

Anwendung elektrochemischer Verfahren zur Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff-Isotopen in V, Nb und Ta

N. Boes und H. Züchner

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 31a, 760—768 [1976]; eingegangen am 8. April 1976)

Application of Electrochemical Techniques for Studying Diffusion of Hydrogen Isotopes in V, Nb and Ta

After suitable preparation (improvement) of samples H(D)-diffusion coefficients of V-, Nb-, and Ta-foils can be measured reliably at low H(D)-concentrations in the temperature range 0 to 100 °C by means of an electrochemical time-lag method.

A modified strain model indicates that the tetrahedral sites in bcc lattices have to be taken as the stable positions for the dissolved hydrogen. The elementary jump in the diffusion process from one tetrahedral site to the next passes directly through a tetrahedral plane. This model describes qualitatively the experimental results concerning the sequence of the activation energies for hydrogen diffusion in the three Vb-metals [$E(\text{Ta}) > E(\text{Nb}) > E(\text{V})$].

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist eine Reihe neuer Methoden zur Messung der Diffusion von Wasserstoff in Übergangsmetallen, speziell in V, Nb und Ta entwickelt worden¹⁻⁹. Es mußten Verfahren gefunden werden, bei denen nur Konzentrationsverschiebungen im Metall verfolgt werden. Dies war notwendig, da die üblichen Permeationsverfahren unter Ein-schluß eines Durchtritts durch Phasengrenzen (g-f, fl-f) sich wegen des Vorhandenseins von oxidischen Oberflächen-Passivschichten als ungeeignet erwiesen. Auch die Versuche einiger Autoren, die Deckschichten durch Ausheizen bei 300 °C im Hochvakuum zu beseitigen¹⁰ oder die Proben mit einem Pd-Film zu überziehen¹¹ bzw. mit einer explosiv aufplattierten Pd/Ag-Legierung abzudecken¹², um die Durchtrittshemmungen zu verhindern, ermöglichten nicht die Bestimmung zuverlässiger Diffusionsdaten. Dies zeigt ein Vergleich mit Ergebnissen aus Gitterexpansionsmessungen^{1,2} am Beispiel des Systems Ta/H (Tab. 1), bei denen der Durchtritt durch Phasengrenzen nicht mitgemessen wird.

Die in Tab. 1 enthaltenen Werte für Diffusionskoeffizienten von 10^{-10} bis 10^{-21} cm²/s bei 25 °C und Aktivierungsenergien von 10 bis 33 kcal/g-Atom H spiegeln den äußerst starken Einfluß der Durchtrittshemmungen durch die (verunreinigte) Ta-Oberfläche wieder.

Mit dem in¹³ beschriebenen Probenpräparationsverfahren konnten die den Wasserstoff-Durchtritt

hemmenden Deckschichten an den Metall-Oberflächen nahezu vollständig beseitigt werden, so daß es möglich wurde, nun u. a. auch elektrochemische Diffusionsmeßverfahren anzuwenden, die wie die gasvolumetrischen Verfahren eine wasserstoffdurchlässige Oberfläche erfordern.

Tab. 1. Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Tantal.

Autoren	Methode	$D_{\text{H}}(25\text{ °C})/\text{cm}^2/\text{s}$	$E_{\text{H}}/\text{kcal/g-Atom H}$
Mallet, Koehl ¹⁰	Absorption	$3,7 \cdot 10^{-21}$	$32,23 \pm 3,1$
		$3,1 \cdot 10^{-21}$	$33,62 \pm 1,4$
Makrides ¹¹	Permeation	$2,3 \cdot 10^{-12}$	14,4
Holleck ¹²	Permeation	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$10,4 \pm 0,5$
Wicke, Oberm. ¹	Gitterexp.	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \pm 0,3$
Züchner ²	Gitterexp.	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,25$

Diese elektrochemischen Verfahren zeichnen sich gegenüber anderen besonders dadurch aus, daß sie auch an den Vb-Metallen Messungen im Bereich ideal verdünnter Lösungen ermöglichen, d. h. bei sehr kleinen H(D)-Konzentrationen, die Wasserstoff-Drucken von 10^{-10} Torr und weniger entsprechen. Ein weiterer Vorteil ist neben der einfachen Handhabung die Möglichkeit, elektrochemisch eine Vielzahl von Anfangs- und Randbedingungen einstellen zu können^{14,15}. Für jedes dieser unterschiedlichen Diffusionsprobleme läßt sich in relativ einfacher Weise der Lösungsansatz ermitteln.

In der vorliegenden Untersuchung zur Diffusion von H und D in V, Nb und Ta wurde die Stromstoß-Methode angewandt¹⁶. Sie wurde bereits in früheren

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Züchner, Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster, D-4400 Münster, Schloßplatz 4.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Arbeiten^{14, 17} beschrieben und hatte sich neben den Messungen an Pd und Pd/Ag-Legierungen bereits bei den ersten Untersuchungen mit bedampften Ta-Proben^{14, 18} gut bewährt.

2. Meßprinzip

In einer elektrochemischen Meßzelle trennt eine Metallfolie der Dicke s mit einer homogenen Wasserstoff-Anfangsbeladung $c_{00} = c_{s0}$ zwei Elektrolyträume voneinander in „Einspeiseseite“ E und „Meßseite“ M. Der innerhalb einer kurzen Zeit Δt durch einen kathodischen Stromstoß bei E in einer dünnen Beladungsschicht erzeugte Wasserstoff-Konzentrations-peak (schraffierter Bereich in Abb. 1) gleicht sich innerhalb der Folie durch Diffusion aus, so daß die Wasserstoff-Konzentration an der Meßseite mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung („time-lag“) s-förmig bis zur homogenen Endbeladung $c_{\infty} = c_{s0} + \Delta c$ ansteigt. Der Verlauf $c_s(t)$ (s. Abb. 1) ergibt sich als Lösung des 2. Fickschen Gesetzes mit der Randbedingung $(\partial c / \partial x)_{0,s} = 0$ für $t > t_0$ und mit der zusätzlichen Bedingung $t_d \gg t_0$ zu

$$c_s(t) - c_{s0} = \Delta c \left[1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D t}{s^2} \right\} \right]. \quad (1)$$

