

Válasz Dr. Menyhárd Miklós bírálói véleményére

Köszönöm Bírálómnak, Dr. Menyhárd Miklósnak az MTA doktorának a disszertációm gondos elolvasását és bírálatát. Külön öröm számomra, hogy a dolgozatban foglaltakat hasznosnak találta. Bírálatában feltett kérdéseire a következőkben válaszolok.

Bevezetésében azt írja, hogy idézem: „A dolgozat témáját a túl általános cím nem adja meg pontosan. ...” Véleményével egyetértek. Nehéz volt jó címet adni. Az alapvető törekvés mégiscsak az volt, hogy összefoglalja az évek során elvégzett munka egy részét. Ami a fejezetek egymásra épülését illeti, a koncepció az volt, hogy megmutassam hogy kerülhettem a kísérleti munka vonzásába a számítógépes szimulációtól elindulva. Az összefoglalt témák mindazonáltal – függetlenül attól, hogy szimulációs, vagy kísérleti munkát mutatnak be – mindegyike valamilyen határfelületen lejátszódó diffúziós problémát tárgyal, emiatt választottam ezt a címet.

Bírálóm egyes fejezetekre vonatkozó kérdéseire a következő válaszokat adom.

2. fejezet Felületi és határfelületi szegregáció nanoszerkezetű anyagokban

Kérdés:

a./ A szerző a " felvágott kötés modell" – el foglalkozik. Ez a modell ideálisan írja le a vékonyréteg rendszereket. Mennyire jól alkalmazható ez a leírás nano részecskék esetén, ahol mindhárom dimenzióban kis méretek jelennek meg, és amelyeknél a felületi atomok/térfogati atomok arány már nagy?

A modell talán egyszerű ahhoz, hogy kantitatív becsléseket adjon három dimeziós objektumok határfelületéről, ahhoz azonban elég jó, hogy áttekintést nyújtson a lehetséges egyensúlyi állapotról, megmutassa milyen lehet a határfelület közelben a komponensek koncentrációeloszlása, ami akár a szerkezetre is utalhat. A válasz tehát az, hogy ugyan pontos leírást nem várhatunk egy ilyen egyszerű megközelítéstől, kvalitatív becslésre azonban mindenképpen alkalmas. A dolgozat 2.3 fejezetében például nanokristályos anyag egyensúlyi szemcseméretének hőmérsékletfüggésére adtam meg egy összefüggést arra az esetre, amikor szemcsehatárok teljesen telítettek. A modellt tömbi nanokristályos anyag leírására használtuk, amit azért tehettünk meg, mert a szemcsehatárokon ülő atomok kötéseinek egy része is felvágott kötés. Monorészecske esetén hasonló kvalitatív összefüggéseket lehetne megadni, de ott a felvágott kötések nagyobb száma miatt a felület hatása jóval erősebb lenne.

b./ A szerző említi, hogy szemcsehatár szegregációnál kísérletileg megfigyelt jelenség a szemcsehatár-szegregáció kölcsönhatás, azaz, hogy a szemcsehatár szerkezete megváltozik a szegregáció hatására. Ez úgy is mondható, hogy a teljes energia minimalizációja történik. Azt gondolnám, hogy nanorészecskékénél ez még hangsúlyozottabban lehet fontos, azaz a részecske felülete megváltozhat a szegregáció, vagy deszegregáció hatására. Tudják modellezni ezt a felsorolt egyenletek?

Az előző kérdésre adott választ kiegészítve, a szerkezet változását az egyenletek nem tudják követni. Az egyenletekben szereplő laterális és vertikális koordinációs számok, a megoldás során nem változnak és a felület végig sík marad. A határfelület közelében a koncentrációeloszlásról viszont atomi rétegenkénti felbontással kapunk leírást.

c./ Ha jól értem ebben a tárgyalásban nem foglalkozik a szennyezők szegregációjával, ami pedig megváltoztathatja a felületi feszültséget és így jelentősen

hathat a többségi komponens szegregációjára. Lehet, hogy nano-részecskéknél ez elhanyagolható, de ha nem, akkor a fázisszeparációt, szemcseméret stabilizációt is befolyásolhatja. Hozzászólna ehhez a problémához?

