an der Substratgrenzfläche gibt. Solche Defekte können zum Beispiel Unterschiede in der Porosität oder Korngröße sein [Wes2006]. Eine höhere Porosität und eine kleinere Korngröße in der Nähe der Substratgrenzfläche verglichen mit dem „Volumen“ der Schicht führt zu einer schnelleren Keimbildung in der Nähe der Substratgrenzfläche. Dies wird im nächsten Abschnitt näher erläutert. Von aufgedampften dünnen Schichten ist ebenfalls bekannt, dass sich Spannungen in den Schichten nach der Herstellung in den ersten 20 nm über dem Substrat am stärksten verändern [Ohr1992].

Fazit: Die diskutierten Versuche zur Variation der Substratgrenzfläche zeigen die Schwierigkeit auf, die beschleunigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche gezielt zu unterdrücken und damit auf eine Ursache zu reduzieren. In den meisten Fällen zeigt sich an der Grenzfläche der Zusatzschichten zur Mg_xNi-Schicht neben einer Oxidation von Mg auch ein höherer Anteil der Phase Mg_2Ni. Bei einer zuvor aufgebrachten Ni-Schicht wurde dagegen keine Oxidation von Mg und kein höherer Anteil der Phase Mg_2Ni beobachtet. Bei der Hydrierung dieser Schicht bei einem Wasserstoffdruck von 2000 Pa wurde neben einer Keimbildung an der Substratgrenzfläche ebenso eine Keimbildung im oberflächennahen Bereich gefunden. Somit ist die Hydrid-Keimbildung am Substrat zwar auch ohne MgO oder erhöhten Anteil an Mg_2Ni begünstigt, die zusätzlich auftretende Keimbildung im oberflächennahen Volumen deutet aber darauf hin, dass die Begünstigung der Keimbildung an der Substratgrenzfläche schwächer ausgeprägt ist. Als Ursache hierfür sind Eigenschaften der Schichtstruktur wahrscheinlich.

5.7 Einfluss der Schichtstruktur

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass Defekte wie MgO oder eine erhöhte Konzentration der Phase Mg_2Ni an der Substratgrenzfläche zu einer beschleunigten Keimbildung führen. Dagegen wurde bei der Variation der Substratgrenzfläche schon vermutet, dass strukturelle Effekte wie eine unterschiedliche Porosität oder unterschiedliche Korngrößen zwischen dem „Volumen“ der Schicht und dem grenzflächennahen Bereich an der Substratgrenzfläche zu einer weiteren Begünstigung der Hydridkeimbildung an der Substratgrenzfläche führen, wie es von Westerwaal et al. [Wes2006] für Mg_2Ni-Schichten diskutiert wurde. Da bei den Umwandlungen Volumenveränderungen von 32% stattfinden, kann eine porösere Struktur zu niedrigeren Spannungen bei der Keimbildung bzw. der Umwandlung führen und somit die Keimbildung begünstigen. Unterschiedliche Korngrößen führen wahrscheinlich zu einer höheren Anzahl an heterogenen Keimbildungszentren in der Nähe der Substratgrenzfläche. Da die Keimbildung der Phase Mg_2NiH_4 nicht durch MgO beeinflusst werden kann sind die Ursachen, die sich aus der Schichtstruktur ableiten, für Ni-reiche Schichten vermutlich die einzigen Gründe für eine Begünstigung der Hydridkeimbildung in der Nähe der Substratgrenzfläche. Da das Modell von Westerwaal et al. [Wes2006] auf dem Schichtwachstum dünner Schichten beruht, sollten solche strukturellen Effekte in allen Mg_xNi-Schichten vorhanden sein, wobei diese alleine nicht erklären können, warum für Mg-reichere Mg_xNi-Schichten ($x>4$) die Hydrid-Keimbildung im Volumen vollständig unterdrückt und an der Substratgrenzfläche konzentriert ist.

Bei den dünnen Mg_xNi-Schichten auf einem starren Substrat äußern sich die Volumenveränderungen bei der Umwandlung in einer Veränderung der Schichtdicke. Dafür sind plastische Verformungen der Schicht notwendig. Aus diesem Grund sollte sich nach wenigen Hydrier-/Dehydrierzyklen die Schichtstruktur verändern. In diesem Abschnitt soll aus Veränderungen des Umwandlungsverhaltens bei der Reaktion mit Wasserstoff nach wenigen Hydrier-/Dehydrierzyklen ein Einfluss der Schichtstruktur, wie er auch schon bei der Variation der Substratgrenzfläche vermutet wurde, diskutiert werden.

In Abbildung 5.65 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer $Mg_{2,2}Ni$-Schicht dargestellt. Wie in Abschnitt 3 über die Schichtherstellung diskutiert wurde, zeigt die Schicht nach der Herstellung eine kolumnare Struktur mit einem von der Tiefe abhängenden Säulendurchmesser von 70 bis 100 nm (Abbildung 5.65 linke Seite). Nach 5 Hydrier-/Dehydrierzyklen (Abbildung 5.65 rechte Seite) ist die kolumnare Struktur nicht mehr zu erkennen und die Schicht weist eine körnige Struktur mit kleineren Korndurchmessern von etwa 40 nm auf. Die Schichtstruktur verändert sich, wie zu erwarten war. Es ist anzunehmen, dass auch die

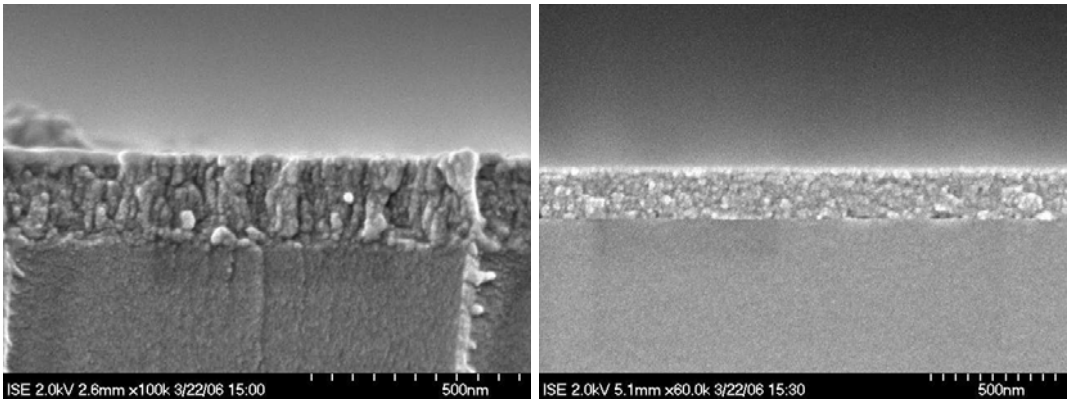


Abbildung 5.65: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer $Mg_{2,2}Ni$-Schicht nach der Herstellung (links) und nach 5 Hydrier- bzw. Dehydrierzyklen (rechts). Vor dem Zykeln ist eine kolumnare Struktur der Schicht zu erkennen. Nach dem Zykeln weist diese Schicht eine körnigere Struktur mit Korndurchmessern von etwa 40 nm.

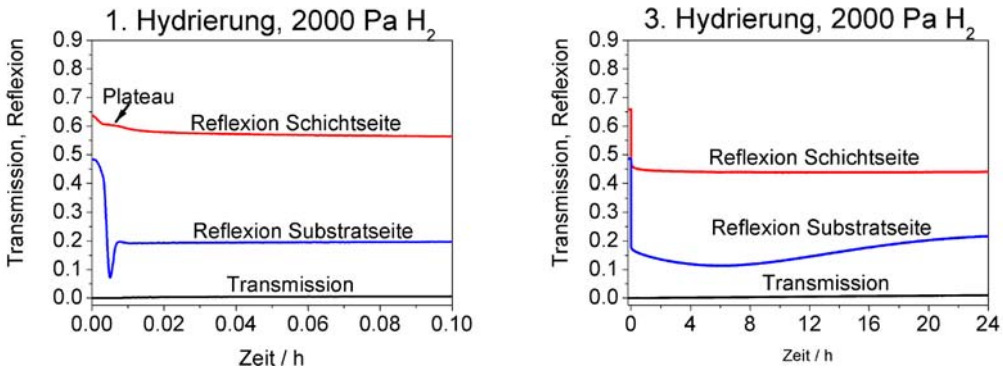


Abbildung 5.66: Reflexions- und Transmissionsverläufe einer 140 nm dicken $Mg_{2,3}Ni$-Schicht bei der Reaktion mit Wasserstoff (2000 Pa). **Links:** Nach Herstellung. **Rechts:** Nach zwei Zyklen. Nach dem Zykeln mit Wasserstoff und Sauerstoff findet man bei Mg-reichen Schichten, dass Hydridkeimbildung auch im Volumen stattfinden kann. Die Reaktion ist dadurch insgesamt etwas langsamer.

Porosität im Volumen größer ist als nach der Herstellung, so dass der Unterschied in der Porosität zwischen Schichtvolumen und Substratgrenzfläche geringer ist.

Bei ähnlichen Mg_2Ni-Schichten zeigte sich nach dem Zykeln eine Veränderung des Umwandlungsverhaltens bei der Reaktion mit Wasserstoff. In Abbildung 5.66 sind die Reflexions- und Transmissionsverläufe einer 140 nm dicken $Mg_{2,3}Ni$-Schicht bei Reaktion mit Wasserstoff nach der Herstellung und nach 2 Hydrier/Dehydrierzyklen bei einem Wasserstoffdruck von 2000 Pa gezeigt. Es zeigt sich, dass die Hydrid-Keimbildung im oberflächennahen Volumen der Schicht schon nach wenigen Zyklen stärker auftritt als bei der ersten Hydrierung. Während sich bei der ersten Hydrierung in der Reflexion von der Schichtseite nach einem ersten schnellen Abfall ein kurzes Plateau zeigt, fällt die Reflexion von der Schichtseite bei der dritten Hydrierung sehr schnell ohne ein Plateau ab. Gleichzeitig findet man bei der Reflexion von der Substratseite bei der ersten Hydrierung nach kurzer Zeit ein Minimum, während bei der dritten Hydrierung das Minimum erst nach sehr langer Zeit auftritt.

Dies deutet darauf hin, dass gegenüber der Reaktion nach der Herstellung die Unterschiede in der Hydidkeimbildung und -umwandlung zwischen dem Volumen der Schicht und dem Bereich in der Nähe der Substratgrenzfläche geringer sind. Dadurch ist die Keimbildung im oberflächennahen Volumen der Schicht gegenüber der Reaktion nach der Herstellung beschleunigt und es kommt früher zur Ausbildung einer blockierenden Schicht an der

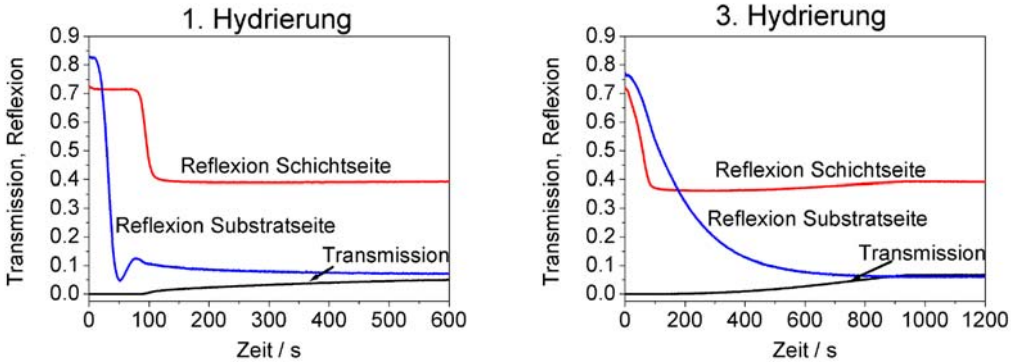


Abbildung 5.67: Reflexions- und Transmissionsverläufe einer 180 nm dicken $Mg_{16}Ni$-Schicht bei der Reaktion mit Wasserstoff (2000 Pa). **Links:** nach Herstellung. **Rechts:** nach zwei Hydrier-/Dehydrierzyklen. Nach dem Zykeln mit Wasserstoff und Sauerstoff findet man bei Mg-reichen Schichten, dass Hydridkeimbildung auch im Volumen stattfindet. Die Reaktion ist dadurch insgesamt etwas langsamer.

$Mg_{2,3}Ni$/Pd-Grenzfläche. Bei geringeren Wasserstoffdrücken von 200 Pa findet man nach dem Zykeln eine weniger stark ausgeprägte Keimbildung im oberflächennahen Volumen. Die Abhängigkeit des Umwandlungsverhaltens vom Wasserstoffpartialdruck deutet darauf hin, dass auch nach wenigen Zyklen die Keimbildung an der Substratgrenzfläche gegenüber dem Volumen der Schicht begünstigt ist. Der Unterschied in den Keimbildungsraten im oberflächennahen Bereich und in der Nähe zur Substratgrenzfläche ist nach dem Zykeln jedoch geringer.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Reaktion mit Wasserstoff wurde bei Mg-reichen Schichten gefunden. In Abbildung 5.67 sind wiederum die Reflexions- und Transmissionsverläufe bei der Reaktion mit Wasserstoff nach der Herstellung der Schichten und nach 2 Hydrier-/Dehydrierzyklen dargestellt. Nach der Herstellung zeigt die Schicht das in Abschnitt 5.2 diskutierte Verhalten Mg-reicher Schichten. Nach Zykeln der Schichten findet man wie bei der soeben diskutierten Ni-reichen Schicht, dass die Reflexion von der Schichtseite gegenüber der ersten Hydrierung kein Plateau zeigt und sehr schnell abfällt. Dies deutet wiederum auf eine Keimbildung im oberflächennahen Volumen der Schicht hin. Die Umwandlung im Schichtvolumen führt insgesamt zu einer langsameren Reaktionsrate. Die Reflexion von der Schichtseite zeigt bei dieser Reaktion kein Minimum mehr. Die Transmission der Schicht wird trotz der Keimbildung im oberflächennahen Volumen sogar leicht höher als bei der ersten Hydrierung. Die dennoch geringe Transmission von etwa 7 % weist auf einen Restmetallgehalt der Schicht nach der Hydrierung hin. Ähnlich wie bei der Ni-reichen Schicht findet man auch bei dieser Schicht, dass die Keimbildung im oberflächennahen Volumen nach dem Zykeln bei niedrigeren Wasserstoffdrücken geringer ist.

Das mit Ni-reichen Schichten vergleichbare Verhalten der Mg-reichen Schicht deutet darauf hin, dass auch bei dieser Schicht strukturelle Eigenschaften zu dem beobachteten Schaltverhalten beitragen. Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein, dass die Reaktion (Abschnitt 5.5) nach 2 Hydrier-/Dehydrierzyklen bei kleineren Wasserstoffdrücken einsetzt als bei der ersten Hydrierung. Dies wurde mit durch das Zykeln verursachten strukturellen Veränderungen in Verbindung gebracht, die zu einem unterschiedlichen Hystereseverhalten bei der Wasserstoffabsorption führen. Allerdings ist zu beachten, dass durch Zykeln Defekte in den Schichten erzeugt werden können, die als Fallen für Wasserstoff fungieren und somit auch die Wasserstoffdiffusion in der Schicht beeinflussen können. Eine geringere Wasserstoffdiffusionsrate kann zu einer höheren Übersättigung der metallischen Schicht in der Nähe der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche und ebenfalls zu einer Umwandlung im oberflächennahen Volumen

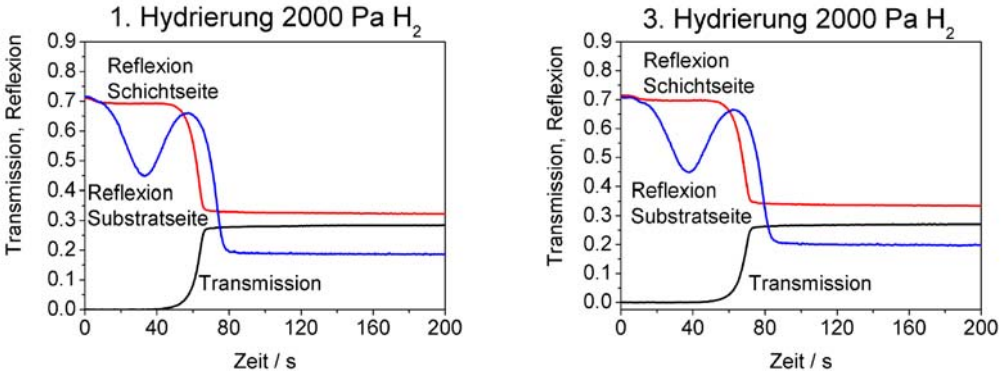


Abbildung 5.68: Reflexions- und Transmissionsverläufe einer 120 nm dicken $Mg_{6,3}Ni$-Schicht bei Reaktion mit Wasserstoff (2000 Pa). **Links:** nach Herstellung. **Rechts:** nach zwei Zyklen. Bei dieser Schicht ist der Umwandlungsprozess reversibel. Beim dritten Zyklus ist die Reaktionsrate allerdings etwas niedriger, was durch eine Vergiftung der katalytischen Pd-Oberfläche hervorgerufen wird.

führen.

Im Gegensatz zu den Mg-reichen bzw. Ni-reichen Schichten zeigen die röntgenamorphen $Mg_{4-8}Ni$-Schichten eine bessere Reversibilität des Umwandlungsverhaltens bei der Reaktion mit Wasserstoff. Dies ist in Abbildung 5.68 anhand einer Mg_5Ni-Schicht gezeigt. In der Abbildung sind wiederum die Reflexions- und Transmissionsverläufe bei der Reaktion mit Wasserstoff nach der Herstellung und nach 2 Hydrier/Dehydrierzyklen dargestellt. Das Umwandlungsverhalten ist in beiden Fällen gleich und kann mit einer Keimbildung an der Substratgrenzfläche mit anschließendem lagenförmigen Wachstum beschrieben werden. Auch nach Zykeln findet keine Keimbildung im oberflächennahen Volumen der Mg_xNi-Schicht statt.

Die bessere Reversibilität des Hydriermechanismus von Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni gegenüber Ni-reichen und Mg-reichen Schichten könnte darauf hindeuten, dass die strukturellen Veränderungen beim Zykeln geringer sind, was durch die röntgenamorphe Struktur hervorgerufen werden könnte. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass andere Ursachen wie die heterogene Keimbildung an MgO-Clustern oder ein erhöhter Anteil an Mg_2Ni für die beschleunigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche eine größere Rolle spielen. Der Unterschied zu Mg-reichen Schichten könnte überdies durch eine höhere Wasserstoffdiffusion durch die metallische Mg_xNi-Schicht hervorgerufen werden, die sich aus der höheren Wasserstofflöslichkeit der Phase Mg_2Ni und einer möglicherweise höheren Diffusionskonstante in den röntgenamorphen Schichten ergibt.

Fazit: Ni-reiche und Mg-reiche Schichten zeigen nach wenigen Hydrier-/Dehydrierzyklen Veränderungen des Umwandlungsverhaltens bei der Reaktion mit Wasserstoff. Dies deutet einen Einfluss der Schichtstruktur auf die beschleunigte Hydridkeimbildung an der Substratgrenzfläche an, da sich die Schichtstruktur beim Zykeln verändert. Die Schichten zeigen bei hohen Wasserstoffdrücken nach wenigen Zyklen verstärkt eine Hydridkeimbildung im Volumen der Schicht, was bedeutet, dass die Keimbildung an der Substratgrenzfläche weniger begünstigt ist. Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni dagegen zeigen eine bessere Reversibilität. Dies deutet darauf hin, dass gegenüber Ni-reichen Schichten andere Ursachen wie die heterogene Keimbildung von MgH_2 an MgO oder insbesondere der erhöhte Anteil an Mg_2Ni einen zusätzlichen und vermutlich größeren Einfluss auf die Hydridkeimbildung ausüben. Der Unterschied zu Mg-reichen Schichten kann aufgrund des hohen Anteils an Mg zusätzlich mit einer niedrigeren Wasserstoffdiffusionsrate in der metallischen Phase erklärt werden.

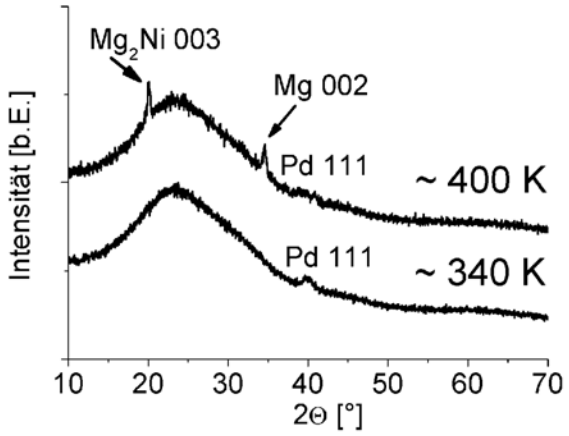


Abbildung 5.69: Röntgendiffraktogramme einer 120 nm dicken $Mg_{5,5}Ni$-Schicht (8 nm Pd) nach Heizen bei verschiedenen Temperaturen.

5.8 Hydrierungsreaktion nach Heizen von Schichten mit Zusammensetzungen zwischen Mg_4Ni und Mg_8Ni.

Im Gegensatz zu reinen Mg-Schichten wurde bei allen Mg_xNi-Schichten eine beschleunigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche gefunden. Vor allem bei Mg-reicheren Schichten beträgt jedoch der Mg-Gehalt mindestens 50 Vol%. Dies kann eventuell auf unterschiedliche Wasserstofflöslichkeiten und -diffusionskonstanten in Mg_xNi-Schichten hinweisen. Im Gegensatz zur Phase Mg_2Ni ist die Wasserstofflöslichkeit in Mg gering (siehe Abschnitt 2.1.4), so dass die metallische Phase in Mg vermutlich sehr schnell an Wasserstoff übersättigt. Dies führt zu einer schnellen Keimbildung im oberflächennahen Volumen der Schicht. Insbesondere für die röntgenamorphen Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni kann aus der NMR-Untersuchung jedoch geschlossen werden, dass auch die Struktur der Schichten mit einer starken Durchmischung der beiden Phasen Mg_2Ni und Mg zu diesem unterschiedlichen Verhalten führt. In diesem Abschnitt sollen Versuche vorgestellt werden, bei denen röntgenamorphe Mg_xNi-Schichten durch nachträgliches Heizen kristallisiert wurden. Die Schichten wurden dabei Temperaturen von bis zu 130 °C ausgesetzt. Dazu wurden die Schichten in einer Vakuumkammer bei einem Druck von 10^{-2} mbar innerhalb von 10 Minuten auf die gewünschte Temperatur geheizt. Diese Temperatur wurde 1 Stunde lang konstant gehalten. Danach wurde die Heizung ausgeschaltet, so dass die Schichten innerhalb eines halben Tages langsam abkühlten. Der Versuch dient auch dazu, die Temperaturstabilität schaltbarer Spiegel, insbesondere der Umwandlungsprozesse, zu untersuchen.

Richardson et al. [Ric2003] führten einen ähnlichen Versuch an 1 μm dicken Mg_4Ni-Schichten durch. Diese Schichten, die durch ein Sputterverfahren hergestellt wurden, sind nach der Herstellung in der Regel röntgenamorph. Die Schicht wurde von Richardson et al. [Ric2003] vor Abscheiden der katalytischen Pd-Schicht 1 Stunde lang bei etwa 125 °C im Vakuum geheizt. Danach fanden die Autoren in der Röntgenbeugung Reflexe, die von Mg_2Ni stammen, aber keine Reflexe, die Mg zugeordnet werden können.

In Abbildung 5.69 sind Diffraktogramme einer in der vorliegenden Arbeit hergestellten 120 nm dicken $Mg_{5,5}Ni$-Schicht dargestellt. Wie in Abschnitt 3 beschrieben wurde, sind die Schichten mit einer solchen Zusammensetzung nach der Herstellung röntgenamorph. Erst bei Temperaturen von etwa 130 °C konnten schwache Reflexe im Röntgendiffraktogramm gefunden werden. Im Gegensatz zu der Arbeit von Richardson et al. [Ric2003] konnten allerdings

sowohl von Mg als auch von Mg_2Ni Refexe gefunden werden. Nach Heizen bei moderaten Temperaturen von etwa 70°C wurden keine Reflexe von Mg und Mg_2Ni gefunden. Verglichen mit den nanokristallinen Mg- und Ni-reichen Schichten (siehe Abschnitt 3) sind die Reflexe der bei 130 °C geheizten Schicht nur sehr schwach ausgeprägt. Gleichzeitig ist in Abbdildung 5.69 zu erkennen, dass der Pd 111 Reflex schwächer wird, was vermutlich auf eine Legierungsbildung bzw. Verbindungsbildung zwischen Mg und Pd zurückzuführen ist. Allerdings werden keine Reflexe einer Mg_xPd-Verbindung beobachtet, wie sie von Johansson et al. [Joh2004] anhand von Reflexen der Phase Mg_6Pd nach Heizen von Pd-bedeckten Mg-Ni-Vielschichtsystemen gefunden wurden. Die Temperaturen, bis zu denen Johansson et al. [Joh2004] ihre Pd bedeckten Mg-Ni-Vielschichtsysteme heizten, waren mit 623 K allerdings höher als in der vorliegenden Untersuchung.

In einem Tiefenprofil einer bei 130 °C geheizten Mg_8Ni-Schicht findet man mittels Augerelektronenspektroskopie (Abbildung 5.70), dass Pd in die Schicht diffundiert. In Abbildung 5.70 sind neben dem gesamten Profil auch die linearen Anpassungen von Palladium und Magnesium mit jeweils zwei Komponenten dargestellt. Neben der Diffusion des Pd in die Schicht, findet man auch, dass Magnesium an die Oberfläche diffundiert und teilweise oxidiert. Das Mg-Profil kann, wie bereits mehrfach angewendet, mit zwei Komponenten, einer oxidischen und einer metallischen Komponente, angepasst werden. Das Profil von Palladium konnte ebenfalls wiederum mit zwei Komponenten angepasst werden. Obwohl Magnesium an die Oberfläche diffundiert, stimmt das Spektrum der Pd-Komponente an der Oberfläche gut mit dem Spektrum einer „reinen“ Pd-Schicht überein, was vermutlich durch die Oxidation von Mg hervorgerufen wird. Innerhalb der Mg_xNi-Schicht stimmt das Pd-Spektrum mit dem Spektrum einer Mg_xPd-Verbindung überein.