Der Schnittpunkt der Wendepunktstangente dieser Kurve mit der Zeitachse ergibt die sog. Durchbruchzeit t_d , aus der bei bekannter Foliendicke s der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann:

$$D = 0,499 s^2 / \pi^2 t_d. \quad (2)$$

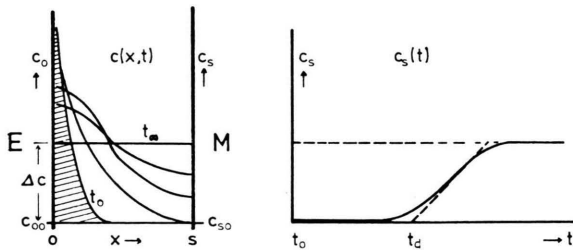


Abb. 1. Zeitlicher Konzentrationsverlauf innerhalb (a) und an der Meßseite der Folie (b).

3. Experimentelles

Die zur Messung der Diffusion mit einem elektrochemischen Verfahren notwendige Vorbehandlung der Meßproben wurde nach der bereits beschriebenen Probenpräparationsmethode¹³ durchgeführt.

Aus den vorbehandelten Folienscheiben von 30 mm Durchmesser und 0,05 bis 0,7 mm Dicke wurden bis zu 5 kleine Meßproben mit einer zum Elektrolyten freien Oberfläche von etwa 0,5 cm² ausgeschnitten. Damit standen für die Diffusion von H und D in jeweils getrennten Meßanordnungen Proben zur Verfügung, die in genau gleicher Weise vorbehandelt waren.

Zur elektrischen Kontaktführung wurden die Proben mit Silberstreifen durch Punktschweißung verbunden. Anschließend wurden die Proben durch sehr kurze kathodische Polarisierung ($\ll 1$ s) in einer sauren Pd(NO₃)₂-Lösung bei hoher Stromdichte auf beiden Seiten mit einem Überzug von Pd-Mohr „aktiviert“¹⁹ und in die elektrochemische Meßzelle eingesetzt. Diese entspricht in ihrem prinzipiellen Aufbau der bereits in früheren Arbeiten^{14, 17} beschriebenen (aus Plexiglas gefertigten) Anordnung; im Unterschied dazu sind die neuen Zellen aus Glas gefertigt und mit einem thermostatierbaren Doppelmantel versehen. Durch diese Konstruktion konnte eine wesentlich schnellere und genauere Temperatureinstellung ($\pm 0,1$ K) erreicht und der Temperaturbereich weiter ausgedehnt werden*.

Zur Messung wurden die Proben bei konstantem Ausgangspotential** ($n \rightarrow 0$) auf der Einspeiseseite in einer dünnen Oberflächen-Schicht über einen Zeitgeber mit einem definierten Stromimpuls beladen. Auf der Meßseite wurde der Konzentrationsverlauf mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet und aus dem Schnittpunkt der Wendepunktstangente mit der Zeitachse die Durchbruchzeit t_d bestimmt, aus der nach Gl. (2) der Diffusionskoeffizient D_{eff} (bei gegebener Probendicke s) berechnet werden konnte. Diese Messungen wurden bei verschiedenen Probendicken im Temperaturbereich 0 bis 90 °C durchgeführt.

Vorversuche mit verschiedenen großen Stoßbeladungen bei konstanter Meßtemperatur ergaben, wie schon früher bei Messungen an Pd und Pd/Ag-Legierungen festgestellt wurde, daß die gemessenen Durchbruchzeiten mit steigendem $i \cdot \Delta t$ – von sehr kleinen Stromstößen ausgehend – zunächst stark abnehmen und dann in einen konstanten, d. h. von der Größe des Stromstoßes unabhängigen Grenzwert auslaufen. Auch zeigte sich ein starker Einfluß von geringen, im Metal vorweg gelösten Mengen an Wasserstoff; im

* Zur Zeit werden bei Verwendung eines Gemisches der üblicherweise verwendeten Elektrolytlösung (1 n H₂SO₄ bzw. 1 n D₂SO₄) mit Methanol Diffusionsmessungen bei Temperaturen bis zu –60 °C durchgeführt.

** Innerhalb ca. 1 Std. nach Einsetzen der Proben in die Meßzelle hatte sich ein konstantes Gleichgewichtspotential eingestellt, das der in der Meßprobe ursprünglich vorhandenen, äußerst kleinen Wasserstoff-Konzentration entsprach.

Vergleich zur Diffusion durch ein „leeres“ Gitter wurden mit kleinen Wasserstoff-Vorbeladungen des Metalls – bei gleicher Größe des Stromstoßes – kürzere Durchbruchzeiten gemessen.

Beide Effekte – Verringerung der Durchbruchzeit sowohl mit steigender Größe des Stromstoßes als auch mit steigender Wasserstoff-Vorbeladung – sind vermutlich auf den Einfluß von Haftstellen (sog. *traps*) zurückzuführen, die den diffundierenden Wasserstoff vorübergehend binden und dadurch den Diffusionsablauf verzögern.

Insbesondere ergaben sich auch deutliche Unterschiede in den Werten der an vorbeladenen und unvorbeladenen Proben erhaltenen Aktivierungsenergien der Diffusion. Beim Tantal erforderte die Diffusion im „Attraktionsfeld von Haftstellen“ (leeres Gitter) einen zusätzlichen Energiebetrag für Wasserstoff und Deuterium von etwa 700 cal/g-Atom H¹⁶.

Diese Einflüsse wurden bei den Messungen dadurch unterdrückt, daß genügend große Stromstöße (für die dennoch die Bedingung $t_0 \ll t_d$ erfüllt bleibt, s. S. 761) und genügend große Vorbeladungen zur Absättigung der Haftstellen angewandt wurden. Die zu diesem Zweck bei verschiedenen Meßtemperaturen notwendigen Vorbeladungen n [g-At. H/g-At. Me] ließen sich über die den elektrochemischen Potentialen entsprechenden Gleichgewichtsdrucke p und die aus Löslichkeits-Messungen bekannten Sieverts'schen Konstanten K berechnen ($n = \sqrt{p/K}$). Mit Werten für n zwischen etwa 10^{-6} und $5 \cdot 10^{-4}$ im durchmessenen Temperaturbereich waren die Vorbeladungen noch so gering, daß keine Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Teilchen anzunehmen sind.