Amennyiben a szennyezők elfoglalják a felületen lévő „szabad” helyeket, vagy annak akár egy részét, megváltozik a felületi fedettség, illetve megváltozik a felület termodinamikai stabilitása. A disszertációban bemutatott modell egyenleteit úgy kaptuk, hogy a felvágott kötések figyelembevételével írtuk fel a rendszer teljes szabadenergiáját, majd ezt minimalizáltuk különböző feltételek mellett. A szennyező, mint harmadik komponens kerülhetne be a leírásba, ami a szabadenergiafüggvényt, így a rendszer termodinamikai stabilitását változtatja meg a felületi energián keresztül. Azt, hogy a végeredményt ez részleteiben hogyan változtatja meg, nehéz megmondani, de véleményem szerint ha a szennyezőkoncentráció 1-2at%, vagy az alatti, a szemcseméret csökkenésével a felület-térfogat arány annyira megnő, hogy a felületen a megjelenő szennyező koncentráció egyre csökken, a szennyező hígul, mivel nem tudja a felületet telíteni, vagyis egy bizonyos szemcseméret alatt nem lesz különösebb hatása az egyensúlyi állapotra ekkor is kialakulhatnak a „tiszta” mintában kapott egyensúlyi állapotok a szennyező atomok kötési energiáinak figyelembevételével. Azt nehéz megmondani, hogy ezek az állapotok metastabil, vagy stabil állapotok lesznek-e. Ami a fázisszeparációt illeti, ott a helyzet hasonló. A szennyező miatt a rendszer Gibbs-féle szabadenergiájába bekerülő tagok minden bizonnyal befolyásolják a rendszer Fowler-Guggenheim izotermáját, így könnyen előfordulhat, hogy a szennyezők figyelembevétele elmossa, vagy más hőmérséklet tartományba tolja a „tiszta” anyagban megjósolt felületi fázisátalakulást. Meg kell azonban jegyezni, hogy számos elméleti és kísérleti kutatás során megmutatták, hogy a tömbi nanoszerkezetű anyagok termikus stabilitása nagymértékben növelhető fémes szennyezők szemcsehatár szegregációjával^{1,2,3}.

3. fejezet Szilárdtest reakció többalkotós ötvözetekben

Kérdés:

Ismer e olyan alkalmazást ahol a kialakuló mintázat hasznos lehet?

A jelenséget ismereteim szerint először a $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Zn}$ rendszerben figyelték meg, melyet számos egyéb három és négyalkotós rendszer követett. A vizsgálatok a jelenség magyarázata mellett arra is kiterjedtek, hogy hogyan lehet befolyásolni a kialakuló periódikus szerkezet hullámhosszát, valamint a létrejövő fázisok közti határfelületek élességét, geometriáját. Abban gondolkodtak, hogy ha lehetne csökkenteni a hullámhosszat, valamint ki lehetne alakítani éles határfelületeket, akkor tükröket lehetne egyszerűen hőkezeléssel olcsón előállítani, mivel pl. a $\text{Ni}_3\text{Si}_2/\text{Zn}$ rendszerben 500nm-es hullámhosszat mértek⁴. Mindaddig azonban a jelenséget nem sikerült sem megmagyarázni, sem kézbe tartani olyan mélységben, hogy az kikerülhessen a tudományos érdeklődés köréből. A jelenségnek inkább negatív hatásai jelenhetnek meg pl. a SiC-alapú magas hőmérsékletű széles sávú félvezetők ohmikus kontaktusánál, ahol szilárdtest reakció során kialakuló réteg morfológiai stabilitása mellett az elektromos tulajdonságok is fontosak.