Das Umwandlungsverhalten geheizter Schichten bei der Reaktion mit Wasserstoff zeigt bei Heiztemperaturen bis 70 °C keine Veränderung. Dagegen verändert sich das Umwandlungsverhalten nach Heizen der Schichten bei einer Temperatur von 130 °C signifikant. Um Einflüsse einer Vergiftung (siehe Abschnitt 5.10) der Pd-Oberfläche nach dem Heizen auszuschließen, wurde vor der Messung zusätzlich eine etwa 3-5 nm dicke „frische“ Pd-Schicht auf das geheizte Schichtsystem aufgebracht.

In Abbildung 5.71 sind die Reflexions- und Transmissionsverläufe einer bei 130 °C geheizten $Mg_{5,6}Ni$-Schicht während der Reaktion mit Wasserstoff ($p_{H_2} = 2000$ Pa) dargestellt. Die Zeitskala ist in Minuten angegeben. Die Reaktionsrate ist gegenüber Schichten nach der Herstellung sehr langsam. Dies ist zum einen auf die Oxidation des Magnesiums an der Pd-Oberfläche zurückzuführen. Diese Oxidschicht verlangsamt wahrscheinlich den Wasserstofftransport von der nach dem Heizen aufgebrachten Pd-Schicht zum geheizten Schichtsystem. Beide Reflexionen zeigen einen Verlauf, der durch eine homogene Umwandlung im gesamten Volumen der Schicht beschrieben werden kann. Dies ist vergleichbar mit der Reaktion einer reinen Magnesiumschicht bei kleinen Wasserstoffdrücken von 2 Pa.

Die Schicht bleibt auch nach längeren Zeiten weniger transparent als Schichten direkt nach der Herstellung. Dies ist nur zum Teil auf die im Vergleich zu den Standardschichtsystemen dickere Pd-Schicht mit einer Dicke von etwa 15 nm zurückzuführen. Ein weiterer Grund für die geringe Transmission der Schicht stellt die Diffusion des Pd in die Schicht dar, da Palladium keine transparenten Hydride bildet. Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, führt auch der veränderte Reaktionsmechanismus zu einer geringeren Transmission.

Versuche mittels NMR-Spektroskopie an geheizten Schichten zeigten ebenfalls eine Veränderung in den Spektren. So findet man die Signale in den ^{1}H-Spektren eher bei den chemischen Verschiebungen, die an hydrierten nanokristallinen Mg- und Mg_2Ni-Schichten gefunden wurden. In Abbildung 5.72 ist ein Doppel-Quanten-Spektrum einer ebenfalls bei 130 °C geheizten Mg_5Ni-Schicht dargestellt. Bei der Herstellung der Probe kam es zu Problemen, die

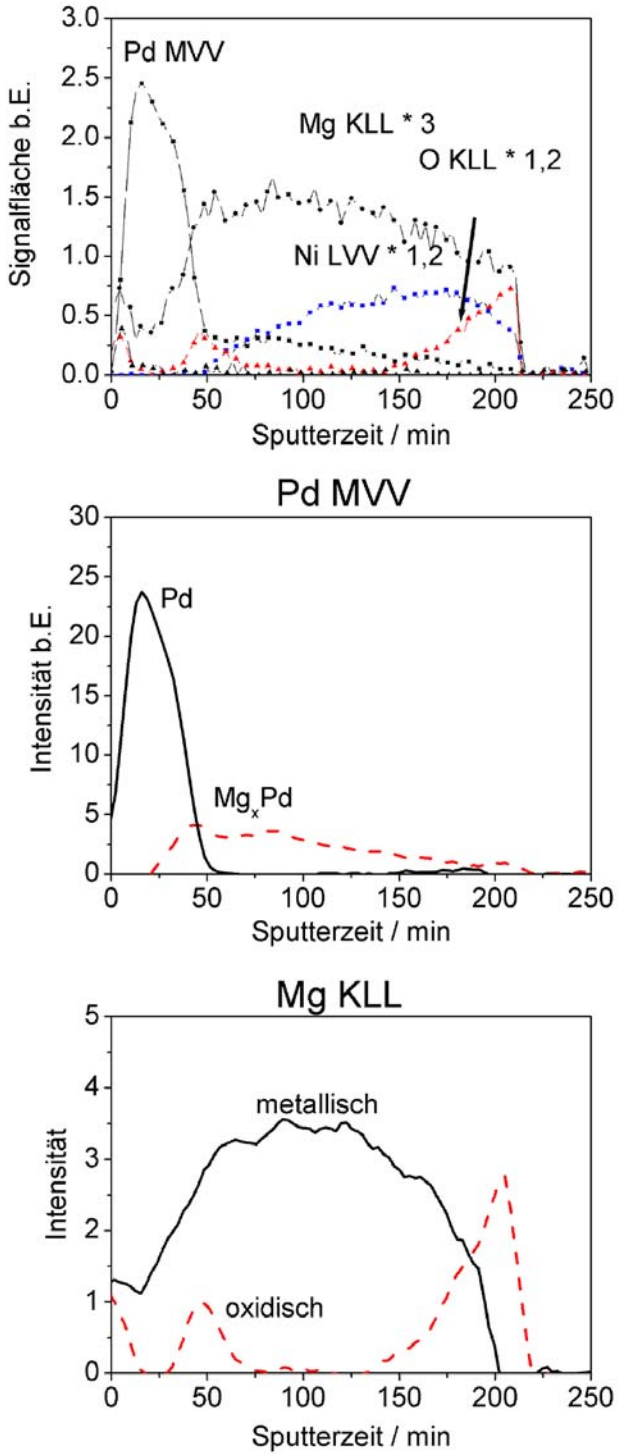


Abbildung 5.70: Tiefenprofil einer 120 nm dicken bei 130 °C geheizten Mg_8Ni-Schicht, mit einer 8 nm dicken Palladium-Deckschicht. **Oben:** Gesamtes Tiefenprofil. **Mitte:** Linearer Fit zweier Palladium-Komponenten. **Unten:** Linearer Fit einer metallischen und oxidischen Mg-Komponente. Mg und Palladium diffundieren jeweils zur Oberfläche bzw. in die Schicht und reagieren miteinander. An der Palladium-Grenzfläche und an der Oberfläche ist Magnesium oxidiert.

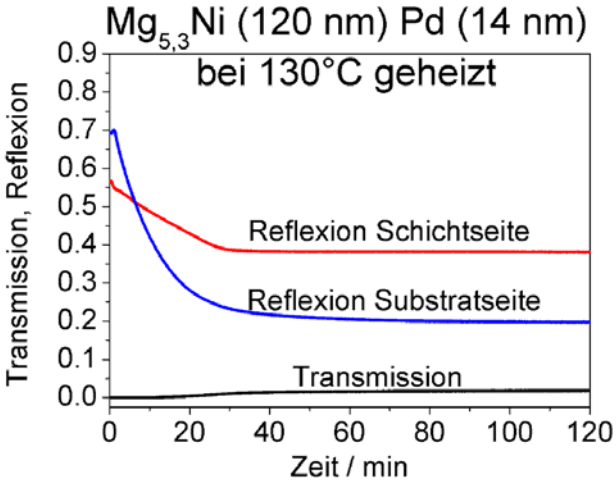


Abbildung 5.71: Transmissions- und Reflexionsverläufe einer Probe, die bei etwa 130 °C 1 h lang geheizt wurde.

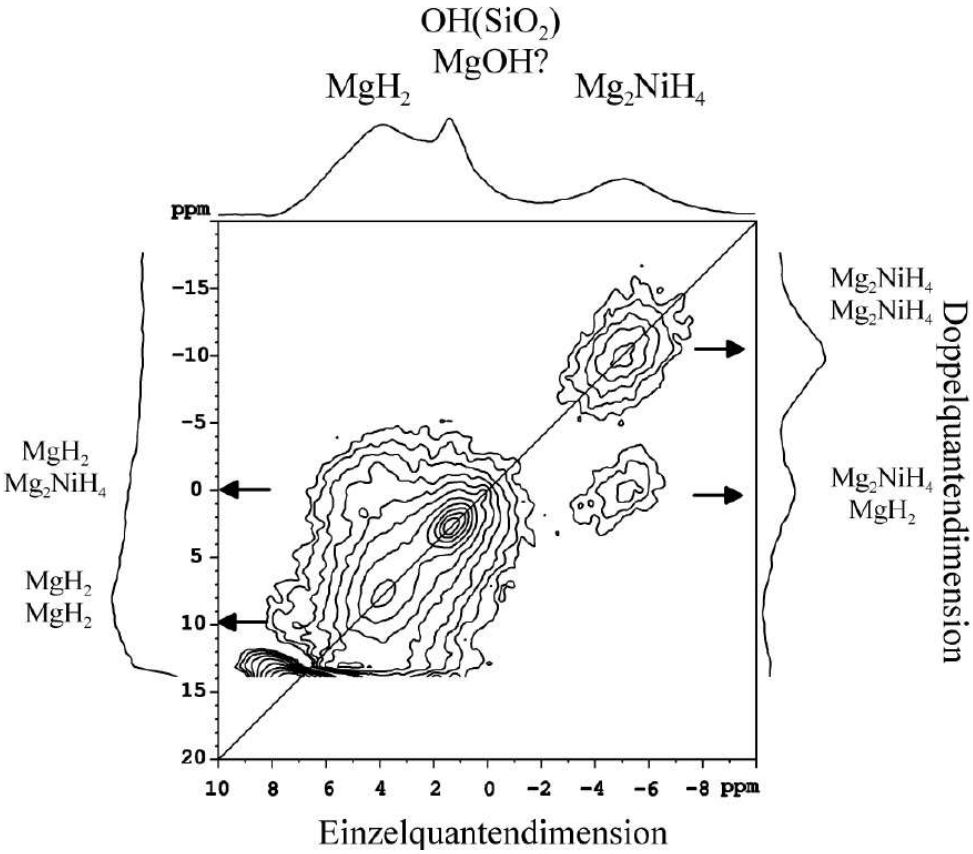


Abbildung 5.72: Rotorsynchronisiertes Doppel-Quanten-Spektrum einer Mg_5Ni-Schicht, die 1 Stunde bei 130°C geheizt wurde. Gemessen unter MAS-Bedingungen bei einer Rotationsfrequenz von 32,5 kHz, Anregungszeit 2 Rotorperioden ($\tau_{exc} \approx 61\mu s$), Larmorfrequenz=500,197 MHz.

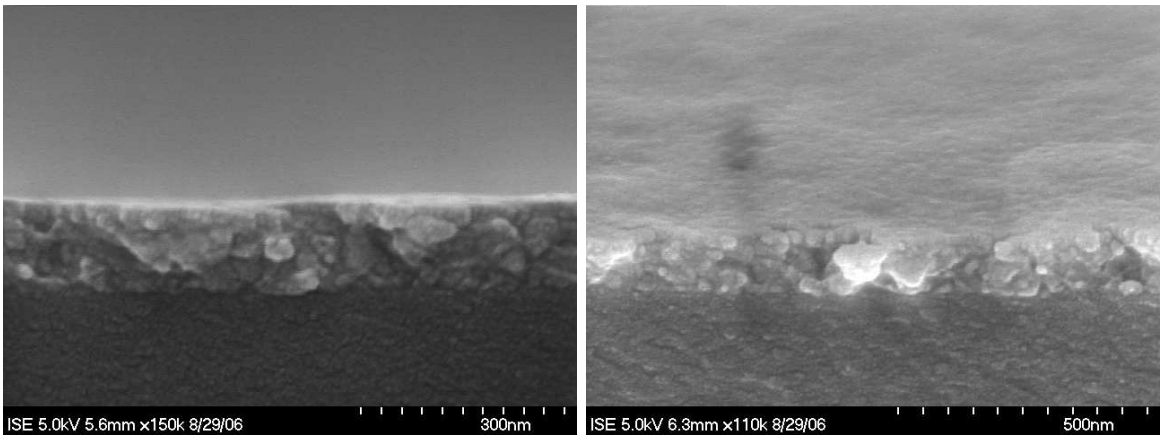


Abbildung 5.73: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer 120 nm dicken Mg_6Ni-Schicht nach Heizen bei 130°C. **Links:** Bruchkante. **Rechts:** Bruchkante und Oberfläche des Schichtsystems. Gegenüber Schichten nach der Herstellung (siehe Abbildung 3.3), zeigen die Schichten an der Bruchkante eine geringfügig gröbere Struktur, während die Oberfläche glatt zu sein scheint.

Schicht vom Glas abzulösen, da die SiO_2-Partikel nach dem Heizen verstärkt auf dem Glassubstrat haften. Deswegen konnte im Vergleich zu anderen Proben nur wenig beschichtetes SiO_2-Pulver in den Rotor für die NMR-Messung eingebracht werden. In der Einzel-Quanten-Dimension findet man die Signale von MgH_2 und Mg_2NiH_4 bei etwa 3,6 bis 3,9 ppm bzw. -5,1 ppm. Ähnliche Werte wurden, wie erwähnt, für nanokristalline Mg- und $Mg_{\sim 2}Ni$-Schichten gefunden.

Aus der Projektion des Doppel-Quanten-Signals der Mg_2NiH_4-Phase ergibt sich außerdem ein geringeres Verhältnis aus Kreuz-/Diagonalpeak gegenüber den Schichten direkt nach der Herstellung. Dies deutet auf eine Entmischung bzw. Vergröberung der beiden Phasen hin und ist in guter Übereinstimmung zu den Messungen mittels Röntgenbeugung. Das Kreuz/Diagonalpeak-Verhältnis der Phase Mg_2NiH_4 beträgt in etwa 1/2. Bei den gleichen Annahmen wie in Abschnitt 5.4.2 ergibt sich daraus eine gemittelte Clustergröße der Phase Mg_2NiH_4 von etwa 3 nm, welche doppelt so groß ist wie vor der Heizprozedur. Geht man davon aus, dass die Veränderungen der chemischen Verschiebungen auf Veränderungen in den thermodynamischen Eigenschaften hinweisen, so besitzen die Schichten nach dem Heizen wahrscheinlich eher die thermodynamischen Eigenschaften für die Reaktion mit Wasserstoff der nanokristallinen Schichten. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, warum sich die Schichten nach dem Heizen bei der Reaktion mit Wasserstoff eher wie „reine“ Magnesiumschichten verhalten. Der im Vergleich zum erwarteten Wert etwas höhere Anteil an Signalen der Phase MgH_2 deutet darauf hin, dass sich in den Schichten zuerst MgH_2 bildet, wie es aus den thermodynamischen Eigenschaften der beiden Metall/Hydrid-Systeme Mg/MgH_2 und Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 aus der Literatur erwartet wird. Damit ist die Beeinflussung der Hydrid-Keimbildung durch einen erhöhten Anteil an Mg_2Ni an der Substratgrenzfläche nicht mehr gegeben.

Ein zusätzlicher Einfluss des Heizens auf das Umwandlungsverhalten könnte durch eine Veränderung der Schichtstruktur hervorgerufen werden. In Abbildung 5.73 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer 120 nm dicken $Mg_{5,3}Ni$-Schicht nach einer Heizprozedur bei einer Temperatur von 130°C dargestellt. Während die Oberfläche glatt ist, findet man an der Bruchkante gegenüber Schichten nach der Herstellung nach dem Heizen eine etwas gröbere Struktur. Es ist demnach wahrscheinlich, dass diese strukturellen Veränderungen zusätzlich zu der Veränderung des Umwandlungsverhaltens nach dem Heizen führen und dadurch keine signifikante Beschleunigung der Hydrid-Keimbildung an der Substratgrenzfläche beobachtet wird.

Fazit: Nachträglich geheizte Schichtsysteme aus Mg_xNi-Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni und einer Pd-Deckschicht zeigen bei Temperaturen oberhalb von etwa 130 °C eine signifikante Veränderung des Umwandlungsverhaltens bei der Hydrierung. Bei moderaten Temperaturen von etwa 70°C wurde dagegen keine Veränderung gefunden. Das Heizen bei höheren Temperaturen führt zu Veränderungen der Schichteigenschaften, die mit verschiedenen Methoden charakterisiert wurden. So wurde eine Kristallisation der Phasen Mg und Mg_2Ni beobachtet sowie eine Diffusion von Pd in die Schichten und eine Diffusion von Mg an die Oberfläche. In der Untersuchung mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie äußert sich die Kristallisation in einer Entmischung der Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 und in einer Veränderung der chemischen Verschiebung der Signale der beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4. Das Umwandlungsverhalten bei der Reaktion mit Wasserstoff zeigt ein Verhalten mit einer über die Schichtdicke homogen verteilten Keimbildung der Hydridphasen wie es auch für Mg-Schichten bei kleinen Wasserstoffdrücken gefunden wird. Dies zeigt, dass das ungewöhnliche Umwandlungsverhalten der Mg_xNi-Schichten bei der Reaktion mit Wasserstoff mit einer beschleunigten Keimbildung an der Substratgrenzfläche nicht einzig auf eine heterogene Keimbildung von MgH_2 an MgO-Partikeln zurückgeführt werden kann. Vielmehr trägt auch die spezifische Struktur der Schichten wie die starke Durchmischung der Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4, der Anreicherung der Phase Mg_2Ni an der Substrat-Grenzfläche und die Schichtstruktur mit unterschiedlichen Porositäten und Korngrößen zu dem ungewöhnlichen Umwandlungsverhalten bei.

5.9 Zusammenfassung und Diskussion der Ursachen für das Hydrierverhalten dünner Mg_xNi-Schichten

Mit verschiedenen Charakterisierungsverfahren und durch Variation des Schichtaufbaus konnten in der vorliegenden Arbeit verschiedene Ursachen aufgezeigt werden, die das Umwandlungsverhalten dünner Mg_xNi-Schichten beeinflussen. Neben Grenzflächenreaktionen spielen auch strukturelle Eigenschaften der dünnen Schichten eine entscheidende Rolle. In diesem Abschnitt sollen die Ursachen zusammengefasst und diskutiert werden. Die Merkmale des Umwandlungsverhaltens wurden mit optischen Methoden untersucht und sind in Abschnitt 5.2.6 zusammengefasst.

Keimbildung

Grundsätzlich zeigen alle Mg_xNi-Schichten bei der Reaktion mit Wasserstoff eine beschleunigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche, obwohl der Wasserstoff durch die obere Grenzfläche in die Mg_xNi-Schicht eintritt. Dies ist auf eine begünstigte Keimbildung an der Substratgrenzfläche zurückzuführen.

Eine begünstigte Keimbildung kann zum einen auf Unterschiede in der Porosität und der Korngröße zwischen dem „Volumen“ der Schicht und einem Bereich von etwa 30 bis 50 nm in der Nähe der Substratgrenzfläche zurückgeführt werden, wie es von Westerwaal et al. [Wes2006] für stöchiometrische Mg_2Ni-Schichten vorgeschlagen wurde. Das Modell von Westerwaal et al. [Wes2006] basiert auf dem Schichtwachstum dünner aufgedampfter Schichten, wonach die Mg_2Ni-Schicht an der Substratgrenzfläche aus einem poröseren Bereich mit kleinen Körnern besteht, auf dem im weiteren Verlauf des Beschichtungsvorgangs Säulen „aufwachsen“ (siehe Abbildung 5.74). Mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen einer Mg_2Ni-Schicht konnte bei einer in der vorliegenden Arbeit hergestellten Mg_2Ni-Schicht ebenfalls eine kolumnare Struktur festgestellt werden. Aus diesem Grund sollte das Strukturmodell von Westerwaal et al. [Wes2006] auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit

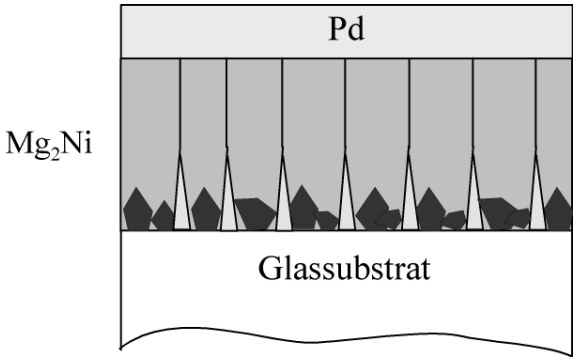


Abbildung 5.74: Schematische Darstellung der Struktur von Mg_2Ni-Schichten wie sie von Westerwaal et al. [Wes2006] aus AFM- und TEM-Messungen abgeleitet wurden.

hergestellten Mg_2Ni-Schichten gültig sein.

In diesem Bild ist an der Substratgrenzfläche aufgrund der kleineren Kornstruktur und damit höheren Dichte an Korngrenzen eine höhere Dichte an Keimbildungszentren vorhanden. Dies führt zu einer höheren Keimbildungsrate in der Nähe der Substratgrenzfläche. Aufgrund der Volumenausdehnung bei der Hydridumwandlung von 32 % ist die Aktivierungsenergie zur Keimbildung im poröseren Bereich in der Nähe der Substratgrenzfläche außerdem verringert, da geringere Spannungen auftreten. Mit diesem Modell kann das Keimbildungsverhalten Ni-reicher Schichten erklärt werden, die eine Hydrid-Keimbildung in einem ausgedehnten Bereich in der Nähe der Substratgrenzfläche und eine zusätzliche Keimbildung im „Volumen“ der Schicht zeigen. Da die strukturellen Unterschiede wahrscheinlich eine geringe Beeinflussung der Keimbildungsarbeit in unterschiedlichen Schichttiefen liefern, ist die zusätzlich auftretende Keimbildung im oberflächennahen Volumen der Mg_2Ni-Schicht verständlich, die zudem nach wenigen Hydrier-/Dehydrierzyklen verstärkt auftritt.

Bei Mg-reicheren Schichten ($x > 4$) findet die Keimbildung dagegen konzentrierter an der Substratgrenzfläche statt (siehe Abbildung 5.75). Dies konnte für Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni aus den optischen Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden und ist für Schichten mit einem höheren Mg-Gehalt ebenso wahrscheinlich. Da das von Westerwaal et al. [Wes2006] vorgeschlagene Strukturmodell auf dem Schichtwachstum dünner Schichten beruht, ist anzunehmen, dass ein ähnliches Strukturbild auch für Mg-reichere Schichten gilt. Allerdings zeigen diese Schichten in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eine weniger stark ausgeprägte Schichtstruktur (siehe Abschnitt 3). Ein möglicher Einfluss der Schichtstruktur zeigte sich bei einer Mg-reichen $Mg_{16}Ni$-Schicht, die nach wenigen Hydrier-/Dehydrierzyklen eine langsame Keimbildung im Volumen der Schicht zeigte. Alleine mit diesem Bild kann die Konzentration der Keimbildung an der Substratgrenzfläche und die vollständige Unterdrückung der Keimbildung im „Volumen“ Mg-reicherer Mg_xNi-Schichten (x> 4) vermutlich nicht erklärt werden, so dass zusätzlich zur Schichtstruktur andere Ursachen für die Keimbildung in Mg-reicheren Schichten verantwortlich sind. Durch Aufbringen verschiedener dielektrischer und metallischer Schichten unterhalb der Mg_xNi-Schichten konnte jedoch gezeigt werden, dass die Wahl des Substrates nicht entscheidend ist. Daraus wird geschlossen, dass Grenzflächenreaktionen während des Aufdampfens als Ursache für dieses Verhalten verantwortlich sind. Mittels Augerelektronenspektroskopie wurde an der Substratgrenzfläche eine Oxidation von Mg und eine Anreicherung der intermetallischen Phase Mg_2Ni beobachtet.

Durch Variation des Schichtaufbaus (Abschnitt 5.6) konnte der Einfluss von MgO in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Hjort et al. [Hjo1996] auf die Keimbildung von MgH_2 nachgewiesen werden. MgO-Cluster scheinen dabei zu einer beschleunigten heteroge-

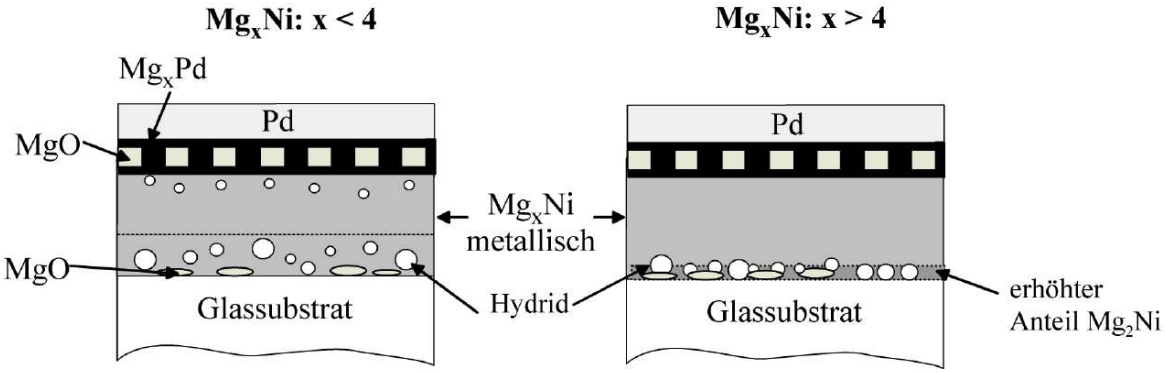


Abbildung 5.75: Schematisches Modell der Keimbildung in Mg_xNi-Schichten. **Links:** Ni reiche Mg_xNi-Schichten ($x < 4$). **Rechts:** Mg-reichere Schichten ($x > 4$).

nen Keimbildung der Phase MgH_2 zu führen. Demgegenüber scheint MgO die Keimbildung der Phase Mg_2NiH_4 nicht zu beeinflussen. Hjort et al. [Hjo1996] erklärten die beschleunigte Keimbildung von MgH_2 an Mg/MgO-Grenzflächen mit einer höheren Wasserstoffkonzentration an den Mg/MgO-Grenzflächen. Die Anwesenheit von MgO-Clustern kann in Mg-reicheren Schichten ($x > 4$) demnach zu einer Konzentration der Keimbildung an der Grenzfläche in den poröseren Bereichen nahe der Substratgrenzfläche führen.

