

KfK 4905
November 1991

**Oberflächenanalytische
Untersuchungen zur
Wechselwirkung des Getters
ZrCo mit Wasserstoff und zum
Einfluß verschiedener
Kontaminationsgase auf die
Wasserstoffspeicherfähigkeit**

H. Glasbrenner
Institut für Radiochemie
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Kernfusion

KfK 4905

Oberflächenanalytische Untersuchungen zur Wechselwirkung des Getters
ZrCo mit Wasserstoff
und zum Einfluß verschiedener Kontaminationsgase auf die
Wasserstoffspeicherfähigkeit

Heike Glasbrenner

von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse grundlegender, oberflächenanalytischer Untersuchungen an der zur Wasserstoffspeicherung eingesetzten Legierung ZrCo sowie deren Wechselwirkung mit Wasserstoff und verschiedenen Kontaminationsgasen vorgestellt und im Hinblick auf den Einsatz von ZrCo als Gettermaterial für Tritium diskutiert.

Die Charakterisierung der ZrCo-Legierung ergab, daß sich an der Grenzfläche eine stabile ZrO_2 -Schicht aufbaut, die jedoch inhomogen ist. An der Grenzfläche Oxidschicht/Gas findet sich fast stöchiometrisch zusammengesetztes Zirconiumdioxid, an der Grenzfläche ZrCo-Legierung/Oxidschicht ist Cobalt angereichert. Offenbar diffundiert Zirconium durch die Oxidschicht hindurch. Allerdings ist die Legierung verglichen mit reinem Zr weniger affin zu Sauerstoff. Unter einer etwa 10 nm dicken ZrO_2 -Schicht liegt metallisches Cobalt angereichert vor. In etwa 130 nm Tiefe wird die Bulkzusammensetzung gefunden.

Bei H_2 -beladenen Proben mit der Stöchiometrie $ZrCoH_{2,8}$ wurde eine Cobaltanreicherung an der Phasengrenzfläche fest/gasförmig beobachtet. Aus der Literatur sind viele Beispiele von Zr-armen Legierungen bekannt, bei denen sich die im Überschuß vorliegende Komponente durch Wasserstoffbeladung an der Oberfläche ausscheidet. Der Effekt ist umso ausgeprägter, je höher die Wasserstoffkonzentration in der Probe ist.

Aktiviert man die Legierung ZrCo wie andere Getter vor der Beladung mit Wasserstoff durch Erhitzen im Vakuum, so erfolgt die Hydrierung bedeutend schneller und nahezu vollständig. Hierbei wird keine Reduktion der Oxidschicht an der Oberfläche zum Metall beobachtet, was bei den meisten anderen Gettern und auch bei den Reinelementen Zr und Co als Ursache für die Aktivierung angenommen wird. Es ist möglich, daß ZrO_2 an der Oberfläche der Legierung durch die Aktivierung in eine andere Modifikation überführt wird, die eine höhere Wasserstoffdurchlässigkeit besitzt.

Die Untersuchung hydrierter Proben zeigte Zr 3d-Photolinien für die Zr-H-Wechselwirkung, die mittels Multipllettanalyse eindeutig neben den metallischen nachgewiesen werden können. Im Gegensatz dazu wurde im Co 2p Spektrum keine Wechselwirkung mit Wasserstoff beobachtet. Mit SIMS- und

SNMS-Messungen kann aber bestätigt werden, daß Co und H als Cluster emittiert werden und daher im Festkörper nahe benachbart gewesen sein müssen.

Aus der Analyse von ZrCo-Verbindungen, die nach der Beladung mit verschiedenen Gasen entstanden sind, konnten Rückschlüsse auf die Änderung der Wasserstoffspeicherkapazität des Materials gezogen werden. Es wurde beobachtet, daß zumindest bei höheren Temperaturen stets eine Verringerung der Speicherfähigkeit eintritt, deren Ausmaß jedoch stark vom jeweiligen Beladungsgas abhängt.

Zirconium ist diejenige Legierungskomponente, die für die Wasserstoffspeicherung verantwortlich ist. Reagiert ein Gas fast ausschließlich mit der Legierungskomponenten Co, so wird eine geringere Abnahme der Wasserstoffspeicherfähigkeit beobachtet. Bei der Beladung mit CO und CO₂ werden fast ausschließlich Verbindungen mit Cobalt gebildet. Bildet dagegen das Gas mit Zr Verbindungen wie Carbide, Nitrid oder Oxid, so resultiert daraus eine merkliche Abnahme der H₂-Speicherfähigkeit des Getters. Ursache hierfür ist entweder die Ausbildung einer geschlossenen, diffusionshemmenden Deckschicht oder die Verringerung der Anzahl der zur Hydridbildung notwendigen freien Zr-Atome. Zu den Gasen, die verstärkt mit Zr reagieren, zählen CH₄, C₂H₄, O₂ und N₂.

Abstract

Surface Analytical Investigations of the Interaction Between the Getter Material ZrCo and Hydrogen and the Influence of Different Contamination Gases on the Hydrogen Storage Capacity

In this work the results of surface analytical investigations of the alloy ZrCo used for hydrogen storage as well as of the interaction of the alloy with hydrogen and various contamination gases present in a nuclear fusion reactor will be presented and discussed with respect to the application of ZrCo as getter material for tritium.

The characterization of the ZrCo alloy showed that on the surface a stable ZrO₂-layer is formed, which is, however, inhomogeneous. In the surface near part of the about 10 nm thick ZrO₂ layer one observes nearly stoichiometric zirconiumdioxide, at the interface between ZrCo alloy and the oxide layer Co is enriched. Obviously Zr is depleted via diffusion through the oxide layer. When compared to clean Zr, the alloy has less affinity to oxygen. At a depth of about 130 nm one finds the bulk composition.

On the phase boundary solid / gas of samples exposed to hydrogen up to the stoichiometrical composition ZrCoH_{2.8} a Co enrichment was observed. In different publications many examples of Zr-poor alloys are given, where the component in excess is enriched on the surface during exposition to hydrogen. The effect becomes more pronounced with increasing concentration of hydrogen in the sample.

If the alloy ZrCo is activated before hydrogen take-up in the same way as other getter materials by heating under vacuum, the hydrogenation occurs faster and nearly complete. In this case, however, no reduction of the oxide layer on the surface to the metal was noticed, which is assumed to be the reason for the activation of most of the other getter materials and also of the pure elements Zr and Co. It seems possible, that the activation process changes ZrO₂ on the surface of the alloy to another modification, which has a higher hydrogen permeability.

The investigation of hydrided samples revealed an additional Zr 3d photopeak clearly separated from the metallic component, which could be assigned to the Zr-H interaction by means of multiplet analysis. In contrast no interaction with hydrogen was observed in the Co 2p spectra. But it could be shown by SIMS- and SNMS measurements that Co and H are emitted as a cluster and must have been, therefore, closely neighbouring in the solid.

From the analysis of Zr- and Co compounds built after exposition of ZrCo to different contaminant gases, conclusions could be drawn for the change of the hydrogen storage capacity of the material in dependence on the gaseous species. It was noticed that at least at higher temperatures a remarkable decrease of the storage capacity occurs for specific contaminant gases.

Zirconium is the alloy component responsible for the hydrogen storage. If a gas reacts nearly exclusively with the alloy component Co, a smaller decrease in the hydrogen storage capacity will be noticed. By exposition to CO and CO₂ mainly compounds with cobalt are formed. However, if the gas produces compounds with Zr like carbide, nitride, or oxide, the result is a strong decrease of the hydrogen storage capacity of the getter. The reason is assumed to be either the formation of a closed, diffusion inhibiting overlayer or the decrease of the number of free Zr atoms required for the hydride formation. Among the gases, which react strongly with Zr, are CH₄, C₂H₄, O₂ and N₂.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung.....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Zr, Co, ZrCo und von einigen ihrer Verbindungen.....	5
2.1.1 Gitterstrukturen von Zr, Co und ZrCo.....	6
2.1.2 Wechselwirkung der Metalle und der Legierung mit Wasserstoff.....	6
2.1.3 Gettereigenschaften von ZrCo.....	11
2.1.4 Verbindungen der Metalle.....	12
2.1.5 Wechselwirkung von ZrCo mit Kontaminationsgasen und Auswirkungen auf die Wasserstoffspeicher- fähigkeit.....	14
2.2 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)...	15
2.2.1 Grundlegende Prozesse.....	15
2.2.2 Strukturen von XPS-Spektren.....	16
2.2.3 Die chemische Verschiebung.....	23
2.2.4 Quantifizierung.....	24
2.2.5 Informationstiefe.....	26
2.2.6 Tiefenprofile.....	26
2.3 Massenspektrometrische Methoden.....	28
2.3.1 SIMS.....	30
2.3.2 SNMS.....	31
3. Experimenteller Teil.....	33
3.1 Vorgehensweise.....	33
3.2 Apparatives.....	34
3.2.1 XPS.....	34
3.2.2 SIMS und SNMS.....	40
3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahl-Mikroanalyse.....	41
3.3 Probenherstellung und Probenpräparation.....	42

4.	Ergebnisse.....	49
4.1	Charakterisierung und Tiefenprofile von ZrCo.....	49
4.2	Thermisches Verhalten von ZrCo.....	51
4.3	Filmcharakterisierung.....	56
4.4	Beladung mit Wasserstoff.....	57
4.4.1	Zirconiumhydrid.....	57
4.4.2	Grundlagen zur Auswertung von an Zirconium- cobalthydriden gemessenen XPS-Spektren.....	63
4.4.3	Ergebnisse an hydrierten Folien.....	64
4.4.4	Ergebnisse an hydrierten Filmen.....	65
4.4.5	XPS-Spektren von realen, hydrierten ZrCo-Proben..	67
4.4.6	Massenspektroskopische Untersuchungen an ZrCoH _{2.8} -Pulver.....	73
4.4.7	REM und EDAX-Untersuchungen an ZrCoH _{2.8}	78
4.5	Beladung mit Kontaminationsgasen.....	79
4.5.1	Beladung mit Kohlenmonoxid.....	80
4.5.2	Beladung mit Kohlendioxid.....	86
4.5.3	Beladung mit Methan.....	87
4.5.4	Beladung mit Ethylen.....	89
4.5.5	Beladung mit Sauerstoff.....	92
4.5.6	Beladung mit Stickstoff.....	95
4.5.7	In-situ Beladung mit Kohlenmonoxid.....	98
4.5.8	In-situ Beladung mit Ethylen.....	100
5.	Diskussion und Ausblick.....	101
6.	Literatur.....	109

1. Einleitung

Wasserstoff, das häufigste Element im Universum, spielt als Energieträger schon heute, aber insbesondere bei zukünftigen Entwicklungen eine herausragende Rolle. Aufgrund seiner wichtigen, exothermen Reaktionen - z.B. mit Sauerstoff - lassen sich chemische Energien in einfacher Weise speichern, um zu gegebener Zeit am gewünschten Ort zur Verfügung zu stehen. Daneben sind der Wasserstoff und seine Isotope die wesentlichen Partner bei der Erzeugung nuklearer Energie aus der Fusion leichter Atomkerne [1.1].

Nach der Entdeckung der Absorption von Wasserstoff in Metallen und Legierungen [1.2] erkannte man bald, daß daraus sichere Methoden zur Speicherung, zum Transport und zur Freisetzung des sehr reaktiven Gases entwickelt werden konnten. Daher werden auf dem Gebiet der Wasserstoffspeicherung schon seit längerer Zeit besonders intensive Forschungen betrieben [1.3].

Bei der Absorption von Wasserstoff in Metallen oder Legierungen wird dieser im allgemeinen in Lücken des jeweiligen Gitters eingelagert, so daß es zu einer Wechselwirkung mit den benachbarten Metallatomen kommt. Bei den entstehenden Verbindungen, die letztendlich für die Fixierung und damit die Speicherung des Wasserstoffs verantwortlich sind, handelt es sich um metallische Hydride, bei denen eine Volumenzunahme des Systems zu beobachten ist. Im Gegensatz hierzu tritt bei salzartigen Verbindungen aus Metall und Wasserstoff zu stöchiometrischen Hydriden eine Volumenabnahme auf.

Neben massivem sowie pulverförmigem Material zur Speicherung von Wasserstoff werden in zunehmendem Maße auch dünne Filme eingesetzt [1.4 - 1.6], deren im Verhältnis zum Volumen große Oberfläche eine schnellere Absorption und Desorption sowie bessere thermische Eigenschaften gewährleistet.

Zur Speicherung von Wasserstoff geeignete Materialien - auch Gettermaterialien genannt - müssen je nach Einsatzgebiet eine Reihe von Eigenschaften besitzen, die es bei der Auswahl und der Entwicklung des Systems zu optimieren gilt. Neben den Eigenschaften für praktisch alle Einsatzgebiete, nämlich einer hohen Speicherkapazität, einem geringen Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck bei Lagertemperatur, einer niedrigen Desorptionstemperatur und einer möglichst vollständigen Freisetzung, sind bei der Entwicklung von Tritiumgettern für die Fusionstechnologie [1.7] noch weitere Parameter von Bedeutung.

Hierzu zählen unter anderen die Übertragbarkeit der Gettereigenschaften auf das Isotop Tritium, eine möglichst vollständige Reversibilität und damit konstante Eigenschaften über viele Be- und Entladungszyklen, geringe Einflüsse von weiteren Komponenten im Prozeßgas des Fusionsreaktors sowie möglichst geringe Empfindlichkeit gegenüber weiteren Prozeßparametern, insbesondere der vorhandenen radioaktiven Strahlung.

Bei der Suche nach geeigneten Materialien zur Wasserstoff- bzw. Tritiumspeicherung wurden vor allem intermetallische Legierungen auf Zr-Basis mit Übergangsmetallen untersucht. Als Beispiele hierfür können ZrNi [1.8, 1.9], ZrPd [1.10], ZrV₂, ZrCr₂ [1.11], ZrFe₂ und Zr-V-Fe [1.12, 1.13] genannt werden. Die aufgeführten Legierungen stellen aber nur einen Bruchteil aller untersuchten Verbindungen dar. Trotz dieser intensiven Forschung sind bisher nur wenige Materialien bekannt, die die geforderten Eigenschaften wenigstens annähernd erfüllen.

Als erster erkannte Padurets [1.14], daß sich bei der Wechselwirkung der Legierung ZrCo mit Wasserstoff ein intermetallisches Hydrid mit der maximalen Stöchiometrie ZrCoH₃ bildet. Mit ZrCo hat man ein Material in der Hand, das dem gesuchten idealen Getter relativ nahekommt. Der H₂-Gleichgewichtsdruck bei Raumtemperatur ist mit $4 \cdot 10^{-3}$ Pa recht niedrig. Für Deuterium und Tritium sind die jeweiligen Gleichgewichtsdrücke etwas höher, aber immer noch klein genug. Die nahezu vollständige Desorption ist - im Gegensatz zu vielen anderen Gettern - unter Normaldruck bereits bei 340 °C abgeschlossen. Die Volumenexpansion von 20 % bei der Hydrierung stellt im Vergleich zu den anderen in Frage kommenden Gettern den kleinsten Wert dar [1.15]. Dieser Parameter spielt bei den großen Substanzmengen, die eingesetzt werden müssen, eine wichtige Rolle.

ZrCo zählt neben Uran zu den Gettermaterialien, die aufgrund der bisher bekannten Eigenschaften zum Einsatz in einem Fusionsreaktor geeignet erscheinen. ZrCo hat gegenüber dem Uran noch den bedeutsamen Vorteil, weniger pyrophor und nicht radioaktiv zu sein.

Eine wesentliche Anforderung an das Gettermaterial besteht darin, daß durch Reaktionen mit Verunreinigungen aus dem Prozeßgasstrom die Speicherfähigkeit und die Reversibilität nicht wesentlich beeinträchtigt wird. ZrCo reagiert irreversibel mit Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxiden, Stickstoff und Sauerstoff,

wobei die Reaktion mit allen Gasen erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Über die gebildeten Reaktionsprodukte und deren Einfluß auf die Hydrierungsreaktionen liegen derzeit noch kaum Ergebnisse vor.

Die üblicherweise eingesetzten analytischen Verfahren zur Untersuchung der technischen Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten von ZrCo als Tritiumgetter [1.16 - 1.20] geben vorwiegend Auskunft über das globale Verhalten des Gesamtsystems. Die an einem Getter ablaufenden Reaktionen, deren Mechanismus man verstehen will, sind in erster Linie Wechselwirkungen zwischen Gas und Festkörper, wobei die Wechselwirkung eine Physisorption, Chemisorption oder auch eine chemische Reaktion sein kann. Somit sind Kenntnisse über die Struktur und die Zusammensetzung der Festkörperoberfläche eine Grundvoraussetzung für das Studium und das Verständnis der bei Wechselwirkungen mit Gasen auftretenden Produkte und Mechanismen.

Oberflächenanalytische Methoden - darunter insbesondere die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) - bieten sich als ideale Untersuchungsmethoden für Gas-Festkörperreaktionen an, da diese Prozesse immer von der Oberfläche ausgehen und entstandene Produkte vorwiegend an der Oberfläche zu finden sind. Daher können physisorbierte Stoffe, Reaktionsprodukte und molekular oder dissoziativ sorbierte Gase mit XPS nachgewiesen werden. Des Weiteren kann mit Hilfe der Oberflächenanalytik eine Charakterisierung der Oberfläche erfolgen, wobei dynamische Vorgänge, wie z.B. solche bei dem vor der Hydrierung angewandten Aktivierungsschritt (Erhitzen der Legierung im Vakuum zwischen 300 und 450 °C), mit Hilfe von XPS-Messungen kontinuierlich beobachtet werden können.

Eine weitere analytische Information von XPS besteht in der Bestimmung chemischer Bindungszustände aufgrund kleiner, aber meßbarer Verschiebungen der elementspezifischen Bindungsenergien der Photoelektronen in Abhängigkeit von der jeweiligen elektronischen bzw. chemischen Umgebung. Hieraus lassen sich in vielen Fällen Angaben über entstandene Reaktionsprodukte erhalten. Insbesondere der Wasserstoff, der mit XPS nicht direkt nachgewiesen werden kann, wird aufgrund der Hydridbildung, nach der die Reaktionspartner in einer geänderten chemischen Umgebung vorliegen, einer Analyse zugänglich [1.21]. Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und der Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) können allerdings der Wasserstoff und seine Isotope direkt nachgewiesen werden, so daß für

hydrierte Proben zusätzlich zu XPS auch diese beiden Methoden zur Analyse herangezogen wurden.

Erstes Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neben Aussagen über das Ausgangsmaterial ZrCo bezüglich der vorhandenen Verbindungen und deren Konzentrationen an der Oberfläche, im Interface und im Bulkmaterial auch Informationen über den Aktivierungsprozeß zu erhalten. Als nächstes sollte die Wechselwirkung der Legierung ZrCo mit Wasserstoff und dessen Einbau in das Gitter untersucht werden. Diese Untersuchungen beschränkten sich trotz denkbarer Isotopieeffekte in allen Fällen auf den Einsatz von Wasserstoff, da eine Handhabung des radioaktiven Tritiums unter den gegebenen Umständen nicht möglich war. Ein möglicher Isotopieeffekt wurde jedoch zumindest in einem Fall durch den Einsatz von Deuterium untersucht.

Das Studium der Wechselwirkung von ZrCo mit Kontaminationsgasen wie Kohlenoxiden, Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Stickstoff und die Speziation entstandener Produkte ist ein weiteres wichtiges Thema, das in dieser Arbeit behandelt wird. Mit Hilfe dieser Ergebnisse sollte der Einfluß dieser im Prozeßgas stets vorhandenen Spurengase auf die Wasserstoffspeicherkapazität des Getters geklärt werden.

2. Theoretische Grundlagen

Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit den verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierung sowie mit denen der Legierungskomponenten Zirconium und Cobalt. Um die Wechselwirkung von ZrCo mit verschiedenen Gasen und die Analyse der dabei entstandenen Verbindungen besser zu verstehen, werden Verbindungen von Zr und Co diskutiert, die für die vorliegende Arbeit von Interesse sind. Anschließend werden die Grundlagen der eingesetzten oberflächensensitiven Methoden beschrieben.

2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Zr, Co, ZrCo und von einigen ihrer Verbindungen

Zirconium und Cobalt verhalten sich sowohl als Reinelemente als auch in ihren Verbindungen zum Teil gänzlich anders als die Legierung ZrCo. Die Gegenüberstellung dieser unterschiedlichen Eigenschaften sowie von ähnlichem Verhalten ist für die Interpretation der vorliegenden Ergebnisse unbedingt erforderlich.

Unter anderem sollen die ablaufenden Reaktionen beim Ausheizen der Legierung ZrCo im Vakuum untersucht werden. Dieses Tempern vor der Hydrierung wird Aktivierung des Getters genannt und bewirkt, daß eine anschließende Hydrierung schneller und bei niedrigerem Druck als ohne diesen Ausheizprozeß abläuft. Die Reinelemente Zr bzw. Co wurden der gleichen thermischen Behandlung unterzogen, um die Ergebnisse mit denen, die für die Legierung ZrCo erhalten wurden, vergleichbar zu machen. Bei der Wasserstoffbeladung von massivem ZrCo-Probenmaterial wird ab einer bestimmten H_2 -Konzentration der Zerfall zu Pulver beobachtet. Die Ursachen dafür sollen untersucht werden, da Kenntnisse für das allgemeine Verständnis der Gettereigenschaften wichtig sind und helfen sollen, weitere beobachtete Reaktionen zu verstehen. In diesem Zusammenhang werden auch die Systeme Zr-H bzw. Co-H betrachtet.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Wechselwirkung von ZrCo mit verschiedenen Kontaminationsgasen (CH_4 , C_2H_4 , CO, CO_2 , O_2 und N_2) untersucht wurde, ist es sinnvoll, mögliche Reaktionen und thermodynamische

Daten für Verbindungen von Zr und Co mit den Hauptkomponenten der Kontaminationsgase C, N und O zu diskutieren.

2.1.1 Gitterstrukturen von Zr, Co und ZrCo

Zirconium kommt in zwei Modifikationen vor: in der Tieftemperaturphase α , die die Gitterstruktur hcp (hexagonal closest packed) hat, und in der β -Phase, die bei einer Umwandlungstemperatur von 865°C aus der α -Phase gebildet wird und die Struktur bcc (body-centered cubic) besitzt [2.1]. Auch Cobalt existiert in einer Tieftemperaturphase, der α -Phase mit hcp-Gitter, und einer Hochtemperaturphase β mit fcc-Gitter (face-centered cubic). Die Umwandlungstemperatur liegt bei 417°C [2.2]. Die hier zu untersuchende Legierung, deren Komponenten Zr und Co im Atomverhältnis 1:1 vorliegen, kristallisiert im CsCl-Gittertyp (identisch mit der bcc-Struktur) [2.3]. Bemerkenswert ist, daß ZrCo bei 1380°C kongruent schmilzt und im Gegensatz zu beiden Reinelementen keine Phasenumwandlung erfährt (s. Abb. 2.1).

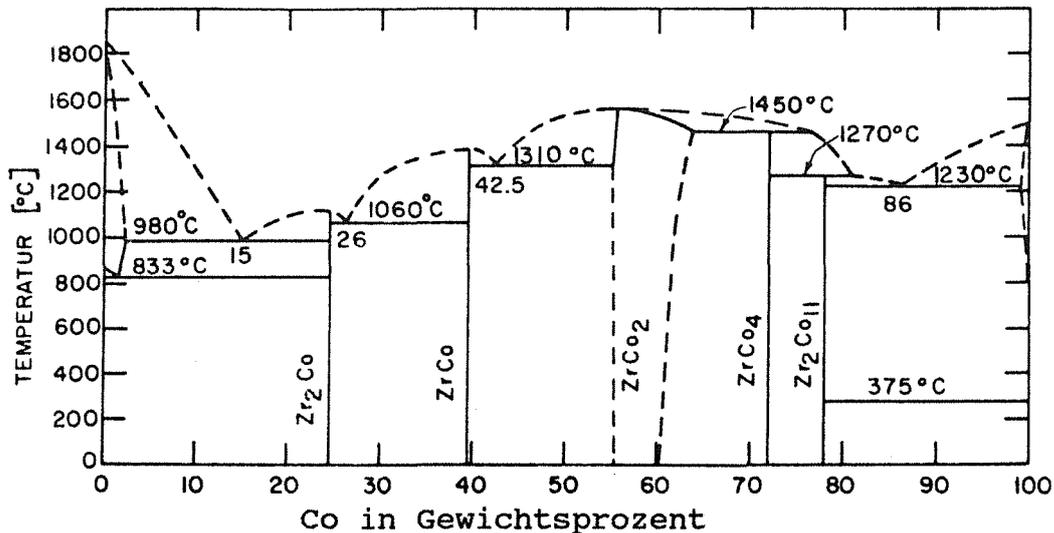


Abb. 2.1: Phasendiagramm des Systems Zr/Co [2.3]

2.1.2 Wechselwirkung der Metalle und der Legierung mit Wasserstoff

Zum besseren Verständnis der bei der Wechselwirkung mit Wasserstoff ablaufenden Reaktionen werden zuerst das Reaktionsverhalten und die Kristallstrukturen beschrieben, die bei den Systemen Zr-H und ZrCo-H vorkommen. Anschließend wird der direkte Zusammenhang zwischen den H₂-Absorp-

tionsisothermen und den bei ZrCo-H stattfindenden Phasenumwandlungen vorgestellt.

Zirconium reagiert mit Wasserstoff exotherm über die Bildung mehrerer Hydridphasen bis hin zu der Verbindung ZrH_2 , die bei 900°C wieder dehydriert werden kann. Der Gleichgewichtsdruck bei Raumtemperatur liegt für die maximale Stöchiometrie ZrH_2 bei 10^{-16} mbar [2.4]. In Abb. 2.2 ist das Phasendiagramm von Zirconium und Wasserstoff gezeigt [2.5]. Bei Raumtemperatur existieren vier verschiedene Phasen (s. Abb. 2.2 unten):

- Die $\alpha + \delta$ Phase besteht aus zwei verschiedenen Gitterstrukturen, der δ -Phase mit einer fcc-Struktur und der α -Phase mit hcp-Struktur wie reines Zr. Diese Mischphase existiert bis zu einer Zusammensetzung von etwa $\text{ZrH}_{1.4}$.
- Bei höherer Beladung mit Wasserstoff liegt allein die δ -Phase vor.
- Bei der nächsten Phase bildet sich wieder eine Mischstruktur aus. Der Bereich dieser Zweiphasenregion $\delta + \epsilon$ wird in der Literatur einmal von $\text{H}/\text{Zr} = 1.55$ bis 1.62 [2.6] und im anderen Fall von $\text{H}/\text{Zr} = 1.63$ bis 1.73 [2.7] angegeben. Aus thermoelektrischen Pulvermessungen [2.5] ergab sich ein Zweiphasenbereich von $\text{H}/\text{Zr} = 1.57$ bis 1.73 . In Abb. 2.2 ist dieses Gebiet von $\text{H}/\text{Zr} = 1.6$ bis 1.7 eingetragen, was etwa dem Mittelwert aus diesen drei Ergebnissen entspricht.
- Oberhalb von $\text{H}/\text{Zr} = 1.7$ schließt sich die ϵ -Phase mit einer fct-Struktur (face-centered tetragonal) an, die bis zu $\text{H}/\text{Zr} = 2$ stabil ist.

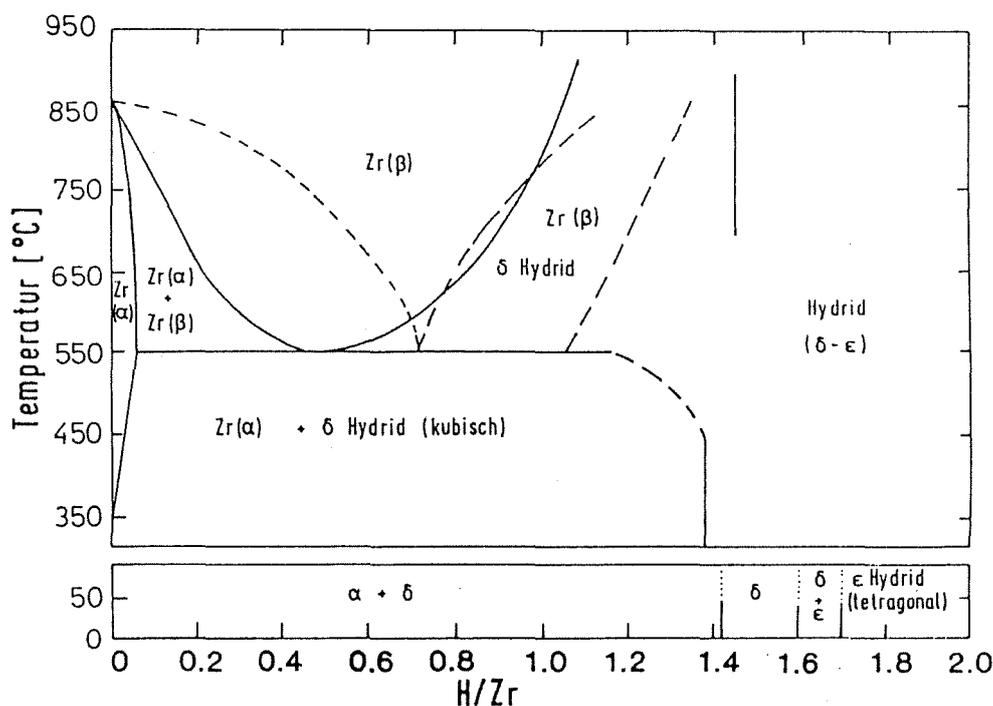


Abb. 2.2: Das Zirconium-Wasserstoff Phasendiagramm [2.5]

Cobalt bildet unter normalen Bedingungen kein stabiles Hydrid. Es kann nur unter extremen Bedingungen hydriert werden, wie sie beispielsweise von Ponyatovskii et al. [2.8] beschrieben werden. Bei einem Druck von $p_{\text{H}_2} = 65 \text{ kbar}$ und 225°C wird eine Verbindung der Stöchiometrie $\text{CoH}_{0.21}$ gefunden. Obwohl Cobalt unter normalen Bedingungen nicht mit Wasserstoff reagiert, bewirkt seine Zulegierung zu Zirconium doch eine Steigerung der Wasserstoffaufnahme. Während Zr maximal zu einer Verbindung mit der Stöchiometrie ZrH_2 hydriert werden kann, wird für ZrCo eine Grenzzusammensetzung von ZrCoH_3 gefunden. Trägt man die Wasserstofflöslichkeit in ZrCo -Legierungen in Abhängigkeit von der unterschiedlichen $\text{Zr} : \text{Co}$ Zusammensetzung auf [1.14], so findet man die maximale Wasserstoffaufnahme bei einem Atomverhältnis von 1 : 1 (s. Abb. 2.3).

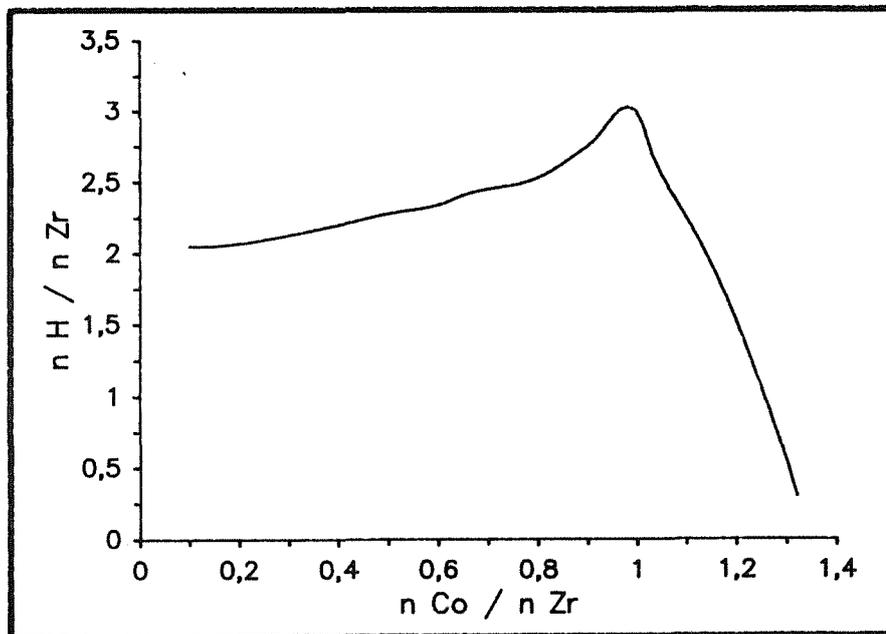


Abb. 2.3: Wasserstofflöslichkeit in Zr-Co in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung [1.14]

Bei der α -Phase des Systems Zr-Co-H , die einer maximalen Zusammensetzung von $\text{ZrCoH}_{0.6}$ entspricht, bleibt die ursprüngliche CsCl -Struktur der Legierung bestehen. Hydriert man weiter, so führt dies über eine α - β -Übergangsphase zur Phase β , bei der das Metallgitter im orthorhombischen CrB -Strukturtyp kristallisiert, der bis zur Grenzstöchiometrie von ZrCoH_3 erhalten bleibt [2.9]. Die drei Bereiche α , α - β und β können an dem Verlauf der H_2 -Absorptionsisothermen (Abb. 2.4) unterschieden werden [1.15].

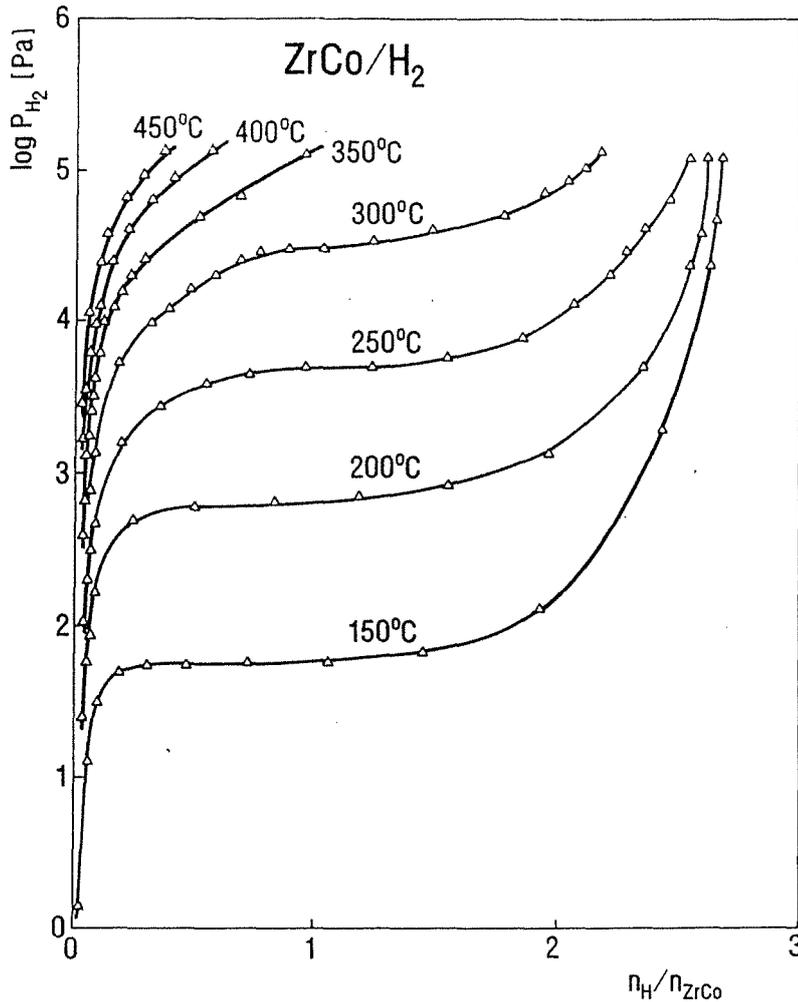


Abb. 2.4: Absorptionsisothermen des ZrCo/H₂ - Systems [1.15]

Das Gebiet der α -Phase entspricht einem kleinen H/Metall-Verhältnis, wobei der Wasserstoff gelöst im Festkörper vorliegt. Der weitere Verlauf der Absorptionsisothermen führt über ein Gebiet konstanten Drucks, was einem Plateau in der Kurve entspricht. In diesem Bereich findet die Phasenumwandlung von α nach β statt. Anhand des Plateaubereichs können Aussagen über die Speicherefähigkeit einer Substanz gemacht werden, da in diesem Bereich der Gleichgewichtsdruck trotz Erhöhung der Wasserstoffkonzentration konstant bleibt. Nach vollständiger Bildung der β -Phase sind wieder höhere Drücke erforderlich, um eine weitere Wasserstoffaufnahme zu ermöglichen. Ab etwa 450 °C wird trotz hoher Drücke kaum noch eine Wasserstoffaufnahme beobachtet.

Um die Wasserstoff-Aufnahme von bereits beladenen ZrCo-Proben kinetisch zu untersuchen, wurde H₂ stufenweise zugegeben (s. Abb. 2.5). Nicht nur unbeladenes ZrCo reagierte sofort, sondern auch ZrCoH_{1.56} und ZrCoH_{2.34} reagierten mit dem angebotenen Wasserstoff innerhalb kürzester Zeit [1.15].

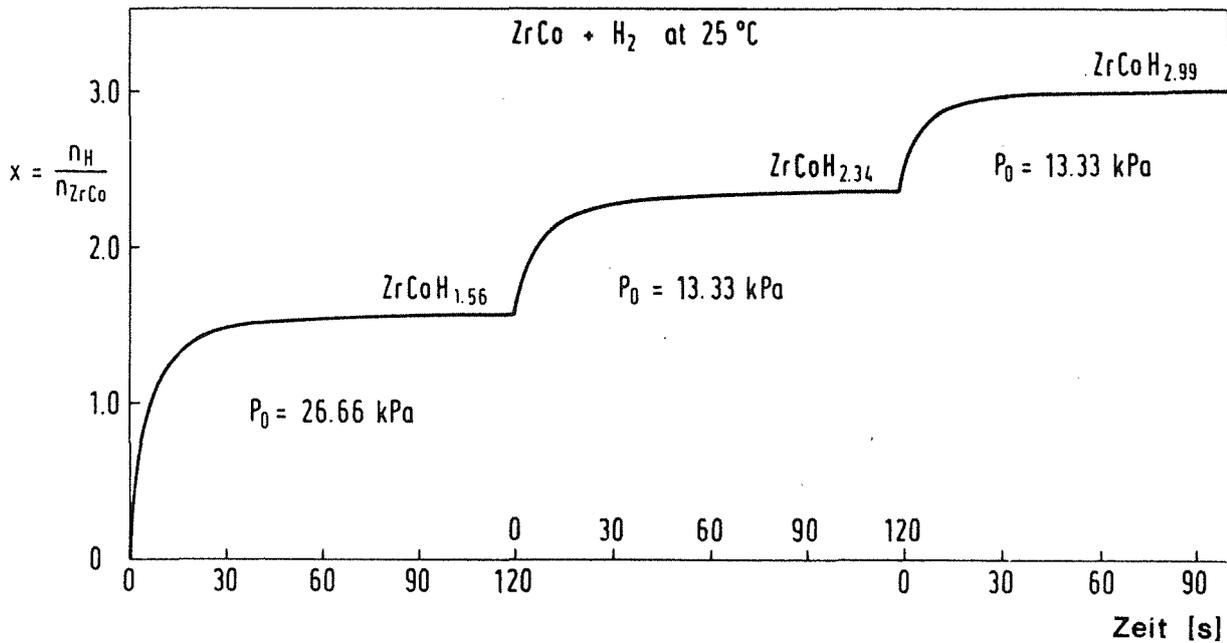


Abb. 2.5: Stufenweise Zugabe von H_2 zu $ZrCo$ bei RT [1.15]

Die bei der Einlagerung der H-Atome stattfindende Phasenumwandlung sowie die dabei zu beobachtende Gitteraufweitung, die zum Zerfall der Probe führt, und die maximale Grenzstöchiometrie von $ZrCoH_3$ können anhand kristallographischer Betrachtungen erklärt werden.

Atomarer Wasserstoff bevorzugt in einem Kristallgitter die Besetzung von Tetraederlücken, sofern diese groß genug sind, sonst werden die Oktaederlücken besetzt [2.10]. Die Größe der Lücken wird durch die Radien der Metallatome bestimmt, die das Gitter aufbauen. Je größer der Radius des Metalls, desto größer sind auch die daraus resultierenden Tetraeder- bzw. Oktaederlücken. Im CsCl-Gitter von $ZrCo$ existieren neben drei Oktaederlücken pro Elementarzelle noch sechs Tetraederlücken, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen:

Drei Tetraederlücken haben die Koordination 1 Zr-Atom und 3 Co-Atome, die anderen drei werden durch 1 Co und 3 Zr gebildet. Es wird genau die Hälfte aller Tetraederlücken besetzt und zwar die mit den drei Zr und einem Co. Der Radius dieser gebildeten Tetraederlücke ist größer als bei der anderen Koordination, da auch der Radius von Zr größer ist als der von Co [2.11, 2.12]. Bei dieser Legierung führt die Besetzung aller Tetraederlücken, die durch 3 Zr und 1 Co gebildet werden, zu einer Stöchiometrie von $ZrCoH_3$.