4. Ergebnisse

Bei *einheitlichem* Probenmaterial eines ideal durchlässigen Metalls sind die Durchbruchzeiten direkt proportional dem Quadrat der Probendicken [s. Gleichung (2)]. Messungen an *bedampften* Proben verschiedener Dicke s , aber annähernd gleich dicker Aufdampfschicht, zeigten jedoch davon abweichende Ergebnisse: bei geringeren Probenstärken s erhält man kleinere Werte für den Diffusionskoeffizienten D_{eff} . Dies deutet auf das Vorhandensein eines zusätzlichen Durchtrittswiderstandes hin, der sich allerdings durch Messungen an verschieden dicken Proben und anschließende Extrapolation der Meßwerte auf die Probendicke $s \rightarrow \infty$ eliminieren läßt. Bei einer Auftragung von $1/D_{\text{eff}}$ gegen $1/s^2$ konnten die erhaltenen Meßwerte $D_{\text{eff}}(s)$ hinreichend gut durch Geraden dargestellt werden, wie in Abb. 2

am Beispiel der Diffusion von H in Ta gezeigt wird; die Ordinatenabschnitte ($1/s^2 \rightarrow 0$ bzw. $s \rightarrow \infty$) liefern dabei die „wahren“ Diffusionskoeffizienten D . Bei Verwendung sehr dicker Meßproben kann die Extrapolation entfallen, da z. B. für Nb und Ta bei $s \gtrsim 300 \mu\text{m}$ D_{eff} um weniger als 10% von D abweicht.

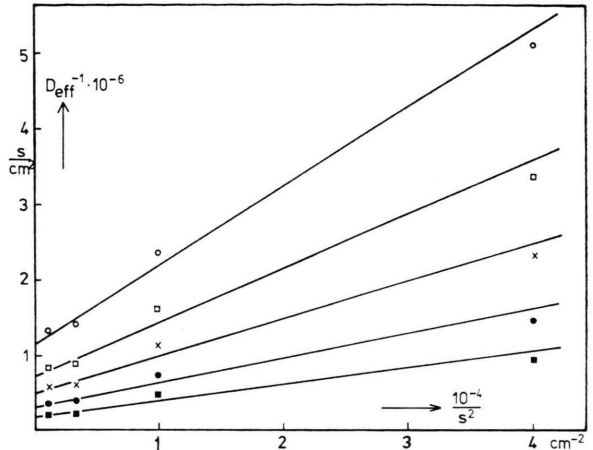


Abb. 2. Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{eff} von der Probendicke s beim System Ta/H; Temperaturen: \circ 278 K; \square 294 K; \times 313 K; \bullet 333 K; \blacksquare 357 K.

Auf die geringfügigen, allerdings systematischen Abweichungen der Meßwerte vom Geraden-Verlauf wird weiter unten bei der Diskussion der Ursache des Durchtrittswiderstandes näher eingegangen werden.

Die durch Extrapolation erhaltenen Ergebnisse aus den elektrochemischen „Durchbruchzeit-Messungen“ sind in Tab. 2 aufgeführt. Vergleicht man die Werte für das System Ta-H mit den in Tab. 1 angegebenen, so fällt die gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf, die aus Gitterexpansionsmessungen erhalten wurden, einem Verfahren, bei dem die Wasserstoff-Diffusion unmittelbar im Innern des Metalls verfolgt wird und Hemmungen beim Durchtritt durch Phasengrenzen daher keine Rolle spielen können.

Eine andere Methode, von Durchtrittshemmungen unbeeinflusste Diffusionsmessungen durchzuführen, nutzt den Gorsky-Effekt an mit Wasserstoff beladenen Proben aus. Dieser Effekt beruht auf einem diffusionsbedingten anelastischen Relaxationsprozeß, der sowohl statisch über die Messung der elastischen Nachwirkung (Methode von Schaumann et al.³⁻⁵)

Tab. 2. Diffusionsdaten von Wasserstoff und Deuterium in V, Nb und Ta.

		Schaumann et al., ³⁻⁵	Cantelli et al. ⁶⁻⁹	vorliegende Arbeit *
T a n t a l				
<i>E</i>	H	$3,23 \pm 0,09$	$3,46 \pm 0,7$	$3,46 \pm 0,14$
[kcal/g-At]	D	$3,76 \pm 0,14$	$4,06 \pm 0,185$	$3,63 \pm 0,14$
<i>D</i> [cm ² /s]	H	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$8,67 \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
(25 °C)	D	$8,53 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
<i>D</i> ₀ [cm ² /s]	H	$(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4} \pm 0,6$	$(7,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$
	D	$(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	$(3,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$
N i o b				
<i>E</i>	H	$2,44 \pm 0,14$ ****	$2,52 \pm 0,115$	$2,5 \pm 0,1$
[kcal/g-At]	D	$2,98 \pm 0,14$		$2,8 \pm 0,12$
<i>D</i> [cm ² /s]	H	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$7,77 \cdot 10^{-6}$	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
(25 °C)	D	$3,57 \cdot 10^{-6}$	—	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
<i>D</i> ₀ [cm ² /s]	H	$(5,0 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ ****	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(3,6 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
	D	$(5,4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	—	$(5,0 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
V a n a d i n				
<i>E</i>	H	$1,15 \pm 0,1$	$1,36 \pm 0,16$	$1,45 \pm 0,15$ **
[kcal/g-At]	D	$1,845 \pm 0,1$	$1,68 \pm 0,14$	$1,9 \pm 0,15$ ***
<i>D</i> [cm ² /s]	H	$5,01 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
(25 °C)	D	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
<i>D</i> ₀ [cm ² /s]	H	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,4 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$ **
	D	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(3,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$ ***

