
Diffúzió és szilárdtest-reakció nanoskálán

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

ERDÉLYI ZOLTÁN



Debreceni Egyetem
Fizikai Intézet
Szilárdtest Fizikai Tanszék

2015. szeptember 7.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Elméleti háttér és előzmények	6
2.1. Fick egyenletei n komponensű rendszerben	6
2.2. Intrinszik diffúziós együttható	7
2.2.1. Termodinamikai hajtóerő	8
2.3. Kölcsönös diffúzió	8
2.4. Kölcsönös diffúzió meredek koncentráció gradiens esetén	10
2.4.1. Cahn-Hilliard modell	11
2.4.2. Kinetikus átlagtérmodell	12
2.4.2.1. Statisztikus leírás	12
2.4.2.2. Determinisztikus leírás	14
2.5. A diszkrét és kontinuum egyenletek megfeleltetése	15
2.6. A kontinuum egyenletek érvényességi határa	19
2.7. Diffúzió és feszültségek – Stephenson modell	20
2.8. Diffúzió nanoskálán: vékony rétegek, multirétegek	22
3. A kinetikus átlagtérmodell továbbfejlesztése	27
3.1. Az aktivációs energia megfelelő megválasztása	27
3.1.1. A térfogatban	28
3.1.2. A szabad felülethez közel	31
3.2. A felületaktív beoldódási módról	33
3.2.1. Diffúziós aszimmetria	34
3.2.2. A $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség	34
3.2.3. A felületi feldúsulás időfüggése	35
3.3. Összefoglalás	37
4. Határfelület élesedése kölcsönösen korlátlanul oldódó rendszerekben	38
4.1. Atomisztikus modelleken alapuló modellszámítások	39
4.2. Feszültséghatások – kontinuum modellszámítások	41
4.3. Kísérletek	43
4.3.1. Szinkrotron kísérletek	44
4.3.2. Atompróba tomográfia	47
4.4. Összefoglalás	49
5. Anomális diffúziós kinetikák	50
5.1. Anomális határfelület eltolódási kinetika	52
5.1.1. Korlátlanul keveredő és fázisszeperálódó rendszerek	52

5.1.2. Rendeződő rendszerek – szilárdtest-reakció	56
5.2. Lineáris-parabolikus átmeneti hossz	57
5.3. Kísérletek	62
5.3.1. Korlátlanul keveredő és fázisszeparálódó rendszerek	62
5.3.2. Rendeződő rendszerek – szilárdtest-reakció	65
5.4. Összefoglalás	69
6. Szilárdtest-reakció korai szakasza	70
6.1. Vegyületfázisok visszaoldódása és nem sztöchiometrikus keletkezése	71
6.2. A rétegrend befolyása a Cu_3Si nukleációjára	75
6.2.1. Kísérletek	75
6.2.2. Nukleációs modell	77
6.3. Fázisnövekedés legkorábbi szakasza éles koncentráció gradiensben	83
6.3.1. Kísérletek	87
6.3.2. Számítógépes modellszámolások	93
6.4. Összefoglalás	98
7. Reaktív diffúzió gömbi geometriában	100
7.1. Az egyensúly egyenlete	101
7.2. Az egyensúly egyenletének megoldása	103
7.3. Feszültségmentes térfogatváltozás ($\hat{\varepsilon}^{SF}$)	105
7.3.1. Fluxus	106
7.3.2. Termodinamikai fakor	107
7.3.3. Kontinuitási egyenlet	109
7.4. Források és nyelők – q	110
7.5. Plasztikus deformáció ($\hat{\varepsilon}^P$) – Feszültségrelaxáció	111
7.6. Eredmények	111
7.7. Összefoglalás	116
 Irodalomjegyzék	 117
Köszönetnyilvánítás	125

Előszó

A „nano tudomány” kezdete Richard Feynman 1959. december 29-én, a Kaliforniai Műszaki Intézetében az Amerikai Fizikai Társaság éves gyűlésén tartott klasszikus beszédéhez köthető. Előadása során Feynman azt sugallta, hogy nincsen olyan alapvető ok, mely megtiltaná az anyagok atomi és molekuláris skálán történő manipulációját. Húsz évvel később, Eigler és munkatársai [1] megalkották az első ember által, atomonként összerakott objektumot pásztázó alagútmikroszkóp segítségével. Körülbelül 2000 évvel azután, hogy Demokritosz posztulálta az atomok létezését, mint a látható világ elemi építőköveit.

Napjainkban alap és alkalmazott anyagtudományi kutatások több szempontból is foglalkoznak a nanoszerkezetű anyagok fizikai és műszaki jellemzőivel. Az anyagok nanoskálán fellépő újfajta tulajdonságai különösen mechanikai, kémiai, mágneses, optikai és biológiai jellemzőkben nyilvánulnak meg. A lehetséges alkalmazások széles skálát fednek le, a mikro- és nanoelektronikától egészen az orvosi biológiáig. Az új anyagok előállítása és felhasználása azonban megköveteli a különféle paraméterek, illetve a fizikai törvények ismeretét nanoskálán.

Jelen doktori értekezés munkásságom azon vizsgálatait és eredményeit mutatja be, melyeket különböző határfelületek közelében lejátszódó atomi mozgási folyamatokhoz — diffúzióhoz, szilárdtest-reakció (reaktív diffúzió) — kapcsolódóan folytattam. A határfelület szó egyaránt magában foglalja a szabad felületet, mint vákuum/anyag határfelület, valamint a kémiai és/vagy szerkezeti különböző anyagokat elválasztó határokat. Az eredmények újdonságtartalma nem csupán a nanoskálához, az anyag diszkrét, atomos voltaához kapcsolódik. A jelenségek megértéséhez nagyon fontos figyelembe venni azt az irodalomban a mai napig nagymértékben elhanyagolt tényt, hogy az atomok mozgékonyasága általában több nagyságrenddel is eltér a különböző anyagokban. A nanoskála és az atomi mozgékonyaság kémiai összetételtől való erős függésének kombinációja vezetett számos új jelenség felismeréséhez és megértéséhez.

Munkám során egyaránt végeztem kísérleti és elméleti munkát. Alapvetően elmondható, hogy az elméleti, számítógépes szimulációs vizsgálatok mindig kísérlet

által motiváltak voltak. Ez azt jelenti, hogy vagy az elméleti/szimulációs eredményekre támaszkodva terveztünk kísérleteket egy új, elméletileg megjósolt jelenség igazolására, vagy az elméleti/szimulációs eszköztárat hívtuk segítségül a kísérleti eredmények interpretálásához. Ezen felül számos kísérletet vezérlő, adatgyűjtő, adatfeldolgozó szoftvert készítettem.

Az elméleti és számítógépes szimulációs kutatásokat alapvetően a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén végeztem, illetve azokat a Tanszék munkatársaival való diszkussziók vitték előre. A kísérleti vizsgálatokat azonban széleskörű nemzetközi együttműködésekben végeztem. A legmeghatározóbb partnerek a Provencei Anyagtudományi, Mikroelektronikai és Nanotudományi Intézet, melynek központja Marseille-ben a Aix-Marseille Egyetemen (régebben Aix-Marseille III valamint Paul Cézanne) található; az Ulmi Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszéke; a Berlini Helmholtz Intézetben található szinkrotron központ (régebben BESSY); a Münsteri Egyetem Anyagfizikai Intézete, illetve a Stuttgarti Egyetem Anyagtudományi Intézete.

1. fejezet

Bevezetés

A diffúzió első matematikai leírását Fick adta meg több mint 150 évvel ezelőtt. [2, 3]

Első egyenlete az áramsűrűséget¹ ($\vec{j}$: időegység alatt felületegységen átlépő részecskék száma), köti össze a koncentráció (ρ : térfogategységben levő részecskék száma) gradiensevel a D^* diffúziós együttható (köbös és izotróp közeg esetében) segítségével:

$$\vec{j} = -D^* \nabla \rho. \quad (1.1)$$

Ez a az egyenlet lehetővé teszi, hogy meghatározzuk a diffúziós együttható értékét abban az esetben, amikor a koncentrációgradiens időfüggetlen (stacionárius eset).

Nem stacionárius esetben a diffúziós fluxus és a koncentráció hely- és időfüggőek. Ahhoz, hogy ebben az esetben is meghatározhassuk a diffúziós együtthatót, az anyagmegmaradás törvényét is számításba kell vegyük. Nemkölcsonható részecskék esetében (nincs kémiai reakció, nincsen kölcsönhatás a kristály különböző rácshelyei között, stb.), ez nem más, mint a kontinuitási egyenlet. Az (1.1) egyenlet behelyettesítve adódik Fick második egyenlete:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla (D^* \nabla \rho). \quad (1.2)$$

Továbbá, ha a koncentráció csak az x irányban változik, akkor:

$$j = -D^* \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (1.3)$$

¹A diffúziós szakirodalom általában *diffúziós fluxus*nak nevezik.

és az (1.2) egyenlet a következő alakra redukálódik:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial \rho}{\partial x} \right). \quad (1.4)$$

Ha ráadásul a diffúziós együttható még a *koncentrációtól is független*, akkor az (1.4) egyenlet a következő alakban írható:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (1.5)$$

Matematikai szempontból a (1.5) egyenlet egy másodrendű, lineáris parciális differenciálegyenlet. Megoldásához kezdeti és határfeltételek ismerete szükséges. [4–6] Az (1.4) egyenlet viszont egy nemlineáris parciális differenciálegyenlet, mely általában csak numerikus módszerekkel oldható meg.

Bevezetvén a $\lambda = x/\sqrt{t}$ paramétert – mely Boltzmann transzformációként ismeretes [5, 6] – az (1.3) egyenlet közönséges differenciálegyenletté transzformálódik:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d\rho}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D^* \frac{d\rho}{d\lambda} \right), \quad (1.6)$$

azaz a koncentráció csak λ függvénye.² Mindebből következik, hogy egy állandó koncentrációjú sík az idő négyzetgyökével arányosan tolódik el:

$$\rho \left(\frac{x}{\sqrt{t}} \right) = \text{const} \Rightarrow \frac{x}{\sqrt{t}} = \text{const} \Rightarrow x \propto \sqrt{t}. \quad (1.7)$$

Az $x \propto \sqrt{t}$ arányosságot gyakran *parabolikus törvénynek* nevezik, minthogy $x^2 \propto t$.

A nanoskálájú diffúzió legalapvetőbb kérdése az, hogy a Fick-i elmélet milyen rövid idők és hosszúságok esetében alkalmazható még. Ugyanis az (1.7) egyenletből az következik, hogy egy állandó koncentrációjú sík (pl. egy határfelület) eltolódási sebessége a végtelenhez tart ha az idő tart a nullához:

$$v_x = \frac{dx}{dt} \propto \frac{1}{2\sqrt{t}} \Rightarrow \lim_{t \rightarrow 0} v_x = \infty. \quad (1.8)$$

Ez természetesen azt is jelenti, hogy a diffúziós zóna szélessége is végtelen gyorsan növekszik miközben t tart a nullához. Továbbá az (1.3) kifejezés szerint a fluxus

²Ez a transzformáció akkor tehető meg, ha mind a kezdeti, mind pedig a határértékek is kifejezhető λ függvényében.

végtelenül nagy, ha a koncentrációeloszlásban kezdetben szakadás van (jellemző helyzet kölcsönös diffúziós kísérletekben).

A kontinuum elméletekhez köthető problémák kiküszöbölésére használhatunk diszkrét/atomisztikus modelleket, úgy mint pl. kinetikus átlagtérmodell (KMF – kinetik mean field, melyet determinisztikus kinetikai modellnek is neveznek [7]), kinetikus Monte Carlo (KMC) modell, molekuladinamika (MD) [8].

Azonban míg a kontinuum modellek általában makroszkopikusan definiált és mérhető bemeneti paramétereket igényelnek (pl. a Fick egyenletek a diffúziós együtthatót), addig az atomisztikus modellek használatához mikroszkopikus bemeneti paraméterek ismerete szükséges, mint pl. ugrási valószínűség, kölcsönhatási potenciálok, stb. melyek rendszerint nem mérhetőek (inkább indirekt módon becsülhetők kísérleti adatokból).

Az atomisztikus és a kontinuum modellek alkalmazhatóságánál egy másik szempont amit figyelembe kell venni az az, hogy a nanoskálájú diffúzióban a feszültséghatások – melyek pl. eredő térfogatáram, anyagok hőtágulási együtthatójának különbsége, határfelületeknél jelentkező rácsparaméter-különbségek miatt léphetnek fel – szerepe nagyon jelentős lehet. A feszültséghatások pedig hosszú ható távúak, míg az atomisztikus modellek rendszerint rövid ható távú kölcsönhatásokkal operálnak. Éppen ezért, nem ismerünk a feszültségeket pontosan figyelembe venni képes atomisztikus modellt. A feszültséghatások kontinuum modellekbe történő beillesztése azonban eléggé kézenfekvő a lineáris rugalmasságtan keretein belül. [9, 10]

Jelen doktori értekezés célja, hogy bemutassa a nanoskálájú, elsősorban térfogati diffúziós, valamint a nano- és a mikroskála közötti átmenet (azaz a diszkrét és kontinuum modellek) problémáit felfedő erőfeszítéseket és azok eredményeit, melyek munkásságom során születtek.

2. fejezet

Elméleti háttér és előzmények

2.1. Fick egyenletei n komponensű rendszerben

Egy n komponensű rendszerben lejátszódó diffúziós esetén pl. a (1.1) és (1.2) egyenletek komponensenként alkalmazandók

$$\vec{j}_i = -D_i^* \nabla \rho_i \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.1)$$

és

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \nabla (D_i^* \nabla \rho_i) \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.2)$$

A Fick egyenletek gyakran nem a részecskék térfogati sűrűsége segítségével írják fel, hanem azok atom- vagy móltörtje használatával

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.3)$$

ahol

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (2.4)$$

a teljes sűrűség. Érdemes megemlíteni, hogy az atomtört azt adja meg, hogy az összes részecskék hányad része i típusú: $c_i = N_i/N$. Így Fick egyenletei a következő alakban írhatók

$$\vec{j}_i = -\rho D_i^* \nabla c_i \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.5)$$

ha feltételezzük, hogy a részecskék teljes sűrűsége nem változik a keveredés során ($\nabla \rho = 0$); valamint

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \vec{j}_i + \frac{c_i}{\rho} \sum_{k=1}^n \nabla \cdot \vec{j}_k \quad i = 1, \dots, n \quad (2.6)$$

2.2. Intrinszik diffúziós együttható

Abban az esetben, ha nem csupán a részecskék véletlen bolyongásának az eredménye a részecskék diffúziója, hanem pl. külső hajtóerő (elektromos tér, gravitációs tér, kémiai hajtóerő, stb.) is szerepet játszik a részecskék mozgásában, akkor egy ún. drifttagot is be kell illesszünk Fick első egyenletébe, mely így (az egyszerűség kedvéért) 1D-ban a következő alakú lesz [5]

$$j_i = -D_i^* \frac{\partial \rho_i}{\partial x} + \langle v_i \rangle \rho_i \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.7)$$

ahol $\langle v_i \rangle$ az átlagos driftsebesség, melyet általánosságban a Nernst-Einstein egyenlet alapján számíthatunk ki

$$\langle v_i \rangle = \frac{D_i^* F_i}{kT} \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.8)$$

Itt F_i a hajtóerő, k a Boltzmann állandó, T pedig az abszolút hőmérséklet. Ez behelyettesítve a (2.7) kifejezésbe

$$j_i = -D_i^* \left(1 - \frac{\rho_i}{kT} \frac{F_i}{\frac{\partial \rho_i}{\partial x}} \right) \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.9)$$

adódik. Bevezetvén a

$$D_i = D_i^* \left(1 - \frac{\rho_i}{kT} \frac{F_i}{\frac{\partial \rho_i}{\partial x}} \right) \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.10)$$

mennyiséget, melyet *intrinszik* diffúziós együtthatónak nevezünk, a (2.9) egyenlet a (1.3) egyenlethez hasonló alakban írható

$$j_i = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.11)$$

A D_i^* mennyiséget, a D_i intrinszik diffúziós együtthatótól való megkülönböztetés végett, *bolyongási* (vagy Einstein-féle) diffúziós együtthatónak nevezzük.

Az intrinszik diffúziós együttható bevezetésével Fick egyenleteinek alakja külső hajtóerő estében is változatlan marad – csupán D_i^* helyett D_i -t kell írjunk.

2.2.1. Termodinamikai hajtóerő

Diffúzió és szilárdtest-reakció területén a legfontosabb külső hajtóerő a termodinamikai, mely a következő alakban írható fel [5]

$$F_i = -kT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.12)$$

melyben a γ_i a termodinamikai aktivitási együttható. Ezt felhasználva az intrinszik diffúziós együttható a következő alakú lesz

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) = D_i^* \Theta_i \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.13)$$

A $\Theta_i = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right)$ mennyiséget *termodinamikai faktornak* nevezzük. Itt érdemes megjegyezni, hogy kétalkotós rendszerek ($i = A, B$) esetében $\Theta_A = \Theta_B$, továbbá $\Theta = 1$ kölcsönösen korlátlanul keveredő, $\Theta < 1$ fázisszeparálódó (akár negatív is lehet, s ekkor D_i is negatív, ez az ún. hegyre fel diffúzió, mely a spinodális tartományon belül játszódik le) és $\Theta > 1$ rendeződő rendszerek esetében.

2.3. Kölcsönös diffúzió

Amikor két különböző szilárdtest (A és B) kontaktusánál a két anyag keveredik, általában mindkét anyag atomjai elmozdulnak, és az elmozdulási sebesség mindkét összetevő diffúziós jellemzőitől függ. A kölcsönös keveredés sebességét egy új együttható, a *kölcsönös diffúziós együttható* fogja jellemezni, mely zárt rendszerben megadja a kezdeti koncentráció-gradiens eltűnésének sebességét.

Ha a kétféle diffundáló atomnak az intrinszik diffúziós együtthatói különböznek, akkor egy kölcsönös diffúziós kísérletben (diffúziós pár) a diffúziós zónában lévő bármely

síkon keresztül, így az eredeti határfelületen keresztül is, eredő atomi áram folyik. Ennek következtében a határfelület egyik oldalán több atom lesz, mint a másikon, mely eredő térfogatáramhoz vezet. Mindez egyenértékű egy nem homogén feszültségmentes deformáció létrejöttével [9]: a diffúziós zóna egyik oldala kitágul, míg a másik oldala összehúzódik. Az ehhez tartozó feszültségtér visszahat az atomi áramokra, valamint az anyag plasztikus deformációjához vezethet. A plasztikus deformáció nyilvánvalóan a feszültség relaxációjához vezet, mely komplex módon visszahat a teljes keveredési folyamatra [11]. A kölcsönös diffúzió leírás így a plasztikus deformáció okozta feszültségrelaxáció τ idejének és a t diffúziós időnek az arányától függ.

Ha $t \gg \tau$, akkor feszültségrelaxáció gyors és gyakorlatilag teljes. Ebben az esetben a feszültségek atomi áramokra gyakorolt visszacsatolása elhanyagolható. A relaxációs folyamat azonban ekvivalens egy, a diffúziós zónában fellépő, konvektív transzporttal: pl. vakancia mechanizmusú diffúzió esetében, a diffúziós zóna egyik oldalon történő kitágulása, másik oldalon való összehúzódása a vakanciák éldiszlókációkon történő keletkezésével és annihilációjával valósulhat meg. Kísérletekben, ha a minta laterális mérete nem változik, egy, az eredeti határfelületre behelyezett, a mintában nem oldódó jelölőhuzal eltolódásaként figyelhető meg. Ezt a jelenséget, melyet elsőként Kirkendall figyelt meg [12, 13], Kirekendall eltolódásnak nevezzük.

A jelölőhuzal a rácshoz rögzítettnek tekinthető, mozgása a rács mozgását jelzi. Mivel az (1.1) kifejezés a fluxust a rácshoz rögzített rendszerben írja le, így a minta végéhez rögzített vonatkoztatási rendszerben (laborrendszer) történő leíráshoz egy új, konvektív taggal kell kiegészítenünk a kifejezést

$$\vec{j}_i' = \vec{j}_i + \rho_i \vec{v}_K \quad i = A, B, V, \quad (2.14)$$

ahol $\vec{v}_K$ a jelölőhuzal, s így az ott levő rácscik eltolódási sebessége. Egy állandó méretű és atomsűrűségű, kétkomponensű rendszerben (a rácscikok száma állandó, azaz $\partial(\rho_A + \rho_B) = 0$), szükségszerűen teljesül, hogy $\vec{j}_A' = \vec{j}_B'$ és $\nabla c_A = -\nabla c_B$. Így a teljes fluxus a laborrendszerben nulla

$$\vec{j}_A' + \vec{j}_B' = -(D_A - D_B) \nabla \rho_A + \rho \vec{v}_K = 0. \quad (2.15)$$

A v_K *Kirkendall sebesség* így a következő alakban írható

$$\vec{v}_K = \frac{1}{\rho} (D_A - D_B) \nabla \rho_A. \quad (2.16)$$

Így a (1.1), (2.14) és (2.15) egyenletek felhasználásával az A és a B atomok fluxus a következőképpen írható fel

$$\vec{j}_A = -\vec{j}_B = -\frac{1}{\rho} (\rho_B D_A + \rho_A D_B) \nabla \rho_A. \quad (2.17)$$

Következésképpen a kölcsönös diffúzió jellemezhető egyetlen diffúziós együtthatóval, melyet *kölcsönös diffúziós együtthatónak* nevezünk

$$\tilde{D} = \frac{1}{\rho} (\rho_B D_A + \rho_A D_B) = c_B D_A + c_A D_B. \quad (2.18)$$

A fenti kifejezést a kölcsönös diffúziós együttható Darken-féle alakjának nevezzük. [14]

Ha $t \ll \tau$, de t elegendően hosszú a feszültségtér felépüléséhez, gyakorlatilag nem történik feszültségrelaxáció. Megmutatható [13, 15], hogy ekkor a

$$D_{NP}^{\sim} = \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \quad (2.19)$$

kifejezéssel adott kölcsönös diffúziós együtthatóval jellemezhető a keveredés folyamata. Az NP index az ún. Nernst-Planck limitet jelenti.

2.4. Kölcsönös diffúzió meredek koncentráció gradiens esetén

Meredek koncentráció gradiens esetén a diffúziót először Hillert (1956) [16] vizsgálta. Egy statisztikus reguláris oldat modellt használt, csak legközelebbi szomszéd kölcsönhatást véve, hogy kiszámítsa egy egydimenziósan összetétel modulált egykristály szilárd oldat szabadenergiáját. Két diszkrét atomi sík közti diffúziót leíró differenciál egyenletrendszernek a numerikus megoldását meg is adta. Hillert [16, 17] azért használta ezt az eljárást, hogy meghatározza az egyensúlyi összetétel eloszlást és demonstrálja a változások kinetikáját az összetétel modulációban. Ezzel ellentétben, Cahn és Hilliard (1958) [18] kontinuumot tekintett. Később Cahn (1961, 1968) [19, 20] meghatározta a folytonos diffúziós egyenletet és megkapta az analitikus megoldásokat a homogéntől való kicsiny eltérésekre. Viszont a folytonos diffúziós egyenlet nem adja pontos leírását a diffúciónak egy diszkrét rácsban, amikor lényeges összetétel változások történnek az atomi távolsággal összemérhető skálán. Cook, de Fontaine és Hilliard (1969) [21] kifejlesztettek egy mikroszkopikus modellt rácson történő diffúzióra. Hillertől eltérően ők nem korlátozták módszerüket egy sajátos oldat modellre.

Mivel a mesterséges összetétel-modulációk hullámhossza összemérhető lehet az atomi, vagy molekuláris méretekkel, a folytonos modellek érvényességével kapcsolatos kérdések nem csak elvi jelentőséggel bírnak. Ugyanakkor az sem jelenthető ki, hogy a diszkrét, avagy atomisztikus modellek minden problémára megoldást jelentenének, mint ahogyan azt a Bevezetés című fejezetben említettem.

2.4.1. Cahn-Hilliard modell

Cahn és Hilliard egy nem homogén kétalkotós oldatot vettek, és megadtak egy kifejezést a lokális Helmholtz-féle térfogati szabadenergia sűrűségére. A lokális szabadenergia tartalmazza az A összetevő homogén oldatának $f_0(\rho_A)$ szabadenergiáját és egy többlet tagot, mely a lokális összetétel deriváltjai Taylor-sorának az összege. Egy dimenziós modulációra a lokális szabadenergia alakja

$$f\left(\rho_A, \frac{\partial \rho_A}{\partial x}, \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2}, \dots\right) = f_0(\rho_A) + \kappa_{11} \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + \kappa_{12} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial x}\right)^2 + \dots + \kappa_{21} \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} + \dots \quad (2.20)$$

Megmutatták, hogy ez a következő alakra redukálható

$$F = \mathcal{A} \int \left[f_0(\rho_A) + \kappa \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial x}\right)^2 \right] dx, \quad (2.21)$$

ahol $\mathcal{A}$ a rendszer x -tengelyre merőleges területe és $\kappa = \kappa_{12} - \partial \kappa_{21} / \partial \rho_A$. Így a lokális szabadenergiának van egy tagja, amely a lokális koncentráció gradiens négyzetével arányos; ezt az eredmény először statisztikus módon Hillert adta meg [16]. A κ arányossági tényező a *gradiens energia együttható*.

A gradiens energia tag módosítja a kölcsönös diffúziós számításokat. Az A és B atomok egy kétalkotós oldatában ha a *Kirekendall-sebességteret zérusnak feltételezzük*, akkor mind a labor-, mind pedig a rácsrendszerben egyenlő és ellentétes irányú a B atomok fluxusa az A atomok fluxusával. Ekkor a kölcsönös diffúziós fluxus $\tilde{j}$ egyenlő az A atomok fluxusával és a következő alakban írható 1D-ban

$$-\tilde{j} = M \frac{\partial}{\partial x} (\mu_A - \mu_B), \quad (2.22)$$

ahol M a mozgékonyosság (mindig pozitív) és μ_A illetve μ_B az A és a B atomok parciális térfogati szabadenergia sűrűsége. A (2.21) egyenletből

$$\mu_A - \mu_B = f'_0 - 2\kappa \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2}, \quad (2.23)$$

ahol $f'_0 = \partial f_0 / \partial \rho_A$ és ρ_A az A atomok koncentrációja. Behelyettesítve a (2.22) egyenletbe, a kölcsönös diffúziós fluxus

$$-\tilde{j} = M f''_0 \frac{\partial \rho_A}{\partial x} - 2M\kappa \frac{\partial^3 \rho_A}{\partial x^3}, \quad (2.24)$$

ahol $f''_0 = \partial^2 f_0 / \partial \rho_A^2$. M -met, f''_0 -t és κ -t ρ_A -tól függetlennek véve és a $\tilde{D}$ kölcsönös diffúziós együtthatót $M f''_0$ -nak definiálva, a módosított diffúziós egyenlet adódik

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} - \frac{2\tilde{D}}{f''_0} \kappa \frac{\partial^4 \rho_A}{\partial x^4}, \quad (2.25)$$

melyet *Cahn-Hilliard egyenletnek* nevezünk. Az újonnan bevezetett jelölésekkel a kölcsönös diffúziós fluxus a következő alakot ölti

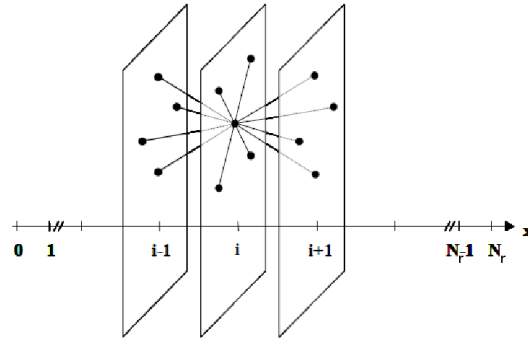
$$\tilde{j} = -\tilde{D} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial x} - \frac{2\kappa}{f''_0} \frac{\partial^3 \rho_A}{\partial x^3} \right) = -\rho \tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} - \frac{2\kappa}{f''_0} \frac{\partial^3 c_A}{\partial x^3} \right), \quad (2.26)$$

2.4.2. Kinetikus átlagtérmodell

Ebben a fejezetben a diszkrét rácson történő kölcsönös diffúziós folyamat kerül tárgyalásra. Csupán egydimenziós diffúzió leírására szorítkozunk ebben az esetben is, hiszen most is multirétegben történő diffúzió leírása a cél. A modell rövid bemutatása során alapvetően két munkára támaszkodunk: Martin (a modell kidolgozója) 1990-ben publikált [7], illetve Cserháti és szerzőtársai (elsőként alkalmazták ezt a modellt konkrét fizikai probléma szimulációjára - felületi szegregáció) által 1993-ban kiadott [22] cikk.

2.4.2.1. Statisztikus leírás

Tekintsünk az X tengelyre merőleges N_r rácscsíkot (2.1), minden síkon N atomi rácshely van. Minden rácshelynek (pl. az i -edik síkon) z_l szomszédja van a síkban és z_v szomszédja a szomszédos síkokon (pl. $(i-1)$ -edik és $(i+1)$ -edik síkon), (pl. BCC[100] rácspan $z_l = 0$, $z_v = 4$; FCC[111] rácspan $z_l = 6$, $z_v = 3$). A koordinációs szám $Z = z_l + 2z_v$. Feltételezzük továbbá, hogy vakanciák nincsenek jelen, azaz egy AB kétalkotós rendszer esetében az A illetve B atomok teljesen kitöltik az $N_r \times N$ rácshelyet. Jelölje az $1, \dots, i, \dots, N_r$ síkokon lévő A atomok számát $\{A_1; \dots; A_i; \dots; A_{N_r}\}$, az A atomok



2.1. ábra. Egy, az i -edik rácscíkon elhelyezkedő atomnak z_l i -edik síkbeli szomszédja van és z_v az $(i-1)$ -edik illetve az $(i+1)$ -edik síkon. A koordinációs szám $Z = z_l + 2z_v$, minden síkon Ω rácshely van. Az A atomok száma az i -edik síkon A_i . Az ábrán $z_l = 4$, $z_v = 4$ azaz $Z = z_l + 2z_v = 12$.

atomtörtjét pedig $c_i = A_i/N$. A koncentráció profilt ebben az esetben $c(x)$ adja, ahol $x = (i-1)a$ és a a rácscíkok távolsága az X irány mentén.