5. fejezet Kirkendall effektus

-
- 1 J.R. Trelewicz, C.A. Schuh, *Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys*, Phys. Rev. **B 79** (9) (2009).
 - 2 C.C. Koch, R.O. Scattergood, K.A. Darling, J.E. Semones, *Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions*, J. Mater. Sci. **43** (23-24) (2008) 7264-7272.
 - 3 A. Detor, C. Schuh, *Grain boundary segregation, chemical ordering and stability of nanocrystalline alloys: atomistic computer simulations in the Ni-W system*, Acta Mater. **55** (12) (2007) 4221-4232.
 - 4 Marco Rijnders: *Periodic layer formation during solid state reactions* PhD Thesis TUE <https://doi.org/10.6100/IR476735> (1996)

Kérdés:

a./ *A felületek jelentős szerepet játszanak a folyamatokban, mint vakancia forrás stb. Mégis a kontaktfelületekről, vagy a periodikus szerkezetnél kialakuló felületekről, geometria, szerkezet, összetétel semmit sem közöl. Akkor honnan tudjuk, hogy milyen szerepe van?*

A felületek szerepét részletesen valóban nem tárgyaltam sem a dolgozatban, sem a hivatkozott munkákban, bár mindenhol utaltam a határfelületek szerepével kapcsolatos nehézségekre. A megállapítás alól azonban kivételt képeznek az 5.2 fejezetben bemutatott számítógépes szimulációval kapott eredmények. Az 5.8. ábrán láthatunk egy példát a határfelület szerepére. A bal oldalon egy olyan esetet láthatunk, melynél a vakancia források és nyelők a minta teljes szélességében egyformán aktívak, így egy konstans vakanciakoncentráció jön létre a mintában. A jobb oldali ábrán viszont a vakancia források és nyelők a határfelület közelében koncentrálódnak, ennek megfelelően a vakanciakoncentráció Gauss eloszlást mutat. Az ábrán látható, hogy a különbség mind a zöld vonallal jelzett sebességeloszlási, mind a kék vonallal jelzett eltolódási görbék lefutását befolyásolja.

Mindamellet egyet értek Bírálóm véleményével, amennyiben a határfelületek szerepe (szerkezete, összetétele) ezekben a folyamatokban fontos szerepet játszik. A szilárd anyagok közti határfelületek tulajdonságait, minőségét, szerkezetét a határfelületeknél lejátszódó szilárdtestreakció befolyásolja, melyet alapvetően termodinamikai és diffúziós folyamatok kontrollálnak. A termodinamika határozza meg melyek az adott körülmények között a stabil fázisok, diffúzió pedig a kialakuló fázisok mennyiségét, a folyamat kinetikáját szabályozza. Amennyiben ismert a rendszer komponenseinek termodinamikája (pl. kémiai aktivitás diagramok), illetve minden fázisban ismert a résztvevő komponensek mobilitása, akkor megjósolható az újonnan kialakuló fázisok szekvenciája, morfológiája és vastagsága, valamint az egész folyamat kinetikája.

A határfelületi jelenségek leírásával kapcsolatban azonban általában két akadály merül fel. Az egyik éppen az, hogy nincsenek, vagy hiányosak mind a termodinamikai, mind a diffúziós adatok, illetve nem értjük pontosan milyen összefüggések vannak az anyag hibaszerkezete, az új fázisok nukleációja, a diffúzió során kialakuló mechanikai feszültségek, és a diffúziós zóna morfológiai fejlődése között. A diffúziós kísérletek során pl. hallgatólagosan feltételezzük, hogy a határfelületeknél lokális termodinamikai egyensúly van és a folyamat sebességét a diffúzió határozza meg. Ebben az esetben a reakciós zónában minden fázis a hőkezelési idő négyzetgyökével arányosan kell növekedjen. A folyamat kezdetén, vagy pl. vékonyfilm kísérletekben ez azonban általában nem igaz, mivel ekkor a határfelületi koncentrációk messze vannak az egyensúlyi értéktől, bár a hőkezelési idő előrehaladtával a folyamat visszatér a diffúzió kontrollált szakaszba^{5,6}.