Die Unterdrückung der Keimbildung an der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche, an der ebenfalls MgO gefunden wurde, wird auf die Reaktion zwischen Mg und Pd beim Aufdampfen zurückgeführt (Abschnitt 5.3). Durch diese Reaktion wird die metallische Mg_xPd-Verbindung stabilisiert, so dass die Reaktionsenthalpie der Umwandlung Mg→MgH_2 verringert ist. Der Einfluss der Reaktion zwischen Mg und Pd konnte durch Untersuchungen mit metallischen Zwischenschichten wie V oder Mn zwischen den Mg_xNi-Schichten und der katalytischen Pd-Schicht gezeigt werden. Eine Beeinflussung des Umwandlungsverhaltens dünner Mg_xNi-Schichten durch eine Reaktion zwischen Mg und Pd wurde auch von Yoshimura [Yos2004b] beobachtet.

Zusätzlich zu einer heterogenen Keimbildung von MgH_2 an MgO-Partikeln kann die Keimbildung an der Substratgrenzfläche für Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni durch die Anreicherung der intermetallischen Phase Mg_2Ni durch unterschiedliche Wachstumsbedingungen beim Aufdampfen beschleunigt sein. Ein solcher Einfluss konnte durch Versuche, bei denen durch Variation der Mg-Aufdampfrate Ni-reiche Zwischenschichten in das Schichtsystem eingebracht wurden, nachgewiesen werden. Aus Versuchen mit kleineren Wasserstoffdrücken konnte auch gezeigt werden, dass Schichten mit verschiedenen Mg/Ni-Zusammensetzungen unterschiedliche Dissoziationsdrücke bei der Wasserstoffabsorption aufweisen. So zeigen Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni im Gegensatz zu Mg-reichen und Ni-reichen Schichten erst bei höheren Drücken eine sichtbare Umwandlung in die Hydridphasen.

In ^{1}H-NMR-Spektren wurden in Übereinstimmung zu diesen Ergebnissen unterschiedliche chemische Verschiebungen der Signale der beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 zwischen Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni und nanokristallinen Mg bzw. $Mg_{2,3}Ni$-Schichten gefunden. Dies kann vermutlich auch erklären, warum bei nachträglich geheizten kristallisierten Mg_xNi-Schichten ($4 < x < 8$) das Umwandlungsverhalten eher dem „reiner“ Mg-Schichten gleicht. Bei Annahme dass die Mg-Nanokristalle die Eigenschaften „reiner“ Mg-Phasen mit einer höheren Reaktionsenthalpie der Bildung der Phase MgH_2 besitzen, wandeln sich in diesem Fall zunächst die Mg-Nanokristalle in den Schichten um. Dadurch ist die Begünstigung der Hydrid-Keimbildung an der Substratgrenzfläche durch einen erhöhten Anteil an Mg_2Ni nicht mehr gegeben.

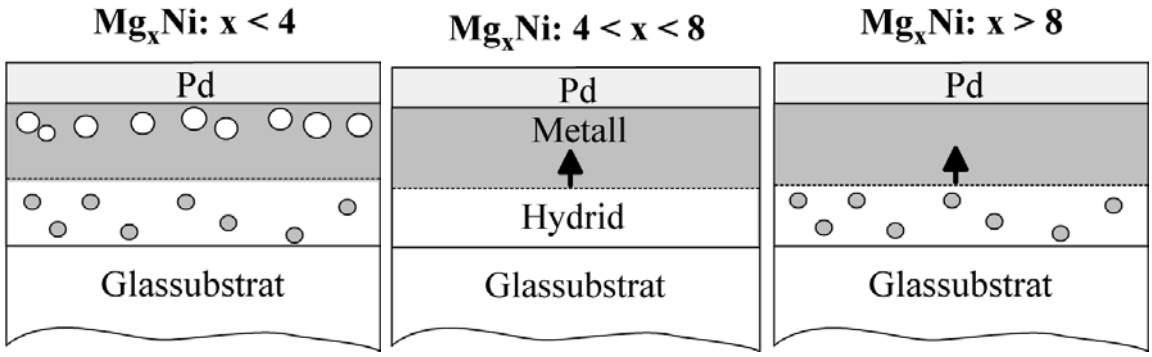


Abbildung 5.76: Schematisches Modell des Hydridwachstums nach der Keimbildung in Mg_xNi-Schichten. **Links:** Ni reiche Mg_xNi-Schichten ($x < 4$). **Mitte:** röntgenamorphe Mg_xNi-Schichten ($4 < x < 8$). **Rechts:** Mg-reiche Mg_xNi-Schichten ($x > 8$).

Die bessere Zyklierbarkeit der Schichten im Zusammensetzungsbereich von Mg_4Ni bis Mg_8Ni weist darauf hin, dass der erhöhte Anteil an Mg_2Ni mit einem niedrigeren Dissoziationsdruck vermutlich eine stärkere Beeinflussung der Hydridkeimbildung liefert als Effekte, die nur auf der Schichtstruktur oder der Oxidation von Mg beruhen. Der Unterschied zu Mg-reichen Schichten kann aber auch durch eine niedrigere Wasserstoffdiffusion in den Mg-reichen Mg_xNi-Schichten gegenüber den röntgenamorphen Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni hervorgerufen werden.

Wachstum der Hydridphase

Nach der Hydridkeimbildung zeigen sich auch Unterschiede im Wachstum der Hydridphase zwischen Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Dies konnte aus den zeitlichen Verläufen der Reflexion ($\hbar\omega = 1,88eV$) bzw. der Reflexionsspektren zu Beginn der Hydrierung nachgewiesen werden. Die unterschiedlichen Eigenschaften beim Wachstum der Hydridphase bei unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen sind schematisch in Abbildung 5.76 dargestellt. Während in Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni das Hydridwachstum von der Substratgrenzfläche bis zur Mg_xNi/Pd-Grenzfläche homogen und damit vollständig abläuft, wurde vor allem bei Mg-reichen Schichten ($x > 8$) ein Restmetallgehalt in der wachsenden Hydridschicht beobachtet. Bei Ni-reichen Schichten ist es ebenfalls wahrscheinlich, dass das Wachstum der Hydridphase mit einem Restmetallgehalt stattfindet. Aufgrund einer zusätzlich auftretenden Keimbildung im oberflächennahen Volumen Ni-reicher Schichten ist die Umwandlung jedoch komplexer als bei Mg-reicheren Schichten ($x > 4$). Die zusätzliche Keimbildung im oberflächennahen Bereich Ni-reicher Schichten führt nach kurzer Zeit zur Ausbildung einer wasserstoffundurchlässigen Hydridschicht unterhalb der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche.

Das unterschiedliche Wachstumsverhalten bei der Hydrierung der Schichten kann mit dem Vorhandensein zweier unterschiedlicher Metall/Hydrid-Systeme, Mg/MgH_2 und Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 in den Schichten erklärt werden. Diese besitzen unterschiedliche thermodynamische Eigenschaften der Metall/Hydrid-Umwandlung. Daraus resultieren bei Annahme eines homogenen chemischen Potentials des gelösten Wasserstoffs in den Schichten unterschiedliche Wachstumsraten der beiden Hydrid-Phasen. Alternativ hierzu können auch unterschiedliche Aktivierungsenergien zu unterschiedlichen Wachstumsraten führen. Das Vorhandensein amorpher und kristalliner Bereiche in den Schichten kann den Effekt der unterschiedlichen Wachstumsraten zusätzlich verstärken und in Ni-reichen Schichten dazu führen, dass die kristallinen Mg_2Ni-Bereiche eine höhere Umwandlungsgeschwindigkeit als die amorphen Mg-

Bereiche besitzen, obwohl das System Mg/MgH_2 nach Literaturwerten einen niedrigeren Dissoziationsdruck besitzen sollte.

In der NMR-Untersuchung hydrierter Schichten konnte in Schichten mit Zusammensetzungen von etwa Mg_5Ni mittels Doppel-Quanten-Spektren eine sehr starke Durchmischung der Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 nachgewiesen werden. Diese weisen entweder auf sehr kleine Cluster der beiden Phasen hin oder auf eine wirkliche glasartige Struktur mit einer statistischen Verteilung von Ni in Mg. Beide Möglichkeiten führen zu einem homogeneren und damit vollständigen Wachstum der Hydridphase in diesen Schichten. Aus den optischen Untersuchungen des Umwandlungsverhaltens wurde gefunden, dass der Übergang zu dem Verhalten Mg-reicher Schichten in etwa bei einem Mg/Ni-Verhältnis von 8 liegt. Mit den theoretischen Dichten der beiden Phasen Mg und Mg_2Ni ergibt sich bei einem Mg/Ni-Verhältnis von 8 ein Volumenanteil der Phase Mg_2Ni von 27 Vol%. Bei Annahme einer clusterartigen Struktur liegt dieser Wert vermutlich im Bereich der Perkolation der Mg_2Ni-Phase, was zu dem Übergang im Wachstum der Hydridphase von einem vollständigen zu einem Wachstum mit Restmetall führen kann.

5.10 Stabilität beim Schalten mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gasen

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit stellte die Untersuchung zur Machbarkeit des gaschromen Schaltens schaltbarer Spiegel dar. In diesem Zusammenhang wurden Versuche zur Stabilität der Schichten beim Zykeln mit Gasen durchgeführt. Da die Dehydrierung der Schichten bei Raumtemperatur und Überströmen mit Argon eine sehr langsame Kinetik aufweist, wurde untersucht wie sich die Schichten bei Hydrierung mit Wasserstoff und Dehydrierung mit Sauerstoff über mehrere Zyklen verhalten. Für das gaschrome Schalten von WO_3-Schichten werden niedrige Wasserstoffdrücke von kleiner 2000 Pa in einem Inertgas wie N_2 verwendet. Solch niedrige Wasserstoffkonzentrationen liegen unterhalb der Explosionsschwelle von Wasserstoff. Am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme wurde dazu ein Gasversorgungssystem mit einer Elektrolyseureinheit entwickelt. Mit diesem Gasversorgungssystem sind Wasserstoff- bzw. Sauerstoffkonzentrationen von etwa 0,5 % realisierbar. Die Konzentrationen entsprechen bei Atmosphärendruck einem Partialdruck von 500 Pa. Die Untersuchungen zur Stabilität wurden an Schichten mit einem Mg/Ni-Verhältnis von etwa 4 bis 8 durchgeführt. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurde, besitzen diese neben einer schnellen Kinetik hohe Transmissionswerte im hydrierten Zustand.

5.10.1 Ergebnisse zur Stabilität

Die Messungen wurden sowohl an dünnen Schichten wie auch an dickeren Schichten durchgeführt. Typisch für das Verhalten beim Zykeln war eine schnelle Verlangsamung der Reaktionen. Vor allem die Reaktion mit Sauerstoff wird beim Zykeln nach längeren Zeiten derart langsam, dass die Schichten nach einigen Zykeln nicht mehr in den metallischen Zustand umgewandelt werden konnten.

In Abbildung 5.77 sind die Transmissions- und Reflexionsverläufe einer 90 nm dicken Mg_5Ni-Schicht bei den Reaktionen sowohl mit Wasserstoff als auch mit Sauerstoff beim ersten Zyklus wie auch beim 5. und 6. Zyklus aufgetragen. Bis zum vierten Zyklus zeigt die Schicht das in Abschnitt 5.2 beschriebene Verhalten mit lagenförmigem Wachstum für beide Reaktionen. Allerdings werden die Reaktionsraten mit jedem weiteren Zyklus langsamer. Beim fünften Zyklus erkennt man, dass die Hydrierreaktion zunächst wie gewohnt verläuft. Im späteren Verlauf scheint die Schicht allerdings auch in der Nähe der Mg_5Ni/Pd-Grenzfläche

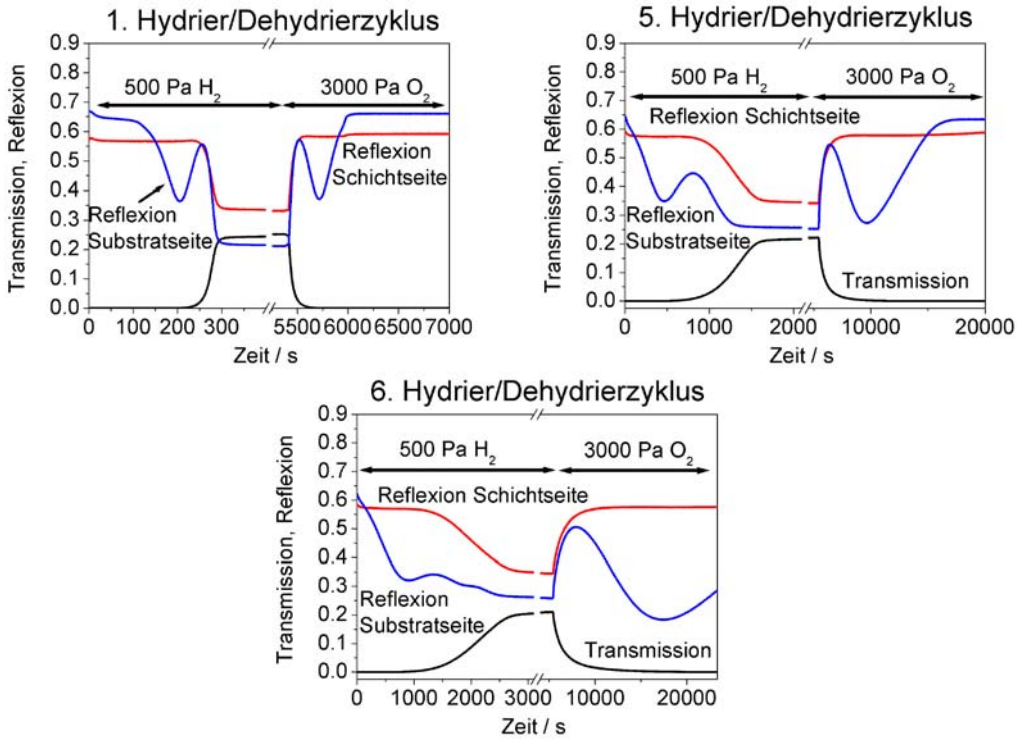


Abbildung 5.77: Reflexions- und Transmissionsverläufe einer 90 nm dicken Mg_5Ni-Schicht bei mehreren Zyklen. **Oben:** nach Herstellung. **Mitte:** 5. Hydrier/Dehydrierzyklus. **Unten:**6.Hydrier/Dehydrierzyklus. Die Reaktionsraten der Schichten wurden beim Zykeln sehr schnell langsam. Dies konnte mit einer Vergiftung der Palladium-Oberfläche in Verbindung gebracht werden. Die Reflexionsverläufe verändern sich dabei wahrscheinlich aufgrund restlicher Hydridpartikel, die bei der nächsten Hydrierung als Keime wirken.

umzuwandeln, was zum einen an der abfallenden Reflexion von der Schichtseite zu erkennen ist. Zum anderen ist das Maximum der Reflexion von der Substratseite bei etwa 900 Sekunden geringer als beim ersten Zyklus. Die Transmission der Schicht ist vermutlich aufgrund dieser Tatsache ebenfalls geringer. Das nach wenigen Zyklen beobachtete Auftreten einer langsamen Umwandlung im Volumen der Schicht kann auch durch Hydridcluster, die sich bei der vorherigen Dehydrierung nicht in die metallische Phase umwandeln und damit als Keime bei der folgenden Hydrierung wirken, verursacht werden.

Bei der Reaktion mit Sauerstoff ist vor allem das Minimum in der Reflexion von der Substratseite geringer als beim ersten Zyklus. Dies deutet entweder auf eine diffusere Grenzfläche zwischen der Metall- und der Hydridphase hin oder auf nicht umgewandelte Hydridpartikel in der wachsenden Metallphase. Beim sechsten Zyklus verstärkt sich diese Tendenz und die Schicht wird auch nach 5 Stunden nicht mehr vollständig metallisch. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch für dünnere Schichten von etwa 50 nm, bei denen sich zunächst jedoch hauptsächlich eine Verlangsamung der Reaktionskinetik zeigt und weniger eine Verringerung der Transmission im hydrierten Zustand.

Als mögliche Ursachen für die Verlangsamung der Reaktionskinetik kommt neben einer Oxidation der Mg_xNi-Schichten eine Reaktion von Mg mit Pd in Frage. Eine Reaktion von Mg und Pd könnte z.B. zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität der Pd-Schicht führen. Dies wurde von Slack et al. [Sla2006] als einer der Hauptgründe für die Degradation von schaltbaren Spiegeln auf Basis von Mg-Übergangsmetall-Schichten benannt. Eine Vergiftung der Pd-Oberfläche wäre eine weitere Möglichkeit für die beobachteten Degradationsphäno-

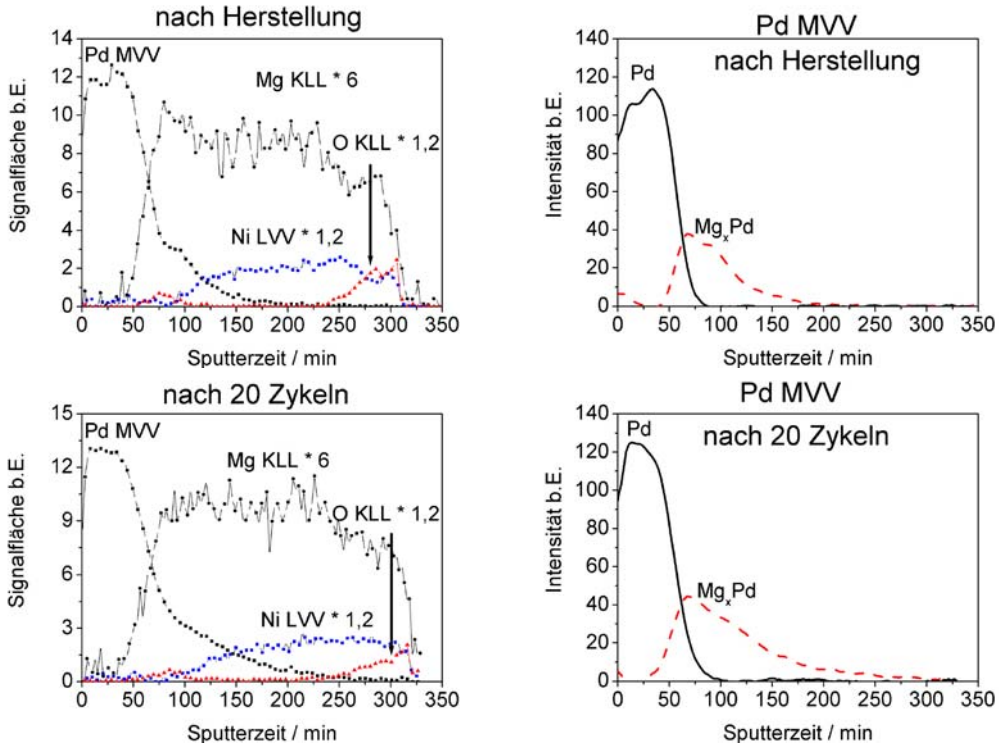


Abbildung 5.78: Vergleich der Tiefenprofile einer 120 nm dicken Mg_8Ni-Schicht (12 nm Pd) nach der Herstellung (oben) und nach 20 Zyklen (unten). **Links:** Tiefenprofile der Signale Pd MVV, Mg KLL, Ni LVV und O KLL. **Rechts:** Lineare Anpassung des Pd-Profils mit zwei Komponenten. Schwarz: Pd-Oberfläche, rot: Mg_xPd-Verbindung.

mene, wobei Vergiftung eine Blockade der katalytisch aktiven Oberfläche durch Adsorption von in der Gasphase befindlichen Fremdstoffen bedeutet.

In Abbildung 5.78 sind die Tiefenprofile einer $Mg_{8,6}Ni$-Schicht nach der Herstellung (oberer Teil) und nach 20 Hydrier/Dehydrierzyklen (unterer Teil) gegenübergestellt. An dem Pd-Profil (siehe jeweils rechte Seite) erkennt man, dass Palladium nach dem Zykeln im Tiefenprofil nach längeren Sputterzeiten zu finden ist. Dies ist eventuell auf eine fortschreitende Reaktion von Mg und Pd während des Zykelns zurückzuführen wie es von Slack et al. [Sla2006] angenommen wird. Eine weitere Möglichkeit für die Pd-Diffusion in die Schicht ergibt sich aus einer möglichen steigenden Porosität der Schichten oder einer Veränderung der Schichtstruktur.

In Abbildung 5.79 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer 120 nm dicken $Mg_{5,5}Ni$-Schicht mit einer 10 nm dicken Pd-Schicht nach 38 Hydrier-/Dehydrierzyklen dargestellt. An einer Bruchkante kann man nur eine undefinierte Struktur der Schicht erkennen. Bei der Aufnahme der Oberfläche (rechtes Bild) findet man allerdings, dass die Oberfläche tiefe Strukturen aufweist. Im Vergleich hierzu zeigten die Schichten nach der Herstellung eine vergleichsweise flache Oberfläche (vergleiche Abbildung 3.3 B). Aus diesem Grund ist es möglich, dass durch solche Effekte das Pd-Signal im Tiefenprofil durch Einwirkung des Elektronen- oder Ionenstrahls nach längeren Sputterzeiten gefunden wird. Falls die Schichten allerdings eine Porosität aufweisen würden, würde man wahrscheinlich eine stärkere Oxidation in der Messung beobachten.

Wie an der Anpassung des Pd-Profils in der unteren Hälfte von Abbildung 5.78 zu erkennen ist, kann das Pd-Signal nach dem Zykeln wiederum mit zwei Komponenten angepasst werden. Das Spektrum der Komponente an der Oberfläche entspricht dabei dem Spektrum

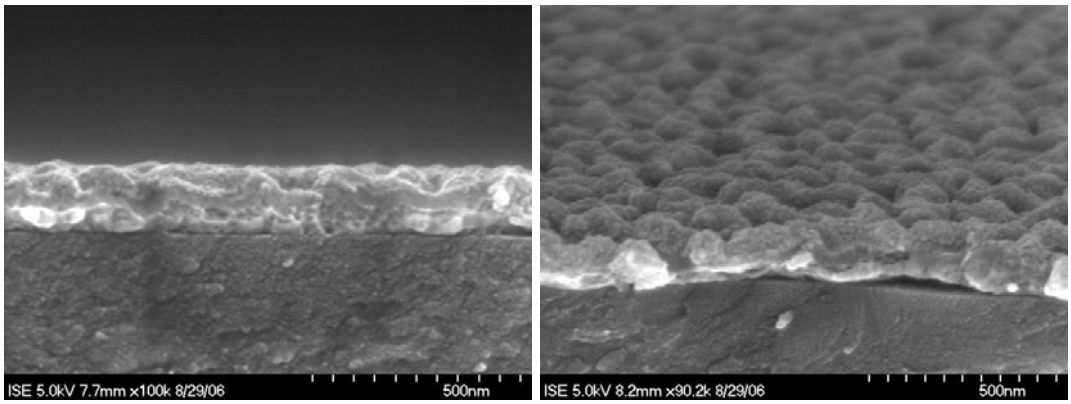


Abbildung 5.79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer 120 nm dicken $Mg_{5,5}Ni$-Schicht nach 38 Hydrier-/Dehydrierzyklen. Die Schicht zeigt nach dem Zykeln eine Struktur mit einer Oberfläche, die tiefe Strukturen aufweist. **Links:** Bruchkante. **Rechts:** Schräg von oben.

von „reinem“ Pd, so dass es nicht sehr wahrscheinlich ist, dass die Reaktion von Mg und Pd zu einer Verschlechterung der katalytischen Aktivität an der Oberfläche führt. Dies kann allerdings für dünnere Pd-Schichten, wie sie von Slack et al. [Sla2006] untersucht wurden, unterschiedlich sein. Die Oxidation der Mg_xNi-Schicht ist nach wenigen Zyklen und bei der verwendeten Pd-Schichtdicke von 12 nm gering, so dass eine Oxidation der Schicht für die schnelle Degradation ebenso ausgeschlossen wird.

Da die Kinetik beim Zykeln kontinuierlich langsamer wird, wurde vermutet, dass die Pd-Oberfläche beim Zykeln durch Verunreinigungen der verwendeten Gase vergiftet wird. Eine Verschlechterung der Wasserstoffadsorptions- bzw. absorptionseigenschaften aufgrund einer Vergiftung der Oberfläche ist allgemein bekannt [Sch1992]. Die Adsorption von Gasen wie SO_2, H_2S oder CO führt zu solch einer Vergiftung. Auch komplexere organische Verbindungen wie sie aus Kunststoffen ausgasen, können Vergiftungen hervorrufen [Geo2006].

Auf der Oberfläche gezykelter Proben konnte mittels Augerelektronenspektroskopie Schwefel nachgewiesen werden. In Abbildung 5.80 sind in der oberen Hälfte Auger-Elektronen-Spektren einer Oberfläche eines schaltbaren Spiegels nach der Herstellung und nach 18 Hydrier/Dehydrierzyklen dargestellt. Da die Auger-Signale bei einer Auftragung über einen größeren Messbereich zu gering gegenüber dem Untergrund ausfallen, wurden die Spektren differentiell dargestellt. Neben der Pd-MNN Serie konnte nach dem Zykeln bei einer Energie von etwa 153 eV ein Signal von Schwefel auf der Oberfläche gefunden werden. Kohlenstoff konnte demgegenüber auch auf einer frisch präparierten Schicht gefunden werden. Aufgrund der Überlagerung des Kohlenstoffsignals durch Signale des Pd wurde das Kohlenstoffsignal bei einer kinetischen Energie von etwa 270 eV in Abbildung 5.80 nicht angegeben. Ein Vergleich mit einem Spektrum nach einigen Minuten Ionenätzens der Oberfläche zeigte jedoch, dass auf der Oberfläche Kohlenstoff zu finden ist. Im Spektrum nach dem Zykeln findet man außerdem bei einer kinetischen Energie von etwa 510 eV ein Signal, das Sauerstoff zugeordnet werden kann. Das scheinbare Signal bei etwa 430 eV ist einem Messartefakt zuzurechnen.