Für die Aufweitung des Metallgitters ist ein weiteres Kriterium verantwortlich:

Die H-Atome besitzen eine effektive Ladung von $-0.1 e$ [2.13], deshalb können zwei H-Atome einander nicht beliebig nahe kommen, sondern es muß aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung ein bestimmter Abstand eingehalten werden [2.14]. Wenn nur die Tetraederlücken, die diesem Abstand der H-Atome genügen, besetzt sind, so bleibt die ursprüngliche bcc-Gitterstruktur erhalten. Wird aber weiter hydriert, d.h. auch benachbarte Tetraederlücken werden besetzt, so weicht das Gitter der Abstoßung der H-Atome durch eine Deformation aus, so daß die notwendigen Abstände der H-Atome zueinander wieder hergestellt sind. Dabei bildet sich dann die orthorhombische Struktur aus [2.15].

2.1.3 Gettereigenschaften von ZrCo

Es gibt mehrere Kriterien, die im Hinblick auf die Eignung von Gettermaterialien von Bedeutung sind:

- Die H_2 -Desorptionstemperatur sowie die Aktivierungstemperatur sollten nicht zu hoch sein, da höhere Temperaturen einen Mehraufwand an Energie bedeuten, aber auch höhere Ansprüche an die Werkstoffe z.B. für die Getterbetten stellen.
- Ein geringer Gleichgewichtsdruck bei RT ist für einen Getter deshalb von Vorteil, da Wasserstoff ohne Verluste über einen längeren Zeitraum gespeichert werden kann.
- Absorption und Desorption müssen vollständig reversibel sein.

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt wurde, handelt es sich bei ZrCo um einen Getter, der sich durch entsprechend günstige Eigenschaften auszeichnet. In Tabelle 2.1 werden die für die Wasserstoffspeicherung wichtigen physikalischen Eigenschaften mehrerer Getter einander gegenübergestellt [1.15].

Tab. 2.1: Eigenschaften verschiedener Gettermaterialien [1.15]

Getter	Hydrid	p_{H_2} [mbar] bei RT	Desorpt.- Temp. [$^{\circ}C$]	Max. Reversibilität [%]
ZrCo	ZrCoH ₃	$4 \cdot 10^{-5}$	340	ca. 100
ZrNi	ZrNiH ₃	$3 \cdot 10^{-3}$	265	67
U	UH ₃	$< 10^{-5}$	430	ca. 100
Y	YH ₃	sehr klein	405	33
Zr	ZrH ₂	10^{-16}	900	ca. 100

Die H_2 -Desorptionstemperatur ist bei $ZrCoH_3$ zwar etwas höher als bei $ZrNiH_3$, dafür ist dieses System aber vollständig reversibel. Die übrigen Gettermaterialien desorbieren erst bei höheren Temperaturen. Die Gleichgewichtsdrücke der jeweiligen Hydride von U, Y und ZrCo bei RT unterscheiden sich nicht sehr, hingegen liegt der Wert für $ZrNiH_3$ um etwa zwei Größenordnungen höher. ZrH_2 hat zwar den niedrigsten Gleichgewichtsdruck, scheidet aber wegen der hohen Desorptionstemperatur als Getter aus. In Tabelle 2.2 sind die Atomdichten N_H von Wasserstoff für seine drei Aggregatzustände und für die Hydride verschiedener Gettermaterialien sowie der Gewichtsanteil g_H von Wasserstoff in den Hydriden aufgeführt [2.16]. Es ist zu erkennen, daß in den Gettern eine größere Wasserstoffdichte erreicht wird als in flüssigem, molekularem Wasserstoff.

Tab. 2.2: Vergleich der maximalen Wasserstoffdichten in verschiedenen Gettern mit denen des molekularen Wasserstoffs in den drei Aggregatzuständen [2.16]

System	N_H [10^{22} At./ cm^3]	g_H [%]
H_2 gasförmig (298 K, 200 bar)	1.0	100
H_2 flüssig (20 K)	4.2	100
H_2 fest (4 K)	5.3	100
MgH_2	6.5	7.65
ZrH_2	7.3	2.16
$ZrCoH_3$	7.6	1.97
$ZrNiH_3$	7.7	1.97
UH_3	8.2	1.25

2.1.4 Verbindungen der Metalle

Über Verbindungen der Legierung ZrCo liegen kaum Daten vor, aber über Reaktionen der Metalle zu bestimmten Verbindungen sind Informationen erhältlich [2.1, 2.2]. Zur Analyse der Reaktionsprodukte aus den Gasbeladungsexperimenten mit Kontaminationsgasen werden daher thermodynamische Werte und andere Reaktionsdaten für Verbindungen von Zr bzw. Co mit C, N und O diskutiert.

In Abb. 2.6 sind die freien Enthalpien verschiedener Verbindungen von Co und Zr in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1300 °C aufgetragen [2.17]. Zr und Co reagieren beide mit Sauerstoff, wobei Zr das thermodynamisch sehr stabile Dioxid bildet und Co in zwei Modifikationen, als CoO mit NaCl-Struktur oder als Co_3O_4 mit Spinell-Struktur, vorliegen kann. Welches der beiden Cobaltoxide entsteht, ist von der Temperatur abhängig. Co_3O_4 ist bis zu einer Temperatur von 750 °C stabil. Erhitzt man es im Vakuum auf 973 °C, so bildet sich CoO [2.18]. Zwischen beiden Temperaturen liegt ein Mischoxid vor. Das bei hoher Temperatur entstandene CoO kann mit H_2 bereits bei RT zum Metall reduziert werden [2.2]. Um Co_3O_4 mit H_2 zu reduzieren, bedarf es höherer Temperaturen und längeren Wechselwirkungszeiten. Bei dem stabilen ZrO_2 ist eine Reduktion durch Wasserstoff nicht zu beobachten.

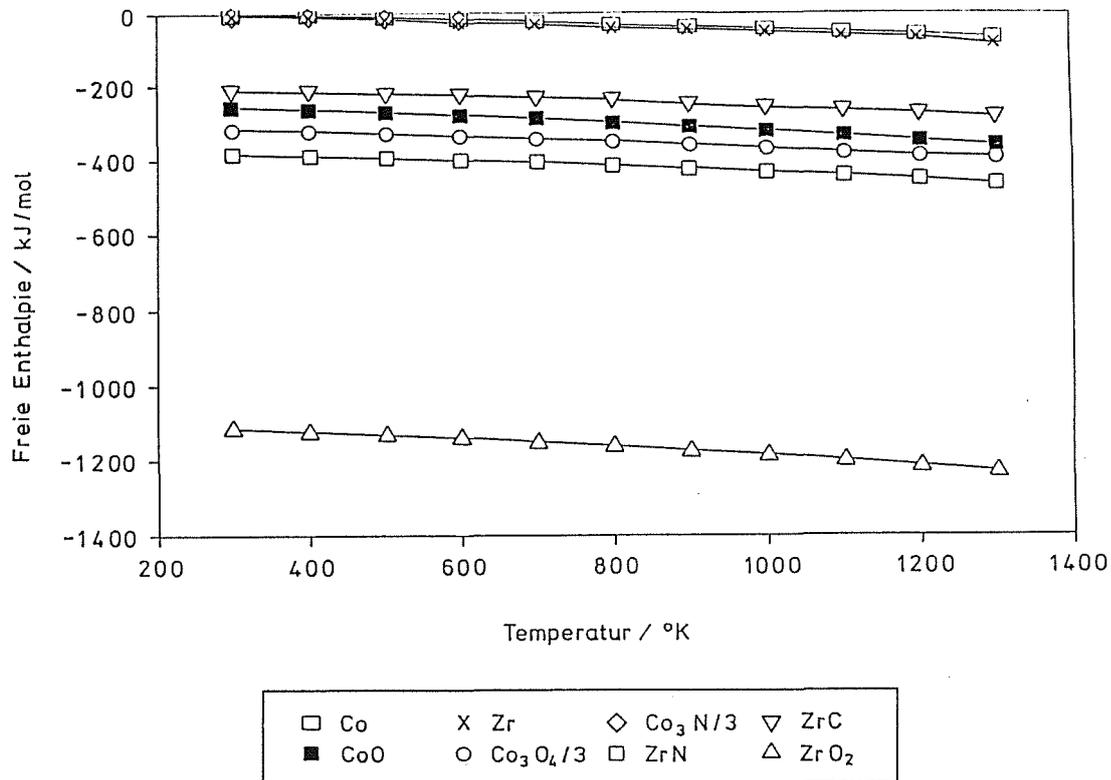


Abb. 2.6: Freie Enthalpien für verschiedene Zr- und Co-Verbindungen [2.17]

Bei der Bildung von ZrC bzw. Co_3C unterscheiden sich die dafür notwendigen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Zeit) und die für die Reaktion einzusetzenden Edukte stark voneinander. Bei Cobalt darf die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden, da es sonst zu einer Graphitierung an der Metalloberfläche kommt. Für die ZrC-Bildung hingegen sind hohe Temperaturen zwingend notwendig [2.1].

Bei der Nitridbildung ist der gleiche Effekt zu beobachten: läßt man Cobalt mit Ammoniak unter unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Druck, Zeit) reagieren, so erhält man Cobalt-Nitride mit folgenden Stöchiometrien: Co_7N_2 , Co_3N , Co_2N und CoN . Die Bildung eines dieser Nitride durch die Reaktion von Co mit molekularem Stickstoff ist nicht bekannt. Dagegen werden verschiedene Verfahren zur Herstellung von ZrN aus den Elementen beschrieben. Die für diese Reaktion erforderliche Temperatur liegt nur wenig unterhalb des Zr-Schmelzpunkts (2403°C).

2.1.5 Wechselwirkung von ZrCo mit Kontaminationsgasen und Auswirkungen auf die Wasserstoffspeicherkapazität

ZrCo-Pulver wurde mit verschiedenen Gasen unter unterschiedlichen Bedingungen beladen und anschließend auf die Abnahme der Wasserstoffspeicherkapazität untersucht, die durch die Verunreinigungen hervorgerufen wurde [2.16]. In Abb. 2.7 ist die Abnahme der Speicherkapazität in Abhängigkeit von der Konzentration der Verunreinigungen pro ZrCo-Einheit aufgetragen. Je nach Gas, d.h. abhängig von den entstandenen Verbindungen, wird die Speicherkapazität des Getters stark oder weniger stark beeinflusst.

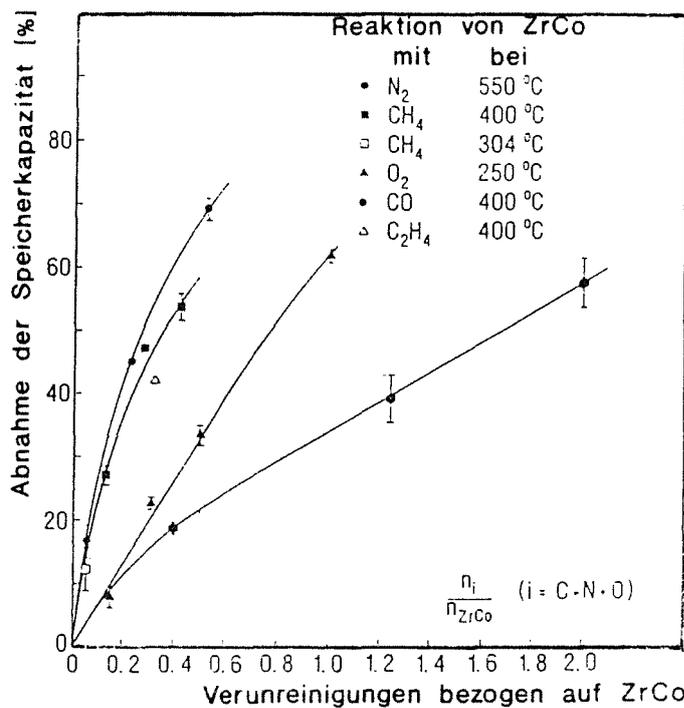


Abb. 2.7: Abnahme der Speicherkapazität für Wasserstoff in ZrCo in Abhängigkeit von der Konzentration der Verunreinigungen [2.16]

2.2 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Der dieser Methode zugrunde liegende Photoeffekt wurde bereits 1887 von H. Hertz [2.19] entdeckt. Aber erst durch entscheidende apparative Entwicklungen von Siegbahn und Mitarbeitern [2.20, 2.21] wurde die Methode in den 60er Jahren für analytische Anwendungen einsatzfähig.

2.2.1 Grundlegende Prozesse

Ein Photon mit genügend hoher Energie kann Elektronen aus inneren und äußeren Atomschalen herausschlagen. Die kinetische Energie E_{kin} dieser sogenannten Photoelektronen wird gemessen. Da die Probe mit einer charakteristischen Röntgenstrahlung konstanter Energie $h\nu$ angeregt wird und die kinetische Energie experimentell ermittelt wird, kann die Bindungsenergie E_{B} des emittierten Elektrons berechnet werden. Diese Bindungsenergie stellt für jedes Element eine charakteristische Größe dar und kann somit zur Elementanalyse eingesetzt werden. Um ein Elektron aus dem Festkörper ins Vakuum zu bringen, muß zusätzlich noch die Elektronenaustrittsarbeit $e\phi$ aufgebracht werden. Damit ergibt sich die Bindungsenergie zu:

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - e\phi \quad 2.1$$

Befindet sich eine metallische Probe in leitendem Kontakt mit dem Spektrometer, so daß ein vollständiger Ladungsausgleich stattfinden kann, sind die Fermi-niveaus der beiden identisch. Es ist üblich, die kinetischen bzw. Bindungsenergien auf das Fermi-niveau des Spektrometers anstatt auf das Vakuumniveau zu beziehen, um spektrometerunabhängige Daten zu erhalten und dadurch die mit verschiedenen Spektrometern gemessenen Energiewerte vergleichen zu können.

Nach der Emission des Photoelektrons bleibt ein einfach positiv geladenes Ion zurück. Dieses Ion kann durch zwei miteinander konkurrierende Sekundärprozesse, die auch in der Analytik von Bedeutung sind, relaxieren (Abb. 2.8). Zum einen kann die Anregungsenergie des Ions durch Auffüllen der entstandenen Lücke durch ein äußeres Elektron unter Emission einer charakteristischen Röntgenstrahlung abgegeben werden, was man sich in der Röntgenfluoreszenzspektroskopie zunutze macht. Zum anderen kann die Relaxation durch Emission eines zweiten Elektrons erfolgen, was zu einem zweiwertigen Kation führt

(Auger-Prozeß). Auch die kinetische Energie dieser Auger-Elektronen stellt eine elementspezifische Größe dar. Neben dem durch Röntgenstrahlung induzierten Auger-Prozeß macht man sich die Anregung dieser Übergänge auch durch einen (feinfokussierbaren) Elektronenstrahl in der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zunutze.

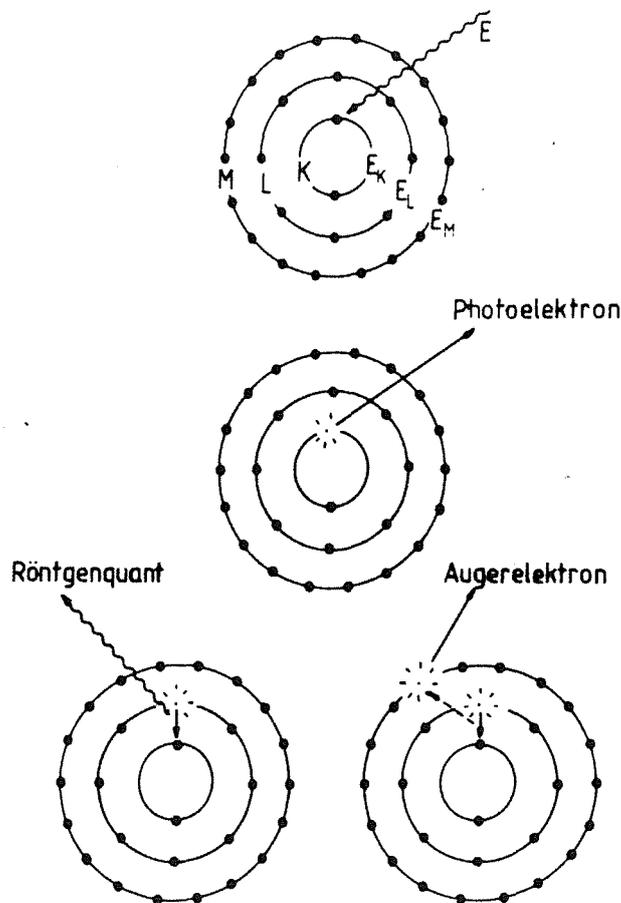


Abb. 2.8: Anregung und Relaxationsprozesse bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

2.2.2 Strukturen von XPS-Spektren

Die in einem XPS-Spektrum auftretenden Linien können in 3 Gruppen gegliedert werden:

- Linien von Photoelektronen aus kernnahen Orbitalen
- Linien von Photoelektronen aus dem Valenzband
- Auger-Elektronen-Linien

In Abb. 2.9 ist ein Übersichtsspektrum von reinem Zirconium zu sehen, das durch Anregen mit Al $K\alpha$ -Strahlung erhalten wurde. Die Photoelektronen-Linien und die Auger-Elektronen-Linien, die man auch als Primärstrukturen bezeichnet, sind im Spektrum markiert. Der Augerübergang wird nach dem Elementsymbol durch eine Folge von drei Großbuchstaben beschrieben, die hintereinander die Elektronenschale, in der die primäre Ionisation stattfand, die Elektronenschale, von der aus die Relaxation einsetzt und das Orbital, aus dem das Augerelektron emittiert wird, kennzeichnen. Numerische Indizes bezeichnen die jeweiligen Unterniveaus. Die unterschiedlichen Intensitäten der Photolinien beruhen auf den verschiedenen Wirkungsquerschnitten für die Photoionisation in den einzelnen Orbitalen. Alle Niveaus, die einen Bahndrehimpuls $l > 0$ haben, besitzen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zwei energetisch unterschiedliche Zustände. Somit spalten alle Linien bis auf die des s-Niveaus ($l = 0$) auf. Die beiden daraus resultierenden Zustände, die sich im XPS-Spektrum durch ein Dublett bemerkbar machen, werden durch die Quantenzahlen $j = l \pm s$ charakterisiert, die bei der Bezeichnung der Übergänge als Index hinter die Angabe von Hauptquantenzahl ($n = 1, 2, 3\dots$) und Drehimpulsquantenzahl ($l = s, p, d, \dots$) geschrieben werden. Die relativen Intensitäten der aufgespaltenen Dublett-Linien werden durch den Entartungsgrad jedes Niveaus ($2j + 1$) bestimmt.

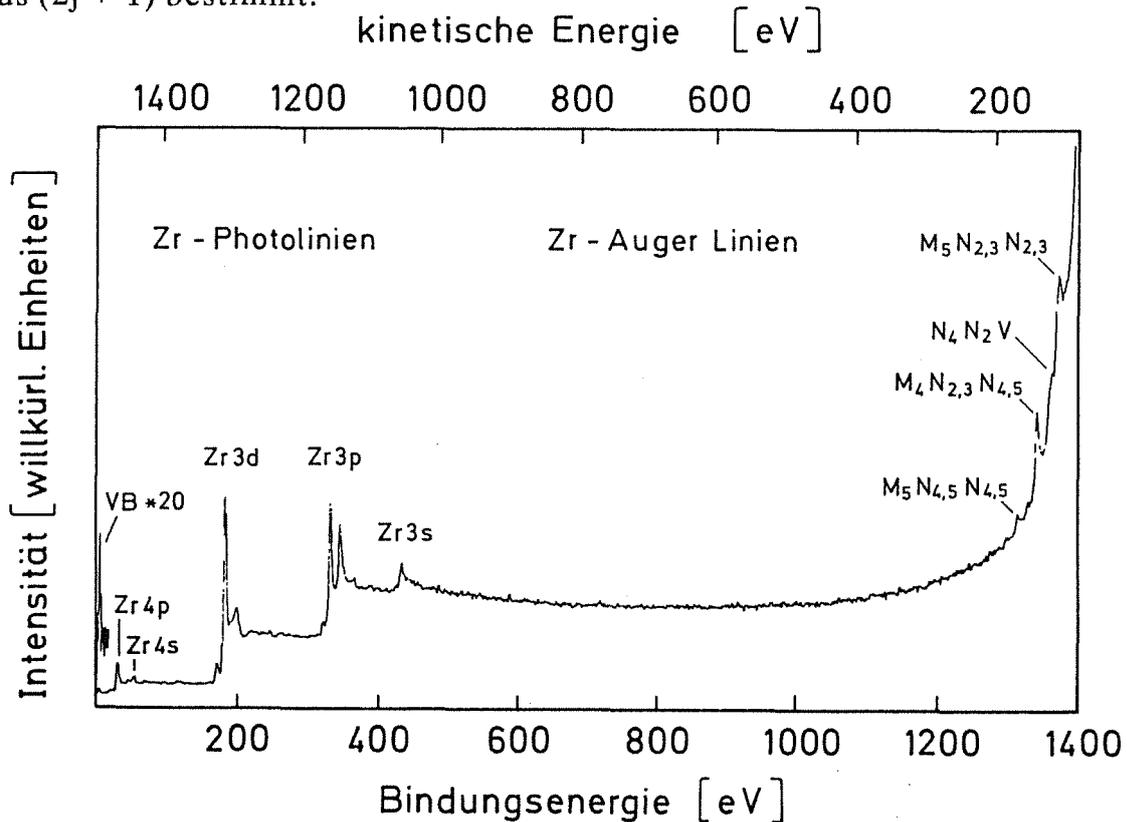


Abb. 2.9: Übersichtsspektrum von Zirconium (Al $K\alpha$ -Anregung)

In Abb. 2.10 ist das Spektrum einer Zirconium 3d-Photolinie, angeregt mit Al $K\alpha$ -Strahlung, abgebildet. Die 3d-Linie spaltet gemäß der Spin-Bahn-Kopplung in ein Dublett mit der Intensitätsverteilung $3d_{5/2} : 3d_{3/2} = 3 : 2$ auf. Des Weiteren sind die Halbwertsbreiten (HWB), die als die Peakbreite in der halben Höhe der Linie definiert sind, eingezeichnet. Der Wert der HWB hängt von Beiträgen der natürlichen Linienbreite der Elektronenniveaus, der Energieunschärfe der verwendeten Röntgenstrahlung, der Auflösung des Spektrometers und der Art der Probe (Isolator oder Leiter, Pulver oder glatte Oberfläche) ab.

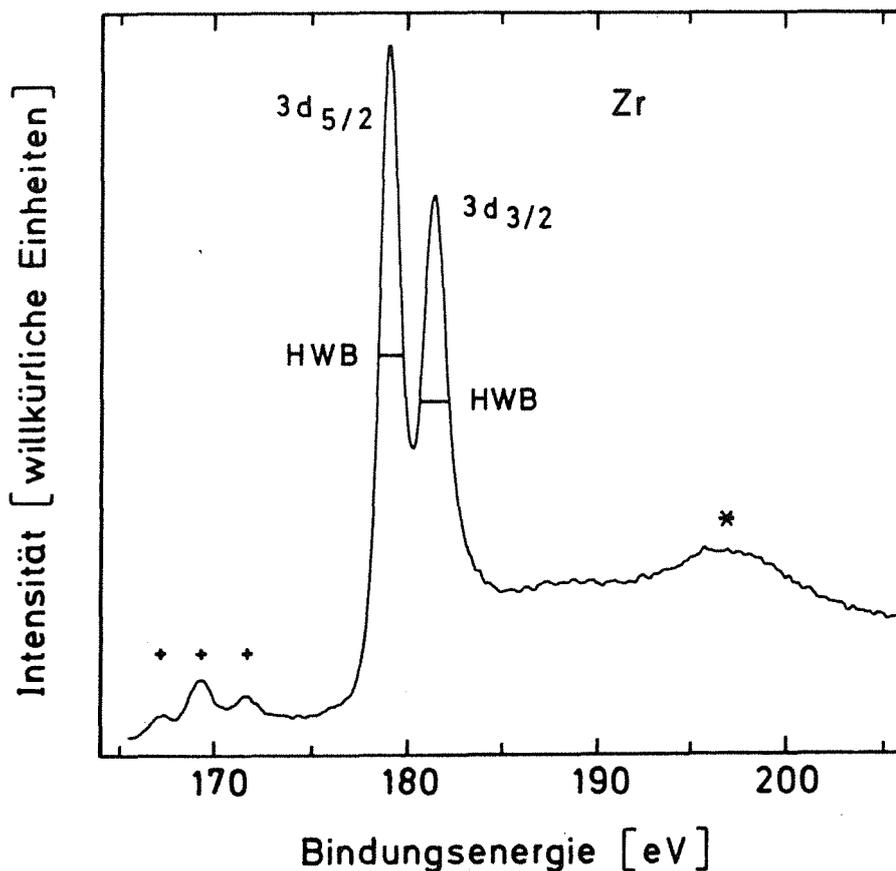


Abb. 2.10: Zirconium 3d-Photolinien (Al $K\alpha$ -Anregung)

'+' : Röntgensatelliten durch Anregung mit Al $K\alpha_{3,4}$

'*' : Plasmonanregung

Die zweite Gruppe der Photolinien besitzt Bindungsenergien von 0 - 20 eV (Abb. 2.11). Dieser Bereich entspricht den Bindungsenergien der Valenzelektronen und wird deshalb Valenzband (VB) genannt. Die Wirkungsquerschnitte für Photoemission aus dem VB sind in der Regel weitaus kleiner als für kernnahe Orbitale. Aus den VB-Spektren können jedoch wichtige Informationen

erhalten werden, da die emittierten Elektronen direkt aus delokalisierten oder bindenden Orbitalen stammen. Somit lassen sich teilweise auch Aussagen über Bindungen zwischen Atomen ableiten.

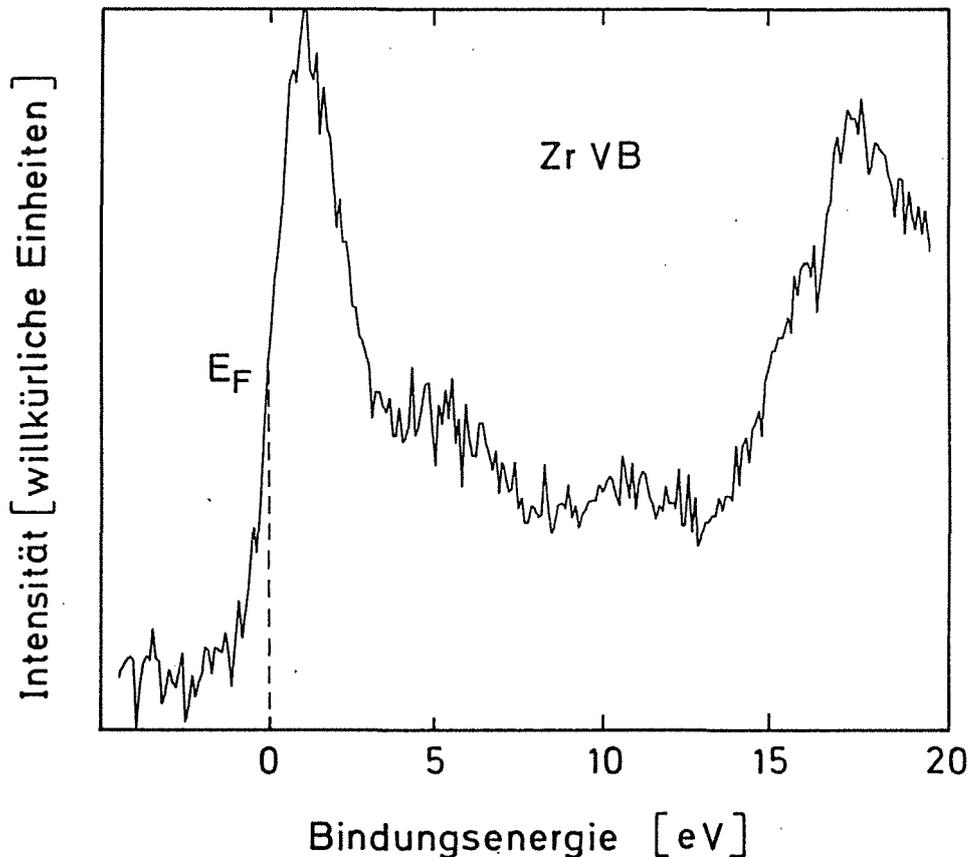


Abb. 2.11: Valenzbandspektrum von Zr-Metall (Al $K\alpha$ -Anregung). E_F markiert die Lage der Fermikante

Zwei Beiträge sind für den Anstieg des Untergrunds im Spektrum mit abnehmender kinetischer Energie verantwortlich. Zum einen handelt es sich um Photoelektronen, die auf dem Weg vom Entstehungsort zum Analysator in Form von inelastischen Stößen mit Proben- oder Restgasmolekülen einen Teil ihrer ursprünglichen Energie verloren haben. Dies führt zu einem stufenartigen Anstieg des Untergrunds im Bereich eines Photopeaks, da hier die Zählrate und somit die Intensität an gestreuten Elektronen besonders groß ist. Um diesen Untergrund abzuziehen, wird in der Praxis meist die Methode nach Shirley [2.22] verwendet, die den stufenförmigen Verlauf des Untergrunds berücksichtigt (Abb. 2.12). Die unvollständig abgeschirmte Bremsstrahlung der Röntgenquelle liefert den zweiten, weitgehend konstanten Beitrag zum Untergrund.

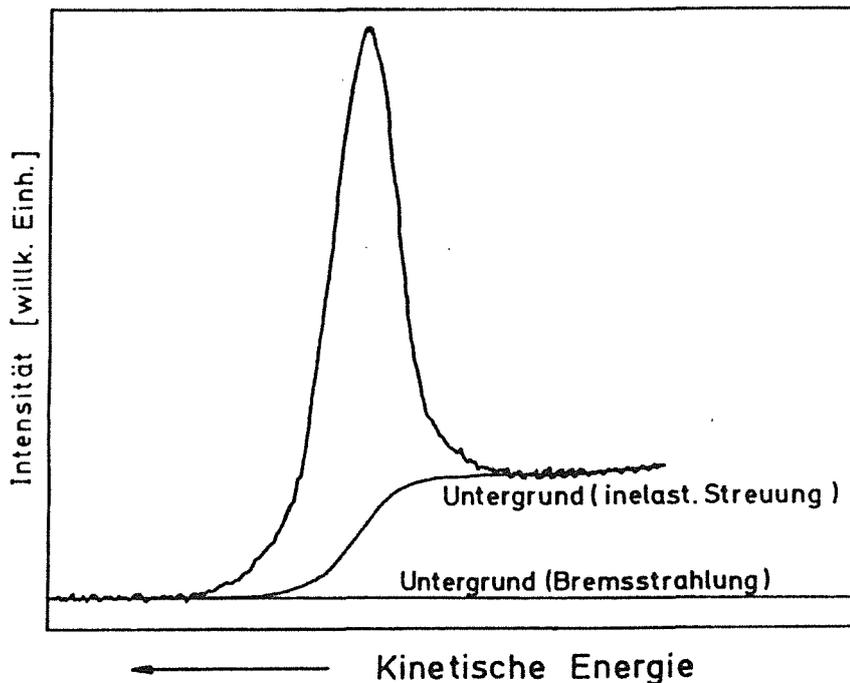


Abb. 2.12: XPS-Spektrum eines Photoelektronenübergangs mit dem Verlauf der einzelnen Untergrundsbeiträge

Neben diesen Primärstrukturen treten noch Sekundärstrukturen auf, die teils durch apparative teils durch physikalische Prozesse induziert werden. Diese können zu einem Intensitätsverlust bei den zu analysierenden Photolinien führen, so daß die Zuordnung dieser Sekundärstrukturen und gegebenenfalls eine entsprechende Intensitätskorrektur wichtig ist. Folgende Beiträge können unterschieden werden:

Röntgensatelliten

Da die verwendete Röntgenstrahlung nicht monochromatisiert ist, enthält das zur Anregung verwendete Röntgen-Emissions-Spektrum neben den charakteristischen $K\alpha_{1,2}$ -Hauptlinien noch weitere, weniger intensive Röntgenlinien, die ebenfalls die Probe anregen können (z.B. $K\alpha_{3,4}$). Das bedeutet, daß es neben jedem Photopeak, der durch $K\alpha_{1,2}$ -Röntgenquanten angeregt worden ist, noch eine Serie von Peaks niedrigerer Intensität bei höheren kinetischen Energien gibt (vgl. Abb. 2.10). Die Intensitäten und der Abstand der sogenannten Röntgensatelliten zum Hauptpeak ist vom jeweiligen Anodenmaterial abhängig. Da dies für die verschiedenen Anoden aber bekannt ist, kann ein Satellit als solcher im Spektrum identifiziert und abgezogen werden [2.23].

Shake-up und Shake-off Prozesse

Bei der Photoionisation können aufgrund der plötzlichen Störung des Coulombpotentials am Ort der Valenzelektronen diese gleichzeitig in diskrete elektronische Niveaus (Shake-up) bzw. in das Kontinuum (Shake-off) angeregt werden. Die hierfür notwendige Energie wird in jedem Fall den Photoelektronen entzogen, was eine Intensitätsabnahme der Photolinie zur Folge hat. Während der Shake-off Prozeß zu keinem charakteristischen Energieverlustpeak führt, beobachtet man bei den Monopolübergängen, d.h. bei Übergängen zwischen Orbitalen gleicher Symmetrie und Parität mit ausschließlicher Änderung in der Hauptquantenzahl, die resultierenden Satelliten der jeweiligen Photolinie bei etwa 5 - 10 eV niedrigerer Energie [2.24, 2.25]. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieser Prozesse ist abhängig von der Valenzbandstruktur. Günstige Voraussetzungen hierfür liegen z.B. in Übergangsmetallkomplexen bzw. analog koordinierten Oxiden (charge-transfer) oder in organischen Verbindungen mit leicht anregbaren π -Systemen vor [2.26]. Bei Übergangsmetallen spalten die entarteten d-Orbitale unter dem Einfluß eines oktaedrischen bzw. tetraedrischen Ligandenfelds gemäß dem Schwerpunktsatz in die jeweils entarteten niederenergetischen t_{2g} - bzw. e - und die höherenergetischen e_g - bzw. t_2 -Niveaus auf. So ist z.B. in oktaedrischen Komplexen mit der d-Orbitalbesetzung > 3 in Abhängigkeit von der Ligandenfeldstärke low-spin (Ligandenfeldstabilisierungsenergie $>$ Spinpaarungsenergie) oder high-spin Konfiguration möglich. Analoges gilt für tetraedrische Komplexe mit mehr als zwei d-Elektronen. Die möglichen Metallreduktionsübergänge von besetzten Orbitalen der Liganden in unbesetzte des Zentralions werden nur dann beobachtet, wenn die Aufspaltung der d-Niveaus und damit der Energieabstand zwischen den beteiligten Orbitalen klein ist. So findet man für $K_3[Co^{III}(CN)_6]$ mit der Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^6(e_g)^0$ aufgrund des starken Ligandenfelds keine Satellitenstruktur im Bereich des Co 2p Photopeaks (s. Abb. 2.13). Dagegen liegt im ebenfalls oktaedrisch koordinierten CoO die high-spin Konfiguration $(t_{2g})^5(e_g)^2$ vor, und es wird durch den geringen Energieabstand zwischen den besetzten O 2p $_g$ und den unbesetzten Co 3d $_g$ Orbitalen der Shake-up-Übergang möglich und entsprechend eine ausgeprägte Satellitenstruktur im Bereich der Co 2p Linie beobachtet [2.27]. Auch der Shake-up-Prozeß läßt sich somit neben der chemischen Verschiebung zur Unterscheidung von zwei- und dreiwertigen Cobaltverbindungen heranziehen, z.B. im Spinell Co_3O_4 , in dem Co^{3+} oktaedrisch koordiniert ist (low-spin) und Co^{2+} tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist (high-spin).

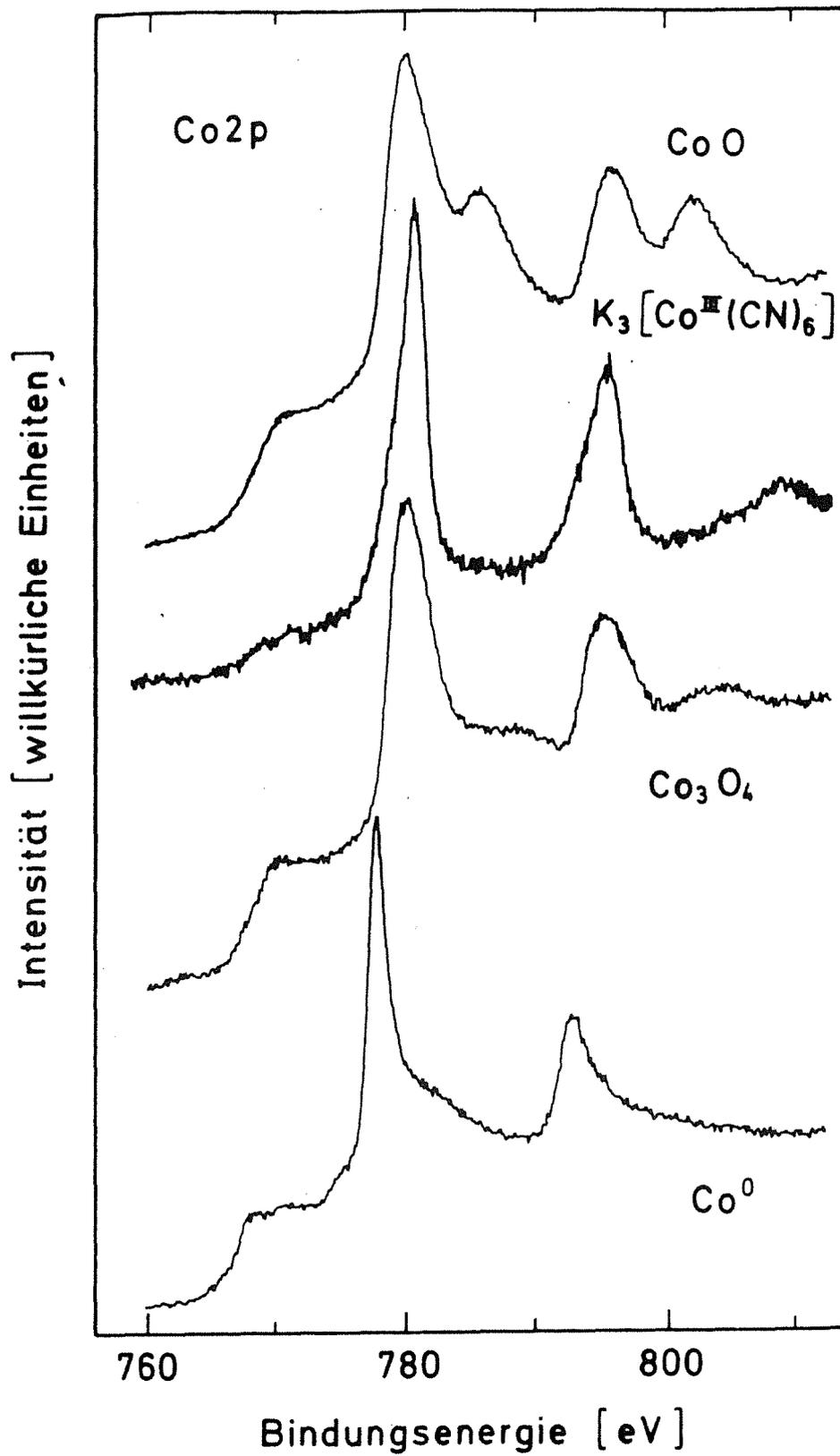


Abb. 2.13: Co 2p-Spektrum von Cobaltverbindungen mit unterschiedlichen Sattellitenstrukturen [1.16]

Plasmonverlustlinien

In gut leitenden Proben können emittierte Photoelektronen mit dem quasifreien Elektronengas der Probe in Wechselwirkung treten und dieses zu einer Kollektivschwingung mit einer bestimmten Frequenz anregen, die charakteristisch für die jeweilige Substanz ist. Die benötigten Energiebeträge werden den Photoelektronen entzogen, so daß im Spektrum bei niedrigerer kinetischer Energie eine Linie erscheint. Das Photoelektron kann mit abnehmender Wahrscheinlichkeit mehrere Volumen-Plasmonverlustschwingungen anregen, so daß im Spektrum eine Sequenz von Verlustpeaks auftritt (Mehrfachplasmone).