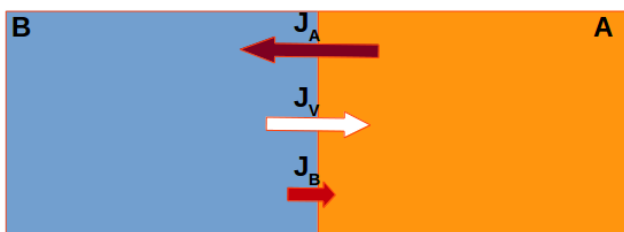
b./ *Említi, hogy a részecskéket le kellett szakítani a zafír felületről, azaz a részecskék jól kötődnek a zafírhoz. Ez a kölcsönhatás az alakváltozást befolyásolhatja. Nem befolyásolja ez az erős tapadás az üregképződést?*

A kérdésre az 5.3 fejezet diszkussziójában leírtak alapján válaszolok. A nanogömbök valóban jól tapadnak a hordozó felületéhez. Erre abból következtettünk, hogy a hőkezelések után pásztázó elektronmikroszóppal (SEM) megvizsgálva a felületet, jóval több részecskét láttunk, mint amennyit

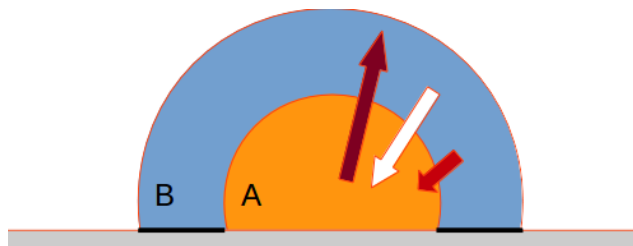
5 Erdélyi Z, Sladeczek M, Stadler Lorenz-M, Zizak I, Langer GA, Kis-Varga M, Beke DL, Sepiol B: *Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys*, **SCIENCE** **306**: pp. 1913-1915 (2004)

6 C. Cserhádi, Z. Balogh, A. Csik, G.A. Langer, Z. Erdélyi, Gy. Glodán, G.L. Katona, D.L. Beke, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, R. Feyerherm: *Linear growth kinetics of nanometric silicide in Co/a-Si and Co/CoSi/a-Si thin films* Journal of Applied Physics **104** (2), 024311 (2008)

a kollódiumos leszakítás után a transzmissziós elektronmikroszkópos megfigyelések során találtunk. A felületet a kollódiumos kezelés után SEM-el megnézve, bizonyos helyeken részecskék klasztere hiányozott, de sok nanögömb maradt a felületen. A jó tapadás alátámasztja azt a megállapítást, hogy a félgömbök és a hordozó közti határfelületen a diffúzió sokkal gyorsabb, mint térfogati diffúzió, így mind a növekedési, mind a zsugorodási szakaszt a térfogati diffúzió kontrollálja. A jó tapadás valóban hatással lehet az üregképződésre. Ahogy a dolgozatban is írtam, a minta geometriája nagyban befolyásolja a diffúzió során felépülő mechanikai feszültségek kialakulását. Erre vonatkozólag a közelmúltban is jelent meg publikáció, ahol gömbi és hengeres geometriát feltételezve intermetallikus fázis létrejöttével is számolnak⁷. Sík geometriában pl. (1. ábra) a különböző atomi áramok egy eredő vakancia áramot indukálnak. Amennyiben a vakancia források és nyelők elég aktívak a diffúziós zónában, a felépülő feszültség a Kirkendall-eltolódás révén relaxálódik. Ebben az esetben a diffúzió Darken-i tárgyalása írja le helyesen a folyamatot. Hengeres, félgömbi, vagy gömbi geometriában azonban egy A/B héjszerkezetet véve nem ilyen egyszerű a kép. Ha pl. a kifelé irányuló anyagáram nagyobb, mint a befelé irányuló (2. ábra), a geometriai kényszerek miatt felépülő feszültségtér, nem tud határeltolódással relaxálni, mint sík geometriában, mert a kényszerek – úgymint a határfelület elmozdulása, félgömb esetén a hordozóhoz való erős tapadás –, ezt nem engedik meg. A félgömb közepében húzó, a héjban nyomó feszültség épül fel. A külső nyomó feszültség az egész felület növelésével, míg a húzó feszültség az üregek kialakulása révén relaxálhat.



1. Ábra: Sík geometriában a különböző nagyságú atomi áramok révén felépülő feszültség a Kirkendall-eltolódás révén relaxálódhat.



2. Ábra: Gömbi geometriában a felépülő feszültség a kényszerek miatt nem relaxálódhat ugyanolyan módon, mint a sík esetben.

Debrecen, 2020. június 22.

Cserhádi Csaba