Ein weiterer Hinweis auf eine Vergiftung der Palladium-Oberfläche liefert ein Photo einer Schicht nach mehreren Zyklen (Abbildung 5.80 untere Hälfte). In dem Bild sind die Gasein- und -auslässe des Aufbaus zur Messung der Kinetik (siehe Abschnitt 4.1.7) angegeben. Der gezykelte Teil der Schicht ist durch einen dunklen Ring gekennzeichnet, der vom Dichtgummi der Messzelle stammt. Innerhalb dieses Ringes sind zwei Bereiche zu erkennen. Ein heller reflektierender Bereich und ein dunkler Bereich, in dem sich die Schicht nicht mehr vollständig in den metallischen Zustand umwandelt. Das Fließmuster deckt sich mit dem Stömungsverlauf des Gases, so dass davon ausgegangen werden kann, dass durch die Strömung des Gases

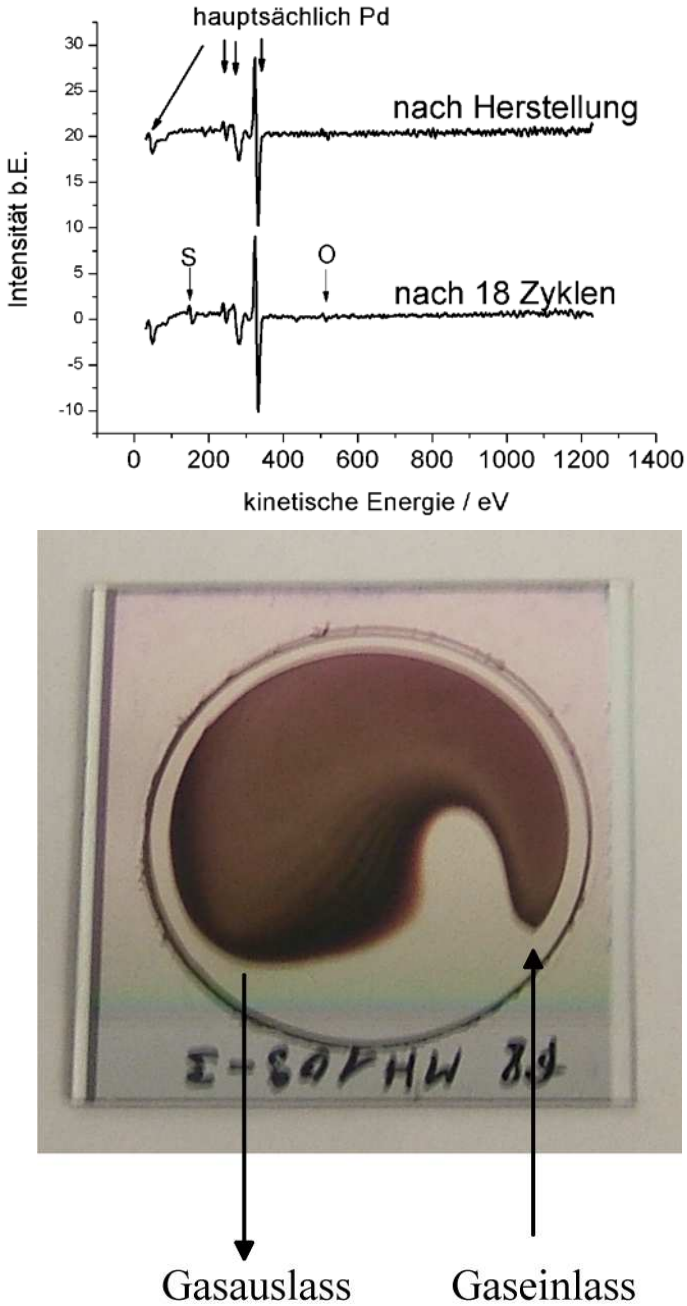


Abbildung 5.80: **Oben:** AES-Spektren einer Oberfläche nach Herstellung und nach 18 Hydrier-/Dehydrierzyklen. Nach Zykeln wurde S auf der Oberfläche gefunden. **Unten:** An gezykelten Schichten konnten Fließmuster beobachtet werden, die auf eine lokal unterschiedliche Vergiftung der Schichten hinweisen. Die Pd-Oberfläche des dunklen Bereiches ist so stark vergiftet, dass die Schicht nicht mehr in den metallischen Zustand umgewandelt werden konnte.

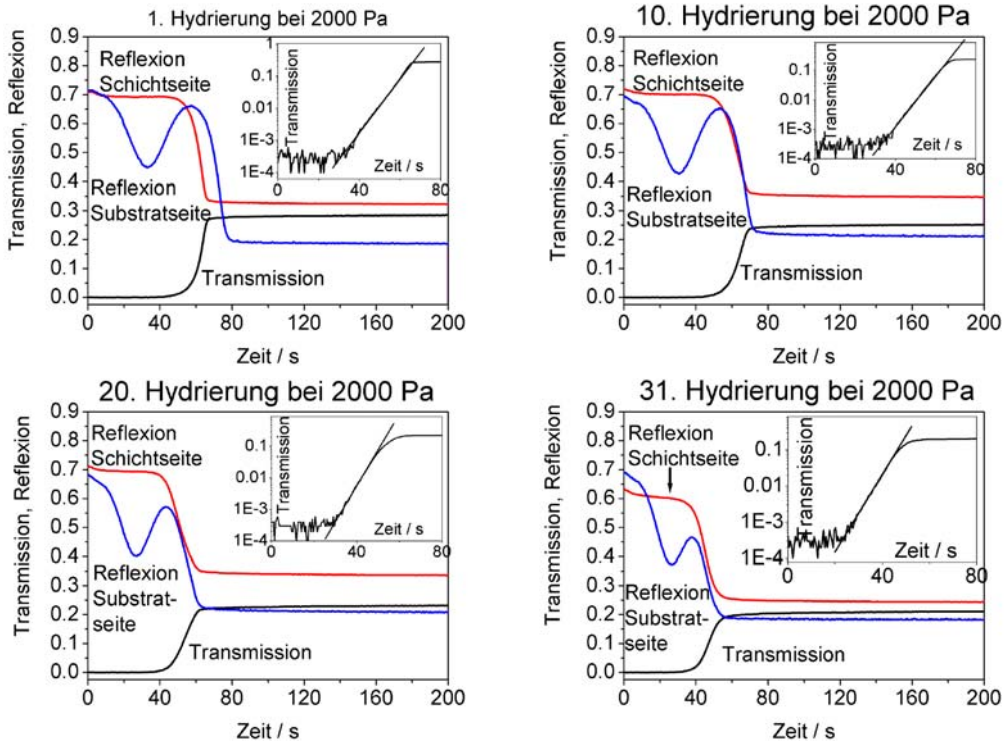


Abbildung 5.81: Reflexions- und Transmissionsverläufe einer 120 nm dicken $Mg_{6,5}Ni$-Schicht (10 nm Pd) bei bis zu 31 Hydrier-/Dehydrierzyklen (p_{H_2} = 2000 Pa, p_{O_2} = 3000 Pa). **Oben Links:** Erste Hydrierung nach der Herstellung der Schicht. **Oben Rechts:** 10. Hydrierung. **Unten links:** 20.Hydrierung. **Unten rechts:** 31.Hydrierung. Nach dem 31. Zyklus wurde der Versuch für ein Auger-Tiefenprofil abgebrochen. Der Umwandlungsmechanismus ist zunächst sehr stabil. Allerdings nimmt die Transmission der Schicht im hydrierten halbleitenden Zustand schon nach wenigen Zykeln ab.

eine verstärkte Vergiftung im oberen Bereich auftritt. An dieser Stelle kommt das Gas zuerst mit der Schicht in Berührung. Ein weiteres Indiz für eine Vergiftung ist die Tatsache, dass das Umwandlungsverhalten gezykelter Schichten durch nachträgliches Aufbringen einer katalytischen Pt- oder Pd-Schicht wieder verbessert werden konnte.

Um die Vergiftung der Schichten zu verringern und um zu überprüfen, ob das Umwandlungsverhalten der Schichten über mehrere Zyklen stabil ist, wurde zum einen der Aufbau des Messplatzes verändert. Dazu wurden alle Kunststoffschläuche durch Stahlrohre ersetzt. Zum anderen wurde bei einigen Versuchen Pt auf die Schichtsysteme aufgesputtert, da sich bei einem Vergleich mit WO_3-Schichten eine geringere Anfälligkeit der Pt-Oberfläche gegenüber der Vergiftung in dem verwendeten Messaufbau zeigte.

Abbildung 5.81 zeigt die Reflexions- und Transmsissionsverläufe einer 120 nm dicken $Mg_{6,5}Ni$-Schicht mit einer 10 nm dicken Pd-Deckschicht nach Umbau des Messplatzes. In diesem Versuch konnte die Schicht ohne Probleme bis zu 31 Zyklen gezykelt werden. Bei der ersten Hydrierreaktion zeigt die Schicht das in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Umwandlungsverhalten mit einer schnellen Keimbildung an der Substratgrenzfläche und lagenförmigem Wachstum der Hydridschicht bis zur Mg_xNi/Pd-Grenzfläche. Bis etwa 10 Hydrier/Dehydrierzyklen (Abbildung 5.81 rechts oben) zeigen die Charakteristika der optischen Eigenschaften während des Zykelns keine signifikanten Veränderungen. Auffallend ist allerdings, dass die Transmission im hydrierten Zustand kontinuierlich um einige Prozente sinkt. Beim ersten Zyklus beträgt die Transmission im hydrierten Zustand 28,9 % , während die Transmission nach der zehnten Hydrierung nur noch 26,1 % beträgt. Gleichzeitig sinkt die

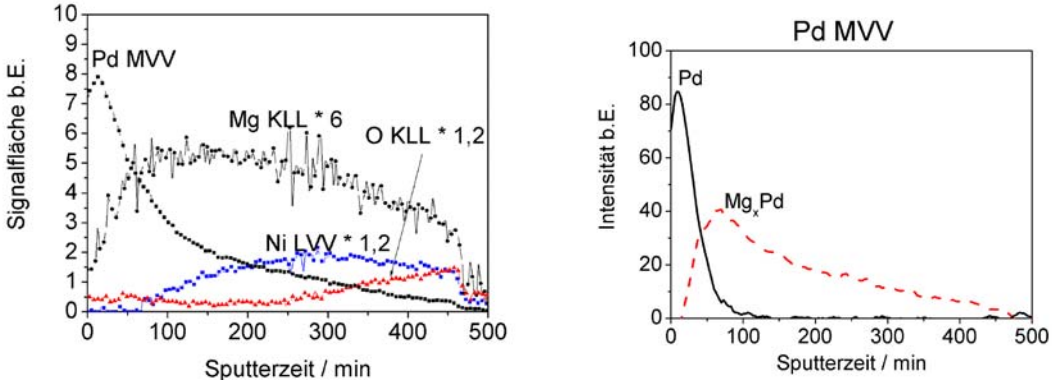


Abbildung 5.82: Tiefenprofil des Schichtsystems aus Abbildung 5.81 nach 31 Hydrier/Dehydrierzyklen bei einem Wasserstoffdruck von 2000 Pa und einem Sauerstoffdruck von 3000 Pa. **Links:** Gesamtes Tiefenprofil. **Rechts:** Mit zwei Komponenten angepasstes Pd-Profil.

Reflexion von der Substratseite im metallischen Zustand von 71,2 auf 69,2 %. Der Interferenzverlauf der Reflexion von der Substratseite ist nur geringfügig gegenüber der ersten Hydrierung verändert.

Auch bei den weiteren Zyklen verändert sich das grundlegende Verhalten der Hydrierung nur wenig (Abbildung 5.81 untere Hälfte). Allerdings verändern sich die Interferenzmuster deutlicher als zu Beginn des Zykelns. Die Interferenzen der Reflexion von der Substratseite werden weniger stark ausgeprägt und die Transmission nach der 31. Hydrierung wird mit 22,4 % nach 30 min geringer. In den Einsätzen der Graphiken sind jeweils die Transmissionen logarithmisch aufgetragen. Bei vollständig lagenförmigem Wachstum und einer konstanten Reaktionsrate ergibt sich in der logarithmischen Darstellung der Transmission ein linearer Verlauf mit der Zeit (Abschnitt 2.3.1). Zur Veranschaulichung sind in den Einsätzen Geraden eingezeichnet, um die Unterschiede sichtbarer zu machen. Der Verlauf der Transmission in der logarithmischen Darstellung kann bei der ersten und zehnten Hydrierung während der gesamten Umwandlung mit der eingezeichneten Geraden beschrieben werden. Bei der 20. und 31. Hydrierung beschreibt die eingezeichnete Gerade den Verlauf der Transmission zu Beginn der Reaktion ebenfalls. Nach einer gewissen Zeit ist allerdings eine Abweichung vom linearen Verlauf erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass nach der schnellen lagenförmigen Reaktion metallische Bereiche in der Schicht vorhanden sind, die eine langsamere Reaktionsrate aufweisen.

In Abbildung 5.82 ist das AES-Tiefenprofil des Schichtsystems aus Abbildung 5.81 nach 31 Hydrier/Dehydrierzyklen dargestellt. Wie an dem gesamten Profil sowie an der Anpassung des Pd-Profils zu erkennen ist, scheint Pd beim Zykeln wie auch schon beim Heizen in die Schicht einzudiffundieren und mit Magnesium zu reagieren. Da die Schicht durch die Volumenveränderungen bei den Umwandlungen wahrscheinlich poröser wird, kann dies allerdings auch bei der Messung selbst entweder durch den Sputtervorgang oder durch den Elektronenstrahl verursacht werden.

Aus der Messung der Kinetik in Abbildung 5.81 wurde gefunden, dass sich der Reflexionsverlauf von der Substratgrenzfläche zunächst wenig verändert. Deswegen erscheint es vorerst wenig plausibel, dass sich Palladium bis zur Glasgrenzfläche in der Schicht verteilt. Falls dies eintritt, sollte sich der Reflexionsverlauf von der Substratseite stärker verändern. Zwar wurde vor allem beim 31. Hydrierversuch eine stärkere Veränderung des Reflexionsverlaufs gefunden, dennoch sind diese Veränderungen eher geringer als man für eine derart starke Eindiffusion des Palladiums in die Schicht erwarten würde. So wurde in Abschnitt 5.2 gezeigt, dass sich

schon bei 10 bis 15 Vol% Restmetall in der wachsenden Hydridschicht der Reflexionsverlauf von der Substratseite mit einem niedrigen Minimum in der Reflexion von etwa 10 % stark verändert.

Das Profil der Pd-Komponente, die einer MgPd-Verbindung zugeordnet werden kann, beginnt schon nach wenigen Minuten Sputterzeit. Außerdem ist das Signal dieser Komponente verglichen mit der Komponente des reinen Pd-Metalls höher als bei Messungen frisch hergestellter Schichten. Deswegen wird davon ausgegangen, dass Pd und Mg zumindest an der Grenzfläche während des Zykelns weiterreagieren. Gleichzeitig findet man einen geringen Anteil an vollständig oxidiertem Mg an der Oberfläche des Schichtsystems.

Das Pd-Profil konnte wiederum mit den zwei Spektren angepasst werden, die in den bisherigen Diskussionen mehrfach verwendet wurden. An der Oberfläche des Schichtsystems ist noch immer die Pd-Komponente zu finden, die reinem Pd entspricht, was wahrscheinlich zu der immer noch hohen Reaktionsrate führt. An der Oberfläche konnte wiederum auch Schwefel und Kohlenstoff gefunden werden. So wurde bei der Reaktion mit Sauerstoff auch eine Verlangsamung der Reaktionskinetik gefunden. Die Reaktion mit Wasserstoff scheint demgegenüber eine geringere Abhängigkeit von einer Vergiftung zu zeigen.

Das Sauerstoffsignal erscheint nach dem Zykeln über einen größeren Bereich verteilt zu sein als nach der Herstellung der Schichten. So konnte aus dem Tiefenprofil auch kein Mg-Spektrum mehr separiert werden, das einem MgO-Vergleichsspektrum entspricht. Augrund der Volumenveränderungen während des Zykelns, kommt es vermutlich zu plastischen Verformungen oder zu Fließvorgängen in den Schichten, die zu einer solchen Verteilung führen können. Die Oxidation in der gesamten Schicht ist nach 31 Hydrier/Dehydrier-Zyklen jedoch vergleichsweise gering. An der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche führt die Verteilung von Sauerstoff dazu, dass keine scharfe Grenzfläche mit einem hohen Anteil an MgO mehr vorhanden ist. Diese Grenzfläche wurde bei der Analyse des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes als ein bestimmender Faktor der Reaktionsraten beider Reaktionen ausgemacht. Bei der Analyse der Reaktionsraten wurde dementsprechend eine Beschleunigung der Reaktionsraten beider Reaktionen nach einigen wenigen Zyklen gefunden.

Aus der vorangegangenen Diskussion können die Veränderungen beim Zykeln auf verschiedene Reaktionen zurückgeführt werden. Die Verringerung der Transmission im hydrierten Zustand nach nur wenigen Zykeln, kann zum Beispiel aus der beschriebenen Reaktion von Mg und Pd folgen. Nach etwa 20 Zyklen verändert sich auch das Umwandlungsverhalten bei der Reaktion mit Wasserstoff. Zwar bleibt das allgemeine Verhalten mit Keimbildung der Hydridphase an der Substratgrenzfläche erhalten. Die Veränderungen im Interferenzverlauf der Reflexionen von der Substratseite deuten allerdings auf einen Restmetallgehalt in der wachsenden Hydridschicht oder auf eine weniger scharfe Grenzfläche hin. Beide Effekte führen zu einem geringen Restmetallgehalt der Hydridschicht, der nach einer anfänglichen schnellen Reaktion nicht mehr vollständig umgewandelt werden kann. Dies könnte zum Beispiel durch eine Verteilung der MgO-Partikel in der Nähe der Substratgrenzfläche hervorgerufen werden. Die Verteilung der MgO Partikel führt eventuell zu einer Keimbildung, die in einem ausgedehnteren Bereich in der Nähe der Substratgrenzfläche verteilt ist. Daraus kann beim Wachstum der Hydridphase eine weniger scharfe Grenzfläche zwischen Metall und Hydrid resultieren.

Eine weitere Möglichkeit, den Restmetallgehalt der Schichten im hydrierten Zustand nach dem Zykeln zu erklären, ist eine Disproportionierung der Phase Mg_2Ni wie sie z.B. an $LaNi_5$-Legierungen gefunden wird [Sch1992]. Dabei disproportioniert $LaNi_5$ aufgrund der geringeren thermodynamischen Stabilität der Reaktion

$$LaNi_5 + 3H_2 \rightleftarrows LaNi_5H_6 \tag{5.21}$$

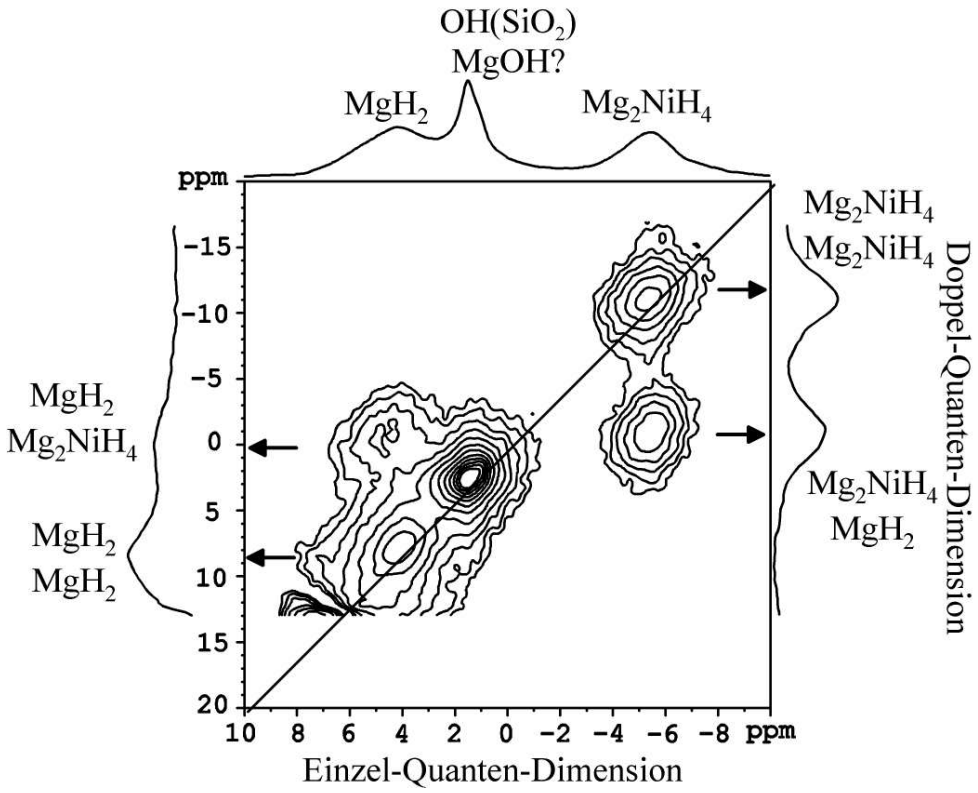


Abbildung 5.83: Rotorsynchronisiertes Doppel-Quanten-Spektrum einer Schicht mit einem Mg/Ni-Verhältnis von 5,6. Die Schicht wurde 20 mal bei einem Wasserstoffdruck von 500 Pa hydriert und bei einem Sauerstoffdruck von 3000 Pa dehydriert. Gemessen unter MAS-Bedingungen bei einer Rotorfrequenz von 30 kHz, Anregungszeit 2 Rotorperioden ($\tau_{exc} = 67\mu$s) Larmorfrequenz=500,197 MHz.

gegenüber der Disproportionierungsreaktion

$$LaNi_5 + H_2 \rightleftarrows LaH_2 + 5Ni\ . \tag{5.22}$$

Nach Schlapbach [Sch1992] ist die Bildung der Phase Mg_2NiH_4 allerdings zumindest bei 300 °C thermodynamisch stabil. Um eine mögliche Ausscheidung von Ni-Clustern auszuschließen, wurden NMR-Spektren hydrierter Schichten nach mehreren Hydrier-/Dehydrierzykeln aufgenommen. Nach 3 Hydrier-/Dehydrierzyklen konnten keine Veränderungen sowohl in den Einpuls-Spektren als auch in den Doppel-Quanten-Spektren gefunden werden. Ähnliches gilt für eine Schicht, die vor der Messung 20 mal hydriert und dehydriert wurde. In Abbildung 5.83 ist das Doppel-Quanten-Spektrum einer $Mg_{5,5}Ni$-Schicht nach 20 Zyklen dargestellt. Beide Phasen, MgH_2 und Mg_2NiH_4, sind in den NMR-Spektren zu beobachten. Das Verhältnis der beiden Signale ist in guter Übereinstimmung zum erwarteten Wert, so dass eine Disproportionierung der Phase Mg_2Ni wenig wahrscheinlich ist. Auch die Durchmischung der Phasen scheint nach dieser Zyklenanzahl erhalten zu bleiben. So ist das Verhältnis von Kreuz-/Diagonalpeak der Phase Mg_2NiH_4 wiederum nahe 1. Allerdings ist das Signal bei etwa 1,5 ppm, das entweder von H-überbrückten Si-OH-Einheiten oder von MgOH stammt, gegenüber Messungen frisch hergestellter Schichten im Vergleich zu den beiden anderen Signalen höher. Dies ist entweder auf eine geringere Intensität der anderen Signale oder von beim Zykeln erzeugten H-überbrückten Si-OH-Einheiten bzw. MgOH zurückzuführen. Die Signale der beiden Phasen besitzen mit etwa 4,1 ppm und -5,6 ppm annähernd die gleiche chemische Verschiebung, wie sie an vergleichbaren Schichten nach der Herstellung gefunden wurden.