Megmutatható [7], hogy a legvalószínűbb konfiguráció az, melynek a szabadenergiája minimális. Tehát ki kell számítani az AB kétalkotós rendszer *szabadenergiáját*, majd annak *minimumát állandó részecskeszám feltétel mellett* (feltételes szélsőérték probléma).

Ennek eredménye (Bragg-Williams leírás, legközelebbi szomszéd kölcsönhatás figyelembevételével)

$$-\frac{2V}{k_B T} [Zc_i + z_v(c_{i+1} + c_{i-1} - 2c_i)] + \ln \frac{c_i}{1 - c_i} = \mu \quad (2.27)$$

a belső ($i = 2, \dots, N_r - 1$) rétegek esetén, ahol $V = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$ a reguláris szilárdoldat paraméter [23], mely a keverési energiával arányos és a rendszer fázisszeparációs ($V > 0$) vagy rendeződési ($V < 0$) hajlamának erősségét méri ($V = 0$ esetében kölcsönösen korlátlanul oldódnak a rendszert alkotó atomok). Az 1-es számú fedőrétegre:

$$-\frac{2V}{k_B T} \left[Zc_1 + z_v \left(\frac{P}{2V} + c_2 - 2c_1 \right) \right] + \ln \frac{c_1}{1 - c_1} = \mu \quad (2.28)$$

ahol $P = (V_{AA} - V_{BB})/2 + V$. (Az N_r -edik rétegre hasonló reláció igaz.) Ez az egyenletrendszer algebrailag meghatározott, tehát elviekben meghatározható az egyensúlyi konfiguráció, azonban megoldása nem egyszerű feladat.

2.4.2.2. Determinisztikus leírás

Vezessük be $\Gamma_{i,i+1}$ illetve a $\Gamma_{i,i-1}$ mennyiségeket, melyek rendre jelölik egy, az i -edik síkon lévő A atom és egy, az $(i+1)$ -edik síkon lévő B atom, illetve az i -edik síkon lévő A és az $(i-1)$ -edik síkon lévő B atom kicserélődési (*direkt kicserélődéses diffúziós mechanizmus*) frekvenciáját (ugrási frekvencia). Az i -edik sík összetételének időbeli változását a

$$\frac{dc_i}{dt} = J_{i-1,i} - J_{i,i+1} \quad (2.29)$$

egyenlet adja, ahol $J_{i,i+1}$ a B atomok ún. *nettó* fluxusa ($J \equiv jA/N$, ahol A a diffúzióra merőleges keresztmetszet, N pedig a rácshelyek száma egy adott síkon) az i és az $(i+1)$ síkok között

$$J_{i,i+1} = z_v [c_i(1 - c_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - c_{i+1}(1 - c_i)\Gamma_{i+1,i}]. \quad (2.30)$$

Itt c_i annak a valószínűsége, hogy az i -edik sík egy tetszőleges rácshelyén A atomot találunk, és annak a valószínűsége, hogy A mellett az $(i+1)$ -edik síkon B atomot találunk $z_v(1 - c_{i+1})$. Így a (2.29) egyenletet felírható

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} = & -z_v [c_i(1 - c_{i-1})\Gamma_{i,i-1} - (1 - c_i)c_{i-1}\Gamma_{i-1,i} \\ & + c_i(1 - c_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - (1 - c_i)c_{i+1}\Gamma_{i+1,i}]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

A stacionárius egyensúly feltétele ($dc_i/dt = 0$) a (2.31) egyenletből adódik

$$\frac{c_i(1 - c_{i+1})}{c_{i+1}(1 - c_i)} = \frac{\Gamma_{i+1,i}}{\Gamma_{i,i+1}}. \quad (2.32)$$

Amennyiben létezik olyan alakú ugrási frekvencia, mely teljesíti ezt a feltételt, továbbá az is teljesül, hogy az ugrási frekvencia konkrét alakját beírva a (2.31) egyenletbe, visszacapjuk a (2.27) és (2.28) egyenleteket, akkor az is teljesül, hogy a kinetikus egyenletek megoldása a termodinamikai egyensúlyba viszi a rendszert (determinisztikus).

Tehát ha az ugrási frekvenciáknak létezik olyan megadása, mellyel ez teljesül, akkor szintén eljuthatunk a (2.27), (2.28) egyenletek adta egyensúlyi állapothoz, de az ehhez vezető köztes koncentráció eloszlások is nyomon követhetők.

Martin megmutatta, hogy a

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp\left(-\frac{E_{i,i+1}}{k_B T}\right), \quad (2.33)$$

ahol ν a próbálkozási frekvencia, $E_{i,i+1}$ pedig az úgynevezett diffúziós aktivációs energia

$$\begin{aligned} E_{i,i+1} &= E^0 - [z_v(c_i + c_{i+2}) + z_l c_{i+1}](V_{AB} - V_{BB}) \\ &\quad + [z_v(c_{i-1} + c_{i+1}) + z_l c_i](V_{AB} - V_{AA}) \\ &\quad - Z(V_{AB} + V_{BB}), \quad i = 2, \dots, N_r - 1 \\ E_{1,2} &= E^0 - [z_v(c_1 + c_3) + z_l c_2](V_{AB} - V_{BB}) \\ &\quad + [z_v c_2 + z_l c_1](V_{AB} - V_{AA}) \\ &\quad - ZV_{BB} - (z_l + Z_v)V_{AB} \end{aligned} \quad (2.34)$$

választás kielégíti a kirótt feltételeket ($E_{N_r-1,N}$ -re az $E_{1,2}$ -höz hasonló kifejezés írható fel).

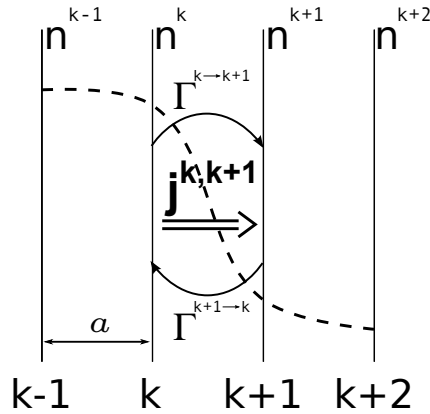
Itt érdemes megjegyezni, hogy az, hogy a felületi és a közvetlen alatta lévő rétegek közötti ugrásokhoz tartozó aktivációs energiák különböznek a térfogati rétegek közötti ugrásokhoz tartozóktól, azt jelenti, hogy a modell valamilyen módon tartalmazza a felületi szegregáció leírását, melyről a későbbiekben még részletesebben is szó esik.

2.5. A diszkrét és kontinuum egyenletek megfeleltetése

A kutatók, különböző okokból kifolyólag, folyamatosan próbálják a diszkrét és kontinuum egyenleteket egymásnak megfeleltetni. Például ennek alapján a „kontinuum/makroszkopikus és a diszkrét/nano világ” közötti átmenet jobb megértését remélik, melyek által lehetőség nyílik a modellek továbbfejlesztésére, fenomenologikus mennyiségek atomisztikus jelentésének tisztázására, stb. pedagógiai célokat is szolgálnak ezek a kutatások. Éppen ezért számos ilyen témájú könyvet találhatunk az irodalomban. (pl. [5, 24, 25]).

Az egyszerűség kedvéért ezek a munkák általában eléggé egyszerűsített eseteket tárgyalnak: egyirányú diffúzió, csak egymással szomszédos atomi síkok (k és $k+1$) között folyhatnak áramok, egyszerű köbös rács a rácsállandóval (2.2 ábra). Ilyen feltételek mellett k és $k+1$ atomi síkok között a fluxus a következőképpen írható fel (pl. [26])

$$j^{k,k+1} = n^k \Gamma^{k \rightarrow k+1} - n^{k+1} \Gamma^{k+1 \rightarrow k}, \quad (2.35)$$



2.2. ábra. Egyirányú diffúzió, csak szomszédos síkok közötti fluxus esetében. (lsd. a szöveget is)

ahol $\Gamma^{i \rightarrow j}$ az i síkról a j síkra történő atomi ugrások ugrási frekvenciája és n^k a diffundáló atomok felületi sűrűsége a k síkon ($n^k/a = \rho^k$).

Ahhoz, hogy megkapjuk a k és $k+1$ síkok közötti fluxusra vonatkozó kontinuum kifejezést, az n^k és n^{k+1} mennyiségek kifejezhetők az n folytonos változó és annak gradiensének (magasabb rendű tagokat elhanyagoljuk) a függvényében

$$n^k = n(x) - \frac{a}{2} \frac{dn}{dx}; \quad n^{k+1} = n(x) + \frac{a}{2} \frac{dn}{dx}. \quad (2.36)$$

Itt $n(x)$ az n értékét jelöli a k és $k+1$ síkok között, középen. Így a fluxus

$$j^{k,k+1} = -\frac{1}{2}a \left(\Gamma^{k \rightarrow k+1} + \Gamma^{k+1 \rightarrow k} \right) \frac{dn}{dx} + n(x) \left(\Gamma^{k \rightarrow k+1} - \Gamma^{k+1 \rightarrow k} \right).$$

Térfogati koncentráció egységekben pedig

$$j(x) = -D(x) \frac{d\rho}{dx} + \rho v(x), \quad (2.37)$$

ahol

$$D(x) = \frac{1}{2}a^2 \left(\Gamma^{k \rightarrow k+1} + \Gamma^{k+1 \rightarrow k} \right) \\ v(x) = a \left(\Gamma^{k \rightarrow k+1} - \Gamma^{k+1 \rightarrow k} \right). \quad (2.38)$$

$D(x)$ a diffúziós együttható, $v(x)$ pedig a driftsebesség. A (2.37) egyenlet éppen Fick első egyenlete, mely a drifttagot is tartalmazza.

Azonban fontos megjegyezni, hogy a fenti levezetés feltételezi, hogy az atomok mindig ugrani tudnak, azaz pl. híg oldatokban végbemenő rács közti diffúzió esetében, amikor az ugró atomok mellett mindig üres rács közti hely van. Ha azonban ez a feltételezés nem tartható fent, mint pl. vakancia vagy kicserélődéses mechanizmusú diffúzió esetében (melyek még mindig egyszerűnek tekintendők a lehetséges mechanizmusok között), akkor egy ennél bonyolultabb modell szükségeltetik.

Vakancia mechanizmus esetében pl. az i típusú atomoknak a k -ról a $k+1$ síkra irányuló fluxusát nem csupán az ugrási frekvencia és a k síkon levő atomok felületi sűrűsége befolyásolja, hanem a $k+1$ síkon levő vakanciák felületi sűrűsége is. Így az ún. nettó fluxus a k és $k+1$ síkok között (lényegében a (2.30) egyenlet vakancia mechanizmusú diffúzió esetében)

$$J_i^{k,k+1} \equiv j^{k,k+1} A/N = z_v \left(c_i^k c_v^{k+1} \Gamma_i^{k \rightarrow k+1} - c_i^{k+1} c_v^k \Gamma_i^{k+1 \rightarrow k} \right). \quad (2.39)$$

ahol N az rácshelyek száma egy síkon, A pedig a síknak a diffúzió irányára merőleges vetületének a nagysága. A c_i^k annak a valószínűsége, hogy a k síkon egy véletlenszerűen kiválasztott atom éppen i típusú; c_v^{k+1} annak a valószínűsége, hogy a $k+1$ síkon levő z_v legközelebbi szomszédos helyből legalább egy üres, ami szükséges ahhoz, hogy az ugrás megvalósuljon; $\Gamma_i^{k \rightarrow k+1}$ az ugrás megvalósulásának a valószínűsége.¹ Hasonlóképpen, egy i típusú atomot c_i^{k+1} valószínűséggel választunk ki véletlenszerűen a $k+1$ síkon, $z_v c_v^k$ valószínűséggel van üres rácshely a szomszédságában a k síkon és $\Gamma_i^{k+1 \rightarrow k}$ valószínűséggel valósul meg az ugrás. Másként fogalmazva, $\Gamma_i^{k \rightarrow k+1}$ az i típusú részecskék k síkról a $k+1$ síkra történő ugrásának frekvenciája (ugrási frekvencia), c_i^k és c_i^{k+1} pedig a k síkon levő i típusú atomok és a vakanciák atomtörtje, z_v pedig a vertikális koordinációs szám.

Ha az előzőekhez hasonlóan kifejezzük a c_i^k , c_i^{k+1} és c_v^k , c_v^{k+1} mennyiségeket a c_i , c_v folytonos változók és azok gradienseinek a seítségével, akkor a nettó fluxus

$$\begin{aligned} J_i^{k,k+1} = & -\frac{1}{2} z_v a c_v(x) \left(\Gamma_i^{k \rightarrow k+1} + \Gamma_i^{k+1 \rightarrow k} \right) \frac{dc_i}{dx} + \frac{1}{2} z_v a c_i \left(\Gamma_v^{k \rightarrow k+1} + \Gamma_v^{k+1 \rightarrow k} \right) \frac{dc_v}{dx} + \\ & + z_v \left[c_i(x) c_v(x) - \frac{1}{4} a^2 \frac{dc_i}{dx} \frac{dc_v}{dx} \right] \left(\Gamma^{k \rightarrow k+1} - \Gamma^{k+1 \rightarrow k} \right). \end{aligned} \quad (2.40)$$

¹Noha általában explicite nem deklarálják, de a (2.35)- (2.38) egyenletekben levő Γ z_v -t is magában foglalja. A (2.39) egyenlettől kezdve azonban, Γ nem tartalmazza z_v -t, hanem az egyértelműség kedvéért külön kiírásra kerül, hasonlóképpen, ahogyan azt a 2.4.2 fejezetben is tettük.

Felhasználván, hogy $j_i^{k,k+1} = J_i^{k,k+1} N/A = J_i^{k,k+1} a\rho$ (where $\rho = N/(aA)$)

$$j_i(x) = -\rho \left\{ D_i(x) \frac{dc_i}{dx} - D_v(x) \frac{dc_v}{dx} - \left[c_i(x) - \frac{1}{4} \frac{a^2}{c_v(x)} \frac{dc_i}{dx} \frac{dc_v}{dx} \right] v_i(x) \right\}, \quad (2.41)$$

ahol

$$\begin{aligned} D_i(x) &= \frac{1}{2} z_v a^2 \left(\Gamma_i^{k \rightarrow k+1} + \Gamma_i^{k+1 \rightarrow k} \right) c_v(x) \\ D_v(x) &= \frac{1}{2} z_v a^2 \left(\Gamma_v^{k \rightarrow k+1} + \Gamma_v^{k+1 \rightarrow k} \right) c_i(x) \\ v_i(x) &= z_v a \left(\Gamma_i^{k \rightarrow k+1} - \Gamma_i^{k+1 \rightarrow k} \right) c_v(x), \end{aligned} \quad (2.42)$$

$D_i(x)$ az i atomok diffúziós együtthatója, $v_i(x)$ pedig a driftsebessége. A (2.41) egyenlet éppen Fick első egyenlet vakancia mechanizmusú diffúzió esetében, mely a drifttagot is tartalmazza (az a^2 -tel arányos tag általában elhanyagolható).

Az előzőekhez hasonlóan, kicserélődéses diffúziós mechanizmus esetében is hasonló kifejezésekhez jutunk.

Befejezésképpen érdemes megemlíteni, hogy az itt és a 2.2 fejezetben bevezetett driftsebesség összehasonlításából kiolvasható a driftsebesség atomisztikus értelmezése: A szomszédos rácsíkok oda és vissza irányú ugrási frekvenciáinak a különbségével arányos, így, az a rendszer valamiféle „aszimmetriáját” méri, mely még a részecskéknél a rácsíkokon való egyenletes eloszlása esetén is létezik. Ez az aszimmetria általánosan a részecskékre ható, a V potenciáltér által létrehozott $F = -\nabla V$ erővel arányos. (ld. a 2.8 egyenletet is) Ez a tér lehet belső (pl. kémiai, diffúzió indukált feszültség), vagy kívülről létrehozott (pl. töltött részecskékre ható elektromos tér, gravitáció, külső mechanikai feszültség). Ez az aszimmetria az ugrási frekvenciákban általában az alábbi módon fejezhető ki

$$\begin{aligned} \Gamma_i^{k \rightarrow k+1} &= \Gamma_i(x) \exp \left[+ \frac{\varepsilon_i(x)}{2k_B T} \right] \\ \Gamma_i^{k+1 \rightarrow k} &= \Gamma_i(x) \exp \left[- \frac{\varepsilon_i(x)}{2k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Itt $\Gamma_i(x)$ a hajtóerők nélküli ugrási frekvencia, $\varepsilon_i(x)$ pedig egyenlő a k és $k+1$ síkok közötti a távolságon az F hajtóerő által végzett munkával (azaz $\varepsilon_i(x) = aF = -a\nabla V$). Így pl. az i atomokra vonatkozó (2.42) egyenletek a következő alakúak lesznek

$$\begin{aligned}
D_i(x) &= z_v a^2 \Gamma_i(x) \cosh \left[+ \frac{\varepsilon_i(x)}{2k_B T} \right] c_v(x) \\
v_i(x) &= 2z_v a \Gamma_i(x) \sinh \left[+ \frac{\varepsilon_i(x)}{2k_B T} \right] c_v(x).
\end{aligned}
\tag{2.44}$$

Végül megjegyezzük, hogy $\Gamma_i(x)$ általában, a (2.33) egyenletben is látott, Arrhenius típusú hőmérsékletfüggést követ: $\Gamma_i(x) = \nu \exp \left[- \frac{E_i(x)}{k_B T} \right]$.

2.6. A kontinuum egyenletek érvényességi határa

Az előző fejezetben láttuk, hogy a kontinuum és a diszkrét egyenletek megfeleltethetők egymásnak. Az azonban nyilvánvaló, hogy a kontinuum és a diszkrét leírás között valamiféle különbségnek lennie kell az összetételnél alkalmazott interpoláció (Taylor sorfejtés) miatt. Ez könnyen megmutatható pl. egy koszinuszos összetétel-moduláció időbeli fejlődésén keresztül (pl. [21])

$$\rho(x, t) = \rho_0 + A(t) \cos(2\pi x/\Lambda), \tag{2.45}$$

ahol Λ a moduláció hullámhossza, $A(t)$ az amplitúdója, ρ_0 pedig ρ átlaga. Összetétel-független diffúziós együtthatót feltételezván és a (2.45) kifejezést behelyettesítván Fick második egyenletébe (1.5) és annak diszkrét alakjába

$$\frac{\partial \rho^k}{\partial t} = D \frac{\rho^{k+1} + \rho^{k-1} - 2\rho^k}{a^2}, \tag{2.46}$$

majd megoldván az így kapott differenciálegyenleteket, a következő kifejezésekhez jutunk

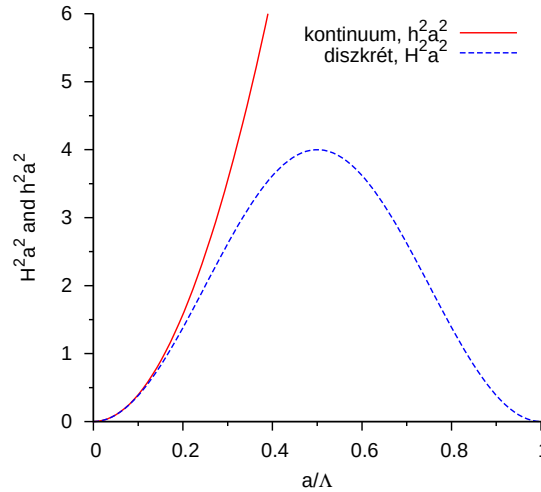
kontinuum eset:

$$\frac{d}{dt} \ln A(t) = -Dh^2, \quad \text{ahol} \quad h^2 = (2\pi a/\Lambda)^2 \tag{2.47}$$

diszkrét eset:

$$\frac{d}{dt} \ln A(t) = -DH^2, \quad \text{ahol} \quad H^2 = (2/a^2) [1 - \cos(2\pi a/\Lambda)]. \tag{2.48}$$

Ez azt jelenti, hogy a (2.47) és (2.48) csak abban az esetben adnak azonos eredményt ha h^2 és H^2 (vagy $h^2 a^2$ és $H^2 a^2$) egybeesnek (2.3 ábra).



2.3. ábra. Fick második egyenlete kontinuum és diszkrét alakjának a megoldása összetétel-független diffúziós együttható esetében ott esik egybe, ahol h^2a^2 és H^2a^2 azonos, azaz körülbelül ott, ahol $\Lambda > 10a$ teljesül.

Történetileg, Cook és szerzőtársai [21] 1969-ben megmutatták, hogy a kontinuum és a diszkrét modellek csak akkor adnak azonos megoldást, ha a Λ modulációs hossz legalább hatszor hosszabba, mint a diffúzió irányába eső atomok közötti távolság ($\Lambda > 6d$). Cahn [27], Yamauchi és Hilliard [28] 1972-ban hasonló érvényességi tartományt találtak keveredő multirétegekben. Mindezeket azonban lineáris közelítés esetében, azaz amikor a diffúziós együttható független az összetételtől, határozták meg. A nemlinearitás kezelése analitikus nagyon bonyolult, vagy akár nem is lehetséges. Tsakalakos [29, 30], Menon és de Fontaine [31] a 80-as években, illetve a 90-es évek elején megpróbálkoztak a probléma analitikus kezelésével, vagy numerikus megoldásával összetétel-függő diffúziós együtthatók esetében is. Azonban kvadratikusnál nem erősebb összetétel-függést vizsgálta csupán, jöllehet még kölcsönösen korlátlanul oldódó szilárdoldatokban is lényegesen realisztikusabb az exponenciális függés. 1999-ben Erdélyi és szerzőtársai [32] Fick egyenleteinek kontinuum és diszkrét alakjainak, multiréteg geometriára való megoldásával megmutatták, hogy exponenciálisan összetétel-függő diffúziós együtthatók esetében a diszkrét és a kontinuum leírás abban az esetben azonos, ha a ultraréteg modulációs hossza nagyobb, mint 3 - 50 nm, azaz közelítőleg $\Lambda > 6a - 100a$, attól függően, hogy milyen erős a diffúziós együttható összetételtől való függése.

2.7. Diffúzió és feszültségek – Stephenson modell

A kölcsönös diffúzió és a feszültségek egymásra hatása egy meglehetősen nehéz probléma. A különböző összetevők áramának különbözősége, a nem egyforma atomi térfogatok, és reaktív diffúzió esetében a termék fázis fajlagos térfogatának lehetséges

változása már önmagukban is jelentős lokális feszültségeket hozhatnak létre, melyek visszahathatnak a diffúziós áramokra. [33] E problémakör kezelésére Larché és Cahn [34, 35] az elsők között vállalkozott. Azonban az első, teljes egyenletrendszert, mely a minimálisan szükséges jelenségek rendszerét tartalmazza Stephenson írta fel. [9] Modellje, melyet sík geometriájú mintára alkotott meg, tartalmazza a diffúziós fluxusok számítását, az azok következtében fellépő összetétel-változást, a fluxusok és az atomi térfogatok egyenlőtlensége miatt felépülő feszültségeket és azok plasztikus deformáció általi relaxációját.

Stephenson az egyszerűség kedvéért egydimenziós, izotrop közeget tételezett fel, és a plasztikus deformációt viszkózus folyás segítségével vette figyelembe. Továbbá feltételezte, hogy a minta egy merev hordozón keszik, így laterális (pl. x és y) irányban a mérete nem változik, azonban a diffúzió irányában (pl. z) szabadon képes tágulni vagy összehúzódni. Ilyen feltételek mellett egyenletei egy kétalkotós rendszerre a következő alakúak

$$\frac{DP}{Dt} = -\frac{2E}{9(1-\nu)} \left[\sum_{i=A}^B (\Omega_i \nabla j_i) + \frac{3}{4\eta} P \right], \quad (2.49)$$

$$\nabla v = -\sum_{i=A}^B (\Omega_i \nabla j_i) - \frac{3(1-2\nu)}{E} \frac{DP}{Dt}, \quad (2.50)$$

$$\frac{Dc}{Dt} = -\frac{1}{\rho} [(1-c)\nabla j_A - c\nabla j_B], \quad (2.51)$$

ahol P a nyomás, t az idő, E a Young modulus, Ω_i az alkotók ($i = A, B$) moláris térfogata, η a nyírási viszkozitás, v a driftsebesség, c az A összetevő atomtörtje, ρ és j_i pedig az eddigi jelöléseknek megfelelően a teljes sűrűség és az atomi fluxus. A D/Dt a szubsztanciális deriváltat jelöli, a ∇ operátor pedig a diffúzió irányában a helykoordináta szerinti deriváltat (pl. $\partial/\partial z$, ha z irányú a diffúzió). Az atomi fluxus alakja (lsd. [36, 37] is)

$$j_i = -\rho D_i \nabla c - \rho^2 D_i \frac{\Omega_1 \Omega_2}{RT\Theta} c \nabla P, \quad i = A, B \quad (2.52)$$

R az egyetemes gázállandó, Θ pedig a már korábban bevezetett termodinamika faktor. Ebből az egyenletből jól látható, hogy a felépülő feszültségtér (feszültség-gradiens) visszahat az áramokra.

A (2.50) egyenlet a nyomás (feszültség) időbeli fejlődését írja le; az első tag a fluxusok és az atomi térfogatok egyenlőtlensége következtében felépülő feszültséget írja le, míg

a második tag a viszkózus folyás által a feszültség relaxációját. A driftsebességet (2.51) megadó egyenlet első tagja a fluxusok és az atomi térfogatok egyenlőtlensége következtében fellépő feszültségmentes deformációtól származó rész, míg a második tag a feszültségek visszahatása a deformációra. A (2.51) egyenlet lényegében az anyagmegmaradási egyenlet.

Noha Stephenson modellje nagy előrelépést jelentett a feszültségek és a kölcsönös diffúzió kölcsönhatásának leírásában, annak tárgyalása, komplexitása miatt (pl. [38–41]), még napjainkban is nagy kihívás elé állítja a kutatókat.

2.8. Diffúzió nanoskálán: vékony rétegek, multirétegek

Először DuMond és Youtz (1940) [42] állítottak elő koncentráció modulált anyagot és ők vizsgálták először a diffúziót is ilyen rendszerekben. Üveg hordozóra aranyat és rezet párologtattak, a réz forrás fűtőáramát állandón tartották, még az arany forrását egy ingaóra és egy relé segítségével periodikusan változtatták. Az így készült multiréteg modulációs hossza $\sim 10nm$ lett. DuMond és Youtz azt remélték, hogy ha változó szög alatt röntgen sugarat ejtenek a minta felületére, akkor a rétegszerkezet – a Bragg-féle elméletnek megfelelően, az optikai elhajlási képekhez hasonlóan – a reflektált intenzitás maximumokat illetve minimumokat eredményez a beesési szög függvényében. A multiréteget, mint mesterséges reflektort, a röntgensugárzás hullámhosszának kalibrálására akarták felhasználni. Azonban azt tapasztalták, hogy az idő előrehaladtával a reflektált intenzitás csökken. Két nap elteltével, szobahőmérsékleten, a felére csökkent. Mivel a reflektogram felépítését a rétegszerkezetnek tulajdonították, ezért kézenfekvő volt a feltételezés, hogy a réz és arany egymásba való diffundálása (kölcsönös diffúzió) okozza az intenzitás csökkenését. DuMond és Youtz Fick második törvényének *összetétel-független* kölcsönös diffúziós együtthatóra érvényes alakját használta fel

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2} \quad i = A, B \quad (2.53)$$

Meghatározták, hogy egy Λ modulációs hosszúságú, koszinuszosan összetétel modulált rendszer elsőrendű Bragg reflexió intenzitásának a következőképpen kell csökkennie

$$\frac{d}{dt} \left[\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \right] = -\frac{8\pi^2}{\Lambda^2} \tilde{D}, \quad (2.54)$$

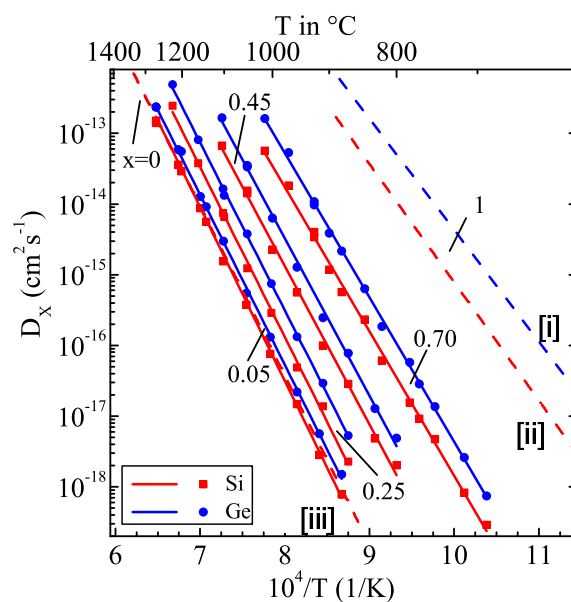
ahol I_0 a kezdeti intenzitás. Ez az egyenlet lényegében a (2.47) egyenlet, figyelembe véve, hogy $I \propto A^2$.