* Ergebnisse für $s \rightarrow \infty$ und vorbeladene Proben. ** für $s=625 \mu\text{m}$. *** für $s=535 \mu\text{m}$. **** für $T \geq 300 \text{ K}$.

als auch dynamisch über die Messung der inneren Reibung (Methode von Cantelli et al. ⁶⁻⁹) ausgenutzt werden kann. Mit dieser Methode ist die Diffusion beider Isotope sowohl in Ta als auch in Nb und V untersucht worden. Die mit ihr erhaltenen Ergebnisse sind daher zum Vergleich den eigenen in Tab. 2 gegenübergestellt. Diese Tabelle zeigt die im Rahmen der Fehlergrenzen recht gute Übereinstimmung der elektrochemisch gemessenen Werte mit den Ergebnissen der o. a. Autoren. Insbesondere zeigt ein Vergleich der Daten für die Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Vanadin, daß die elektrochemische Methode auch bei den hier recht großen Beweglichkeiten ($D \gtrsim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; entsprechend Durchbruchzeiten von einigen Sekunden bei einer Probendicke von $s \approx 600 \mu\text{m}$) zuverlässige Werte für die Diffusionskoeffizienten liefert, auch wenn die Methode Grenzflächendurchgänge einschließt.

5. Diskussion

a) Oberflächenaktivierung unedler Übergangsmetalle

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß es gelingt, unedle Übergangsmetalle durch Aus-

heizen bei sehr hohen Temperaturen im UHV von oxidischen Deckschichten zu befreien. Durch anschließendes Bedampfen der reinen Proben mit Pd läßt sich eine erneute Oxidation an Luft und in wäßriger Elektrolyt-Lösung zuverlässig verhindern, so daß die auf diese Weise vorbehandelten Metallproben für die Anwendung elektrochemischer Diffusionsmeßverfahren wasserstoffdurchlässig bleiben. Die Ursache der insbesondere bei Verwendung sehr dünner Meßproben zu beobachtenden Diffusionshemmungen (s. Abb. 2) ist daher nicht in dem Vorhandensein restlicher, nicht verdampfter Oxide zu suchen, wie an den Systemen Pd/Ta und Pd/Nb gezeigt wurde¹³, sondern vielmehr in der speziellen Übergangsstruktur der neu geschaffenen Phasengrenzschicht Pd/Me. Der Diffusionswiderstand der reinen Aufdampfschicht ist dagegen vernachlässigbar klein.

Da das kfz-Gitter der Aufdampfschicht an das krz-Gitter der Metallunterlage grenzt — bei unterschiedlicher Gitterkonstante —, steht für das Passieren der Phasengrenzfläche Pd/Me eine geringere Zahl von Durchtrittswegen als in einer nicht abgedeckten reinen Metalloberfläche zur Verfügung. Andererseits wird wegen der bevorzugten Orientierung der (111)-

bzw. (100)-Flächen parallel zur makroskopischen Oberfläche der Metallproben¹³ die Zahl der aktiven Übergangsstellen pro Flächeneinheit verglichen mit der vielfach orientierten Oberfläche einer nicht ausgeheizten Probe reduziert.

Eine dadurch hervorgerufene Verkleinerung der effektiven Diffusionsfläche (Siebeffekt) vermag allerdings nicht die starke Verringerung des D_k z. B. um den Faktor 2 bei einer 100 μm dicken Ta-Folie (s. Abb. 2) gegenüber dem „wahren Wert“ zu erklären.

Ergebnisse von SIMS- und AES-Untersuchungen²⁰, die zeigen, daß sich zwischen aufgedampftem Pd und der Me-Unterlage eine dünne Legierungsschicht ausbildet, legen nahe, die Reduzierung der Diffusionsgeschwindigkeit der geringen Permeabilität dieser Legierungsschicht zuzuschreiben: In das Grundmetall eingedrungenes Pd blockiert einen großen Teil der Zwischengitterplätze, wodurch die Löslichkeit des Wasserstoffs herabgesetzt und der Häufigkeitsfaktor der Diffusion stark verringert werden (Umwegfaktor). Wie die Meßergebnisse zeigen (s. u.), unterscheidet sich die Aktivierungsenergie der Diffusion in der Legierungsschicht nur unwesentlich von der im Grundmetall.

Wie in Abb. 2 gezeigt wurde, lassen sich die bei verschiedenen Probendicken erhaltenen Werte für die effektiven Diffusionskoeffizienten in guter Näherung durch eine Ausgleichsgerade $1/D_{\text{eff}} - (1/s)^2$ darstellen. Die geringfügigen, aber systematischen Abweichungen vom Geraden-Verlauf können durch ein Zu-

satzglied c/s berücksichtigt werden:

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{D} + \frac{b}{s^2} + \frac{c}{s}, \quad (3)$$

wie sich aus den Ausgleichsparabeln in Abb. 3 entnehmen läßt. Faßt man als Maß für den Diffusionswiderstand die auf die Längeneinheit bezogene Diffusionszeit ($\tau/s = s/D$) auf, so erhält man für den Gesamtwiderstand des hier vorliegenden 5-Schichten-Systems aus Ta-Probe (Dicke s , Diffusionskoeffizient D), den beiden Pd-Aufdampfschichten (s_{Pd} , D_{Pd}) und den dazwischen liegenden Legierungsschichten (s_x , D_x) die Summe:

$$\sum_i \frac{s_i}{D_i} = \frac{s_{\text{ges}}}{D_{\text{eff}}} = \frac{s}{D} + \frac{2 s_{\text{Pd}}}{D_{\text{Pd}}} + \frac{2 s_x}{D_x} = \frac{s}{D} + R_d. \quad (4)$$