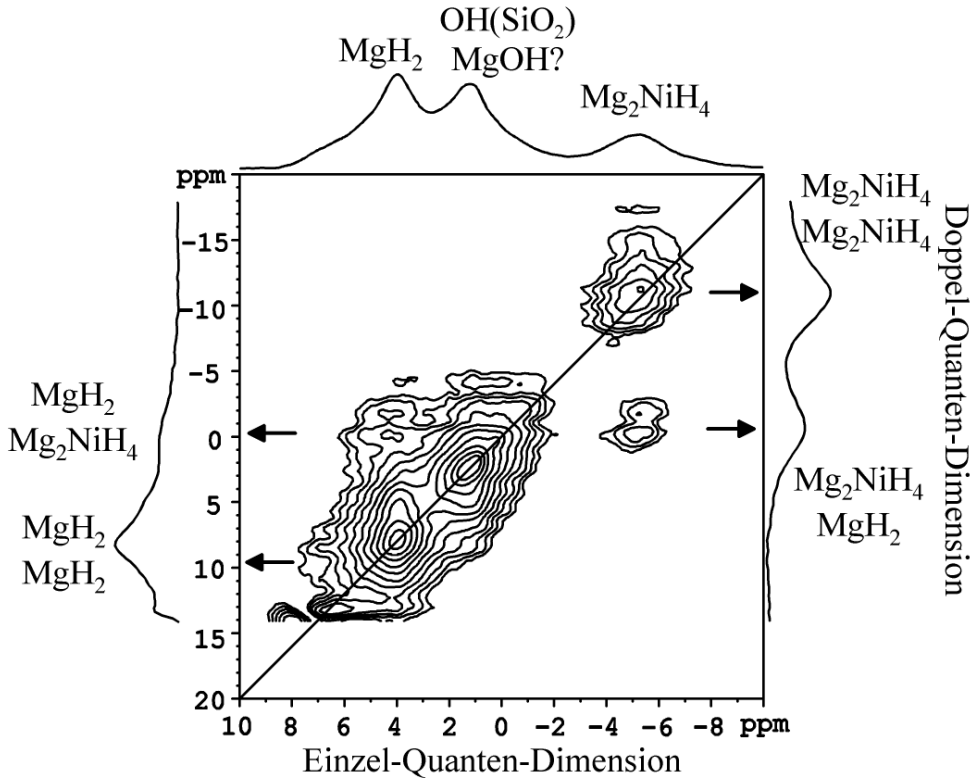


Abbildung 5.84: Rotorsynchronisiertes Doppel-Quanten-Spektrum einer Schicht mit einem Mg/Ni-Verhältnis von 5. Die Schicht wurde 57 mal bei einem Wasserstoffdruck von 500 Pa hydriert und bei einem Sauerstoffdruck von 3000 Pa dehydriert. Gemessen unter MAS-Bedingungen bei einer Rotorfrequenz von 32,5 kHz, Anregungszeit 2 Rotorperioden ($\tau_{exc} \approx 62\mu$s), Larmorfrequenz=500,197 MHz.

In Abbildung 5.84 ist ein Doppel-Quanten-Spektrum einer Probe nach 57 Hydrier/Dehydrierzykeln gezeigt. Wiederum sind beide Phasen in den NMR-Spektren zu erkennen. Da es einfacher war, dünnere Schichten zu zykeln, wurde bei dem Versuch eine dünnere Schicht Mg_5Ni verwendet als bei den sonstigen Versuchen. Aus diesem Grund ist das ^{1}H-Signal der Phase MgH_2 in dem Versuch vermutlich stärker von Signalen, die vom SiO_2-Trägermaterial stammen, überlagert. Die chemische Verschiebung der Phase MgH_2 ist daher schwierig zu erkennen. Es wird angenommen, dass das Signal bei etwa 4 ppm zu MgH_2 gehört und demnach eine geringfügige Veränderung der chemischen Verschiebung gegenüber vergleichbaren Schichten nach der Herstellung zeigt. Das gleiche gilt auch für die Mg_2NiH_4-Phase, deren Signal bei etwa -5,2 ppm liegt. An der Einzel-Quanten-Projektion der Mg_2NiH_4-Phase ist auch zu erkennen, dass das Verhältnis des Kreuz-/Diagonalpeaks mit etwa 1/2 geringer ausfällt als bei frisch hergestellten Proben. Die Phasen scheinen sich demnach durch das Zykeln in geringem Maße zu entmischen. Die chemischen Verschiebungen beider Phasen nähern sich den chemischen Verschiebungen an, die für frisch hergestellte Schichten nanokristalliner Mg- bzw. $Mg_{2,3}Ni$-Schichten gefunden wurden. Dies ist vermutlich auf die geringe Entmischung der beiden Phasen zurückzuführen. Das Signal der Phase Mg_2NiH_4 ist etwas geringer als erwartet wurde, so dass eine Disproportionierung der Phasen nicht ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist zu beachten, dass auch eine Veränderung des Umwandlungsprozesses zu Veränderungen in den Verhältnissen der beiden Phasen führen kann. Falls die Bildung der Phase MgH_2 gegenüber der Phase Mg_2NiH_4 nach mehreren Zykeln begünstigt ist, wäre das Verhältnis bei einer unvollständigen Reaktion z.B. in Richtung der MgH_2-Phase verschoben.

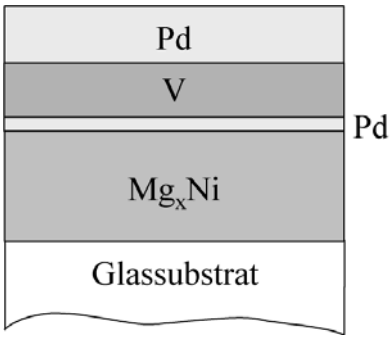


Abbildung 5.85: Schichtaufbau zur Untersuchung der Stabilität von Schichtsystemen mit einer Vanadium-Zusatzschicht. Auf die Mg_xNi-Schicht wurde zunächst eine sehr dünne Pd-Schicht mit einer nominalen Schichtdicke von 0,7 bis 1,3 nm aufgebracht, um bei der Hydrierung eine Keimbildung der Hydridphase an der oberen Mg_xNi-Grenzfläche zu vermeiden. Die V-Schicht verhindert bei mehrmaligem Schalten die Reaktion von Mg mit der oberen Pd-Schicht.

Eine mögliche Oxidation der Schichten könnte z.B. zu einem solchen Verhalten führen, da durch MgO vor allem die Keimbildung der Phase MgH_2 beeinflusst wird. Die Entmischung der Phasen führt eventuell dazu, dass die wachsende Hydridschicht eine diffusere Grenzfläche zur metallischen Phase zeigt oder dass in der wachsenden Hydridschicht wie bei Mg-reichen Schichten ein Restmetallgehalt zurückbleibt.

Zur Überprüfung des Einflusses einer möglichen Reaktion von Mg und Palladium wurde versucht, Proben mit einer Zwischenschicht zwischen der Mg_xNi-Schicht und der Palladium-Schicht zu zykeln. In Abschnitt 5.6 wurde erläutert, dass die Schichten aufgrund der Grenzflächenreaktion zwischen Mg und Pd mit einer Pd-Schicht auf der Mg_xNi-Schicht vollständiger und mit einer schnelleren Kinetik umgewandelt werden konnten. Bei oxidierter Oberfläche der Mg_xNi-Schicht tritt ansonsten bei der Hydrierung eine schnelle Hydrid-Keimbildung auf, die zu einer Blockade der weiteren Wasserstoffabsorption führt. Bei den Versuchen wurde deswegen auf die Mg_xNi-Schicht zunächst eine sehr dünne Pd-Grenzflächenschicht mit einer nominalen Schichtdicke von 0,7 bis 1,3 nm aufgebracht (siehe Abbildung 5.85).

In Abbildung 5.86 ist ein Beispiel einer 60 nm dicken Mg_8Ni-Schicht dargestellt, auf die ein solches Schichtsystem aus einer 0,7 nm dicken Pd-Schicht, einer 3,5 nm dicken V-Schicht und einer 8 nm dicken Pd-Schicht aufgedampft wurde. Wie in Abbildung 5.81 sind wiederum 4 charakteristische Hydrierzykeln aufgetragen. Bis zu etwa 50 Zykeln zeigte die Schicht ein Umwandlungsverhalten mit Keimbildung an der Substratgrenzfläche und lagenförmigem Wachstum bis zur Mg_xNi/Pd-Grenzfläche. Da die Mg_8Ni-Schicht mit einer Schichtdicke von 60 nm relativ dünn ist, kann man bei der Hydrierung der Schichten keine Interferenzmuster beobachten. Die hohe Transmission der ersten Zykeln wurde bei diesem Versuch bis zu einer Zyklenanzahl von 50 bis 70 Zykeln erreicht. Während die Transmission bei den ersten Zyklen etwa bei 30 % lag, wurde nach der 50. Hydrierung eine Transmission von etwa 28 % erreicht.

Die geringere Verschlechterung der Transmission im hydrierten Zustand während der ersten Zykeln im Vergleich zum vorangegangenen Versuch legt den Schluss nahe, dass die Reduktion der Transmission im hydrierten Zustand hauptsächlich durch die Diffusion des Pd in die Mg_xNi-Schicht verursacht wird. Da Pd keine transparenten Hydride bildet, führt dies zu einer stärkeren Absorption der hydrierten Mg_xNi-Schichten. Nach etwa 70 bis 90 Zykeln verringern sich beide Reflexionen im metallischen Zustand. Dies wird auf eine zunehmende Oxidation der Schichten zurückgeführt. Die Oxidation führt dazu, dass die Schicht auch in der Nähe der Pd-Grenzfläche oder im Volumen der Schicht eine Hydrid-Keimbildung zeigt. Dies äußert sich zum einen in einer Verringerung der gesamten Reaktionsrate und in einer verringerten Transmission im hydrierten Zustand. Die Oxidation der Schichten war auch in

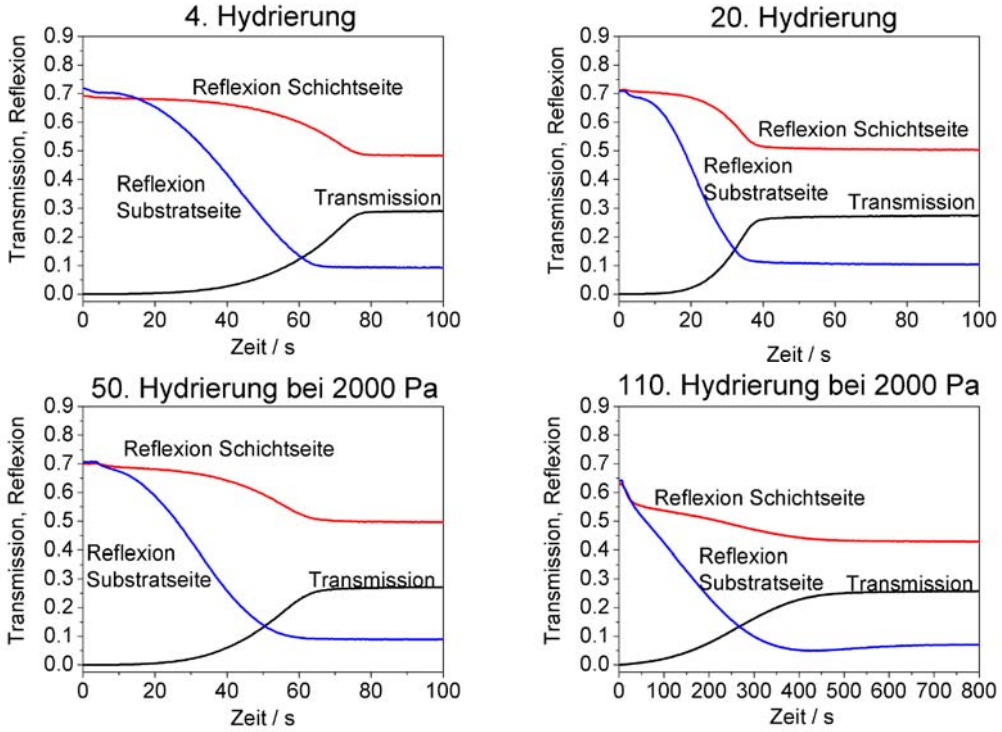


Abbildung 5.86: Reflexions- und Tranmsissionsverläufe eines Schichtsystems, das aus einer 60 nm dicken Mg_8Ni-Schicht besteht, auf die znächst eine Pd-Schicht mit einer nominalen Dicke von 0,7 nm aufgedampft wurde. Auf dieser Schicht wurde eine 3,5 nm dicke Vanadium-Schicht aufgedampft, worauf schließlich wieder eine 8 nm dicke Palladium-Schicht aufgebracht wurde. **Oben links:** 4. Hydrierung. **Oben rechts:** 20. Hydrierung. **Unten Links:** 50. Hydrierung. **Unten rechts:** 110. Hydrierung. Die Schicht ist bis etwa 50 Zykeln gut reversibel und erhält die hohe anfängliche Transmission. Ab dem 70 Zyklus fängt die Hydrierung auch in der Nähe der Palladium-Grenzfläche an, was an der langsamen Oxidation der Schicht liegt.

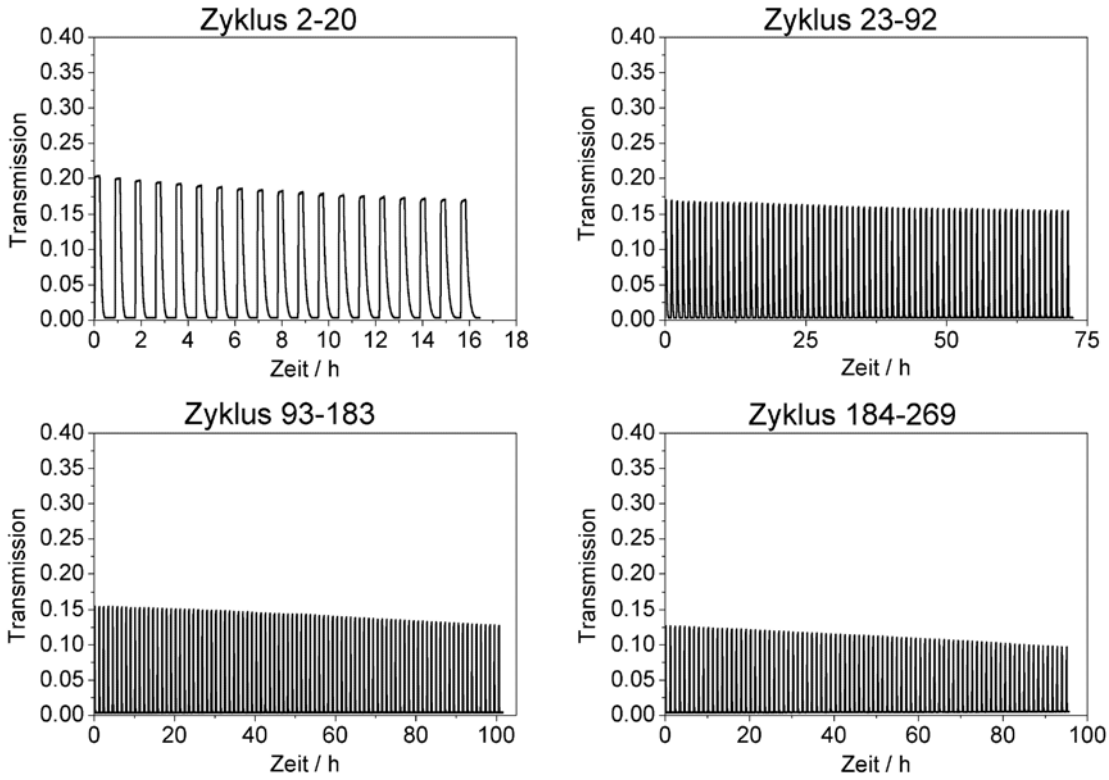


Abbildung 5.87: Transmission einer Mg_8Ni-Schicht beim Zykeln unter 500 Pa Wasserstoffdruck und 3000 Pa Sauerstoffdruck. Die Transmission im hydrierten Zustand sinkt kontinuierlich.

einer zunehmenden Transmission im metallischen Zustand sichtbar, so dass der Kontrast zwischen metallischem und hydriertem Zustand geringer wird. Beim weiteren Zykeln setzt sich die Oxidation der Schicht fort und der Kontrast zwischen den Transmissionen im metallischen und im hydrierten Zustand verringert sich zunehmend.

In einem weiteren Versuch wurde mit einem ähnlichen Schichtaufbau, aber mit dickeren metallischen Deck-Schichten auf der aktiven Mg_xNi-Schicht untersucht, ob die Oxidation der Schichten durch dickere Deck-Schichten verhindert werden kann. Dazu wurde auf eine 50 nm dicke Mg_8Ni-Schicht zunächst wieder eine 1,3 nm dicke Pd-Schicht aufgebracht. Auf diese wurde eine 7 nm dicke Vanadiumschicht aufgedampft, um die Reaktion von Mg und Pd zu begrenzen. Darauf wiederum wurde eine 8 nm dicke Pd-Schicht aufgedampft, auf die schließlich noch in einer anderen Anlage eine etwa 8 nm dicke Pt-Schicht aufgesputtert wurde. Die metallische Deckschicht besitzt demnach eine Dicke von insgesamt etwa 24 nm. Da Pd und Pt keine transparenten Hydride bilden, ist die Transmission im hydrierten Zustand mit etwa 20 % geringer als beim vorherigen Versuch. In Abbildung 5.87 ist die Transmission bis zu einer Zyklenanzahl von 269 Hydrier/Dehydrierzyklen aufgetragen.

Das Schichtsystem zeigt auch nach dieser Zyklenanzahl eine schnelle Dehydrierungsrate (siehe auch Abbildung 5.88). Allerdings verringert sich die erreichbare Transmission im hydrierten Zustand wie auch schon bei den vorherigen Versuchen mit zunehmender Zyklenanzahl. Die Transmission liegt nach der 269. Hydrierung nur noch bei etwa 9,7 % . Gleichzeitig nimmt die Resttransmission im metallischen Zustand geringfügig zu, so dass auch mit dickeren metallischen Deckschichten kein vollständiger Schutz vor einer Oxidation der Schichten erreicht werden konnte. Allerdings konnte die Oxidation der Schichten im Vergleich zum vorherigen Versuch verlangsamt werden.

Aufgrund der Oxidation der Schichten verändert sich wie im vorangegangenen Beispiel der

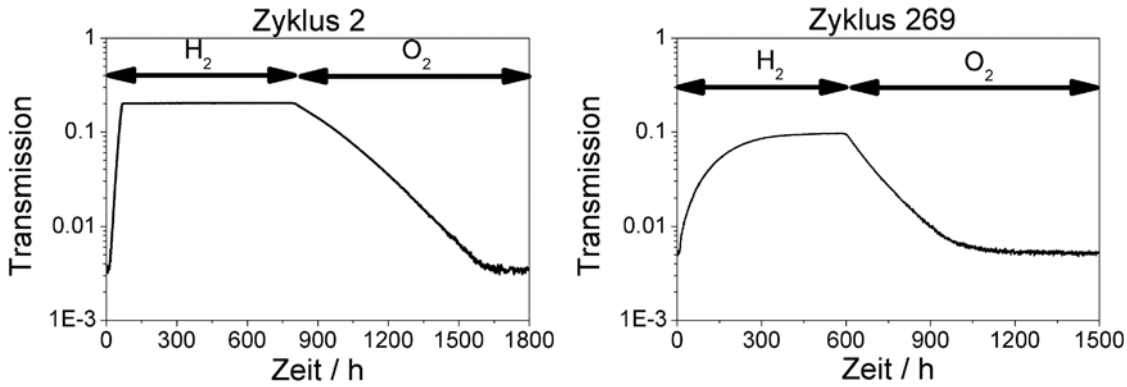


Abbildung 5.88: Logarithmisch aufgetragener Transmissionsverlauf der Schicht aus Abbildung 5.87 während des zweiten und 269. Hydrier-/Dehydrierzyklus. Deutlich zu erkennen ist der unterschiedliche Verlauf während der Hydrierung zwischen dem zweiten und 269. Zyklus. Der lineare Verlauf während der Hydrierung deutet auf eine konstante Wachstumsgeschwigkeit der Hydridphase über die gesamte Reaktion hin. Nach dem 269. Zyklus sinkt die Reaktionsrate mit zunehmender Reaktion.

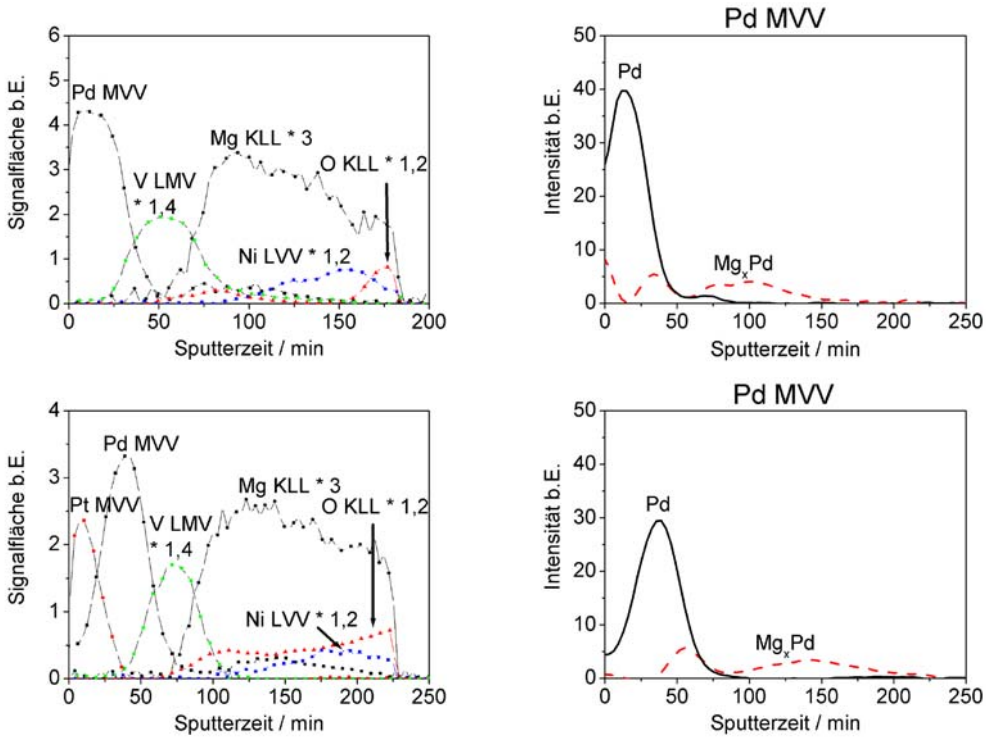


Abbildung 5.89: AES-Tiefenprofil des Schichtsystems aus Abbildung 5.87. **Oben:** nach Herstellung. **Unten:** nach 268 Hydrier-/Dehydrierzyklen. Rechts ist jeweils die Anpassung des Pd-Profils mit zwei Pd-Komponenten dargestellt. Die Messung nach der Herstellung wurde ohne die obere Pt-Schicht durchgeführt. Die Mg_xNi-Schicht oxidiert nahezu homogen über die gesamte Schichtdicke. Pd an der Mg_xNi-Grenzfläche verteilt sich durch das Zykeln in der Schicht, während die Reaktion der oberen Pd-Schicht mit der Mg_xNi-Schicht durch die V-Schicht unterbunden wird. Zu beachten ist, dass an der Pd/V-Grenzfläche (nach $\approx$ 50 min Sputterzeit) Pd vermutlich mit V reagiert. Diese Reaktion führt ebenfalls zu einer Verschiebung des Pd-Signals. Bei der Anpassung des Pd-Profils wird aus diesem Grund an der Pd/V-Grenzfläche der Mg_xPd-Komponente Signalintensität zugeordnet. Zu einem ähnlichen Effekt führt eine geringe Verschiebung des Pd-Signals an der Pd-Oberfläche.

Umwandlungsprozess, so dass die Degradation in den optischen Eigenschaften hauptsächlich auf eine Veränderung des Umwandlungsprozesses zurückgeführt werden kann. Dies ist in Abbildung 5.88 durch Vergleich der logarithmisch dargestellten Transmission bei der zweiten Hydrierung und der Hydrierung nach 268 Zyklen veranschaulicht. So zeigt die logarithmisch dargestellte Transmission beim zweiten Zyklus einen linearen Verlauf mit der Zeit, was auf eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit während der Hydrierung hinweist und durch den besonderen Umwandlungsmechanismus entsteht. Bei der 269. Hydrierung weicht die logarithmisch dargestellte Transmission deutlich vom linearen Verlauf ab. Dies wird hauptsächlich auf eine durch die Oxidation zusätzlich hervorgerufene Hydridkeimbildung im Volumen der Schicht zurückgeführt.

Die Oxidation der Schichten ist ebenfalls im AES-Tiefenprofil des Schichtsystems nach dem Zykeln zu erkennen. In Abbildung 5.89 ist das Tiefenprofil der Probe aus Abbildung 5.87 vor dem Zykeln und nach 269 Zyklen dargestellt. Die Schicht oxidiert nahezu homogen in der gesamten Schicht, so dass davon auszugehen ist, dass die Schicht durch die Umwandlungen zunehmend poröser wird und dadurch in Kontakt mit Sauerstoff oxidiert. Der Schichtaufbau mit den unterschiedlichen metallischen Schichten bleibt nach dem Zykeln erhalten. Beim Vergleich der Messungen vor und nach Zykeln ist zu beachten, dass die Messung der Probe vor dem Zykeln ohne die obere Pt-Schicht durchgeführt wurde. Das Palladium direkt an der Mg_xNi-Grenfläche scheint sich vollständig in der Mg_xNi-Schicht verteilt zu haben. Allerdings gelten wiederum die Einschränkungen, dass dies auch durch die Messung des Tiefenprofils an sich verursacht werden kann. Demgegenüber scheint die 7 nm dicke Vanadiumschicht die Reaktion der oberen Pd-Schicht mit Mg verhindern zu können. Gleichzeitig ist auch zu erkennen, dass die Vanadiumschicht im Tiefenprofil nicht in der Mg_xNi-Schicht verteilt wird, so dass vermutet werden kann, dass auch die beobachtete Verteilung von Pd in der Schicht nicht durch die Messung erzeugt wird.

5.10.2 Diskussion der Messungen zur Stabilität

In der Untersuchung der Stabilität von schaltbaren Spiegeln aus dünnen Mg_xNi-Schichten mit Zusammensetzungen im Bereich von Mg_4Ni bis Mg_8Ni konnte gezeigt werden, dass die Schichten eine reversible Umwandlung über mehrere Hydrier-/Dehydrierzyklen zeigen. Eine Degradation der Schichten äußert sich in einer Verlangsamung der Reaktionsraten und einer Verringerung der Transmission im hydrierten Zustand sowie einer erhöhten Transmission im dehydrierten Zustand.

Diese werden durch verschiedene Reaktionen beim Zykeln hervorgerufen. So zeigen die Schichtsysteme beim Zykeln offensichtlich eine fortschreitende Reaktion von Mg mit Pd. Dies führt zu einer anfänglichen Verringerung der Transmission im hydrierten Zustand und zu einer beschleunigten Oxidation der Schichten aufgrund eines geringeren Oxidationsschutzes der verbleibenden Pd-Schicht.