A (2.54) egyenletből látható, hogy kisebb modulációs hosszak esetén a diffúzió gyorsabb. DuMond és Youtz rámutatott, hogy nem koszinuszosan, de periodikusan modulált rendszer esetében is alkalmazható a (2.54) egyenlet, ugyanis a tetszőleges periodikus moduláció Fourier sorában a felharmonikusok gyorsan lecsengnek, így csak a fő harmonikus jelentős a kölcsönös diffúzió szempontjából. Vagyis, a kezdeti szakasztól eltekintve, minden esetben koszinuszos profilról van szó. Ezt a kísérletek során is megfigyelték, ugyanis tetszőlegesen (de periodikusan) modulált minta esetében, a kezdeti reflektogramban még jelenlévő magasabb rendű Bragg reflexiók a kölcsönös diffúzió következtében gyorsan eltűnnek, csak az elsőrendű Bragg csúcs marad meg. *Ezzel DuMond és Youtz lefektette az összetétel modulált anyagokban lejátszódó diffúziós folyamatok tanulmányozásának alapjait.*

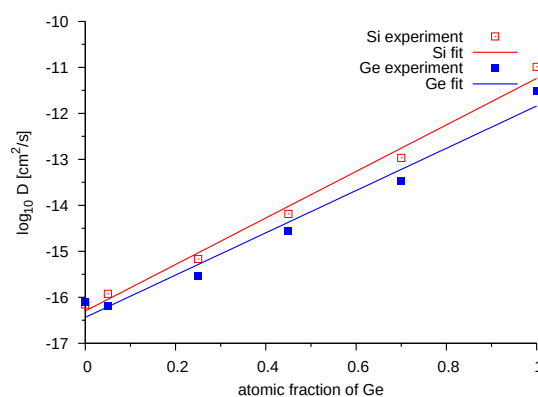
Azonban mint az a (2.18) vagy a (2.19) egyenletekből is látható, a kölcsönös diffúziós együtthatóról csak igen kicsiny amplitúdójú összetétel változások esetében tételezhető fel, hogy független az összetételtől. Azonban, valós kísérleti elrendezésekben (pl. vékony rétegek, multirétegek), lényegében mindig figyelembe kell venni a bolyongási diffúziós együttható összetételtől való függését, hiszen összetételben lényegesen eltérő (pl. tiszta) anyagokat hozunk kontaktusba, ahol ráadásul az összetétel még igen rövidtávon (nano- vagy atomi skálán) változik jelentősen. Ugyanis az A atomok mozgékonyasága az A mátrixban általában lényegesen különbözik a B mátrixbeli mozgékonyaságtól, különösen a vékony filmek és multirétegek alkalmazásakor vagy vizsgálata során jellemző alacsony hőmérsékleteken (ld. a diffúziós adatokat pl. [43, 44]-ben). Meglehetősen általános, hogy az A atomok nagyságrendekkel (általában 4 – 7) gyorsabbak (vagy lassabbak) a B mátrixban, mint az A -ban.

A diffúziós irodalomban gyakran exponenciális összetételfüggést tételeznek fel a diffúziós együtthatóra (pl. [32]). A egyik legalaposabb mérés, melyben vizsgálták a bolyongási diffúziós együttható összetétel-függését (és hőmérséklet-függését is) Kube és szerzőtársai hajtották végre [45]. A Si és Ge diffúziós együtthatóját mérték relaxáltatott $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ötvözetekben. Az eredmények a 2.4 ábrán láthatók. Ezeknek az adatoknak a felhasználásával a diffúziós együtthatók összetétel függése könnyedén ábrázolható és mint pl. az a 2.5 ábrán látható a kísérleti adatok nagyon jól illeszkednek egy egyenesre $\log_{10} D$ vs. összetétel ábrázolásban. Ez azt jelenti, hogy diffúziós együttható mind a Si, mind pedig a Ge esetében exponenciálisan függ az összetételtől.

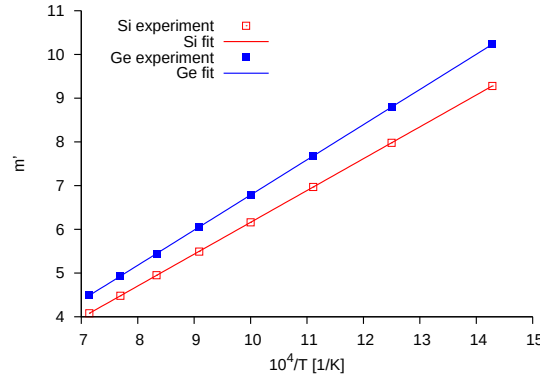
Egy AB kétalkotós rendszerben meg kell különböztessük az A és a B atomok bolyongási együtthatóit: $D_A = D_A^0 \exp(m_A c_A)$ and $D_B = D_B^0 \exp(m_B c_A)$, ahol D_A^0 valamint D_B^0 összetétel-független mennyiségek, m_A és m_B pedig az összetétel-függés erősségét leíró



2.4. ábra. Si és Ge diffúziós együtthatójának hőmérséklet-függése $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ötvözetekben. Összehasonlításként az alsó, a felső és a második felső szaggatott vonalak a Si öndiffúziójának hőmérsékletfüggését mutatják ([iii] = [46, 47]), Si diffúziója Ge-ban ([ii] = [48]) és Ge öndiffúziója ([i] = Ref. [49]). ([45]) cikk 2. ábrája nyomán



2.5. ábra. Si és Ge diffúziós együtthatója SiGe ötvözetben 1273 K-en. ([45] cikkben található adatok alapján készült és [26]-ben jelent meg) A kísérleti adatok egy egyenesre illeszkednek $\log_{10} D$ vs. összetétel ábrázolásban, mely azt jelenti, hogy mind a Si, mind pedig a Ge exponenciálisan függ az összetételtől. Az egyenes meredeksége megadja m' értékeit, mely az összetételfüggés erősségét írja le (lsd. szöveg): $m'_{\text{Si}} = 5.06$ and $m'_{\text{Ge}} = 4.60$

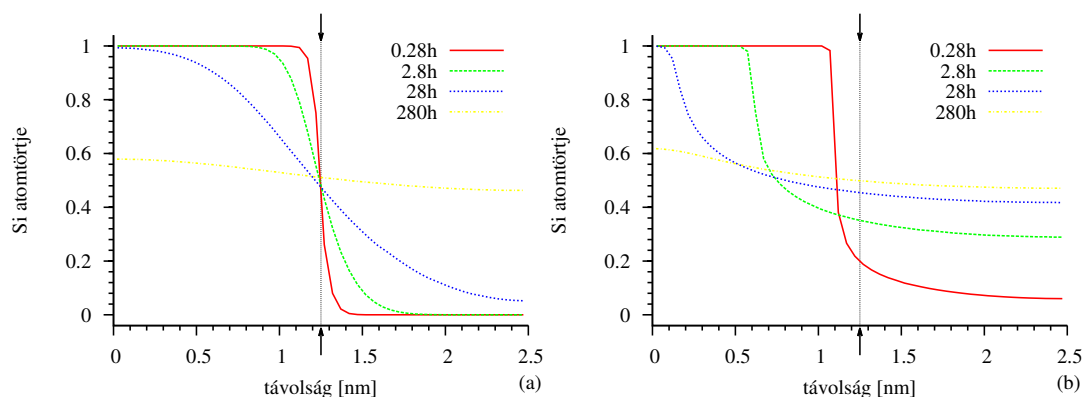


2.6. ábra. A diffúziós aszimmetria paraméter hőmérséklet-függése Si (m'_{Si}) és Ge (m'_{Ge}) esetében $Si_{1-x}Ge_x$ ötvözetben. ([45] cikkben található 2. ábra adatai alapján készült és [26]-ben jelent meg)

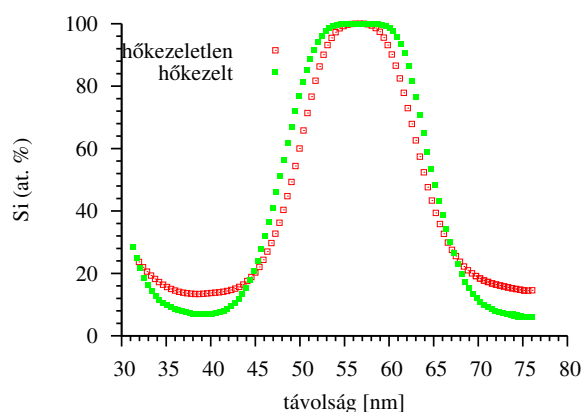
mennyiségek. Érdemes megemlíteni, hogy $m'_A = m_A \log_{10} e$ és $m'_B = m_B \log_{10} e$ (e a természetes alapú logaritmus alapja), melyek nagyságrendekben adják meg a diffúziós együtthatók arányát a tiszta A , illetve B mátrixokban. Például $m'_A = 4$ azt jelenti, hogy az A atomok 10,000-szer gyorsabban ugrálnak az A mátrixban, mint a B -ben. Ennek megfelelően m'_A és m'_B a megfelelő diffúziós együtthatók arányából megkapható, pl. $m'_A = \log_{10} \frac{D_{AinA}}{D_{AinB}}$ (és *diffúziós aszimmetria* paraméternek is nevezhetjük). Érdemes megemlíteni, hogy az egyszerűség kedvéért, sok esetben feltételezhető, hogy $m'_A = m'_B$, azaz csak egy m' paraméter írja le a diffúziós aszimmetria erősségét (lsd. pl. a 2.5 ábrát is).

A 2.4 ábrán látható adatokat analizálva az kapjuk, hogy az m' értéke 4 és 10 között változik a 700 – 1400 K hőmérséklet-tartományban (2.6 ábra). Érdemes megemlíteni, hogy D -nek Arrhenius típusú hőmérsékletfüggése van és exponenciálisan függ az összetételtől, m' fordítottan arányos a hőmérséklettel: $\log_{10} D \propto 1/T$ és $\log_{10} D \propto mc$, valamint $m \propto 1/T$.

A diffúziós együttható összetételtől való nyilvánvaló függésének ellenére, azt gyakran elhanyagolják a számolásokban és a kísérleti eredmények interpretálása során is. Az egyik legszemléletesebb következménye a diffúziós aszimmetriának az összetételprofil alakjának megváltozása. Az összetételprofil meglehetősen szimmetrikus abban az esetben ha D független az összetételtől, míg erősen összetételfüggő D esetében nagyon aszimmetrikus. Az A és B mátrixokat elválasztó határfelület éles marad a keveredés közben és eltolódik afelé a mátrix felé, melyben a diffúzió lassabb, s ez az eltolódás addig folytatódik, míg ez a mátrix teljesen el nem fog. Ez jól látható a 2.7 ábrán, mely egy Si/Ge multiréteg keveredése során mutatja a Si atomok összetétel-eloszlásának az időbeli változását. Ahogyan az a 2.6 ábrán látható kb. 1400 K hőmérsékleten a diffúzió 4 nagyságrenddel gyorsabb a Ge-ban, mint a Si-ban ($m'_{Si} \approx m'_{Ge} \equiv m = 4$),



2.7. ábra. Si atomok összetételprofiljának időbeli változás a Si/Ge multirétegben (csak egy fél biréteg látható az ábrán, minthogy a rétegeközépekre nézve tükör-szimmetrikus). A számolások kontinuum modell segítségével történtek. (a) összetétel-független D , azaz $m' = 0$ (b) összetétel-függő D , ahol $m' = 4$ ($T \approx 1400$ K, lsd. 2.6 ábra). A nyilak a határfelület kezdeti helyét jelölik.



2.8. ábra. Auger mélységi profilírozás segítségével márt Si összetételprofil egy periódusa hőkezelés előtt és után Si/Ge multirétegben. [50]

melynek következtében a határfelületnél lévő Si atomok könnyedén be tudnak jutni a Ge mátrixba és ott gyorsan, homogén módon el tudnak keveredni, míg a Ge atomok gyakorlatilag nem tudnak behatolni a Si-ba.

Ez az aszimmetrikus keveredést kísérletileg is megfigyelték pl. SiGe multirétegekben [50, 51] (2.8 ábra).

A következő fejezetekben néhány, a kutatásaim során feltárt, olyan nanoskálán lejátszódó diffúziós folyamatot mutatok be, melyekben a diffúziós aszimmetria (erősen összetétel-függő D) kulcsszerepet játszik.

3. fejezet

A kinetikus átlagtérmodell továbbfejlesztése

A 2.4.2 fejezetben ismertetett kinetikus átlagtérmodellt munkám során intenzíven használtam. Viszonylagos egyszerűsége ellenére rendkívül hatékony módszernek bizonyult nanoskálájú diffúziós/reakciódifúziós jelenségek felfedezésében, melyeket kísérletileg is sikerült később igazolnunk. Továbbá kísérleti eredmények interpretálása során is igen hasznos volt.

Az elmúlt több mint egy évtized során azonban a G. Martin által felírt eredeti alak [7] folyamatos átalakuláson ment keresztül munkánkunk köszönhetően. A modell alakítását, továbbfejlesztését mindig valamilyen új jelenség megértésének, leírásának vagy valós kísérleti probléma megoldásának szükségessége indukálta. A modell az értekezésben található több, további eredmény bemutatása során is szerepet játszik.

A modell alábbiakban ismertetett formája lényegében a [52–54] közleményekben foglaltakon alapszik.

E fejezet zárásaként talán érdemes említést tenni arról, hogy a modellt nemrég háromdimenziósra is általánosították. [55] A szerzők, munkánk elismeréseképpen a kinetikus átlagtérmodellt Martin-Erdelyi-Beke (MEB) modellnek nevezték el.

3.1. Az aktivációs energia megfelelő megválasztása

Mint azt a 2.4.2 fejezetben bemutattuk, elvileg nagyon sokféleképpen megválasztható az ugrási frekvencia konkrét alakja annak biztosítására, hogy a modell a termodinamikai egyensúlyba vigye a rendszert. Minthogy a diffúziós együttható, s így az ugrási

frekvencia hőmérsékletfüggésének leírására gyakorlatilag kizárólag Arrhenius típusú összefüggést [ld. (2.33) egyenlet] tételez fel az irodalom, ezért a megválasztás szabadsága az aktivációs energiára korlátozódik. Az irodalomban két alak terjedt el. Az egyik a G. Martin által eredetileg javasolt alak, a másikat az ún. kinetikus erősen csatolt Ising modell (kinetic tight binding Ising model – KTBIM) [56] megalkotói javasolták.

Hogy melyik megválasztás a jobb, vagy esetleg konkrét esettől függ, hogy melyik a jobb, nem volt tisztázott az irodalomban. ¹

3.1.1. A térfogatban

A KTBIM modellben a következő aktivációs energia szerepel

$$\begin{aligned} E_{i,i+1}^{KTBIM} &\equiv E_i = V'[(z_l - z_v)(C_i - C_{i+1}) + z_v(C_{i+2} - C_{i-1})], \\ E_{i+1,i}^{KTBIM} &= -E_i, \end{aligned} \quad (3.1)$$

ahol V' az atomok között effektív párkölcsönhatási energia [57, 58]. Ez a következő alakban is felírható

$$E_i = -[z_v(C_{i-1} + C_{i+1} - C_i - C_{i+2}) + z_l(C_i - C_{i+1})] V'. \quad (3.2)$$

A (2.34) kifejezés pedig a következőképpen írható

$$E_{i,i+1} = \hat{E}^0 - \alpha_i + \varepsilon_i \quad \text{and} \quad E_{i+1,i} = \hat{E}^0 - \alpha_i - \varepsilon_i, \quad (3.3)$$

ahol $\hat{E}^0 (> 0)$ egy, a nyeregponthoz tartozó energiát is tartalmazó, koncentrációfüggetlen tag [a (2.34) kifejezésben szereplő koncentrációfüggetlen tagok], és:

$$\alpha_i = [z_v(C_{i-1} + C_{i+1} + C_i + C_{i+2}) + z_l(C_i + C_{i+1})] M, \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_i = [z_v(C_{i-1} + C_{i+1} - C_i - C_{i+2}) + z_l(C_i - C_{i+1})] V. \quad (3.5)$$

¹Franciaországban töltött éveim során volt szerencsém többször is találkoznom a KTBIM modell kidolgozóival. Ők sem tudták megmondani, hogy végül is mi az alapvető különbség a két megválasztás között.

Itt $V = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$ a már a 2.4.2 fejezetben bevezetett reguláris szilárd oldat paraméter, M pedig egy újonnan definiált paraméter: $M = (V_{AA} - V_{BB})/2$. Így az ugrási frekvenciák a következő alakban írhatók fel

$$\Gamma_{i,i+1} = \Gamma_i \gamma_i \quad \text{és} \quad \Gamma_{i+1,i} = \Gamma_i / \gamma_i \quad (3.6)$$

ahol

$$\Gamma_i = \nu \exp\left(-\frac{\hat{E}^0 - \alpha_i}{k_B T}\right) \quad \text{és} \quad \gamma_i = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right). \quad (3.7)$$

Látható, hogy $V = -V'$ esetén (azaz $V' > 0$: rendeződő, $V' < 0$: fázisszeparálódó), $E_i = \varepsilon_i$. Továbbá a KTBIM-ben $\nu = D/a^2$, ahol D egy *összetétel-független* diffúziós együttható, a pedig a rácssíktávolság a diffúzió irányában. Tehát

$$\Gamma_{i,i+1}^{KTBIM} = \frac{D}{a^2} \gamma_i \quad \text{és} \quad \Gamma_{i+1,i}^{KTBIM} = \frac{D}{a^2} / \gamma_i. \quad (3.8)$$

A fenti kifejezésekből világosan látható, hogy $V = 0$ esetén (azaz korlátlanul oldódó rendszerekben) $\gamma_i = 1 \quad \forall i$ az összetételtől, annak eloszlásától függetlenül, tehát $\Gamma_{i,i+1}^{KTBIM} = \Gamma_{i+1,i}^{KTBIM} = D/a^2 \quad \forall i$. Ez azt jelenti, hogy az ugrási frekvencia vagy a diffúziós együttható értéke azonos egy A-ban és egy B-ben gazdag (vagy tiszta A és tiszta B) mintában, jóllehet a valóságban nyilvánvalóan nagyon különbözőek (diffúziós aszimmetria, 2.8 fejezet). Ugyanez a következtetés vonható le ha $V \neq 0$, de az összetétel-eloszlás homogén ($c_i = c = \text{const} \quad \forall i$), mivel $\gamma_i = 1 \quad \forall i$ ebben az esetben is. Azonban világosan látható, hogy ez a probléma nem lép fel a (3.6) egyenlet által adott ugrási frekvencia alak használata esetében. Ugyanis ekkor $\varepsilon_i = 0$ és $\alpha_i = 2ZMc \quad \forall i$. Azaz

$$\Gamma_{i,i+1} = \Gamma_{i+1,i} \equiv \Gamma^h = \nu \exp\left(-\frac{\hat{E}^0 - 2ZMc}{k_B T}\right) = \Gamma_0 \exp\left(\frac{2ZMc}{k_B T}\right), \quad (3.9)$$

ahol $\Gamma_0 = \nu \exp(\hat{E}^0/k_B T)$.

Mindezek birtokában tanulságos a (2.30) fluxus kifejezést összevetni a fluxus kontinuum alakjával. Mindehhez a 2.2 fejezetben leírtakhoz hasonlóan sorfejtéssel közelítjük a koncentrációértékeket. A $(c_{i-1} - c_i) - (c_{i+1} - c_{i+2}) = a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ és $c_i + c_{i+1} = \left(\frac{a}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + 2c$ felhasználásával

$$\alpha_i = 2 \left[Zc + \left(z_v + \frac{Z}{4} \right) a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] M = 2ZMc + \alpha'. \quad (3.10)$$

Továbbá a nettó fluxus a következő alakban is felírható

$$J_{i,i+1} = z_v \Gamma_i \left[c_i (1 - c_{i+1}) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) - c_{i+1} (1 - c_i) \exp \left(\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \right], \quad (3.11)$$

ahol $\Gamma_i = \Gamma^h \exp(\alpha')$. Ha $\varepsilon_i/k_B T \ll 1$, akkor $\exp(\pm \varepsilon_i/k_B T) \approx 1 \pm \varepsilon_i/k_B T$, továbbá a koncentrációs sorfejtést harmadrendig elvégezve [pl. $c_i - c_{i+1} = -a \frac{\partial c}{\partial x} - (a^3/24) \frac{\partial^3 c}{\partial x^3}$], a következő fluxus [nettó fluxus - fluxus áttérés: $j = J a \rho$, lsd. 2.5 fejezetet] kifejezéshez jutunk

$$j_{i,i+1} = J_{i,i+1} a \rho = -\rho D \left(\frac{\partial c}{\partial x} - \left[\frac{2\kappa}{f_0''} - \frac{a^2}{24} \right] \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right), \quad (3.12)$$

ahol $D = D^* \Theta = z_v a^2 \Gamma_i \Theta$ az intrinszik diffúziós együtthatóként azonosítható, $\kappa/f_0'' = \frac{z_v a^2 V/kT}{-2ZV/kT + \frac{1}{c(1-c)}}$ a Cahn-Hilliard (2.4.1 fejezet) modellből ismert gradienseenergia együttható és térfogati szabadenergia-sűrűség második, koncentráció szerinti deriváltja hányadosa, $\Theta = 1 - 2ZVc(1-c)/k_B T$ pedig a termodinamikai faktor. A elhanyagolván az a^2 -tel arányos tagot, (3.12) éppen a Cahn-Hilliard modellben felírt fluxuskifejezéssel ekvivalens (lsd. (2.26) egyenletet, továbbá kicserélődéses mechanizmus esetében $\tilde{j} = j$).

Látható, hogy $D^* = z_v a^2 \Gamma_i$, melyet összevetve a $D^* = D_0 \exp(mc)$ alakkal (lsd. 2.8), következik, hogy

$$m = \frac{2ZM}{k_B T}. \quad (3.13)$$

Megjegyezzük, hogy α' -t elhanyagoltuk Γ_i -ben (ez is a^2 -tel arányos sorfejtésből származó tag).

Mindebből jól látható, hogy a KTBIM modellben megadott aktivációs energia alakjából hiányzik a bolyongási diffúziós együttható koncentrációfüggése. Ezen megállapításon túl, a fenti összehasonlító levezetés további eredményt is hozott. Nevezetesen, hogy egyértelműen szeparálni sikerült a bolyongási és a kémiai részt az ugrási frekvenciában ($\alpha_i \propto M$, valamint $\varepsilon_i \propto V$ – lényegében a termodinamikai faktorhoz köthető). Az M mennyiség pedig a bolyongási diffúziós együttható koncentrációfüggésének erősségét írja le. Így M nem csupán párkölcsönhatási energiákból számítható, hanem a bolyongási diffúziós együtthatók ismeretében kísérleti adatokból, vagy egyéb valamilyen alkalmas modell segítségével.

3.1.2. A szabad felülethez közel

Általában feltételezzük, hogy az ugrási frekvenciák különböznek a szabad felülethez közel és a térfogatban, ugyanis a felülethez közel módosul a szerkezet (pl. szerkezeti relaxáció), más az atomok kötesszáma (szabad kötések a felületnél), stb.

Mindezeket legegyszerűbben az úgynevezett felvágott kötés modell (FKM) (pl. [22]) segítségével vehetjük figyelembe a „felületi egyenletek”-ben ($i = 0$ és 1). Számításba véve azt is, hogy V értéke megnövekedhet a felületen [56] (pl. $V_s = 1.5V$ (100) felületen), a következőt kapjuk

$$\begin{aligned} E_{0,1} &= \hat{E}_s^0 - \alpha_0 + \varepsilon_0 - z_v(V_s - V) + (z_l + z_v)V - z_l V_s + \Delta\sigma \\ E_{1,0} &= \hat{E}_s^0 - \alpha_0 - \varepsilon_0 - z_v(V_s - V) \\ E_{1,2} &= \hat{E}_s^0 - \alpha_1 + \varepsilon_1 - z_v(V_s - V) \\ E_{2,1} &= \hat{E}_s^0 - \alpha_1 - \varepsilon_1, \end{aligned} \quad (3.14)$$

ahol $\hat{E}_s^0 = \hat{E}^0 + z_v V_{BB}$ az aktivációs energia összetétel-független tagja a felület közelében. Ez azt jelenti, hogy a felület közepében ($\Gamma_{1,0}$ és $\Gamma_{0,1}$; mostantól Γ_{surf} -el jelöljük) az atomi ugrások itt gyorsabbak, mint a térfogatban (Γ_{bulk}). $\Delta\sigma = z_v(V_{AA} - V_{BB})/2$, mely a felületienergia-különbségnek (ΔH^{surf}) [23]) feleltethető meg. Továbbá

$$\alpha_0 = [z_v(C_0 + C_1 + C_2) + z_l(C_0 + C_1)] M, \quad (3.15)$$

$$\varepsilon_0 = [(z_v - z_l)C_0 + z_v C_1] V_s - (z_l C_1 + z_v C_2) V, \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_1 = [z_v(C_2 - C_1 - C_3) + z_l(C_1 - C_2)] V + z_v C_1 V_s. \quad (3.17)$$

Megjegyezzük, hogy α_1 kiszámítható az (3.4) egyenletből $i = 1$ ($i = 0$ a felület) behelyettesítéssel.

A KMF azonban csak korlátozottan alkalmas a felületi szegregáció leírására, hiszen *csak* a felületi energiák különbségéből származó energianyereséget tartalmazza, továbbá a szegregáció és a diffúziós aszimmetria összecsatoltan szerepelnek, mindkettő a $V_{AA} - V_{BB}$ különbséggel arányos.

A második korlátozás a KTBIM modellben nem lép fel, hiszen az nem is tartalmazza a diffúziós aszimmetriát. Az elsőt pedig az aktivációs energia következő megválasztásával küszöböli ki [59]

$$E_0^{KT BIM} = -[(z_v - z_l)C_0 + z_v C_1] V'_s + (z_l C_1 + z_v C_2) V \quad (3.18)$$

$$+ [\Delta\tau - V'(z_l + z_v) + V'_s z_l] / 2, \quad (3.19)$$

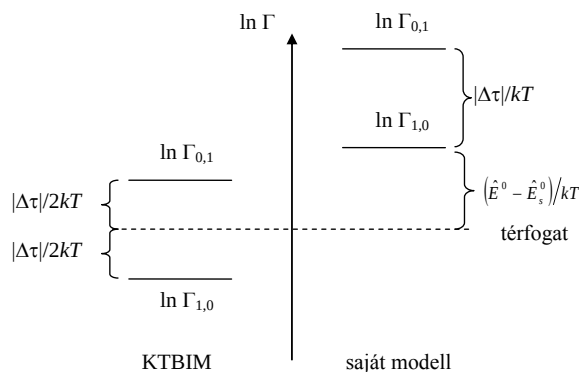
$$E_1^{KT BIM} = -[z_v(C_2 - C_1 - C_3) - z_l(C_1 - C_2)] V - z_v C_1 V'_s \\ + z_v(V'_s - V')/2. \quad (3.20)$$

Ugyanis $\Delta\tau$ a szegregációs energianyereség, mely tartalmazza a felületenergia-különbségből és az alkotóelemek atomi méreteinek különbségéből (ΔH^{size}) származó energianyereséget is. Tehát $\Delta\tau = \Delta H^{surf} + \Delta H^{size}$.

Ha a (3.14) egyenletekben $\Delta\sigma$ -t helyettesítjük $\Delta\tau$ -val, akkor a atomi méretek különbségéhez köthető szegregációs hajtóerő is belefoglalható a (3.14) egyenletekbe. Továbbá szeparálni tudjuk a diffúziós aszimmetriát a szegregációs tendenciától, minthogy M és $\Delta\tau$ független bemeneti paraméternek vehetők, ami a valósághoz közelebb áll (pl. Ag-Cu rendszerben a felületi szegregáció erős, viszont a diffúziós aszimmetria mértéke meglehetősen moderált). Ezzel a módosítással a (3.14) egyenletek tartalmazzák a KT BIM-féle aktivációsenergia-megválasztás minden előnyét, de megőrzik a diffúziós szimmetriát is.

A (3.14) egyenleteknek van egy másik előnye is. Nevezetesen a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség szabályozható (nem kell szükségszerűen egyenlőnek lennie $z_v V_{BB}$ -vel, ami a FKM-ből következne). Ezzel változtatni tudjuk a $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ arányt, mely a KT BIM-ben rögzített és talán nem a leghatékonyabb módon. Ugyanis látható, hogy pl. ha $V' = 0$ (azaz $V'_s = 0$ szintén), akkor $E_0 = \Delta\tau$ és $E_i = 0 \forall i (\neq 0)$. Ami azt jelenti, hogy $\Gamma_{0,1}^{KT BIM} = (D/d^2) \exp(-\Delta\tau/2kT)$, $\Gamma_{1,0}^{KT BIM} = (D/d^2) \exp(+\Delta\tau/2kT)$ és $\Gamma_{i,i+1}^{KT BIM} = \Gamma_{i+1,i}^{KT BIM} = (D/d^2) = \Gamma_{bulk}^{KT BIM}$. Ha pl. $\Delta\tau > 0$, $\Gamma_{0,1}^{KT BIM} < \Gamma_{bulk}^{KT BIM} < \Gamma_{1,0}^{KT BIM}$ (ld. a 3.1 ábrát is), azaz nem minden ugrás gyorsabb a felület közelében, mint a térfogatban, jóllehet általában azt várjuk, hogy $\Gamma_{bulk} \ll \Gamma_{surface}$. Azonban a (3.14) egyenletek használatával a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség már diffúziós aszimmetria hiányában is biztosítani képes, hogy a felület közelében az ugrások mindig gyorsabbak legyenek, mint a térfogatban. Természetesen elképzelhetők olyan esetek, amikor egy plusz, felületalatti energiagát drasztikusan lelassítja az felület közeli ugrásokat (elektromos töltődés miatti elektromos tér, stb.). Azonban a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség nyújtotta szabadságot kihasználva, mindig beállítható a kívánt $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ arány.