Multiplettsplitting

Liegen in einem Element ungepaarte Elektronen vor, so kann ein emittiertes Photoelektron mit diesen in Wechselwirkung treten. Dies führt zu zwei verschiedenen energetischen Zuständen, da die Spins dieser Elektronen sowohl parallel als auch antiparallel miteinander koppeln können. Diese Aufspaltung ist weitaus geringer als die, die durch die Spin-Bahn-Kopplung induziert wird, so daß sich dieses sogenannte Multiplettsplitting im Spektrum meist nur durch eine Vergrößerung der Halbwertsbreiten der entsprechenden Linien bemerkbar macht [2.28 - 2.30]. Die Photolinien des paramagnetischen Co(II)O sind deutlich breiter (HWB = 4.8 eV) als die des diamagnetischen Cobalt-Komplexes $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (HWB = 2.5 eV) [1.16].

2.2.3 Die chemische Verschiebung

Der Einfluß der chemischen Umgebung von Atomen auf die Energielage der elementspezifischen Photopeaks wurde erstmals von Siegbahn et al. [2.20] nachgewiesen. Aufgrund der hieraus resultierenden verbindungspezifischen Änderungen der Bindungsenergie (chemische Verschiebung) lassen sich in vielen Fällen Aussagen über die chemische Umgebung von Elementen in oberflächennahen Bereichen gewinnen. Eine unterschiedliche chemische Umgebung eines Elements bewirkt eine Änderung der Elektronendichte bis hin zu den kernnahen Elektronen. Wird ein Photoelektron emittiert, so ändert sich seine kinetische Energie als Folge der veränderten Abschirmung. Dies ist direkt über eine Verschiebung der Bindungsenergie des Photopeaks im Spektrum zu sehen. Der Betrag dieser Verschiebung ist oft sogar proportional zur Oxidationsstufe des jeweiligen Elements bei gleichem Bindungspartner.

Außer durch den Oxidationszustand des Elements kann die chemische Verschiebung noch durch Matrixeffekte wie Kristallstruktur, Probendichte, Polarität kovalenter Bindungen und Reaktionspartner beeinflusst werden.

Handelt es sich bei der Probe um einen Isolator, so kann sie sich während einer Messung infolge der emittierten Elektronen positiv aufladen. Dadurch wird die Austrittsarbeit der Elektronen höher, die kinetische Energie geringer, und die Photolinien erscheinen bei höherer Bindungsenergie. Im allgemeinen versucht man, durch leitenden Kontakt der Probe mit dem Spektrometer Aufladungen zu vermeiden, z.B. durch Aufkleben der Probe mit Leitsilber auf den Probenträger oder durch Einpressen von Pulverproben in weiche Metallfolien. Ist dies nicht möglich, so müssen die Bindungsenergiewerte entsprechend korrigiert werden. Häufig wird hierfür ein Probenbestandteil als innerer Standard benutzt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Gold auf die Probe aufzubringen und die Bindungsenergie der Au $4f_{7/2}$ Photolinie, die ohne Aufladung 84.0 eV beträgt, als Standard zu verwenden. Des Weiteren kann der C 1s Photopeak des Kontaminationskohlenstoffs, der auf nahezu jeder Probe zu finden ist, als Referenz dienen. Der Nachteil bei dieser Methode ist, daß die Werte, je nach Zusammensetzung der Kontamination, unterschiedlich sein können. Mit zunehmender Röntgenbelastung kann zudem gelegentlich eine Bindungsenergieverschiebung des C 1s Peaks zu niedrigeren Werten beobachtet werden, was auf eine Zersetzung der Kontaminationsbestandteile hinweist. Für die C 1s Bindungsenergie des nicht aufgeladenen Kontaminationskohlenstoffs wird im allgemeinen ein Wert von 285.0 eV angenommen.

2.2.4 Quantifizierung

Zur Bestimmung von Elementkonzentrationen aus den Intensitäten gemessener Photoelektronenpeaks müssen mehrere Einflußgrößen berücksichtigt werden:

Apparative Faktoren:

- Fluß I_0 [Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] der anregenden Röntgenstrahlung
- Transmission T des Spektrometers als Funktion der Elektronenenergie E und der Probengeometrie
- Detektoreffizienz $D(E)$ des Elektronenvervielfachers

Geometrische Faktoren:

- bestrahlte Probenfläche A [cm^2]
- Asymmetriefunktion $L(\delta)$, die die räumliche Intensitätsverteilung der emittierten Photoelektronen beschreibt

Probenspezifische Eigenschaften:

- Wirkungsquerschnitt σ [barn] für Photoelektronenemission
- Atomdichte n_A [Teilchen cm^{-3}]
- mittlere freie Weglänge λ [nm] als Funktion der Elektronenenergie E und der Matrix

Für die an einer homogenen Probe gemessene Photoelektronenintensität ergibt sich folgende Beziehung [2.31]:

$$I = I_0 \cdot A \cdot D(E) \cdot L(\delta) \cdot \sigma \cdot \lambda(E) \cdot T(E) \cdot n_A \quad 2.2$$

Einige dieser Parameter wie Röntgenfluß, bestrahlte Probenoberfläche und Transmission sind häufig schwer zu bestimmen. Sie lassen sich jedoch eliminieren, indem man ein Relativverfahren wählt und Intensitätsverhältnisse bezogen auf geeignete Referenzsubstanzen [2.32] bildet.

In Abb. 2.14 ist eine schematische Anordnung eines XPS-Spektrometers mit allen Komponenten dargestellt.

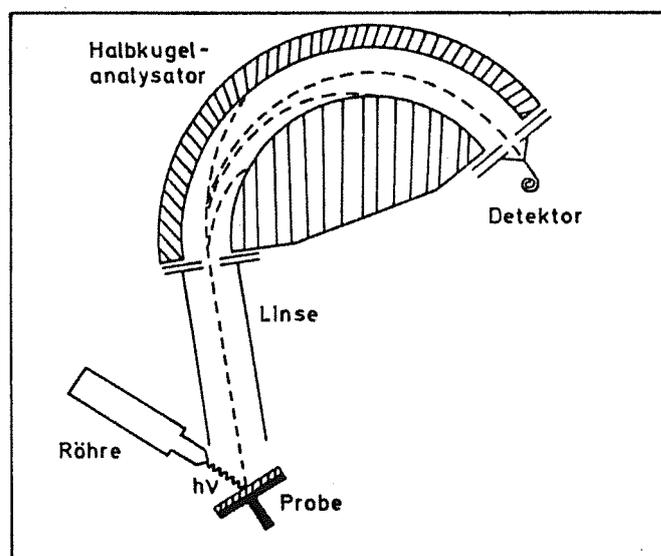


Abb. 2.14: Schematische Darstellung eines XPS-Spektrometers

2.2.5 Informationstiefe

Die zur Anregung eingestrahlenen Röntgenquanten dringen weitaus tiefer in den zu analysierenden Festkörper ein, als es der Austrittstiefe der niederenergetischen Sekundärelektronen entspricht, die nur eine sehr geringe Reichweite in einem Festkörper haben. Die Intensität der gemessenen Elektronen nimmt mit zunehmender Probentiefe ab, da die Wahrscheinlichkeit, daß es zu inelastischen Stößen mit dem Festkörper kommt, mit der durchlaufenen Schichtdicke ansteigt. Damit folgt die Signalintensität I senkrecht zur Probenoberfläche als Funktion der Tiefe d folgendem Exponentialgesetz:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp \{-d / \lambda(E)\} \quad 2.3$$

$I(d)$: Intensität in Abhängigkeit von der Entfernung vom Entstehungsort

I_0 : Intensität ohne Abschwächung

d : Entfernung vom Entstehungsort der Elektronen

$\lambda(E)$: mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper

Als die mittlere freie Weglänge λ wird diejenige Entfernung vom Entstehungsort bezeichnet, nach der der Anteil der Elektronen, die noch die ursprüngliche kinetische Energie besitzen, auf $1/e$ abgefallen ist. λ hängt sowohl von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen als auch von der Dichte und der Zusammensetzung der Matrix ab. Dies erschwert es, die an einer Substanz gemessenen Werte direkt auf andere Proben zu übertragen. In der Literatur existiert eine Anzahl theoretischer Ansätze [2.33 - 2.35] neben experimentellen Datensätzen [2.36, 2.37] bzw. an experimentelle Daten angepaßte Funktionen [2.38] zur Interpolation von λ -Werten. In dem für XPS-Untersuchungen relevanten Energiebereich zwischen ca. 100 und 1500 eV ergeben sich λ -Werte von 0.5 - 2.0 nm. Als Informationstiefe definiert man den Bereich, aus dem 95 % der nachgewiesenen Gesamtintensität kommt, was einer Schichtdicke von 3λ , also etwa 1.5 - 6.0 nm, entspricht.

2.2.6 Tiefenprofile

Die Zusammensetzung in oberflächennahen Bereichen eines Festkörpers kann von der Volumenzusammensetzung deutlich abweichen. Deshalb sind Tiefen-

profile von solchen Proben geeignet, Aufschluß zu geben über Kontaminationsschichten, Bindungszustände der einzelnen Elemente und Anreicherung einer Spezies an der Oberfläche, z.B. durch Segregation. Der Abtrag definierter Schichten wird durch Edelgasionenbeschuß (Sputtern) erreicht, wobei dann jeweils eine neue "Oberfläche" zur Analyse freigelegt wird. Je nach Problemstellung wird eine rasterbare Ionenkanone oder eine Ionenkanone mit einem homogenen Strahlprofil eingesetzt. Die letztere ermöglicht es, Schichten schneller abzutragen, wobei allerdings eine geringere Tiefenauflösung in Kauf genommen werden muß. Der Sputtervorgang und die Messung können alternierend oder parallel durchgeführt werden. Die Geschwindigkeit des Abtrags ist durch die Sputterrate dz/dt gegeben, aus der sich die Sputtertiefe z berechnen läßt [2.39].

$$z(t) = (j_p \cdot Y \cdot M \cdot t) / (N_A \cdot e_0 \cdot \rho) \quad 2.4$$

j_p : Primärionenstromdichte [A/cm^2]

Y : Sputterkoeffizient (Verhältnis der gesputterten Partikel zur Zahl der auftreffenden Primärionen)

t : Sputterzeit [s]

M : Molekulargewicht des Substrats [g/mol]

N_A : Avogadro-Konstante [Teilchen/mol]

e_0 : Elementarladung [$A \cdot s$]

ρ : Dichte [g/cm^3]

Einige Faktoren dieser Gleichung variieren aber mit der Sputtertiefe. Wenn Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, so können sich Dichte, Molekulargewicht und Sputterkoeffizient ändern. Die Sputterkoeffizienten für Elemente und für einige Verbindungen können zum Teil aus der Literatur entnommen werden [2.40, 2.41]. Für Mehrkomponentensysteme müssen sie meistens durch Vergleich mit ähnlichen Materialien abgeschätzt werden. Eine Berechnung der Sputtertiefen nach Gleichung 2.4 kann daher bei Mehrkomponentensystemen ebenfalls nur eine Abschätzung liefern. Des weiteren muß berücksichtigt werden, daß durch den Sputtervorgang in das Probensystem eingegriffen wird. Es kann sowohl zu Reduktionen [2.42 - 2.44] von Oxiden als auch zu induzierten Reaktionen zwischen Restgas und Targetatomen, beispielsweise zur Carbiddbildung [2.45], kommen. Deshalb müssen die Sputtervorgänge an Eichsubstanzen untersucht werden, um mögliche Produkte, die erst durch das Sputtern entstanden sind, identifizieren zu können.

Bei mehrkomponentigen Systemen kann durch präferentielles Sputtern einer Komponente, die einen höheren Sputterkoeffizienten besitzt als die anderen Elemente der Probe, eine Abreicherung dieser Komponente in der oberen Deckschicht erfolgen [2.46]. Auch hier können mittels Eichproben Faktoren ermittelt werden, mit deren Hilfe eine rechnerische Korrektur der Konzentrationsbestimmung der zu analysierenden Schicht durchgeführt werden kann.

2.3 Massenspektrometrische Methoden

Beim Beschuß einer Probe mit Ionen, deren Energie im Bereich von 100 eV - 5 keV liegt, werden durch Impulsübertragung Teilchen von der Probenoberfläche abgetragen. Neben dem Einsatz zum Materialabtrag bei der Aufnahme von Tiefenprofilen (s. Kap. 2.2.6) besteht die Möglichkeit, sich diesen Prozeß oberflächenanalytisch zunutze zu machen, darin, die freigesetzten Sekundärteilchen mit einem Massenspektrometer zu detektieren. Die Austrittstiefe der Sekundärteilchen ist von der übertragenen Energie, d.h. indirekt von der Energie der Primärionen, abhängig und in der Regel nicht größer als 0.6 nm. Emittiert werden neutrale Sekundärteilchen sowie positiv und negativ geladene Sekundärionen. Analysiert man die Ionen, so heißt die Methode Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), detektiert man dagegen die Neutralteilchen, z.B. nach einer gezielten Nachionisation außerhalb der Probe, so bezeichnet man dies als Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS).

In Abb. 2.15 ist der Sputterprozeß schematisch dargestellt. Über die Primärstromdichte kann der Massenabtrag kontrolliert werden. Wird mit sehr kleinen Stromdichten um etwa 10^{-7} A/cm² gearbeitet, so liegt der Abtrag etwa im Bereich von 1 nm/h, d.h. die Lebensdauer der obersten Atomlage ist groß gegenüber der Meßzeit von wenigen Minuten. In diesem Fall spricht man von einer statischen Messung. Wählt man höhere Stromdichten, so kommt es zu einem deutlichen Abbau der Probe. Wird kontinuierlich gemessen, so kann mit diesem dynamischen Verfahren ein Tiefenprofil der einzelnen Massen in einer Probe aufgenommen werden. Bei einer Primärstromdichte von 10^{-4} A/cm² kann so ein Schichtabtrag von ungefähr 1 μ m/h erreicht werden.

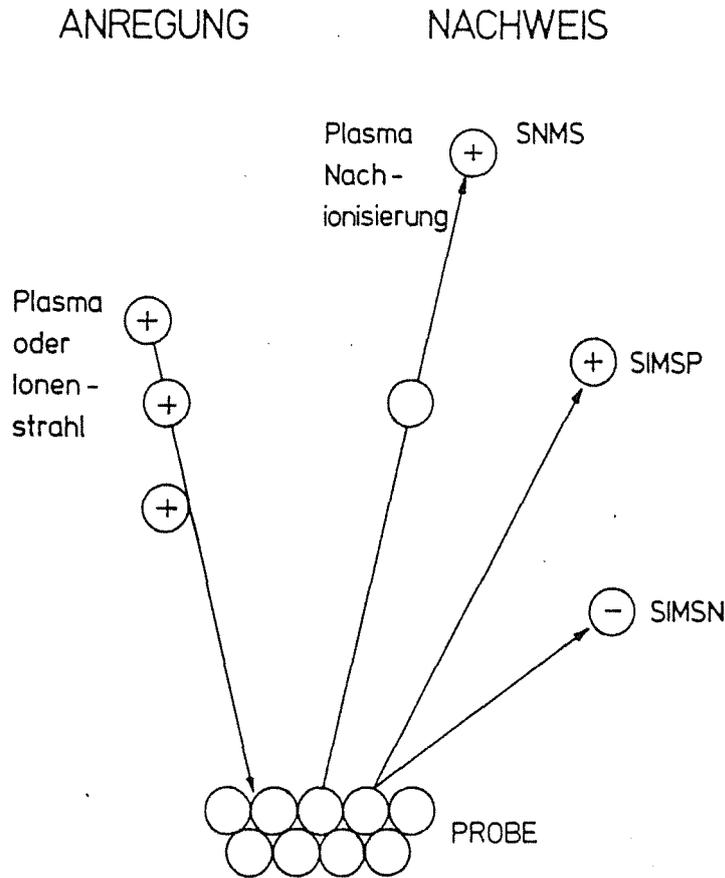


Abb. 2.15: Schematische Darstellung des Sputterprozesses
(SIMSP: Nachweis der positiv geladenen Ionen; und SIMSN:
Nachweis der negativ geladenen Ionen)

Unter den emittierten Sekundärteilchen werden je nach Probenstromdichte und Probenart auch größere Molekülbruchstücke detektiert. Diese stammen nahezu ausschließlich aus der momentan obersten Atomlage. Rückschlüsse auf die im Festkörper vorliegenden Verbindungen können anhand dieser Bruchstücke allerdings nicht ohne weiteres gezogen werden. Wird ein Bruchstück aus zwei oder mehreren Elementen gefunden, so ist dies ein deutlicher Hinweis darauf, daß diese auch im Festkörper nebeneinander vorliegen; auf die Art ihrer Bindung im Festkörper (zum Beispiel kovalente Bindung oder Coulombkräfte) kann aber nicht geschlossen werden.

Ein besonderer Vorteil der ionenspektroskopischen Methoden ist, daß auch Wasserstoff direkt nachweisbar ist. Im Massenspektrum können sowohl elementare Wasserstoffanteile als auch Metallhydride nachgewiesen werden [2.47]. Die meisten anderen elektronenspektroskopischen oberflächensensitiven Methoden können Wasserstoff nur indirekt in Form seiner Verbindungen detektieren.

2.3.1 SIMS

Bei diesem Verfahren werden nur die Sekundärionen analysiert, die beim Sputterprozeß direkt entstanden sind. Der Anteil der positiven Sekundärionen im Gesamtfluß beträgt wenige Prozent, der der negativen ist mit etwa 0.1 % noch geringer. Neben der in Kap. 2.2.6 angegebenen Formel (2.4) für die Sputtertiefe ist eine zweite grundlegende Beziehung bei der SIMS-Analyse von Bedeutung. Diese beschreibt die Abhängigkeit des Stroms I_s der positiven bzw. negativen Sekundärionen von seinen Einflußgrößen:

$$I_s = I_p \cdot Y \cdot \beta^{\pm} \cdot c \cdot f \quad 2.5$$

I_p : Primärionenstrom

Y : Sputterkoeffizient (Verhältnis der Anzahl der gesputterten Partikel zur Zahl der auftreffenden Primärionen)

β^{\pm} : Ionisierungsgrad (Verhältnis der pos. bzw. neg. Ionen zur Zahl aller emittierten Teilchen)

c : Konzentration der betrachteten Ionenart an der Oberfläche

f : Transmissionsfaktor (Verhältnis der Zahl der analysierten Ionen zur Anzahl der insgesamt aus der Oberfläche emittierten)

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen die Probe als Ion verläßt, wird durch β wiedergegeben und variiert im Bereich von 10^0 - 10^{-5} . Der Wert hängt stark von der jeweiligen Zusammensetzung der Oberfläche und ihrer Struktur ab. Insbesondere die Anwesenheit von elektronegativen Elementen übt einen entscheidenden Einfluß auf diesen sogenannten Matrixeffekt aus. Deshalb ist es auch schwierig oder oft unmöglich, SIMS als quantitatives Verfahren anzuwenden. Durch Messungen an Reinsubstanzen und Verbindungen mit bekannter Stöchiometrie und Struktur erhält man in einigen Fällen Standardwerte, die mit den Meßergebnissen einer zu analysierenden Probe verglichen werden. Dieses Verfahren ist allerdings sehr aufwendig und führt auch nur zu semi-quantitativen Ergebnissen [2.48]. Die Vorteile dieser Methode sind die hohe Empfindlichkeit bis in den ppm-Bereich, was einem Bruchteil einer Monolage entspricht, und die Möglichkeit, Wasserstoff direkt nachzuweisen.

2.3.2 SNMS

Bei dieser Methode werden die beim Sputtern entstandenen Neutralteilchen nachionisiert. Dies kann beispielsweise in einem Elektronenstrahl erfolgen, der die Flugbahn der Neutralteilchen kreuzt [2.49]. Bei einem weiteren Verfahren von Oechsner [2.50] erfolgt die Nachionisierung durch Elektronenstoß in einem Niederdruck-Ar⁺-Plasma (10⁻³ mbar), das durch Hochfrequenzanregung erzeugt wird. SNMS kann im Gegensatz zu SIMS als quantitative Methode eingesetzt werden, da bei diesem Verfahren der Sputter- und Ionisationsprozeß voneinander getrennt sind, d.h. die Ionisation der emittierten Sekundärneutralteilchen ist nicht von der Zusammensetzung der Probenoberfläche beeinflusst, da die entscheidende Nachionisierung außerhalb der Probe stattfindet. Die Intensität des Neutralteilchensignals $I(X)$ für das Element X kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I(X) = I_p \cdot Y_X \cdot W_X \cdot f \cdot (1 - \beta^+ - \beta^-) \quad 2.6$$

Die Nachionisierungswahrscheinlichkeit W_X für die einzelnen Elemente kann mit dem Transmissionsfaktor f des Spektrometers zu einer apparativen Nachweiswahrscheinlichkeit D_X zusammengefaßt werden. D_X kann durch Eichmessungen an mehrelementigen, gut charakterisierten Standardproben ermittelt werden. Wie in Kap. 2.3.1 bereits erwähnt, ist die Ausbeute an Sekundärionen gering, so daß β^+ und β^- vernachlässigt werden können. SNMS-Spektren bestehen nahezu nur aus Atommassenlinien. Massenpeaks von Bruchstücken, die aus mehreren Elementen zusammengesetzt sind, können erst im Plasma entstanden sein, und deshalb werden diese Linien nicht zu Aussagen über vorliegende Bindungen herangezogen.

3. Experimenteller Teil

3.1 Vorgehensweise

Zur Charakterisierung der ZrCo-Oberfläche nach verschiedenen Vorbehandlungsschritten (Getteraktivierung, H₂-Beladung, Wechselwirkung mit Spurengasen) und zur Speziation der dabei entstandenen Verbindungen müssen zunächst Standards gemessen werden, zumal die Bindungsenergiewerte für verschiedene Spezies in der Literatur stark streuen.

Nach den Messungen an den Elementen Zirconium und Cobalt konnte die Charakterisierung der Legierung ZrCo vorgenommen werden. Durch die Aufnahme von XPS-Tiefenprofilen kann die Zusammensetzung und die Bindungsart (z.B. mit Sauerstoff) an der Oberfläche, im Interfacebereich und im Bulk angegeben werden.

Der Aktivierungsprozeß - Ausheizen der Legierung bei etwa 450 °C im Vakuum - bewirkt bei einer anschließenden Hydrierung eine schnellere Wasserstoffaufnahme als ohne diesen Temperschnitt. Diese Aktivierung wurde direkt im Spektrometer nachvollzogen und die Ergebnisse anschließend mit dem thermischen Verhalten der Reinelemente verglichen. Als nächster Schritt wurde die Hydrierungsreaktion am ZrCo untersucht. Durch die Kombination mehrerer Meßmethoden können die gewünschten Informationen über die vorliegenden Oberflächenverhältnisse, die Art der Verbindungen und die Wechselwirkung der Komponenten mit H₂ gewonnen werden.

Ein weiterer wichtiger Bereich ist das Verhalten des Getters gegenüber Verunreinigungen, wobei besonders die Änderung der Speicherkapazität eine wichtige Rolle spielt. Über die Bildung von Verbindungen von ZrCo mit verschiedenen Gasen findet man in der Literatur keine Aussagen. Auch hier müssen Standardmessungen an Verbindungen der Reinelemente durchgeführt werden, um die Meßergebnisse richtig deuten zu können.

3.2 Apparatives

In diesem Kapitel werden die verwendeten analytischen Geräte, die jeweiligen Meßbedingungen und die verschiedenen Methoden zur Probenpräparation erläutert.

3.2.1 XPS

Die XPS-Messungen wurden in einem Spektrometer des Typs ESCALAB 5 der Fa. Vacuum Generators Ltd., East Grinstead, UK, vorgenommen. Das System besteht aus drei unabhängig voneinander evakuierbaren Rezipienten (vgl. Abb. 3.1):

- Probenschleuse
- Präparationskammer
- Analysenkammer

Präparations- und Analysenkammer sind als Ultrahochvakuum (UHV) - Rezipienten ausgelegt. XPS-Messungen müssen aus zwei Gründen unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden. Zum einen werden bei diesem Verfahren niederenergetische Photoelektronen (5 - 1300 eV) emittiert, deren kinetische Energie anschließend gemessen wird. Nur die Elektronen, die auf dem Weg zum Energieanalysator keinen Energieverlust durch inelastische Stöße mit Restgasmolekülen erleiden, erscheinen im Spektrum im Bereich der Photolinien. Die anderen Elektronen, die einen Teil ihrer Energie abgegeben haben, tragen nur zu einer Erhöhung des Untergrunds bei, was eine Verschlechterung des Signal/Untergrundverhältnisses zur Folge hat und somit die Nachweiswahrscheinlichkeit herabsetzt. Zum anderen handelt es sich, wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt wurde, bei XPS um eine oberflächensensitive Methode. Bei einem Druck von 10^{-6} mbar wächst in ca. 1 s durch Wechselwirkung mit dem Restgas auf der Probenoberfläche eine Monolage auf. Die Messung dieser Kontaminationsschicht führt zu einer Verfälschung der Oberflächenzusammensetzung und bewirkt zudem noch eine Reduzierung der Informationstiefe.

Die beiden UHV-Kammern werden durch getrennte Pumpensysteme evakuiert, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers, Liechtenstein) und einer zweistufigen Drehschieberpumpe. Zur weiteren Verbesserung des

Vakuums enthält jede Kammer eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle und eine Titansublimationspumpe. Die Röntgenröhre auf der Analysenkammer kann zusätzlich mit einer Ionengetterpumpe differentiell gepumpt werden. Nach dem Ausheizen des Systems ($T_{\max} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird in beiden Kammern ein Basisdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Der Druck in der Schleuse ($< 10^{-2}$ mbar) und das Vorvakuum der Turbomolekularpumpen werden mit Pirani-Meßfühlern überwacht; der Druck in den UHV-Kammern wird mit Bayard-Alpert-Ionisationsmanometern gemessen.

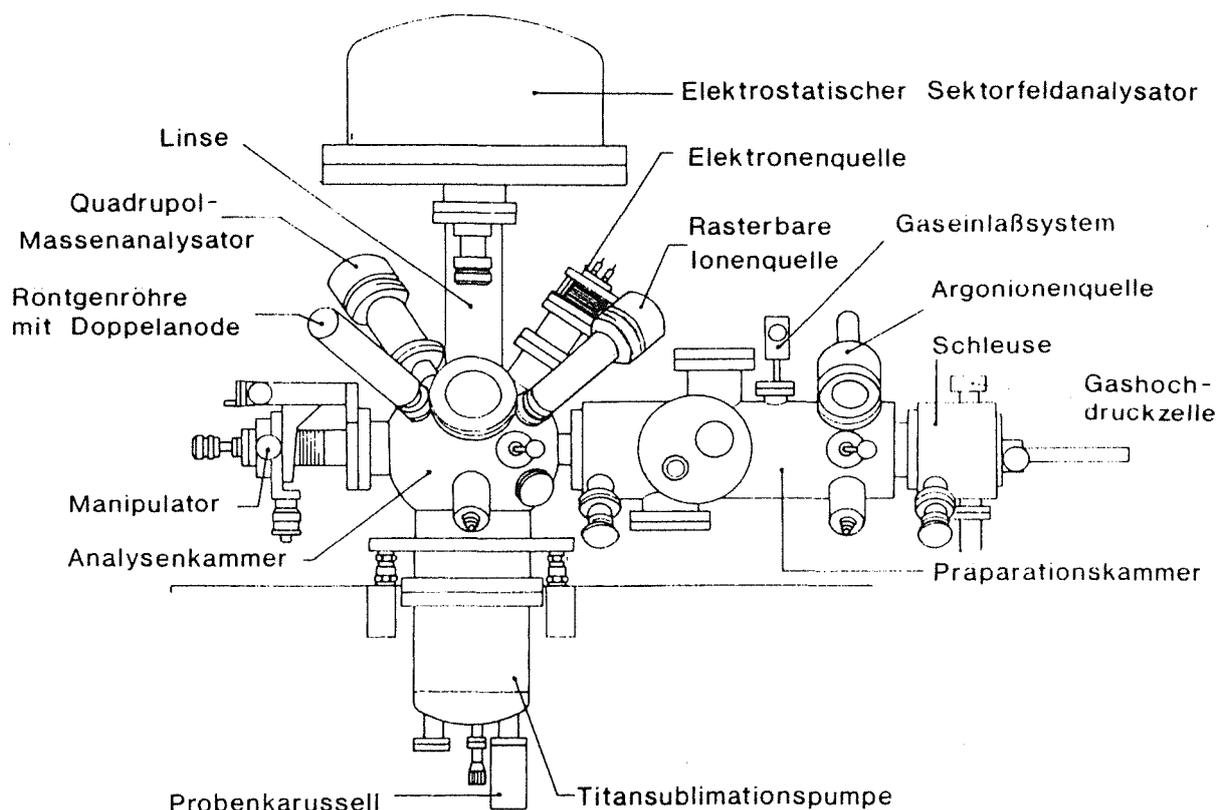


Abb. 3.1: Skizze der Außenansicht des ESCALAB 5

Beschreibung der verwendeten Komponenten des ESCALAB 5

Folgende Einzelkomponenten wurden in der vorliegenden Arbeit für Messungen eingesetzt:

Röntgenröhre mit Doppelanode

Die Röntgenröhre kann mit einer Leistung von bis zu 600 Watt betrieben werden. Der Durchmesser der angeregten Probenoberfläche beträgt etwa 7-8 mm. Die Proben können mit Photonen unterschiedlicher Energie angeregt werden (Mg $K\alpha$: 1253.6 eV; Al $K\alpha$: 1486.6 eV). Dies ist dann von Vorteil, wenn sich eine Photo- und eine Augerlinie bei einer der Anregungsenergien teilweise überlagern. Eine Trennung dieser Linien kann in diesem Fall durch die Wahl der anderen Anregungsenergie erfolgen, da sich dabei nur die kinetische Energie der Photoelektronen verschiebt.

Penning-Ionenquelle

Mit der hier verwendeten Ionenquelle IQP 10/63 der Fa. Leybold, Köln, die ein homogenes Strahlprofil hat, läßt sich eine Probe großflächig abtragen, so daß XPS-Tiefenprofile aufgenommen werden können. Als Sputtergas wird Argon verwendet. Die Beschleunigungsspannung kann stufenlos zwischen 1 und 5 kV eingeregelt werden und beeinflußt den Durchmesser des Strahls. Der maximal erreichbare Ionenstrom liegt bei 60 μA . Die Ionenkanone ist an der Präparationskammer angeflanscht, so daß deshalb nicht während des Sputterns gemessen werden kann.

Rasterbare Ionenquelle

Bei der Ionenquelle EX05 der Fa. VG handelt es sich um eine fokussierbare, rasterbare Ionenquelle, die zusätzlich differentiell gepumpt wird. Der maximal erreichbare Ionenstrom liegt bei 6 μA , die Arbeitsspannung kann zwischen 0.1 und 5 kV gewählt werden, und der minimale Strahldurchmesser beträgt etwa 100 μm . Während des Sputterns können XPS-Spektren aufgenommen werden (vgl. Kap. 2.2.6), da die Ionenquelle in geeigneter Geometrie bezüglich Röntgenröhre und Spektrometer an die Analysenkammer angeflanscht ist. .

Manipulator

Die Probe kann mit Hilfe des hochpräzisen Manipulators exakt positioniert werden. Die Einstellung einer bestimmten Position wird durch drei Mikrometerschrauben in x-, y- und z-Richtung festgelegt. Zudem ist eine Drehung um die Kammerachse möglich. Die Reproduzierbarkeit der eingestellten Werte für die drei Raumrichtungen beträgt etwa 1/100 mm, während sie bei der Winkeleinstellung bei $\pm 1^\circ$ liegt. Die Probe kann mit einer Widerstandsheizung auf 500 $^\circ\text{C}$ geheizt oder mit flüssigem Stickstoff auf ca. -120 $^\circ\text{C}$ gekühlt werden.

Wasserstoffeinlaßsystem in der Präparationskammer

In-situ Beladungen bei niedrigen Drücken ($\approx 10^{-5}$ mbar) an zuvor gesputterten Proben wurden in der Präparationskammer durchgeführt. Dazu konnte mit einem manuell regulierbaren Feindosierventil der Wasserstoffpartialdruck für Beladungen im Bereich von 100 - 20000 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$) eingestellt werden.

Gashochdruckzelle

Die Proben können in der an die Schleuse angeflanschten Gashochdruckzelle auf 600°C geheizt oder auf -130°C gekühlt und bis zu einem Druck von 30 bar beladen werden. Die Beladung kann sowohl mit konstantem Druck, mit abnehmendem Druck oder bei kontinuierlichem Gasdurchfluß erfolgen. Anschließend wird die Hochdruckzelle durch eine Drehschieberpumpe auf den in der Schleusenkammer herrschenden Druck evakuiert, und die Probe wird nach dem üblichen Verfahren innerhalb weniger Minuten in die Meßposition transferiert. Es handelt sich hierbei also um in-situ Beladungen, d.h. die Proben haben zwischen Beladung und Messung keinen Atmosphärenkontakt. Als Probenhalter werden Standard-VG-Probenträger verwendet, deren Durchmesser 16 mm nicht überschreiten darf.

Elektrostatischer hemisphärischer 150° -Sektorfeldanalysator

Zur Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen wird ein Sektorfeldanalysator eingesetzt. Der Analysator besteht aus zwei Hemisphären, zwischen denen eine Spannung angelegt wird, die es nur Elektronen mit einer bestimmten Energie erlaubt, den Analysator auf einer Kreisbahn zu passieren. Mit einer elektrostatischen Linse werden die aus der Probe emittierten Elektronen auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Hier befindet sich ein auf variablem Potential liegendes Netz, mit dem die Elektronen auf eine feste Energie abgebremst werden. Nach Durchlaufen des Analysators werden sie am Ausgang des Analysators in einem Einzelkanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) gezählt. Für die Aufnahme von XPS-Spektren wird der Analysator mit konstanter Durchlaßenergie (CAE = constant analyser energy), zur Aufnahme von AES-Spektren mit konstantem Verzögerungsverhältnis (CRR = constant retard ratio) betrieben. In beiden Fällen werden die Elektronen durch das oben erwähnte, auf einem entsprechenden Potential liegende Netz vor dem Eintrittsspalt des Analysators auf die jeweils erforderliche Durchlaßenergie bzw. einen festen Bruchteil ihrer Energie gebremst. Arbeitet man im CAE-Modus, so wird über den gesamten Energiebereich eine konstante Energieauflö-

sung erzielt, im CRR-Modus dagegen bedingt die höhere Nachweisempfindlichkeit eine schlechtere Auflösung. Bei XPS-Übersichtsspektren (0 - 1200 bzw. 0 - 1400 eV) arbeitet man mit einem CAE-Wert von 50 eV. Bei sogenannten Elementspektren, die einen Bereich von ± 20 bis ± 30 eV um die zu analysierenden Photolinien umfassen, wird bei einem CAE-Wert von 20 eV gemessen.

Quadrupol-Massenanalysator für Restgasspektren

Der Quadrupol besteht aus vier symmetrisch angeordneten Stäben, wobei an den beiden einander gegenüberliegenden Stabpaaren je eine um 180 Grad phasenverschobene Hochfrequenz-Spannung (HF) angelegt wird. Zwischen dem Masse/Ladungsverhältnis eines Ions und der HF-Spannung, bei der das Ion den Filter passiert, besteht ein direkter Zusammenhang. Variiert man die Spannung, so wird für jede Masse die Bedingung, den Filter ungehindert passieren zu können, einmal erfüllt. Die Detektion der Ionen erfolgt in einem Channeltron. Der hier eingesetzte Quadrupol arbeitet in einem Massenbereich von 0 - 300 amu mit einer Massenseparation von $\Delta M \approx 1$. Durch Ergänzung mit einer Ionisationskammer kann der auf der Analysenkammer angeflanschte Quadrupol nicht nur zum Nachweis von Sekundärionen (SIMS), sondern auch für die Restgasanalyse (RGA) eingesetzt werden.

Datensystem

Die Messung, Speicherung und Auswertung der Daten sowie ein Teil der Steuerung des Spektrometers erfolgt mit einem Computer PDP 11/03 (Digital Equipment Corporation, Marlboro, Massachusetts, USA). Ein vom Hersteller des ESCALAB 5 geliefertes Softwarepaket (DS 4025) enthält mehrere Routinen, unter anderem für den Abzug der Röntgensatelliten und verschiedener Untergrundsbeiträge, sowie ein Programm, mit dem mehrere Gauß-Linien variabler Lage, Höhe und Halbwertsbreite an ein nicht aufgelöstes Multiplet angepaßt werden können.

In Tab. 3.1 und 3.2 sind die experimentellen Bedingungen für die XPS-Messungen und die Betriebsbedingungen für beide verwendeten Ionenquellen zusammengestellt.

Tab. 3.1: Instrumentelle Parameter und experimentelle Bedingungen für XPS-Messungen

Anregung	: Al K α oder Mg K α , nicht monochromat.
Anregungsleistung	: 10 kV Beschleunigungsspannung, 10 mA Emissionsstrom
analysierte Fläche	: etwa 50 mm ²
Analysatorbetriebsweise:	konstante Durchlaßenergie (CAE) am hemisphärischen Sektorfeldanalysator
Elementfelder	: CAE = 20 eV
Übersichtsspektren:	CAE = 50 eV
Energieauflösung	: für Au 4f _{7/2} bei CAE = 20 eV mit Al K α : 1.3 eV HWB mit Mg K α : 1.1 eV HWB
Energiestandard	: Au 4f _{7/2} = 84.0 eV Bindungsenergie

Tab. 3.2: Betriebsbedingungen für die beiden verwendeten Ionenquellen

Typ der Ionenkanone:	Penning-Ionenquelle	EX05-Ionenquelle
Arbeitgas:	Argon (99.999 %)	Argon (99.999 %)
Druck:	10 ⁻⁵ mbar	2·10 ⁻⁸ mbar (diff. gepumpt)
Primärionenenergie:	3 oder 4 kV	3 oder 4 kV
Ionenstromdichte:		
(3 kV)	max. 11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	max. 1.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
(4 kV)	max. 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	max. 4.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

3.2.2 SIMS und SNMS

Die Messung der abgetragenen Sekundärteilchen wurde in einem kombinierten SNMS- und SIMS-Analysengerät des Typs INA 3 (Ionen-Neutralteilchen-Analysator) der Fa. Leybold, Köln, durchgeführt. Die wesentlichen Komponenten dieser UHV-Anlage sind:

- automatisches Probeneinführ- und -wechselsystem
- Plasmakammer mit gekühltem Probenhalter
- Ionenkanone
- Quadrupol-Massenanalysator mit zugehöriger Ionenoptik und Einzelteilchennachweissystem

Zur Nachionisierung der Sekundärneutralteilchen (SNMS) wird bei der INA 3 ein Niederdruck-HF-Plasma eingesetzt [3.1]. Die Plasmaanregung, d.h. die Ionisierung des Arbeitsgases Argon, erfolgt durch Einstrahlung einer HF-Leistung unter Überlagerung eines Magnetfeldes. Bei einer HF-Leistung von 100 und 200 Watt und einer Magnetfeldstärke von 2 mT erreicht die Plasmadichte $2 - 5 \cdot 10^{18}$ geladenen Teilchen pro cm^3 bei mittleren Elektronentemperaturen von 1.2 bis $1.5 \cdot 10^5$ K, was einer mittleren Elektronenenergie von $10 - 15$ eV entspricht [3.2]. Über eine Langmuir-Sonde können die Plasmadichte und das Plasmapotential registriert werden.

Für den Sputterprozeß werden zwei verschiedene Methoden eingesetzt: Bei der direkten Beschußmethode wird das Probenmaterial durch die Wechselwirkung mit den Plasmaionen abgetragen. Hierzu wird die Probe negativ gegen das Plasmapotential vorgespannt, so daß Ar^+ -Ionen aus dem Plasma extrahiert werden, auf die Probe treffen und deren Oberfläche zerstäuben. Der große Vorteil bei diesem Prozeß ist, daß die zum Schichtabtrag verwendeten Ionen sehr niederenergetisch sind und somit eine atomare Durchmischung mehrerer Schichten vermieden wird. Bei der separaten Beschußmethode, die sowohl für SIMS als auch für SNMS einsetzbar ist, wird eine Ionenkanone zur Zerstäubung der Probe verwendet. Hier haben die Ionen zwar eine höhere Energie als diejenigen, die aus dem Plasma extrahiert werden, es können aber im Gegensatz dazu durch Einsatz geeigneter Ionenquellen Mikrobereichsanalysen mit lateraler Auflösung von $100 \mu\text{m}$ und weniger durchgeführt werden. Die Analyse der verschiedenen Massen erfolgt in einem Quadrupolmassenspektrometer, dessen Funktionsweise bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben worden ist.