Im weiteren Verlauf wird eine weitere Verringerung der Transmission im hydrierten Zustand beobachtet, die auf eine Veränderung des Umwandlungsprozesses während der Reaktion mit Wasserstoff zurückgeführt wird. Bei dünneren Mg_xNi-Schichten mit einer Dicke von etwa 50 bis 60 nm wird diese Veränderung des Umwandlungsverhaltens hauptsächlich durch eine Oxidation der Schichten beim Zykeln hervorgerufen. Bei dickeren Schichten kann eine Entmischung der beiden Phasen Mg und Mg_2Ni, wie sie in der NMR-Spektroskopie gefunden wurde, zusätzlich zu einer Veränderung des Umwandlungsprozesses bei der Reaktion mit Wasserstoff führen. Die Oxidation der Schichten führt zu einer schnellen Keimbildung innerhalb der Schicht. Die Entmischung der Phasen Mg und Mg_2Ni kann neben einer Veränderung des Keimbildungsverhaltens zusätzlich zu einem weniger homogenen Wachstum der Hydridphase führen. Ein homogenes Wachstum der Hydridphase wurde bei Schichten nach der

Herstellung als Bedingung für eine vollständige Umwandlung gefunden. Weiterhin konnte anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen eine Veränderung der Schichtstruktur beobachtet werden. In Abschnitt 5.7 wurde ein möglicher Einfluss der Schichtstruktur auf das Umwandlungsverhalten diskutiert, so dass die Veränderung der Schichtstruktur zusätzlich zu einer Veränderung der Hydrierreaktion führen kann. Bei dünneren Schichten von etwa 50 nm ist der Einfluss der Schichtstruktur vermutlich aber weniger wichtig als bei dickeren Schichten.

Die Reaktion zwischen Mg und Pd konnte durch eine metallische V-Zwischenschicht mit Schichtdicken kleiner als 7 nm begrenzt werden. Aufgrund der besseren Umwandlung von Mg_xNi-Schichten mit einer Pd-Schicht auf der aktiven Mg_xNi-Schicht wurde die V-Zwischenschicht bei den Versuchen zwischen einer sehr dünnen Pd-Schicht (Dicke $< 1,3$ nm) auf der aktiven Mg_xNi-Schicht und einer katalytischen dickeren Pd-Schicht auf der Oberfläche eingebracht. Während sich die dünne Pd-Schicht auf der Oberfläche der Mg_xNi-Schicht vollständig in der Mg_xNi-Schicht „auflöst“, war die obere katalytische Schicht auch nach fast 300 Hydrier-/Dehydrierzyklen in Tiefenprofilen mittels Augerelektronenspektroskopie getrennt von der Mg_xNi-Schicht zu beobachten. Als Zwischenschichten wären allerdings nichtmetallische Materialien wünschenswert, da metallische Schichten, die keine transparenten Hydride bilden, die erreichbare Transmission im hydrierten Zustand verringern. Versuche mit 100 bis 300 nm dicken SiO_2 und MgF_2-Zwischenschichten zeigten teilweise zwar noch eine Reaktion mit Wasserstoff. Allerdings konnte keine schnelle Reaktion mit Sauerstoff beobachtet werden, so dass die Schichten im hydrierten Zustand verblieben.

Bei einem Versuch mit sehr dicken metallischen Deckschichten konnte die Oxidation der Schichten verlangsamt werden. Dennoch waren die Schichten auch mit einer insgesamt 24 nm dicken metallischen Deckschicht nach annähernd 270 Zykeln sichtbar oxidiert. Die Oxidation der Schichten resultiert vermutlich aus den großen Volumenveränderungen bei den Umwandlungen, die zu hohen Spannungen in den Schichten führen. Damit bilden sich durch kleine Risse in der Schicht bei jedem Zyklus neue Oberflächen. Falls die Oxidation durch verbesserte Deckschichten nicht in den Griff zu bekommen ist, können elektrochrome Systeme mit einem festen Elektrolyten eine Lösung des Problems darstellen.

5.11 Vergleich mit elektrochromen Systemen

Aufgrund der technischen Bedeutung elektrochromer Systeme und der Ergebnisse aus den gaschromen Versuchen wurden einfache elektrochrome Versuche mit Flüssigelektrolyten durchgeführt. Die Versuche wurden mit einem Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einem Elektrolyten aus einer 1M NaOH-Lösung ausgeführt. Neben der Aufnahme von Zyklovoltammogrammen wurden potentiostatische Methoden angewendet. Die Umwandlungen wurden während der elektrochemischen Versuche durch Aufnahme der Transmission verfolgt.

Während die elektrochrom erreichbaren Hydriergeschwindigkeiten gaschrom denen bei hohen Wasserstoffdrücken entsprechen, entsprach die elektrochrom erreichbare Dehydriergeschwindigkeit bei der Reaktion mit sauerstoffhaltigen Gasen in etwa den Sättigungswerten bei hohen Sauerstoffdrücken (oberhalb etwa 1000 Pa). Die Reaktionsraten waren überdies nur sehr gering durch Veränderung der Spannungen beeinflussbar. Dies ist erstaunlich, da man elektrochemisch durch elektrische Spannungen das (elektro)chemische Potential des Wasserstoffs viel stärker beeinflussen kann als bei der Reaktion mit Gasen. So entspricht eine Spannungserhöhung von etwa 90 mV einer Erhöhung des Wasserstoffdrucks um den Faktor 1000, während eine Spannungsdifferenz von +1V bzw. -1V gegenüber der Wasserstoff-Normal-Elektrode einem Wasserstoffpartialdruck von 10^{38} bzw. 10^{-28} Pa entspricht. Bei der Hydrierung weist die geringe Beeinflussbarkeit der Reaktionsrate auf eine zusätzliche Hydridkeimbildung an der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche hin. Um dies zu umgehen, sind bei der elektrochromen Reaktion zu hohe elektrische Spannungen zu vermeiden. Bei der Dehydrierung wird der Sättigungswert durch den maximal möglichen Wasserstofffluss über die Mg_xNi/Pd-Grenzfläche bestimmt, so dass auch elektrochrom keine höheren Dehydrierraten erreichbar sind und diese von den Eigenschaften der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche abhängen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Umwandlungsprozesse von dünnen Magnesium-Nickel-Schichten, die mit einer katalytischen Pd-Schicht bedeckt sind, bei den Reaktionen mit wasserstoff- (Hydrierung) und sauerstoffhaltigen Gasen (Dehydrierung).

Wesentlich für das Verständnis der Schaltvorgänge sind die sehr geringen Wasserstoffbeweglichkeiten in den Hydridphasen, die zu einer Blockade des Wasserstoff-Transports führen. Aus diesem Grund wird die Hydrierungsreaktion sehr stark verlangsamt, falls die Hydridbildung an der oberen Grenzfläche der Mg_xNi-Schicht, das heißt der Grenzfläche zur katalytischen Pd-Schicht, beginnt. Bei Beginn der Hydridbildung an der Substratgrenzfläche kann die Hydrierung der Schichten dagegen ungehindert ablaufen. Falls sich allerdings metallische Einschlüsse in der Hydridmatrix bilden, können diese nicht weiter hydriert werden, da die umgebende Hydridphase den Zugang von Wasserstoff blockiert. Solche metallischen Einschlüsse wirken optisch absorbierend und verringern die Transmission im hydrierten Zustand. Aus diesen Gründen ist die Hydrierungsreaktion von besonderem Interesse, insbesondere die Frage, wie die Hydridkeimbildung an der Substratgrenzfläche gefördert und eine Keimbildung im „Volumen“ der Mg_xNi-Schicht sowie an der oberen Grenzfläche zur katalytischen Pd-Schicht unterdrückt werden kann.

Die Umwandlungsprozesse wurden in der vorliegenden Arbeit eingehend mit optischen Methoden untersucht. Durch Analyse der zeitlichen Verläufe der Transmission und der Reflexionen sowohl von der Substratseite als auch von der Schichtseite konnten aus qualitativen Betrachtungen und durch Vergleich mit Berechnungen mittels Dünnschichtoptik und Effektiv-Medium-Theorien verschiedene Charakteristika der Umwandlungen bestimmt werden.

Durch strukturelle Untersuchungsmethoden, insbesondere Augerelektronenspektroskopie, Röntgenbeugung und ^{1}H-NMR-Spektroskopie, sowie Modifikationen im Schichtaufbau konnten die Zusammenhänge zwischen dem optisch beobachteten Umwandlungsverhalten und strukturellen Eigenschaften der Schichten dargestellt werden.

Bei der Untersuchung des Hydrierungsprozesses zeigten sich charakteristische Zusammensetzungsbereiche der Magnesium-Nickel-Schicht, zwischen denen Unterschiede im Umwandlungsverhalten bestehen. Die charakteristischen Bereiche der Mg_xNi-Schichten wurden in Ni-reiche ($x < 4$), mittlere Zusammensetzungen ($4 < x < 8$) und Mg-reiche Schichten ($x > 8$) eingeteilt. Diese zeigten sich auch in Röntgendiffraktogrammen nach der Herstellung der Schichten. Während für Ni-reiche Schichten Reflexe gefunden wurden, die der intermetallischen Phase Mg_2Ni zugeordnet werden konnten, wurden für Mg-reiche Schichten Reflexe gefunden, die Mg zugeordnet werden konnten. Schichten mit mittleren Zusammensetzungen waren dagegen röntgenamorph.

Für die Untersuchungen der Schichten mittels NMR-Spektroskopie musste ein besonderes Verfahren der Probenpräparation entwickelt werden. Die Schichten wurden dabei auf SiO_2-Partikel aufgedampft und nach Hydrierung zusammen mit diesen Partikeln in Roto-

ren eingebracht, die eine schnelle Rotation der Proben („Magic Angle Spinning“) und damit eine hinreichende Auflösung der Spektren erlauben. Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte nach der Hydrierung der Schichten die Bildung der erwarteten Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 nachgewiesen werden, was aus der Analyse optischer Spektren hydrierter Schichten vermutet wurde.

Merkmale der Umwandlungsprozesse

Bei der Hydrierungsreaktion zeigten alle untersuchten Mg_xNi-Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_2Ni bis $Mg_{16}Ni$, die mit einer Pd-Schicht bedeckt sind, im Gegensatz zu „reinen“ Mg-Schichten grundsätzlich eine beschleunigte Hydrid-Keimbildung an der Substratgrenzfläche mit anschließendem lagenförmigem Wachstum der Hydridphase vom Substrat zur Mg_xNi/Pd-Grenzfläche. Während für Mg-reichere Mg_xNi-Schichten (x> 4) gezeigt werden konnte, dass die Keimbildung konzentriert auf die Substratgrenzfläche ist und keine Keimbildung im Volumen der Schicht auftritt, zeigt sich bei Ni-reicheren Schichten ein komplizierteres Keimbildungsverhalten (Abbildung 6.1). Neben einer Keimbildung in der Nähe der Substratgrenzfläche zeigten diese Schichten auch eine Keimbildung im „Volumen“ der Schicht. Aufgrund der geringen Wasserstoffbeweglichkeit in den Hydridphasen führt dies nach kurzer Zeit zur Bildung einer wasserstoffundurchlässigen Hydridschicht an der Grenzfläche zur katalytischen Pd-Schicht, welche die weitere Wasserstoffabsorption erheblich verlangsamt. Beim Wachstum der Hydridphasen zeigten sich ebenfalls Unterschiede zwischen Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni-Verhältnissen. Insbesondere für Mg-reiche Mg_xNi-Schichten (x>8) aber auch für Ni-reiche Schichten ist das Wachstum der Hydridphase nicht homogen, das heißt es verbleiben metallische Einschlüsse in der wachsenden Hydridschicht. Das unvollständige Wachstum der Hydridphase ist für Mg-reiche Schichten der Grund, warum keine vollständige Umwandlung in die Hydridphase erreicht werden kann. Die beschriebenen Merkmale sind in Abbildung 6.1 zusammenfassend dargestellt.

Bei der Reaktion mit Sauerstoff (Dehydrierung) findet die Keimbildung der metallischen Phase erwartungsgemäß an der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche statt. Bei Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_2Ni bis Mg_8Ni konnte ein lagenförmiges Wachstum der metallischen Phase von der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche zur Substratgrenzfläche beobachtet werden. Bei Mg-reichen Schichten war es aufgrund von Restmetallgehalten nach der Hydrierung und aufgrund der schwächer ausgeprägten Interferenzen schwierig, genaue Aussagen über das Wachstum der metallischen Phase zu treffen.

Strukturelle Ursachen, die die Hydrid-Keimbildung bei der Reaktion mit Wasserstoff beeinflussen

Aus der Variation der Substratgrenzfläche durch vor dem Aufdampfen der Mg_xNi-Schichten aufgebrachte dielektrische und metallische Zusatzschichten konnte ein direkter Einfluss des Substrates auf die beschleunigte Hydridkeimbildung an der Substratgrenzfläche ausgeschlossen werden. Dies folgt aus dem gleichen Umwandlungsverhalten auf verschiedenen metallischen und dielektrischen Substraten. Demnach sind spezielle Grenzflächeneigenschaften und strukturelle Eigenschaften der Mg_xNi-Schichten für das Umwandlungsverhalten verantwortlich.

In Tiefenprofilen mittels Augerelektronenspektroskopie konnten an beiden Grenzflächen, der Substratgrenzfläche und der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche, Reaktionen sichtbar gemacht werden, die beim Aufdampfen der Schichten auftreten. Diese sind in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. An der Substratgrenzfläche zeigte sich bei allen Schichten eine Oxidation von Mg, das für Mg-reiche Schichten zur beschleunigten Keimbildung der Hydridphase beiträgt. Dies

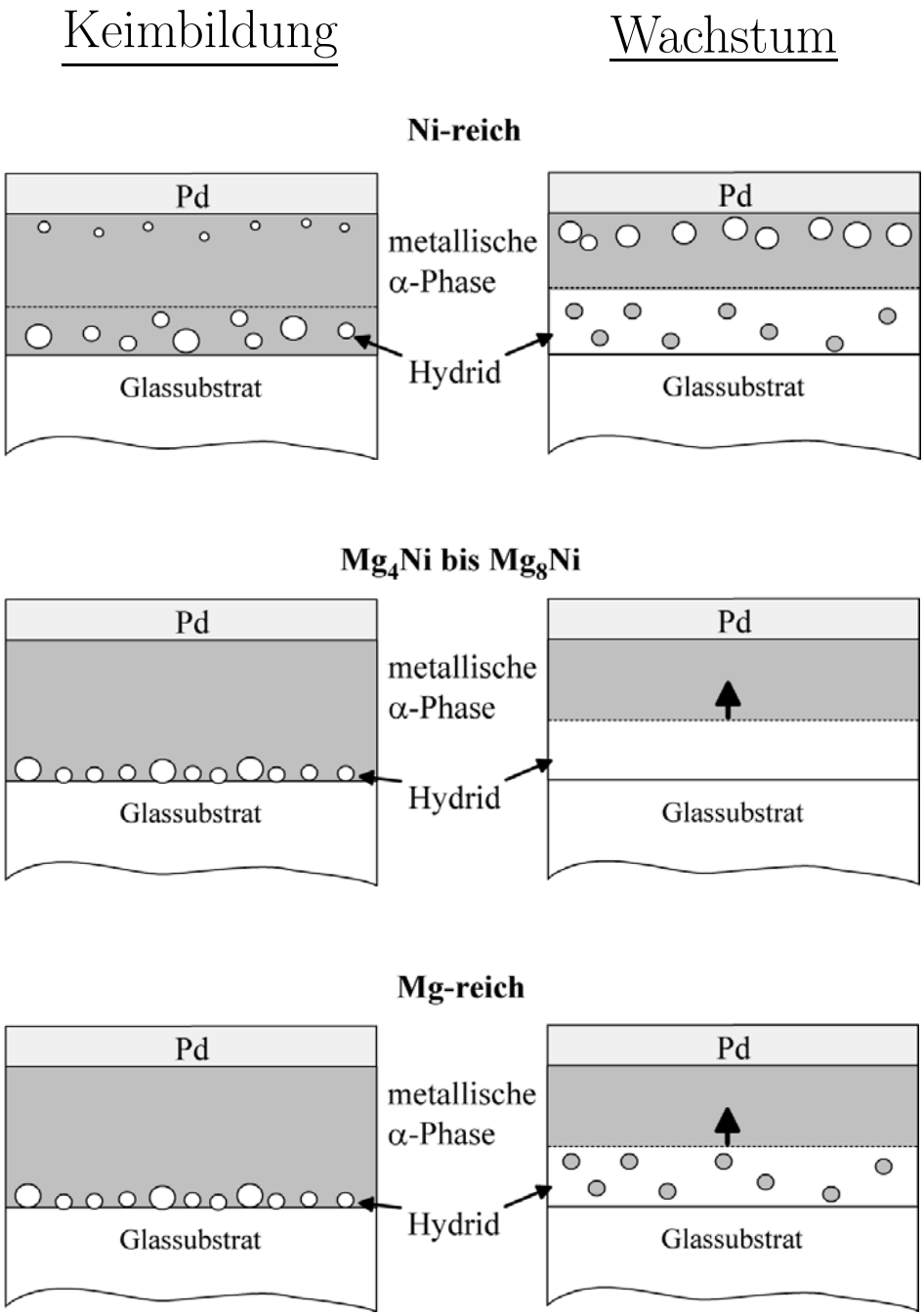


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Merkmale bei der Reaktion mit Wasserstoff, wie sie sich aus der optischen Untersuchung der Umwandlungsprozesse ergeben. **Oben:** Ni-reiche Schicht. Eine schnelle Keimbildung findet in einem ausgedehnten Bereich in der Nähe der Substratgrenzfläche statt. Zusätzlich bilden sich Keime im ,,Volumen" der Schicht vorzugsweise in der Nähe der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche. Das Wachstum der Hydridphase vom Substrat zur Mg_xNi/Pd-Grenzfläche kann mit einer unvollständig wachsenden Hydridphase beschrieben werden, d.h. es verbleiben metallische Einschlüsse. **Mitte:** Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis etwa Mg_8Ni. Die Keimbildung der Hydridphase findet bei nicht zu dicken Schichten nur an der Substratgrenzfläche statt. Die Hydridphase wächst vollständig vom Substrat zur Mg_xNi/Pd-Grenzfläche. **Unten:** Mg-reiche Schicht. Die Hydridkeimbildung findet bei nicht zu dicken Schichten nur an der Substratgrenzfläche statt. Das Wachstum der Hydridphase ist unvollständig mit einem Restmetallgehalt.

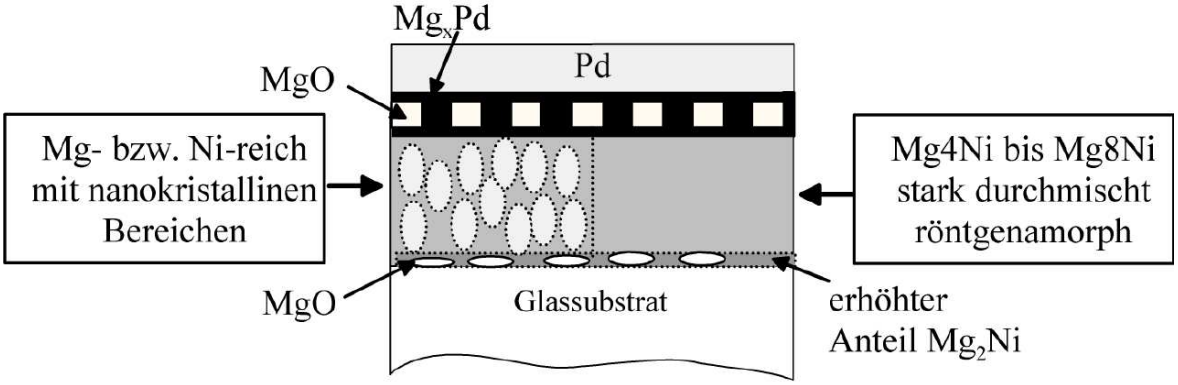


Abbildung 6.2: Strukturelle Eigenschaften der Schichten wie sie mittels Augerelektronenspektroskopie, Röntgenbeugung und ^{1}H-NMR-Spektroskopie gefunden wurden. An der Substratgrenzfläche findet man eine Oxidation von Mg und bei Mg-reicheren Schichten eine erhöhte Konzentration der Phase Mg_2Ni. An der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche findet man neben einer Oxidation von Mg auch eine Verbindungsbildung mit Pd. Mg- und Ni-reiche Schichten haben eine nanokristalline Struktur mit nanokristallinen Mg bzw. Mg_2Ni-Bereichen. Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_4Ni bis Mg_8Ni sind dagegen röntgenamorph mit einer starken Durchmischung der beiden Phasen Mg und Mg_2Ni.

konnte aus der Variation des Schichtaufbaus gezeigt werden, und wird auf eine heterogene Keimbildung der Phase MgH_2 an MgO-Clustern oder auf eine erhöhte Wasserstoffkonzentration an den Mg/MgO-Grenzflächen zurückgeführt. Eine Beeinflussung der Keimbildung der Phase Mg_2NiH_4 wurde dagegen ausgeschlossen.

An der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche zeigte sich neben einer Oxidation von Mg eine Verbindungsbildung zwischen Mg und Pd. Diese Verbindung stabilisiert die metallische Phase und verhindert die Keimbildung der MgH_2-Phase an den MgO-Partikeln in diesem Bereich. Die Unterdrückung der Keimbildung an der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche konnte als Voraussetzung für das beobachtete Umwandlungsverhalten mit Keimbildung ausschließlich an der Substratgrenzfläche identifiziert werden. Bei Schichtsystemen, bei denen durch Einbringen von Zusatzschichten die Reaktion von Mg und Pd gezielt unterdrückt wurde, fand dagegen bei oxidierter Mg_xNi-Oberfläche eine schnelle Hydridkeimbildung an der Pd/Mg_xNi-Grenzfläche statt. Dies führt zur Ausbildung einer wasserstoffundurchlässigen Hydridschicht, so dass die Mg_xNi-Schichten nicht mehr vollständig umgewandelt werden können.

Bei Mg-reicheren Schichten (x > 4) konnte an der Substratgrenzfläche neben einer Oxidation von Mg ein im Vergleich zur übrigen Schicht erhöhter Anteil der intermetallischen Phase Mg_2Ni festgestellt werden. Bei Variation der Schichtzusammensetzung über die Schichttiefe konnte gezeigt werden, dass dies bei Mg_xNi-Schichten ($4 < x < 8$) ebenfalls zu einer beschleunigten Keimbildung an der Substratgrenzfläche beitragen kann. Dies wird auf Unterschiede in der Reaktionsenthalpie der Hydridumwandlung zwischen „durchmischten“ (amorphen) und nanokristallinen Bereichen zurückgeführt und ist im Einklang mit ^{1}H-NMR-Spektren, bei denen ein - wenn auch geringer - Unterschied der chemischen Verschiebung der Signale der beiden Phasen MgH_2 und Mg_2NiH_4 zwischen nanokristallinen Mg- bzw. Mg_2Ni-Schichten und Mg_4Ni bis Mg_8Ni-Schichten gefunden wurde. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen weisen auf eine unterschiedliche Struktur und damit auf unterschiedliche Reaktionsenthalpien hin.

Bei Ni-reichen Schichten scheint die Keimbildung demgegenüber wie von Westerwaal et al. [Wes2006] vorgeschlagen hauptsächlich durch die Schichtstruktur mit einer höheren Porosität und einer kleineren Korngröße in der Nähe der Substratgrenzfläche im Vergleich mit dem „Volumen“ der dünnen Schichten zurückzuführen zu sein. Daraus ergibt sich eine höhere

Keimbildungsrate in der Nähe der Substratgrenzfläche. So findet bei Ni-reichen Schichten die Hydrid-Keimbildung über einen Bereich in der Nähe der Substratgrenzfläche verteilt statt und es tritt zusätzlich eine Hydrid-Keimbilung im „Volumen“ der Schicht auf. Bei Mg-reicheren Schichten dagegen wurde eine starke Konzentration der Hydrid-Keimbildung an der Substratgrenzfläche und eine vollständige Unterdrückung der Keimbildung im „Volumen“ der Schicht gefunden. Es wird davon ausgegangen, dass die Schichtstruktur die Keimbildung an der Substratgrenzfläche zwar auch bei Mg-reicheren Schichten beschleunigt, aber erst durch die zuvor beschriebenen Ursachen ist die Hydridkeimbildung an der Substratgrenzfläche gegenüber dem „Volumen“ der Schicht effektiv begünstigt.

Wachstum der Hydridphasen bei der Reaktion mit Wasserstoff

Unterschiede im Wachstum der Hydridphasen wurden mit strukturellen Eigenschaften der Schichten verknüpft. Bei nanokristallinen Ni-reichen und Mg-reichen Schichten wird das unvollständige Wachstum mit Restmetallgehalten auf das Vorhandensein von zwei Materialsystemen, Mg/MgH_2 und Mg_2Ni/Mg_2NiH_4, mit unterschiedlichen Reaktionsenthalpien und damit unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten zurückgeführt. In den röntgenamorphen Schichten sind diese Phasen dagegen sehr stark durchmischt, was zu einem homogenen und vollständigen Wachstum der Hydridphase führt. Mittels NMR-Spektroskopie konnte die Durchmischung durch Doppel-Quanten-Spektren hydrierter Schichten untersucht werden. Aus einer Abschätzung ergab sich eine Clustergröße der beiden Phasen im Bereich von 1,5 nm, wobei eine statistische Verteilung der Elemente Mg und Ni nicht ausgeschlossen werden kann. Die aus den Messungen der Röntgenbeugung und NMR-Messungen erhaltenen Strukturmerkmale sind in der Skizze der strukturellen Eigenschaften der Schichten in Abbildung 6.2 schematisch eingezeichnet.