Mint láthatjuk az általunk felírt, módosított egyenleteknek három előnye is van: i) tartalmazzák a diffúziós aszimmetriát, ii) a felületi szegregáció és a diffúziós aszimmetria erőssége függetlenül állítható, iii) a kívánt módon beállítható a felület közeli és a térfogati ugrások gyorsaságának az aránya ($\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$) (a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség segítségével).



3.1. ábra. Ugrási frekvenciák összehasonlítása a felület közelében és a térfogatban, amikor $\Delta\tau < 0$, $V = 0$, és $M = 0$.

3.2. A felületaktív beoldódási módról

A következőekben néhány példát láthatunk arra, hogy a módosított modell nyújtotta új lehetőségek jelentős befolyással lehetnek az eredményekre.

Eredetileg a KTBIM modellt arra használták/fejlesztették ki, hogy modellezni tudják a B atomok szegregációjának kinetikáját egy A(B) rendszerből, vagy egy vékony, A atomokból álló réteg beoldódását egy B hordozóba. [56] Például Delage et al. és Roussel et al. [57, 58] 10 atomi réteg beoldódását tanulmányozták egy félvégtelen hordozóba olyan esetben, amikor a hordozó atomjainak szegregációja a szabad felületen kedvező. Delage et al. 10 atomi réteg Fe beoldódását számolta Cu(110) egykristályba, míg Roussel et al. ugyanilyen számolásokat végzett Ni/Ag(100) rendszer esetében. Azt találták, hogy a viszonylag vastag fedőréteg ellenére a szegregációs hajlam a felület hordozó atomok általi gyors bedúsulásához vezet, mintegy eltemetvén a gyakorlatilag érintetlenül maradó eredeti fedőréteget. Majd ezt követően, ebben az ún. *felületaktív (surfactant) beoldódási módban* két, egyidejű, rétegről rétegre történő beoldódási folyamat játszódik le, melyek versenyeznek egymással: az eredeti fedőréteg tetejénél és aljánál. Ez a versengés addig folytatódik, míg a teljes, eredeti fedőréteg be nem oldódik.

Továbbá Roussel et al. azt találták, hogy a ez a jelenség csak egy bizonyos kritikus hőmérséklet felett figyelhető meg, ezalatt a „szokásos” eredeti határfelületnél történő rétegről rétegre történő beoldódás játszódik le. (lsd. a [57] közlemény 1. ábráját) Továbbá, azt kapták, hogy a határfelület eltolódása $\propto t^{1/2}$ minden esetben, míg a felület hordozó atomok általi feldúsulása lineáris az időben.

Dinamikus folyamatok kinetikus átlagtér és Monte Carlo szimulációi széles körben elterjedtek a kondenzált anyagok vizsgálatában. Az ugrási frekvenciák/valószínűségek megfelelő megválasztása nagyon fontos ahhoz, realisztikus eredményeket kapjunk. Számos közlemény foglalkozott már ezzel a problémával különböző feltételek mellett.

[7, 22, 56, 60, 61]. A következő részben megmutatjuk, hogy az aktivációs energiák realisztikusabb megválasztása mellett a felületaktív beoldódási mód eltűnik, továbbá, hogy parabolikus határfelület eltolódási kinetika csak abban az esetben figyelhető meg, ha elhanyagoljuk a diffúziós aszimmetriát.

3.2.1. Diffúziós aszimmetria

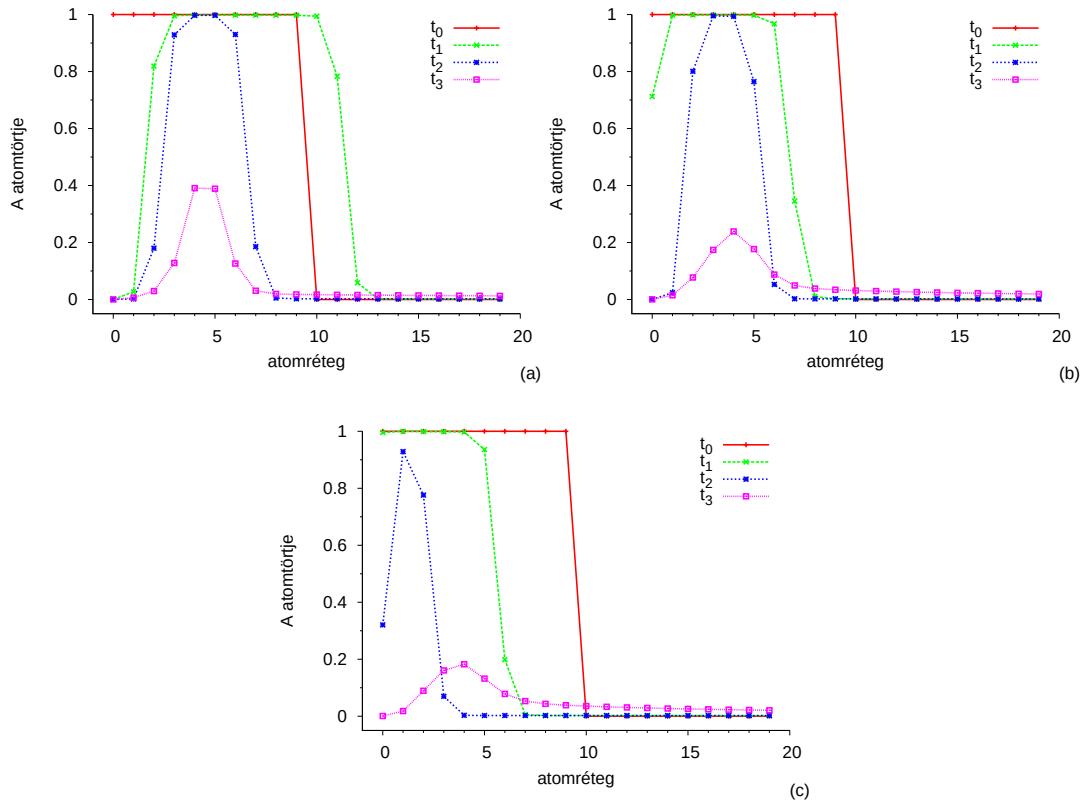
A D^* összetételtől való függésének elhanyagolásának vagy figyelembevételének szembevető következményei lehetnek. A határfelület éles eltolódása (ahelyett, hogy ellaposodna) mellett, az egyik legszemléletesebb következménye a diffúziós aszimmetriának, hogy az ún. felületaktív beoldódási mód, melyet elméletileg jósoltak, eltűnik.

Az ugrási frekvenciák (3.6) egyenletek által adott alakjának használatával, $m' = 0$, $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0 = -|\Delta\tau|/2$ (hogy biztosítsuk a KTBIM általi $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ arányt, lsd. a 3.1 ábrát is) mellett és $\Delta\tau = -0.42$ eV, azaz amikor a diffúziós együttható összetétel-független, reprodukálni tudtuk [58] és [57] eredményeit. (lsd. a 3.2a ábrát). Azonban a diffúziós aszimmetria figyelembevétele mellett, a beoldódási mód az m' értékének függvénye. $m' = 2$ esetében a beoldódás először a „klasszikus” módon kezdődik, majd amikor a kezdeti fedőréteg egy bizonyos mértékig elvékonyodik, a beoldódási folyamat a felületaktív módon folytatódik. Ez azt is világosan mutatja, hogy a beoldódási mód a rétegvastagságnak is függvénye. $m' = 4$ esetében viszont már csak a „klasszikus” beoldódási mód figyelhető meg, a hordozó atomjainak szegregációja már csak akkor figyelhető meg, ha a határfelület eléri a szabad felület közvetlen közelébe.

Így általánosságban az mondható el, hogy a felületaktív beoldódási mód a fedőréteg vastagsága, a szegregációs hajlam ($\Delta\tau$), a hőmérséklet (T) és a fázisszeperációs hajlam (V) mellett a erősen függ a diffúziós aszimmetria mértékétől (m') is. Amennyiben a diffúziós aszimmetria elhanyagolható ($m' \approx 0$, nagyon ritka a valóságban), és erős a szegregációs hajlam és relatíve vékony a fedőréteg, akkor a felületaktív mód megfigyelhető.

3.2.2. A $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség

Laguës [62] szerint, ha a térfogatból a felület irányába irányuló fluxus jóval kisebb, mint a felületi rétegbe befolyó $J_{1,0}$, illetve az onnan kifolyó $J_{0,1}$ fluxus, akkor a felület és a felület alatti tartományok között mindig fenn kell, hogy álljon a termodinamikai egyensúly, azaz teljesülnie kell a *lokális egyensúltnak*.



3.2. ábra. Kinetikus átlagtér modell segítségével számolt összetételprofil időbeli fejlődése. (a) $m' = 0$ (felületaktív mód) (b) $m' = 2$ (először „klasszikus” beoldódási mód figyelhető meg, majd ezt követően csak később vált át felületaktív módba (c) $m' = 4$ (csak „klasszikus” mód figyelhető meg).

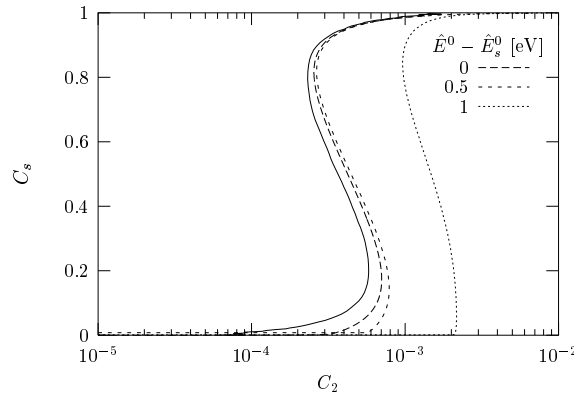
Azonban a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség éppen ezt befolyásolja, hiszen ez határozza meg a $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ arányt. Ez jól megfigyelhető a 3.3 ábrán: a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ értékének változtatásával jelentősen különböző c_s vs. c_2 függvényeket kapunk (c_2 a hordozó atomjainak atomtörtje a második, felületalatti rétegben; c_s pedig a felületi, azaz 0-ik rétegben). Minél kisebb $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ (azaz $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ nagyobb), annál jobb az egyezés ez egyensúlyi görbével (egyensúlyi Fowler-Guggenheim izoterma).

Mindez azt jelenti, hogy a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ értéke nagyon fontos paraméter *lokális egyensúly* kérdésének vizsgálatakor.

3.2.3. A felületi feldúsulás időfüggése

A $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség a kinetikára is hatással van, mint azt látni fogjuk.

Roussel et al. [59] azt találták, hogy felület hordozóatomokban való feldúsulása lineárisan arányos az idővel, a megszokott $\sqrt{t}$ törvényszerűség helyett.



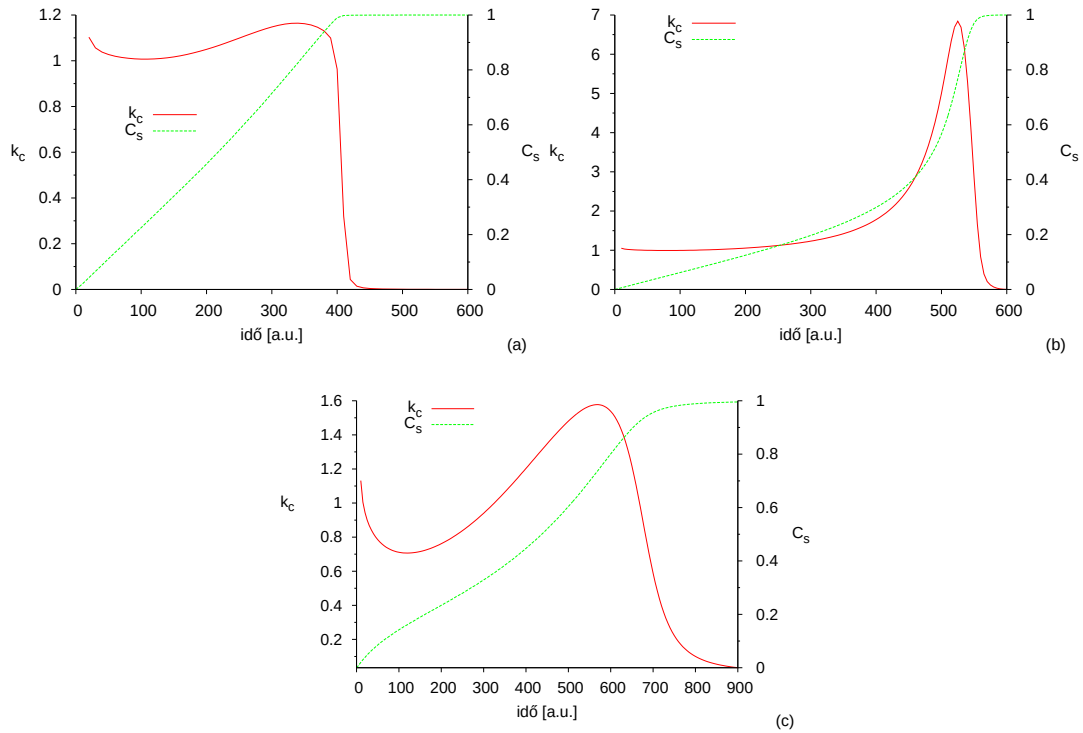
3.3. ábra. c_s vs. c_2 görbék különböző $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ értékek mellett, azaz különböző $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ arányok esetében. A folytonos vonal az egyensúlyi görbét mutatja, míg a többi a kinetikus átlagtérmodell segítségével került kiszámításra, melyek annál közelebb esnek az egyensúlyi görbéhez, minél kisebb a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség (azaz nagyobb a $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ arány).

Először megismételtük a számolásokat a Roussel et al. által használt paraméterekkel, majd pedig a modellünk nyújtotta szabadsági fokokat kihasználva, különböző $\Delta\tau$ és $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ értékek mellett is elvégeztük a számolásokat, majd pedig elemeztük a hordozó atomjainak, a szabadfelületen való, időbeli feldúsulási folyamatát (c_s az idő függvényében).

Ahogy az a 3.4a ábrán látható, valóban úgy tűnik, hogy c_s egyenesen arányos az idővel, azonban enyhén görbül. A részletek kiemelése végett, kétszer logaritmikusan ($\log c_s$ vs. $\log t$) is felábrázoltuk az adatokat, ugyanis ha c_s az idővel arányosan változik, akkor egy egyenest kell kapjunk, melynek meredeksége éppen egy: $c_s \propto t^{k_c}$, $k_c = 1$. Ha azonban nem lineáris az összefüggés, akkor $k_c \neq 1$. Sőt, azt is láthatjuk, ha a kinetika időben változik, ugyanis ebben az esetben k_c nem állandó, azaz a $\log c_s$ vs. $\log t$ ábrázolásban nem egy egyenest kapunk. Mint az a 3.4a ábrán a folytonos vonallal ábrázolt görbéből látható, k_c értéke 1 és 1.2 közzé esik c_s növekedése közben. Tehát szigorúan véve nem érvényes a lineáris arányosság.

Megváltoztatván a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ értékét pl. 1 eV-ra, a k_c értéke viszont már 1 és 7 között változik (ld. 3.4b ábrát). Azaz látható, hogy a c_s vs. t függvény erősen függ a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ értékétől.

Azt is megvizsgáltuk, hogy a $\Delta\tau$ hogyan befolyásolja a felületi telítődés időfüggését. Azt találtuk, hogy pl. $\Delta\tau = 0.42$ eV esetén az időfüggés szintén eltér a lineáristól (ld. a 3.4c ábrát). Tehát a kinetika $\Delta\tau$ -tól is nagymértékben függ.



3.4. ábra. k_c és C_s időbeli változása. A számolásokat a kinetikus átlagtérmodell segítségével végeztük. (a) $\Delta\tau = 0.92$ eV, $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0 = 0$ (b) $\Delta\tau = 0.92$ eV, $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0 = 1$ eV (c) $\Delta\tau = 0.42$ eV, $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0 = 0$

3.3. Összefoglalás

Mint az látható, az ugrási frekvenciák megfelelő megválasztásával sikerült egyesítenünk a különböző modellek előnyeit és kiküszöbölni azok hátrányait. Így ez nem csupán egy kiterjesztése egy előző modellnek. Az előző modellhez képest tartalmaz egy plusz paramétert ($\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$), szabadsági fokot, mellyel a problémának megfelelően állítható be a felületi és a felület alatti ugrások gyakoriságának az aránya.

A modell képességeit illusztrálendő, megmutattuk, hogy a $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ különbség értéke nagymértékben hatással van a felületi szegregációs kinetikákra. Továbbá rávilágítottunk arra is, hogy a diffúziós aszimmetria mértéke jelentősen befolyásolja az ún. felületaktív beoldódási mód létezésének lehetőségét.

Végezetül megjegyezzük, hogy noha a fenti tárgyalás kinetikus átlagtérmodell keretein belül történt, a fentiek nagyon hasonló módon alkalmazhatók a kinetikus Monte Carlo számítások során használatos ugrási valószínűségek megfelelő megválasztásához.

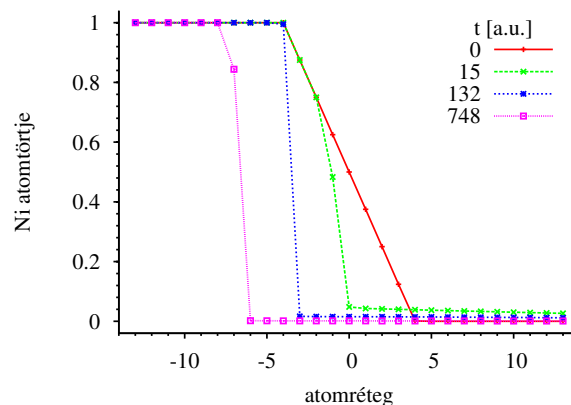
4. fejezet

Határfelület élesedése kölcsönösen korlátlanul oldódó rendszerekben

Kinetikus átlagtér és kinetikus Monte Carlo modellek segítségével megmutattuk, hogy ha két, egymásban kölcsönösen oldódó anyagot elválasztó határfelület kezdetben diffúz, pl. mintakészítési okokból, akkor a határfelület hőkezelés közben ahelyett, hogy még diffúzabbá válna, (átmenetileg) ki is élesedhet, amennyiben a diffúziós együttható erősen függ a koncentrációtól. [63] Ez a természetben előforduló kétalkotós rendszerek esetében szinte mindig teljesül, mert a diffúziós együtthatók a szokásos diffúziós hőkezelési hőmérsékleteken rendszerint nagyságrendekkel eltérőek különböző anyagokban.

A diffúziós aszimmetrián túlmenően a különböző eredetű feszültséghatásokat is figyelembe vettük. Háromféle feszültségforrást építettünk be: i) a diffúziós kedveredés eredményeképpen fellépő eredő térfogatáramból származó; ii) a mátrixok rácsállandó különbségéből eredő; és iii) a mátrixok különböző hőtágulásának következtében fellépő feszültségek. Megmutattuk, hogy egy kezdetben diffúz határfelület élesedése a háromféle feszültség hatás bármely kombinációja mellett is megfigyelhető. [33, 64]

Az atomisztikus (diszkrét) és a kontinuum modellszámolások eredményei alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a határfelület élesedése diffúziós mechanizmustól, szerkezettől (kristályos, amorf) függetlenül megfigyelhető, amennyiben a diffúziós együttható erősen függ a koncentrációtól. Ezért kimutatására kísérletet terveztünk és szinkrotron forrás felhasználásával, in-situ röntgen reflektometriás mérések segítségével sikerült kísérletileg is igazolnunk epitaxiálisan növesztett Mo/V multirétegben. [65] Majd később atompróba tomográfia (APT) segítségével Ni/Cu multirétegekben is. [66]



4.1. ábra. Az A (Ni) atomok eloszlásának időbeli változása 10 atomi rétegnyi A atom B(111) (Cu) hordozóba történő beoldódása. A számolások kinetikus átlagtérmodell segítségével történtek. A kezdetben 8 atomi réteg vastagságú határfelület kiélesedik a folyamat elején, majd az éles határfelület tolódik tovább. (A t időskála tetszőleges egységekben van.)

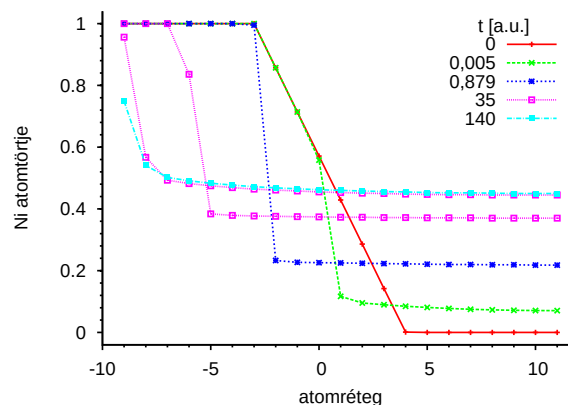
4.1. Atomisztikus modelleken alapuló modellszámítások

A 2.4.2 és a 3. fejezetekben ismertetett kinetikus átlagtér modell alkalmazásával végeztük a számítógépes modellszámolásokat. A bemeneti paramétereket úgy választottuk meg, hogy az egy kölcsönösen korlátlanul keveredő rendszert eredményezzen. Ehhez arra volt szükség, hogy teljesüljön, hogy a $V(= V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2) = 0$. A számolásokban a Ni-Cu rendszerhez közelálló adatokat használtunk, így $V_{AA} = -0.74$ eV, $V_{BB} = -0.58$ eV, $T = 1000$ K volt. Ez azt jelenti, hogy $m' \approx 9$, azaz a diffúzió 10^9 -szer gyorsabb B (Cu) mátrixban, mint az A (Ni) mátrixban.

A számolásokat két különböző kezdeti feltétel mellett végeztük el: (A) tíz atomi réteg A anyag egy félvégtelen B(111) hordozón és (B) szimmetrikus A/B multiréteg 41 atomi réteg modulációs hossz mellett. Mindkét esetben egy 8 atomi rétegből álló, lineárisan változó koncentrációjú határfelület választotta el a tiszta A és B mátrixokat.

A 4.1 ábra a 10 A (Ni) típusú atomi réteg B (Cu) hordozóba történő beoldódását mutatja. Mint látható, a kezdetben elmosott határfelület egyre élesebbé válik. A határfelület teljes – gyakorlatilag atomi – kiélesedését követően az éles határfelület tolódik el. A 4.1 ábrán jól mutatja a diffúzió aszimmetrikus voltát: gyakorlatilag nem figyelhető meg diffúzió az A mátrixban, míg nagyon gyors keveredés látható a B-ben, mely a határfelület fokozatos élesedéséhez (az összetétel-gradiens növekedéséhez) vezet. A határfelület kiélesedését követően pedig az éles határfelület eltolódik az A mátrix irányába. Ez a folyamat egészen addig folytatódik, míg az A mátrix el nem fogy.

A 4.2 ábra hasonló élesedési folyamatot szemléltet, de multirétegben. Ez az eset nagy mértékben különbözik az előzőtől, hiszen itt a B mátrix A atomokkal fokozatosan



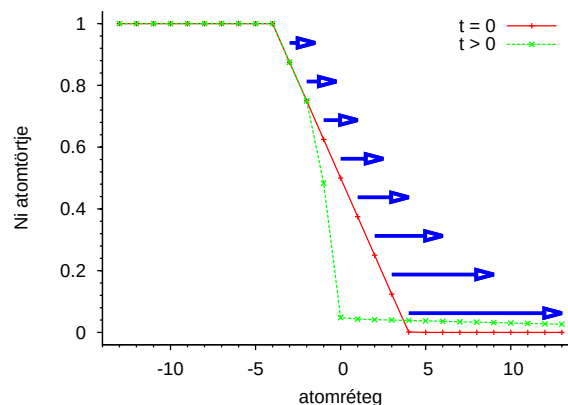
4.2. ábra. Határfelület élesedése és eltolódása egy A/B (Ni/Cu) multirétegben. Csak egy biréteg felét mutatja az ábra, minthogy az A és a B réteg közepére is szimmetrikus a rétegszerkezet. (A t időskála tetszőleges egységekben van.)

töltődik az élesedés során. Amennyiben a B mátrix vastagsága összemérhető a határfelület szélességével, akkor ez a feltöltődés jelentős is lehet. A feltöltődés pedig a diffúziós aszimmetria csökkenéséhez vezet, mégpedig a B mátrix A tartalmával exponenciálisan arányosan. Tehát jelentős befolyással lehet az élesedésre. Azonban mint látható az élesedés ekkor is végbement, azt követően pedig ekkor is egy éles határfelület tolódott el. Mindez addig folytatódik ebben az esetben is, míg a teljes A réteg el nem fogy és be nem következik a teljes homogenizáció.

Mint látható, a rendszer egyensúlyi állapotát nem változtatja meg (ahogyan azt el is várjuk) a diffúziós aszimmetria, csupán az odavezető kinetikai utat.

A határfelület élesedése korlátlanul oldódó rendszerekben ellent látszik mondani Fick első egyenletének, hiszen aszerint az atomi fluxus mindig ellentétes a koncentráció gradiensevel — ezt fejezi ki a negatív előjel az egyenletben —, mely a koncentráció gradiens csökkenéséhez, azaz a határfelület simulásához kellene, hogy vezessen. Azonban ha figyelembe vesszük, hogy a diffúziós együttható függ a koncentrációtól, akkor a fluxus már nem csak koncentráció gradiensétől függ, hanem a lokális koncentrációtól is. Így pl. a koncentráció lineárisan csökken a határfelületben, akkor a koncentráció gradiense konstans, tehát a fluxus a diffúziós együttható koncentráció függését követi (pl. exponenciális). Az így kialakuló fluxuseloszlást mutatja a 4.3 ábra, mely nyilvánvalóan a határfelület élesedéséhez vezet.

Természetesen felmerülhet a kérdés, hogy a statisztikus fluktuációk nem írják-e felül az egész folyamatot, hiszen a fenti eredmények determinisztikus modell keretein belül születtek. Ezért kinetikus Monte Carlo számításokat is végeztünk, melyben szintén kicserélődéses diffúziós mechanizmust tételeztünk fel, továbbá a kicserélődési valószínűség csak egy A-B pár A szomszédainak számától függött (lokáliskoncentráció-függés), valamint a nyeregponyi energia állandó volt. A



4.3. ábra. A fluxus-eloszlás sematikus ábrája a kiindulási állapotban ($t = 0$), koncentrációfüggő diffúziós együttható esetében. A nyilak az atomi fluxusokat jelölik, melyek hossza a fluxus nagyságát hivatott mutatni.

párkölcsönhatási energiákra ugyanazokat értékeket használtuk, mint a kinetikus átlagtérmodell esetében. A számolások ugyanarra az eredményre vezettek, nevezetesen, a határfelület kiélesedik.

4.2. Feszültséghatások – kontinuum modellszámítások

Jóllehet két különböző modell segítségével is megmutattunk, hogy a határfelület élesedése végbemegy, azonban a diffúzió során fellépő feszültséghatások figyelembevételére ezek a modellek nem képesek figyelembe venni. [21, 67, 68] Márpedig a feszültséghatások nagyon fontos szerepet játszhatnak vékonyfilmekben és multirétegekben, így alapjaiban befolyásolhatják az élesedés folyamatát. Minthogy a feszültséghatások vizsgálata diszkrét, atomisztikus modellek keretein belül nem megoldott, így csak kontinuum modell segítségével vizsgálható a feszültségek határfelület élesedésére gyakorolt hatása. Ehhez a 2.7 fejezetben röviden bemutatott Stephenson modellt használtuk.

Alapvetően, eredetük szerint, három feszültségtípus veendő figyelembe [33, 64]: (i) *beépített feszültség*, mely abból ered, hogy a határfelületnél a rácsállandó változik; (ii) *termikus feszültség* a rétegek különböző hőtágulási együtthatói miatt; (iii) *diffúziós feszültség*, mely a kölcsönös keveredés során, az áramok és az atomi térfogatok különbözőségéből származó eredő térfogatáram következtében épül fel.