Beim Vergleich mit Gl. (3) kann $s_{\text{ges}} \approx s$ gesetzt werden. Es folgt dann:

$$\frac{2 s_{\text{Pd}}}{D_{\text{Pd}}} + \frac{2 s_x}{D_x} = \frac{b}{s} + c \equiv R_d, \quad (5)$$

wobei R_d als „Durchtrittswiderstand“ bezeichnet werden soll. Da der Durchtrittswiderstand der Pd-Aufdampfschichten kaum ins Gewicht fällt, gilt in guter Näherung $R_d \approx 2 s_x/D_x$. Gl. (5) enthält eine Abhängigkeit des Durchtrittswiderstandes R_d bzw. der Hemmschichtdicke s_x von der Dicke s der bedampften Ta-Probe. Diese Abhängigkeit läßt sich dadurch erklären, daß eine dünnere Probe während des Aufdampfprozesses (ca. 2 min) durch die vom Verdampfertiegel ausgehende Wärmestrahlung stärker aufgeheizt*** und eine Legierungsbildung dadurch gefördert wird. Die Dicke der Legierungsschicht s_x läßt sich aus den AES- und SIMS-Untersuchungen an bedampften Proben abschätzen. Für $s = 100 \mu\text{m}$ ergibt sich eine ungefähre mittlere Dicke für die verschiedenen Meßtemperaturen von $s_x \approx 40 \text{ \AA}$.

Mit den aus der Ausgleichsparabel berechneten Koeffizienten b und c (s. Abb. 3) und der Schichtdicke s_x läßt sich nach Gl. (5) der Diffusionskoeffizient D_x berechnen. Aus der Auftragung der für verschiedene Temperaturen erhaltenen D_x -Werte in einem Arrhenius-Diagramm ergab sich:

$$D_x = 8 \cdot 10^{-8} \cdot \exp \{ -3900 \text{ cal/g} - \text{At}/RT \}. \quad (6)$$

*** Proben einer Stärke von 100 μm erreichten Temperaturen von ca. 200 °C. Diesen Temperatureinfluß zeigen AES-Dünnschichtanalysen an mit Pd-Filmen steigender Dicke bedampften Proben durch eine deutliche Verbreiterung der Pd/Ta-Übergangsschicht.

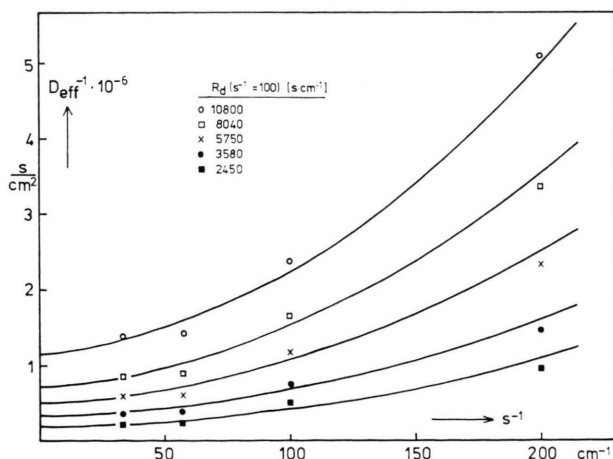


Abb. 3. Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{eff} von der Probendicke s beim System Ta/H; Temperaturen: ○ 278 K; □ 294 K; × 313 K; ● 333 K; ■ 357 K.

Um die Hemmschicht auch bezüglich ihrer Löslichkeit zu charakterisieren, wurden die Ergebnisse in stationärer Permeationsmessungen an einer Ta-Probe gleicher Dicke ($100\ \mu\text{m}$) für das 5-Schichten-Problem (Pd/Hemmschicht/Ta/Hemmschicht/Pd) ausgewertet. Mit den bekannten Daten für Pd und Ta ergab sich daraus für diese Schicht bei Raumtemperatur eine um etwa den Faktor 100 geringere Löslichkeit als für Tantal; die Löslichkeit liegt damit zwischen der des Pd und des Ta.

b) Die Besetzbarkeit von Zwischengitterplätzen im Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie der Diffusion

Die Frage, welche Zwischengitterplätze in kubischen Metallgittern (Oktaeder- oder Tetraederlücken) der gelöste Wasserstoff als stabile Gleichgewichtslagen besetzt bzw. beim Diffusionsprozeß mit bestimmter Sprungfrequenz wechselt, kann bisher mit experimentellen Methoden nicht befriedigend und eindeutig beantwortet werden. So erlaubt die Analyse der quasielastischen Neutronenbeugung eine eindeutige Interpretation bisher nur für den Fall der Wasserstoff-Bewegung im kfz-Gitter des Palladiums derart, daß nur Sprünge zwischen benachbarten Oktaederlücken erfolgen^{21, 22}. Nach Neutronenbeugungs-

messungen am krz-System V/H werden möglicherweise beide Arten von Plätzen besetzt, wobei die Tetraederplätze bevorzugt zu sein scheinen^{23, 24}. Linienbreitenmessungen am System Ta/H lassen den Schluß zu, daß Sprünge zwischen benachbarten Tetraederlücken beim Diffusionsprozeß dominieren²⁵. Ein analoges Ergebnis lieferte die detaillierte Analyse der quasielastischen Beugungslinien aus Messungen an mit H beladenen Ta-Einkristallen²⁶.

Auch beim Nb können die Ergebnisse noch nicht eindeutig interpretiert werden, obwohl die meisten Neutronenbeugungsuntersuchungen gerade am Nb/H-System durchgeführt worden sind^{27, 28}.

Unabhängig von einem durch die Festlegung bestimmter Aufenthaltszeiten bzw. Sprungfrequenzen zu konstruierenden Sprungmodell – wie bei der Auswertung von Neutronenbeugungsexperimenten notwendig – läßt sich der durch die Gittergeometrie vorgegebene energetisch günstigste Weg für den Diffusionsprung näherungsweise berechnen.

Durch Überlagerung der Abstoßungspotentiale der einzelnen Gitteratome eines als starr angesehenen krz-Gitters nach dem Ansatz von Born²⁹ erhält man ein Potentialfeld, wie es für die (100)-Fläche durch die Äquipotentiallinien in Abb. 4 dargestellt ist. Das Potentialminimum liegt eindeutig in der Tetraederlücke, die demnach in dieser Näherung als stabile Ausgangslücke anzusehen ist. Der energetisch günstigste Diffusionsweg führt an der Oktaederlücke vorbei über einen schwach ausgeprägten Potential-sattel (bei X in Abb. 4), so daß direkte T-T-Sprünge am wahrscheinlichsten sind.