Geschwindigkeitsbestimmende Schritte

Für beide Reaktionen konnten Grenzflächenreaktionsschritte als geschwindigkeitsbestimmende Schritte identifiziert werden. Bei der Hydrierung ist für große Wasserstoffpartialdrücke der Wasserstoffübertritt über die Pd/Mg_xNi-Grenzfläche geschwindigkeitsbestimmend. Bei kleinen Wasserstoffdrücken wird die Hydrierung durch die Chemisorption des Wasserstoffs an der Pd-Oberfläche kontrolliert.

Die Dehydrierungsrate zeigt bei niedrigen Sauerstoffdrücken eine lineare Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck und ist durch Chemisorption des Sauerstoffs auf der Pd-Oberfläche bestimmt. Bei höheren Sauerstoffdrücken findet man eine Sättigung der Reaktionsrate. Die Reaktionsrate der Sättigung ist vom Wasserstoffübertritt über die Mg_xNi/Pd-Grenzfläche bestimmt. Durch eine Modifikation dieser Grenzfläche kann die Reaktionsrate beeinflusst, insbesondere beschleunigt werden. Überdies ist dieser Grenzflächenschritt vom Dissoziationsdruck der Metall/Hydrid-Systeme abhängig, was bei Annahme gleicher Grenzflächeneigenschaften die Abhängigkeit der Dehydrierungsrate vom Mg/Ni-Verhältnis erklärt.

Schlussfolgerungen für elektrochrome Systeme

Die gefundenen Abhängigkeiten der Umwandlungsprozesse sind auch für elektrochrome Schichtsysteme von Bedeutung. So wurde in elektrochromen Experimenten eine von der angelegten Spannung unabhängige Dehydriergeschwindigkeit gefunden, wie sie der Dehydriergeschwindigkeit mit sauerstoffhaltigen Gasen bei höheren Sauerstoffdrücken entspricht. Dies kann auf die gleiche Ursache wie bei der Reaktion mit Sauerstoff zurückgeführt werden. Bei der Hydrierung sollten zu hohe Spannungen vermieden werden, da ansonsten eine Keimbildung der Hydridphase an der Mg_xNi/Pd-Grenzfläche induziert werden kann.

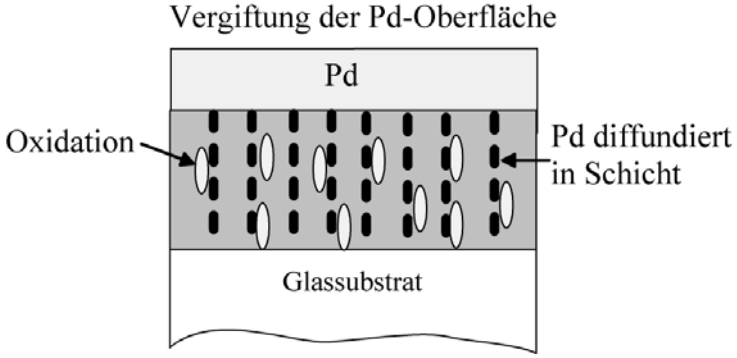


Abbildung 6.3: Degradationsmechanismen beim Schalten mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gasen. Aufgrund der fortschreitenden Reaktion zwischen Mg und Pd diffundiert Pd in die Schichten. Außerdem oxidieren die Schichten homogen über die Tiefe auf. Die Oxidation führt vermutlich auch zu einer Veränderung des Umwandlungsmechanismus.

Stabilität beim Schalten mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gasen

Versuche zur Stabilität des Schaltens mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gasen haben gezeigt, dass eine Degradation auftritt, die vor allem durch wiederholtes Schalten hervorgerufen wird. Die Reaktionen werden mit zunehmender Anzahl an Schaltzyklen langsamer und der Kontrast zwischen metallischem und halbleitendem Zustand wird geringer. Die Verlangsamung der Reaktionen wurde vor allem auf eine Vergiftung der Pd-Oberfläche zurückgeführt (siehe Abbildung 6.3), die durch geeignete Maßnahmen, insbesondere bei der Gaszufuhr, beseitigt werden konnte. Darüber hinaus wurde eine Modifizierung des Schichtaufbaus beschrieben, der eine wesentlich geringere Empfindlichkeit gegen Vergiftung aufweist. Zur Verschlechterung der Transmission im hydrierten Zustand trägt neben einer Diffusion des Pd in die Mg_xNi-Schichten nach mehreren Zyklen vor allem eine Veränderung des Umwandlungsprozesses bei. Die Diffusion des Pd in die Schicht wird vermutlich durch die Reaktion zwischen Pd und Mg befördert. Die Veränderung des Umwandlungsverhaltens führt zu einer unvollständigen Umwandlung und ist vor allem bei dünnen Schichten hauptsächlich auf eine fortschreitende Oxidation der Schichten zurückzuführen. Die Diffusion von Pd in die Mg_xNi-Schichten konnte durch dünne Schichten von Metallen, die keine Verbindungen mit Mg bilden, z.B. Vanadium, unterbunden werden. Die Oxidation der Schichten konnte auch mit dicken metallischen Schutzschichten mit einer Schichtdicke von insgesamt 24 nm zwar verlangsamt, aber nicht vollständig verhindert werden.

Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen erstmalig in umfassender Weise, dass das Umwandlungsverhalten dünner Mg_xNi-Schichten vor allem bei der Reaktion mit Wasserstoff eine komplexe Abhängigkeit von Grenzflächeneigenschaften und strukturellen Eigenschaften aufweist. Die Stabilität der Schichten beim mehrmaligen Schalten mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gasen konnte deutlich verbessert werden. Die Zyklenanzahl war zu Beginn der Arbeit begrenzt auf etwa 10 Zyklen. Durch die beschriebenen Maßnahmen konnten Schichtsysteme hergestellt werden, die auch nach annähernd 300 Zyklen schaltbar waren und damit eine um ein Vielfaches höhere Zyklierbarkeit aufweisen als in der Literatur bisher bekannt war. Das Problem der Oxidation der Schichten konnte nicht vollständig gelöst werden. Für eine weitere Verbesserung der Stabilität sind verbesserte Barriereschichten für Sauerstoff und Wasser notwendig, die zudem transparent sein sollten. Falls dies nicht möglich ist, stellen elektrochrome Systeme mit einem Festelektrolyten eine geeignete Alternative dar. Die in der

vorliegenden Arbeit durchgeführte grundlegende Untersuchung zum Umwandlungsverhalten liefert für beide Ansätze äußerst wertvolle Erkenntnisse zum Verständnis der Vorgänge und zum Aufbau der Schichtsysteme.

Anhang A

Verwendete Symbole

Die Bezeichnungen der Symbole wurden wie allgemein üblich verwendet. Hierdurch kommt es in einigen Fällen zu einer mehrfachen Verwendung in unterschiedlichen Zusammenhängen.

A	Fläche
At%	Atomprozent
B_0	magnetische Flussdichte des stationären Magnetfeldes in der NMR
B_1	magnetische Flussdichte (Amplitude) des Radiofrequenzfeldes in der NMR
c	Lichtgeschwindigkeit Vakuum
D	Diffusionskoeffizient, dielektrische Verschiebung (Optik)
e^-	Elektron
E	Energie
E_F	Fermienergie
E_g	Bandlücke
F	elektrisches Feld
FF	Füllfaktor, Volumenanteil eingebetteter Teilchen
f	Korrelationsfaktor Diffusion
f_j	Oszillatorstärke
$f_j^* = f_j \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0}$	Oszillatorstärke mit Vorfaktor $\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0}$ zusammengefasst
G	freie Enthalpie
h	Plancksche Konstante $6,6262 \cdot 10^{-34}[Js]$
H_{Pd}, H_{Mg_xNi}, H_{MgPd}	gelöster Wasserstoff in Palladium, (α-)Mg$_x$Ni und MgPd-Verbindung
k	Boltzmannkonstante $1,38062 \cdot 10^{-23}[JK^{-1}]$
$k = 2\pi/\lambda$	Wellenzahl
k_{Hin}	Ratenkonstante Hinreaktion
k_{Rueck}	Ratenkonstante Rückreaktion
K_{Ads}	Gleichgewichtskonstante der Adsorption
l	Sprungweite bei Diffusion
MAS	Magic Angle Spinning, Probenrotation am Magischen Winkel (NMR)
m_0	Ruhemasse Elektron
m^*	effektive Masse
$\tilde{n} = n + i\kappa$	komplexer Brechungsindex
n	(Realteil) Brechungsindex
P	Polarisation
r	Radius
t	Zeit
V	Volumen
v_{Hin}	Rate der Hinreaktion

v_{Rueck}	Rate der Rückreaktion
$v_{Netto} = v_{Hin} - v_{Rueck}$	Nettoreaktionsrate

$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$	Absorptionskoeffizient
χ	Suszebtibilität
ϵ_0	dielektrische Konstante Vakuum $8,8542 \cdot 10^{-12}[AsV^{-1}m^{-1}]$
ϵ_{eff}	effektive dielektrische Funktion (Effektivmedium)
ϵ_M	dielektrische Funktion Matrix (Effektivmedium)
ϵ_P	dielektrische Funktion eingebetteter Teilchen (Effektivmedium)
ϵ_r	komplexe dielektrische Funktion
ϵ_1	Realteil dielektrische Funktion
ϵ_2	Imaginärteil dielektrische Funktion
γ	spezifische Grenzflächenenergie, gyromagnetisches Verhältnis (NMR)
γ_{SM}	spezifische Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Matrix
γ_{KM}	spezifische Grenzflächenenergie zwischen Keim und Matrix
γ_{SK}	spezifische Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Keim
γ_j	Dämpfung (Oszillatormodell)
κ	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
μ	chemisches Potential, magnetisches Moment (NMR)
ν	Frequenz $[Hz]$
$\omega = 2\pi\nu$	Kreisfrequenz $[Hz]$
ω_L	Larmorfrequenz
$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0}\right)^{\frac{1}{2}}$	Plasmafrequenz
ω_0	Resonanzfrequenz (Oszillatormodell)
ω_1	Nutationsfrequenz (NMR)
ρ	Dichte
τ_c	Korrelationszeit
τ_d	Zeit zwischen zwei Diffusionssprüngen
θ_H	Oberflächenbedeckungsgrad Wasserstoff
$\square_{Mg_xNi}$, $\square_{MgPd}$	freier Zwischengitterplatz fr die Wasserstofflösung in Mg_xNi bzw. MgPd

Anhang B

Beziehungen zwischen den optischen Konstanten

Beziehungen zwischen den Real und Imaginärteilen der dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon_r} = \epsilon_1 + \epsilon_2$ und dem Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \tag{B.1}$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \tag{B.2}$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \tag{B.3}$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \tag{B.4}$$

$$\tag{B.5}$$

Anhang C

Phasendiagramme der Systeme Mg-Pd, Mg-V und Mg-Mn

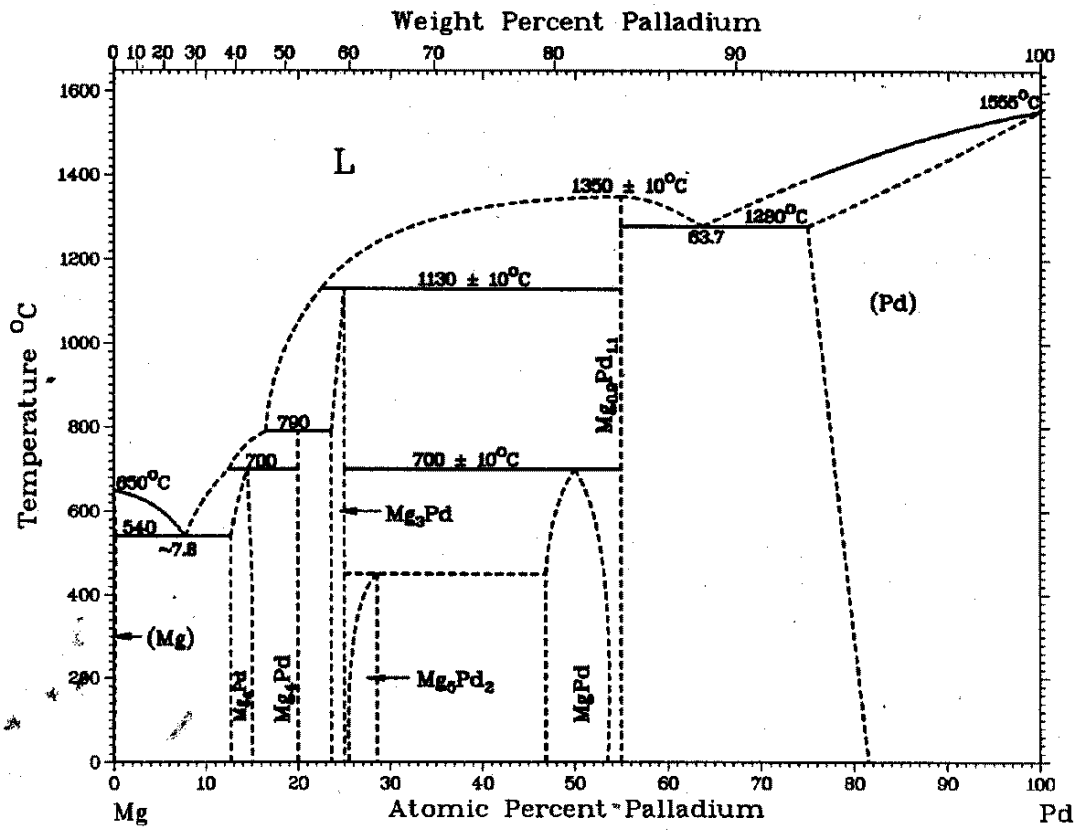


Abbildung C.1: Phasendiagramm des Systems Mg-Pd. Palladium löst sich in Magnesium nur zu einem verschwindend geringen Bruchteil, während sich Mg in Pd bis zu etwa 20 At% löst. Magnesium und Palladium zeigen im Gleichgewichtsphasendiagramm eine Reihe von intermetallischen Verbindungen. Für die Arbeit ist vor allem die Mg-reiche Verbindung Mg_6Pd von Bedeutung. Aus [Nay1988].

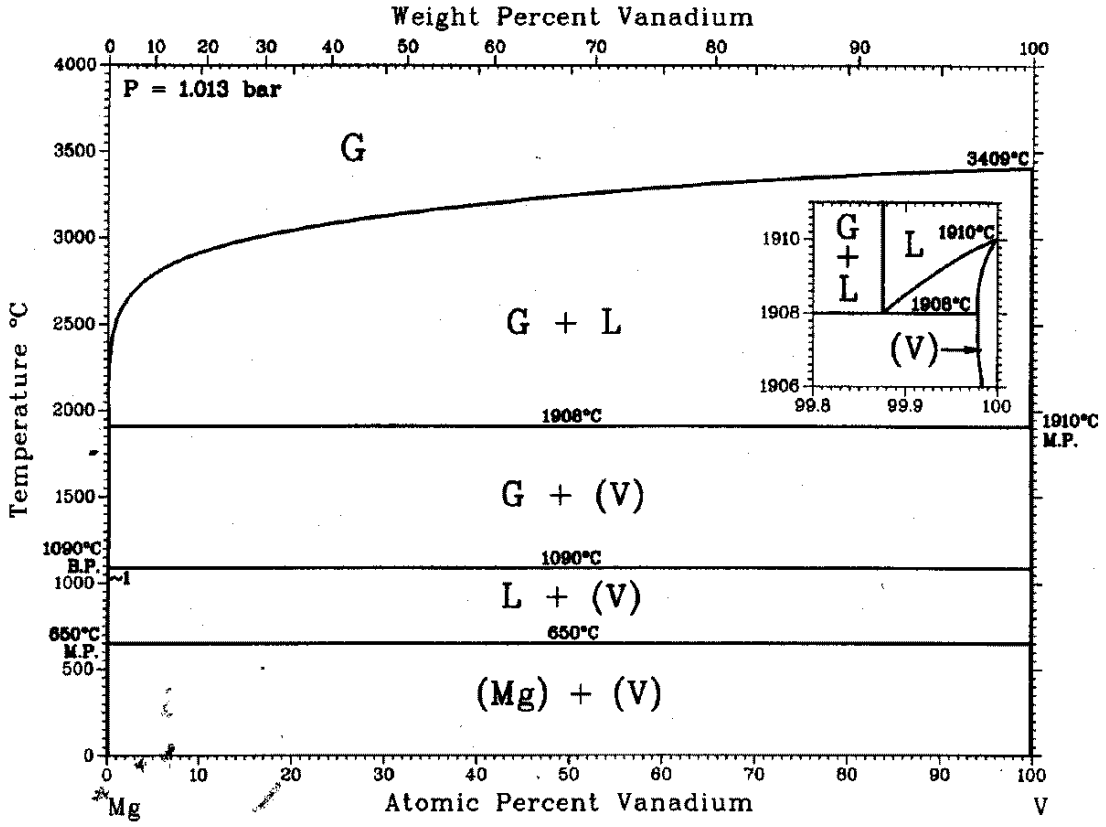


Abbildung C.2: Phasendiagramm des Systems Mg-V. Magnesium und Vanadium lösen sich im Gleichgewicht nur zu einem geringen Bruchteil im jeweils anderen Metall. Es sind keine intermetallische Verbindungen bekannt. Aus [Nay1988].

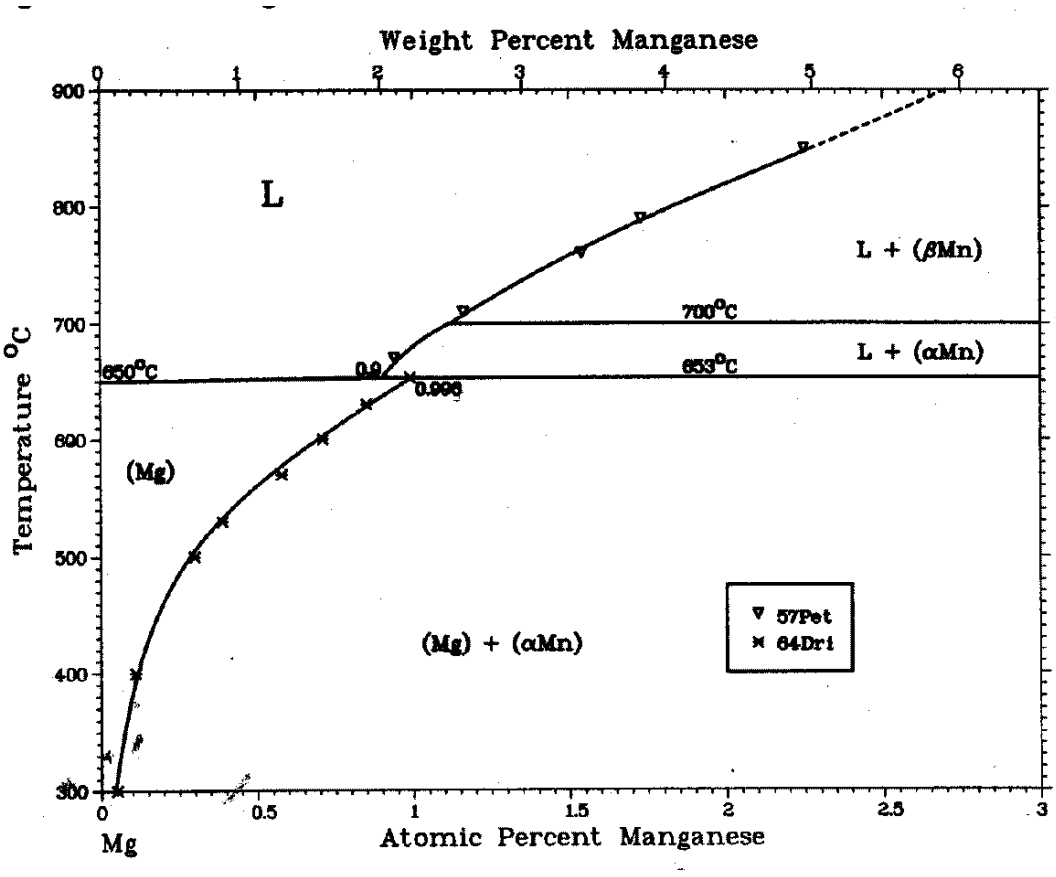


Abbildung C.3: Phasendiagramm des Systems Mg-Mn. Auch Mn löst sich nur zu einem geringen Anteil in Mg. Wie bei Vanadium sind auch hier keine intermetallischen Verbindungen bekannt. Aus [Nay1988].

Literatur

[Ale1969] G. Alefeld, Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas, phys. stat. sol. 32 (1969) 67-79

[Ale1978a] G. Alefeld, J. Völkl, Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics Vol. 29, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1978)

[Ale1978b] G. Alefeld, J. Völkl, Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics Vol. 29, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1978)

[Arn2005] M. Arntzen, persönliche Mitteilung

[Aue1974] W. Auer, H. J. Grabke, The kinetics of hydrogen absorption in palladium (α- and β-phase) and palladium-silver-alloys, Berichte der Bunsengesellschaft 78 (1974) 58-67

[Bay1999] C. A. Bayse, M. B. Hall, Prediction of the geometries of simple transition metal polyhydride complexes by symmetry analysis, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1348-1358

[Beh1999] F. Behrendt, Experimentelle und numerische Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse, Habilitationsschrift (1999), Fakultät für Energietechnik Universität Stuttgart

[Ben1983] P. A. Bennet, J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Electronic structure of Ni and Pd alloys. III. Correlation effects in the auger spectra of Ni alloys, Phys. Rev. B 27 (1983) 2194-2209

[Bin2002] bine Informationsdienst, Schaltbare und regelbare Verglasungen, themeninfo I/02 (online erhältlich)

[Blo1997] J. Bloch, M. H. Mintz, Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation-a review, J. Alloys and Compounds 253-254 (1997) 529-541

[Blu1960] W. E. Blumberg, J. Eisinger, Effective mass in gray tin from Knight shift measurements, Phys. Rev. 120 (1960) 1965-1968

[Bor2005] A. Borgschulte, W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, H. Schreuders, J. H. Rector, B. Dam, R. Griessen, Combinatorial method for the development of a catalyst promoting hydrogen uptake, J. Alloys and Compounds 404-406 (2005) 699-705

[Bow2002] R.C. Bowman Jr., B. Fultz, Metallic Hydrides I: Hydrogen Storage and Other Gas-Phase Applications, MRS Bulletin September (2002) 688-693

[Bra1996] M. S. Brandt, S. E. Ready, J. B. Boyce, ^{29}Si nuclear magnetic resonance of luminescent silicon, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 188-190

[Bri1973] P. Brill, J. Voitländer, Palladium and proton Knight shift in palladium hydride, Berichte der Bunsengesellschaft 77 (1973) 1097-1103

[Bri1990] D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Volume 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. (1990)

[Bro1965] H. Brodowsky, Das System Palladium/Wasserstoff, Z. Physik. Chem. N.F. 44 (1965) 129-142

[Bro2001] S.P. Brown, H.W. Spiess, Advanced solid-state NMR methods for the elucidation of structure and dynamics of molecular, macromolecular and supramolecular systems, Chem. Rev. 101 (2001) 4125-4155

[Bru1935] D.A.G. Bruggemann, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, Ann. d. Phys. 24 (1935) 636-679

[Che1986] D. B. Chesnut, NMR chemical shift bond length derivatives of the first- and second-row hydrides, Chemical Physics 110 (1986) 415-420

[Chr1969] H. R. Christensen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, 2. Auflage, Verlag Sauerländer, Aarau (1969)

[Due2004] M.J. Duer, Introduction to solid-state NMR, Blackwell Publishing Ldt. (2004)

[Eli1999] N. Eliaz, D. Eliezer, An Overview of Hydrogen Interaction with Amorphous Alloys, Advanced Performance Materials 6 (1999) 5-31

[Ell2004] J. Ell, A. Georg, V. Wittwer, W. Graf, Switching mechanism and kinetics of magnesium-nickel switchable mirrors, Extended Abstract, 6th International Meeting on Electrochromism-I.M.E.-6, Brno August/September 2004

[Ell2006a] J. Ell, A. Georg, Reasons for the specific kinetics of switchable mirrors of magnesiumn nickel films, Proceedings Photonics Europe (2006)

[Ell2006b] J. Ell, A. Georg, M. Arntzen, A. Gombert, W. Graf, V. Wittwer, Optical investigation of the hydrogenation and dehydrogenation mechanisms of evaporated MgNi films, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 503-517

[Fir1998] T. K. Firman, C. R. Landis, Structure and electron counting in ternary transition metal hydrides, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 12650-12656

[Fox2001] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press 2001

[Fro1987] E. Fromm, H. Ushida, Surface penomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds, J. Less-Common Metals 131 (1987) 1-12

[Fug1983] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierek, P. A. Bennett, Electronic structure of Ni and Pd alloys. I. X-ray photoelectron spectroscopy of the valence bands, Phys. Rev. B 27 (1983) 2145-2178

[Fuj1997] H. Fujii, S. Orimo, K.Ikeda, Cooperative hydriding properties in a nanostructured Mg_2Ni-H system, J. Alloys and Compounds 253-254 (1999) 80-83

[Gar1999] G. N. Garcia, J. P. Abriata, J. O. Sofo, Calculation of the electronic and structural properties of cubic Mg_2NiH_4, Phys. Rev. B 59 (1999) 11746-11754

[Gee1983] B. M. Geerken, R. Griessen, Concentration and temperature dependence of the electrical resistivity of quenched PdH_x, J. Phs. F: Met. Phys. 13 (1983) 963-973

[Geo2004] A. Georg, persönliche Mitteilung

[Geo2006] A. Georg, persönliche Mitteilung

[Ger1987] N. Gerard, Role of nucleation in some hydride formation kinetics, J. Less-Common Metals 131 (1987) 13-23

[Gie2002] I. A. M. E. Giebels, J. Isidorsson, E. S. Kooij, A. Remhof, N. J. Koeman, J. H. Rector, A. T. M. van Gogh, R. Griessen, Highly reflecting Y/Mg-H_x multilayered switchable mirrors, J. Alloys and Compounds 330-332 (2002) 875-881