Négy különböző estre végeztünk számításokat. Először a feszültségeket elhanyagoltuk, majd csak a diffúziós eredetű feszültséggel számoltunk, ezután a termikus eredetű feszültséget is és végül a beépített feszültséget is figyelembe vettük. Számításaink során a Mo-V rendszerhez közelálló paraméterrendszert használtunk; Young modulus:

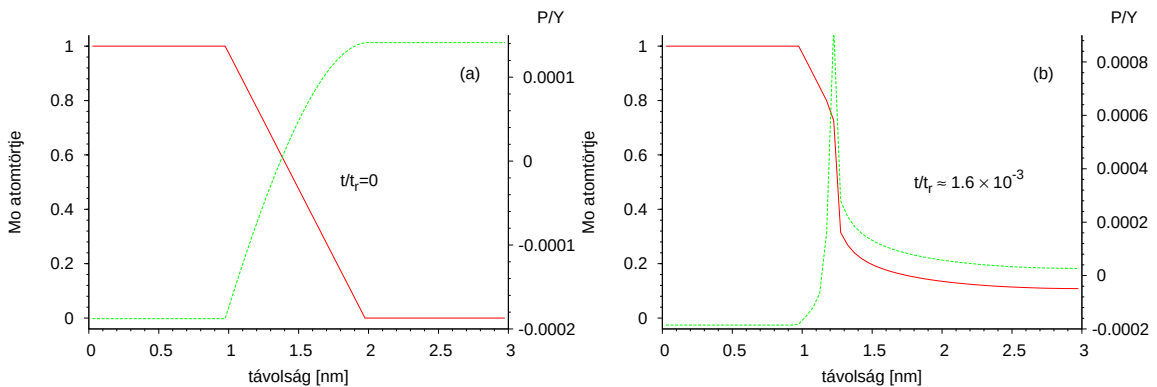
$E_{Mo} = 324.8$ GPa, $E_V = 127.6$ GPa; Poisson szám: $\nu_{Mo} = 0.293$, $\nu_V = 0.365$; nyírási viszkozitás: $\eta_{Mo} \approx \eta_V = 1.689 \times 10^{15}$ Pas; moláris térfogat: $\Omega_{Mo} = 9.4 \times 10^{-6}$ m³/mol, $\Omega_V = 8.36 \times 10^{-6}$ m³/mol; hőtágulási együttható: $\alpha_{Mo} = 2.7 \times 10^{-6}$ K⁻¹, $\alpha_V = 8.5 \times 10^{-6}$ K⁻¹; $T = 1053$ K [32, 37, 69]. Fontos megemlíteni, hogy a (2.50)-(2.52) egyenletek megoldása során, az egyszerűség kedvéért feltételeztük, hogy E és η függetlenek az összetételtől, jóllehet ez a valóságban függenek attól. Azonban úgy gondoljuk, hogy ez az egyszerűsítés nem befolyásolja a későbbiekben levont, kvalitatív következtetéseiket. Továbbá, a viszkozitás valószínűsíthetően nem játszik fontos szerepet a vizsgált jelenségben, hiszen az csupán a feszültségek relaxációs idejét (ld. később) határozza meg, mely esetünkben nagyságrendekkel nagyobb, mint a vizsgált időskála. Továbbá, összhangban a diszkrét, atomisztikus számolásokkal és a 2 fejezetben foglaltakkal, feltételeztük, hogy a diffúziós együtthatók exponenciálisan függenek az összetételtől: $D_i = D_i^0 \exp(-mc)$; $D_V = 2D_{Mo}$. A multirétegek modulációshossza 6 nm, a Mo és V rétegeket elválasztó határfelület pedig 1 nm széles volt.

A 4.4 ábra az az esetet szemlélteti, amikor a diffúziós eredetű feszültség mellett a termikus eredetű feszültséget is figyelembe vesszük. Ebben az esetben a minta már kezdetben sem feszültségmentes, a kezdeti feszültségteret a mintát alkotó elemek hőtágulási együtthatóinak különbözősége határozza meg. Ennek becslésére a [70]-ben közzétett kontinuum modelljét használtuk, mely szerint a feszültség a z tengely (diffúzió iránya) mentén a következőképpen adható meg

$$\sigma(z) = \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} [\varepsilon_0 - \alpha(z)\Delta T], \quad (4.1)$$

ahol $E(z) = V_{Mo}(z)E_{Mo} + V_V(z)E_V$ és $\alpha(z) = V_{Mo}(z)\alpha_{Mo} + V_V(z)\alpha_V$. Itt V_{Mo} és V_V a Mo és a V térfogathányada. A (4.1) egyenletben ε_0 a deformációt jelöli a $z = 0$ helyen, mely az $\int_0^h \sigma(z)dz = 0$ egyensúlyi feltételből számítható, ahol h a minta vastagsága. Megjegyezzük, hogy merev hordozón lévő multirétegek esetében, ahol az összetétel csak egy irányban (z) változik, $\sigma_{zz} = 0$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma \neq 0$ és így $\sigma = -\frac{3}{2}P$ (ld. pl. [9]). Továbbá, minthogy az epitaxiálisan növesztett Mo/V multirétegek 953 kelvinen készülnek [71, 72], így itt $\Delta T = 100$ K. ($\Delta T = 500$ K esetében is gyakorlatilag ugyanezt az eredményt kapjuk.)

Mint látható a Mo oldalon, a határfelület közelében egy feszültségcsúcs fejlődik a keveredés közben, míg a V oldalon egy majdnem homogén (ellenkező előjelű) feszültségtér jelenik meg. Ez annak a következménye, hogy a határfelület közelében lévő Mo atomok könnyen be tudnak oldódni V-ba és ott diffundálni, míg a V atomok gyakorlatilag nem tudnak behatolni a Mo-ba. A határfelület élesedése azonban végbemegy.



4.4. ábra. A piros, folytonos vonal a Mo atomok eloszlása és feszültségtér a termikus eredetű feszültségeket ($\Delta T = 100$ K) is figyelembe véve (a) kezdetben és (b) $t/t_r = 1.6 \times 10^{-3}$ idő után. A zöld, szaggatott vonal a nyomás $Y = E/(1 - \nu)$ -vel normált értékét (P/Y) mutatja. Az időskálát lenormáltuk a t_r relaxációs idővel [9, 36], melyet η határoz meg: $t_r = 6\eta(1 - \nu)/E = 2.59 \times 10^4$ s (lsd. a (2.50) egyenlet második tagját). Ez lényegében az ahhoz szükséges idő, hogy a feszültség további felépülés hiányában mennyi idő alatt csökken e-ad részére.

Míthogy a beépített feszültségek gyakorlatilag elhanyagolhatók a pl. a termikus eredetű feszültséghez képest, így gyakorlatilag nem tudunk különbséget megfigyelni az előző esthez képest. Csak a diffúziós eredetű feszültségek figyelembevétele mellett is kvalitatíve hasonló eredményeket kaptunk. Tehát megállapítható, hogy a határfelület élesedés minden vizsgált esetben végbemegy, függetlenül a kezdeti feszültségeloszlástól és figyelembe vett feszültség típustól.

Végül megjegyezzük, hogy a feszültségek az élesedés időskáláját sem befolyásolták jelentős mértékben, mely azonban nem triviális eredmény, hiszen azok általában lassítják a keveredés folyamatát. [11, 37] Azonban ha ötszörösére növeltük az eredő térfogatáramot ($D_V/D_{Mo} = 2$ helyett $D_V/D_{Mo} = 10$), akkor már látható volt a feszültségek lassító szerepe, azonban az élesedés most is megfigyelhető volt.

4.3. Kísérletek

Míthogy elméleti megfontolások és számítógépes modellszámolások azt mutatták, hogy a kezdetben diffúz határfelületek kiélesedhetnek hőkezelés következtében, ezért ennek kísérleti ellenőrzését kezdtünk el gondolkozni. Olyan módszerre volt szükségünk, mely képes atomi szinten összetételprofil meghatározására. Elsőként multirétegeken történő, reflexiós geometriában végzett, nagyszögű szinkrotron diffrakció mellett döntöttünk. Ugyanis ez a módszer azon túl, hogy rendelkezik a megfelelő feloldással, in-situ mérést is lehetővé tett. Majd később lehetőségünk nyílt arra is, hogy az összetételprofil, sőt az atomi eloszlást 3D-ben, közvetlenül is mérjük atompróba tomográfia (APT) segítségével.

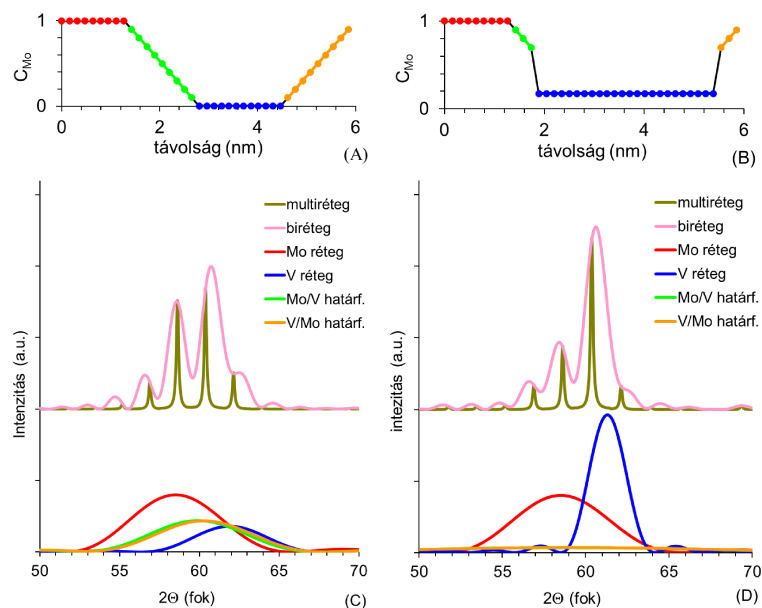
4.3.1. Szinkrotron kísérletek

Mo/V multirétegeket készítettünk a kísérletek megvalósításához. Ennek oka az volt, hogy a Mo és V kölcsönösen, korlátlanul oldják egymást, továbbá igen jó minőségű, epitaxiálisan növesztett multirétegek készíthetők belőle magnetronos porlasztás segítségével. Ahhoz azonban, hogy kísérleteinkhez megfelelő rétegeket tudjunk előállítani, meg kellett oldani, hogy kontrollált módon elmosott határfelületeket hozzunk létre, úgy, hogy az epitaxia megmarad. Ehhez egy éves fejlesztőmunkával átalakítottuk a magnetronos porlasztó berendezésünket. A magnetronokat bedöntöttük 30° -ban, a két magnetron közé betettünk egy árnyékolót azok izolálására, továbbá egy speciálisan kialakított, kúp alakú, változtatható nyílású, forgó árnyékolót építettünk be a magnetronok és a hordozó közé. A Mo és V céltárgyakat tartó magnetronok váltott, illetve együttes működtetése mellett, a forgási sebesség és a nyílás nagyságának a változtatásával tudtuk szabályozni a tiszta Mo és V, illetve a diffúz határfelület vastagságát. Kísérleteinkhez 5 – 6 nm modulációs hosszúságú, 20 réteget tartalmazó multirétegeket készítettünk, melyekben a diffúz határfelületek szélessége 1 nm körül volt és a összetétel-gradiens konstans volt (lineárisan elmosott határfelület). [65] Az így elkészített minták szerkezetét egy Siemens Cu anódú, röntgen diffraktométerrel minősítettük.

Az összetétel-profil hőkezelés közbeni változását a berlini Bessy szinkrotron KMC2 nyalábjánál történt in-situ mérésekkel követtük nyomon. A mintákat egy félgömb alakú Be ablak alatt elhelyezkedő fűtőtestre helyeztük. A hőmérsékletet 293 K-ről 973 K-ig emeltük 10 lépésben. Minden hőmérsékleten sorozatos, egymást követő, szimmetrikus pásztázást végeztünk $\Theta - 2\Theta$ geometriában az $53 - 66^\circ$ tartományban és mértük a szórási intenzitást a Mo/V multiréteg (002) Bragg reflexiójánán. A mintát mindaddig egy hőmérsékleten tartottuk, míg változást észleltünk. Ez minimálisan 2 órát vett igénybe.

Az összetétel-profilokat a röntgen diffraktogramokból két modell segítségével rekonstruáltuk, Sterns [73] és Fullerton et. al [74] munkái alapján. Azonban, minthogy ezek a modellek nem voltak alkalmasak a 4.3 ábrán, $t > 0$ esetén látható profilalakok kezelésére, így azokat módosítanunk kellett. Lényegében meg kellett oldjuk, hogy a határfelületben megfigyelhető „tört” profilalakot is kezelni lehessen. (ld. „Supporting material” [65] cikkben)

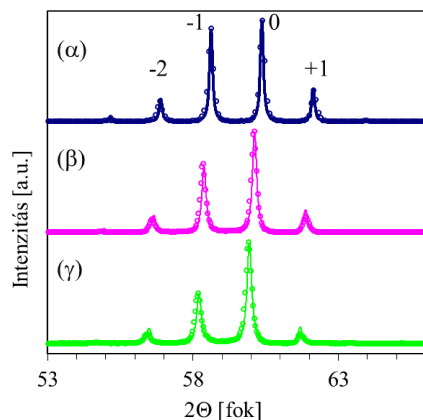
A modellszámolások alapján az várható, hogy az élesedés során a Mo réteg érintetlen marad. A V réteg feltöltődik Mo atomokkal, így annak szórási faktora megnövekszik. Az összetétel-profilon pedig egy éles törés jelenik meg. Ennek következtében a következő változások várhatók a diffraktogramon (ld. 4.5 ábra): (i) A szatellit csúcsok intenzitása csökken a 0-ad rendű csúcs intenzitásához képest; (ii) a -1 rendű csúcs változik a



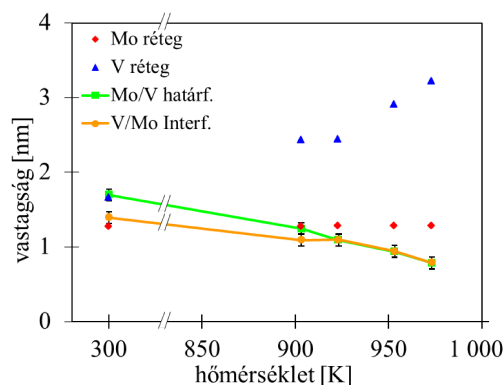
4.5. ábra. Összetétel-profilok a kiindulási állapotban (A) és valamennyi élesedés után (B), továbbá hozzájuk tartozó, számolt diffraktogramok (C és D). A (C) és (D) ábrák alján látható négy görbe a tiszta Mo (I^{Mo}) és a V (I^V) rétegektől, valamint a Mo/V ($I^{Mo/V}$) és a V/Mo ($I^{V/Mo}$) határfelületektől származó szórási amplitúdók négyzeteit (intenzitás) reprezentálják. A (C) és a (D) ábrák tetején lévő görbék a birétegektől (egy periódus) és a teljes multirétegtől származó szórási amplitúdók négyzeteit mutatják. A szaggatott vonalak a csúcsok pozícióit mutatják. Mint látható, élesedés közben a magasabb rendű csúcsok magassága csökken a 0-ad rendű csúcs magasságához képest. (a.u., tetszőleges egység)

legszembevetőbben; (iii) a $+1$ rendű csúcs gyorsabban csökken, mint a -2 rendű. Másképpen fogalmazva, az I^0/I^i ($i = -2, -1, +1$) arány növekszik, míg az I^{+1}/I^{-2} csökken. A 4.5 ábrán szerepel a multiréteg négy különböző részének (tiszta Mo, tiszta V és a Mo/V, V/Mo határfelületek) a járuléka is a teljes intenzitáshoz. Látható, hogy az élesedés közben I^V magasabb és keskenyebb lesz és, minthogy folyamatosan növekszik a V-ban gazdag rész rácsállandója a V atomoknál nagyobb Mo atomok beáramlásával, a megfelelő I^V görbe eltolódik a kisebb szögek felé. Ugyanakkor a határfelület élesedik (vastagsága csökken), s ennek megfelelően $I^{Mo/V}$ és $I^{V/Mo}$ számottevően csökkennek és kiszélesednek. Továbbá eltolódnak a kisebb szögek felé, hiszen a határfelületi régió átlagos rácsállandója növekszik (csökken a V tartalma).

A 4.6 ábra a hőkezelések közben mért diffraktogramokat mutatja, valamint az azokra, a módosított Sterns modell segítségével illesztett görbéket. Gyakorlatilag tökéletesen meg tudtuk illeszteni a mért eredményeket. Érdekes megjegyezni, hogy hibahatáron belül mind a módosított Sterns, mind pedig a módosított Fullerton modell is azonos réteg- és határfelület vastagságot adott, melyek a 4.7 ábrán láthatók. Mint látható, kezdetben a Mo/V határfelületek kissé szélesebbek voltak mint a V/Mo határfelületek, és ez a különbség az élesedés során csökkent. Ez összhangban áll a Si/Ge [75, 76] és az



4.6. ábra. A hőkezelés közben mért diffraktogramok (körök) és azok illesztése (folytonos vonalak) a módosított Sterns modell segítségével: (α) szobahőmérséklet, (β) 903 K, (γ) 953 K. (a.u., tetszőleges egység)



4.7. ábra. A diffraktogramok illesztéséből meghatározott vastagsága a határfelületeknek, valamint a tiszta Mo és V rétegeknek.

Au/Ni [77, 78] multirétegekben is megfigyeltekkel, miszerint abban az esetben ha egy olyan elemet (pl. A) rétegzünk egy másik elemre (pl. B), amelyik azon szegregál, akkor a rétegzés során egy úgynevezett szegregáció segített keveredés jön létre, melynek eredményeképpen az B/A határfelület élesebb lesz, mint az A/B.

A mért diffraktogramokat megvizsgálva, azt is láthatjuk, hogy a csúcsok intenzitás aránya az elvi számításokból megjósoltaknak megfelelően változik, azaz az I^0/I^i ($i = -2, -1, +1$) arány növekszik, míg az I^{+1}/I^{-2} csökken (ld. 4.5 ábrát is).

Végezetül megjegyezzük, hogy az a tény, hogy egy adott hőmérsékleten egy idő után nem történnek változások szintén alátámasztják az élesedés tényét. Hiszen minél élesebbé válik a határfelület, annál inkább Mo-ban gazdag, így a Mo atomok egyre erősebben kötött állapotban vannak a határfelületben, s következésképpen egyre lassabban diffundálnak a V rétegbe. Ezért ez ellensúlyozandó, fokozatosan emelnünk kell a hőmérsékletet, hogy ismét változást tudjunk előidézni (a diffúziós együttható exponenciálisan függ mind a hőmérséklettől, mind pedig az összetételtől).

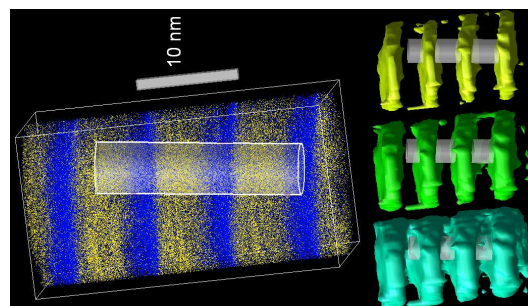
Összességében elmondhatjuk tehát, hogy sikerült megfigyelni a határfelület élesedését Mo/V multirétegekben. Ahogyan az a 4.7 ábrán látható a Mo réteg vastagsága nem változott, eltekintve a hőtágulás okozta csekély vastagodástól. Ellenben a V-ban gazdag réteg lényegesen megvastagodott, mely nem magyarázható pusztán hőtágulással. A határfelületek vastagsága pedig körülbelül a felére csökkent: 1.7 és 1.4 nm-ről 0.78 nm-re. Így a diffraktogramok illesztéséből származó határfelület-vastagság adatok és a diffraktogram kvalitatív változása (csúcsarányok) alapján is kijelenthető, hogy kísérletileg igazolást nyert a határfelület élesedése.

4.3.2. Atompróba tomográfia

Ezeknek a vizsgálatoknak az volt a célja, hogy egy olyan módszerrel is megvizsgáljuk a határfelület élesedését, mely igazi atomi feloldással bír, mégpedig 3 dimenzióban. Így a határfelület diffúzsága elkülöníthető minden egyéb jelenségtől (pl. határfelület hullámossága). A vizsgálatainkhoz a Ni/Cu rendszert választottuk, minthogy a Ni és a Cu 773 K-en kölcsönösen, korlátlanul oldódnak, jól ismert nagy diffúziós aszimmetriával bír, egyike azoknak az anyagoknak melyekben a Kirkendall eltolódást [79] és nem Ficki határfelület eltolódási kinetikát [80] (ld. 5 fejezetet is) legkorábban kimérték. A Ni/Cu multirétegek továbbá kedvező mágneses tulajdonságukkal és viszonylag könnyű, ultravékony vastagságban való előállításukkal is felhívták magukra a figyelmet. [81, 82]

A multirétegeket W oszlopok tetejére választottuk le ionporlasztás segítségével. Az oszlopokat a következőképpen készítettük. [83] Egy elektropolírozott W tű hegyét fókuszált ionnyaláb (FIB) segítségével levágtuk. Ennek eredményeképpen egy igen sima felületű 1 – 3 μm átmérőjű sík W-hordozót kapunk. Ez a laterális méret a nanodiffúziós kísérletekben jelentősen meghaladja a tipikus diffúziós úthosszakat (azaz végtelen nagyméretű sík hordozónak tekinthető). Erre vittük fel a 20 birétegből álló Ni/Cu multiréteget, melyben a Ni és a Cu egyaránt 4 nm vastag volt. A W tű és a multiréteg közzé egy vastagabb Cu réteg került, míg a tetejére szintén egy vastagabb Cu védőréteget tettünk. Az elkészült minták közül néhány mintát 15 percen keresztül 773 K hőmérsékleten hőkezeltünk. Ezt követően a hőkezelt és a hőkezeletlen mintákat FIB segítségével kúposra alakítottuk, melyek teteje 50 nm-nél kisebb görbületi sugarú félgömbben végződött. Az így előkészített mintákat atompróba tomográfia berendezés segítségével vizsgáltuk. [66]

A határfelület élesedésének vizsgálata céljából készítettünk mintákat éles, illetve diffúz határfelületekkel is. A közel állandó összetétel-gradiensű, diffúz határfelületek a Ni és Cu kontrollált együttes porlasztásával kerültek kialakításra. A diffúz határfelületű minták



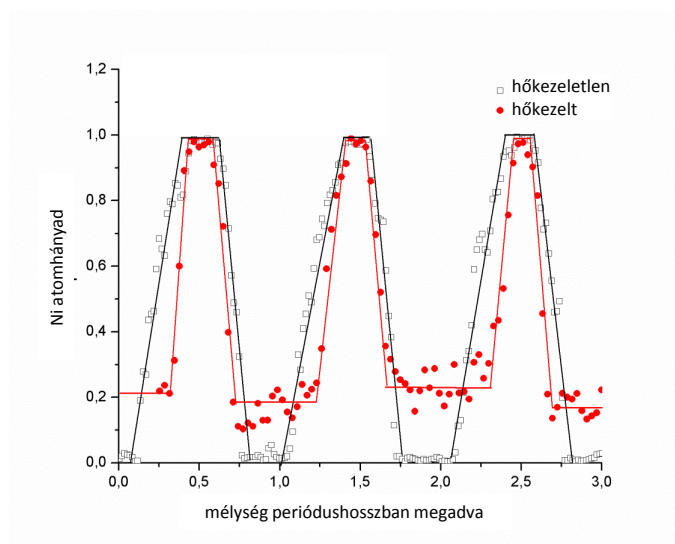
4.8. ábra. Ni/Cu multiréteg tomografikus rekonstrukciója analízishengerrel. A Ni atomokat kék a Cu atomokat pedig sárga pontok jelölik. Alul, balról jobbra a 30, 50 és 70%-os izokoncentrációs felületek láthatók, melyek segítségével meghatározható a lokális koncentrációgradiens.

esetében a Ni/Cu és a Cu/Ni (az első elem mindig a másodikra került leválasztásra) határfelületek szélessége 2 – 4 és 1 – 2 nm voltak. Összehasonlításképpen, az éles határfelületű mintáknál 0.8 – 1 nm és 0.4 – 0.6 nm voltak ezek az értékek. Ez az aszimmetria minden bizonnyal a porlasztási folyamat következménye (a Cu preferenciális visszaporlódása Ni-re váltás közben), minthogy az aszimmetria a hőkezelés során eltűnik. Ez a megfigyelés kizárja az APT analízis során a preferenciális atomleválás által okozott instrumentális műtermék lehetőségét is.

A 4.8 ábra egy minta tomografikus rekonstrukcióját mutatja. Az ábrán is látható analízishenger megfelelő pozícionálásával elérhető volt, hogy a minta azon térfogatát elemezzük, mely a vizsgálni kívánt jelenség szempontjából ideális. Esetünkben, minthogy térfogati diffúzió vezérelte a folyamat, lényeges szempont volt, hogy olyan térfogatrész vizsgáljunk, mely mentes a diffúziós rövidzártól (pl. szemcsehatárok).

A 4.9 ábra a Ni koncentrácioprofilját mutatja egy hőkezeletlen és egy hőkezelt minta esetében. Látható, hogy a hőkezeletlen minta esetében a Ni/Cu határfelületek élesebbek voltak mint a Cu/Ni. Jól látható, hogy a kezdetben elmosottabb Cu/Ni határfelületek élesebbé váltak, míg a relatíve éles Ni/Cu határfelületek gyakorlatilag változatlanok maradtak. Fontos megjegyezni, hogy a méréseket többször is megismételtük. Három hőkezelt és a három hőkezeletlen párját is analizáltuk. Minden esetben ez előzőekben leírtakat figyeltük meg. Átlagosan kezdetben 3.1 és 1.4 nm volt a Ni/Cu és a Cu/Ni határfelületek vastagsága, melyek a hőkezelés következtében 1.8 és 1.5 nm-re változtak.

Az eredendően éles határfelülettel készült minták esetében az eredendően 0.9 és 0.6 nm vastagságú Ni/Cu és Cu/Ni határfelületek 1.7, illetve 1.4 nm-re növekedtek. Ezek gyakorlatilag azok az értékek, melyekre az elmosott határfelületek levékonyodtak. Mindez azt mutatja, hogy egy réteges szerkezet esetében a határfelület kezdeti vastagsága nem játszik döntő szerepet a keveredés közbeni kinetikus határfelület-szélességre nézve.



4.9. ábra. Ni koncentrációprofil egy hőkezeletlen és egy hőkezelt minta esetében. A hőkezeletlen minta esetében a Ni/Cu határfelületek élesebbek voltak mint a Cu/Ni. A kezdetben elmosottabb Cu/Ni határfelületek élesebbé váltak, míg a relatíve éles Ni/Cu határfelületek gyakorlatilag változatlanok maradtak.

Tehát a mesterségesen elmosott határfelületekkel rendelkező Ni/Cu multirétegeken elvégzett mérések egyértelműen megerősítették, hogy a határfelület keveredés közben egy jól meghatározott vastagságú lesz, jöllehet a termodinamika végtelenül növekvő keveredési zónát jósol kölcsönösen keveredő rendszerek esetében. A véges kinetikus határfelület szélességet pedig az anyagok kinetikai paraméterei (pl. diffúziós aszimmetria) határozzák meg, melyre a kezdeti határfelület-szélességnek nincsen döntő hatása.

4.4. Összefoglalás

Kinetikus átlagtérmodell és kinetikus Monte Carlo modell segítségével megjósoltuk, hogy egy kezdetben diffúz határfelület a hőkezelés során élesebbé válhat (növekszik a koncentrációgradiens) kölcsönösen korlátlanul keveredő rendszerek esetében is. Megmutattuk azt is, hogy mindez meglepő módon Fick első egyenlete alapján is megérthető. A Stephenson-féle kontinuum modellre alapozva, arra is rámutattunk, hogy különböző feszültség hatások figyelembevétele mellett is végbemegy az élesedés. Arra a következtetésre jutottunk tehát, hogy az élesedés egy általános jelenség kell, hogy legyen, ha az érintkező mátrixokban az atomok mozgékonyasága nagyságrendekkel különbözik. Ennek kísérleti bizonyítására epitaxiálisan növesztett Mo/V multirétegeken szinkrotron diffrakciós méréseket végeztünk. Majd pedig Ni/Cu multirétegeken atompróba tomográfiás kísérleteket végeztünk. Mindkét kísérletsorozat egyértelműen bizonyította a modellszámolások által jósoltakat.

5. fejezet

Anomális diffúziós kinetikák

A diffúziós aszimmetriának köszönhetően éles határfelület tolódik el a diffúziós hőkezelés során a rendszer kémiai állapotától (kölcsonösen korlátlanul keveredő – röviden ideális, vagy fázisszeperálódó) függetlenül, mégpedig annak az anyagnak az irányába, melyben az atomok mozgékonyasága kisebb. A klasszikus Fick-i elmélet szerint az eltolódás mértéke az idő négyzetgyökével arányos. Ez igaz nem csupán ideális, hanem fázisszeperálódó rendszerekre is. Azonban kinetikus átlagtér modell segítségével történő számítások során azt találtuk, hogy ha az atomok mozgékonyasága erősen függ a kémiai összetételtől, ez a négyzetgyökös arányosság rövidtávú diffúziós úthosszak/idők (nanodiffúzió) esetében nem áll fenn, azaz anomális a diffúziós kinetika. Az eltolódási kinetika jól leírható egy hatványfüggvénnyel ($p \propto t^{k_c}$), ahol $0,25 \leq k_c \leq 1$ a kinetikus exponens értéke, a diffúziós aszimmetria és a fázisszeperáló hajlam függvényében. Az idő/eltolódás előrehaladtával azonban k_c tart a 0,5-hez. [52]¹

Az anomális viselkedés magyarázatára a diffúziós áramokon és a határfelület véges áteresztőképességén alapuló analitikus modellt dolgoztunk ki, mely alapján becslések adhatók arra vonatkozólag, hogy az anomális viselkedés milyen hosszúságskálán várható a diffúziós aszimmetria és a fázisszeperálódó hajlam függvényében. [84]

Ugyanakkor megmutattuk, hogy a sokak várákozásával ellentétben, a feszültségghatások egyedül valószínűsíthetően nem képesek anomális kinetika létrehozására. [85]²

Az anomális kinetika kísérleti bizonyítása nanoskálájú határfelület elmozdulások kimutatását igényelte. Ehhez kifejlesztettünk egy Auger elektronspektroszkópiával (AES), röntgen-fotoelektron spektroszkópiával (XPS) is jól használható módszert.

¹Ezek az eredmények Katona Gábor PhD értekezésében is szerepelnek. Katona Gábornak tutora voltam a PhD munkája során.

²Ezek az eredmények Párditka Bence PhD dolgozatában is szerepelnek, akinek témavezetője voltam PhD munkája során.

Ennek lényege, hogy egy fél-végtelennek tekinthető B hordozóra olyan vastagságú A réteget növesztünk, melyen keresztül még mérhető a B hordozó jele. Így az A és a B anyagok jeleinek intenzitásarányából (I_A/I_B) kiszámítható az A réteg kezdeti vastagsága. Minthogy hőkezelés közben az A réteg beoldódik a B hordozóba, így I_A és I_B folyamatosan mérhető és számítható az A réteg vastagságának változása, azaz végeredményképpen az A/B határfelület pozíciója az idő függvényében.