In Tabelle 3.3 sind die instrumentellen Parameter für die SIMS- und SNMS-Messungen zusammengestellt.

Tab. 3.3: Meßbedingungen für SIMS und SNMS

	SIMS	SNMS
Primärionenquelle:	Ionenkanone	Plasmagas
Arbeitsgas:	Argon (99.999 %)	Argon (99.999 %)
Druck:	$6 \cdot 10^{-5}$ mbar	$3.8 \cdot 10^{-3}$ mbar
Beschleunigungsspannung:	5 kV	360 V
Primärionenstromdichte:	1.0 - 3.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	1.0 - 5.0 mA/cm^2

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe gerastert. Zur Oberflächenabbildung können sowohl die Rückstreuielektronen als auch die Sekundärelektronen aus oberflächennahen Schichten ausgenutzt werden. Die niederenergetischen Sekundärelektronen stammen aus den oberen 5 nm der Probe und die Rückstreuielektronen können aus einer Probentiefe von 0.1 bis 1 μm emittiert werden [3.3]. Des Weiteren kann durch den Elektronenbeschuß eine Ionisierung der Probenatome stattfinden, bei deren Relaxation Photonen mit elementspezifischer Energie emittiert werden. Viele REM-Geräte sind deshalb auch für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX) ausgerüstet. Die Informationstiefe von EDAX hängt von der Energie der Primärelektronen und damit von deren Eindringtiefe in den Festkörper ab. Durch Energieerhöhung kann diese und somit auch die Informationstiefe auf maximal 1 μm vergrößert werden. Zudem spielt die Ordnungszahl Z der Probenmaterie eine entscheidende Rolle.

Die hier durchgeführten Messungen berücksichtigten nur die Sekundärelektronen, nicht aber die elastisch gestreuten. Es wurde mit einem JSM 840 der Fa. Joel, Tokyo, Japan, gemessen. In Tabelle 3.4 sind die gewählten experimentellen Bedingungen für die REM-Aufnahmen zusammengestellt. Die Röntgenspektren wurden im Energiebereich von 1-20 keV mit dem energiedispersiven Spektrometer (Kevex μX 7000 Si(Li)-Detektor)

aufgenommen. Die Energieauflösung des Si(Li)-Detektors wurde für Energien zwischen 3.0 und 5.5 keV zu 150 eV bestimmt.

Tab. 3.4: Experimentelle Bedingungen zur Aufnahme der REM-Bilder

Arbeitsabstand:	15 - 16 mm
Beschleunigungsspannung der Primärelektronen:	10 - 25 kV
Vergrößerung:	400 - 10000 fach

3.3 Probenherstellung und Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die verwendeten Verfahren zur Probenherstellung und die verschiedenen Präparationsarten beschrieben, die je nach Untersuchungsmethode ausgewählt wurden. Bei der Hydrierung technischer ZrCo-Proben setzt ab einer Stöchiometrie von ca. $\text{ZrCoH}_{0.8}$ der Zerfall zu Pulver ein [1.17]. Zur oberflächenanalytischen Charakterisierung ist es jedoch wünschenswert, die hierdurch bewirkten Zusatzeffekte (Vergrößerung der Oberfläche, Änderung von Schichtstrukturen in oberflächennahen Bereichen) separat zu untersuchen. Nun wird in der Literatur [1.3 - 1.5] von mehreren Wasserstoffgettern berichtet, die als dünne Filme über mehrere Be- und Entladungszyklen mit Wasserstoff nicht zu Pulver zerfallen. Neben der Untersuchung technischer Proben in Pulverform wurden daher aus dem Ausgangsmaterial im Anlieferungszustand zum einen durch mechanische Bearbeitung dünne Folien ($< 1 \text{ mm}$) und zum anderen durch Sputtern dünne Filme ($< 1 \mu\text{m}$) hergestellt, um damit eventuell auch von ZrCo hoch hydrierte massive Proben zur Verfügung zu haben.

Die Beladung der Proben mit Wasserstoff bzw. Kontaminationsgasen erfolgte je nach Untersuchungsziel entweder unter praxisrelevanten Bedingungen im Autoklaven (ex-situ) oder aber unter oberflächenanalytisch optimalen Bedingungen innerhalb des Spektrometers (in-situ), wobei die durch Sputtern innerhalb des ESCALAB 5 hergestellten Filme ohne weiteren Atmosphärenkontakt untersucht werden konnten.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden für die Gasbeladungsexperimente fol-

gende Gase von Messer Griesheim, Düsseldorf, mit den hier angegebenen Reinheitsgraden verwendet:

H ₂	99.9999 %
N ₂	99.9995 %
O ₂	99.995 %
CO	99.97 %
CO ₂	99.5 %
CH ₄	99.5 %
C ₂ H ₄	99.7 %

Ausgangsmaterial

Die untersuchte Legierung ZrCo (60.8 wt% Zr und 39.2 wt% Co) wurde von SAES Getters S.p.A., Mailand, Italien, bezogen. Nach Herstellerangaben wurden elektrolytisch abgeschiedenes Cobalt (99.9 %, verunreinigt mit Fe: 0.06 wt% und Ni: 0.001 wt%) und Zirconium (Hf: < 0.01 wt%) bei 1450 °C und einem Druck von 10⁻⁴ mbar in einem Graphittiegel zusammengeschmolzen. Die Aushärtung erfolgte in einem wassergekühlten Stahltiegel, um eine Phasentrennung zu vermeiden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, daß eine einphasige bcc-Struktur vorliegt.

Folienherstellung

Der Schmelzkern wurde zuerst mechanisch zerkleinert und die Bruchstücke dann mittels Funkenerosion auf eine optimale Größe zugeschnitten (10*10*0.3 mm³; 10*10*0.5 mm³). Anschließend wurde jeweils eine Fläche mit Schmirgelpapier (Körnung 240 - 600) geglättet und mit Diamantpaste (1 µm) poliert. Diese Plättchen wurden mit entionisiertem Wasser abgespült, mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und unter einer Rotlichtlampe getrocknet. Standardproben wurden aus Zr-Folie (0.13 mm dick; Ventron, Karlsruhe) und Co-Folie (0.2 mm dick; Johnson Matthey & Co, London, UK) hergestellt.

Filmherstellung

Es wurde versucht, durch Sputtern aus ZrCo bzw. aus Zr dünne Filme (< 1 µm) herzustellen. Dazu wurde die in Abb. 3.2 gezeigte Anordnung verwendet, die so konzipiert war, daß die eingesetzten Ausgangsmaterialien ZrCo oder Zr in Position (a) zuvor geheizt und dann mit Ar-Ionen sauber gesputtert werden

konnten. Das Ausgangsmaterial ZrCo wurde solange gesputtert bis die Bulkzusammensetzung von 1 : 1 für Zr zu Co erreicht war, Zr solange bis die Oberfläche oxidfrei war. Anschließend wurde die Oberfläche des polierten VG-Standardprobenträgers ebenfalls durch Sputtern mit Argonionen gereinigt. Um eine Abscheidung von Zr bzw. ZrCo auf der Probenträgeroberfläche (b) zu erreichen, wurde der Träger wie in Abb. 3.2 gezeigt in die Position (b) eingesetzt und mit Hilfe des Wobble-Sticks der Präparationskammer angehoben, so daß die Oberfläche der Probe (b) nahezu eine vertikale Position einnahm. Die Oberfläche von Zr bzw. ZrCo (a) wurde direkt mit Argonionen bombardiert, um auf diese Weise eine Abscheidung der gesputterten Spezies auf der Probenträgeroberfläche (b) zu erreichen. Die Geometrie der Anordnung war so gewählt, daß diese Oberfläche während der Zr- bzw. ZrCo-Abscheidung nicht direkt gesputtert wurde. Der Probenträger (b) wird anschließend in die Horizontale zurückgekippt und mit dem Transportsystem des Spektrometers in die Analysenposition gebracht. Die Materialauswahl für den Probenträger richtete sich nach dem geplanten Einsatz des Films: für eine Hydrierung mußte das Trägermaterial inert bezüglich der Reaktion mit Wasserstoff sein (z. B. Ni); für eine Charakterisierung der Filme (s. Kap. 4.3), z.B. durch RBS-Messungen, mußte ein Material gewählt werden, dessen Streuquerschnitt sich von denen des Zr und Co unterscheidet (z.B. Al).

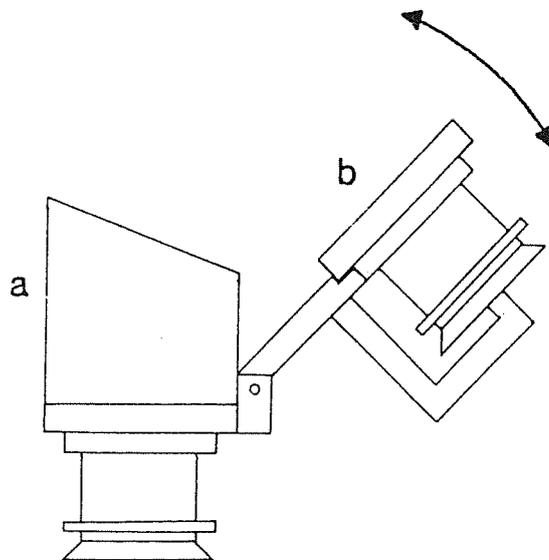


Abb. 3.2: Anordnung zur Herstellung homogener dünner Filme
a: Cu-Block mit Zr-Folie oder ZrCo-Block
b: Probenträger

Ex-situ Hydrierung dünner Filme

Die Hydrierung dünner Filme wurde auf zwei Arten durchgeführt:

Zum einen wurden die Filme ohne vorheriges Aktivieren mit Wasserstoff bei einem Druck von 20 bar 20 h lang beladen. Hierbei konnte keine Temperaturerhöhung registriert werden.

Zum anderen wurde ein Film nach einer zweistündigen Aktivierung bei 300 °C im Vakuum wieder auf RT abgekühlt und dann mit Wasserstoff ($p = 1$ bar) beladen. Mit einem Thermoelement direkt neben dem Film wurde die Reaktionstemperatur gemessen. Nur in einem Fall wurde eine kurzzeitige Temperaturerhöhung von 18 °C beobachtet, die während der weiteren Beladung aber auf den Ausgangswert zurück sank. Nach 2 Stunden wurde die Beladung beendet. Demnach muß also eine exotherme Reaktion stattgefunden haben. Ein Zerfall der Probe zu Pulver wurde nicht beobachtet. Bei der Hydrierung dünner Filme steht keine externe Kontrolle (z.B. über die Druckabnahme im Reaktor oder Gewichtszunahme des Probenträgers mit dem Film) zur Verfügung, ob und wenn ja wieviel Wasserstoff von der Probe aufgenommen worden ist, da es sich um zu kleine Mengen handelt.

Hydrierung an Bruchstücken und Folien

Die Wasserstoffbeladung von ZrCo kann auf zweierlei Arten erfolgen: Entweder heizt man das Material im Vakuum bis auf etwa 450 °C und belädt es dann bei relativ niedrigem Druck (0.2 - 1.0 bar).

Oder man verzichtet auf diesen Aktivierungsschritt und setzt Wasserstoff unter hohem Druck (80 bar) ein. Die Wasserstoffaufnahme wurde bei den ex-situ beladenen Proben über die Druckabnahme im Rezipienten bestimmt. Bei den in-situ innerhalb des ESCALAB-Spektrometers beladenen Proben wurde der Grad der Beladung über den anstehenden Druck und die Wechselwirkungszeit festgelegt.

In Tabelle 3.5 sind die verschiedenen Vorbehandlungsschritte und die Bedingungen für die anschließende Hydrierung der Proben zusammengestellt.

Tab. 3.5: Bedingungen für die Hydrierung von Zr und ZrCo-Proben

	Vorbehandlung	Hydrierungsbed.			Probenart	Zusammensetzung
		T [°C]	p [bar]	t [h]		
ZrCo						
ex-situ	keine	25	1	1	fest	ZrCoH _{0.8}
ex-situ	450°C, 1h, 10 ⁻³ mbar	25	1	1.2	Pulver	ZrCoH _{1.8}
ex-situ	RT, 5h, 10 ⁻³ mbar	25	80	16	Pulver	ZrCoH _{2.8}
ex-situ	300°C, 2h, 10 ⁻³ mbar	25	1	2	Film	---
ex-situ	RT, 12-24h, 10 ⁻³ mbar	25	20	20	Film	---
in-situ	dehydriert	25	0.5	0.5	Pulver	---
in-situ	1h gesputtert, 450°C 2h, < 2·10 ⁻² mbar	25	0.5	0.5-2	Folie	---
Zr						
ex-situ	keine	240	50	8	Schwamm	ZrH ₂
ex-situ	keine	25	18	19	Folie	ZrH _x
in-situ	gesputtert	25	0.5	1.2	Folie	ZrH _x
in-situ	400°C, gesputtert	25	10 ⁻⁸	13-2660s	Folie	ZrH _x
in-situ	frisch hergestellt	25	10 ⁻⁸	13-2660s	Film	ZrH _x

Beladungen mit Kontaminationsgasen

Für die Untersuchung der Wechselwirkung von verschiedenen Kontaminationsgasen mit ZrCo wurden sowohl ex-situ als auch in-situ beladene Pulverproben charakterisiert. Vor der Beladung mit den Kontaminationsgasen wurden stets mehrere H₂-Beladungszyklen durchgeführt. Beladungsexperimente wurden ausschließlich an Pulverproben nach dem letzten Dehydrierungsschritt vorgenommen. Die Bestimmung der zur Verfügung stehenden Oberfläche bei Pulverproben wurde mit Hilfe der BET-Methode (S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller) nach dem letzten Dehydrierungsschritt durchgeführt. Für alle Proben wurden vergleichbare Werte erhalten. Anschließend wurde mit dem jeweiligen Kontaminationsgas beladen. In Tabelle 3.6 sind die Bedingungen für die einzelnen Gasbeladungsexperimente zusammengestellt. Bei den ex-situ beladenen Proben läßt sich die formale Zusammensetzung über eine Gasbilanzierung bestimmen. Hierfür wurden am Gaseinlaß und -auslaß des Autoklaven der Anteil der im Gasstrom vorhandenen Moleküle (CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂, N₂ und O₂) massenspektroskopisch bestimmt. Bei den in-situ beladenen Proben ist das Maß für den Grad der Beladung wiederum durch den anstehenden

Druck und die Beladungszeit festgelegt. Um bei der Bildung der entstandenen Verbindungen eine eventuelle Abhängigkeit vom Beladungsgrad der Probe nachzuweisen, werden jeweils verschieden hoch beladene Proben untersucht. Nach der Beladung wurden die Proben in fast allen Fällen noch hydriert, wobei mittels eines Massenspektrometers der Gasstrom auf mögliche Reaktionsprodukte untersucht wurde, jedoch keine nachgewiesen wurden. Oberflächenanalytisch können keine Unterschiede zwischen diesen Proben und denen, die direkt nach der Kontaminationsgasbeladung (eine ex-situ und alle in-situ beladenen Proben) untersucht wurden, beobachtet wurden, daher sind alle Proben direkt miteinander vergleichbar.

Tab. 3.6: Bedingungen für die einzelnen Gasbeladungsexperimente an ZrCo-Pulver

Gas	in-situ/ ex-situ	T[°C]	p[bar]	t[h]	formale Zusammensetzung	Nachbehand- lung mit H ₂
CH ₄	ex-situ	400	0.13	21	ZrCoC _{0.42}	ja
	ex-situ	400	0.55	113	ZrCoC _{1.0}	ja
C ₂ H ₄	ex-situ	400	0.07	21	ZrCoC _{0.32} H _{0.18}	ja
	ex-situ	400	0.2	15	ZrCoC _{0.19} H _{0.07}	nein
	ex-situ	450	0.22	9	ZrCoC _{1.11} H _{0.15}	ja
	ex-situ	500	0.23	6	ZrCoC _{1.33} H _{0.14}	ja
	in-situ	400	0.5	9	---	nein
CO	ex-situ	400	0.47	7	ZrCoC _{1.97} O _{1.0}	ja
	ex-situ	400	0.08	3	ZrCoC _{0.2} O _{0.2}	ja
	ex-situ	630	0.2	3	ZrCoC _{1.21} O _{0.57}	ja
	in-situ	400	1.0	7	---	nein
CO ₂	ex-situ	740	0.4	1	ZrCoC _{0.65} O _{1.44}	ja
O ₂	ex-situ	630	0.13	62	ZrCoO _{2.81}	ja*
N ₂	ex-situ	550	1.04	64	ZrCoN _{0.96}	ja

* bei 100 °C hydriert

Probenpräparation für die einzelnen Meßverfahren

Die Folien wurden für XPS-Messungen in Becherprobenträgern mit Schrauben befestigt. Auf das Aufkleben mit Leitsilber wurde wegen des organischen

Lösungsmittels verzichtet, da dieses im UHV-System zu einem schlechteren Druck führt. ZrCo- und Zr-Filme wurden bereits auf VG-Standard-Probenträger abgeschieden.

Pulverproben wurden entweder mit einem Stempel in einen Becherprobenträger eingepreßt oder in Indium-Folie gedrückt. Bei dem zuletzt genannten Verfahren müssen Blindwerte an reinen Indiumfolien bestimmt werden, um die Oberflächenkontamination des Indiums bei der Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlenstoffspezies der Pulverproben bei der Auswertung berücksichtigen zu können.

Die Probenpräparationen aller ex-situ beladenen Proben erfolgten unter Schutzgas (Argon-Box mit O₂-Gehalt unter 2 ppm). Der Transport der Proben von der Argon-Box zum Analysensystem wurde ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Nur beim Einschleusvorgang in das ESCALAB-System hatten die Proben kurzzeitig Luftkontakt.

Die hydrierten ZrCo-Verbindungen wurden in allen Fällen während der XPS-Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Desorption des Wasserstoffs weitgehend zurückzudrängen.

SIMS- und SNMS-Untersuchungen wurden ausschließlich an Pulverproben durchgeführt, die in Indium-Folie eingepreßt waren. Auch hier wurden die Proben während der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Für REM und EDAX-Messungen wurden verschiedene Arten der Probenpräparation angewendet: Das Probenpulver wurde auf ein leitendes Klebeband aufgestreut, es konnten keine Aufladungseffekte beobachtet werden. Nachteilig hierbei ist die Rauigkeit der Oberfläche, die sich bei den Messungen z.B. durch Abschattungseffekte störend auswirkt. Um eine glatte Oberfläche zu erhalten, wurde das Probenpulver in vakuumbeständiges, nicht gasendes Araldit-Harz eingegossen und die resultierende Oberfläche anschließend poliert. Die so hergestellten Proben sind nicht mehr leitend und müssen deshalb entweder mit Gold oder Kohlenstoff bedampft werden.

4. Ergebnisse

4.1 Charakterisierung und Tiefenprofile von ZrCo

Um Aussagen über die Verteilung der Legierungsbestandteile von Zr und Co treffen zu können, wurden nach der Oberflächencharakterisierung XPS-Tiefenprofile von den durch Funkenerosion hergestellten ZrCo-Folien aufgenommen. Neben den Ergebnissen für die Zr/Co-Verhältnisse an der Oberfläche, im Interfacebereich und im Bulk erhält man zusätzlich noch Informationen über die vorliegenden Verbindungen. Obwohl man im allgemeinen bei Tiefenprofilen keine Aussagen über Verbindungen machen kann, da diese durch den Sputterprozeß zerstört oder verändert werden können [2.42 - 2.45], lassen sich im Fall einer 2-Komponenten-Legierung gewisse Informationen über Verbindungen oder strukturelle Veränderungen in oberflächennahen Bereichen erhalten. Da nämlich in größeren Tiefen für beide Komponenten Bindungsenergien gefunden werden, die mit denen der reinen Elemente übereinstimmen (Zr: $3d_{5/2} = 178.9$ eV, Co: $2p_{3/2} = 778.3$ eV) [1.16, 1.20, 4.1], müssen alle beobachtbaren Bindungsenergieverschiebungen in oberflächennahen Bereichen auf eine Verbindung oder Wechselwirkung mit anderen Elementen zurückzuführen sein.

XPS-Spektren der natürlich passivierten Oberfläche ergaben, daß die obersten Schichten nahezu ausschließlich aus ZrO_2 bestehen. Die $3d_{5/2}$ Bindungsenergie des ZrO_2 liegt bei 182.8 eV und ist im Vergleich zu ZrO_2 auf reinem Zr (183.3 eV) niedriger. Dieser Effekt wird auch bei anderen Zr-Legierungen beobachtet, wobei die Zr-Bindungsenergie des entstandenen ZrO_2 umso niedriger liegt, je kleiner der Zr-Anteil ist [4.2]. Der Abstand zwischen den Dublettlinien Zr $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ beträgt 2.3 - 2.4 eV. Die deutliche Anreicherung von Zr als ZrO_2 ist aufgrund der freien Enthalpiewerte für ZrO_2 und CoO bzw. Co_3O_4 verständlich (s. Abb. 2.6). Obwohl der Diffusionskoeffizient von Co in ZrCo größer ist als der des Zr [4.3, 4.4], diffundiert Zr an die Oberfläche der Legierung. Der enorme Energiegewinn bei der Oxidbildung reicht aus, um dem Diffusionsprozeß entgegenzuwirken. Im O 1s Elementfeld kann kein Unterschied zwischen der Sauerstoff-Bindungsenergie in ZrO_2 und Co_3O_4 bzw. CoO beobachtet werden. Die Bindungsenergie für den gesamten oxidischen Anteil der O 1s Linie beträgt 530.6 ± 0.2 eV, die HWB liegt zwischen 1.6 und 1.7 eV. Ein weiterer sehr kleiner Anteil im O 1s Elementfeld wird bei 532.0 ± 0.2 eV

gefunden, was der Bindungsenergie für Hydroxid entspricht [4.1, 4.5], das hier nur als Kontaminationsprodukt vorliegt.

Unter der ZrO_2 -Schicht findet man im Interfacebereich eine Co-reiche Schicht, die infolge des Diffusionsprozesses an Zr verarmt ist. Abb. 4.1 ist zu entnehmen, daß nach etwa 100 min Sputterzeit die Bulkzusammensetzung d.h. ein Co/Zr-Verhältnis von 1:1 erreicht ist.

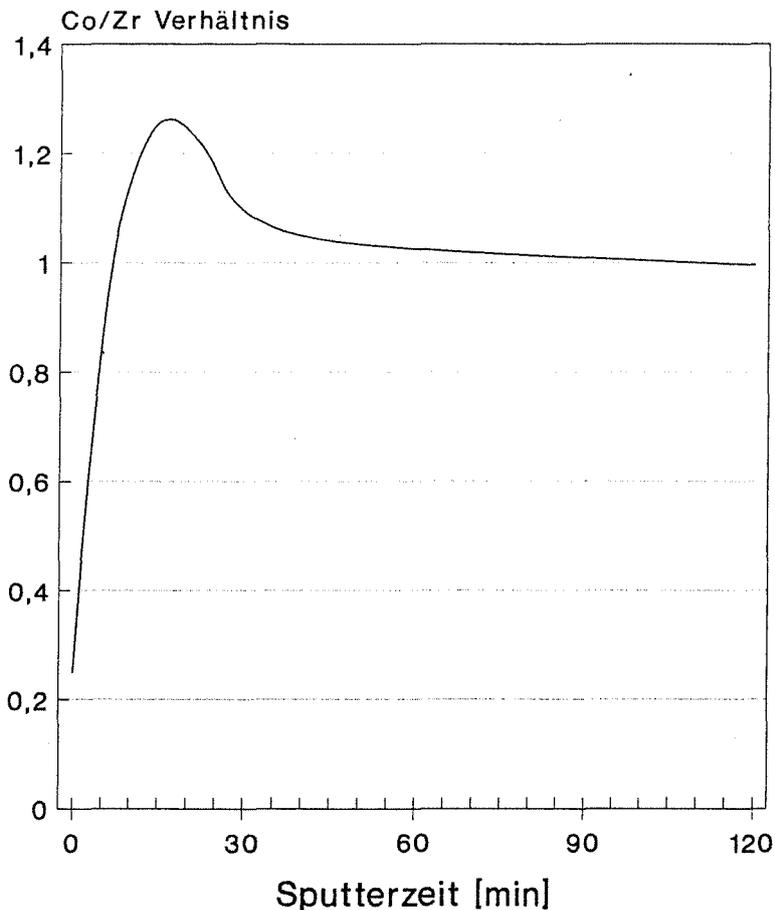


Abb. 4.1: Co/Zr-Verhältnis in Abhängigkeit von der Sputterzeit. Die Bulkzusammensetzung (1:1) wird nach ca. 100 min erreicht

Die Sputterzeit kann mittels Gleichung 2.4 in eine Tiefe umgerechnet werden. Allerdings kann nur eine Abschätzung der Sputtertiefe erfolgen, da einige Beiträge je nach Tiefe in der Probe variieren (vgl. Kap. 2.2.6). Die obere ZrO_2 -Schicht ist nach dieser Abschätzung etwa 10 nm dick; in einer Tiefe von etwa 130 nm liegen Zr und Co im konstanten Verhältnis von 1:1 vor. Der geschilderte Verlauf der Zr-Co-Intensitäten in den verschiedenen Tiefenbereichen ist der Abb. 4.1 direkt zu entnehmen.

4.2 Thermisches Verhalten von ZrCo

Versuche haben gezeigt, daß durch Ausheizen der Legierung ZrCo zwischen 300 und 450 °C im Vakuum eine anschließende Hydrierung wesentlich schneller erfolgt als ohne diesen sogenannten Aktivierungsschritt. Von anderen Gettern weiß man, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur eine Reduktion der oxidischen Komponenten an der Oberfläche stattfindet und daß die daraus resultierende saubere Metalloberfläche wesentlich schneller mit Wasserstoff reagiert als Metalle, die mit einer Oxidschicht überzogen sind, durch die der Wasserstoff zunächst hindurchdiffundieren muß. Bei Zr_9Fe_{91} beispielsweise findet eine Reduktion bereits bei 150 °C statt [4.2], bei anderen Gettern liegt die Aktivierungsenergie meist höher.

Heizexperimente an den reinen Legierungsbestandteilen Zirconium und Cobalt zeigten, daß bei beiden Metallen eine Reduktion der Oberflächenoxidschicht stattfindet. Bei Zr erfolgt dieser Prozeß bei 340 °C [4.1, 4.6], bei Co setzt die Reduktion bereits bei etwa 200 °C ein [1.16], aber erst oberhalb von 700 °C ist der Sauerstoff vollständig von der Oberfläche entfernt [2.2]. Bei allen Materialien, deren Oxidschicht durch Temperaturerhöhung reduziert wird, diffundiert der freiwerdende Sauerstoff in den Bulk hinein und liegt dort gelöst im Metallgitter vor. Dies konnte Kaufmann [4.1] durch Untersuchungen der Sauerstofftiefenverteilung in Zirconium-Proben, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt worden waren, mittels AES-Tiefenprofilen beweisen.

Natürlich passiviertes ZrCo wurde durch stufenweises Erhitzen direkt in der Analysenkammer des ESCALAB 5 auf eine Endtemperatur von 400 °C gebracht, wobei die an der Oberfläche ablaufenden Vorgänge mittels XPS-Messungen kontinuierlich beobachtet wurden. Folgende Aussagen können getroffen werden: Der Kohlenstoff-Gehalt nahm bezogen auf die Gesamtintensität von Zr, Co, O und C mit steigender Temperatur ab. Die sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen wie CO und CO₂ nahmen infolge von Desorption ebenfalls ab, was aus der Abnahme des dazugehörigen Sauerstoffpeaks im O 1s Elementfeld geschlossen wurde. Der Gesamtgehalt an Zr stieg während der Messung minimal an, der von Co kann im Rahmen der Meßgenauigkeit als konstant angesehen werden. Die zu Anfang vorliegenden Cobaltoxide und -hydroxide wurden teilweise zu metallischem Cobalt reduziert. Für eine vollständige Reduktion bedarf es vermutlich, wie auch bei reinem Cobalt, höherer Temperaturen. Der Gesamtgehalt an Cobalt liegt bei ca. 5 At.%. Zr liegt ausschließ-

lich als ZrO_2 vor. Eine Reduktion des Dioxids zum Metall wurde im Gegensatz zum Verhalten von reinem Zirconium nicht beobachtet, obwohl die zur Aktivierung übliche Temperatur und Zeitdauer überschritten wurde. Demzufolge muß im Fall der ZrCo-Aktivierung ein anderer Mechanismus als der einer Reduktion durch Temperaturerhöhung für die Aktivierung verantwortlich sein, zumal auch der Anteil an metallischem Cobalt so gering ist und nur etwa 2 - 3 % beträgt. Besonders bemerkenswert ist die mit zunehmender Temperatur zu beobachtende Verschiebung der Bindungsenergie der Zr $3d_{5/2}$ -Linie von ZrO_2 von 182.8 eV auf 183.3 eV, wobei die Bindungsenergie bei hohen Temperaturen (oberhalb von $300^\circ C$) der von reinem ZrO_2 auf Zr entspricht. ZrO_2 ist, wie aus der Literatur bekannt ist, polymorph [2.1]. Die Angaben über die bei einer bestimmten Temperatur vorliegende Modifikation sind uneinheitlich, da offenbar eine starke Abhängigkeit von der Vorbehandlung besteht. Es ist anzunehmen, daß sich die Modifikation von ZrO_2 auf ZrCo von der des ZrO_2 auf reinem Zr unterscheidet. Eine mögliche, jedoch spekulative Erklärung wäre, daß durch die Temperaturerhöhung eine Modifikation des Dioxids entsteht, die für Wasserstoff durchlässiger ist als die ursprüngliche.

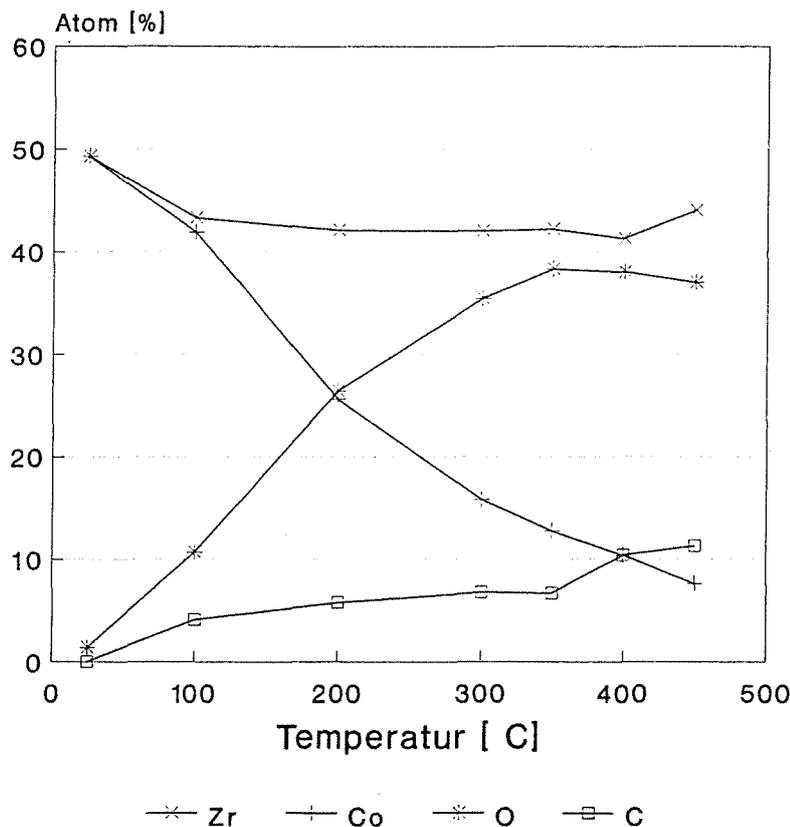


Abb. 4.2: Absolute Anteile (Atom %) von Zr, Co, O und C einer zuvor gesputterten ZrCo-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur

Ein weiteres Experiment sollte die Erklärung für die Herkunft des Sauerstoffs an der Oberfläche bringen. Dazu wurde eine ZrCo-Folie (0.3 mm dick) solange gesputtert, bis die Bulkzusammensetzung für Zr/Co von 1 : 1 erreicht wurde. Das stufenweise Erhitzen wurde in der Analysenkammer ($p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) vorgenommen, so daß mögliche Effekte beim Heizen direkt mit XPS untersucht werden konnten. Die Probe wurde solange bei der jeweiligen Temperatur gehalten, bis keine Veränderungen im XPS-Spektrum mehr festzustellen waren. In Abb. 4.2 sind die Konzentrationen von Zr, Co, C und O in Atomprozent gegen die Temperatur aufgetragen.

Der Anteil an Zr bleibt über den ganzen Bereich nahezu konstant. Die Bindungsenergie des aus dem Restgas aufwachsenden Kohlenstoffs entspricht derjenigen des Kontaminationskohlenstoffs, der keine Verbindung mit der Legierung eingeht, sondern nur als Verunreinigung an der Oberfläche vorliegt. Starke Konzentrationsänderungen sind bei Co und O zu beobachten. Die Cobaltmenge an der Oberfläche nimmt als Folge der Zirconiumanreicherung ab. Die Kurvenanalyse der Photopeaks der einzelnen Elemente ergab folgendes: Co liegt bei allen Temperaturen in metallischer Form vor. Der mit zunehmender Temperatur ansteigende Sauerstoffgehalt ist nahezu ausschließlich dem Zr-Dioxid zuzuordnen. Beim Zr können drei Komponenten unterschieden werden: metallisches Zirconium, Zirconiumdioxid und ein sogenanntes Suboxid, dessen Stöchiometrie nicht genau bekannt ist und das im folgenden als 'ZrO' bezeichnet wird [4.1, 4.7 - 4.10]. Mit Sicherheit kann keine eindeutige Bindungsenergie für dieses Suboxid angegeben werden, da mit zunehmendem Sauerstoffgehalt die Bindungsenergie zu höheren Werten wandert. Der Anteil an metallischem Zr nimmt zwar mit steigender Temperatur ab, ist aber selbst bei 450°C noch deutlich zu erkennen. ZrO_2 nimmt erwartungsgemäß zu, und der 'ZrO'-Anteil ist ab etwa 100°C konstant. In Abb. 4.3 sind die Zr 3d Spektren bei verschiedenen Temperaturen übereinander aufgetragen.

Zur Bildung einer ZrO_2 -Schicht an der Oberfläche von ZrCo sind zwei unterschiedliche Mechanismen denkbar: Zum einen könnte metallisches Zr an der Oberfläche mit atmosphärischem Sauerstoff reagieren, wobei immer wieder metallisches Zr durch Diffusion an die Oberfläche nachgeliefert wird. Zum anderen könnte prinzipiell im Metallgitter gelöster Sauerstoff an die Oberfläche wandern und dort mit metallischem Zr reagieren. Letzteres ist allerdings unwahrscheinlich, da nach Nevitt und Downey [4.11], die das System Zr/Co/O bei 950°C untersucht haben, die Sauerstofflöslichkeit in ZrCo gering ist.

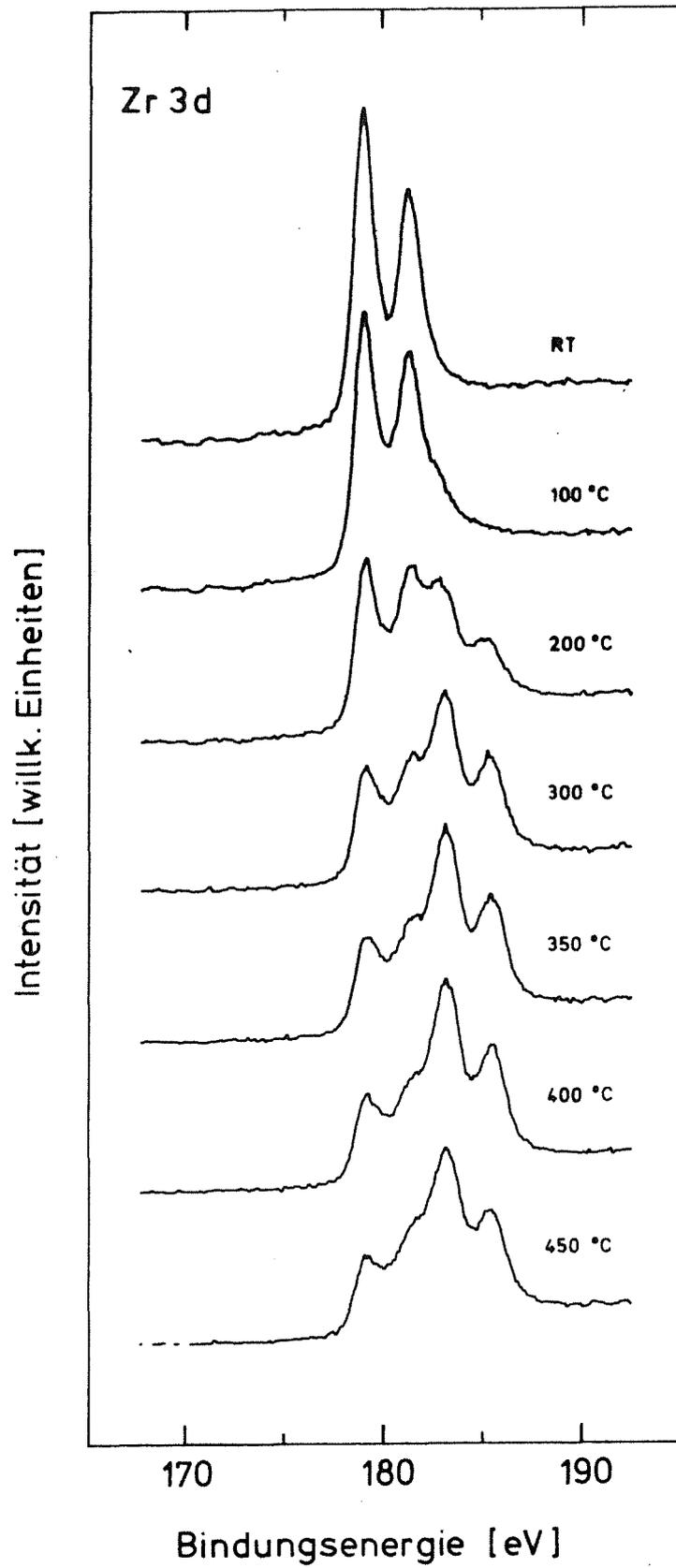


Abb. 4.3: Zr 3d Spektren bei verschiedenen Temperaturen

Um hierüber weitere Informationen zu erhalten, wurde die Probe 12 h lang bei 400 °C gehalten und sequentiell mit XPS kontrolliert. Es war keine weitere Zunahme des Sauerstoffs zu beobachten, obwohl noch metallisches Zr vorlag. Würde die Oxidation durch Sauerstoff aus dem Restgas ungehindert ablaufen, so müßte das noch vorhandene Zr zu ZrO₂ reagieren. Somit kann der experimentelle Befund nur noch durch die Einstellung eines Gleichgewichts bei der ZrO₂-Bildung erklärt werden.

Vergleicht man die Bindungsenergien der verschiedenen Komponenten, so fällt auf, daß mit steigendem O-Gehalt alle Photolinien um 0.3 eV höher liegen als ursprünglich. Auf diesen Effekt, daß gelöster Sauerstoff zu höheren Bindungsenergien führt, hat bereits Kaufmann [4.1] hingewiesen. Bemerkenswert ist, daß sich die Zr 3d_{5/2} Bindungsenergie des ZrO₂ im Temperaturbereich von 100 °C bis 450 °C von 182.5 eV auf 183.3 eV verschiebt. Wie oben bereits erwähnt, ist diese relativ große Energieänderung auf eine mögliche Änderung in der Modifikation, z.B. durch eine unterstöchiometrische Zusammensetzung in einer nicht völlig geschlossenen Schicht des ZrO₂, zurückzuführen, was dann das Einsetzen der Aktivierung in diesem Temperaturbereich erklären würde. Höhere Temperaturen bewirken nur ein schnelleres Diffundieren von O₂ [4.8], so daß die Aktivierung in kürzerer Zeit erreicht wird. In Tabelle 4.1 sind die Bindungsenergiewerte für Zr 3d_{5/2} bei Zr^o und ZrO₂, für O 1s im Dioxid und Co 2p_{3/2} im metallischen Co bei den verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Tab. 4.1: Bindungsenergiewerte in eV für verschiedene Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur (auf Au 4f_{7/2} = 84.0 eV korrigiert)

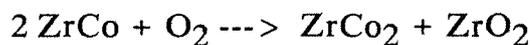
T [°C]	Zr ^o 3d _{5/2}	ZrO ₂ 3d _{5/2}	O 1s	Co ^o 2p _{3/2}
RT	179.0	--	--	778.3
100	179.1	182.5	530.5	778.3
200	179.1	183.0	530.8	778.4
300	179.2	183.2	531.0	778.4
350	179.3	183.3	531.1	778.5
400	179.3	183.3	531.1	778.6
450	179.3	183.3	531.1	778.6

4.3 Filmcharakterisierung

In Kapitel 3.3 wurde die Herstellung dünner, aufgesputterter ZrCo-Filme beschrieben. Die Charakterisierung dieser Filme bezüglich ihrer Homogenität, Schichtdicke und der vorliegenden Kristallstruktur wurde mit Hilfe mehrerer analytischer Methoden durchgeführt.