[Gie2004a] I. A. M. E. Giebels, J. Isidorsson, R. Griessen, Highly absorbing black Mg and rare-earth-Mg switchable mirrors, Phys. Rev. B 69 (2004) 205111 1-11

[Gie2004b] I. A. M. E. Giebels, Shining light on magnesium based switchable mirrors, Doktorarbeit, Department of Physics and Astronomy, Vrije Universiteit Amsterdam (2004)

[Got1998] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998

[Gri1997] R. Griessen, J. N. Huiberts, M. Kremers, A. T. M. van Gogh, N. J. Koeman, J. P. Dekker, P. H. L. Notten, Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties, J. Alloys and Compounds 253-254 (1997) 44-50

[Gri2001] R. Griessen, Switchable mirrors, Europhysics News 32 (2001)

[Hae2002] U. Häussermann, H. Blomqvist, D. Noreus, Bonding and Stability of the hydrogen storage material Mg_2NiH_4, Inorg. Chem. 41 (2002) 3684-3692

[Han1938] Hanawalt et al., Anal. Chem. 10 (1938) 475

[Han2002] J.W. Hanneken, D.B. Baker, M.S. Conradi, J.A. Eastman, NMR study of the nanocrystalline palladium-hydrogen system, J. Alloys and Compounds 330-332 (2002) 714-717

[Har1966] W. A. Harrisson, Parallel-band effects in interband optical absorption, Phys. Rev. 147 (1966) 467-469

[Has2005] D. Hasselkamp, persönliche Mitteilung

[Hay1983a] S. Hayashi, K. Hayamizu, O. Yamamoto, ^{1}H NMR study of hydrogen motion in the β phase of the Mg_2NiH_x system, J. Chem. Phys. 79 (1983) 2308-2314

[Hay1983b] S. Hayashi, K. Hayamizu, O. Yamamoto, The relation between the hydrogen motion and the phase transition in the β phase of the Mg_2NiH_x system, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5572-5578

[Hay1997a] S. Hayashi, Accurate determination of ^{1}H Knight shifts in Mg_2NiH_x and MgH_x by means of high-speed magic angle spinning, J. Alloys and Compounds 248 (1997) 66-69

[Hay1997b] S. Hayashi, B. Nowak, S.-i. Orimo, H. Fujii, ^{1}H NMR and magnetization of a nanostructured composite material of the Mg_2Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding, J. Alloys and Compounds 256 (1997) 159-165

[Hay1997c] S. Hayashi, S.-i. Orimo, H. Fujii, Local structures and hydrogen dynamics in amorphous and nanostructured Mg-Ni-H systems as studied by ^{1}H and ^{2}H nuclear magnetic resonance, J. Alloys and Compounds 261 (1997) 145-149

[Hec2001] E. Hecht, Optik, 3.Auflage, Oldenbourg Verlag (2001)

[Hig1999] K. Higuchi, H. Kajioka, K. Toiyama, H. Fujii, S. Orimo, Y. Kiguchi, In situ study of hydriding-dehydriding properies in some Pd/Mg thin films with different degree of Mg crystallization, J. Alloys and Compounds 293-295 (1999) 484-489

[Hir1981] T. Hirata, T. Matsumoto, M. Amano, Y. Sasaki, In situ X-ray diffractometry study of the hydride in the intermetallic compound Mg_2Ni, J. Phys. F: Met. Phys. 11 (1981) 521-529

[Hjo1996] P. Hjort, A. Krozer, B. Kasemo, Hydrogen sorption kinetics in partly oxidized Mg films, J. Alloys and Compounds 237 (1996) 74-80

[Hof1988] R. Hoffmann, Solids and Surfaces, A chemists view of bonding in extended structures, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1988)

[Hui1996] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, N. J. Koeman, Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties, Nature 380 (1996) 231-234

[Hum1971] R.E. Hummel, Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen, Springer Verlag (1971)

[Ich1983] S. Ichimura, R. Shimizu, J. P. Langeron, Backscattering correction for quantitative auger analysis. III. A simple functional representation of electron backscattering factors, Surface Science 124 (1983) L49-L54

[Isi2003] J. Isidorsson, I.A.M.E. Giebels, H. Arwin, R. Griessen, Optical properties of MgH_2 measured in situ by ellipsometry and spectrophotometry, Phys. Rev. B 68 (2003) 115112 1-13

[Joh2004] E. Johansson, C. Chacon, C. Zlotea, Y. Andersson, B. Hjörvarsson, Hydrogen uptake and optical properties of sputtered Mg-Ni thin films, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 7649-7662

[Kas2000] D. Kashiev, Nucleation: Basic theory with applications, Butterworth-Heinemann, London 2000

[Kaz1977] S. Kazama, Y. Fukai, High resolution measurements of proton NMR in VH_x, NbH_x and TaH_x: proton Knight shift and magnetic susceptibility, J. Less-Common Metals 53 (1977) 25-33

[Kir1982] R. Kirchheim, F. Sommer, G. Schluckebier, Hydrogen in amorphous metals - I, Acta metallurgica f30 (1982) 1059-1068

[Kit1999] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 12. Auflage, Oldenbourg Verlag München (1999)

[Kla2001] T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann, Nanocrystalline Mg-based hydrides: hydrogen storage for the zero-emission vehicle, Materials Science Forum 360-362 (2001) 603-608

[Kni1949] W. D. Knight, Nuclear magnetic resonance shift in metals, Phys. Rev. 76 (1949) 1259-1260

[Kow1974] S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, R. A. Pollak, D. A. Shirley, Relative effect of extra-atomic relaxation on Auger and binding-energy shifts in transition metals and salts, Phys. Rev. B 9 (1974) 381-391

[Kro1990] A. Krozer, B. Kasemo, Hydrogen uptake by Pd-coated Mg: Absorption-Decomposition isotherms and uptake kinetics, J. Less-Common Metals 160 (1990) 323-342

[Lev2001] M.H. Levitt, Spin Dynamics, John Wiley & Sons Ltd., Cichester (2001)

[Lia1999] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. van Neste, R. Schulz, Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems

[Liu1996] C. Liu, G.E. Maciel, The fumed silica surface: a study by NMR, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 5103-5119

[Loh2004a] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, J. L. M. van Mechelen, C. Chacon, E. Johansson, B. Dam, R. Griessen, The structural and optical properties of Mg_2NiH_x switchable mirrors upon hydrogen loading, Phys. Rev. B 70 (2004) 165411 1-12

[Loh2004b] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, B. Noheda, S. Enache, I. A. M. E. Giebels, B. Dam, R. Griessen, Self-organized layered hydrogenation in black Mg_2NiH_x switchable mirrors, Phys. Rev. Letters 93 (2004) 197404 1-4

[Loh2005] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, A. C. Lokhorst, J. L. M. van Mechelen, B. Dam, R. Griessen, Double layer formation in Mg-TM switchable mirrors (TM: Ni, Co, Fe), J. Alloys and Compounds 404-406 (2005) 490-493

[Loh2006] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, J. L. M. van Mechelen, H. Schreuders, B. Dam, R. Griessen, The dielectric function of Mg_yNiH_x thin films ($2 \leq y \leq 10$), eingereicht bei J. Alloys and Compounds, Im Druck

[Lup1987] D. Lupu, R. Sârbu, A. Biris, Semiconducting properties of Mg_2NiH_4, International Journal of Hydrogen Energy 12 (1987) 425-426

[Mac1995] R. Machorro, J. M. Siqueiros, S. Wang, Optical properties of Mg, from UV to IR, using ellepsometry and reflectometry, Thin Solid Films 269 (1995) 1-5

[Man1998] A. Mandelis, J. A. Garcia, Pd/PVDF thin film hydrogen sensor based on laser-amplitude-modulated optical-transmittance: dependence on H_2 concentration and device physics, Sensors and Actuators B 49 (1998) 258-267

[Mar1996] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, E. Fromm, Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys, J. Alloys and Compounds 238 (1996) 193-201

[Mar1997] A. Marko, P. Braun, Herausgeber, Thermische Solarenergienutzung an Gebäuden - Für Ingenieure und Architekten, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1997)

[Mau1996] F. Mauri, B. G. Pfrommer, S. G. Louie, Ab initio theory of NMR Chemical shifts in solids and liquids, Phys. Rev. letters 77 (1996) 5300-5303

[Mec2004a] J. L. M. van Mechelen, B. Noheda, W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, J. H. Rector, B. Dam, R. Griessen, Mg-Ni-H films as selective coatings: tunable reflectance by layered hydrogenation, Appl. Phys. Letters 84 (2004) 3651-3653

[Mec2004b] J. L. M. van Mechelen, The highly tunable Mg-Ni-H switchable mirror system, Master thesis, Department of Physics and Astronomy, Vrije Universiteit Amsterdam (2004)

[Mes1970] C. E. Messer, Hydrides versus Fluorides: structural comparisons, J. solid state chemistry 2 (1970) 144-155

[Mue1968] W. M. Mueller, J. P. Blackledge, Metal hydrides, Academic Press, New York (1968)

[Mue1987a] T. Mütschele, R. Kirchheim, Segregation and Diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium, Scripta Met. 21 (1987) 135-140

[Mue1987b] T. Mütschele, R. Kirchheim, Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary, Scripta Met. 21 (1987) 1101-1104

[Mye2002] W.R. Myers, L-W. Wang, T.J. Richardson, M.D. Rubin, Calculation of thermodynamic, electronic and optical properties of monoclinic Mg_2NiH_4, J. Appl. Phys. 91 (2002) 4879-4885

[Nag1999] D. G. Nagengast, A. T. M. van Gogh, E. S. Kooij, B. Dam, R. Griessen, Contrast enhancement of rare-earth switchable mirrors through microscopic shutter effect, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2050-2052

[Nay1988] A. A. Nayeb-Hashemi, J. B. Clark, Phase diagrams of binary magnesium alloys, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, ASM International (1988)

[Nis1999] C. Nishimura, M. Komaki, M. Amano, Hydrogen permeation through magnesium, J. Alloys and Compounds 293-295 (1999) 329-333

[Nor1986] D. Noreus, L. Kihlborg, Twinning at the unit cell level in the low temperature phase of Mg_2NiH_4 studied by electron microscopy, J. Less-Common Metals 123 (1986) 233-239

[Nor1987] J. K. Nørskov, F. Besenbacher, Theory of hydrogen interaction with metals, J. Less-Common Metals 130 (1987) 475-490

[Oel2001] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, J. Alloys and Compounds 315 (2001) 237-242

[Ohr1992] M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press (1992)

[Ori1998] S. i. Orimo, H. Fujii, Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg-Ni alloys: a review, Intermetallics 6 (1998) 185-192

[Ori1999] S. i. Orimo, H. Fujii, Hydriding properties of nanostructured Mg-x at. % Ni (x= 33 ≈ 50) with a different amount of amorphous MgNi, International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 933-937

[Pal1991] E. D. Palik, Editor, Handbook of optical constants II, Academic Press (1991) San Diego

[Phy1998] Physical Electronics, MultiPak Version 6.0, Eden Prairie (1998)

[Por2000] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, 2. Auflage (1992), Nachdruck 2000, Stanley Thornes (Publishers) Ltd

[Qia1988] S. Quian, D.O. Northwood, Hysteresis in Metal-Hydrogen systems: A critical review of the experimental observations and theoretical models, Int. J. Hydrogen Energy 13 (1988) 25-35

[Rap2003] A. Rapp, Structure and dynamics of supramolecular assemblies studied by advanced solid-state NMR spectroscopy, Dissertation, Mainz (2003)

[Rei1968] J.J.Reilly, R.H. Wiswall, The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg_2NiH_4, Inorganic Chemistry 7 (1968) 2254-2256

[Ren1978] J. Renner, H. J. Grabke, Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei der Hydrierung von Legierungen, Z. Metallkunde 69 (1978) 639

[Ric2001] T. J. Richardson, J. L. Slack, R. D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis, M. D. Rubin, Switchable mirrors based on nickel-magnesium films, Appl. Phys. Letters 78 (2001) 3047-3049

[Ric2002a] T. J. Richardson, Electrochromic materials, devices and process of making, Patent, Pub. No.: US 2002/0044717 A1

[Ric2002b] T. J. Richardson, J. L. Slack, B. Farangis, M. D. Rubin, Mixed metal films with switchable optical properties, Appl. Phys. Letters 80 (2002) 1349-1351

[Ric2003] T. J. Richardson, B. Farangis, J. L. Slack, P. Nachimuthu, R. Perera, N. Tamura, M. D. Rubin, X-ray absorption spectroscopy of transition metal-magnesium hydride thin films, J. Alloys and Compounds 356-357 (2003) 204-207

[Ryd1989] J. Rydén, B. Hjörvarsson, T. Ericsson, E. Karlsson, A. Krozer, B. Kasemo, Unusual kinetics of hydride formation in Mg-Pd sandwiches studied by hydrogen profiling and quartz crystal microbalance measurements, J. of the Less-Common Metals 152 (1989) 295-309

[Saa2004] K. Saalwächter, M. Krause, W. Gronski, Study of molecular interactions and dynamics in thin silica surface layers by proton solid-state NMR spectroscopy, Chem. Mater. 16 (2004) 4071-4079

[Saa2006] K. Saalwächter, persönliche Mitteilung

[San1999] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, J. Alloys and Compounds 293-295 (1999) 877-888

[Sas1998] M.V.C. Sastri, B. Viswanathan, S. Srinivasa Murthy, Metal hydrides, Springer-Verlag 1998

[Sch1961] H. E. Schmidt, R. E. Hummel, Metalloptische Untersuchungen an Silber-Palladium- und Nickel-Chrom-Legierungen, Z. Metallkde. 52 (1961) 337-343

[Sch1979] L. Schlapbach, D. Schalthiel, P. Oelhafen, Catalytic effect in the hydrogenation of Mg and Mg compounds:surface analysis of Mg-Mg_2Ni and Mg_2Ni, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 1235-1246

[Sch1992] L. Schlapbach, Editor, Hydrogen in Intermetallic Compounds II: Surface and Dynamic Properties, Applications, Topics in Applied Physics 67, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1992)

[Sch2005] H. G. Schimmel, G. J. Kearley, J. Huot, F. M. Mulder, Hydrogen diffusion in magnesium metal (α phase) studied by ab initio computer simulations, J. Alloys and Compounds 404-406 (2005) 235-237

[Sea1979] M. P. Seah, W. A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electon inelastic mean free paths in solids, Surface and Interface Analysis 1 (1979) 2-11

[Sek1983] T. Sekine, K. Hirata, A. Mogami, Matrix effect correction in quantitative auger electron spectroscopy, Surface Science 125 (1983) 565-574

[Sen1987] J. Senegas, M.Y. Song, M. Pezat, B. Darriet, Phase charactrization and hydrogen diffusion study in the Mg-Ni-H system, J. Less-Common Metals 129 (1987) 317-326

[Sha2004] C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo, Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage, Int. J. Hydrogen Energy 29 (2004) 73-80

[Sla2006] J. L. Slack, J. C. W. Locke, S. -W. Song, J. Ona, T. J. Richardson, Metal hydride switchable mirrors: Factors influencing dynamic range and stability, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 485-490

[Slu1997] P. van der Sluis, M. Ouwerkerk, P. A. Duine, Optical switches based on magnesium lanthanide alloy hydrides, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3356-3358

[Slu1998] P. van der Sluis, Optical switches of gadolinium-magnesium multilayers, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1826-1828

[Som1980] F. Sommer, G. Bucher, B. Predel, Thermodynamic investigations of Mg-Cu and Mg-Ni Metallic glasses, Journal de Physique, Colloque 41 (1980) C8 563-566

[Son1987] M. Y. Song, E. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat, P. Hagenmuller, Hydriding and Dehydrigding characteristics of mechanically alloyed mixtures Mg-xwt.% Ni (x=5, 10, 25 and 55), J. Less-Common Metals 131 (1987) 71-79

[Son2004] Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang, Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applicatioins: A first-principles investigation, Phys. Rev. B 69 (2004) 094205 - 1-11

[Spa1993] P. Spatz, H. A. Aebischer, A. Krozer, L. Schlapbach, The diffusion of H in Mg and the nucleation and growth of MgH_2 in thin films, Zeitschrift für Physikalische Chemie 181 (1993) 393-397

[Swi1972] A. C. Switendick, Electronic energy bands of metal hydrides-Palladium and Nickel hydride, Berichte der Bunsengesellschaft 76 (1972) 535-542

[Tan1988] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials, Surface and Interface Analysis 11 (1988) 577-589

[Tan1990] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Material dependence of electron inelasic mean free paths at low energies, J. Vaccum Science & Technology A 8 (1990) 2213-2216

[The1989] W. Theiß, Optische Eigenschaften inhomogener Materialien, Dissertation (1989) RWTH Aachen

[The1995] W. Theiß, S. Henkel, M. Arntzen, Connecting microscopic and macroscopic properties of porous media: choosing appropriate effective medium concepts, Thin Solid Films 255 (1995) 177-180

[The2004] W. Theiß, Code Version 2.3 (Aachen 2004)

[Toe1982] J. Töpler, H. Buchner, H. Säufferer, Measurements of the diffusion of hyrogen atoms in magnesium and Mg_2Ni by Neutron Scattering, J. of the Less-Common Metals 88 (1982) 397-404

[Vaj2002] P. Vajeeston, P. Ravindran, A.Kjekshus, H. Fjellvag, Pressure-induced structural transitions in MgH_2, Phys. Rev. Letters 89 (2002) 175506 1-4

[Vaj2004] J.J. Vajo, F. Mertens, C.C. Ahn, R.C. Bowman, B. Fultz, Altering Hydrogen Storage Properties by Hydride Destablilization through Alloy formation: LiH and MgH_2 Destabilized with Si, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 13977-13983

[Wal2005a] G. Walze, P. Nitz, J. Ell, Combination of microstructures and optically functional coatings for solar control glazing, Solar Energy Materials & Solar Cells 89 (2005) 233-248

[Wal2005b] G. Walze, Mikrostrukturierte Oberflächen in Kombination mit optischen Schaltungsmechanismen zum Tageslichtmanagement, Dissertation, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, 2005

[War1969] B. E. Warren, X-ray diffraction, Addison-Wesley Reading 1969

[Wat1990] D. G. Watson, Improved dynamic range and automated lineshape differentiation in AES/XPS composition versus depth profiles, Surface and Interface Analysis 15 (1990) 516-524

[Wes2005] R. J. Westerwaal, A. Borgschulte, W. Lohstroh, B. Dam, R. Griessen, Microstructural origin of the optical black state in Mg_2NiH_x thin films, J. Alloys and Compounds 404-406 (2005) 481-484

[Wes2006] R. J. Westerwaal, A. Borgschulte, W. Lohstroh, B. Dam, B. Kooi, G. ten Brink, M. J. P. Hopstaken, P. H. L. Notten, The growth induced microstructural origin of the optical black state of Mg_2NiH_x thin films, J. Alloys and Compounds 416 (2006) 2-10

[Wit2004] V. Wittwer, M. Datz, J. Ell, A. Georg, W. Graf, G. Walze, Gasochromic windows, Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 305-314

[Yos2002] K. Yoshimura, Y. Yamada, M. Okada, Optical switching of Mg-rich Mg-Ni alloy thin films, Appl. Physics Lett. 81 (2002) 4709-4711

[Yos2004a] K. Yoshimura, Y. Yamada, M. Okada, P. Jin, M. Tazawa, Cross-sectional structure of Pd/Mg_6Ni switchable mirror thin film, 6th International Meeting on electrochromism - I.M.E. - 6 Brno (2004)

[Yos2004b] K. Yoshimura, persönliche Mitteilung

[Yos2006] K. Yoshimura, S. Bao, Y. Yasusei, M. Okada, Optical switching property of Pd-capped Mg-Ni alloy thin films prepared by magnetron sputtering, Vacuum 80 (2006) 684-687

[Yu1988] R. Yu, P.K. Lam, Electronic and structural properties of MgH_2, Phys. Rev. B 37 (1988) 8730-8737

[Yvo1998] K. Yvon, Complex Transition-Metal Hydrides, Chimia 52 (1998) 613-619

[Yvo2004] K. Yvon, Metal hydrides: Transition metal hydride complexes, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier (2004), ISBN 0-08-043152-6, 1-9

[Zal1997] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, Nanocrystalline metal hydrides, J. Alloys and Compounds 253-254 (1997) 70-79

[Zal1999] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni, J. Alloys and Compounds 289 (1999) 197-206

[Zhd1993] V. P. Zhdanov, A. Krozer, B. Kasemo, Kinetics of first-order phase transitions initiated by diffusion of particles from the surface into the bulk, Phys. Rev. B 47 (1993) 11044-11048

[Zhu1998] Y. Zhu, L. Cao, Auger chemical shift analysis and its applications to the identification of interface species in thin films, Applied Surface Science 133 (1998) 213-220

[Zha2006] S. Zhao, E. Wäckelgrard, The optical properties of sputtered composite of Al-AlN, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 1861-1874

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

An erster Stelle bei Herrn Prof. Jaegermann für die Bereitschaft, die Betreuung meiner Dissertation zu übernehmen und für wertvolle Anregungen während meiner Arbeit.

Herrn Priv. Doz. V. Wittwer und Herrn Wolfgang Graf für die Möglichkeit, die Dissertation am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme durchführen zu können.

Herrn Dr. Andreas Georg für seine ständige Bereitschaft für Diskussionen, Hilfestellungen bei mathematischen Ungereimtheiten und das Nahebringen der Elektrochemie. Desweiteren für das Korrekturlesen und für die Lehre experimenteller Phantasie.

Herrn Prof. Kay Saalwächter für die Möglichkeit, NMR-spektroskopische Messungen in seiner früheren Gruppe in Freiburg durchführen zu können, für die Anregung interessanter Experimente und für Hilfestellungen bei der Interpretation. Frau Dr. Anke Hoffmann wertvolle Hinweise und Diskussionen bei der Auswertung der NMR-Experimente. Herrn Alfred Hasenhindl für seine experimentelle Hilfestellung bei den NMR-Experimenten.

Herrn Dr. Baker Farangis für die Möglichkeit, RBS-Messungen in Giessen durchführen lassen zu können und für die angenehme Atmosphäre. Herrn Dr. Hasselkamp für die Durchführung der RBS-Messungen.

Herrn Dr. Lutz Kirste vom Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperforschung für die Messungen mittels Röntgenbeugung.

Herrn Dr. Andreas Gombert und Herrn Dr. Markus Arntzen für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Allen ehemaligen und derzeitigen Wiesentälern für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima, insbesondere denjenigen, die für die nötige Ablenkung zwischendurch gesorgt haben (dafür allerdings meinen Schokoladenvorrat geplündert haben).

Meinen Eltern für ihre Unterstützung.

Meiner Freundin Sandra für ihr Verständnis und die Geduld sowie für das Abnehmen lästiger Pflichten, insbesondere während der Zeit des Zusammenschreibens.

Lebenslauf

Jürgen Markus Ell

Geboren am:	14.04.1977 in Oberkirch

Schulbildung	
Sept. 1983 bis Juli 1987	Grundschule Achern-Wagshurst
Sept. 1987 bis Juli 1996	Heimschule Lender in Sasbach Abschluss: Abitur
Zivildienst	
Okt. 1996 bis Okt. 1997	Lebenshilfe Ottersweier, Schule für das geistig behinderte Kind
Hochschulstudium	
Okt. 1997 bis Mai 2002	Technische Universität Darmstadt, Studium der Materialwissenschaften; Vertiefungsfächer: Elektronische Materialeigenschaften und Dünne Schichten
Okt. 1999	Vordiplom
Okt. 2001	Erfolgreicher Abschluss der Diplomprüfungen Diplomarbeit am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, betreut von Prof. Dr. W. Jaegermann, Fachgebiet Oberflächenforschung Thema: Elektronische Struktur gesputterter Silber-Zinkoxid-Schichtsysteme
Praktikum	
Aug. bis Okt. 2000	Robert Bosch GmbH, Gerlingen-Schillerhöhe, Zentralbereich Forschung und Vorausentwicklung, Abteilung „Physikalische Technologien“
Berufliche Tätigkeiten	
Juli 2002 bis Okt. 2002	geprüfte Hilfskraft am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, Abteilung Thermische und Optische Systeme
Nov. 2002 bis Okt. 2006	Wissenschaftlicher Angestellter am Freiburger Materialforschungszentrum im Auftrag des Fraunhofer Instituts für Solare Energiesysteme
Juli 2003	Beginn der Promotion
Seit Feb. 2007	Prozessingenieur, Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

J. Ell, A. Georg, M. Arntzen, A. Gombert, W. Graf, V. Wittwer, *Optical investigation of the hydrogenation and dehydrogenation mechanisms of evaporated MgNi films*, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 503-517

J. Ell, A. Hoffmann, K. Saalwächter, ^{1}*H-NMR study of hydrogenated MgNi films*, J. Alloys and Compounds, in Vorbereitung

V. Wittwer, M. Datz, J. Ell, A. Georg, W. Graf, G. Walze, *Gasochromic windows*, Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 305-314

G. Walze, P. Nitz, J. Ell, *Combination of microstructures and optically functional coatings for solar control glazing*, Solar Energy Materials & Solar Cells 89 (2005) 233-248

Konferenzbeiträge

ISES Solar World Congress, Göteborg, 2003

V. Wittwer, A. Georg, W. Graf, J. Ell, *Gasochromic windows*

Eurosun 2004, Freiburg

J. Ell, *Gasochromic switching of MgNi switchable mirrors: investigation of kinetics and stability*

G. Walze, P.Nitz, J. Ell, A. Georg, A. Gombert, W. Hossfeld, *Combination of microstructures and optically functional coatings for solar control glazing*

6th International Meeting on Electrochromism - I.M.E. 6, Brno, 2004

J. Ell, A. Georg, V. Wittwer, W. Graf, *Switching mechanism and kinetics of magnesium-nickel switchable mirrors*

Photonics Europe, Strasbourg, 2006

J. Ell, A. Georg, *Reasons for the specific kinetics of switchable mirrors of magnesium nickel films*

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Friesenheim, den 11. Juni 2007