Das Bild eines starren Metallgitters ist allerdings unbefriedigend, da zusätzlich berücksichtigt werden muß, daß der gelöste Wasserstoff infolge seines „Raumbedarfs“ sowohl bei der Besetzung von Zwischengitterplätzen als auch beim Sprung über die Potentialschwelle das Gitter verzerrt und damit die Potentialverhältnisse im Metall in charakteristischer Weise, abhängig von der Gitterkonstanten und den elastischen Konstanten, verändert. Mit Hilfe einfacher Ansätze für die elastische Verzerrung soll daher untersucht werden, ob die Besetzung von Tetraederlücken und der direkte T-T-Sprung sich auch unter Berücksichtigung dieser Einflüsse als die wahrscheinlichste Möglichkeit ergeben und ob sich mit dieser Vorstellung die unterschiedlichen Werte der Aktivierungsenergien der Diffusion in den drei untersuchten Metallen V, Nb und Ta (s. Tab. 2) verstehen lassen.

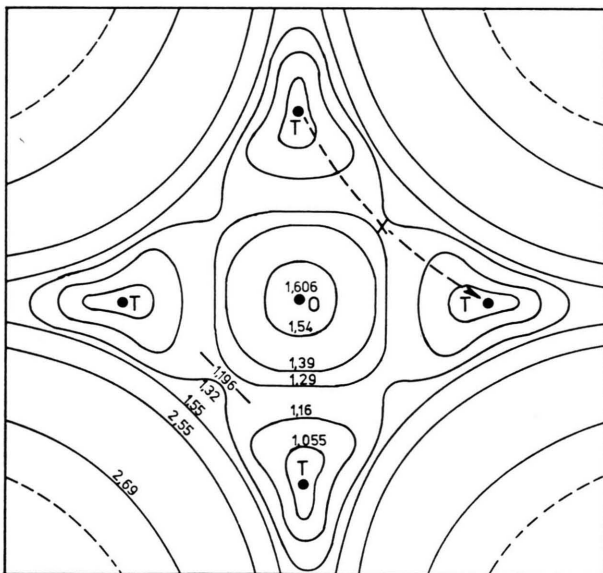


Abb. 4. Äquipotentiallinien in einem krz-Gitter (100-Fläche); O Oktaeder-, T Tetraederlücke; die eingetragenen Zahlen sind relative Potentialwerte bezogen auf das Potentialminimum der Tetraederlücke; T → X → T: wahrscheinlichster Sprungweg.

Der Energiebeitrag der elastischen Verzerrung läßt sich im Anschluß an die Vorstellungen von Beshers³¹ berechnen, indem man ihn proportional setzt der Summe $\sum_{ij} E_i \Delta_{ij}^2$. Darin ist Δ_{ij} die Komponente der Auslenkung des Gitteratoms j in Richtung i , die durch das gelöste H-Atom hervorgerufen wird, und $E_i = E_{hkl}$ der Elastizitätsmodul in dieser Richtung. Die E_{hkl} -Werte lassen sich aus den bekannten elastischen Konstanten $c_{\alpha\beta}$ ³² der Metalle V, Nb und Ta berechnen:

$$\frac{1}{E_{hkl}} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} - 2 \left(\frac{1}{c_{11} - c_{12}} - \frac{1}{2c_{44}} \right) \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) \quad (7)$$

(α_i = Richtungskosinusse gegenüber den kubischen Achsen).

Die Werte der Elastizitätsmoduln in den zu betrachtenden Verzerrungsrichtungen sind in Tab. 3 aufgeführt. Sie beziehen sich auf die reinen nicht verunreinigten Metalle und sollten auch für die hochverdünnten Wasserstoff-Lösungen, wie sie gerade mit der elektrochemischen Methode untersucht werden können, gelten.

Berücksichtigt man nur die Auslenkung von Gitteratomen der ersten Koordinationssphäre, so lassen

Tab. 3. Relative Energiewerte W^* und Q^* , berechnet nach Gln. (8)–(11), und die zu ihrer Berechnung notwendigen physikalischen Größen; a = Gitterkonstante, E = Elastizitätsmodul, ν = Schwingungsfrequenz, γ = Temperaturkoeffizient der Elektronenwärme, r_H = rel. Radius des H-Atoms, berechnet nach Gleichung (17).

	V	Nb	Ta
a (Å)	3,03	3,30	3,30
E_{100} (10^{12} dyn/cm ²)	1,472	1,515	1,451
E_{210} (10^{12} dyn/cm ²)	1,319	1,074	1,726
E_{110} (10^{12} dyn/cm ²)	1,246	0,923	1,932
E_{411} (10^{12} dyn/cm ²)	1,363	1,179	1,631
W_o^*	3,5	3,2	3,1
W_T^*	1,0	0,41	0,66
Q_{o-o}^*	1,83	1,67	1,59
Q_{T-T}^*	1,0	0,67	1,07
γ (mJ/K ² g-At) ^{36–38}	9,9	6,4	5,28
$\nu \cdot 10^{-13}$ (s ⁻¹) ³⁵	4,0	3,6	3,5
r_H (Å)	0,5	0,56	0,54
W_o^*	3,5	4,8	4,0
W_T^*	1,0	1,25	1,44
Q_{T-T}^*	1,0	1,1	1,5

sich die Verzerrungsbeträge W zur Besetzung einer Tetraederlücke (Verschiebung von vier Atomen) und einer Oktaederlücke (Verschiebung der zwei nächstenbenachbarten Atome des im krz-Gitter tetragonal gestauchten Oktaeders) durch ein Wasserstoffatom mit dem Radius r_H angeben:

$$W_T = 4(r_H - r_T)^2 E_{210}, \quad (8)$$

$$W_O = 2(r_H - r_O)^2 E_{100}. \quad (9)$$

Im krz-Hartkugeligitter gilt dabei für die Radien der Tetraeder- und Oktaederlücke: $r_T = 0,126 a$ und $r_O = 0,067 a$ mit a = Gitterkonstante.