XPS-Messungen ergaben für Filme, die sofort nach der Herstellung gemessen wurden, eine Oberflächenzusammensetzung von Zr zu Co im Verhältnis 1 : 1, beide Elemente liegen metallisch vor. Die Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte lagen unterhalb der Nachweisgrenze für XPS [1.20].

Für die Strukturanalyse von dünnen Filmen muß ein spezielles Röntgendiffraktometer eingesetzt werden, das Messungen mit streifendem Einfall erlaubt. Diese Messung wurde mit einem Gerät der Fa. Siemens durchgeführt¹, das zur Analyse die charakteristische Cu $K\alpha_{1,2}$ Röntgenstrahlung verwendet. Referenzspektren wurden an dünnen ZrCo-Folien (0.3mm dick) und an $ZrCo_2$ ² ebenfalls mit streifendem Einfall gemessen. Der Vergleich der Spektren ergab, daß der ZrCo-Film tatsächlich die gleiche Gitterstruktur besitzt wie die Legierung ZrCo. Ein minimaler Anteil liegt sowohl bei der als Referenz eingesetzten ZrCo-Folie als auch bei dem untersuchten ZrCo-Film als $ZrCo_2$ vor. Die Bildung dieser Laves-Phase wurde bereits bei dem gelieferten Material im Anlieferungszustand gefunden, so daß eine Bildung dieser Phase durch die Herstellung der Folien (Funkenerosion) ausgeschlossen werden kann. Ihre Entstehung wird mit der folgenden Reaktion beschrieben:



Mit RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) wurde die Schichtdicke eines Films ermittelt und seine Homogenität überprüft³. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß geladene Teilchen mit Energien von wenigen MeV beim Zusammenstoß mit Atomkernen einen Energieverlust erleiden, der mit der Masse des streuenden Kerns und dem Streuwinkel eindeutig korreliert ist (Rutherford-Streuung). Über die Energieabnahme der Teilchen bei der Ab-

¹ Die Messungen wurden von Dr. Luckner bei IBM, Mainz, durchgeführt

² Das $ZrCo_2$ -Referenzmaterial wurde von IBM zur Verfügung gestellt

³ Die Messungen wurden von Dr. Linker am Institut für Nukleare Festkörperphysik des KfK vorgenommen

bremsung in der Materie vor und nach dem Streuprozeß können Schichtdicken bis zu 500 nm bestimmt werden [2.39]. In vielen Fällen können aufgrund der elementspezifischen Streuquerschnitte und Abbremsfaktoren Aussagen über chemische Zusammensetzung und zum Teil auch über die Stöchiometrie der Komponenten gewonnen werden. Die Schichtdicke des Films betrug etwa 400 nm, und die Legierungsbestandteile Zr und Co lagen im Verhältnis 1 : 1 vor.

4.4 Beladung mit Wasserstoff

4.4.1 Zirconiumhydrid

Vor der Untersuchung des komplexeren Systems ZrCo-H wurden Messungen an ZrH_x durchgeführt, das wegen seiner Stabilität bei niedrigen Drücken als Referenzsubstanz ausgewählt wurde. Es wurden sowohl Messungen an in-situ als auch an ex-situ hydrierten Proben vorgenommen (s. Kap. 3.3). Zur in-situ Hydrierung wurden durch Absputtern der Oxidschicht gereinigte Zr-Folien bzw. direkt vor dem Experiment hergestellte Zr-Filme in der Präparationskammer bei einem Druck von 10^{-5} mbar mit Wasserstoff belegt. Der Druck

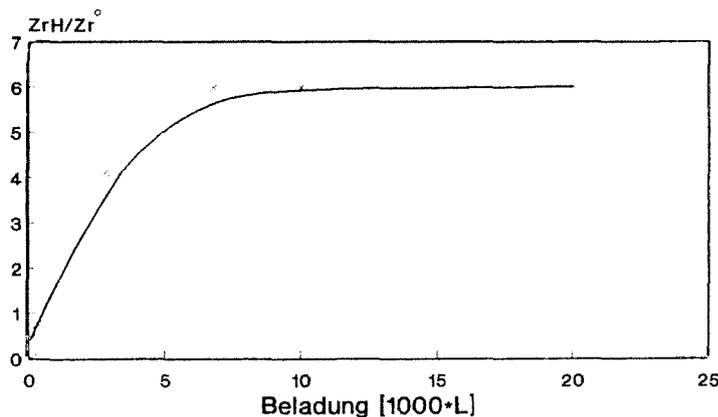


Abb. 4.4: Verhältnis Zr-H/Zr° einer Zr-Probe in Abhängigkeit von ihrer Beladung mit H_2 bei RT

reicht allerdings nicht aus, die Probe vollständig zu hydrieren. Aus Absorptionsmessungen weiß man, daß es hoher Drücke bedarf, um die Grenzstöchiometrie von $H/Zr = 2$ zu erreichen. Dennoch ist im XPS-Spektrum eine Wechselwirkung des Metalls mit dem Wasserstoff festzustellen. Neben dem Zr 3d-

Dublett des Metalls wird ein zweites erkennbar, das zu höheren Bindungsenergien verschoben ist und einer Verbindung Zr-H zugeordnet wird. Mit zunehmender Wasserstoffbeladung wird das Verhältnis $Zr-H/Zr^{\circ}$, das nach einer Kurvenanalyse aus den Flächen der Dubletts bestimmt wurde, größer. In Abb. 4.4 ist das Verhältnis $Zr-H/Zr^{\circ}$ gegen die Beladung in Langmuir ($1 L = 1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar s) aufgetragen. Bei einer Beladung von 6800 L ist ein Grenzwert erreicht, der bei dem hier verwendeten Druck nicht überschritten wird. Wahrscheinlich hat sich ein Absorptions-Desorptionsgleichgewicht eingestellt.

In Abb. 4.5 ist die Änderung der Bindungsenergielagen der Zr 3d Linien mit zunehmender Beladung dargestellt. Der Sauerstoffanteil ist bei allen Spektren minimal. Aus den Kurvenanalysen der einzelnen Spektren ergibt sich eine Verschiebung des Dubletts des Zr-H gegenüber dem des Zr-Metalls um 0.5 ± 0.1 eV zu höherer Bindungsenergie. Der Wasserstoff fungiert als Elektronenakzeptor und bewirkt, daß das Zr positiviert vorliegt. Somit kann von einer Chemisorption des Wasserstoffs an der Oberfläche gesprochen werden, wobei auch die Bildung eines unterstöchiometrischen Hydrids nicht ausgeschlossen werden kann, was aufgrund der in Kap. 2.1.2 beschriebenen Zirconium-Wasserstoff-Phasen durchaus denkbar ist.

Anschließend wurden durch Sputtern gereinigte Zr-Folien in-situ in der Gas-hochdruckzelle des ESCALAB-Systems bei höherem Druck (500 mbar) hydriert. Der hohe Sauerstoffanteil, der nach der Hydrierung als ZrO_2 -Schicht an der Oberfläche der Probe vorlag, wurde durch das schlechte Vakuum in der Probenschleuse ($p \geq 10^{-3}$ mbar) verursacht. Eine Pumpe mit höherer Leistung (Turbomolekularpumpe) wäre wahrscheinlich die Lösung dieses Problems. Infolge dieser Dioxidschicht sind die Intensitäten der Zr 3d Photolinien für die Metall- und die Hydridkomponente zwar gering, aber eine Wechselwirkung zwischen Zr und H kann auf jeden Fall beobachtet werden. Der Abstand der beiden Dubletts von Zr° und Zr-H beträgt in diesem Fall sogar 0.8 ± 0.1 eV, so daß auf die Bildung eines höherstöchiometrischen Hydrids geschlossen werden kann. Sputtert man die Dioxidschicht ab und nimmt erneut ein XPS-Spektrum auf, so findet man zwar kaum noch Sauerstoff, aber auch der Großteil des Zr-H-Dubletts ist verschwunden, wobei sich die Lage der Restlinie allerdings nicht verändert hat. Das bedeutet, daß der Wasserstoffdruck von 500 mbar nicht ausreicht, um eine vollständige Hydrierung des Zirconiums zu erzielen. Der Wasserstoff wird hauptsächlich an der Oberfläche absorbiert und dringt nur wenig in tiefere Bereiche ein.

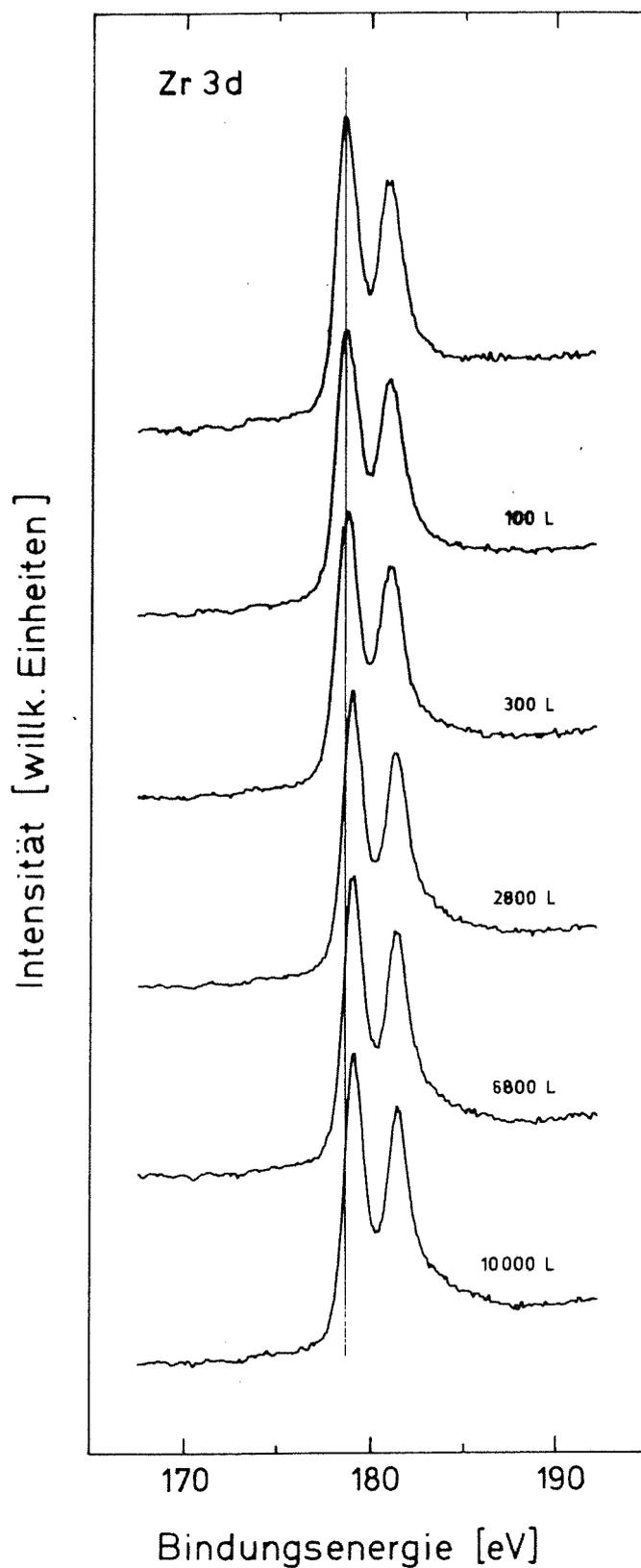


Abb. 4.5: Zr 3d Spektren nach verschiedenen Wasserstoffbeladungen; der eingezeichnete Strich im Spektrum gibt die Lage des metallischen Zirconiums wieder

Es lag also nahe, Proben zu untersuchen, die mit einem wesentlich höheren Wasserstoffdruck beladen worden waren. Es wurde ein Zr-Schwamm und eine Zr-Folie mit polierter Oberfläche eingesetzt (s. Tab. 3.5). Die Hydrierung mußte ex-situ erfolgen, da der für eine vollständige Hydrierung erforderliche Druck von 50 bar im ESCALAB-Analysensystem nicht erreicht werden kann. Somit hatten beide Proben beim Einschleusen in das System kurzzeitig Kontakt mit Luft (Sauerstoff), was bereits für die Bildung einer ZrO_2 -Deckschicht auf der Probe ausreicht. Die Zr-H-Wechselwirkung konnte zwar anhand der entsprechenden Zr 3d Komponenten identifiziert werden, allerdings war der größte Anteil im Zr 3d Multiplett durch die oxidischen Komponenten bestimmt. Somit mußten auch in diesen Fällen die Proben durch Sputtern gereinigt werden. Die Ergebnisse für beide Proben sind im Rahmen der Auswertegenauigkeit identisch. In Abb. 4.6 ist das $Zr-H/Zr^{\circ}$ -Verhältnis gegen die Sputterzeit aufgetragen.

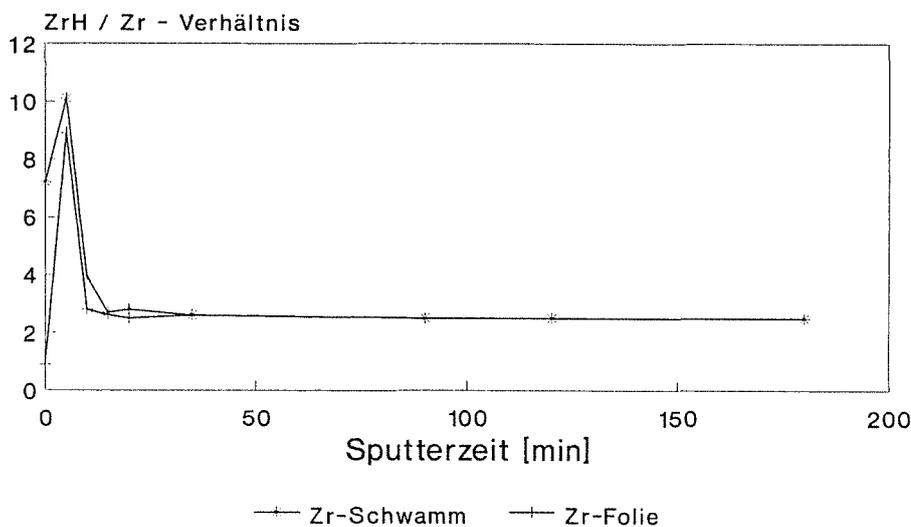


Abb. 4.6: $Zr-H/Zr^{\circ}$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Sputterzeit für ex-situ hydrierten Zr-Schwamm und Zr-Folie

Nach dem ersten Sputterschritt beträgt das $Zr-H/Zr^{\circ}$ -Verhältnis 10.1 für den Zr-Schwamm und 8.9 für die Folie. Mit zunehmender Sputterzeit nähern sich die Verhältnisse für beide Systeme dem Wert 2.5. Die Abnahme der Zr-H-Intensität kann sowohl durch den niedrigen Druck beim Messen ($p = 10^{-10}$ mbar) als auch durch präferentielles Sputtern des Wasserstoffs erklärt werden. Bei einem Verhältnis $Zr-H/Zr^{\circ}$ von 2.5 scheint sich ein Gleichgewicht zwischen dem an der Oberfläche weggesputterten und dem aus dem Bulk nachdiffundierenden Wasserstoff eingestellt zu haben. Die Bindungsenergie-diffe-

renz der Zr 3d-Doublets von Zr° und Zr-H liegt bei $(0.6 - 0.7) \pm 0.1$ eV. Die Bindungsenergiwerte für Zr-H entsprechen nicht dem ZrH_2 , sondern einem Hydrid ZrH_x mit $x < 2$. Genauere Aussagen über die Stöchiometrie können nicht getroffen werden.

Tab. 4.2: Zusammenstellung der Bindungsenergien in eV für die $3d_{5/2}$ Photolinie von Zr° und Zr-H und ihrer Differenzen sowie der Intensitätsverhältnisse $I(Zr-H)/I(Zr^{\circ})$ für verschiedene H_2 -Beladungen und Sputterzeiten

Probenart und -vorbehandlung		Zr°	Zr-H	Δ	$I(Zr-H)/I(Zr^{\circ})$
in-situ hydriert	100 L	179.0	179.6	0.6	0.4
(Zr-Folie/ Zr-Film)	300 L	179.0	179.6	0.6	0.8
	2820 L	179.1	179.6	0.5	4.1
	6800 L	179.2	179.6	0.4	6.0
	10000 L	179.1	179.6	0.5	6.0
in-situ: Zr-Folie (500 mbar)		178.9	179.7	0.8	1.3
	15 min gesputtert	178.9	179.7	0.8	0.3
ex-situ: Zr-Schwamm		179.3	179.8	0.5	7.2
	5 min gesputtert	179.0	179.8	0.8	10.1
	10 min gesputtert	179.1	179.8	0.7	3.9
	15 min gesputtert	179.1	179.7	0.6	2.7
	20 min gesputtert	179.1	179.7	0.6	2.8
	25 min gesputtert	179.1	179.7	0.6	2.5
	35 min gesputtert	179.1	179.7	0.6	2.5
	90 min gesputtert	179.1	179.7	0.6	2.5
	180 min gesputtert	179.1	179.7	0.6	2.5
ex-situ: Zr-Folie		179.1	179.7	0.6	1.1
	5 min gesputtert	179.0	179.9	0.9	8.9
	10 min gesputtert	179.0	179.7	0.7	2.5
	15 min gesputtert	178.9	179.6	0.7	2.5
	20 min gesputtert	178.9	179.6	0.7	2.5

Nach dem ersten Sputterschritt, der auch einen Einfluß auf die Probe genommen hat, wird neben dem hohen Zr-H/Zr^o-Verhältnis auch die größte Bindungsenergie­differenz für die Komponenten der Dubletts Zr^o und Zr-H mit $(0.8 - 0.9) \pm 0.1\text{eV}$ gefunden. Die Schlußfolgerung, daß hier ZrH₂ vorliegt, ist zwar nicht zwingend, aber die gemessene Bindungsenergie kommt derjenigen des Dihydrids am nächsten. In Tab. 4.2 sind die Bindungsenergien der Zr 3d_{5/2} Photolinien für Zr^o und Zr-H, die man bei den einzelnen Experimenten erhält, zusammengestellt. Die Differenz der beiden Linien und die Intensitätsverhältnisse sind ebenfalls angegeben. Die HWB der 3d Photolinien des Metalls liegen bei 1.2 - 1.25 eV und für Zr-H bei 1.3 - 1.35 eV.

Generell kann eine Verschiebung der Bindungsenergie zu höheren Werten durch die Zr-H-Wechselwirkung festgestellt werden. In Tab. 4.3 sind einige Literaturwerte zusammengestellt (zum Vergleich: eigene Werte s. Tab. 4.2).

Tab. 4.3: Zusammenstellung der Bindungsenergien in eV für die Zr 3d_{5/2}-Photolinie bei verschiedenen Hydridkonzentrationen aus der Literatur

Lit.	Stöchiometrie	Zr ^o [eV]	Zr-H [eV]	Δ [eV]	ZrO ₂ [eV]	
[4.12]	ZrH ₂	178.5	179.4	0.9	182.6	
[4.13]	--	179.3	180.2	0.9	183.3	impl.
[4.14]	ZrH _{1.65}	178.4	179.1	0.7	--	
[4.15]	ZrH _{1.9}	178.9	179.6	0.7		
[4.16]	--	179.0	179.6	0.6	183.3	impl.
[4.17]	ZrH _{1.9}	178.5	179.0	0.5		impl.

impl.: der Wasserstoff wurde in die Proben implantiert

Um die Werte untereinander vergleichen zu können, wurden alle Bindungsenergien auf Au 4f_{7/2} = 84.0 eV bzw. auf C 1s = 285.0 eV bezogen. Bei allen Werten läßt sich ein bestimmter Trend erkennen: Mit abnehmender Wasserstoffkonzentration nimmt auch die Stärke der Wechselwirkung des Zirconiums mit dem verbleibenden Restwasserstoff ab, so daß sich der Betrag der Verschiebung v verringert. Vergleicht man diese Befunde mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten, so läßt sich folgern, daß direkt nach Beendigung der ex-situ Hydrierung eine Verbindung, die ZrH₂ sehr nahe kommt, vorgelegen haben muß ($\Delta = 0.8 - 0.9\text{eV}$). Nach dem Absputtern der Oxidschicht stellt sich durch

präferentielles Sputtern des Wasserstoffs ein Gleichgewicht ein, das aufgrund der Δ -Werte (s. Tab. 4.3) auf einen kleineren H-Stöchiometriefaktor schließen läßt als zu Beginn der Messung.

Bei der Beladung der Oberfläche mit Wasserstoff unter niedrigem Druck liegt eine andere Art der Wechselwirkung zwischen Zr und H vor als bei den Proben, die unter höherem Druck beladen wurden. Bei den Hydriden sind die Tetraederlücken mit Wasserstoff besetzt, so daß die Zr-Atome im Gitter in alle drei Raumrichtungen mit dem Wasserstoff wechselwirken (s. Kap. 2.1.2). Belegt man nur die Oberfläche des Zr mit Wasserstoff, so haben die Zirconiumatome nur nach einer Seite mit dem Wasserstoff Kontakt und bewirken eine Chemisorption. Die Verschiebung der Bindungsenergie von Zr-H ist dabei aufgrund der geringeren Wechselwirkung etwas kleiner als bei den Hydriden. Ob der Wasserstoff mit einem einzelnen Zr-Atom oder über μ -Brücken (Mehrzentrenbindung) mit 2, 3 oder mehr Zr-Atomen verbunden ist, kann aus den vorliegenden Daten nicht geklärt werden.

4.4.2 Grundlagen zur Auswertung von an Zirconiumcobalthydriden gemessenen XPS-Spektren

Für die Interpretation der Meßergebnisse an hydrierten ZrCo-Proben gilt generell:

- Auf allen Proben befand sich eine so dicke Dioxid-Schicht, daß diese, wenn man Informationen über darunterliegende Verbindungen erhalten will, durch Sputtern entfernt werden mußte. Bei diesem Vorgang wird vermutlich der Wasserstoff als die leichteste Komponente in diesem System präferentiell gesputtert.
- Eine längere Verweilzeit der Probe bei dem in der Analysenkammer herrschenden Druck bewirkt noch zusätzlich eine Desorption des Wasserstoffs.

Beide Effekte führen dazu, daß geringere Hydridkonzentrationen gemessen werden als ursprünglich in den Proben vorhanden waren.

Da viele Messungen an gesputterten Pulverproben vorgenommen wurden, ist es für die Interpretation der Ergebnisse wichtig, die beim Sputtern ablaufenden Prozesse zu verstehen: Bei der Messung an ungesputterten Pulverproben liegen alle Körner an der Oberfläche mit einer Oxidschicht überzogen vor, so daß die Information aus diesem Spektrum der Oberflächenzusammensetzung der Kör-

ner entspricht. Beim Sputtern dieser Probe, die aus Körnern unterschiedlicher Größe mit einer statistischen Größenverteilung besteht, wird bei einem Großteil der Körner die oxidische Oberfläche entfernt, so daß die Bulkzusammensetzung gemessen wird. Der Sputterprozeß kann aber auch mehrere Probenkörner vollständig entfernen, wodurch erneut ungesputterte Oxidoberflächen weiterer Körner zum Vorschein kommen. Somit liegt zu keiner Zeit eine sauerstofffreie Oberfläche vor, da gleichzeitig Signale von Oberflächen und aus dem Bulkmaterial gemessen werden, wobei der größere Anteil der Information aus dem Inneren der Körner stammt. Im Fall von Pulverproben erhält man demnach kein reales Tiefenprofil. Nach dem Absputtern der obersten Oxidschicht stellt sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Bulk und Oberfläche der Körner ein, das nur statistischen Schwankungen unterworfen ist.

Zuerst werden Messungen der ex-situ und in-situ hydrierten Folien bzw. Filme vorgestellt und diskutiert. Anschließend werden dann Ergebnisse für ex-situ hydrierte Proben mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen (H: 0.8, 1.8, 2.8), die unter praxisrelevanten Bedingungen hergestellt wurden (s. Tab. 3.5), besprochen. Bei allen Messungen wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um den Gleichgewichtsdruck zu erniedrigen und so die H₂-Desorption zu minimieren.

4.4.3 Ergebnisse an hydrierten Folien

In-situ Beladung in der Präparationskammer ($p = 10^{-5}$ mbar)

Die in-situ Beladung einer sauberen ZrCo-Oberfläche mit einem H₂-Druck von 10^{-5} mbar, wie sie in Kap. 4.4.1 für Zr-Metall beschrieben wurde, führt zu keiner meßbaren Wasserstoffaufnahme. Der Gleichgewichtsdruck von ZrCo + H₂ bei RT ist selbst für niederstöchiometrische Hydride so gering, daß bei diesem Druck keine Wechselwirkung zu beobachten ist.

In-situ Beladung in der Gashochdruckzelle ($p = 500$ mbar)

Die ZrCo-Folien wurden mehrere Stunden im Vakuum bei 450 °C in der Gashochdruckzelle aktiviert und dann nach dem Abkühlen auf RT mit 500 mbar H₂ beladen. Der Oxidanteil war so hoch, daß die Probe längere Zeit gesputtert werden mußte. Daher ist auch in diesem Fall anzunehmen, daß die ursprüngliche Hydridkonzentration nicht mehr nachweisbar ist. Das maximal gemessene Verhältnis von Zr-H zu Zr^o betrug 2.2 bei einem Abstand der beiden Zr 3d-

Doublets von 0.7 eV. Das Verhältnis $Zr-H/Zr^{\circ}$ nimmt mit zunehmender Sputterzeit noch weiter ab. Ob ein Grenzwert angestrebt wird, konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Der kleinste Wert für $Zr-H/Zr^{\circ}$ bei diesen in-situ hydrierten ZrCo-Folien liegt bei 0.4. Die anderen Elemente Co, C und O verhalten sich wie auch bei den anderen Messungen: die Intensität des Cobalts steigt mit zunehmender Sputterzeit an, und der metallische Charakter nimmt zu, der Sauerstoff weist oxidischen Charakter auf und C liegt als Kontaminationskohlenstoff in sehr geringer Menge vor.

Ex-situ Beladung

Bei der Hydrierung von ZrCo-Folien im Autoklaven (s. Kap. 3.3) zerfallen diese ab einer bestimmten Wasserstoffkonzentration zu Pulver. Die Ergebnisse von Messungen an diesen Pulverproben werden in Kapitel 4.4.5 beschrieben.

4.4.4 Ergebnisse an hydrierten Filmen

In-situ Beladung

Bei der Beladung dünner Filme bei einem Druck von 10^{-5} mbar kann keine Wechselwirkung von ZrCo mit Wasserstoff beobachtet werden. Dieses Resultat wurde auch schon bei den Folien (s. Kap. 4.4.3) erhalten.

Auch bei ZrCo-Filmen, die in der Gashochdruckzelle (500 mbar) beladen wurden, konnte kein Hinweis auf Hydridbildung bei den anschließenden Messungen festgestellt werden. Die gesamte Oberfläche war mit einer dicken Dioxidschicht überzogen (Begründung s. Kap. 4.4.1), die erst weggesputtert werden mußte, um Informationen aus dem Zr 3d Photopeak zu erhalten. Bei diesem Prozeß kann wie bereits oben beschrieben wurde, der Wasserstoff die Probe verlassen. Allerdings war der Film vor der Beladung nicht aktiviert worden, und somit war der Druck wahrscheinlich zu gering für eine Hydrierung.

Ex-situ Beladung

Die ZrCo-Filme wurden nach dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren hergestellt und danach im Autoklaven hydriert. Eine Aussage über die vorliegende Stöchiometrie kann aus dem in bereits in Kap. 3.3 erläuterten Grund nicht angegeben werden. Die Analyse der XPS-Spektren ergab für alle Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Resultate, unabhängig davon, ob der Film vor der Hydrierung aktiviert wurde oder nicht. Die an der Oberfläche

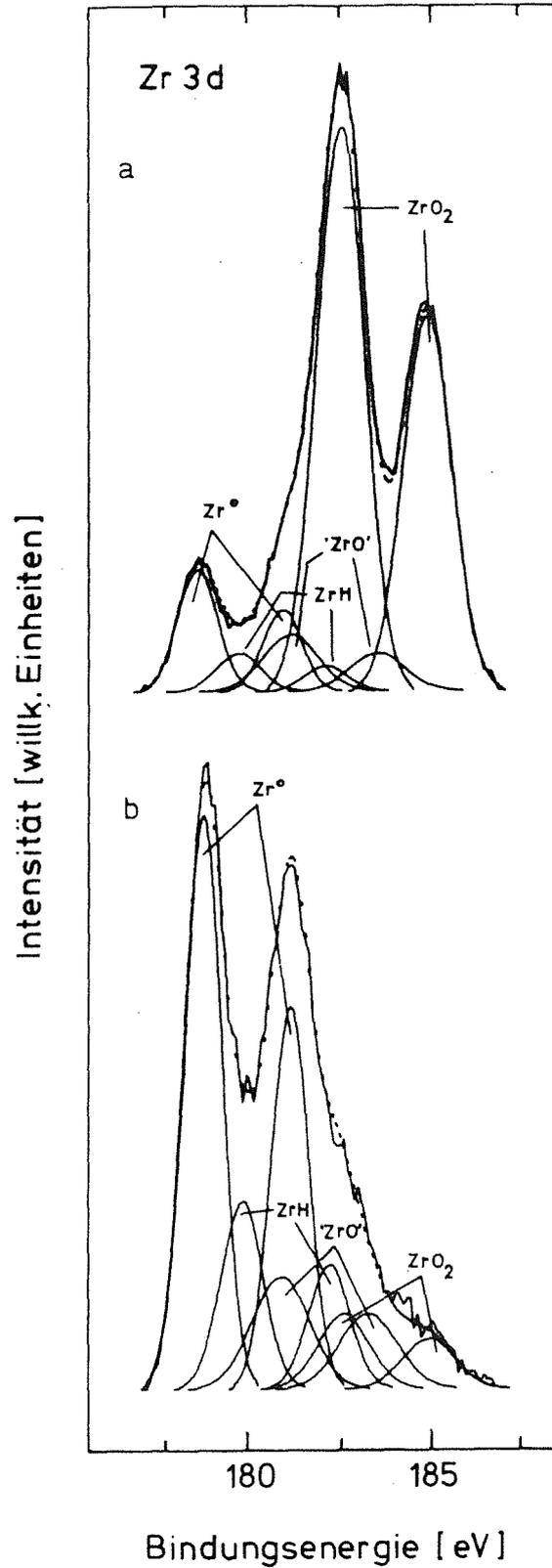


Abb 4.7: Zr 3d Multipllettanalyse eines ex-situ hydrierten ZrCo-Films auf Ni
 a: direkt nach der Hydrierung
 b: nach 10 min Sputtern

vorliegende Dioxidschicht ist im Vergleich zur Gesamtprobendicke (400 nm) erheblich dicker als bei massiven Proben. Daher muß die Probe in jedem Fall gesputtert werden, um möglicherweise vorhandenes Hydrid zu sehen. Auch hier nimmt der Wasserstoffgehalt durch präferentielles Sputtern und durch Desorption als Folge des kleinen Drucks in der Analysenkammer in der Probe ab (s.o.). Allerdings kann sich in diesem Fall kein Gleichgewicht wie bei "dicken" Proben einstellen, bei denen als Folge eines Konzentrationsgradienten immer wieder Wasserstoff aus dem Bulk an die Oberfläche nachgeliefert wird.

Im ersten Spektrum konnten, wie bereits erwähnt, im Zr-Elementfeld praktisch nur die oxidischen Komponenten registriert werden. Die metallischen und hydridischen Anteile sind im Vergleich zu den oxidischen klein. Mit zunehmender Sputterzeit steigen die Anteile dieser beiden Komponenten aber an, wobei die Zunahme der metallischen aus den oben genannten Gründen überwiegt. Die Angaben für die $Zr-H/Zr^{\circ}$ Verhältnisse sind daher nicht sehr aussagekräftig. In Abb. 4.7 a (ZrCo-Film) ist eine Zr 3d Multiplettanalyse direkt nach der Hydrierung einer Probe wiedergegeben und in b eine weitere, die die Probe nach 10 min Sputtern zeigt.

Der Bindungsenergieabstand dieser beiden Zr 3d Dubletts für Zr° und Zr-H liegt bei den ersten Messungen zwischen 0.9 und 1.1 eV und verringert sich nach mehreren Sputterschritten auf 0.7 - 0.8 eV. Der Cobalt-Anteil an der Oberfläche ist minimal. Mit fortschreitender Sputterzeit steigt die Intensität der Co 2p-Photolinie an und der metallische Charakter nimmt zu. Der Sauerstoff liegt wieder als Dioxid vor, dessen Abnahme durch Sputtern direkt mit der Zunahme der metallischen Anteile korrelierbar ist. Der Kohlenstoffanteil ist bei allen untersuchten hydrierten Filmproben minimal und bereits nach 5 min Sputterzeit verschwunden. Diese Experimente haben gezeigt, daß sich ZrCo-Filme hydrieren lassen, ohne zu Pulver zu zerfallen. Eine Aussage über die Stöchiometrie kann aber bis jetzt noch nicht getroffen werden.

4.4.5 XPS-Spektren von realen, hydrierten ZrCo-Proben

ZrCoH_{0.8} (massiv)

Bei einem H-Stöchiometriefaktor von 0.8 hat die Legierung noch die ursprüngliche CsCl-Gitterstruktur, d.h. es tritt noch kein Zerfall zu Pulver auf und die Messungen können an einer massiven Probe durchgeführt werden (s. Kap.

2.1.2). XPS-Messungen ergaben folgendes: Zr liegt an der Oberfläche als Dioxid vor. Nach dem ersten Sputtervorgang können beide Zr 3d-Dubletts von Zr-H und Zr-Metall neben den oxidischen Komponenten im Zr 3d Spektrum identifiziert werden. An der Oberfläche wird ein höherer Cobalt-Gehalt gefunden als bei unbehandeltem Material. Das Verhältnis von Zr zu Co war nahezu 1, wobei Co als Mischoxid aus Co_3O_4 und CoO vorliegt. Der Cobalt-Anteil nimmt mit zunehmender Sputterzeit weiter zu und liegt letztlich metallisch vor. Der Sauerstoffanteil nimmt im gleichen Maße ab wie die Zr- bzw. Co-Oxidkomponenten, und der Kontaminationskohlenstoff sinkt nach einer Gesamtsputterzeit von 30 min unter die Nachweisgrenze.

ZrCoH_{1.8} (Pulver)

Eine stärker hydrierte Probe mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{ZrCoH}_{1.8}$ liegt bereits als Pulver vor und entspricht der α - β - Übergangsphasenstruktur (s. Kap. 2.1.2). Schon an der ungesputterten Probe können im Zr 3d Elementfeld Zr° und Zr-H Dubletts neben den Photolinien der Oxide nachgewiesen werden. Die Intensitäten von Zr-H und Zr° nehmen beim Sputtern zu, die der Zirconiumoxide nehmen ab, allerdings sinkt der Oxidgehalt nicht unter einen Grenzwert von etwa 11 Atomprozent, der auch durch weiteres Sputtern nicht unterschritten werden kann. Cobalt liegt in diesem Fall nur mit einer minimalen Konzentration an der Oberfläche vor, vergleichbar mit den Verhältnissen bei unbeladenen Proben (Kap. 4.1). Der metallische Anteil an Cobalt ist etwa doppelt so groß wie der oxidische. Mit zunehmendem Abtrag wird der Cobalt-Gehalt an der Oberfläche größer, und der metallische Anteil an der Gesamtcobaltmenge steigt an. Der gefundene Sauerstoffanteil im O 1s Photopeak ist oxidischer Natur und stimmt mengenmäßig mit den Anteilen überein, die in den Zr- und Co-Elementfeldern den Oxiden zugeordnet werden. Bei der nach der H_2 -Beladung gemessenen Probe liegt der Kohlenstoffanteil bei über 20 % der Gesamtintensität. Die Bindungsenergielage von 285.0 ± 0.2 eV entspricht der des Kontaminationskohlenstoffs. Nach mehreren Sputterschritten wird ein Grenzwert von etwa 4 % erreicht.

ZrCoH_{2.8} (Pulver)

XPS-Messungen an einer Probe mit dem höchsten erreichten Wasserstoffanteil, $\text{ZrCoH}_{2.8}$, lieferten folgende Ergebnisse: Es wurde erneut eine Co-Anreicherung in den obersten Schichten gefunden, mengenmäßig vergleichbar mit derjenigen der $\text{ZrCoH}_{0.8}$ -Probe, und damit ebenfalls deutlich höher als bei

ZrCoH_{1.8} (s. Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Zr/Co-Konzentrationsverhältnisse für verschieden stark hydrierte ZrCo-Proben

Verbindung	Zr / Co
ZrCoH _{0.8}	1.1
ZrCoH _{1.8}	7.6
ZrCoH _{2.8}	1.3

Dieses Co liegt metallisch, oxidisch und zu einem geringen Anteil auch in hydroxidischer Form vor. Die Bindungsenergien dieser Spezies erscheinen bei höheren Werten als für natürlich passiviertes Cobaltmetall. Unter dieser Co-reichen Schicht befindet sich eine an Zr angereicherte Schicht. Dieses Zr liegt hauptsächlich als nicht-leitendes ZrO₂ vor. Somit läßt sich die Änderung der Bindungsenergien der Co-Spezies durch einen Aufladungseffekt erklären. Da es sich aber um eine dünne, wahrscheinlich auch nicht völlig geschlossene ZrO₂-Schicht handelt, findet man neben den genannten auch Photolinien von Cobalt-Spezies, die diesen Aufladungseffekt nicht zeigen. Auch diese nicht-aufladungsverschobenen Cobalt-Komponenten sind metallischer, oxidischer und hydroxidischer Natur. In Abb. 4.8 ist eine Co 2p_{3/2} Multiplettanalyse einer ZrCoH_{2.8}-Pulverprobe mit den entsprechenden Komponenten dargestellt.

In der Literatur werden solche Anreicherungen in Zr-armen Legierungen mehrfach erwähnt. Bei Beladung mit Wasserstoff unter Anwesenheit geringer Mengen Sauerstoff segregiert z.B. Ni in Ni₆₄Zr₃₆, Fe in Fe₉₁Zr₉ und Cu in ZrCu₃ an die Oberfläche [4.2, 4.18]. Liegt Zirconium im Überschuß vor, so tritt dieses Verhalten nicht mehr auf. Über eine Legierung, bei der Zr und das zulegierte Metall im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vorliegen, sind in der Literatur keine Angaben zu finden. Wahrscheinlich ist in diesem Fall der Effekt minimal, und es handelt sich bei ZrCo nur um wenige Monolagen Co an der Oberfläche. Die Ströme, mit denen in der vorliegenden Arbeit die Deckschichten abgesputtert wurden, liegen zwischen 1.8 und 4.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, also etwa um einen Faktor 10 unterhalb der üblicherweise verwendeten Sputterströme. Somit ist man in der Lage, sehr geringe Abtragsraten während des Sputterns zu erzielen, was Aufschlüsse über die Oberfläche und darunterliegende sehr dünne Schichten im Monolagenbereich gibt.