A fázisszeparálódó Ni/Au(111) [86]³ és az ideális Si/Ge (amorf [87], valamint kristályos [88])⁴ rendszerekben végeztünk méréseket. Az elméleti jóslásoknak megfelelő $k_c(> 0,5)$ értékeket, azaz anomális kinetikát mértünk mindhárom esetben.

Kiterjesztettük vizsgálatainkat olyan rendszerekre is, melyben a diffúziós keveredés során szilárdfázisú kémiai reakció zajlik le, új fázis keletkezik. A reakció diffúzió fenomenologikus elmélete szerint a keletkező fázis növekedése, valamint az anyafázisok fogyása nem az idő négyzetgyökével arányosan történik, hanem például az idővel arányosan. Számos fenomenologikus elmélet létezik az anomális kinetika magyarázatára. Mi azonban kinetikus átlagtér modell segítségével megmutattuk, hogy a mozgékonyság kémiai összetételtől való erős függése önmagában is képes a kinetika jelentős megváltoztatására. [89] Ezt tehát mindenképpen számításba kell venni szilárdtest-reakciós kinetikák analízise során.

Co/amorf Si kettős-, hármas- és multirétegeken történő szinkrotronos diffrakciós méréseket végezve és négy pontos ellenállásmérésekkel megmutattuk, hogy a reakció kezdeti szakaszában a Co/CoSi, a CoSi/amorf Si fázishatárok eltolódási kinetikája, valamint a CoSi fázis vastagságának a növekedése nem arányos az idő négyzetgyökével, tehát anomálisak a kinetikák. Majd a hőkezeléseket magasabb hőmérsékleteken végezvén, megmutattuk, hogy a képződő Co₂Si fázis növekedése szintén anomális és azt anomális határfelület eltolódási, valamint CoSi fázisvékonyodási kinetika kíséri. [89]

Továbbá Cu/amorf Si kettős rétegekben másodlagos neutrális rész tömegspektrometria (SNMS) és atompróba tomográfia (APT) segítségével végeztünk szintén fázishatár eltolódási és fázisnövekedési vizsgálatokat, melyek során szintén anomális kinetikát mértünk. [90]

Az alábbiakban ezek az eredmények kerülnek bemutatásra.

³Ezek az eredmények Katona Gábor PhD értekezésében is szerepelnek. Katona Gábornak tutora voltam a PhD munkája során.

⁴Ezek az eredmények Balogh Zoltán PhD értekezésében is szerepelnek. Balogh Zoltánnak társ-témavezetője voltam a PhD munkája során.

5.1. Anomális határfelület eltolódási kinetika

5.1.1. Korlátlanul keveredő és fázisszeparálódó rendszerek

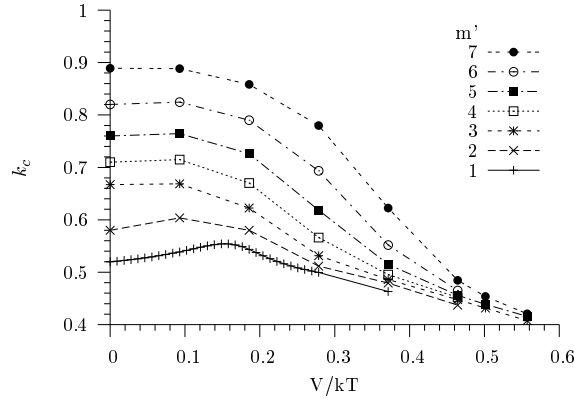
A 3. fejezetben ismertetett modell segítségével végeztünk számítógépes modellszámolásokat. [52] Minthogy jelen esetben egy, a minta térfogatában levő határfelület eltolódását kívántuk vizsgálni, ezért a csupán a modell térfogati egyenleteire volt szükségünk. Így a bemeneti paraméterek a z_l, z_v, V, m', T és a kezdeti összetételeloszlás voltak. A határfelület eltolódásának vizsgálatához az alábbi kezdeti feltételt alkalmaztuk: a határfelülettől balra az összes atomi síkon csupán A atomok ($C_i = 1$ minden balra eső i -re), a jobbra eső síkokon pedig B atomok ($C_i = 0$ minden balra eső i -re) helyezkedtek el.

A „véges effektusok” elkerülésére folytonos határfeltételt alkalmaztunk, mely azt jelenti, hogy ha az összetétel a minta bármely végén $\Delta C = 0.1C_{sol}$ (C_{sol} oldékonysági határ) értéknél többel megváltozott, akkor a tíz tiszta A vagy B réteget adtunk a mintához. Megjegyezzük, hogy ha ΔC értékét csökkentettük, nem változott számottevően az eredmény, csupán lényegesen több számolási időre volt szükség a számolások elvégzéséhez.

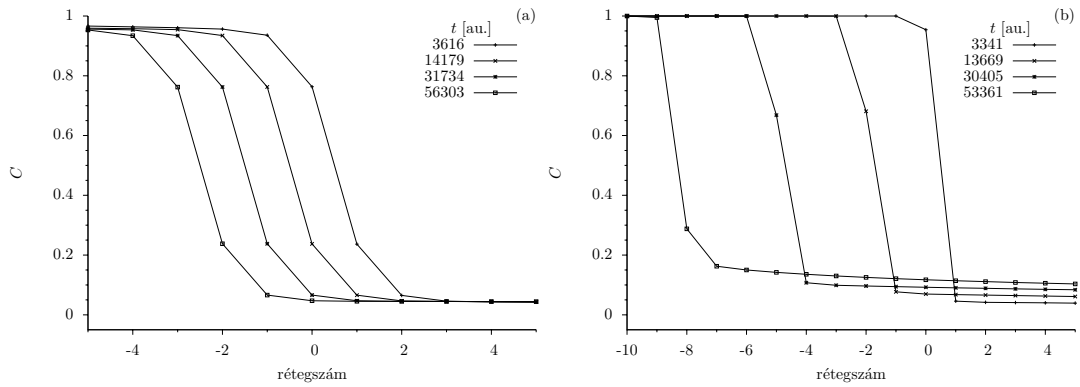
A határfelület helyét a 0.5 összetételű sík pozíciójával azonosítottuk, mely értelemszerűen akár két atomi sík között is elhelyezkedhet. Ez a p pozíció logaritmusát ábrázoltuk az idő logaritmusának a függvényében ($\log p - \log t$). Ennek célja az volt, hogy azonosíthassuk a kinetikát – négyzetgyökös (parabolikus, Fick-i), avagy attól eltérő (anomális). Ugyanis ha az így ábrázolt adatokra egy egyenest illesztünk, akkor eldönthető, hogy a $p - t$ függvény hatványfüggvény-e, és ha igen, akkor mennyi a kitevője. Mint látni fogjuk, hatványfüggvény viselkedést tapasztaltunk, így a $\log p - \log t$ ábrázolásban az illesztett egyenes meredeksége éppen a határfelület eltolódási kinetikát jellemző kitevő, az ú.n. *kinetikus exponens* (k_c) értékét adja. Természetesen parabolikus kinetika esetében $k_c = 0.5$.

Minthogy a diffúziós aszimmetria és a fázisszeparáció diffúziós kinetikára gyakorolt hatását kívántuk vizsgálni, ezért számolásaik során az m' és a V (vagy V/kT) értékeit változtattuk. (Az orientációfüggés bemutatása céljából, a z_l és z_v értékeit is megváltoztattuk.)

Elsősorban (111) irányú diffúziót vizsgáltunk FCC szerkezetben, így $z_l = 6$ és $z_v = 3$ volt. Az m' és a V/kT paramétereket az $1 - 7$ és a $0 - 0.46$ (vagy $V = 0 - 0.05$ eV $T = 1250$ K-en) tartományban változtattuk. Az 5.1 ábra az ezekkel a paraméterekkel történt számítások eredményeképpen kapott kinetikus exponens értékeket mutatja a folyamat elején (első öt rácssíknyi eltolódási intervallumra történt az illesztés). Mint



5.1. ábra. Kinetikus exponens a V/kT függvényében, különböző m' értékek mellett. Kicsiny m' értékek esetében egy maximum figyelhető meg a görbéken. Állandó V/kT mellett, növekvő m' esetén k_c mindig növekszik, mely a parabolikus (Fick-i) kinetikától való eltéréshez vezet.

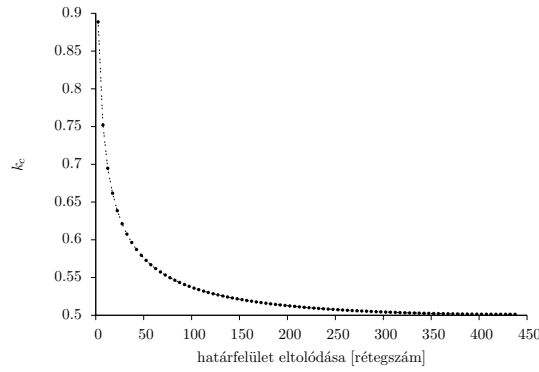


5.2. ábra. Kinetikus exponens a V/kT függvényében, különböző m' értékek mellett. Kicsiny m' értékek esetében egy maximum figyelhető meg a görbéken. Állandó V/kT mellett, növekvő m' esetén k_c mindig növekszik, mely a parabolikus (Fick-i) kinetikától való eltéréshez vezet.

látható, a kicsiny m' értékek esetében k_c majdnem állandó és értéke közel van a 0.5-hez, ahogyan az várható is (a parabolikustól való kicsiny eltérések magyarázatára még visszatérünk). Ugyanakkor állandó V/kT érték esetében, növekvő m' -vel növekszik az eltérés a négyzetgyökös kinetikától.

A határfelület eltolódásának és alakjának illusztrálására az 5.2 ábra különböző időpillantban látható összetétel-profilokat mutat $m' = 1, V/kT = 0.28$ és $m' = 7, V/kT = 0$ esetében. Látható, hogy az első esetben a négyzetgyökös időskálán rögzített profilok egyenközüen helyezkednek el, míg a második esetben nem, mely egyértelműen tükrözi a parabolikus kinetikától való eltérést (ebben az esetben $k_c = 0.88$).

Az anomális kinetika egy valódi nanojelenség, minthogy a parabolikus kinetikától való eltérés egyre csökken az idő előrehaladtával (beoldódó rétegek számával), majd végül



5.3. ábra. k_c változása a határfelület eltolódása során ($m' = 7$, $V/kT = 0.09$). Minél nagyobb az eltolódás, k_c annál közelebb kerül 0.5-hez.

a kinetika Fick-ivé válik, függetlenül a kezdeti paraméterektől. Ezt a kinetikaváltozást szemlélteti az 5.3 ábra.

Mint ahogyan említettük, az orientációfüggés vizsgálata céljából $z_l = 4$ és $z_v = 4$ esetre is végeztünk számításokat. Azonban a tendenciák nem változtak, csupán k_c értékeiben tapasztaltuk eltérést. Így ezt az esetet a továbbiakban nem részletezzük.

Hogy megérthessük az 5.1 áran látható görbék viselkedését, mindenekelőtt érdemes elővenni Fick második egyenletének a jól ismert Cahn-Hilliard-féle alakját (lsd. 2.4.1. fejezetet és [23, 67]), de összetételfüggő D figyelembevételével

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D}{\Omega} \left(\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{2\kappa}{f_0''} \frac{\partial^3 C}{\partial x^3} \right) \right], \quad (5.1)$$

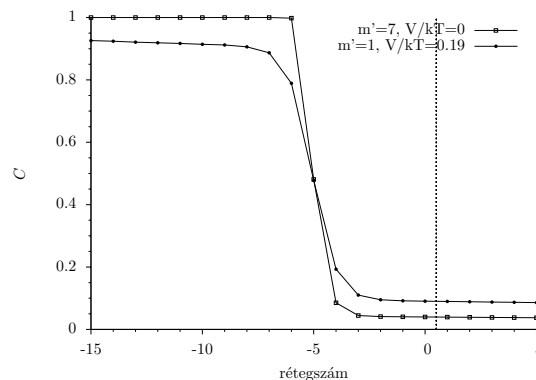
ahol $D = z_v a^2 \Gamma_i \Theta$ (a a diffúzió irányában a rácscsúcs távolság; lsd. 2. fejezetet is), továbbá

$$\frac{\kappa}{f_0''} = \frac{z_v a^2 V}{-2ZV + \frac{kT}{C(1-C)}} = \frac{z_v a^2 V/kT}{-2ZV/kT + \frac{1}{C(1-C)}}. \quad (5.2)$$

Megjegyezzük, hogy az 5.1 egyenlet $\varepsilon_i/kT \ll 1$ esetében levezethető a diszkrét egyenletekből, azaz ha diffúziós hossz nagyobb, mint $10 - 100d$ (lsd. 2. fejezet és [23]).

Ha az 5.1 egyenlet második tagja elhanyagolható, akkor éppen Fick második egyenletéhez jutunk, melyből – ha a határfeltételek lehetővé teszik a Boltzmann transzformáció (lsd. 1) alkalmazását – arra jutunk, hogy egy konstans koncentrációjú sík az idő négyzetgyökével arányosan tolódik el ($k_c = 0.5$), akár összetételfüggő D esetében is.

Másrészt viszont, ha az első tag elhanyagolható el, akkor a Boltzmann transzformációhoz hasonló transzformációt hajthatunk végre, de a $\lambda = x/t^{1/2}$ változó bevezetése helyette a $\lambda = x/t^{1/4}$ segítségével. Tehát ebben az esetben k_c -nek $1/4$ -del kell egyenlőnek lennie.



5.4. ábra. A határfelület élessége két különböző esetben. A szaggatott vonal a határfelület kiindulási pozícióját jelzi.

Mint hogy a második tag abban az esetben válhat dominánssá az elsőhöz képest, ha V/kT nagy (ld. az 5.2 egyenletet is), így nagy V/kT esetén $k_c < 1/2$ értékeket is várhatunk, ahogyan az látható is az 5.1 ábrán.

Ahogy már említettük, az 5.1 ábrán látható görbék nem monotonok, van egy maximumuk (főleg kicsiny k_c esetében). Ennek okában keresendő, hogy κ/f''_0 előjelet vált egy bizonyos V/kT értéknél. A mi esetünkben ez 0.16, és pl. $m' = 1$ esetében a görbék éppen itt van a maximuma. Megjegyzendő, hogy a nagyobb m' értékek esetében ez a maximum kevésbé hangsúlyos és eltolódik a kisebb V/kT értékek felé. Mindez nem értelmezhető csupán a kontinuum egyenletek alapján, melynek oka, hogy ezek az egyenletek nanoskálán korlátozottan érvényesek, az atomisztikus egyenleteknek csak közelítések alkalmazása mellett (pl. $\varepsilon_i/kT \ll 1$, azaz V/kT kicsiny) feleltethetők meg. Továbbá k_c m' -től való függése sem magyarázható meg a kontinuum modell alapján.

Az m' és V/kT a határfelület eltolódási kinetikájára gyakorolt hatásán túl azt is megvizsgáltuk, hogy ezek a paraméterek hogyan befolyásolják a határfelület élességét. Azt láttuk az előző fejezetben is, hogy kölcsönösen, korlátlanul oldódó rendszerek ($V/kT = 0$) esetében m' növelésével növekszik a határfelület élessége. Azt is tudjuk, hogy V/kT növelésével csökken az egyensúlyi határfelület szélessége, azaz az egyensúlyi fázisokat elválasztó határfelület élesebb. m' és V/kT együttes hatását tanulmányozva azt az érdekes eredményt kaptuk, hogy a határfelület kinetikai okokból élesebb lehet, mint termodinamikaiból még relatíve erősen fázisszeparálódó rendszerekben is, ahogyan azt az 5.4 ábra szemlélteti.

Érdemes még megemlíteni, hogy élesebb határfelület esetében nagyobb az összetételprofil görbülete (az összetétel harmadik hely szerinti deriváltjával arányos), így ebben az esetben az 5.1 egyenletben hangsúlyosabb lesz a második tag szerepe. Ezzel magyarázható az, hogy nagyobb m' értékek esetében (élesebb határfelület), V/kT kompenzációs (k_c

csökkentő) hatása nagyobb. Például $m' = 3$ esetében k_c értékének változása 0.22 a teljes vizsgált V/kT tartományon, míg $m' = 7$ esetében 0.41.

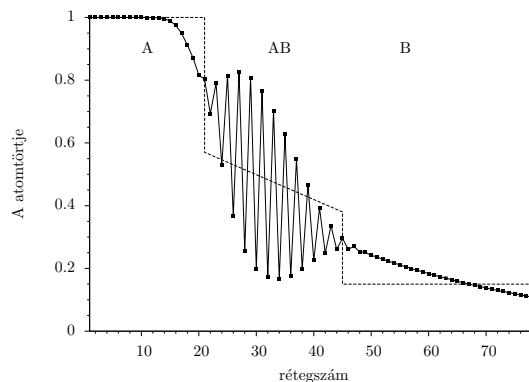
Tehát összességében elmondható, hogy az 5.1 és 5.2 ábrákon két jelenség kölcsön játéka mutatkozik meg: (i) a V paraméter által kontrollált gradiens energia hatásának k_c -re gyakorolt változása, és (ii) k_c m' általi megváltozása. Ez utóbbi, mint láttuk, tisztán a nanojelenség, mely hosszú diffúziós idők/hosszak mellett eltűnik.

Érdekes még megemlíteni, hogy a számolásokban használt paramétertartományok a valóságban jellemző értéktartományt fedik le. Azokon a hőmérsékleteken ahol néhány órán belül mérhető nagyságú (nanoskálán) diffúzió végbemegy m' tipikusan 4 (Cu-Ni vagy Si-Ge rendszer 700 K körül) és 8 (7.3 Mo-V rendszerre 1050 K-en)[63]. Másrészt V értéke pedig gyakran 0 és 0.05 eV közé esik; pl. 750 K-en: Cu-Ag rendszerre $m' \cong 1.5$, $V/kT = 0.49$ [91], Cu-Fe rendszerre $m' \cong 6$, $V/kT = 0.55$ [58], Ni-Ag rendszerre $m' \cong 5$, $V/kT = 0.82$ [57] és Ni-Au rendszerre $m' \cong 6$, $V/kT = 0.36$. Így arra a következtetésre jutunk, hogy az anomális kinetika nanoskálán történő kísérleti megfigyelésére jó esélyeink vannak.

5.1.2. Rendeződő rendszerek – szilárdtest-reakció

Kiterjesztettük vizsgálatainkat olyan rendszerekre is, melyben a diffúziós keveredés során szilárdfázisú kémiai reakció zajlik le, új fázis keletkezik. A reakció diffúzió fenomenologikus elmélete szerint a keletkező fázis növekedése, valamint az anyafázisok fogyása nem az idő négyzetgyökével arányosan történik, hanem például az idővel arányosan. Számos fenomenologikus elmélet létezik az anomális kinetika magyarázatára. Mi azonban kinetikus átlagtér modell segítségével vizsgáltuk meg a rendezett fázis növekedési kinetikáját, valamint a fázishatárok eltolódási kinetikáját, mert ebben a modellben az m' kinetikai és a V/kT termodinamikai paraméteren kívül semmi nincsen, mely érdemben befolyásolhatná a kinetikát, azaz k_c értékét. [89] Fontos megjegyezni, hogy abban az esetben is ha már csak egyetlen, pl. AB fázis növekszik a kezdeti A és B fázisok között, akkor is három kinetikát vizsgálhatunk. Egyrészt az AB fázis vastagságának növekedési kinetikáját – ez az amit leggyakrabban vizsgálnak, sőt, szinte csak ezt –, másrészt viszont az A/AB és a AB/B határfelületek eltolódásának a kinetikáit. (lsd. 5.5 ábra)

A számolások során változtattuk m' értékét 0-ról úgy, hogy a diffúzió egyre (több nagyságrenddel is) gyorsabb lett a B mátrixban. Azt tapasztaltuk, hogy $m' = 0$ esetében, azaz amikor nincsen diffúziós aszimmetria jelen a rendszerben, a kinetikák parabolikusnak adódtak. Azonban m' változtatásával azt tapasztaltuk, hogy az A/AB határfelület már anomális kinetika szerint mozdult el, míg a B/AB határfelület továbbra



5.5. ábra. Tipikus koncentrácioprofil rendezett fázis növekedése során. A szaggatott vonal a sematikus, átlagos koncentrácioprofil mutatja.

is az idő négyzetgyökével arányosan tolódott el. Természetesen ennek következtében már az AB rendezett fázis vastagsága sem a parabolikus törvényszerűségnek megfelelően vastagodott. Az A/AB határfelület eltolódása esetén k_c értéke tipikusan a $0.7 - 1$ tartományba esett reális m' értékek ($4 - 7$) esetében.

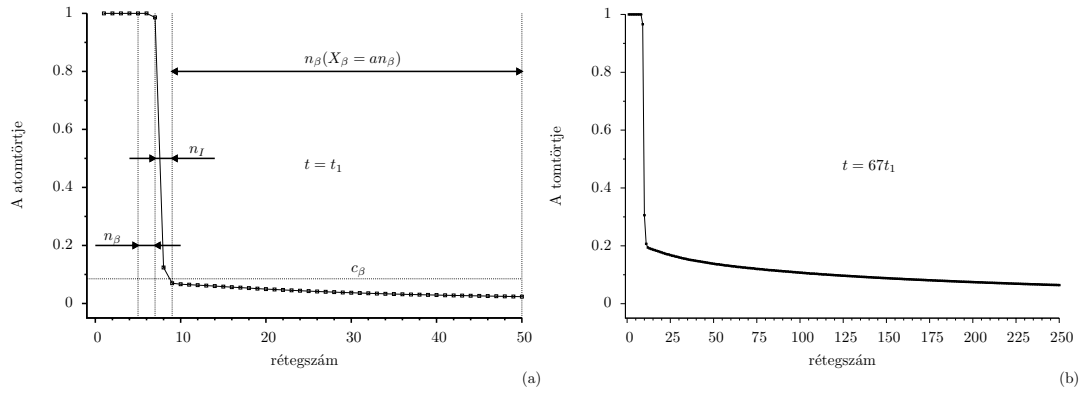
Ez az eredmény azért lényeges, mert a rendezett fázisok növekedése (szilárdtest-reakció) során kísérletileg megfigyelt anomális kinetikákat mindig valamiféle, a fázishatárnál jelentkező extra energetikai gáttal magyarázták. Ilyen gát természetszerűleg nincsen az általunk használt modellben. Így megmutattuk, hogy a mozgékonyság erős függése a kémiai összetételtől önmagában is képes a kinetika jelentős megváltoztatására. [89] Ezt tehát mindenképpen számításba kell venni szilárdtest-reakciós kinetikák analízise során.

5.2. Lineáris-parabolikus átmeneti hossz

Az első nanoskálájú anomális diffúziós beoldódási kinetikát, Ni vékonyréteg Cu hordozóba történő beoldódása során mértük. [80] A mérések interpretációjára alkalmazott modell szerint koherens határfelületen keresztüli fluxus a következőképpen írható fel a folyamat legelején (azaz amikor $c_{i-2} = c_{i-1} = 1$, $c_{i+1} = c_{i+2} = 0$; lsd. a 2.30 egyenletet)

$$J_I = J_{i,i+1} = z_v c_i(t) \Gamma_{i,i+1} \cong z_v \langle c \rangle \Gamma_{i,i+1}. \quad (5.3)$$

Azonban ha nem csak a folyamat legelejét vizsgáljuk, akkor figyelembe kell azt is vennünk, hogy az $i + 1$ sík összetétele is különbözik nullától. [84] (ld. 5.6 ábra) Jelöljük ezt $c_\beta (= c_{i+1})$ -val! Így a 2.30 egyenlet a következő alakú lesz



5.6. ábra. Számolt koncentrácioprofilok $V/kT = 0.09 \approx 0$ (közel korlátlanul oldódó rendszer) és $m = -16.11$ esetében két különböző időpillanatban; a) $t = t_1$ és b) $t = 67t_1$. Látható, hogy a nagy diffúziós aszimmetria ($|m|$ nagy) következtében a határfelület felső része éles marad és eltolódik. Az összetétel a könyöknél (c_β) A-ban kissé dúsabbá válik időben. Az koncentrácioprofil három régióra történő osztása is látható az a) ábrán, továbbá a szövegben c_i -vel jelölt "határfelületi koncentráció" is.

$$J_I = z_v \Gamma_I \gamma_I (1 + \varphi) \Delta c \quad (5.4a)$$

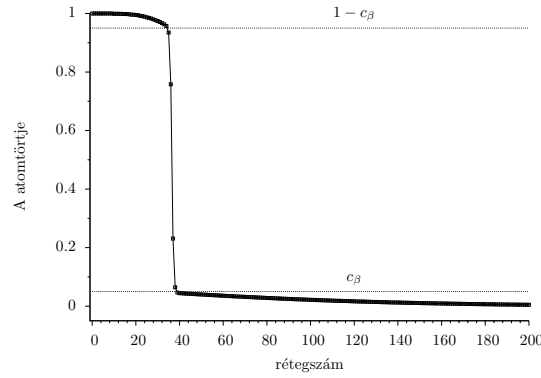
ahol

$$\varphi = \frac{c_\beta (1 - \langle c \rangle)}{\Delta c} (1 - 1/\gamma_I^2) \quad (5.4b)$$

és $\Delta c = \langle c \rangle - c_\beta$. Továbbá Γ_I -ben és γ_I -ben $\alpha_I = [z_v + (z_l + z_v)(\langle c \rangle + c_\beta)]M$ és $\varepsilon_I = [z_v + (z_l - z_v)\Delta c]V$. Minthogy az összes alább vizsgált esetben φ mindig 0 és -0.25 között esik, így φ -t elhanyagoltuk az 1-hez lépest, mely így maximálisan egy 15%-os hibához vezethet a következőkben ismertetett megfontolásokban.

Igazság szerint c_β értéke időben lassan változik. Ez az oka annak, hogy a lineáris kinetika idővel (egyre több atomi réteg beoldódásával) a parabolikus felé tolódik el. Természetesen ez azt is jelenti, hogy J_I kissé időben csökken.

Ahhoz, hogy numerikus értékeket is adhassunk a lineáris-parabolikus átmeneti hossza, az 5.4a és 5.4b egyenletekben szereplő $\langle c \rangle$ és c_β értékeire kell becslést adjunk. Például numerikus modellszámolásokból [80] $V = 0$ (kölsönösen korlátlanul keveredő rendszer) és $m = -22.3$ ($T = 1000$ K és $z_v = 3$, $z_l = 6$), $\langle c \rangle = 0.78$ és gyakorlatilag független volt a hőmérséklettől a vizsgált hőmérséklet-tartományon belül. Nyilvánvalóan várható, hogy $\langle c \rangle$ függ V és m értékeitől; $m < 0$ (a diffúzió gyorsabb a B-ben gazdag fázisban) és $V = 0$ esetében $\langle c \rangle$ 0.5 és 1 közzé esik (nagyobb negatív m esetében, $\langle c \rangle$ is nagyobb lesz, közelebb esik az egyhez). Továbbá, mint azt később látni fogjuk, nagy V értékek esetében c_β az oldékonysági határnak vehető, míg nagyon kicsiny, vagy elhanyagolható



5.7. ábra. Számolt koncentrációprofilok $V/kT = 0.36$ (fázisszeparálódó rendszer és $m = -16, 11$ esetében. Itt c_β és $1 - c_\beta$ az oldékonysági határoknak felelnek meg, és hasonlóan ahogy az 5.6 ábrán is, jól látható a koncentrációprofil szimmetrikus volta.

V esetén c_β értékét a koncentrációprofil számítógépes modellszámolásokból nyerhetjük ki. (lsd. 5.7).

A fenti eredmények alapján a következő megállapításokat tehetjük: $m < 0$ esetében, a folyamat elején, míg a koncentrációgradiens nagyon nagy, a fluxus a B-ben gazdag fázisban (β fázis) nagyobb, mint a határfelületen keresztül ($J_I < J_\beta$). A folyamat során J_β egyre kisebbé válik amiatt, hogy a koncentrációprofil „farka” egyre növekszik a β fázisban, mely itt csökkenő koncentrációgradienshez vezet. Jóllehet, ahogyan azt fentebb említettük, J_I időben szintén csökken, de J_β sokkal gyorsabban. Ennek eredményeképpen egy idő után J_β kisebbé válik mint J_I , és innentől kezdve már J_β fogja meghatározni a folyamat ütemét (határfelületi limitből, diffúziós limitbe váltás). Ennek megfelelően, lineáris-parabolikus átmeneti idő (hossz) a határfelületnél fennálló

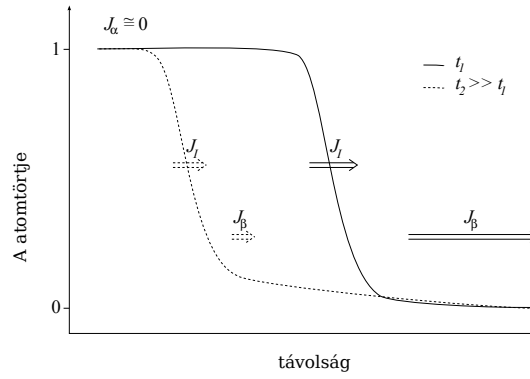
$$J_\beta = J_I, \quad (5.5)$$

feltételből határozható meg. (lsd. 5.8 ábra)

Ehhez szükségünk van J_β alakjára a hosszú idejű limitben, amikor az összetétel profil, a nagyon keskeny határfelületi résztől eltekintve, már eléggé lapos. (lsd. 5.6 és 5.7 ábrákat)

A diffúziós zóna vastagságára felírhatjuk, hogy $X = X_\alpha + X_I + X_\beta = n_\alpha a + n_I a + n_\beta a$, ahol n_α és n_β az atomi síkok száma az α és a β fázisban, azaz a határfelülettől balra és jobbra, n_I pedig a határfelületi zónába eső síkok száma. Az a paraméter a diffúzió irányában mért rácstávolság. Nagy diffúziós aszimmetria esetén ($|m|$ nagy), hosszú idejű limitben, jó közelítéssel $X \cong X_\beta$.