Die Platzwechselenergien Q für die verschiedenen Sprungmöglichkeiten lassen sich in ähnlicher Weise angeben. Für einen O–O-Sprung, der über eine Tetraederlücke erfolgt und damit dieselbe Energie erfordert wie ein T–O–T-Sprung, müssen die beiden nächsten Gitteratome der benachbarten Oktaederlücke genügend weit ausgelenkt werden, so daß gilt:

$$Q_{O-O} = Q_{T-O-T} = Q_{O-T} + Q_{T-O} = 2(r_H - r_O)^2 E_{100}. \quad (10)$$

Der direkte T–T-Sprung verläuft durch eine Sattelpunktslücke, die von drei Atomen der gemeinsamen Fläche der benachbarten Tetraeder gebildet wird (vgl. Sattelpunkts Höhe X in Abb. 4). Für Q_{T-T} ergibt sich demnach:

$$\begin{aligned} Q_{T-T} &= 3 E_{210} \{ [(r_H - r_T) + (r_H - r_X)]^2 - (r_H - r_T)^2 \} \\ &\quad + (r_H - r_T)^2 E_{210} \\ &= 3 E_{210} [(r_H - r_T) + (r_H - r_X)]^2 \\ &\quad - 2 E_{210} (r_H - r_T)^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Infolge des zuvor besetzten und damit aufgeweiteten Tetraederplatzes ist für den Radius der Sattelpunktslücke anzusetzen:

$$r_X = \frac{3}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} r_H - \left(\frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{3}{8} \cdot \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{5}} \right) a, \quad (12)$$

mit a = Gitterkonstante.

Aus den Gln. (8)–(11) ergeben sich mit einem für das Wasserstoffatom angenommenen Radius von $r_H = 0,5$ Å die in Tab. 3 zusammengestellten und willkürlich auf V bezogenen Relativwerte [$W^* = W/W_T(V)$ und $Q^* = Q/Q_{T-T}(V)$].

Das Ergebnis $W_T < W_O$ und $Q_{T-T} < Q_{O-O}$ zeigt, daß der Wasserstoff bevorzugt die Tetraederlücken

* Die den Verschiebungsrichtungen in der Sattelpunktslücke entsprechenden Elastizitätsmoduln $2 E_{411} + E_{110}$ sind mit nur geringem Fehler durch $3 E_{210}$ zu ersetzen (vergleiche Tabelle 3).

besetzt und daß direkte T–T-Sprünge ohne die Beteiligung von Oktaederlücken die geringste Aktivierungsenergie erfordern. Mit $Q_{T-T}(\text{Ta})/Q_{T-T}(\text{Nb}) = 1,6$ wird das experimentell gefundene Verhältnis der Aktivierungsenergien annähernd richtig wiedergegeben (vgl. Tab. 2), während nach dieser Abschätzung für die Diffusion in Vanadin und Tantal – im Gegensatz zum Experiment – etwa gleich große Aktivierungsenergien erwartet werden sollten. Dieses Ergebnis ist nahezu unabhängig von der Wahl anderer r_H -Werte.

Hier zeigt sich, daß die Annahme eines reinen Hartkugeligitters mit einem als konstant angenommenen Radius für den Wasserstoff eine zu starke Vereinfachung darstellt. Es muß daher ein unterschiedlicher „Raumbedarf“ für das Wasserstoff-Atom in den drei Metallen angenommen werden. Eine Erklärung hierfür liefert das Modell des „abgeschirmten Protons“, nach dem die Repulsionswirkung vom gelösten Wasserstoff auf die Gitteratome durch einen vom Elektronenzustand des Wirtsgitters abhängigen – für die drei Metalle verschiedenen – Abschirmradius bestimmt wird³³.

Überträgt man diese Vorstellung auf das Modell des elastischen Hartkugeligitters, so muß dem Wasserstoff formal ein von der Abschirmung in dem jeweiligen Metall abhängiger Hartkugelradius r_H zugeordnet werden.

Die Zuordnung ergibt sich aus der Äquivalenz der Repulsionskräfte zwischen dem H-Atom und seiner Umgebung in den beiden Modellen, im ersten Fall charakterisiert durch eine Kugelpartikel in einem elastischen Hartkugeligitter (Verzerrungseffekt), im zweiten durch ein in seiner Ladung teilweise abgeschirmtes Proton in einem „Metallionen“-Gitter (Abstoßungseffekt). Die im zweiten Fall auftretende Repulsionsenergie des abgeschirmten Protons läßt sich mit der Annahme eines harmonischen Oszillators der Schwingungsfrequenz ν in der Gleichgewichtslage folgendermaßen angeben³⁴:

$$E_{\text{rep}} \sim m \nu^2 / \lambda^2 \quad (13)$$

(m = Masse des Protons, λ = Abschirmparameter).

Der von der Zustandsdichte an der Fermi-Grenze $N(\epsilon_f)$ nach der Beziehung

$$\lambda^2 = 4 \pi e^2 N(\epsilon_f) \quad (14)$$

abhängige Abschirmparameter läßt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Elektronenwärme

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N(\epsilon_f) \quad (15)$$

berechnen. Damit gilt die Äquivalenzbeziehung in der Form:

$$m \frac{\nu^2}{\gamma} \sim (r_H - r_T)^2 E_{210}, \quad (16)$$

wenn man die Tetraederlücken, wie es wahrscheinlich ist, als die stabilen Gleichgewichtslagen der H-Atome annimmt.

Mit Hilfe dieser Beziehung lassen sich die den verschiedenen Elektronenzuständen entsprechenden Radien r_H für ein elastisches Hartkugeligitter berechnen, wenn der Bezugzustand wieder für Vanadin mit $r_H = 0,5 \text{ \AA}$ festgelegt wird:

$$(r_H - r_T)_{\text{Nb, Ta}} = \frac{\nu(\text{Nb, Ta})}{\nu(\text{V})} \cdot \left[\frac{\gamma(\text{V}) E_{210}(\text{V})}{\gamma(\text{Nb, Ta}) E_{210}(\text{Nb, Ta})} \right]^{1/2} \cdot (0,5 - r_T)_V. \quad (17)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Radienwerte sind ebenfalls in Tab. 3 angegeben.