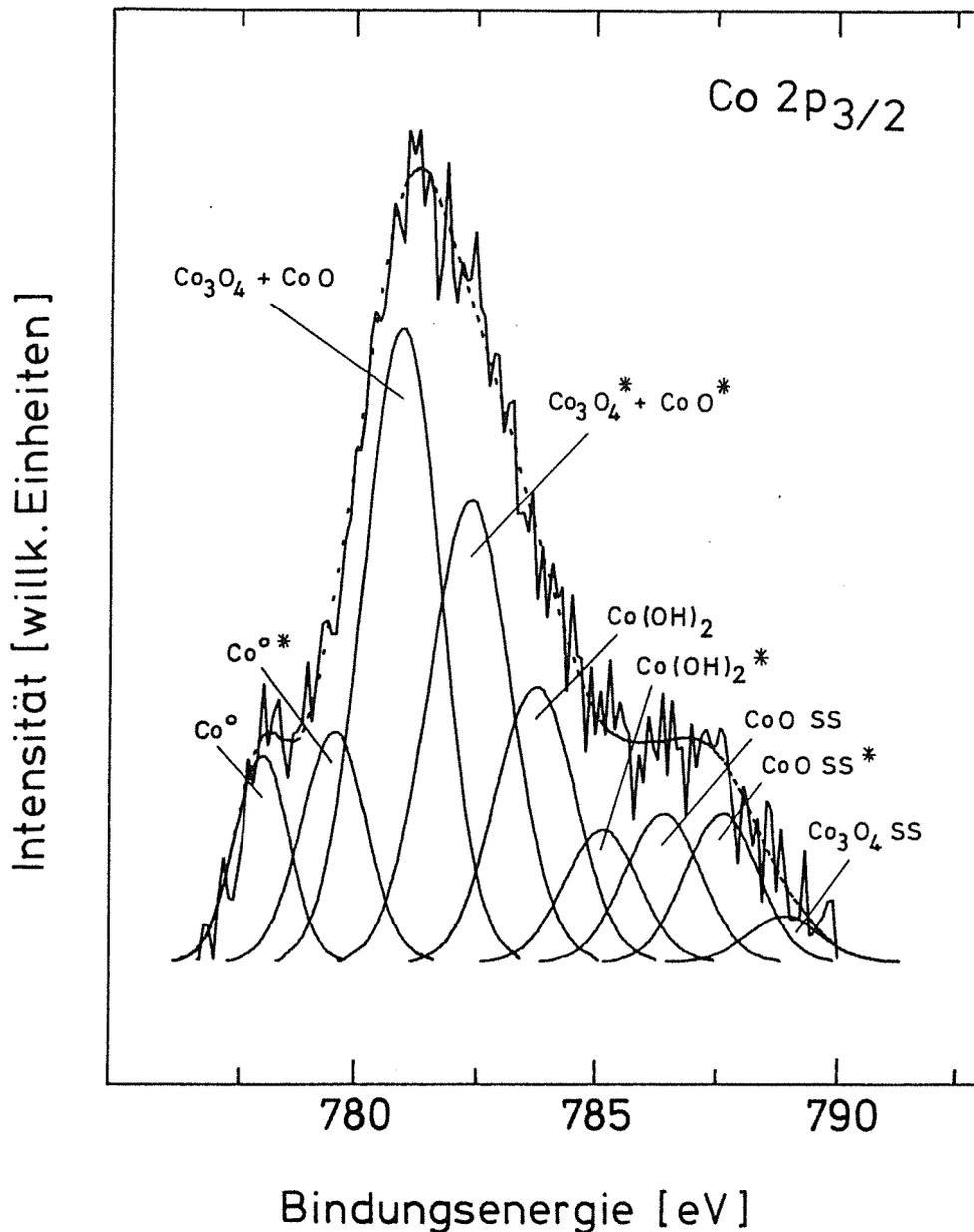


Abb. 4.8: Co $2p_{3/2}$ Multipllettanalyse einer ungesputterten $ZrCoH_{2.8}$ -Pulverprobe. Die durch Aufladung verschobenen Photolinien sind mit einem * versehen; SS kennzeichnet die Shake-up-Satelliten

Die Kurvenanalyse des Zr-Multiplletts einer $ZrCoH_{2.8}$ -Probe im Anlieferungszustand (s. Abb. 4.9) ergab folgende Verbindungen: ZrO_2 stellt die Hauptkomponente dar. Daneben wird ein geringer Anteil eines Suboxides ('ZrO') beobachtet, dessen Stöchiometrie nicht genau bekannt ist. Ein kleiner Anteil der Zirkoniumdioxidkomponente (ZrO_2^*) ist um den gleichen Betrag aufladungsverschoben wie die Co-Komponenten; wahrscheinlich befindet sich dieses Dioxid oberhalb der Cobaltschicht. Neben den oxidischen Komponenten tritt eine

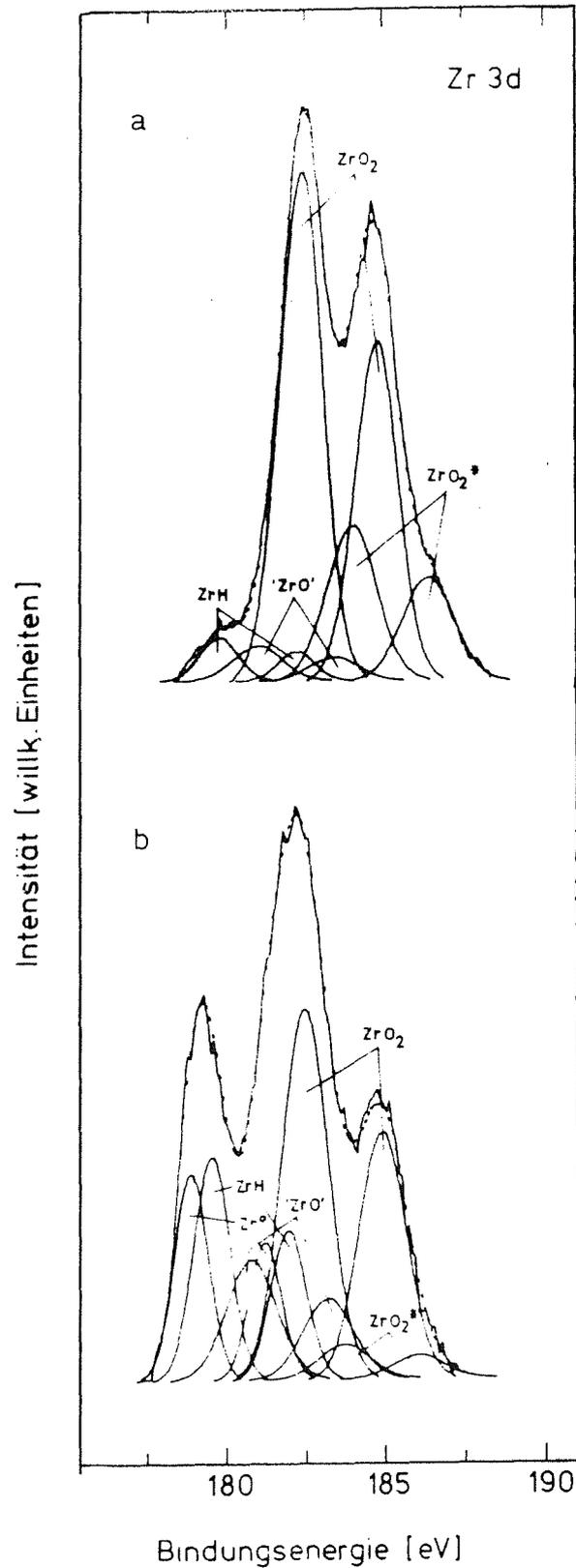


Abb. 4.9: Zr 3d Multiplletanalyse einer $\text{ZrCoH}_{2.8}$ -Probe; die durch Aufladung verschobenen Photolinien sind mit einem * gekennzeichnet.
 a: im Anlieferungszustand
 b: nach 50 min Gesamtsputterzeit

schwache Zr-Spezies niedrigerer Bindungsenergie auf. Dieser Peak wird dem Zr-H zugeordnet. Mit zunehmender Sputterzeit nimmt dieser Peak an Intensität zu. Auch der Zr-Metallpeak ist neben dem Hydridpeak bereits nach kurzem Sputtern zu sehen. Trotz der Kühlung mit flüssigem Stickstoff während der gesamten Meß- und Sputterzeit wird das Verhältnis $Zr^{\circ}/Zr-H$ größer, d.h. der Hydridanteil wird geringer. Diese Abnahme der Wasserstoffkonzentration kann auf den Einfluß der Röntgenstrahlung und auch auf das Sputtern mit den Ar-Ionen zurückgeführt werden.

Der Kohlenstoff liegt zu Beginn als Kontaminationskohlenstoff und in geringem Maß als Carbonat vor; carbidische und graphitische Anteile konnten nicht nachgewiesen werden. Die Hauptkomponente des Sauerstoffs bildet das Zr-Dioxid. Ein geringer hydroxidischer Anteil und etwas chemisorbiertes Wasser konnten neben dem großen Oxid-Peak noch identifiziert werden. Nach der zweiten Sputterphase konnten die OH^- , H_2O und CO_3^- -Komponenten nicht mehr nachgewiesen werden.

Nachdem die Konzentrationen der einzelnen Elemente und die Lage der zugehörigen Photolinien sich nicht mehr veränderten, wurde der Sputterprozeß abgebrochen. Da es sich wie bei der $ZrCoH_{1.8}$ -Probe um eine Pulverprobe handelte, war auch diese Probe durch Sputtern nicht ganz sauerstofffrei zu bekommen. Auch die Konzentrationen der anderen Komponenten schwankten entsprechend um einen gewissen Betrag.

Zum Vergleich der Ergebnisse für die drei unterschiedlich stark hydrierten Proben sind in Tab. 4.5 die Bindungsenergien des $Zr\ 3d_{5/2}$ -Peaks für Zr° und Zr-H-Komponenten sowie die Differenz der beiden eingetragen. Des weiteren ist das Verhältnis $Zr-H/Zr^{\circ}$ angegeben, das aus den Intensitäten der Photolinien bestimmt wurde.

Die $Zr-H/Zr^{\circ}$ -Verhältnisse nehmen bei allen drei Proben kontinuierlich mit zunehmender Sputterzeit ab d.h. die Wasserstoffdesorption kann aufgrund der Röntgenbestrahlung und des präferentiellen Sputterns für H trotz Kühlung der Probe nicht verhindert werden. Ob die $I(Zr-H)/I(Zr^{\circ})$ -Verhältnisse einem Grenzwert zustreben, wie dies im Falle der Zirconiumhydridproben beobachtet wurde, kann nicht eindeutig festgestellt werden, allerdings würde dieser Grenzwert mit etwa 0.6 - 0.5 bedeutend niedriger liegen als beim Zirconiumhydrid. Die Bindungsenergie für Zr-H liegt für alle Messungen bei $179.9 \pm$

0.1 eV. Im Gegensatz zur Zirconiumprobe wird für ZrCo mit abnehmender Wasserstoff-Konzentration keine Änderung der Zr 3d Bindungsenergie beobachtet. Eine Wechselwirkung von Cobalt mit Wasserstoff wurde mit XPS nicht festgestellt.

Tab. 4.5: $3d_{5/2}$ Bindungsenergiwerte der Zr-Linien (in eV) und Intensitätsverhältnisse der Zr° und Zr-H Komponenten für die verschieden stark hydrierten ZrCo-Proben

Probe	Sputtervorgänge	Zr [°] [eV]	Zr-H[eV]	Δ	$I(Zr-H)/I(Zr^{\circ})$
ZrCoH _{0.8}	0	---	---	-	-
	1	179.2	179.9	0.7	1.1
	2	179.2	179.9	0.7	0.7
	3	179.2	179.9	0.7	0.6
	4	179.2	180.0	0.8	0.4
	5	179.2	180.0	0.8	0.6
ZrCoH _{1.8}	0	179.1	179.8	0.7	1.3
	1	179.1	179.9	0.8	1.0
	2	179.1	179.8	0.7	0.8
	3	179.1	179.8	0.7	0.7
	4	179.1	179.8	0.7	0.6
ZrCoH _{2.8}	0	---	180.2	-	-
	1	179.1	179.9	0.8	2.5
	2	179.1	179.9	0.8	1.7
	3	179.1	179.8	0.7	1.6
	4	179.1	179.8	0.7	1.3
	5	179.1	179.8	0.7	1.1
	6	179.2	179.9	0.7	0.8

4.4.6 Massenspektroskopische Untersuchungen an ZrCoH_{2.8}-Pulver

Der Verbindung mit dem maximalen H-Stöchiometriefaktor von 2.8 kommt in der Praxis die größte Bedeutung zu. Deshalb war es von vorrangigem Interesse,

dieses System unter Einsatz anderer Meßmethoden möglichst vollständig zu charakterisieren.

Restgasanalyse

Bei XPS-Messungen konnte die Desorption des Wasserstoffs während der Messungen zwar indirekt durch Intensitätsverluste des Zr-H-Dubletts im Zr 3d Spektrum gezeigt werden, aber ein direkter Nachweis dafür, daß der Wasserstoff tatsächlich desorbiert und nicht zum Beispiel in den Bulk der Probe diffundiert, stand noch aus. Mit der Aufnahme eines Restgasspektrums sollte dieser Sachverhalt geklärt werden. Die Messung wurde folgendermaßen durchgeführt: Nach dem Konditionieren der Maschine bei eingeschalteten Komponenten für 200 min wurde ein Becherprobenträger, in den $\text{ZrCoH}_{2,8}$ -Pulver eingepreßt war, in die Analysenkammer gebracht. Ein geringer Anteil des Wasserstoffs desorbierte bereits dabei. An der Druckanzeige einer Bayard-Alpert-Röhre war dieser Effekt allerdings nicht sichtbar. Beim Beschuß der Probe mit Röntgenstrahlung wurde sofort eine deutlich meßbare Desorption des Wasserstoffs im Restgasspektrum beobachtet. In Abb. 4.10 ist der Konzentrationsverlauf des Wasserstoffs gegen die Zeit aufgetragen.

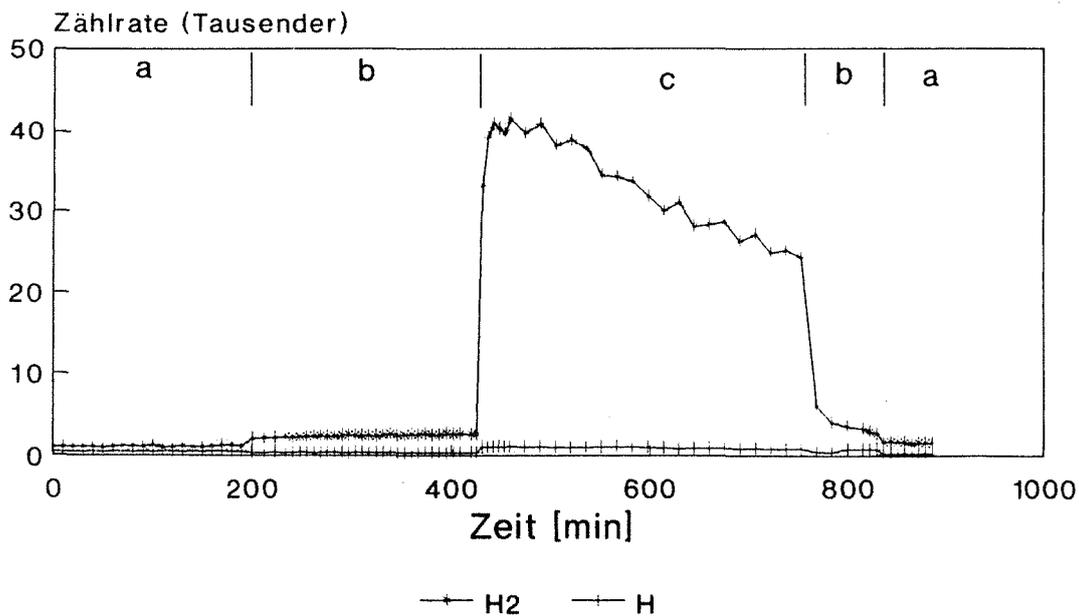


Abb. 4.10: Zeitliche Intensitätsänderung der Wasserstoffkomponenten im Restgasspektrum einer $\text{ZrCoH}_{2,8}$ -Probe im UHV und unter Röntgenbestrahlung

- a: Probe außerhalb der Analysenkammer
- b: Probe in der Analysenkammer
- c: Probe im Röntgenstrahl

Die jeweilige Position der Probe ist im Diagramm eingezeichnet. Die Zunahme der Wasserstoffdesorption ist in dieser Abbildung deutlich zu erkennen und wird auch durch eine Druckzunahme in der Analysenkammer von um zwei Größenordnungen bestätigt. Nach dem Ausschalten der Röntgenröhre sank die Wasserstoffdesorption wieder auf den Anfangswert. Bei dieser Messung wurde die Probe selbstverständlich nicht gekühlt.

SIMS- und SNMS-Messungen

Aus den Intensitäten der verschiedenen Massenpeaks und den Ladungsvorzeichen, mit dem ein bestimmtes Fragment auftritt, können Schlüsse auf die räumliche Nähe der einzelnen Spezies im Gitter und deren mögliche Polarisation gezogen werden.

Mit statischem SIMS p (Massenspektrum der positiven Sekundärionen) kann die Anreicherung von metallischem Cobalt an der Oberfläche einer hydrierten ZrCo-Probe bestätigt werden (vgl. Kap. 4.4.5). Abb. 4.11 a zeigt die Massen nach dem ersten Durchfahren des Spektrums (1. Scan), das mit einem Sputterstrom von 0.01 mA aufgenommen wurde. Vergleicht man dieses mit dem Spektrum in Abb. 4.11 b, das nach dem 8. Scan (d.h. das Spektrum wurde achtmal durchfahren und die gemessenen Intensitäten wurden aufaddiert) unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, so sieht man, daß der Cobalt-Anteil trotz des sehr geringen Sputterstroms merklich abnimmt.

Die Intensitäten der ZrO und Zr-Fragmente steigen mit zunehmender Sputterzeit und wachsendem Sputterstrom an (0.01 bis 10.0 mA, Übergang zu dynamischem SIMS). Mittels eines speziellen Rechenprogramms können Beiträge der verschiedenen Isotope eines Elements berechnet und von den Beiträgen der Wasserstoffverbindungen separiert werden. Die Masse, die ZrH zugeordnet wird, erscheint im Vergleich zu den anderen gefundenen Zr-H-Fragmenten ZrOH, ZrO₂H, Zr₂H, Zr₂H₂ und Zr₂H₃ mit der höchsten Intensität.

Die Intensität von Fragmenten mit der Zusammensetzung Zr_xCo_yH_z (mit x, y = 1, 2 und z = 0, 1, 2) liegt in der Nähe der Nachweisgrenze. Für Cobalt findet man neben einer metallischen Spezies interessanterweise auch hydrierte Bruchstücke. Die Schlußfolgerung, daß Cobalthydride im Festkörper vorliegen, kann daraus jedoch nicht direkt gezogen werden, da derartige Spezies auch durch den Sputterprozeß oder sogar nach der Emission der Elemente aus der

Oberfläche durch Rekombination gebildet werden können. Es ist dennoch wahrscheinlich, daß Cobalt und Wasserstoff im Gitter räumlich benachbart vorgelegen haben.

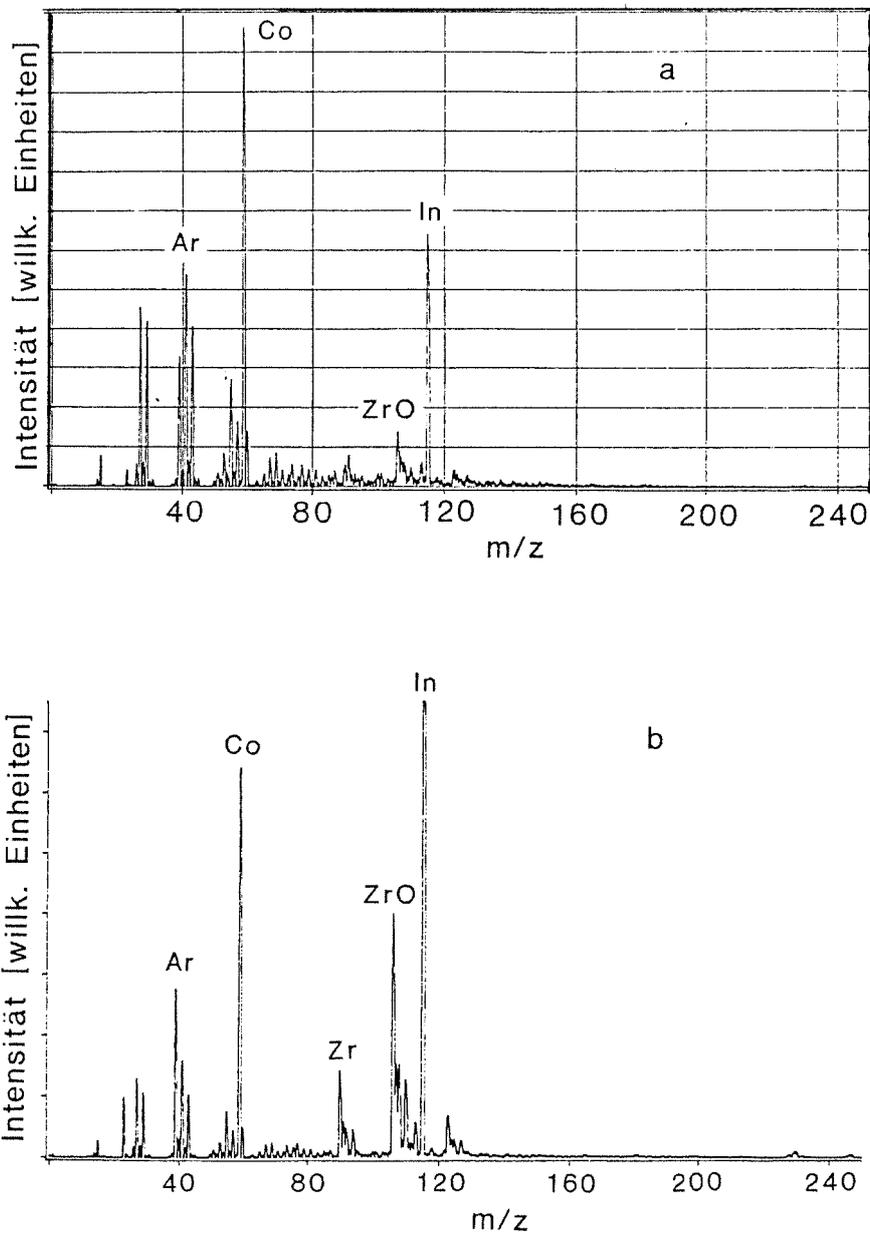


Abb. 4.11: SIMS p Spektrum einer $ZnCoH_{2.8}$ -Probe

a: nach dem 1. Scan

b: nach dem 8. Scan (Einzelmessungen summiert)

(In = Trägermaterial, Ar = Beschußgas)

Die Analyse einer SIMS n Messung (Massenspektrum der negativen Sekundärionen, s. Abb. 4.12), die unter dynamischen Bedingungen (Sputterstrom: 10.0 mA) aufgenommen wurde, liefert andere Intensitätsverhältnisse für die einzelnen Bruchstücke. Die in den SIMS p Spektren mit den höchsten Intensitäten vorkommenden Zr-H-Fragmente ZrH , Zr_2H und Zr_2H_2 können in den negativen gar nicht oder gerade eben noch identifiziert werden. Die Intensität des metallischen Cobalts ist in den SIMS n Spektren geringer als in den positiven, dafür steigen aber die Intensitäten der $Co-H_x$ -Fragmente an, die infolge ihrer elektronischen Natur eher bestrebt sind, Anionen zu bilden und als solche auch bevorzugt die Probe verlassen.

Außerdem steigen auch die Intensitäten von ZrH_2 und ZrH_3 , die im SIMS p-Spektrum unter der Nachweisgrenze lagen, stark an. Elementares Co und Zr sowie ZrH bilden bevorzugt Kationen aus; CoH , CoH_2 , CoH_3 , ZrH_2 und ZrH_3 werden hingegen im SIMS negativ identifiziert. Zirconium ist im Vergleich zum Cobalt positiv polarisiert, so daß zwei Wasserstoffatome nötig sind, um ein Anion zu bilden, wogegen beim Cobalt bereits ein Wasserstoffatom ausreicht. Dies ist erneut eine Bestätigung dafür, daß bei der Hydridbildung der Wasserstoff eine negative Partialladung trägt (s. Kap. 4.4.1).

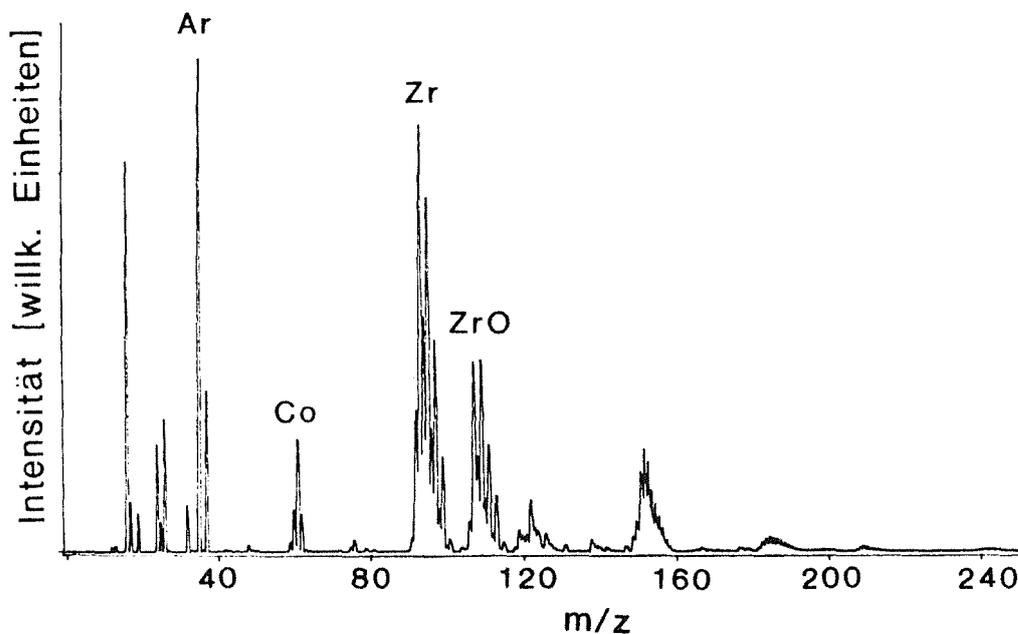


Abb. 4.12: SIMS n - Spektrum einer $ZrCoH_{2.8}$ -Probe, das unter dynamischen Bedingungen aufgenommen wurde

In den linienarmen SNMS-Spektren werden neben ZrH- und CoH-Fragmenten noch Zr, Co und minimale Anteile an ZrCo und H gefunden. In Abb. 4.13 ist ein solches Spektrum dargestellt. Von Cobalt existiert nur ein stabiles Isotop. Der kleine Massenpeak bei der Masse 60 wird daher dem CoH zugeordnet. Für die Zuordnung der H-Komponenten bei Zr wird das oben erwähnte Rechenprogramm eingesetzt.

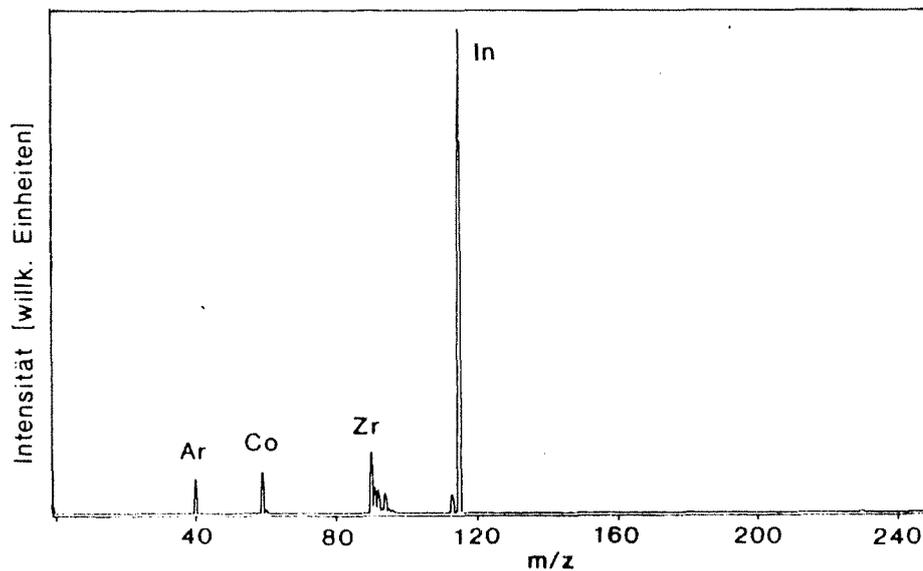


Abb. 4.13: SNMS-Spektrum einer $\text{ZrCoH}_{2.8}$ -Probe

4.4.7 REM und EDAX-Untersuchungen an $\text{ZrCoH}_{2.8}$

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebene Anreicherung von Co an der Oberfläche von ZrCo-Proben nach Wasserstoffbeladung wird in der Literatur mehrfach als Segregation beschrieben [4.2, 4.18]. Um diesen Effekt möglicherweise direkt nachzuweisen, wurde eine $\text{ZrCoH}_{2.8}$ -Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

In Abb. 4.14 a und b sind zwei Aufnahmen aus Bereichen mit sichtbaren Ausscheidungen in verschiedenen Vergrößerungen wiedergegeben. Die kleinen kugelförmigen Partikel unterschiedlicher Größe bedecken die Oberfläche nur teilweise. Eine Charakterisierung der Oberflächen dieser Partikel mit EDAX (vgl. Kap. 3.2.3) scheitert daran, daß die Gesamtgröße der Partikel kleiner ist

als die Informationstiefe dieser Methode (ca. $1\ \mu\text{m}$), so daß die mit XPS und SIMS nachgewiesene wenige Monolagen dicke Co-Schicht nicht diskriminiert werden kann. In der Tat wurde bei EDAX-Messungen stets nur die Bulkzusammensetzung ($\text{Zr}/\text{Co} = 1:1$) gefunden.

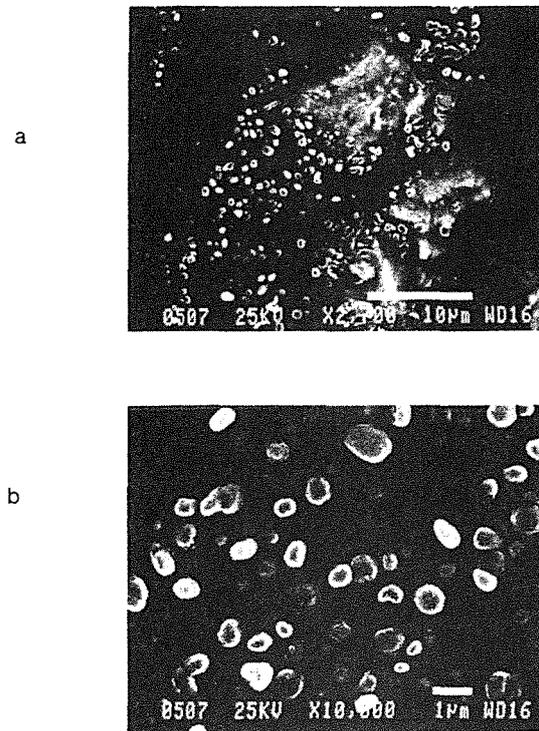


Abb. 4.14: REM-Bilder einer $\text{ZrCoH}_{2.8}$ -Pulverprobe bei 2700-facher (a) bzw. 10000-facher (b) Vergrößerung

4.5 Beladung mit Kontaminationsgasen

Der Einfluß der im Prozeßgas eines Fusionsreaktors vorkommenden Kontaminationsgase auf die Wasserstoffspeicherkapazität von ZrCo-Pulver ist für die Entwicklung dieses Getters von großer Bedeutung. Bei Kenntnis des Reaktionsmechanismus und der bei der Wechselwirkung entstehenden Verbindungen kann eine Aussage über die Ursache der bereits bekannten Abnahme der Wasserstoffspeicherkapazität getroffen werden (s. Kap. 2.1.5). Als Verunreinigungen im Prozeßgas eines Fusionsreaktors treten neben anderen die Gase N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 und O_2 auf, deren Reaktionen mit ZrCo bei praxisrelevanten Temperaturen im folgenden diskutiert werden.

Vor der Beladung mit Kontaminationsgasen hatten alle ZrCo-Proben mehrere Hydrierungszyklen entsprechend der technischen Anwendung durchlaufen. Nach einem abschließenden Dehydrierungsschritt wurden die jetzt pulverförmigen Proben mit dem jeweiligen Kontaminationsgas beladen. Die dabei gewählten Bedingungen sind in Tab. 3.6 zusammengestellt. In mehreren XPS-Experimenten konnte gezeigt werden, daß eine anschließende Hydrierung der beladenen Proben zu keiner Zersetzung der zuvor gebildeten Produkte führte (vgl. ebenfalls Kap. 3.3), so daß bei der Mehrzahl der Proben auf eine zusätzliche Charakterisierung direkt nach der Beladung verzichtet wurde.

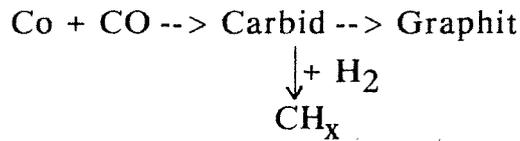
Da bei diesen Messungen Pulverproben eingesetzt waren, die einen hohen Oxidanteil aufwiesen, können die angegebenen Bindungsenergiewerte zum Teil etwas höher liegen als diejenigen aus den Experimenten an massiven Proben, bei denen der Sauerstoffgehalt minimiert worden war und die glatte Oberflächen besaßen und somit keine Aufladungseffekte zeigten. Bei der Differenz der Bindungsenergien zweier Komponenten in einer Verbindung fallen derartige Effekte jedoch heraus, und es können Verbindungen auch dann identifiziert werden, wenn die Photolinien aufgrund von Aufladungseffekten oder erhöhtem Anteil von gelöstem Sauerstoff (s. Kap. 4.2) bei zu hohen Bindungsenergien liegen.

4.5.1 Beladung mit Kohlenmonoxid

Die Beladung der Legierung ZrCo mit Kohlenmonoxid läßt ähnlich komplexe Reaktionen erwarten, wie sie für das System Cobalt und CO bekannt sind. In der Technik wird Cobalt als Katalysator zur Umsetzung von CO zu Kohlenwasserstoffen bei der Fischer-Tropsch-Synthese (Kohleverflüssigung) eingesetzt [4.19]. Im folgenden werden deshalb die dabei ablaufenden Reaktionen beschrieben, um sie gegebenenfalls auf das Verhalten der Legierung zu übertragen.

Das bei der Kohleverbrennung durch Umsetzen mit Luft und Wasserdampf erzeugte CO bildet mit Cobalt als Katalysator ein Carbid, das dann mit Wasserstoff aus dem Synthesegas zu dem gewünschten Endprodukt CH_x reagiert. Die Menge des gebildeten Carbid ist von der gewählten Reaktionstemperatur abhängig. Erhöht man die Temperatur, so wandelt sich Carbid in Graphit um, das dann nicht mehr für die Kohlenwasserstoffherstellung zur Verfügung steht; es

bleibt aber stets noch ein carbidischer Restanteil vorhanden. Das folgende Schema stellt die oben besprochenen Reaktionsschritte dar:



Verglichen mit Wasserstoff, der immer atomar adsorbiert wird, handelt es sich bei der Adsorption von CO an Übergangsmetallen um einen komplexeren Prozeß, da CO sowohl molekular als auch dissoziativ adsorbiert werden kann. Der Übergang zwischen den beiden Mechanismen ist von der Temperatur, vom vorliegenden Metall und von der kristallographischen Orientierung der Metalloberfläche abhängig. Reines Zirconium bewirkt zwar eine Dissoziation von CO an der Oberfläche, aber eine Carbidbildung kann nicht beobachtet werden; Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erwähnt, bedarf es hoher Temperaturen um eine ZrC-Bildung zu erreichen [2.1]. Im Gegensatz hierzu beobachtet man an der Oberfläche von reinem Zr⁰ bei der Wechselwirkung mit atmosphärischen, gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen schon oberhalb von 300 °C eine deutliche Carbidbildung [4.1].

Auf der Grundlage der geschilderten Mechanismen lassen sich ex-situ Beladungsexperimente von ZrCo mit Kohlenmonoxid nach einer anschließenden Hydrierung interpretieren. Insgesamt wurden drei ZrCo-Proben nach verschiedenen starken CO-Beladungen untersucht. Im folgenden werden die in den Spektren zugeordneten Verbindungen sowie die Unterschiede bei den verschiedenen Beladungen diskutiert.

Im Zr 3d Elementfeld konnten anhand von Kurvenanalysen insgesamt vier verschiedene Bindungszustände zugeordnet werden. Abb. 4.15 zeigt eine Multipllettanalyse einer gesputterten Probe, bei der neben metallischem Zirconium auch Suboxid ('ZrO'), Dioxid und eine carbidische Komponente gefunden wurde. Die Bindungsenergien für das Metall (179.4 ± 0.1 eV) und 'ZrO' (181.3 ± 0.1 eV) liegen aus den oben genannten Gründen etwas höher als bei einer unbeladenen ZrCo-Legierung. Bemerkenswert ist, daß die ZrO₂-Komponente diesen Effekt nicht zeigt, sondern bei der Bindungsenergie einer unbeladenen Probe liegt (182.7 ± 0.1 eV). Das bedeutet weiterhin, daß auch die temperaturabhängige Bindungsenergierverschiebung, die bei unbeladenen Proben bei RT für die ZrO₂-Komponenten beobachtet wurde, im vorliegenden Fall nicht

auftritt (vgl. Kapitel 4.2). Wahrscheinlich wird durch den ständigen Strom von CO und die ablaufenden Prozesse an der Oberfläche die Umwandlung des Dioxids in eine andere Modifikation, deren Photolinie bei einer höheren Bindungsenergie liegt (s. Kap. 4.2), verhindert, so daß die entsprechende Verschiebung der Bindungsenergie bei ZrO_2 hier nicht auftritt. Die Bindungsenergie für ZrC beträgt 180.2 ± 0.1 eV. Durch Sputtern nehmen die oxidischen Anteile ab, die metallischen und carbidischen Komponenten nehmen an Intensität zu. Mit zunehmender Beladungszeit bei konstanter Temperatur (400°C) nimmt der oxidische Anteil zu. Bei der Probe mit der formalen Zusammensetzung $\text{ZrCoC}_{1.97}\text{O}_{1.0}$ liegt an der Oberfläche ausschließlich ZrO_2 vor. Durch Sputtern wird der Oxidgehalt auf ca. 60 % der Gesamtintensität des Zr 3d Peaks reduziert. Bei der Probe $\text{ZrCoC}_{0.2}\text{O}_{0.2}$ beträgt der Oxidgehalt nach mehreren Sputterschritten nur noch ca. 16 %.

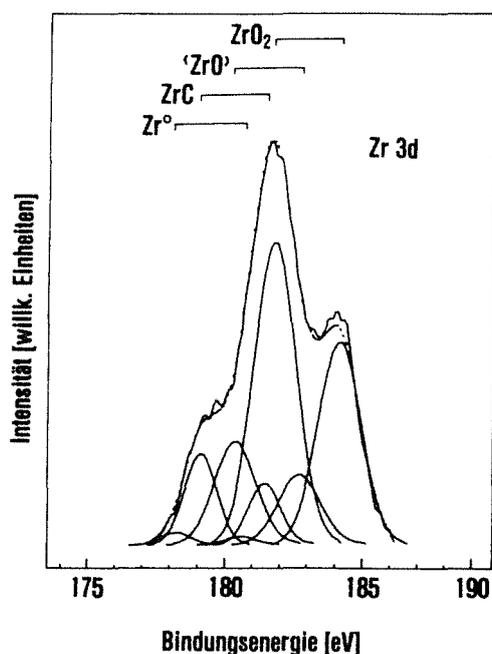


Abb. 4.15: Multipllettanalyse des Zr 3d Peaks im XPS-Spektrum einer mit CO beladenen und danach hydrierten ZrCo-Probe mit der formalen Zusammensetzung $\text{ZrCoC}_{1.97}\text{O}_{1.0}$ nach 20 min Sputtern

Im Co 2p Elementfeld werden neben metallischem Co, Co_3C und oxidischem Co in der Messung vor dem ersten Sputterschritt noch hydroxidische Anteile nachgewiesen. Wegen der geringen Intensitäten konnten die beiden Cobalt-oxide CoO und Co_3O_4 nicht unterschieden werden; möglicherweise liegt ein Mischoxid vor (vgl. Kap. 2.1.4). Die Metallkomponente des Co $2p_{3/2}$ -Peaks liegt bei einer Bindungsenergie von 778.5 ± 0.1 eV. Neben diesem Hauptpeak wird die bei 779.7 eV gefundene Komponente dem Carbid zugeordnet. Der An-

teil an Co_3C liegt um einen Faktor 3 - 4 höher als der des ZrC . Die Differenz zur Cobaltcarbide-Photolinie aus dem C 1s Elementfeld beträgt 496.3 ± 0.2 eV. Mit zunehmender Beladungszeit kann eine Abreicherung von Cobalt an der Oberfläche beobachtet werden, die direkt mit der Bildung von ZrO_2 korrelierbar ist.