J_β -ra a $j_\beta = a\Omega^{-1}J_\beta$ (lsd. 2.5 fejezetet) kontinuum kifejezés alapján is kaphatunk egy kifejezést [84]: $j_\beta = -\Omega^{-1}D_\beta \text{grad}_\beta c$, ahol Ω , mint eddig is, az atomi térfogat és



5.8. ábra. A koncentrációprofilok és a fluxusok sematikus ábrája lineáris (t_1 , folytonos vonal) és parabolikus ($t_2 \gg t_1$, szaggatott vonal) kinetikai rezsimben. A lineáris rezsimben $J_\beta \gg J_I$, míg a parabolikusban $J_\beta \ll J_I$. A nyilak hossza a fluxusok nagyságát illusztrálja. Megjegyezzük, hogy nagy $|m|$ esetén J_α gyakorlatilag nullával egyenlő, ahogyan jeleztük is.

$D_\beta = z_v a^2 \Gamma_0 \Theta \exp(mc_\beta)$. Θ a már korábban bevezetett termodinamikai faktor, melyre a következőekben $\Theta \cong 1$ feltételezéssel élünk, hiszen ennek értéke egy vagy közel esik egyhez, ha $V = 0$ vagy ha $V \neq 0$, de $c_\alpha \cong 1$, $c_\beta \ll 1$ (nagy, pozitív V esetén). A koncentrációprofilot pedig egy egyenessel közelítve a β fázisban (ld. 5.6 és 5.7 ábrákat): $\text{grad}_\beta c \cong -c_\beta / X_\beta$, a következő kifejezés adódik J_β -ra

$$J_\beta = z_v a \Gamma_0 c_\beta \exp(mc_\beta/2) / X_\beta. \quad (5.6)$$

Megjegyezzük, hogy D_β koncentráció függését leíró exponensben az összetételt $c_\beta/2$ -nek vettük, minthogy D_β egy átlagos (az X_β távolságra nézve) értéke jelenik meg az 5.6 egyenletben.

Így $J_\beta = J_I$ feltételből [(5.5) egyenlet] már meghatározható a β fázis azon vastagsága, amelynél a lineáris-parabolikus átmenet megtörténik, azaz a *átmeneti hossz* ($X^* \cong X_\beta^*$)

$$\frac{X_\beta^*}{a} = \exp \left[\frac{mc_\beta}{2} + \frac{-\alpha_I + \varepsilon_I}{kT} \right] \frac{c_\beta}{\Delta c}. \quad (5.7)$$

Ebben az egyenletben c_β nyilvánvalóan a β fázis összetétele éppen a határfelületnél, akkor amikor $J_I = J_\beta$ feltétel teljesül. Jóllehet az 5.7 kifejezést kicserélődéses mechanizmus esetében határoztuk meg, azonban vakancia mechanizmus esetében is egy hasonló formula írható fel [84]: $X_\beta^{*V} = \xi_1 X_\beta^*$, ahol ξ_1 értéke 1 és 10 közé esik a gyakorlatban fontos esetekben. Ez azt jelenti, hogy az 5.7 formula kissé alulbecsüli X^* értékét.

Megjegyezzük, hogy a határfelület ΔX eltolódása és X_β között egy egyértelmű megfeleltetésnek kell lenni az anyagmegmaradás miatt: $\Delta X = c_\beta X_\beta / 2$. Azonban, minthogy tiszta parabolikus határesetben $J_I \gg J_\beta$ (nem pedig éppen csak nagyobb J_I mint J_β), ezért a karakterisztikus határfelület eltolódási hosszat pl. ennek 50-szerese alapján becsülhetjük: $\Delta X \cong 50c_\beta X_\beta / 2$. Az 5.7 egyenlet érvényességét X_β számítógépes modellszámolásokból és kísérleti értékei alapján [23, 32, 52, 67, 80, 86] (lsd. 5.3 fejezetet is) ellenőriztük és jó egyezést találtunk. [84] Például összetétel-független diffúziós együttható esetén ($m = 0$) X^* körülbelül $0.2a$, ami egybeesik a [67] és [32] közleményekben szereplő analitikus becslésekkel.

Összetétel-függő D és korlátlanul oldódó rendszer ($V = 0$, $m \neq 0$) esetén azt kaptuk, hogy X^* és ΔX_c néhány száz atomi rétegnyi (kb. 300 nm), mely jó egyezést mutat a [80] és a [52] közleményekben (lsd. 5.1 és 5.3 fejezeteket is) foglaltakkal. Amennyiben a rendszer fázisszeperálódó ($V > 0$, $m \neq 0$), az (5.7) egyenlet szintén reális értékeket ad. Például a Ni/Au rendszerben X^* és ΔX_c 19a és 6a körül van, mely jó egyezést mutat a számítógépes modellszámolásokkal [52] és a kísérleti eredményekkel [86] (lsd. 5.1 és 5.3 fejezeteket is).

Érdemes még megjegyezni, hogy a fenti megfontolások alapján felírható az ún. reakciókinetikai együttható (K) atomisztikus alakja, jelentése is [84], mely ezidáig nem létezett. Ugyanis ha a $J_I = K(c_e - c)$ (c és c_e az aktuális és az egyensúlyi koncentráció a határfelületnél) fenomenologikus alakot összevetjük az (5.4a kifejezéssel, látható, hogy ($c_e = \langle c \rangle$ és $c \cong c_\beta$ mellett)

$$K = z_v \Gamma_I \gamma_I (1 + \varphi) \cong \nu z_v \exp(-Q_K/kT), \quad (5.8)$$

ahol $Q_K = E_0 + z_l V + MZ = E_0 + z_l V + mkT/2$.

Látható, hogy K arányos az α fázisból a β fázisba történő, határfelületen keresztüli ugrás frekvenciájával, mely különbözik a β fázisbeli ugrási frekvenciától, mely nagyobb, az ugrási frekvencia összetétel függése miatt. Éppen ezért, ha kezdetben éles a határfelület a keveredés legelején, akkor a J_β gyorsan nagyobbá válik, hiszen a nagy ugrási frekvencia mellé nagy koncentrációgradiens épül fel a β fázisban (rövid farok koncentráció profilon). Éppen ezért ekkor J_I kontrollálja a folyamat gyorsaságát, és jó közelítéssel $J_I \cong K$. Így elmondható, hogy K lényegében nem más, mint a határfelület áteresztőképességét leíró mennyiség, melyet m és V/kT határoznak meg.

Összességében elmondható, hogy egy lehetséges, atomisztikus képen alapuló megoldást adtunk a régóta fennálló paradoxonra. Ez a paradoxon arról szól, hogy a négyzetgyökös (parabolikus) kinetika $t \rightarrow 0$ esetében egy állandó koncentrációjú sík, pl. egy határfelület

eltolódási sebessége a végtelenhez tart. Megmutattuk, hogy kezdetben a határfelület áteresztőképessége kontrollálja a keveredést, míg később a szilárdolat fázisbeli áram, mely természetesen Fick-i diffúzió vezérelt. A meggondolásaink lehetővé tették, hogy megbecsüljük azt a határfelület eltolódási hosszt, melynél a kezdeti lineáris kinetika parabolikussá válik. Ez, paramétereiktől függően, reális esetekben 0.01 és 300 nm közzé esik, tehát kísérleti kimutatására is reális esély van. Továbbá atomisztikus modell keretein belül megadtuk a fenomenologikusan bevezetett reakciókinetikai együttható jelentését is.

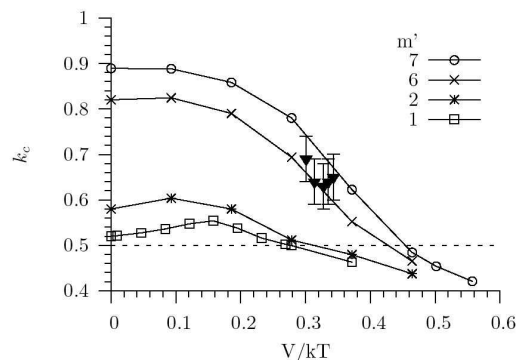
5.3. Kísérletek

5.3.1. Korlátlanul keveredő és fázisszeparálódó rendszerek

Az anomális (nem parabolikus) határfelület-eltolódás kimérése klasszikus diffúziós mérés technika segítségével nem lehetséges egyrészt az áramló anyag mennyiség kicsiny volta miatt, másrészt pedig a kicsiny diffúziós úthosszak miatt sem. Éppen ezért speciálisan megtervezett kísérletekre volt szükség. Kifejlesztettünk egy Auger elektronspektroszkópiával, röntgen-fotoelektron spektroszkópiával is jól használható módszert. Ennek lényege, hogy egy fél-végtelennek tekinthető B hordozóra olyan vastagságú A réteget növesztünk, melyen keresztül még mérhető a B hordozó jele. Így az A és a B anyagok jeleinek intenzitásarányából (I_A/I_B) kiszámítható az A réteg kezdeti vastagsága. Minthogy hőkezelés közben az A réteg beoldódik a B hordozóba, így I_A és I_B folyamatosan mérhető és számítható az A réteg vastagságának változása, azaz végeredményképpen az A/B határfelület pozíciója az idő függvényében, melyet ha kétszer logaritmikus skálán ábrázolunk, akkor egyrészt eldönthető, hogy hatványfüggvény szerint tolódik-e el a határfelület az időben, illetve ha igen, akkor mennyi a hatványkitevő (k_c) értéke. Tehát végső soron eldönthető, hogy anomális-e a határfelület eltolódási kinetikája.

Minthogy a számítógépes modellszámolások azt mutatták, hogy k_c értéke egyaránt függ a diffúziós aszimmetria (m') és a rendszer fázisszeparációs hajlandóságától (V/kT), ezért különböző kétalkotós rendszerekben is elvégeztük a méréseket. A kölcsönösen korlátlanul oldódónak tekinthető Ni/Cu rendszerben [80]⁵, a fázisszeparálódó Au/Ni rendszerben [86] és, hogy a jelenség szerkezettől való függését is tisztázhatjuk, a szintén kölcsönösen korlátlanul oldódó Si/Ge rendszerben, de mind kristályos [88], mind pedig amorf [87] minta esetében.

⁵Ez a rendszer és a belőle készült közlemények nem képezik a tézisek részét, minthogy PhD munkám egyik tézise volt. Azonban a teljesség kedvéért az eredmények bekerültek a disszertációba.

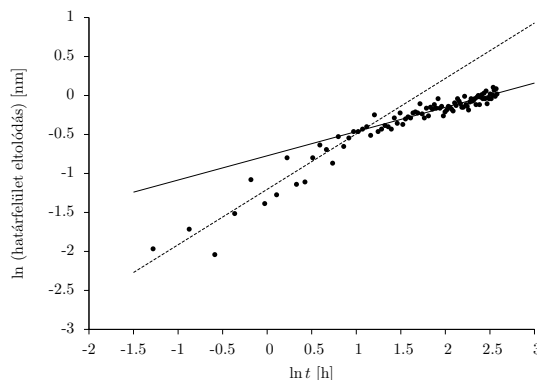


5.9. ábra. A mért k_c értékek összehasonlítása a modellszámolások által jósoltakkal. A mérési adatokat a teli háromszögek jelölik. A mérési hiba a paraméterillesztés bizonytalanságából került kiszámításra. A klasszikus diffúziós kinetika vízszintes szaggatott vonallal került ábrázolásra. A Ni/Au rendszerben, a vizsgálati hőmérsékleti tartományban $m' \cong 6$.

Ni/Cu(111) rendszer ($m' \cong 5, V \cong 0$). [80] A határfelület-eltolódás méréséhez 3 – 4 atomi réteg Ni-t vittünk fel egy Cu(111) egykristály hordozó felületére. Majd a mintákat 600–730 K hőmérsékleten hőkezeltük, melynek során in-situ követtük a Ni réteg Cu(111) hordozóba történő beoldódását AES segítségével. A mért Ni(848 eV) és Cu(920 eV) jelek intenzitás arányának a változásából pedig megtároztuk a határfelület pozícióját az idő függvényében, majd pedig a k_c értékét, mely ~ 1 -nek adódott. Ez az jelenti, hogy a kinetika anomális, hiszen azt kaptuk, hogy a határfelület az idővel arányosan tolódik el nem pedig annak négyzetgyökével ($k_c = 0.5$).

Ni/Au(111) rendszer ($m' \cong 6, V \cong 0.019 \text{ eV}$). [86] A Ni/Cu kísérleteket megismételtük Ni/Au rendszeren is, melyben az oldékonysági határ a vizsgálat hőmérsékleti tartományában körülbelül 3%. Ebben az esetben 3 nm vastag Au réteget vittünk fel az Au(111) egykristály hordozó felületére és a beoldódási folyamatot in-situ XPS mérésekkel követtük nyomon a 643 – 733 K hőmérsékleti tartományban. Az Au-4f és a Ni-2p intenzitásának változásából, az előzőekhez hasonlóan, meghatároztuk a k_c értékét, mely a 0.6 és 0.7 közzé esett. Mindez ebben az esetben is anomális kinetikára utal. Ráadásul a kapott eredmények kitűnő egyezést mutatnak a modellszámolások által jósoltakkal, ahogyan azt az 5.9 ábra is mutatja.

Amorf Si/Ge rendszer ($m' \cong 3, V \cong 0$). [87] Az előző kísérleti eredmények bizonyították az nanoskálájú anomális kinetika létezését, azonban azt nem, hogy ez független a minta szerkezetétől, hiszen mindkét esetben kristályos mintákat használtunk. Ezért a méréseket megismételtük amorf Si/Ge rendszerben is. Vastag ($\sim 100 \text{ nm}$), amorf Ge réteget porlasztottunk egy hordozó tetejére, majd arra néhány 1–4 nm vastagságban amorf Si réteget vittünk fel magnetronos porlasztás, illetve elektronsugaras párologtatás segítségével. A mintákat 623 K hőmérsékleten hőkezeltük, a beoldódási folyamatot pedig



5.10. ábra. A határfelület eltolódása az idő függvényében kétszer logaritmikus árá. Az anomális első rész és az átmenet is világosan látható. A szaggatott vonalat az első, anomális szakaszra, míg a folytonos vonalat a második, Fick-i szakaszra illesztettük.

AES és XPS segítségével követtük nyomon. A mérési eredmények kiértékelése során azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy k_c értéke időben változik. Kezdetben 0.7 körül van, míg később ez lecsökken 0.5-re. (ld. 5.10 ábra) Természetesen az, hogy k_c változik időben várható a számítógépes modellszámolási eredmények alapján, azonban az, hogy ezt sikerül is kimérnünk, egyáltalán nem triviális. Ugyanis a használt mérési elrendezés csak nagyon rövid határfelületi eltolódást képes nyomon követni. Hiszen a felületi vékonyréteg hamar elfogy, általában hamarabb, minthogy k_c mérhetően változna. Jelen esetben azonban szerencsénk volt, hogy az lineáris-parabolikus átmenet hossza éppen a mérési elrendezésünkben maximálisan használható Si réteg vastagságával összemérhető tartományba esett.

Természetesen ezzel az eredeti cél is teljesült, hiszen sikerült anomális kinetikát mérnünk amorf rendszerben is, mely bizonyítja, hogy a jelenséget nem a szerkezet határozza meg elsősorban.

Si/Ge(111) rendszer ($m' \cong 4 - 5, V \cong 0$). [88] Az előző kísérletet megismételtük kristályos mintában is, hogy egyazon rendszerben is összehasonlíthassuk a kinetikákat. A méréseket XPS segítségével végeztük el a 740–755 K tartományban, Ge(111) egykristály hordozóra leválasztott 2–4 nm vastag Si rétegek segítségével. k_c -re 0.85 ± 0.1 értéket kaptunk, mely anomális kinetikát jelent. Tehát biztosan kijelenthetjük, hogy nem a minta szerkezete a döntő az anomális kinetika szempontjából.

Érdemes megjegyezni, hogy ebben a kísérletben az amorf Si/Ge-ben kimért 2 nm-es átmeneti hosszt meghaladó eltolódásokig mértünk, a kinetika mérhető változását mégsem tapasztaltuk. Ez egyébként jó összhangban van azzal a ténnyel, hogy a kristályos rendszerben nagyobb a diffúziós aszimmetria, következésképpen az átmeneti hossz is, mely így már nem mérhető az általunk használt mérési elrendezésben.

Összességében elmondható, hogy kísérletileg igazolást nyert a számítógépes modellszámolások által megjósolt anomális, nanoskálájú diffúziós kinetika. Továbbá a megjósolt anomális-parabolikus átmenetet is sikerült kísérletileg igazolni.

5.3.2. Rendeződő rendszerek – szilárdtest-reakció

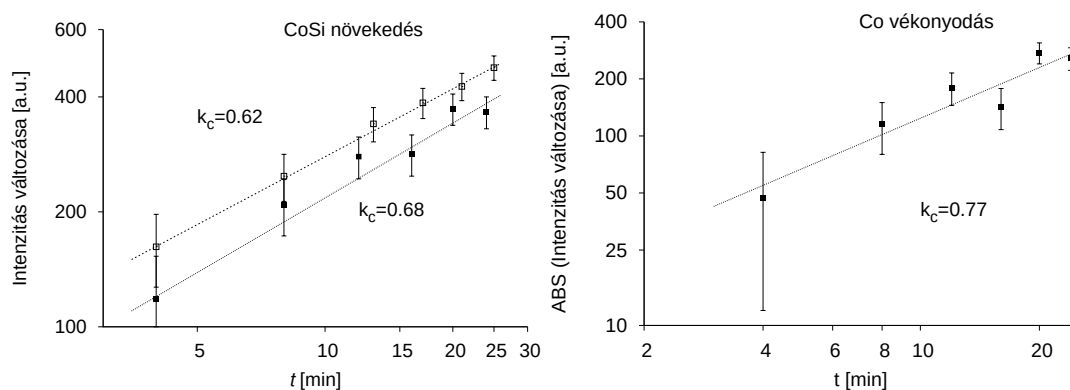
Minthogy már egyetlen rendezett fázis növekedése esetében is két határfelületet kell nyomon követni, ezért az előzőekben bemutatott módszert nem tudtuk használni. Ezért más technikák felé kellett fordulnunk.

Co-Si rendszer. Először Co/amorf Si kettős-, hármas- és multirétegeken történő szinkrotronos diffrakciós méréseket végezve és négyponos ellenállásmérésekkel mutattuk meg, hogy a reakció kezdeti szakaszában a Co/CoSi, a CoSi/amorf Si fázishatárok eltolódási kinetikája, valamint a CoSi fázis vastagságának a növekedése nem arányos az idő négyzetgyökével, tehát anomálisak a kinetikák. Majd a hőkezeléseket magasabb hőmérsékleteken végezvén, megmutattuk, hogy a képződő Co₂Si fázis növekedése szintén anomális és azt anomális határfelület eltolódási, valamint CoSi fázisvékonyodási kinetika kíséri. [89] Ennek a mérésnek a jelentősége abban rejlett, hogy noha „sokat beszélnek” a szilárdtest-reakció anomális kinetikájáról, de igazán meggyőző kísérlet, melyben ezt bizonyították is volna, nem nagyon sok van.

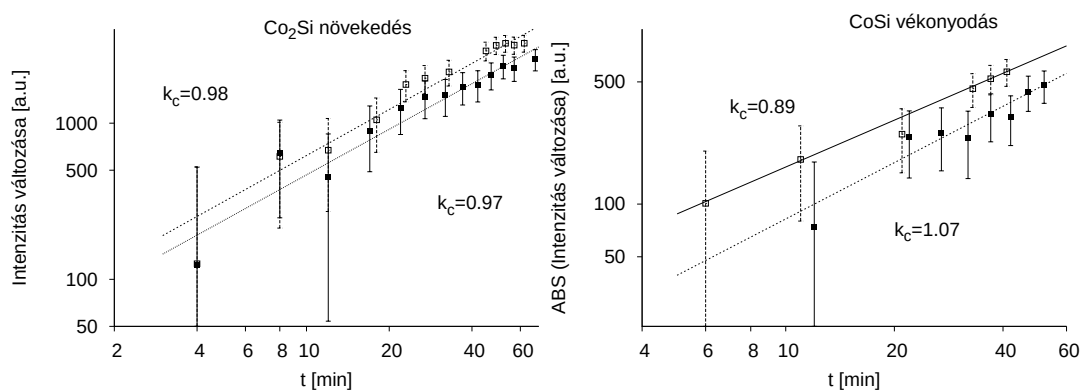
A szinkrotronos mérésekből lehetőségünk volt a k_c kinetikus exponens értékét is meghatároznunk több határfelület és fázis esetében is, hiszen a mintában található kristályos anyagokra jellemző Bragg reflexiók integrális intenzitása arányos az adott anyag össz mennyiségével. Multiréteg minta esetében pedig ez éppen arányos a rétegvastagsággal.

A Co/Si multirétegeket magnetronos porlasztás segítségével készítettük. A polikristályos és amorf Si rétegek egyaránt 5 nm vastagok voltak és összesen 10 biréteg került leválasztásra a Si hordozók tetejére. A mintákat a BESSY MAGS nyalábnál (7TMPW), hőkezeltük $\sim 10^{-6}$ Pa nyomáson és in-situ mértük a 25° és 36° szögtartományban a $\Theta - 2\Theta$ geometriában pásztázott mintáról szóródó intenzitást. A hőkezeléseket 523, 543, 573 és 593 K-en végeztük.

Az első két hőmérsékleten csak CoSi növekedését tapasztaltuk és k_c -re 0.62, 0.68 értékeket kaptunk. Ugyanakkor a Co vékonyodását is nyomon tudtuk követni, melyre $k_c = 0.77$ adódott. Tehát jól látható, hogy anomális kinetikát sikerült kimérnünk. (ld. 5.11 ábra)



5.11. ábra. Csúcsintenzitások változása a CoSi növekedése és a Co vékonyodása közben 523 (■) és 543 K-en (□). A Co vékonyodása esetében az intenzitás csökken, ezért a változás negatív. Azonban a logaritmikus skála miatt a változás abszolútértékét ábrázoltuk. (a.u., tetszőleges egység)



5.12. ábra. Csúcsintenzitások változása a Co₂Si növekedése és a CoSi vékonyodása közben 573 (■) és 593 K-en (□). A CoSi vékonyodása esetében az intenzitás csökken, ezért a változás negatív. Azonban a logaritmikus skála miatt a változás abszolútértékét ábrázoltuk. (a.u., tetszőleges egység)

A hőmérsékletet kissé megemelve, már a Co₂Si fázis kezdett el növekedni a CoSi rovására. A Co₂Si fázis növekedésére 0.97 és 0.98, a CoSi vékonyodására pedig 0.89 és 1.07 adódott a k_c értékére. (ld. 5.12 ábra)

Cu/a-Si rendszer. Érdekes megjegyezni, hogy az anomális kinetikák megértésén túl, ennek a rendszernek mostanában egyre nagyobb jelentőséget tulajdonítanak az alkalmazásokban is. Ismeretes például, hogy napelemek gyártása során, a porlasztással, szobahőmérsékleten készített Si rétegek amorfak lesznek. Azonban kristályos formájuk lenne kívánatos. [92, 93] Ezért az elkészült rétegeket hőkezelní kell. Viszont a Si kristályosodási hőmérséklete elég magas (~ 1000 K), így a készítéshez drága, hőálló (pl. kvarcüveg) hordozók szükségesek, és a hőkezelés költsége is magas. A bizonyos fémekkel kontaktusba hozva az a-Si-ot, annak kristályosodási hőmérséklete lényegesen csökkenthető (fémindukált kristályosodás – metal-induced crystallization, MIC). [94] Így pl. már normál üveg is alkalmas lehet hordozónak és a hőkezelés költsége is jelentősen

csökken. Azonban a folyamat megértése nagyon fontos a tervezhetőség végett. Továbbá, Li ion akkumulátorok esetében Si nanoszálakat kezdtek alkalmazni a hagyományos grafit anódok helyett. Azonban a töltés-kisütés közben a Li ionok áramlása nagy mechanikai terhelésnek (feszültség) teszi ki a szálakat, melyek így hamar tönkremennek. Kísérleteket folytattak arra vonatkozólag, hogy Cu-zel bevonják a Si nanoszálakat. Ezt tapasztalták, hogy így jelentősen javul az anód élettartama. Az akkumulátor működés közben azonban a Cu és a Si elreagál és Cu_3Si keletkezik és növekszik. [95, 96]

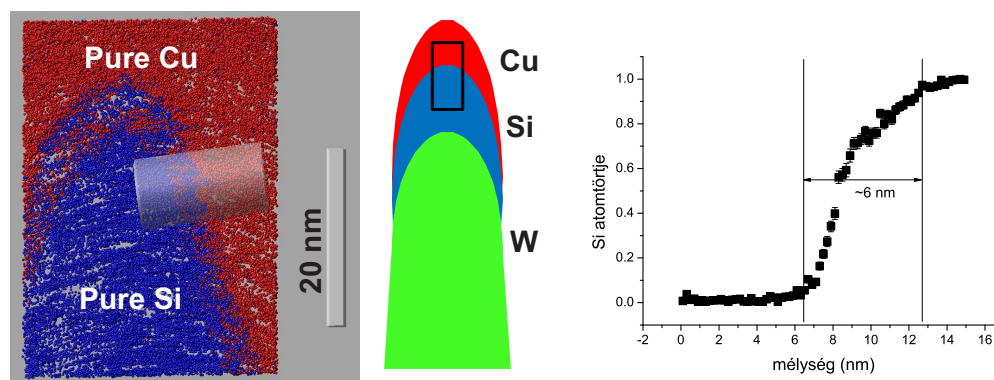
Vizsgálataink során Si(100) hordozóra, 120 nm vastagságban vittünk fel amorf Si-ot, majd arra 45 nm vastagságban Cu-et. Az így elkészített mintákat $\sim 10^{-6}$ mbar nyomáson hőkezeltük 408 K hőmérsékleten 1, 2, 4, 8, és 12 órán keresztül és vizsgáltuk a Cu_3Si fázis növekedési és a fázishatárok eltolódási kinetikáját SNMS, APT, XPS és XRD segítségével. [90]⁶ A legyártott mintákat több darabba vágtuk. Egyet megtartottunk hőkezeletlenül, a többit pedig a megfelelő ideig hőkezeltük. Majd SNMS segítségével felvettük a mélységi profilt. (ld. 5.14 ábra) Mint látható, a hőkezeletlen minta koncentrácioprofilján egy körülbelül 10 nm széles átmeneti zóna található a határfelületnél, azonban fázisnak nem látjuk nyomát. Hogy megvizsgáltuk, kezdetben jelen volt-e már esetleg valamilyen formában a Cu_3Si fázis, mely nem fedezhető fel az SNMS mérésekből, XPS, XRD és APT méréseket is végeztünk.

SNMS segítségével behatoltunk a hőkezeletlen határfelületéhez és a hőkezelt minta esetében a Cu_3Si -ként azonosított fázisba, majd pedig miután XPS segítségével (a minta végig vákuumban volt) megmértük a Cu 2p csúcsát az SNMS által létrehozott kráterek alján. Ezeket összehasonlítottuk a tiszta réz rétegben mért spektrumokkal. A hőkezeletlen minta határfelületénél és a tiszta rézben mért csúcsok gyakorlatilag teljesen megegyeztek, mely azt indikálta, hogy a réz itt még nem alakított ki új fázist a Si-al. A hőkezelt minta esetében viszont, a csúcs eltolódott az előzőekhez képest, mely azt sugallta, hogy itt már valóban egy rendezett fázis jött létre és nem csak Cu és Si atomok 3:1-es arányú keveréke.

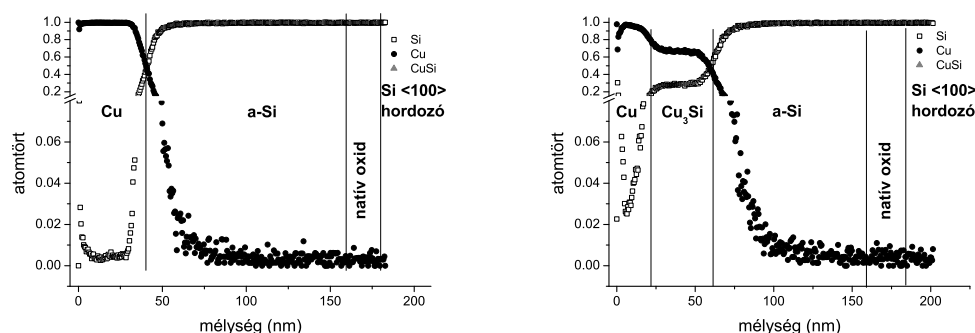
Mindezt a hőkezeletlen, és hőkezelt mintákon elvégzett XRD mérések is igazolták. Ugyanis a hőkezeletlen minta esetében nem látható Cu_3Si fázishoz köthető csúcs a diffraktogrammon (csak Cu és a hordozó), a hőkezelt minta esetében viszont egyértelműen azonosítani tudtuk a Cu_3Si fázis $<1120>$ csúcsát.

APT mérések is egyértelműen igazolták az eddigieket. A mérésekhez W tűre, mint hordozóra 40 nm a-Si-ot, majd pedig arra 20 nm Cu-et vittünk fel ionporlasztás segítségével. A hőkezeletlen minták esetében, az APT technikával egy körülbelül 6 nm

⁶Ezek az eredmények Parditka Bence PhD értekezésében is szerepelnek. Parditka Bencének témavezetője voltam a PhD munkája során.