Berechnet man mit diesen für die verschiedenen Metalle unterschiedlichen Radien r_H die W^* - bzw. Q^* -Werte (s. Tab. 3), so zeigt sich, daß die Besetzung von Tetraederlücken in den drei Metallen in diesem erweiterten Verzerrungsmodell weiterhin begünstigt bleibt, die Diffusionssprünge zwischen diesen aber jetzt beim Übergang vom V über Nb zum Ta eine steigende Platzwechselenergie (Aktivierungsenergie) in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen erfordern.

Dies bedeutet, daß bei der Diffusion interstitiell gelöster Teilchen in den krz-Metallen die Abstufung in den Aktivierungsenergien $E_{\text{Ta}} > E_{\text{Nb}} > E_{\text{V}}$ auf den elektronischen Einfluß des Wirtsgitters zurückgeführt werden kann.

Auf eine Diskussion des Isotopieeffektes wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet, weil bis heute noch eine Theorie fehlt, die das „normale“ Isotopieverhalten bei der Diffusion von H und D in Vb-Metallen auf der einen und das „inverse“ Isotopieverhalten beim Pd auf der anderen Seite eindeutig erklären kann.

Herrn Prof. Dr. E. Wicke gilt unser besonderer Dank für viele wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen.

- ¹ E. Wicke u. A. Obermann, Z. physik. Chem. N.F. **77**, 163 [1972].
- ² H. Züchner, Z. physik. Chem. N.F. **82**, 240 [1972].
- ³ G. Schaumann, J. Völkl u. G. Alefeld, Phys. Stat. Sol. **42**, 401 [1970].
- ⁴ J. Völkl, G. Schaumann u. G. Alefeld, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1805 [1970].
- ⁵ G. Schaumann, J. Völl u. G. Alefeld, Phys. Rev. Letters **21**, 891 [1968].
- ⁶ R. Cantelli, F. M. Mazzolai u. M. Nuovo, Phys. Stat. Sol. **34**, 597 [1969].
- ⁷ R. Cantelli, F. M. Mazzolai u. M. Nuovo, J. Physique **32**, C2-59 [1971].
- ⁸ R. Cantelli, F. M. Mazzolai u. M. Nuovo, Jül.-Conf.-6 (Vol. II), S. 770, Jülich 1972.
- ⁹ R. Cantelli, F. M. Mazzolai u. M. Nuovo, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1811 [1970].
- ¹⁰ M. W. Mallet u. B. G. Koehl, J. Electrochem. Soc. **109**, 968 [1962].
- ¹¹ A. C. Makrides, M. Wright u. R. McNeill, Final Report on Contract DA-49-186-AMC-136(D); Harry Diamond Laboratories, 1965.
- ¹² G. Holleck, J. Phys. Chem. **74**, 1957 [1970].
- ¹³ N. Boes u. H. Züchner, Z. Naturforsch. **31a**, 754 [1976]; voranstehende Arbeit.
- ¹⁴ H. Züchner u. N. Boes, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **76**, 783 [1972].
- ¹⁵ N. Boes u. H. Züchner, J. Less Common Metals **49**, 223 [1976].
- ¹⁶ N. Boes, Dissertation, Münster 1974.
- ¹⁷ H. Züchner, Z. Naturforsch. **25a**, 1490 [1970].
- ¹⁸ N. Boes u. H. Züchner, Phys. Stat. Sol. (a) **17**, K 111 [1973].
- ¹⁹ A. Küssner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **66**, 675 [1962].
- ²⁰ N. Boes u. H. Züchner, wird veröffentlicht.
- ²¹ K. Sköld u. G. Nelin, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 2369 [1967].
- ²² J. M. Rowe, J. J. Rush, L. A. de Graaf u. G. A. Ferguson, Phys. Rev. Lett. **29**, 1250 [1972].
- ²³ J. J. Rush u. H. E. Flotow, J. Chem. Phys. **48**, 3795 [1968].
- ²⁴ L. A. de Graaf, J. J. Rush, H. E. Flotow u. J. M. Rowe, J. Chem. Phys. **56**, 4574 [1972].
- ²⁵ J. J. Rush, R. C. Livingston, L. A. de Graaf, H. E. Flotow u. J. M. Rowe, J. Chem. Phys. **59**, 6570 [1973].
- ²⁶ J. M. Rowe, J. J. Rush u. H. E. Flotow, Phys. Rev. **B 9**, 5039 [1974].
- ²⁷ J. H. L. Birchall u. D. K. Ross, Jül.-Conf.-6 (Vol. I), S. 313, Jülich 1972.
- ²⁸ N. Stump, W. Gissler u. R. Rubin, Phys. Stat. Sol. **54**, 295 [1972].
- ²⁹ M. Born, in Handbuch der Physik, Bd. XX/V/2, Springer-Verlag, Berlin 1933.
- ³⁰ A. Obermann, Diplomarbeit, Münster 1970.
- ³¹ D. N. Beshers, J. Appl. Phys. **36**, 290 [1965].
- ³² D. I. Bolef, J. Appl. Phys. **32**, 100 [1961].
- ³³ Y. Ebisuzaki u. M. O'Keeffe, Progr. Solid State Chem. **4**, 187 [1967].
- ³⁴ L. Katz, M. Guinan u. R. J. Borg, Phys. Rev. **B 4**, 330 [1971].
- ³⁵ M. Sakamoto, J. Phys. Soc. Japan **19**, 1862 [1964].
- ³⁶ D. Rohy u. R. M. Cotts, Phys. Rev. **B 1**, 2484 [1970].
- ³⁷ F. J. Morin u. J. P. Maita, Phys. Rev. **129**, 115 [1963].
- ³⁸ F. Ducastelle, R. Caudron u. P. Costa, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1247 [1970].