Im C 1s Elementfeld der mit CO beladenen und danach hydrierten Probe können sechs Kohlenstoffkomponenten voneinander unterschieden werden. Als Folge einer dicken, graphitischen Deckschicht können manche Verbindungen vor dem Sputtern nur mit geringer Intensität oder garnicht nachgewiesen werden, was in Abb. 4.16 a + b mit einem C 1s Spektrum einer Probe vor und nach dem Sputtern belegt wird. Die Photolinie mit der niedrigsten Bindungsenergie (282.5 ± 0.1 eV) wird ZrC zugeordnet. Die Differenz zum zugehörigen Zr $3d_{5/2}$ -Peak beträgt 102.3 ± 0.2 eV. Eine zweite Carbidekomponente wird dem Co_3C zugeordnet. Die dazugehörige Linie liegt etwa um 0.8 - 1.0 eV höher als die des ZrC . Diese niedrigen Bindungsenergie-Werte für die Carbide erwartet man aufgrund der negativen Ladung am Kohlenstoff, und sie werden in der Literatur auch für die Carbide der Reinsubstanzen in diesem Bereich angegeben [4.1, 4.20]. Die Abweichungen zwischen den Carbiden der reinen Metalle und den hier für die Legierung gefundenen Werten liegen im Bereich von ± 0.3 eV und damit im Rahmen der Meßgenauigkeit. Die Summe der Carbideanteile $\text{ZrC} + \text{Co}_3\text{C}$ steigt auch bei längerer Beladungszeit nicht über einen Grenzwert von ca. 18 % der Gesamtintensität der C 1s Photolinie an. Daß der Cobaltcarbideanteil um etwa einen Faktor 3 - 4 größer ist als der von ZrC , kann im C 1s-Feld ebenfalls bestätigt werden.

Die Photolinie bei 284.2 ± 0.1 eV hat mit 1.2 - 1.3 eV die geringste HWB und wird dem Graphit (C_{Gr}) zugeordnet. In der Literatur werden Werte zwischen 284.2 und 284.8 eV angegeben [4.21 - 4.24]. Wie oben bereits erwähnt, liegt Graphit als Deckschicht auf der Probe vor. Daß es sich um eine relativ dicke Graphitschicht handelt, wird durch den Vergleich der Höhe der Photopeaks mit den anderen Komponenten im C 1s Elementfeld bestätigt (vgl. Abb. 4.16 a). Die C 1s Bindungsenergie für den Kontaminationskohlenstoff wird zu Beginn der Messungen bei 285.4 ± 0.2 eV (HWB 1.55 eV) beobachtet. Im Laufe der Messung verschiebt sich die Komponente zu kleineren Bindungsenergie-Werten von etwa 285.0 eV unter Verringerung der HWB (1.3 eV). Längere Beladungszeiten bewirken eine Zunahme der Graphit- und Kontaminationskohlenstoffanteile an der Oberfläche.

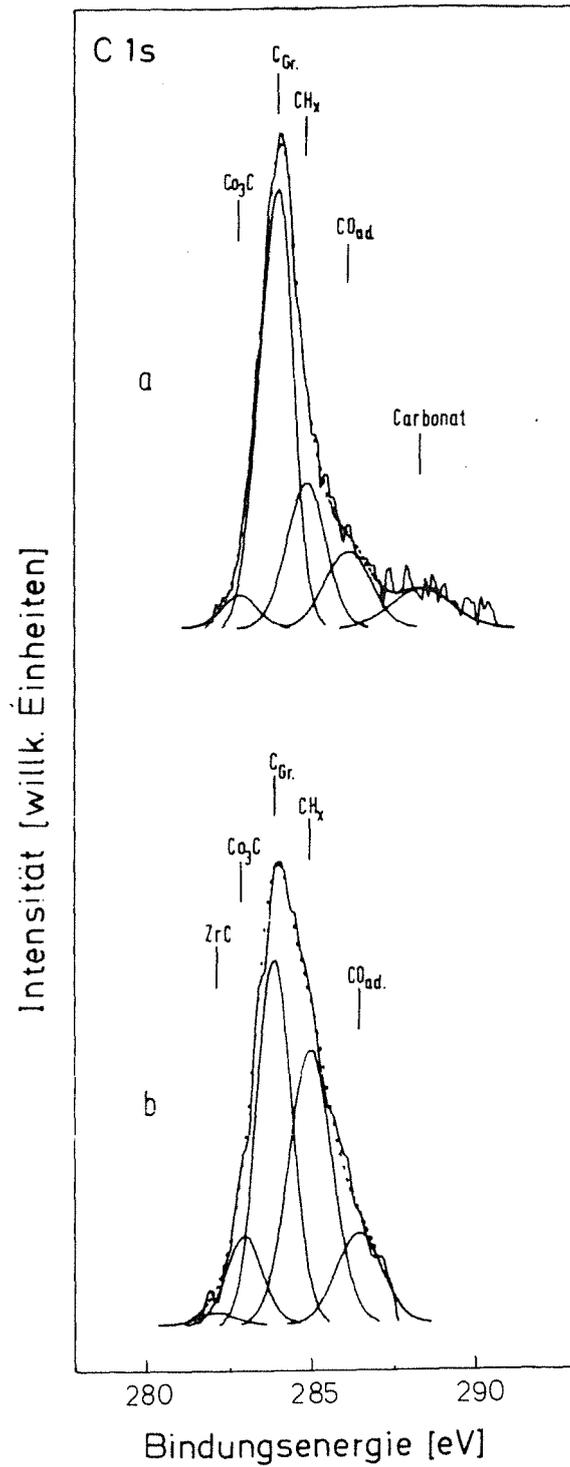


Abb. 4.16: Multiplettanalyse des C 1s Peaks im XPS-Spektrum einer mit CO beladenen und danach hydrierten ZrCo-Probe mit der formalen Zusammensetzung $ZrCoC_{1.97}O_{1.0}$ (C_{Gr} : Graphit; CO_{ad} : adsorbiertes CO)

a: nach der Hydrierung

b: nach 20 min Sputtern

Die beiden weiteren Komponenten im C 1s Elementfeld sind Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zuzuordnen (CO und Carbonat). Aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs wird die Elektronendichte am Kohlenstoffatom verringert, so daß der Kohlenstoff formal positiv geladen ist und die Bindungsenergie für die C 1s Elektronen zu höheren Werten verschoben ist. Die Carbonatkomponente erscheint jeweils nur im ersten Spektrum einer Meßreihe und kann danach nicht mehr auf der Probenoberfläche nachgewiesen werden (vgl. Abb. 4.16 a + b). Dies ist ein Indiz dafür, daß es sich um eine reine Kontaminationskomponente handelt. Die Bindungsenergie dieses sehr breiten Peaks (HWB 1.7 - 1.8 eV) mit geringer Intensität liegt bei 288.4 ± 0.2 eV. Die letzte Komponente mit einer Bindungsenergie von 286.1 - 286.4 eV wird chemisorbiertem CO zugeordnet, dessen Anteil auch durch längere Beladungszeiten nicht erhöht werden kann. Die zu CO_{ads} und Carbonat gehörigen Sauerstoffkomponenten werden auch im O 1s Elementfeld nachgewiesen.

Die Bindungsenergie der O 1s Elektronen des Oxidpeaks, der dem ZrO_2 zugeordnet wird, liegt bei 530.6 ± 0.2 eV. Die Differenz zum zugehörigen Zr 3d_{5/2} Peak beträgt 347.8 eV. Die Anteile des Suboxids und der Cobaltoxide CoO und Co_3O_4 können neben dem intensiven Zirconiumdioxid nicht nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß sich die Bindungsenergien der anderen drei Komponenten nur geringfügig von der des ZrO_2 unterscheiden, so daß eine Trennung der schwachen Komponenten nicht gelingt, obwohl die HWB des Dioxidpeaks mit 1.6 - 1.7 eV relativ groß ist. Erhärtert wird dies dadurch, daß sich nach Sputtern die HWB auf 1.4 eV verringert und gleichzeitig im Co 2p-Peak keine oxidischen Anteile mehr nachgewiesen werden. Mit zunehmender Beladungszeit bei gleicher Temperatur (400 °C) nimmt die Intensität die oxidische Komponente in der O 1s Photolinie zu, was auch durch Vergleich mit den entsprechenden Co 2p- bzw. Zr 3d-Spektren bestätigt wird. Die Bindungsenergie, die dem CO_{ads} zugeordnet wird, liegt bei 531.8 - 532.1 eV. Neben der Carbonatkomponente können noch hydroxidische Anteile und der Photopeak des Wassers nachgewiesen werden. Nach dem Sputtern reduziert sich die Zahl der Komponenten allerdings bereits auf die CO- und die oxidische Komponente, da es sich bei den OH^- und H_2O -Anteilen genau wie bei der Carbonatkomponente um Oberflächenkontaminationen handelt.

4.5.2 Beladung mit Kohlendioxid

In diesem Fall wurde nur eine Probe untersucht. Behandelt man ZrCo mit Kohlendioxid, so findet man die gleichen Verbindungen wie bei den CO-Beladungsexperimenten. Aufgrund der exothermen Reaktion wurde eine Endtemperatur von 740°C erreicht und deshalb eine hohe Umsetzung erwartet.

Im Zr 3d Elementfeld wird das an der Oberfläche angereicherte Zirconium ausschließlich als Dioxid gefunden. Auch nach mehreren Sputterschritten beträgt der oxidische Anteil noch etwa 90 % der gesamten Zr 3d Intensität. Der Carbidanteil liegt dann bei ca. 8 %, und nur etwa 2 % können dem Metall Zr° zugeordnet werden. Die geringen Mengen an Cobalt, die im Co 2p Elementfeld registriert werden, werden als Cobaltcarbid sowie oxidisches und metallisches Cobalt identifiziert. Nach mehreren Sputterschritten sinkt der oxidische Co-Anteil unter die Nachweisgrenze.

Der Hauptanteil im C 1s Elementfeld liegt graphitisch vor. Mit zunehmender Sputterzeit wird die dicke Graphitdeckschicht abgetragen, und die Intensitäten für die Carbidanteile ZrC und Co_3C steigen entsprechend an. Der Anteil für ZrC liegt bei etwa 6 %, der von Co_3C bei ca. 17 % der gesamten C 1s Intensität. Der zweite große Peak neben der Graphitlinie wird dem Kontaminationskohlenstoff zugeordnet. Adsorbiertes CO liegt prozentual in der gleichen Größenordnung vor wie bei den CO-Beladungen. Wahrscheinlich bildet sich CO infolge des Boudouard-Gleichgewichts aus CO_2 . Als Beleg für diese Zuordnung wird der zugehörige Peak im O 1s Elementfeld herangezogen. Die Bindungsenergie-Differenz der beiden CO-Peaks aus dem C 1s bzw. dem O 1s Elementfeld beträgt genau wie bei den CO-Beladungen 245.6 ± 0.2 eV. Eine weitere Komponente bei 288.0 ± 0.2 eV, deren Bindungsenergie derjenigen von Carbonat entspricht, liegt zwar nur knapp über der Nachweisgrenze (ca. 4 %), wird aber nicht nur an der Oberfläche sondern auch nach mehreren Sputterschritten noch in tieferen Schichten nachgewiesen. Daher kann es sich nicht um eine Kontaminationskomponente aus der Atmosphäre handeln, sondern möglicherweise um eine bei der Reaktion entstandene Spezies, die an "inneren" Oberflächen der Probenkörner zu finden ist. Im Gegensatz dazu liegen die "echten" Kontaminationsanteile wie OH^- und H_2O nur an der "äußeren" Oberfläche vor, die vor der Messung Luftkontakt hatte. Bereits nach dem 1. Sputterschritt sind diese dann nicht mehr nachweisbar.

Im O 1s Elementfeld werden neben dem Hauptanteil des oxidischen Sauerstoffs geringe Anteile an CO und Carbonat und zu Beginn auch OH⁻ und Wasser als Kontamination gefunden.

4.5.3 Beladung mit Methan

Zur Interpretation können in diesem Fall keine aus der Literatur bekannten Reaktionen herangezogen werden, da die Systeme Co- bzw. Zr-Methan technisch keine Bedeutung haben und deshalb kaum untersucht sind. Kinetische Untersuchungen [1.15] haben gezeigt, daß CO_x schneller mit ZrCo reagiert als Methan oder Ethylen, deshalb wurden die Beladungszeiten für diese Untersuchungen so gewählt, daß etwa vergleichbare Mengen an Reaktionsprodukten entstanden. Es wurden zwei ZrCo-Pulverproben untersucht, die beide bei 400 °C über unterschiedlich lange Zeiträume und bei verschiedenen Drücken (t = 21 h und p = 0.13 bar bzw. 113 h und 0.55 bar) mit Methan beladen wurden (s. Tab. 3.6). Es konnten außer adsorbiertem CO die gleichen Verbindungen nachgewiesen werden wie bei den vorangegangenen CO_x-Beladungsexperimenten.

Im Zr 3d-Elementfeld wird ZrC, dessen Intensität bei den CO_x-Beladungsexperimenten knapp über der Nachweisgrenze lag, nach längerem Sputtern mit einer Häufigkeit von ca. 20 % der Gesamtintensität der Zr 3d Photolinie gefunden. Dieser Wert wird sowohl bei der Probe mit der langen als auch bei der mit der kurzen Beladungszeit gemessen. Die Zr 3d_{5/2}-Bindungsenergie beträgt 180.2 ± 0.1 eV, die Differenz zum entsprechenden Carbidpeak aus dem C 1s-Spektrum beträgt 102.4 eV. Der oxidische Anteil im Zr 3d Photopeak ist gering. Die Oxidbildung findet offenbar nur an der Oberfläche statt und ist bei weitem geringer ausgeprägt als bei den CO_x-Beladungen. Allerdings nimmt der Sauerstoffanteil mit der Beladungsdauer zu. Wahrscheinlich wird durch noch vorhandene Verunreinigungen im Autoklaven immer wieder Sauerstoff nachgeliefert, der dann mit dem Zr zum thermodynamisch stabilen Dioxid reagieren kann. Die Bildung des ZrO₂ kann wieder direkt mit der Abreicherung des Cobalts an der Oberfläche korreliert werden, wobei der nur kleine oxidische Zr-Anteil diesen Effekt nicht so deutlich hervortreten läßt. Somit werden die Gesamtanteile von Zr und Co schon nach relativ kurzen Sputterzeiten (t = 20 min, I = 16 µA) im Verhältnis der Legierung von 1 : 1 gefunden.

Die Co_3C -Komponente im Co 2p-Elementfeld nimmt bei der Methan-Beladung mit der Beladungszeit zu, bis sich ein Verhältnis zwischen ZrC und Co_3C von nahezu 1.3 : 1 eingestellt hat. Der carbidische Anteil entspricht dann 16 % der Gesamtintensität der Co 2p Photolinie, was auch bei den CO_x -Beladungsexperimenten als Grenzwert für diese Komponente gefunden wurde. Bei Temperaturen von 400°C können somit keine höheren Carbidkonzentrationen erreicht werden. Neben dem carbidischen Anteil liegt als Hauptanteil metallisches Cobalt vor, Oxide werden nicht gefunden.

In Abb. 4.17 ist der C 1s Photopeak einer mit Methan beladenen ($t = 113\text{ h}$) und anschließend hydrierten Probe dargestellt. Direkt nach der Hydrierung (Abb. 4.17 a) werden ausschließlich Graphit ($284.3 \pm 0.1\text{ eV}$) und Kontaminationskohlenstoff ($285.6 \pm 0.2\text{ eV}$) auf den Proben gefunden sowie eine kleine Carbonatkomponente, die allerdings nur an der Oberfläche infolge von Atmosphärenkontakt adsorbiert ist. Die carbidischen Komponenten können im jeweils ersten Spektrum einer Meßserie wegen der Graphitdeckschicht nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem als Kontamination bezeichneten Kohlenstoff vorwiegend um schwach physisorbiertes Methan, dessen C 1s Bindungsenergie derjenigen der CH_x -Komponenten aus der Kontamination entspricht. Auch die in Kap. 4.5.1 beschriebene Verschiebung der Bindungsenergie zu kleineren Werten mit fortschreitender Meßdauer wird hier beobachtet ($285.2 \pm 0.2\text{ eV}$). Bereits nach einem Sputterschritt nimmt der Anteil dieser Komponenten um etwa den Faktor 3 ab, was ein weiterer Hinweis auf eine schwache Adsorption ist. Nach 30 min Sputtern ist der Anteil des Kontaminationskohlenstoffs schon beträchtlich abgesunken (s. Abb. 4.17 b). Zu Beginn der Methanbeladung wird vorzugsweise ZrC gebildet. Erst nach längeren Beladungen wird auch die Co_3C -Komponente gebildet. Die Konzentrationen der beiden Carbide liegen dann bei vergleichbaren Werten.

Im O 1s Feld können direkt nach der Beladung und anschließenden Hydrierung die Komponenten für Carbonat, OH^- und Wasser im Spektrum zugeordnet werden, die als Kontaminationsprodukte vorliegen und nach kurzem Sputtern nicht mehr nachzuweisen sind. Die ZrO_2 -Komponente besitzt zwar die höchste Intensität, aber vergleichbar zu den Ergebnissen bei sauerstoffhaltigen Beladungsgasen ist der Gesamtanteil in der Oberflächenzusammensetzung merklich kleiner.

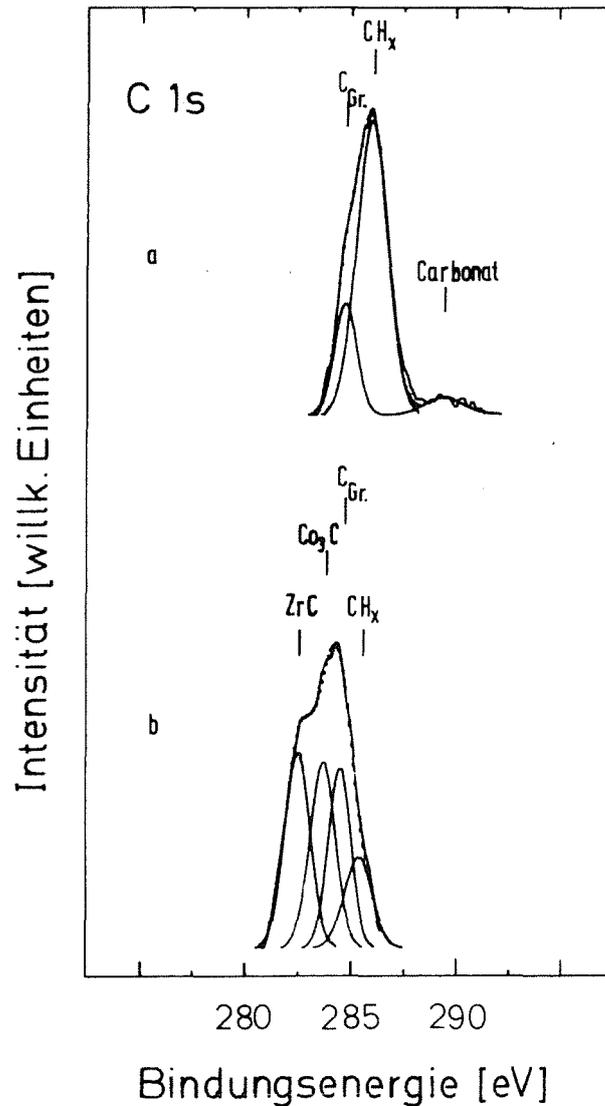


Abb. 4.17: C 1s Multiplettanalyse einer mit Methan beladenen und danach hydrierten ZrCo-Probe mit der formalen Zusammensetzung $ZrCoC_{1.0}$ ($C_{Gr.}$: Graphit)
 a: nach der Hydrierung
 b: nach 30 min Sputtern

4.5.4 Beladung mit Ethylen

Da aus CO-Beladungsexperimenten bereits Temperatureinflüsse bekannt sind (vgl. Kap. 4.5.1), wird am Beispiel des Ethylens neben dem Nachweis der entstandenen Reaktionsprodukte ein möglicher Temperatureffekt bei der Wechselwirkung eines reinen Kohlenwasserstoffs mit ZrCo studiert. Insgesamt wurden vier mit Ethylen beladene ZrCo-Pulverproben untersucht

(Reaktionsbedingungen s. Tab. 3.6). Es werden die vorliegenden Komponenten in den Elementfeldern Zr Co, C und O diskutiert und die beobachteten Änderungen als Folge des Temperatureinflusses beschrieben.

Im Zr 3d Elementfeld wird als intensivste Komponente die ZrO_2 -Photolinie neben der carbidischen und den oxidischen an den Oberflächen der Proben gefunden. Durch Sputtern nimmt dieser Dioxidanteil auf allen Proben ab, und zwar bei den mit 400 und 450 °C beladenen Proben auf ca. 15 % der Gesamtintensität des Zirconiums; bei der Probe, die bei 500 °C beladen wurde, fiel der Oxidgehalt auch nach mehreren Sputterschritten nicht unter 35 %. Um die gebildeten Mengen ZrC für die einzelnen Proben trotz des unterschiedlichen Dioxidgehalts richtig einschätzen zu können, wird das Verhältnis der Intensitäten der Zr 3d Photopeaks des Zr° zu ZrC bei den drei Temperaturen betrachtet:

Temp.	$I(\text{Zr}^\circ)/I(\text{ZrC})$
400 °C	2.5
450 °C	2.9
500 °C	2.8

Wie die Werte zeigen hat die Temperatur in diesem Bereich keinen gravierenden Einfluß auf die Umsetzung des metallischen Zr° zu ZrC.

Im Co 2p Elementfeld wird bei allen 3 Temperaturen direkt nach der Beladung und Hydrierung an der Oberfläche der Proben nur ein minimaler Cobaltanteil als Folge der Anreicherung des ZrO_2 gefunden. Es werden metallische, carbidische und oxidische Anteile des Cobalts analysiert. Durch Sputtern können die oxidischen Cobaltkomponenten bei der Probe, die bei 400 °C beladen wurde, vollständig entfernt werden. Bei den beiden anderen (450 und 500 °C) nimmt dieser Anteil zwar ab, aber geringe oxidische Anteile können auch noch nach 30 min Sputtern nachgewiesen werden. Das Verhältnis der Intensitäten der Co 2p Photolinien des Co° zu Co_3C liegt bei allen drei Temperaturen bei etwa 5.5.

Im C 1s Elementfeld wird bei allen drei Temperaturen ein höherer Anteil an Kontaminationskohlenstoff gefunden als bei den mit Methan beladenen Proben. Dieser wird Ethylen zugeordnet, da es vermutlich besser adsorbiert wird. Dieser Befund kann jedoch für die ungesputterten Proben nicht quantifiziert werden, da durch die notwendigerweise durchzuführende Indiumkorrektur bei

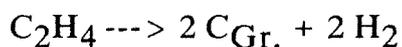
den Messungen vor dem 1. Sputterschritt der Fehlerbereich größer ist als die Konzentrationsunterschiede des Kontaminationkohlenstoffs auf den einzelnen Proben. Erst nach dem ersten Sputterschritt kann quantifiziert werden, da das Trägermaterial Indium nur noch als Metall ohne Sauerstoff- und Kohlenstoffkomponenten vorliegt. Dies konnte an Referenzmessungen gezeigt werden. Ethylengas dringt bei den beiden höheren Temperaturen mit einem höheren Anteil in tiefere Schichten vor, weil bei niedrigeren Temperaturen mehr adsorbiertes Ethylen zu Carbiden reagiert. Der Anteil der Ethylenkomponenten beträgt bei 400 °C ca. 14 %, bei 450 und 500 °C etwa 20-22 % der Gesamtintensität der C 1s Photolinie.

Der Graphitgehalt liegt bei der bei 400 °C beladenen Probe nach mehreren Sputterschritten bei etwa 8 % der Gesamtmenge an C, bei den beiden mit höheren Temperaturen beladenen Proben bei 20 - 22 %.

Die Intensitätsverhältnisse der C 1s Photolinien von ZrC zu Co₃C ergeben folgende Werte:

Temp.	$I(\text{ZrC})/I(\text{Co}_3\text{C})$
400 °C	2.0
450 °C	1.0
500 °C	1.0

Für Co₃C findet man damit im Gegensatz zur Zirconiumcarbiddbildung eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Gesamtmenge des gebildeten Carbids ab, dafür aber steigt die Zersetzung des Ethylens zu Graphit an. Entsprechendes wird schon bei der Kontrolle der Zusammensetzung des Beladungsgases vor und nach der Beladung festgestellt. Mit steigender Temperatur nimmt der Ethylengehalt im Abgasstrom ab und der Methangehalt steigt etwas an. Besonders drastisch macht sich bei dieser Messung die Zunahme des Wasserstoffgehalts im Abgasstrom bemerkbar. Er steigt von 60 % bei 400 °C über 88 % bei 450 °C auf 93 % bei 500 °C an. Die zugrunde liegende Reaktion läßt sich folgendermaßen beschreiben:



Der Gesamtkohlenstoffgehalt der Probe nimmt zwischen 400 °C und 500 °C um

etwa 5 % zu. Dabei ist auffallend, daß sich die bei den beiden höheren Temperaturen beladenen Proben gleich oder zumindest sehr ähnlich verhalten im Gegensatz zu der bei 400 °C beladenen.

Des Weiteren soll noch erwähnt werden, daß der Oxidgehalt auch bei den beiden höheren Temperaturen nicht allzu hoch ist und nur in Form von Zirconiumoxiden vorliegt. Cobalt wird neben der carbidischen Verbindung nur als Metall nachgewiesen.

4.5.5 Beladung mit Sauerstoff

Setzt man ZrCo-Pulver bei RT Luft oder Sauerstoff aus, bildet sich eine dünne, aber weitgehend passivierende Oxidschicht aus. Aufgrund der offenbar sehr geringen Diffusion des Sauerstoffs durch diese Passivierungsschicht wird unter diesen Bedingungen die maximale Stöchiometrie von $\text{ZrCoO}_{0.01}$ erhalten. Will man eine vollständige Oxidation von ZrCo erreichen, so muß bei Temperaturen von 630 °C mit Sauerstoff beladen werden. Unter dieser Bedingung wird die Probe bis zur maximalen Sättigung mit O_2 beladen, was einer Stöchiometrie von $\text{ZrCoO}_{2.8}$ entspricht [1.15]. Diese Probe wurde für die hier durchgeführten Untersuchungen verwendet. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte der Beweis erbracht werden, daß die Oxidation vollständig war und kein Zr und Co in nicht oxidiertem Form vorlag [4.25]. Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erwähnt wurde, bildet sich bei der Oxidation von Cobalt in einem bestimmten Temperaturbereich ein Mischoxid aus. Dieser Temperaturbereich scheint bei der Legierung ZrCo etwas höher zu liegen als beim reinen Cobalt, allerdings gibt es in der Literatur Diskrepanzen über seine genaue Lage [2.2, 2.18]. Die Bindungsenergie ist für beide Cobaltoxide nahezu gleich. Eine Unterscheidung, welches Oxid vorliegt, ist nur über die Satellitenstruktur und die Halbwertsbreite der Co 2p-Peaks möglich (s. Kap. 2.2.2). Für Co_3O_4 beträgt die HWB ca. 2 eV, die Satellitenstruktur ist nur sehr gering ausgebildet. CoO dagegen weist einen Shake-up-Satelliten auf, dessen Intensität etwa 80 % von der des Hauptpeaks beträgt. Die HWB der $2p_{3/2}$ -Linie ist mit 4.8 eV deutlich größer [1.16]. Auch diese Probe wurde nach der Sauerstoffbeladung hydriert und erst danach mit XPS untersucht. Die anschließenden Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

Wie schon erwähnt (Kap. 2.1.4), läßt sich ZrO_2 aufgrund seiner thermodynami-

schen Stabilität durch Wasserstoff nicht zum Metall reduzieren, und an der Oberfläche dieser Probe werden dementsprechend nur oxidische Komponenten gefunden. Auch nach mehrmaligem Sputtern werden fast nur oxidische Anteile im Zr 3d Elementfeld nachgewiesen, so daß angenommen wird, daß das Pulver vollständig durchreagiert hat. Die Zr 3d_{5/2} Bindungsenergie für das Zirconiumdioxid liegt mit 183.6 eV um 0.3 eV höher als der bei den Heizexperimenten gefundene Wert (vgl. Kap. 4.2). Dies kann mit der Aufladung der Probe während der Messung begründet werden. Da diese Pulverprobe vollständig aus Oxiden besteht, ist die Isolatorwirkung ausgeprägter als bei den nur oberflächlich oxidierten Folien, bei denen die Oxidschichtdicke auf der metallischen Probe nur wenige nm beträgt. Diese Aufladungsverschiebung von + 0.3 eV wird wie erwartet bei allen Komponenten dieser Probe gefunden. Die Differenz zwischen den Bindungsenergien des Zirconiumdioxids im Zr 3d-Spektrum und des Dioxidpeak im O 1s Elementfeld ist 347.8 ± 0.2 eV in Übereinstimmung mit den Werten der anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme.

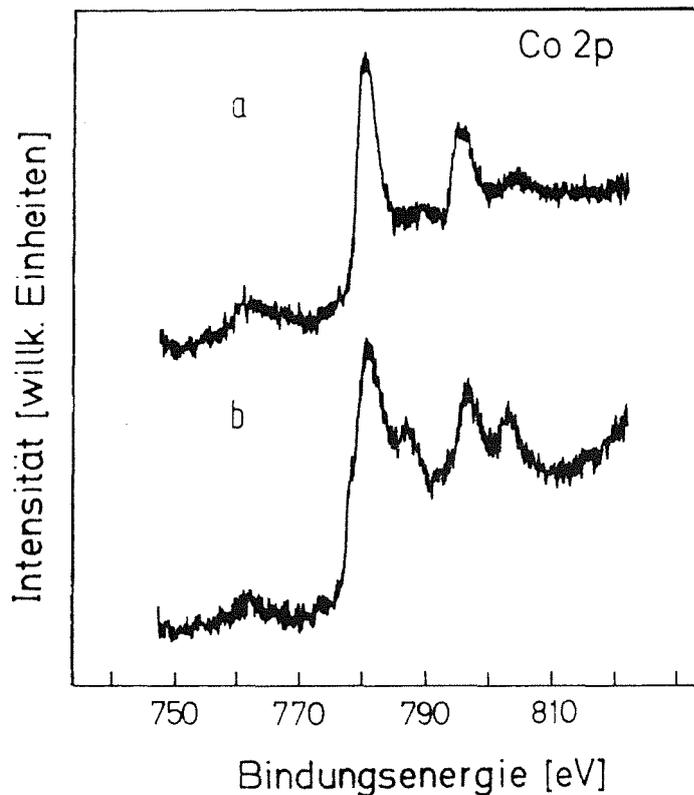


Abb. 4.18: Co 2p Spektrum einer mit Sauerstoff beladenen ZrCo-Probe
 a: nach der Hydrierung
 b: nach 10 min Sputtern

Im Co 2p Elementfeld erwartet man CoO und Co₃O₄ an der Oberfläche, da bei den gewählten Beladungsbedingungen das Mischoxid entsteht (s. Kap. 2.1.4). In Abb. 4.18 a ist ein Co-Spektrum einer ungesputterten ZrCoO_{2,8}-Probe nach dem Überleiten von Wasserstoff zu sehen. Das Cobalt liegt hier neben einem geringen Metallanteil eindeutig nur als Co₃O₄ vor. Dies wird anhand der HWB von 2.1 eV und der nahezu fehlenden Satellitenstruktur bestätigt. Betrachtet man das Spektrum der Probe nach 10 min Sputtern (Abb. 4.18 b), so wird neben den Photolinien die Satellitenstruktur von CoO erkennbar und die HWB steigt auf 4.0 eV an. Durch die Hydrierung wurde demnach das an der Oberfläche vorliegende CoO zum Metall reduziert. Für Co₃O₄ waren die Bedingungen (Temperatur, Zeitdauer, Druck) für eine Reduktion mit H₂ zum Metall zu moderat. Der höhere Cobalt-Metallanteil an der Oberfläche bestätigt diese Reduktion von CoO an der Oberfläche.

Im O 1s Elementfeld erscheinen neben der dem ZrO₂ zugeordneten Photolinie bei 531.4 ± 0.1 eV zwei weitere Peaks: Die Komponente mit der kleineren Intensität bei höherer Bindungsenergie (532.5 ± 0.2 eV) wird dem Hydroxid zugeordnet, und ein Peak mit höherer Intensität bei niedrigerer Bindungsenergie (530.2 ± 0.1 eV) stammt von den Cobaltoxiden (Abb. 4.19). Die hydroxidische Komponente wird durch Sputtern entfernt, die beiden oxidischen erfahren durch diesen Prozeß keine Änderung, was auch mit den Ergebnissen für die Metalloxide aus den jeweiligen Elementfeldern Zr 3d und Co 2p übereinstimmt. Bei den bisher analysierten Proben konnten die Oxidanteile der beiden Metalle ZrO₂ und CoO bzw. Co₃O₄ nicht voneinander getrennt werden. Für die Reinsubstanzen weiß man aber, daß die Lage der Oxidlinien im O 1s Elementfeld unterschiedlich ist. Je nach Literaturstelle sind O 1s Werte der Cobaltoxide von 529.6 eV [4.26], 529.9 eV [4.27] und 530.2 eV [4.28], und ZrO₂ Werte von 530.9 eV [4.29], 531.2 eV [4.27] und 531.4 eV [4.1] angegeben. Die Cobaltoxidwerte liegen auch bei den vorliegenden Messungen niedriger als die des Zirconiumdioxids. Somit ist dies eine weitere Bestätigung dafür, daß bei der durchoxidierten Probe die Elemente als Oxide vorliegen und es sich nicht um ein Legierungsmischoxid handelt [4.25].

Der Hauptanteil im C 1s Elementfeld liegt als Kontaminationskohlenstoff vor (285.6 eV). Daneben werden noch geringe Carbonatanteile gefunden. Bereits nach kurzem Sputtern ist die Carbonatkomponente verschwunden, der Anteil des Kontaminationskohlenstoffs kann nach 20 min Sputtern nicht mehr nachgewiesen werden.

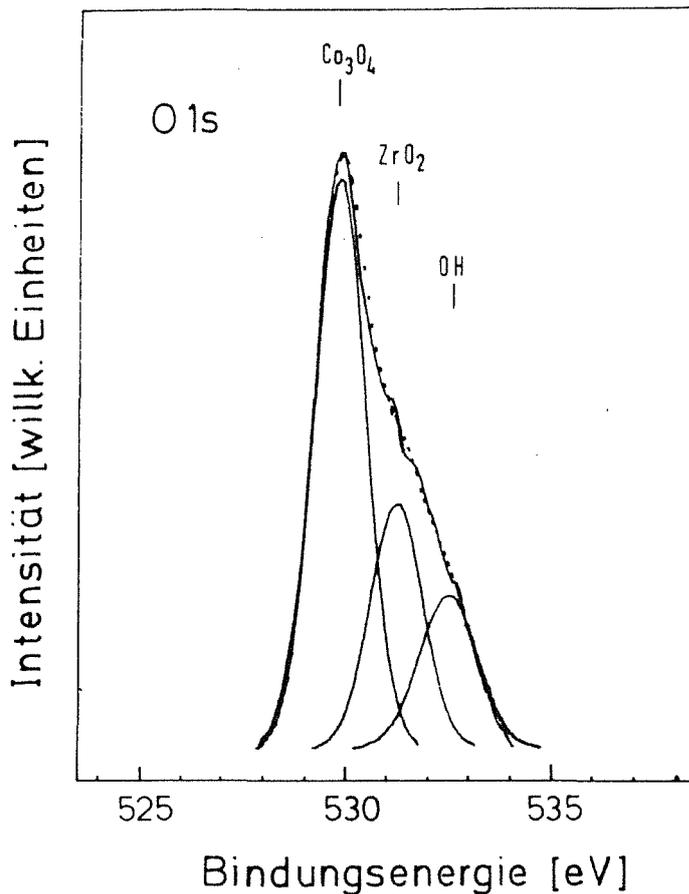


Abb. 4.19: O 1s Multiplletanalyse einer mit Sauerstoff beladenen ZrCo-Probe nach Beladung und anschließender Hydrierung

4.5.6 Beladung mit Stickstoff

Um eine Wechselwirkung zwischen ZrCo und Stickstoff zu erreichen, muß bei relativ hohen Temperaturen (s. Tab. 3.6) beladen werden. An einer Probe wurden die bei dieser Reaktion entstandenen Verbindungen oberflächenanalytisch untersucht.

Im Zr 3d Spektrum werden neben der nitridischen Komponente bei 180.0 ± 0.1 eV noch oxidische und metallische Anteile gefunden. Der oxidische Anteil nimmt mit zunehmender Sputterzeit schnell ab, was ein sicherer Beweis für eine nur an der Oberfläche vorhandene Oxidschicht ist, die allgemein bei Metallen durch Atmosphärenkontakt induziert wird. Diese Beobachtung stimmt mit den Verhältnissen im O 1s Multipllet überein.

Im Co 2p Photopeak ist der Hauptanteil metallischer Natur. Die oxidische Komponente ist noch kleiner als die dem Nitrid zugeordnete. Das Co_xN ist gegenüber dem Metall um 1.9 ± 0.2 eV zu höherer Bindungsenergie (780.4 ± 0.2 eV) verschoben, was auf eine Herabsetzung der Ladungsdichte am Co hinweist. Insgesamt ist Cobalt an der Oberfläche im Vergleich zu Zirconium bedingt durch die Dioxidbildung abgereichert.

Die Multiplettanalyse des N 1s Peaks liefert drei Komponenten. Die stärkste Komponente bei 396.8 ± 0.1 eV wird dem ZrN zugeordnet, die Komponente bei 397.6 ± 0.1 eV dem Co_xN . Bei der dritten Komponente (399.1 ± 0.1 eV) handelt es sich wahrscheinlich um physisorbierten Stickstoff. Der prozentuale Anteil ist sehr klein und eine Abnahme mit zunehmender Sputterzeit ist zu erkennen. In Abb. 4.20 sind die Multiplettanalysen von Zr 3d und N 1s nach der Beladung und anschließender Hydrierung (a) und nach dem Sputtern (b) dargestellt.

Die in der Literatur veröffentlichten Bindungsenergiewerte für ZrN, das mittels CVD (Chemical Vapor Deposition) hergestellt wurde, liegen für N 1s bei 397.5 eV [4.30]. In Zirconium implantierter Stickstoff liefert einen Wert von 397.7 eV für N 1s [4.31]. Der hier gefundene Wert von 396.8 eV liegt zwar niedriger, allerdings ist die Zr 3d Bindungsenergie von ZrN mit 180.0 eV auch kleiner als der entsprechende Literaturwert (180.9 eV) [4.31]. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß in der Legierung die Wechselwirkung zwischen Zr und N nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den Reinsubstanzen. Nimmt man den Abstand der Nitridkomponenten aus der N 1s- und der Zr 3d- Photolinie zur Überprüfung der gebildeten Verbindung, so erhält man aus den Literaturwerten für in Zr implantierten Stickstoff eine Differenz von 216.8 eV [4.31] in Übereinstimmung mit dem Wert von 216.8 ± 0.1 eV aus den Daten der vorliegenden Arbeit.

Für Cobaltnitrid waren in der Literatur keine Angaben über Bindungsenergien für Co 2p oder N 1s zu finden. Eine Ionenstrahl nitrierung mit N_2^+ der 1. Reihe der Übergangsmetalle lieferte Bindungsenergien für N 1s im Bereich von 396.5 - 398.0 eV [4.32]; ein spezifischer Wert für Stickstoff in Cobalt wird nicht angegeben. Eine Verschiebung oder Verbreiterung des Co 2p Metallpeaks wurde nicht beobachtet. Bei den vorliegenden Messungen liegt die dem Co_xN zugeordnete Bindungsenergie mit 397.6 eV in dem Bereich, der für implantierte Proben angegeben wird.

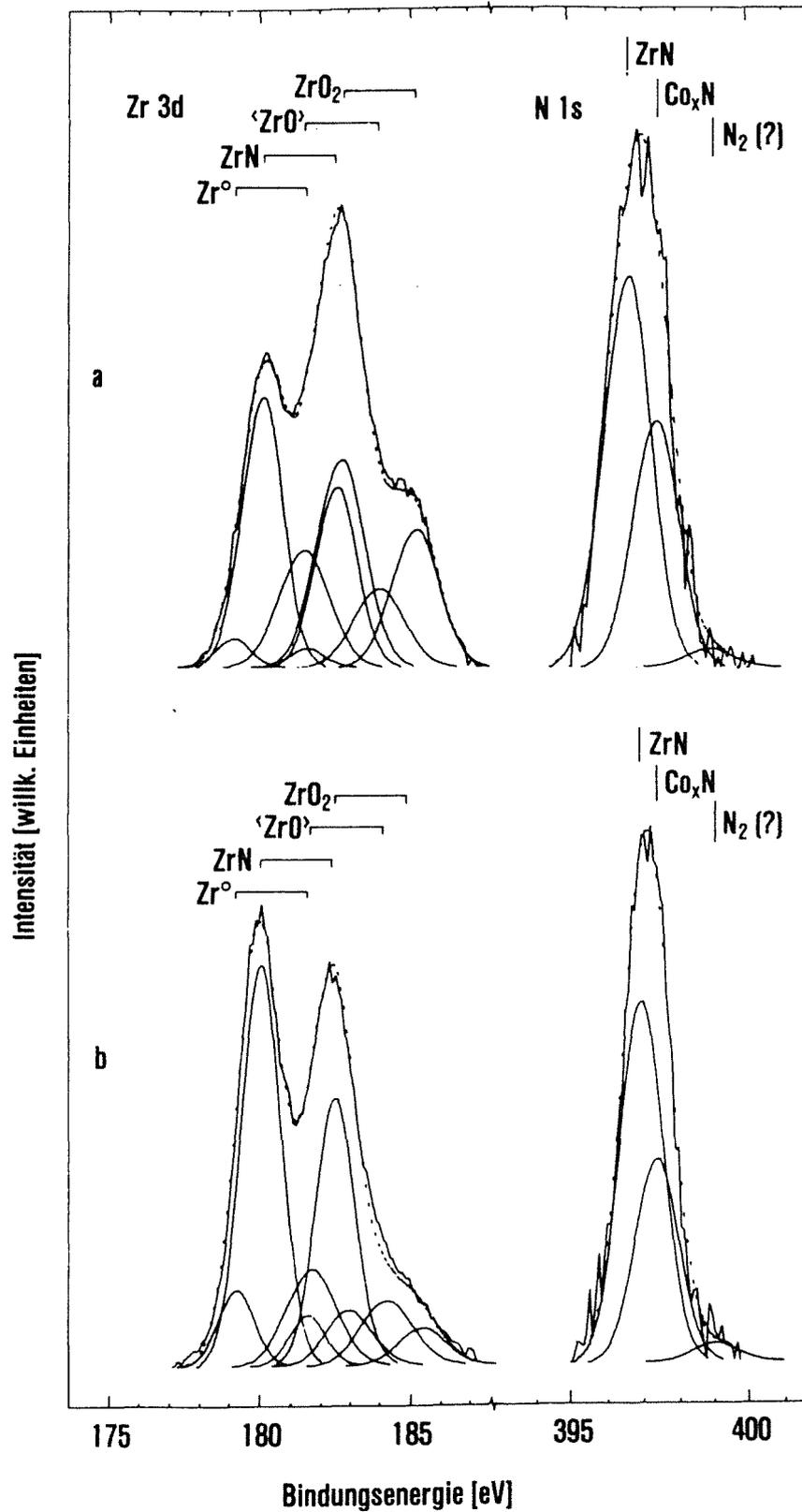


Abb. 4.20: Zr 3d und N 1s Multipllettanalysen einer mit N_2 beladenen ZrCo-Probe

a: nach der Beladung und Hydrierung

b: nach 20 min Sputtern

Im C 1s Elementfeld wird der Kohlenstoff an der Oberfläche als Kontaminationskohlenstoff identifiziert, der bereits nach dem 1. Sputterschritt nicht mehr nachgewiesen werden kann. Es ist wichtig, die Anwesenheit von Kohlenstoff ausschließen zu können, da ZrN und ZrC im Zr 3d Photopeak nahezu die gleiche Bindungsenergie haben und kaum voneinander getrennt werden können. Auch die Bindungsenergie der Co 2p Photolinie von Co_xN liegt etwa bei der von Co_3C .

Im O 1s Elementfeld werden neben der oxidischen Komponente noch geringe Mengen von Hydroxid und Wasser zugeordnet, die aber nach dem 1. Sputterschritt bereits verschwunden sind. Die Intensität der Dioxidkomponente, die dem ZrO_2 zugeordnet wird, nimmt mit zunehmender Sputterzeit ab, eine ganz sauerstofffreie Probenoberfläche wird aber nicht erhalten.

4.5.7 In-situ Beladung mit Kohlenmonoxid

Messungen an vorher sauber gesputterten und anschließend in-situ beladenen Proben in der Gashochdruckzelle des ESCALAB-Systems können direkt nach der Beladung ohne Atmosphärenkontakt durchgeführt werden, so daß Kontaminationsprodukte der Luft auszuschließen waren. Es wurde mit einem Druck von 1 bar bei einer Temperatur von 400°C beladen. Der hohe Druck bewirkt einen hohen Gesamtkohlenstoffanteil, der als Graphit und Kontaminationskohlenstoff aus dem Restgas nahezu die ganze Oberfläche bedeckt und die Analyse der anderen Komponenten sehr erschwert.

Im Zr 3d Elementfeld können im Spektrum der ungesputterten Probe die Photoelektronen der Zirconiumkomponenten gerade noch nachgewiesen werden. Zirconium liegt ausschließlich als Dioxid vor. Metallische und carbidische Anteile sind nicht zu analysieren. Die Probe wurde aus technischen Gründen nur einmal gesputtert. Nach diesem einen Sputterschritt konnten im Zr 3d-Feld außer der Zunahme der Intensität keine Änderungen beobachtet werden.

Die Intensität der Co-Komponenten im Co 2p Elementfeld liegt an der Nachweisgrenze. Der durch die dicke Graphit-Deckschicht und die Cobaltanreicherung in oberflächennahen Schichten erwartungsgemäß sehr geringe Cobaltanteil wird nach einem Sputterschritt zumindest so groß, daß mittels Multiplettanalyse die zu erwartenden Verbindungen des Cobalts identifiziert wer-

den können: Co° , Co_3C und Cobaltoxide.

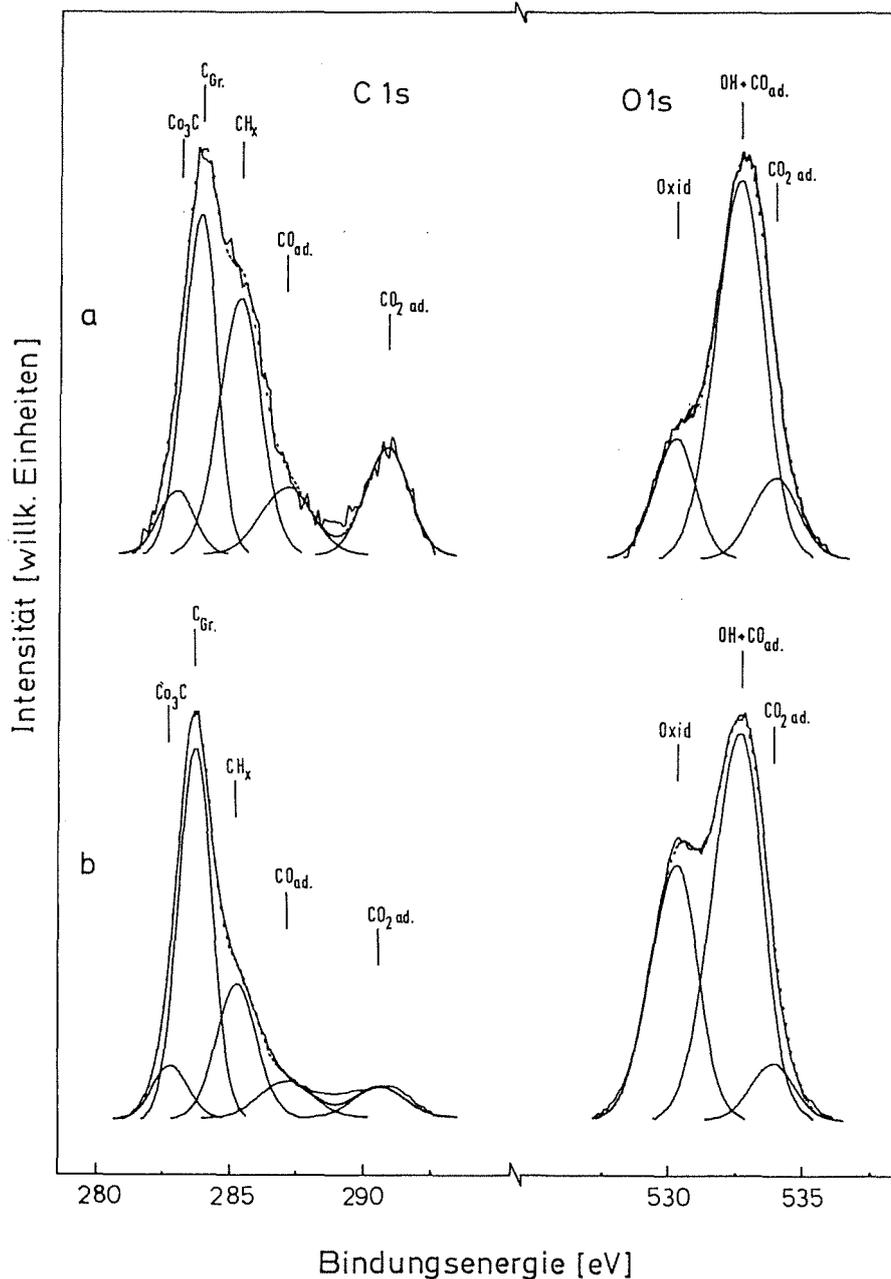


Abb. 4.21: C 1s und O 1s Multiplettanalysen einer in-situ mit Kohlenmonoxid beladenen ZrCo-Probe
 a: direkt nach der Beladung
 b: nach 20 min Sputtern

Im C 1s Elementfeld kann neben den bereits erwähnten Komponenten Graphit und Kontaminationskohlenstoff eine carbidische Cobaltverbindung identifiziert werden. ZrC wird nicht gefunden, was auch im Einklang mit der Analyse des Zr 3d Elementfeldes steht. Carbonat und physisorbiertes CO werden bei den entsprechenden Bindungsenergien nachgewiesen. Neben diesen bereits

bekannten Photolinien tritt ein weiterer Peak bei höherer Bindungsenergie (290.7 ± 0.1 eV) auf, der deutlich von den anderen getrennt ist. Diese zunächst unbekannte Linie wird auch durch Sputtern nicht ganz entfernt (Abb. 4.21 a und b). Eine Zuordnung ist erst mit Hilfe der Komponenten im O 1s-Feld möglich.

Im O 1s Elementfeld wird neben dem Dioxid, der OH⁻- und der Carbonatkomponente eine Photolinie bei höherer Bindungsenergie nachgewiesen. Die Differenz der Bindungsenergien von C 1s (290.7 ± 0.1 eV) und O 1s (533.9 ± 0.1 eV) der beiden zuzuordnenden Linien ergibt einen Wert von 243.2 eV. Au und Mitarbeiter [4.33] geben 243.5 eV als Differenzwert für physisorbiertes CO₂ auf metallischen Oberflächen an. Zieht man die bereits besprochenen Boudouard-Gleichgewichtsreaktion in Betracht, bei der CO zu Graphit und CO₂ reagiert, dann ist eine Physisorption von auf diesem Wege entstandenen CO₂ an der Probenoberfläche durchaus denkbar. Bei dieser in-situ Beladung wurde auch noch während des Abkühlens von 400 °C auf RT mit CO beladen, während bei den ex-situ Beladungen der Gaszutritt vor dem Abkühlen unterbrochen wurde. Bei tieferen Temperaturen wird aber prozentual mehr Gas an Oberflächen physisorbiert als dies bei höheren Temperaturen der Fall ist, was die Unterschiede zu den ex-situ beladenen Proben erklären würde (s. Kap. 4.5.1).

Der hohe Sauerstoffgehalt der Probe kann über eine zweite Reaktion des CO, nämlich die dissoziative Adsorption, begründet werden. Der Sauerstoff reagiert dann mit Zr zu Dioxid, und der Kohlenstoff wandelt sich bei dieser Temperatur in Graphit um.

4.5.8 In-situ Beladung mit Ethylen

Es werden alle Verbindungen nachgewiesen, die auch bei den ex-situ beladenen Proben gefunden wurden. ZrC und Co₃C liegen im Verhältnis 1 : 1 vor. Graphit und der Kontaminationskohlenstoff bilden jeweils etwa 5 - 6 % der Gesamtintensität des C 1s-Multipletts.

Der Sauerstoffgehalt ist höher als bei den ex-situ beladenen Proben was wiederum zur Bildung von Zirconiumdioxid führt, die dann eine Abreicherung von Cobalt an der Oberfläche zur Folge hat (vgl. Kap. 4.1).

5. Diskussion und Ausblick

Die Untersuchungen am Wasserstoff-Gettermaterial ZrCo dienten dem Ziel, Ablauf und Mechanismen bei der Wasserstoffaufnahme und Wasserstoffspeicherung sowie bei der Wechselwirkung mit Spurengasen aus dem Prozeßgasstrom näher zu untersuchen, um das Material für die jeweiligen Einsatzbedingungen optimieren zu können. Zur Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Charakterisierung der Einzelkomponenten Zr und Co sowie der Legierung ZrCo
- Thermisches Verhalten bei der Aktivierung
- Art des Einbaus von Wasserstoff in die Legierung
- Wechselwirkung von ZrCo mit Verunreinigungen des Plasmagases
- Auswirkung der Verunreinigungen auf die Getterqualität.

Für diese Untersuchungen war es erforderlich, neben Proben aus technisch einsetzbarem Material in Form von mechanisch hergestellten dünnen Folien sowie von zu Pulver zerfallenen hydrierten Proben auch dünne, homogene, porenfreie Schichten durch Sputtern zu erzeugen, um zwischen chemischen und Struktureffekten unterscheiden zu können.

XPS-Spektren der Oberflächen sowie XPS-Tiefenprofile ergeben folgende Befunde:

Die obersten Schichten der Oxidbelegung auf einer ZrCo-Legierung bestehen nahezu ausschließlich aus ZrO_2 . Der Vergleich der thermodynamischen Daten von ZrO_2 mit denen der Cobaltoxide zeigt, daß ZrO_2 erheblich stabiler ist, was seine bevorzugte Bildung an der Oberfläche erklärt. Diese etwa 10 nm dicke ZrO_2 -Schicht entsteht offenbar durch bevorzugte Diffusion des Zirconiums. An der Phasengrenze ZrCo-Legierung/Oxid befindet sich eine cobaltreiche Schicht, die an Zr verarmt ist. In etwa 130 nm Tiefe findet man die Bulkzusammensetzung.

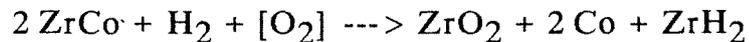
Um einen möglichen Einfluß der sehr porösen Struktur des Probenmaterials auf die Oberflächenzusammensetzung, das Verhalten im Vakuum und unter Röntgenbestrahlung sowie auf die Wasserstoffaufnahme (Zerfall zu Pulver bei maximaler Beladung) zu studieren, wurden ca. 400 nm dicke, homogene Filme aus ZrCo eingesetzt. Die Filme waren sehr rein und wiesen die Legierungszusammensetzung auf. Unterschiedliche Arten der Aktivierung (RT bis 300 °C,

verschiedene Druckbereiche) vor der Hydrierung der ZrCo-Filme führten bei anschließend durchgeführten XPS-Messungen zu vergleichbaren Resultaten.

Bei reinem Zr und bei vielen anderen als Getter einsetzbaren Legierungen, wie z.B. Zr-V und Zr-V-Fe, führt eine Temperaturerhöhung infolge einer Reduktion der an der Oberfläche vorliegenden Oxidschicht zum Metall zu einer Abnahme des Sauerstoffgehalts an der Oberfläche und somit zu einer Aktivierung des Getters. Der Sauerstoff diffundiert bei diesem Prozeß in den Bulk des Materials. Im Fall von ZrCo steigt dagegen mit zunehmender Temperatur der Dioxidgehalt an der Oberfläche an, die gesamte Zr-Menge bleibt nahezu über den ganzen Temperaturbereich konstant und der Cobaltgehalt nimmt ab. Der Sauerstoff diffundiert dabei vermutlich aus dem Bulk heraus an die Oberfläche, um das thermodynamisch stabile ZrO_2 zu bilden. Die zur Optimierung der Wasserstoffaufnahme der Legierung ZrCo notwendige Aktivierung muß also auf einem anderen Mechanismus beruhen als dem der Reduktion der oberflächlichen Oxidschicht zum Metall. Wahrscheinlich bildet sich eine ZrO_2 -Schicht mit unterschiedlicher Modifikation und erhöhter Wasserstoffdurchlässigkeit aus.

Hydriert man ZrCo bis zu ca. einem Äquivalent Wasserstoff, so tritt noch kein Zerfall der Probe zu Pulver auf. Bei der Beladung von ZrCo mit großen Mengen Wasserstoff wird durch Aufweiten des Gitters ein vollständiger Zerfall zu Pulver beobachtet. XPS-Messungen an einer massiven $ZrCoH_{0,8}$ -Probe ergaben einen höheren Co-Gehalt an der Oberfläche als bei nicht hydriertem Material. Nach der Hydrierung ergaben XPS-Messungen an einer pulverförmigen $ZrCoH_{2,8}$ -Probe ebenfalls eine Co-Anreicherung in den obersten Deckschichten, die auch mit Hilfe von statischen SIMS-Messungen bestätigt werden konnte. Dieses Co liegt metallisch, oxidisch und zu einem geringen Anteil auch in hydroxidischer Form vor. Die Bindungsenergien der Spezies in diesen Proben liegen bei höheren Werten als die der gleichen Spezies in Cobaltstandardproben. Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß sich unterhalb der Co-reichen Schicht in der Legierung eine an Zr angereicherte Schicht befindet, in der dieses hauptsächlich als nicht-leitendes ZrO_2 vorliegt, was zu einem partiellen Aufladungseffekt und damit zu einer Bindungsenergieverschiebung führt. Da es sich um eine dünne, wahrscheinlich nicht völlig geschlossene ZrO_2 -Schicht handelt, findet man zusätzlich auch Photolinien von Cobalt-Spezies, die diesen Aufladungseffekt nicht zeigen. Auch diese Cobalt-Komponenten sind metallischer, oxidischer und hydroxidischer Natur.

In der Literatur sind solche Anreicherungen in Zr-Legierungen mehrfach erwähnt. In allen beschriebenen Fällen liegt die zweite Legierungskomponente im Überschuß vor und segregiert bei der Behandlung mit Wasserstoff an die Oberfläche. Bei Zirconium-Überschuß tritt dieses Verhalten nicht mehr auf. Geringe Mengen Sauerstoff sind anscheinend für diese Segregation verantwortlich. Bei Legierungen mit einem sehr kleinen Anteil an Zirconium werden sogar Ausscheidungen der anderen Komponente bis zur vollständigen Bedeckung der Oberfläche beobachtet. Beispielsweise wird bei Cu_3Zr nach einer Wasserstoffbeladung eine Kupferabscheidung beobachtet, die aufgrund der markanten Farbe des Kupfers sofort erkennbar ist, dagegen wird bei der zirconiumreichen Legierung CuZr_2 kein solcher Effekt beobachtet [4.18]. Bei 1:1 Legierungen scheint gerade die Grenze für das Auftreten dieses Segregations-effekts zu sein. Der mögliche Mechanismus wird mit folgender Reaktion beschrieben:



Allerdings konnte bis jetzt noch nicht geklärt werden, wieso Cobalt sich nur bei der Anwesenheit von Wasserstoff an der Oberfläche abscheidet und nicht bei einem reinen Oxidationsprozeß.

Die Analyse des Zr-Multipletts der maximal hydrierten $\text{ZrCoH}_{2.8}$ -Probe zeigt als Hauptkomponente ZrO_2 . Daneben wird ein geringer Anteil eines Suboxids ('ZrO') beobachtet, dessen Stöchiometrie nicht genau bekannt ist. Ein kleiner Anteil der ZrO_2 -Komponente ist um den gleichen Betrag aufladungsverschoben wie die Co-Komponenten; wahrscheinlich befindet sich dieses Dioxid oberhalb der Cobaltschicht. Neben den oxidischen Komponenten tritt eine schwache Zr-Spezies mit niedrigerer Bindungsenergie auf, die dem ZrH zugeordnet wird. Mit zunehmender Sputterzeit nimmt dieser Peak an Intensität ab. Trotz der Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird das Verhältnis $\text{Zr}^\circ/\text{ZrH}$ größer, d.h. der Hydridanteil wird geringer. Diese Abnahme der Wasserstoffkonzentration kann auf den Einfluß der Röntgenstrahlung und des Sputterns zurückgeführt werden.

Ein direkter Nachweis der hydridischen Komponenten konnte durch die Aufnahme von SIMS- und SNMS-Spektren erbracht werden. Es wurden neben den Elementpeaks Zr und Co auch ZrCo-Cluster sowie Metall-Wasserstoff-Cluster

beobachtet. Von besonderem Interesse war das Auftreten von Verbindungen von Co mit H, da mit XPS keine Wechselwirkung zwischen Co und H nachgewiesen werden konnte.

Diese Befunde bestätigen die in Kap. 2.1.2 dargestellten Vorstellungen zur Aufnahme von Wasserstoff in der Legierung ZrCo. Wie erwartet, ist der Wasserstoff im wesentlichen zur Zr-Komponente korreliert, ein Einfluß von Co auf die Speicherfähigkeit ist aber aufgrund des mit SIMS bzw. SNMS erbrachten Nachweises der hydridischen Co-Spezies ebenfalls wahrscheinlich.

Um möglichen Isotopieffekten bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen auf die Speicherung von Tritium in ZrCo Rechnung zu tragen, wurden einige Untersuchungen an deuterierten Proben durchgeführt. In keinem Fall ergaben sich signifikante Unterschiede zu H₂-beladenen Proben, so daß von einer Übertragbarkeit der gewonnenen Resultate auf die Wechselwirkung von ZrCo mit Tritium ausgegangen werden kann. Über einen Einfluß der radioaktiven Strahlung auf Oberfläche, Struktur und Eigenschaften des Getters können allerdings keine Aussagen gemacht werden.

Die Einflüsse von Verunreinigungen im Prozeßgas auf die Gettereigenschaften von ZrCo sollen anhand der in Tabelle 5.1 zusammengestellten Ergebnisse diskutiert werden.

Bei der Beladung von ZrCo mit CO bzw. CO₂ wird unter den hier gewählten praxisrelevanten Bedingungen nur wenig ZrC gebildet, der daraus resultierende Einfluß auf die Wasserstoffspeicherfähigkeit des Getters ist gering. Die beobachtete Abnahme der Speicherfähigkeit mit zunehmender CO- bzw. CO₂-Beladung ist offensichtlich nicht der Carbiddbildung zuzuschreiben, sondern wird durch die Reaktion von Zr mit CO bzw. CO₂ zu Zirconiumdioxid verursacht, so daß anschließend Zr als Hydridspeicher nicht mehr zur Verfügung steht. Des weiteren verhindert die dabei entstehende, relativ dicke Graphitschicht die Absorption von Wasserstoff.

Die Legierungsbestandteile Co und Zr verhalten sich gegenüber CO so, wie es für die Reinelemente beschrieben wird. ZrC wird unter diesen Bedingungen kaum gebildet, und Co, das bei diesen Temperaturen etwas Carbid bildet, zersetzt im wesentlichen CO zu Graphit und CO₂.

Tab. 5.1: Nachgewiesene Komponenten nach der Beladung von ZrCo-Pulver mit verschiedenen Gasen

Bela - dungsgas	ex-situ							in-situ		
	CO	CO ₂	CH ₄ (wenig)	CH ₄ (viel)	C ₂ H ₄ (400°C)	C ₂ H ₄ (500°C)	N ₂	O ₂	CO	C ₂ H ₄
ZrO ₂	xx	xx	x	xx	x	xx	x	xx	xx	xx
Co ₃ O ₄	x	x	-	x	-	x	-	xx	x	x
CoO	x	x	-	x	-	x	-	xx	x	x
ZrC	x	x	xx	xx	xx	x	-	-	x	x
Co ₃ C	xx	xx	x	xx	x	x	-	-	xx	x
ZrN	-	-	-	-	-	-	xx	-	-	-
Co _x N	-	-	-	-	-	-	xx	-	-	-
CO (ads.)	xx	xx	-	-	-	-	-	-	xx	-
CO ₂ (ads.)	-	-	-	-	-	-	-	-	xx	-
CH _x (ads.)	x	x	xx	x	x	x	-	-	x	x
Graphit	xx	xx	-	x	x	x	-	-	xx	x
N ₂ (ads.)	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-
Abnahme der H ₂ -Speicher- kapazität	+	+	+	++	++	++	++	++	+	++

xx: hohe Konzentration

x: niedrige Konzentration

-: nicht nachweisbar

++: stark

+: schwach

Die starke Abnahme der Wasserstoffspeicherfähigkeit der mit CH_4 bzw. C_2H_4 beladenen Proben kann in erster Linie auf die Bildung von ZrC zurückgeführt werden. Allerdings sind zwei verschiedene Mechanismen möglich: Zum einen kann die ZrC -Schicht an der Oberfläche eine Art Barriere bilden, die die Wasserstoffaufnahme behindert, zum anderen ist eine vollständige Reaktion des Pulvers zu Carbid bis in den Bulk hinein denkbar. Das gebundene Zr steht dann für die H_2 -Speicherung nicht mehr zu Verfügung. Anhand von XPS-Messungen kann keine Aussage über den tatsächlich ablaufenden Mechanismus getroffen werden. Zur Klärung dieses Problems müßten andere Meßmethoden herangezogen werden. In jedem Fall ist ZrC für die Abnahme der Speicherkapazität verantwortlich. Da Zirconium infolge der starken Wechselwirkung mit Wasserstoff die wesentliche Rolle bei dem Speicherprozeß spielt, hat die Carbidbildung von Zr einen weitaus stärkeren Einfluß als die von Cobalt.

Untersucht man die Wasserstoffspeicherkapazität von ZrCo -Pulver nach Beladung mit Stickstoff oder Sauerstoff, so fällt auf, daß die Abnahme der Wasserstoffspeicherkapazität mit der von Methan- bzw. Ethylen-beladenen Proben vergleichbar ist. Dies legt die Vermutung nahe, daß in erster Linie Zirconium Stickstoff bzw. Sauerstoff durch Bildung von ZrN bzw. ZrO_2 bindet, was durch die XPS-Messungen bestätigt wird. Auch in diesen Fällen kann aus den vorliegenden Experimenten keine Aussage darüber erhalten werden, ob die gebildete Verbindung eine Deckschicht bildet oder ob die Legierung bis in den Bulk durchreagiert hat.

Daß Zirconium die Komponente in der Legierung ist, die für die Wasserstoffspeicherung verantwortlich ist, macht sich also auch bei H_2 -Absorptionsmessungen an mit verschiedenen Gasen beladenen ZrCo -Proben bemerkbar. Reagiert ein Gas wie CO bzw. CO_2 fast ausschließlich mit Co und zeigt zu Zr wenig oder gar keine Affinität, so wird eine geringe Abnahme der Wasserstoffspeicherfähigkeit beobachtet. Findet dagegen eine Reaktion des Gases mit Zr statt wie im Fall von CH_4 , C_2H_4 , O_2 und N_2 , so resultiert dies in einer starken Abnahme der Speicherfähigkeit des Getters.

Bringt man den Getter mit den Kontaminationsgasen bei Temperaturen unterhalb von 400°C in Kontakt, so findet noch kein Umsatz statt, und es kann davon ausgegangen werden, daß eine Abnahme der Speicherfähigkeit ausbleibt oder nur minimal ist [1.7, 1.15]. Wird außerdem im Prozeßgasstrom eine Minimierung der Gase, die mit Zr reagieren, erreicht, so bleibt die Wasserstoffspei-

cherfähigkeit von ZrCo weitgehend erhalten, und die Standzeiten des Getters lassen sich merklich erhöhen.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, durch Variation zahlreicher, für den Einsatz von ZrCo als Tritiumgetter relevanter Parameter das System Getter-Wasserstoff-Kontaminationsgas möglichst umfassend zu studieren und zu beschreiben. Der vorgegebene zeitliche Rahmen machte es notwendig, die Parameterwahl für Druck, Temperatur oder Beladungsmengen auf einige praxisrelevante Werte zu beschränken, so daß oft keine funktionellen Zusammenhänge sondern nur eindeutige Trends aufgezeigt werden konnten. So wäre es wünschenswert, z.B. die Temperaturabhängigkeit für die Wechselwirkung der verschiedenen Gase mit Getter genauer zu untersuchen, um für den praktischen Einsatz definierte Werte vorgeben zu können. Auch der Einfluß von Probenbehandlung und Atmosphärenkontakt bei den ex-situ Beladungen sollte durch umfangreichere in-situ Experimente noch genauer spezifiziert werden. Schließlich ist es noch erforderlich, neben anderem den Einfluß der radioaktiven Strahlung des Tritiums auf die Gettereigenschaften und insbesondere die Speicherfähigkeit und die Standzeit von ZrCo als Tritiumgetter zu untersuchen.

6. Literatur

- [1.1] H.J. Ache, *Angew. Chemie* 101, 1 (1989).
- [1.2] T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc. (London)* 156, 415 (1866).
- [1.3] O. Bernauer, *Int. J. Hydrogen Energy* 13, 181 (1988).
- [1.4] I.P. Jain, Y.K. Vijay, L.K. Malhotra, K.S. Uppadhyay, *Int. J. Hydrogen Energy* 13, 15 (1988).
- [1.5] G. Adachi, K. Niki, J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* 81, 345 (1981).
- [1.6] G. Adachi, K. Niki, H. Nagai, J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* 88, 213 (1982).
- [1.7] E. Willin, M. Sirch, R.-D. Penzhorn, M. Devillers, *Fusion Technology* 14, 756 (1988).
- [1.8] Y. Xin-nan, L. Schlapbach, *Physical Rev. B* 37, 6215 (1988).
- [1.9] M.V. Susic, *Int. J. Hydrogen Energy* 13, 173 (1988).
- [1.10] L. Schlapbach, S. Hüfner, S. Büchler, T. Riesterer, *J. Less-Common Met.* 130, 301 (1987).
- [1.11] T. Riesterer, P. Kofel, J. Osterwalder, L. Schlapbach, *J. Less-Common Met.* 101, 221 (1984).
- [1.12] I. Vedel, L. Schlapbach, in "Structure and Reactivity of Surfaces", *Proceedings European Conference, Trieste, Italy, 13.-16. September 1988*, S. 903, 1989.
- [1.13] C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta, L. Rosai, *J. Vac. Sci. Technol.* 18, 1117 (1981).
- [1.14] L.N. Padurets, A.A. Chertkov, V.I. Mikheeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* 22, 1750 (1977).
- [1.15] R.-D. Penzhorn, M. Devillers, M. Sirch, *J. Nucl. Mat.* 170, 217 (1990).
- [1.16] S. Bredendiek, *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe*, 1988.
- [1.17] M. Devillers, M. Sirch, S. Bredendiek-Kämper, R.-D. Penzhorn, *Chem. Mater.* 2, 255 (1990).
- [1.18] T. Nagasaki, S. Konishi, H. Katsuta, Y. Naruse, *Fusion Technol.* 9, 506 (1986).

- [1.19] D. Hossain, I.R. Harris, K.G. Barraclough, J. Less-Common Met. 37, 35 (1974).
- [1.20] J.G. Dillard, H. Glasbrenner, G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, H.J. Ache, J. Less-Common Met. 166, 233 (1990).
- [1.21] L. Schlapbach, T. Riesterer, J. Osterwalder, S. Büchler, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in L. Schlapbach (Ed.), "Hydrogen in Intermetallic Compounds I", Topics in Applied Physics, Vol. 63, S. 179, Springer, Berlin, 1988.
- [2.1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Zirkonium, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Bergstraße, 1958.
- [2.2] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Cobalt, Teil A, Ergänzungsband, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Bergstraße, 1961.
- [2.3] W.H. Pechin, D.E. Williams, W.L. Larsen, Trans. Am. Soc. Met. 57, 464 (1964).
- [2.4] T.O. Noga, Ontario Hydro Research Division, Report 81-368K (1981).
- [2.5] G.G. Libowitz, J. Nucl. Mat. 2, 1 (1960).
- [2.6] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, J. Electrochem. Soc. 101, 474 (1954).
- [2.7] W. Trzebiatowski, B. Stalinski, Roczniki Chem. 30, 691 (1956).
- [2.8] E.G. Ponyatovskii, V.E. Antonov, I.T. Belash, Inorganic Materials 14, 1227 (1978).
- [2.9] M.E. Kost, L.N. Padurets, A.A. Chertkov, V.I. Mikheeva, Russ. J. Inorg. Chem. 25, 471 (1980).
- [2.10] B. Stalinski, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 724 (1972).
- [2.11] V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'stein, Zeitschrift Phys. Chem. N.F. 117, 125 (1979).
- [2.12] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee, J. Less-Common Met. 56, 19 (1977).
- [2.13] A.L. Companion, F. Liu, D.P. Onwood, J. Less-Common Met. 107, 131 (1985).

- [2.14] Y. Fukai, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 11, 85 (1985).
- [2.15] S.J.C. Irvine, I.R. Harris, in "Hydrides for Energy Storage", Proceedings International Symposium, Geilo, Norway, 14.-19. August 1977, Eds.: A.F. Andresen, A.J. Maeland, S. 431, Pergamon Press, Oxford, 1978.
- [2.16] R.-D. Penzhorn, M. Devillers, E. Willin, M. Sirch, in "Fusion Technology 1990", Proceedings of the 16th-SOFT, London, UK, 3.-7. September 1990, Elsevier, North-Holland, S. 694, 1991.
- [2.17] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", Part I + II, Verlag Chemie, Weinheim, 1989.
- [2.18] R.B. Moyes, M.W. Roberts, *J. Cat.* 49, 216 (1977).
- [2.19] H. Hertz: Sitzungsber. der Berl. Akad. d. Wiss. 9. Juni 1887. *Ann. Phys. und Chem. (Wied. Ann.)* 31, 421 u. 983 (1887).
- [2.20] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, in "ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, 1967.
- [2.21] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, in "ESCA: Applied to Free Molecules", North Holland Publishing Company, Amsterdam - London, 1969.
- [2.22] D.A. Shirley, *Phys. Rev.* B 5, 4709 (1972).
- [2.23] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., 1976.
- [2.24] M.O. Krause, M.L. Vestal, W.H. Johnston, T.A. Carlson, *Phys. Rev.* A 133, 385 (1964).
- [2.25] T.A. Carlson, C.W. Nestor, Jr., T.C. Tucker, F.B. Malik, *Phys. Rev.* 169, 27 (1968).
- [2.26] M.A. Brisk, A.D. Baker, *J. El. Spectrosc. Relat. Phenom.* 7, 197 (1975).

- [2.27] K.S. Kim, Phys. Rev. B 11, 2177 (1975).
- [2.28] C.S. Fadley, D.A. Shirley, A.J. Freeman, P.S. Bagus, J.V. Mallow, Phys. Rev. Lett. 23, 1397 (1969).
- [2.29] E.-K. Viinikka, S. Larsson, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 163 (1975).
- [2.30] N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, Anal. Chem. 49, 1521 (1977).
- [2.31] D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley, Chichester 1983.
- [2.32] M. Maar-Stumm, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1986.
- [2.33] D.R. Penn, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 29 (1976).
- [2.34] C.J. Powell, Surf. Sci. 44, 29 (1974).
- [2.35] J. Szajman, R.C.G. Leckey, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 23, 83 (1981).
- [2.36] R. Flitsch, S.I. Raider, J. Vac. Sci. Technol. 12, 305 (1975).
- [2.37] J.M. Hill, D.G. Royce, C.S. Fadley, L.F. Wagner, F.J. Grunthaner, Chem. Phys. Lett. 44, 225 (1976).
- [2.38] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
- [2.39] R. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1985.
- [2.40] R. Behrisch (Hrsg.), "Sputtering by Particle Bombardment II - Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography", Topics Appl. Phys. 52, Springer, Berlin, 1983.
- [2.41] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, Atomic Data and Nuclear Data Tables 31, 1 (1984).
- [2.42] H.J. Mathieu, D. Landolt, Corr. Sci. 26, 547 (1986).
- [2.43] C.R. Brundle, T.J. Chuang, K. Wandelt, Surf. Sci. 68, 459 (1977).
- [2.44] J.B. Malherbe, S. Hofmann, J.M. Sanz, Appl. Surf. Sci. 27, 355 (1986).

- [2.45] P. Selvam, B. Viswanathan, V. Srinivasan, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 50, 277 (1990).
- [2.46] S. Storp, R. Holm, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 16, 183 (1979).
- [2.47] M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel, "Angewandte Oberflächenanalyse", Springer Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1986.
- [2.48] M. Grasserbauer, G. Stingeder, G. Friedbacher, A. Virag, Surf. Interface Anal. 14, 623 (1989).
- [2.49] R. Jede, in "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VII", Eds.: A. Benninghoven, C.A. Evans, K.D. Mickeegan, H.A. Storms, H.W. Werner, John Wiley & Sons, Chichester, S. 169, 1990.
- [2.50] H. Oechsner (Hrsg.), "Thin Film and Depth Profile Analysis", Kap. 4, S. 63; Topics in Current Physics 37, Springer Verlag Berlin, 1984.
- [3.1] R. Jede, H. Peters, Technisches Messen 54, 343 (1987).
- [3.2] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, U. Kaiser, S. Meier, O. Ganschow, Technisches Messen 53, 407 (1986).
- [3.3] K. Niederauer, W. Schäfer, Physik i. u. Zeit 16, 180 (1985).
- [4.1] R. Kaufmann, Dissertation, Universität Karlsruhe 1988; KfK Bericht 4417, Juli 1988.
- [4.2] B. Walz, Dissertation, Universität Basel, CH, 1989.
- [4.3] S. Schneider, H. Schröder, K. Samwer, B. Schuhmacher, U. Köster, Thin Solid Films 174, 11 (1989).
- [4.4] F. Stobiecki, T. Stobiecki, H. Hoffmann, J. Dubowik, Y.V. Kudryavtsev, Thin Solid Films 174, 45 (1989).
- [4.5] T.L. Barr, J. Phys. Chem. 82, 1801 (1978).
- [4.6] F. Meli, Diplomarbeit, Universität Fribourg, CH, 1989
- [4.7] S. Hofmann, J.M. Sanz, J. Trace Microprobe Tech. 1, 231 (1982/83).
- [4.8] C.O. de Gonzales, E.A. Garcia, Appl. Surf. Sci., 44, 211 (1990).

- [4.9] C. Morant, J.M. Sanz, L. Galan, L. Soriano, F. Rueda, Surf. Sci. 218, 331 (1989).
- [4.10] C.O. de Gonzales, E.A. Garcia, Surf. Sci. 193, 305 (1988).
- [4.11] M.V. Nevitt, J.W. Downey, Trans. Met. Soc. AIME 221, 1014 (1961).
- [4.12] V.I. Nefedov , Y.V. Salyn, A.A. Chertkov, L.N. Padurets, Russian J. Inorg. Chem. 19, 785 (1974).
- [4.13] S. Sinha, S. Badrinarayanan, A.P. Sinha, J. Less-Common Met. 134, 229 (1987).
- [4.14] B.W. Veal, D.J. Lam, D.G. Westlake, Phys. Rev. B 19, 2856 (1979).
- [4.15] T. Riesterer, Z. Phys. B. - Condensed Matter 66, 441 (1987).
- [4.16] T.A. Sasaki, Y. Baba, Phys. Rev. B 31, 791 (1985).
- [4.17] J.D. Corbett, H.S. Marek, Inorg. Chem. 22, 3194 (1983).
- [4.18] X.N. Yu, L. Schlapbach, Z. Phys. Chem. N. F. 164, 1171 (1989).
- [4.19] R.D. Kelley, D.W. Goodman, "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis" Vol. 4, Eds. D.A. King, D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, (1982) pp. 427.
- [4.20] J. Nakamura, I. Toyoshima, K. Tanaka, Surf. Sci. 201, 185 (1988).
- [4.21] P. Swift, Surf. Interface Anal. 4, 47 (1982).
- [4.22] K. Ashida, J. Vac. Sci. Technol. A1, 1465 (1983).
- [4.23] N. Schühler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990).
- [4.24] A.A. Galuska, H.H. Madden, R.E. Allred, Appl. Surf. Sci. 32 , 253 (1988).
- [4.25] M. Sirch, Persönliche Mitteilung.
- [4.26] B.W. Lee, A. Ignatiev, J.A. Taylor, J.W. Rabalais, Solid State Comm. 33, 1205 (1980).
- [4.27] T.L. Barr, J. Vac. Sci. Technol. 14, 660 (1977).
- [4.28] T. Choudhury. S.O. Saied, J.L. Sullivan, A.M. Abbot, J. Phys. D 22, 1185 (1989).

- [4.29] C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond, Anal. Chem. 52, 1445 (1980).
- [4.30] H. Höchst, R.D. Bringans, P. Steiner, T. Wolf, Phys. Rev. B 25 7183 (1982).
- [4.31] S. Badrinarayanan, S. Sinha, A.B. Mandale, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 49, 303 (1989).
- [4.32] H.K. Hu, J.W. Rabalais, J. Phys. Chem. 85, 2459 (1981).
- [4.33] C.T. Au, W. Hirsch, W. Hirschwald, Surf. Sci. 197, 391 (1988).