5.13. ábra. APT technikával mért minta rekonstrukciójának egy részlete látható a bal oldalon. A Cu atomokat a piros, a Si atomokat a kék gömböcskék jelölik. A minta felépítésének sematikus ábrája látható középen. Si összetétel profilja a baloldali ábrán látható analízishengeren belül. Kisebb inhomogenitások láthatók, azonban semmiféle nyoma sem látható a Cu_3Si fázisnak.



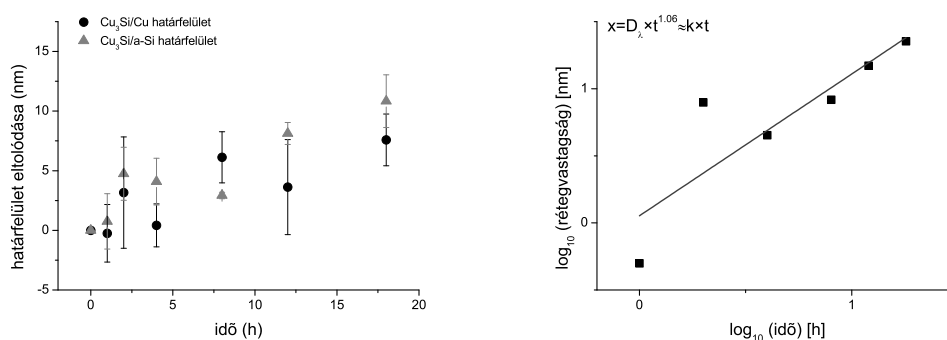
5.14. ábra. Cu/a-Si minta hőkezelés (a) előtti és (b) utáni (408 K, 12 h) koncentrácioprofilja. A Cu_3Si fázis létrejötté világosan látható.

széles átmeneti, határfelületi zónát tudtunk azonosítani. Azonban itt sem láttuk jelét Cu_3Si fázisnak. (lsd. 5.13 ábra)

A hőkezelések során érdekes módon, a reakció nagyon gyorsan beindult. Azt tapasztaltuk, hogy csupán a mintát felfűtve a kívánt hőmérsékletre, majd a hőmérséklet elérését követően azonnal lehűtve, már egy ~ 20 nm vastag Cu_3Si réteg keletkezik a határfelületnél. Ez extrém gyorsnak számít.

Az extrém gyors keletkezési szakasz után viszont egy sokkal lassabb növekedése indul meg a fázisnak. Ezt a 20 nm-t levonva a Cu_3Si vastagságából, ábrázoltuk a vastagságot és a fázishatárok eltolódását a különböző hőkezelési időknél. (lsd. 5.15 ábra) Mint látható a fázis az idővel arányosan növekedett a hőkezelések során.

A mérési eredményekből meghatároztuk a K reakciókinetikai együttható értékét is, melyre $(3.4 \pm 0.4) \times 10^{-13}$ m/s adódott, mely közelítőleg 1 nm/h-t jelent.



5.15. ábra. (a) A fázishatárok eltolódása az idő függvényében. (b) A fázis szélessége az idő függvényében kétszer logaritmikus ábrázolásban. Az egyenes a mérési adatokra illesztett lineáris függvény, melynek meredeksége 1.06. Tehát a fázis az idővel arányosan növekszik.

5.4. Összefoglalás

Mint látható, a korlátlanul keveredő és a fázisszeparálódó rendszerek mellett a rendeződő rendszerek esetében is anomális kinetikát sikerült mérnünk nanoskálán, mely azt sugallja, hogy az anomális kinetika egy egészen általános jelenség lehet. Ezen kémiai és szerkezeti is nagyon különböző (kristályos, amorf, kristályos-amorf, stb.) rendszerek esetében igazából a nanoskálán kívül a diffúziós aszimmetria jelenléte látszik még erős közös jellemzőnek. Így mindez megerősíteni látszik a számítógépes modellszámolások során már felvetett lehetőséget, nevezetesen, hogy a diffúziós aszimmetria fontos, sőt akár domináns szerepet is játszhat a diffúziós kinetikák meghatározásában.

6. fejezet

Szilárdtest-reakció korai szakasza

A szilárdtest-reakciót általában két szakaszra szokták bontani. Az egyik a nukleációs, a másik pedig a fázis stacionárius növekedése. Az előző fejezetben bemutatott vizsgálatok az utóbbi esetre fókuszáltak. Ebben a fejezetben azonban a stacionárius növekedési szakasz előtti részre vonatkozó eredményeket fogjuk bemutatni.

Számos technológiai eljárásban lejátszódik szilárd fázisú reakció egymásra rétegzett tiszta anyagok között. Általánosságban az az elfogadott kép, hogy ilyen reakciók esetében sztöchiometrikus termékfázis keletkezik, majd az növekszik. Ha pedig egy ilyen fázis már létezik, pl. a szerkezet felépítése során már kialakul, akkor az tovább vastagszik. Megmutatjuk, hogy valós esetekben, a diffúziós aszimmetria miatt, a termék fázis messze nem sztöchiometrikus összetétellel keletkezik és növekszik a folyamat elején. Továbbá, egy kezdetben meglévő sztöchiometrikus összetételű réteg visszaoldódik, akár teljes egészében, majd nem sztöchiometrikus összetétellel újrameletkezik és növekszik. [97]

Ezt követően megmutatjuk, hogy a termék fázis nukleálódása, majd kezdeti növekedése nagyban függ a rétegtrendtől. [98]¹ Mindez azzal függ össze, hogy a termék fázis nukleációját nagymértékben befolyásolja az szülő fázisokat elválasztó határfelület élessége, melyre viszont a rétegek elkészítésének sorrendje van jelentős hatással. Mindezt Cu/a-Si/Cu és a-Si/Cu/a-Si hármas rétegeken végzett másodlagos neutrális rész tömegspektrometria (SNMS) és atompróba tomográfia (APT) mérések segítségével mutatjuk be.

A kutatók alapvetően szilárdtest-reakciónak vagy a nukleációs szakaszára, vagy pedig a stacionárius növekedési szakaszára fókuszálnak. Kísérleti vizsgálatok elsősorban a stacionárius növekedési szakaszra léteznek, a nukleációs szakaszra nagyon ritka, lévén,

¹Ezek az eredmények Parditka Bence PhD értekezésében is szerepelnek. Parditka Bencének témavezetője voltam a PhD munkája során.

hogy technikailag nagyon nehéz megvalósítani. A két szakasz közötti folyamatok vizsgálatára, azaz amikor már kialakult a folytonos reakcióréteg, de még nem állt be a stacionárius növekedés, gyakorlatilag nincsenek kísérleti ismereteink. Co/a-Si és Ni/a-Si rendszereken, elsősorban szinkrotron álló hullámos technikával végzett kísérletekkel, ennek az átmeneti szakasznak a vizsgálatát tűztük ki célul. [99, 100]² Megmutatjuk, hogy egy érdekes technika segítségével, hogy tudjuk roncsolásmentes módon megmérni mintában az összetételprofil, továbbá, hogy paradox módon, egy kezdetben vastagabb reakcióréteg gyorsabban növekszik, mint egy vékonyabb.

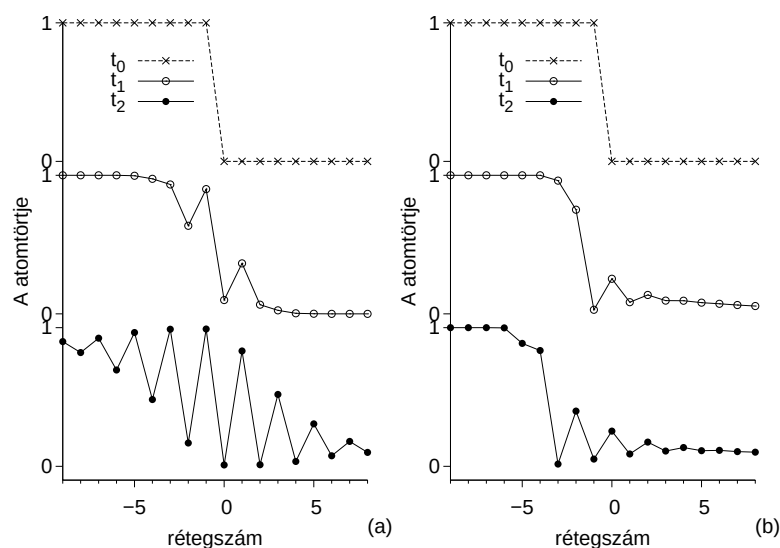
6.1. Vegyületfázisok visszaoldódása és nem sztöchiometrikus keletkezése

Jól ismert, hogy ha két különböző szilárd anyagot, pl. A és B, kontaktusba hozunk és hőkezeltük az így létrehozott szendvics szerkezetet, akkor a kontaktusnál új, köztes, kémiaiailag rendezett A_xB_y fázis(ok) növekedhet(nek). Ezt az ún. szilárdtest-reakciót általában úgy képzeljük el, hogy az anyagok kölcsönös keveredése következtében egy kevert zóna keletkezik, és ha ez megfelelően széles lesz (pl. [101]), akkor a kevert zónában egy új fázis keletkezik, mely időben növekszik. Ha a termék fázis kémiaiailag rendezett, akkor az egy jól meghatározott – *sztochiometrikus* – arányban tartalmazza az összetevőket.

Ez a leírás azonban implicite azt feltételezi, hogy koncentráció profil szimmetrikusan fejlődik egy AB (pl. $A_{50}B_{50}$) termék fázis keletkezése és növekedése közben. Tehát ugyanannyi A atom lép be a termék fázisba, mint amennyi B, ami azt is jelenti, hogy a termék fázisban az A és a B atomok mozgékonyasága azonos. Máskülönben a termék fázis nem sztöchiometrikus arányban tartalmazna A és B atomokat. (ld. 6.1a ábra)

Azonban, mint azt már az előző fejezetekben is láthattuk, általában több nagyságrenddel is gyorsabb az egyik összetevő a másiknál egy A/B diffúziós pár esetében. Így az várható, hogy a hőkezelés hatására, pl. ha a B mátrixban gyorsabb a diffúziós, az A atomok könnyen beoldódnak a B mátrixba, majd gyorsan tovadiffundálnak, végeredményben közel homogén módon eloszlanak, míg a B atomok gyakorlatilag nem tudnak behatolni az A mátrixba. Tehát a 0.5-es, sztöchiometrikus koncentrációnál éles marad a határfelület. Így viszont nem tud kialakulni a termékfázis, hiszen ahhoz egy meghatározott, minimális vastagság szükséges (lényegében a minimális, kritikus nukleusméretnél nem lehet vékonyabb) [101]. Ezért azt várnánk, hogy egészen addig

²Ezeknek az eredmények egy része Parditka Bence PhD értekezésében is szerepel. Parditka Bencének témavezetője voltam a PhD munkája során.

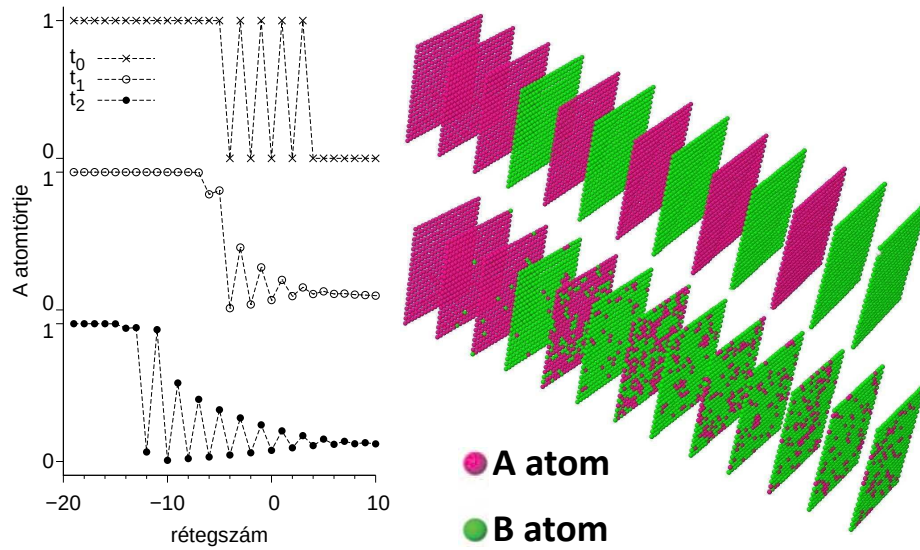


6.1. ábra. A koncentrácioprofil időbeli fejlődése egy A/B diffúziós párban szilárdtest-reakció következtében. A számításokat a KMF modell segítségével végeztük BCC szerkezetre (100) irányú diffúzió esetében. (a) Diffúziós aszimmetria nélkül: sztöchiometrikus AB termékfázis keletkezik. (b) Diffúziós aszimmetria figyelembevételével: nem sztöchiometrikus összetételű fázis keletkezik.

nem indul be a fázisképződés, míg a koncentrácioprofil el nem laposodik annyira, hogy a határfelület a 0.5-es koncentrációnál megfelelő mértékben kiszélesedhessen.

Meglepő módon, azonban, a KMF (lsd. 3 fejezetet) és a KMC [53, 102] számolásaink mást mutattak. A termékfázis sokkal hamarabb elkezd kialakulni, minthogy a koncentrácioprofil elegendő mértékben kiszélesedne a várt összetételnél. Továbbá a keletkezett fázis messze nem teljesen rendezett és összetétele sem felel meg a sztöchiometrikus értéknek. (lsd. 6.1b ábra) Idővel azonban, a vastagodó termékfázis átlagos összetétele egyre jobban közeledik a sztöchiometrikus értékhez és a rendezettség foka is egyre növekszik.

Ellentétben a széles körben elfogadott képpel, mi nem figyeltünk meg kritikus, minimális nukleációs vastagságot. A szimmetrikus esetben minden késleltetés nélkül, azonnal kialakul az új fázis és növekszik, míg az aszimmetrikus esetben is csak egy *kinetikus késleltetést* figyeltünk meg, mely ahhoz kötődik, hogy a B mátrixnak fel kell valamelyest dúsulni A-ban, hogy rendezett rétegek alakulhassanak ki (de a határfelület még gyakorlatilag atomi szinten éles). Mindez összhangban áll Hillert azon megfigyelésével [17], hogy nem létezik elvi szabadenergia gát rendezett fázisok keletkezése esetén, koherens nukleáció esetében. Természetesen elképzelhetők olyan esetek, amikor pl. a kristályszerkezet átrendeződése szükséges a nukleációhoz, hogy többlet energia szükséges az új határfelületek kialakításához, stb. (nem koherens nukleáció). Ilyenkor a határfelület alakja, vastagsága döntően befolyásolhatja az új fázis kialakulását.

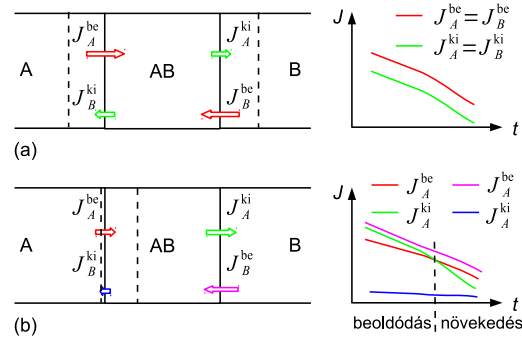


6.2. ábra. Egy kezdetben jelenlevő AB fázis visszaoldódása és újrakeletkezése nem sztöchiometrikus összetétel mellett aszimmetrikus diffúzió és BCC szerkezetbeni, (100) irányú diffúzió esetében (a diffúzió a B mátrixban gyorsabb). Baloldali ábra (KMF): Koncentrációprofil időbeli fejlődése. Az AB fázis beoldódik a B mátrixba (t_0, t_1), majd $t > t_1$ -nál újra növekedésnek indul, de a fázis nem egyenletesen rendezett (t_2). Jobboldali ábra (KMC): A kezdeti és egy későbbi állapot atomisztikus képe, amikor az AB fázis már valamelyest beoldódott. (A KMC cella csak egy kicsiny része látható, és az atomi síkokat széthúztuk az (100) irányban a jobb láthatóság kedvéért.)

Megemlítjük, hogy a kinetikus késleltetés atomisztikus magyarázatot adhat arra a megfigyelésre, hogy szilárdtest-reakció során az a fázis keletkezik először, amelyeknek az összetétele a legközelebb van az egyik szülő fázis összetételéhez és a legalacsonyabb az olvadáspontja (legkisebb az aktivációs energia, azaz amelyekben a diffúzió a leggyorsabb). [103, 104]

Ha kezdetben egy teljesen rendezett fázis helyezkedik el a szülő fázisok között, azt várnánk, hogy ez a fázis a hőkezelés során tovább vastagszik. Diffúziós aszimmetria hiányában valóban ez is történik. Azonban KMF és KMC számolások azt mutatták, hogy a diffúziós aszimmetria erősségének, a rendeződési energia nagyságának és a kezdeti rendezett réteg vastagságának a függvényében a rendezett fázis akár teljesen fel is oldódhat abban a mátrixban (szülő fázis), melyben gyorsabb a diffúzió. (ld. 6.2 ábra) A valóságban ez a vékonyodás néhány nm-es is lehet, tehát egy vékonyabb fázis akár valóban teljes mértékben eltűnhet.

Ennek oka az, hogy egy AB fázis növekedéséhez az A/AB határfelületen keresztül, időegység alatt belépő A atomok száma és az AB/B határfelületen keresztül belépő B atomok száma egyenlő kell legyen. Továbbá, minthogy az A és a B atomok nem csupán érkeznek az AB fázisba, hanem el is hagyják azt, így a kilépő áramoknak is egyenlőeknek kell lenniük, de a belépőknél kisebbnek: $J_A^{be} = J_B^{be} > J_A^{ki} = J_B^{ki}$. (ld.



6.3. ábra. A be- és kilépő áramok sematikus ábrája szilárdtest-reakció során (a) diffúziós aszimmetria nélkül és (b) diffúziós aszimmetria esetében. (a) Sztöchiometrikus fázisnövekedés (a szaggatott vonal a megnövekedett fázist mutatja) $J_A^{be} = J_B^{be} > J_A^{ki} = J_B^{ki}$. (b) Először $J_A^{ki} > J_A^{be}$ és $J_B^{be} > J_B^{ki}$, következésképpen az AB fázis feldúsul B-ben. Azért, hogy a sztöchiometria továbbra is fennállhasson, a fázis elvékonyodik (szaggatott vonal). Minden áram csökken időben, de J_A^{ki} gyorsabban, mint J_A^{be} . Így egyszer $J_A^{ki} = J_A^{be}$, majd $J_A^{ki} < J_A^{be}$, azaz a fázis A-ban gazdagodni, végeredményben növekedni fog.

6.3) Azonban aszimmetrikus diffúzió esetén mindez nyilvánvalóan nem teljesülhet a folyamat elején. Ugyanis ebben az esetben $J_A^{be} < J_A^{ki}$ és $J_B^{be} < J_B^{ki}$; azaz az A atomok száma csökken (B növekszik) az AB fázisban. Azért, hogy a sztöchiometria továbbra is fennállhasson, az AB fázis elvékonyodik. Ad absurdum, a teljes AB fázis feloldódhat. Azonban, jóllehet a folyamat során minden áram csökken időben, J_A^{ki} gyorsabban, mint J_A^{be} . Így egyszer $J_A^{ki} = J_A^{be}$, majd $J_A^{ki} < J_A^{be}$, azaz a fázis A-ban gazdagodni, végeredményben növekedni fog; vagy ha teljesen feloldódott, akkor újra nukleálódik, nem sztöchiometrikus összetétellel, és növekedésnek indul. (ld. 6.3 ábra jobb alsó paneljét) Természetesen $J_B^{ki} < J_B^{be}$ is fennáll, de a diffúziós aszimmetria miatt $J_B^{be} + J_B^{ki} > J_A^{be} + J_A^{ki}$, így az AB fázis nem teljes mértékben rendezett. Minél közelebb vagyunk az A/AB határfelülethez, a termékfázis összetétele annál messzebb van a sztöchiometrikustól. (ld. a koncentrácioprofílt t_2 időnél, a 6.1b és a 6.2 ábrákon)

A számolásokat megismételtük úgy is, hogy a szülő fázisok közzé teljesen rendezetlen, 0.5 összetételű, homogén réteget helyeztünk, vagy pedig lineárisan diffúz határfelület (hasonlóan, mint a 4 fejezetben). Minden esetben a köztes „fázis” vékonyodását tapasztaltuk kezdetben, melyet egy nem sztöchiometrikus újrakeletkezés és növekedés követett.

Az összes számolást elvégeztük multirétegekben is. Hasonló eredményekre jutottunk, azzal a különbséggel, hogy itt annak a mátrixnak a kezdeti vastagsága, melyben a diffúzió gyorsabb volt, befolyásolja azt a vastagságot, ameddig a fázis elvékonyodhat.

Természetesen itt is meg kell említsük, hogy a modell amelyet használtunk csak koherens nukleáció és növekedés modellezésére alkalmas. Tehát ettől eltérő esetben más

folyamatlejátszódás is elképzelhető.

A kapott eredmények jól mutatják, hogy a diffúziós aszimmetria szerepe számottevő befolyással bírhat a szilárdtest-reakciós folyamatok legelejére.

6.2. A rétegrend befolyása a Cu_3Si nukleációjára

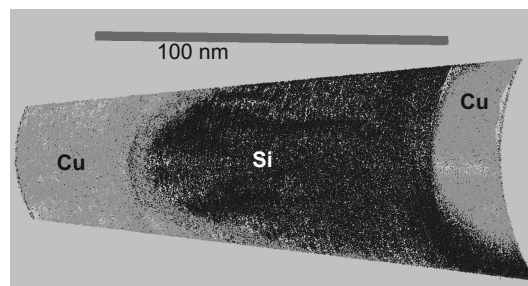
Az 5.3.2 fejezetben láthattuk, hogy a Cu/a-Si/hordozó minták hőkezelése – csupán a minta kívánt hőmérsékletre való felfűtése, majd azonnali lehűtése – rendkívül gyorsan kialakult egy 20 nm vastag Cu_3Si réteg. A következőekben erre a gyors keletkezési szakaszra koncentrálnunk. APT és SNMS segítségével próbálunk lokális, kémiai információt nyerni a határfelületek környezetéből hőkezeletlen és hőkezelt minták esetében.

6.2.1. Kísérletek

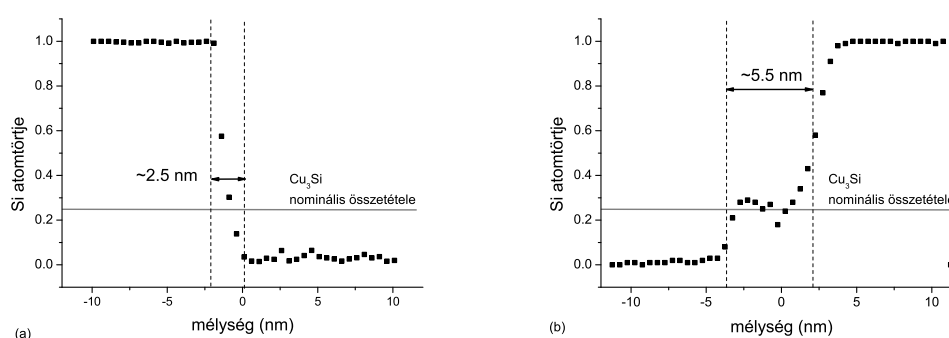
Mindenekelőtt azért, hogy eldönthessük, hogy a gyors, kezdeti formálódása a Cu_3Si fázisnak függ-e attól, hogy Cu -et rétegzünk Si -ra, vagy fordítva, $\text{Cu/a-Si/Cu/hordozó}$ hármas réteg mintákat készítettünk ionos porlasztás segítségével, megfelelően előkészített W tűk tetejére. A rétegek vastagsága rendre 10, 40 és 10 nm volt. A mintákat 5 és 40 perc között hőkezeltük 438 K hőmérsékleten. A mintákat pedig APT segítségével analizáltuk. [98]

Azonban a minta görbülete egy jelentős aszimmetriát hordoz, mely önmagában is okozhat különbséget a termékfázis keletkezésében és fejlődésében [105], ahogyan azt a fejezet bevezetőjében is említettük és részleteiben is tárgyalni fogjuk a 7 fejezetben. Éppen ezért, Cu/a-Si/Cu és a-Si/Cu/a-Si/Cu mintákat is készítettünk sík hordozóra magnetronos porlasztás segítségével. Az egyedi rétegek vastagsága minden esetben 30 nm volt. Ezeket a mintákat pedig SNMS segítségével analizáltuk. [98] Azért készítettük el a hármas rétegeket két változatban is, hogy minél inkább minimalizálhassuk a műtermékeket. Így pl. egyik esetben Cu/a-Si határfelület a szabad felülethez van közel, míg a másik esetben a hordozóhoz, és tudvalevő, hogy az SNMS felbontóképessége csökkenthet a mélységgel.

A 6.4 ábra mutatja a hőkezeletlen APT minta egy szeletének a rekonstrukcióját. Jól látható a három réteges szerkezet. Az is megfigyelhető, hogy a felső (Cu/a-Si) határfelület szélesebb, mint az alsó (a-Si/Cu). Ennek mennyiségi analízise végett, a határfelületekre 5 különböző helyre helyeztünk el analízis hengereket és meghatároztuk a koncentrációprofilt, majd pedig ezeket átlagoltuk a statisztika javítása érdekében. A



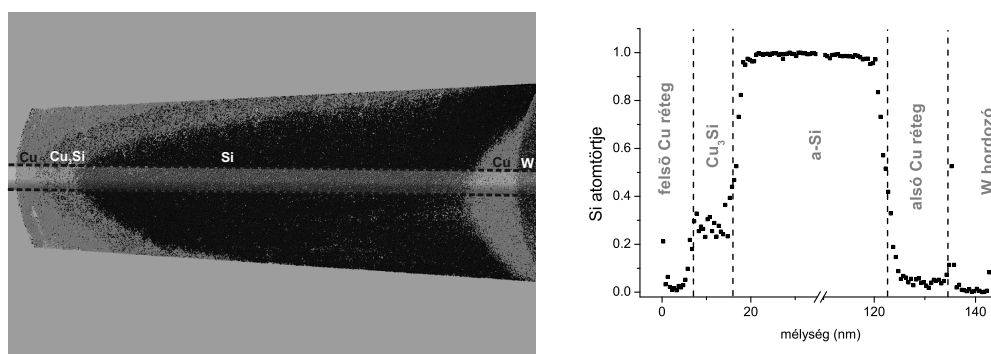
6.4. ábra. Hőkezeletlen APT minta egy vékony rekonstruált szelete. Jól látható a három réteges szerkezet. Az is megfigyelhető, hogy a felső (Cu/a-Si) határfelület szélesebb, mint az alsó (a-Si/Cu).



6.5. ábra. Hőkezeletlen APT minta (a) alsó és (b) felső határfelületénél rekonstruált koncentrácioprofil. Markáns különbség figyelhető meg a közöttük. Az itt bemutatott mintában a felső határfelületnél még a Cu_3Si nyomai is feltételezhetők.

két határfelület között számszerűsítve is markáns különbség adódott: az alsó határfelület vastagsága 2.4 ± 0.4 nm, míg az alsó 5.3 ± 0.5 nm. A rekonstruált koncentrácioprofilokra látható két példa a 6.5 ábrán. Az itt bemutatott mintában a felső határfelületnél még a Cu_3Si nyomai is feltételezhetők, azonban mindig éles a-Si/Cu átmenet figyelhető meg.

Rövid hőkezelési időt követően még markánsabb különbség figyelhető meg az alsó és a felső határfelületek között. A 6.6 ábra egy 5 percen keresztül, 438 K hőmérsékleten hőkezelt mintát mutat be. Noha az ábrán látható analízishenger messze nem ideális elhelyezésű precíz mennyiségi analízis szempontjából, mindazonáltal nagyon jól demonstrálja a két a reakció ütemében való jelentős különbséget a két határfelületnél. Gondos analízis eredményeképpen azt kaptuk, hogy míg a felső határfelület lényegesen kiszélesedett ($5.3 \rightarrow 7.7$ nm), addig az alsó határfelület szélessége gyakorlatilag nem változott ($2.5 \rightarrow 2.7$ nm). A felső határfelületnél egy 3:1 Cu:Si összetételhez közeli plató látható a koncentrácioprofilon, mely a Cu_3Si fázis keletkezését indikálja. Hasonló viselkedést figyeltünk meg 10, 20 és 40 perces hőkezelések során is. Tehát a felső határfelületnél vastag Cu_3Si fázis növekedett, míg az alsónál csak nagyon vékony, ha egyáltalán keletkezett új fázis.



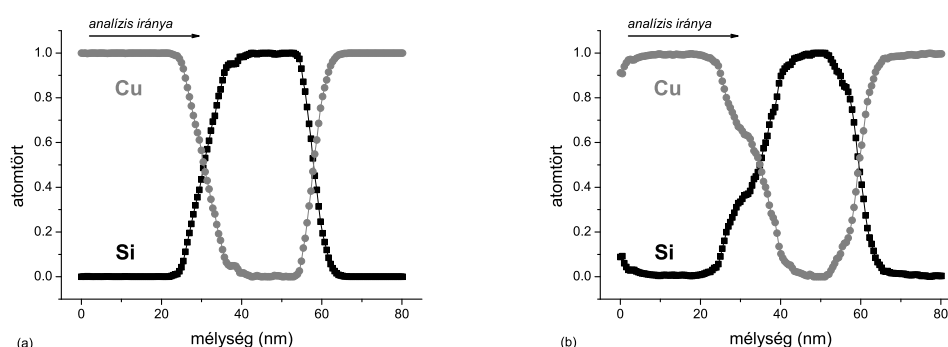
6.6. ábra. Egy 438 K-en, 5 percet hőkezelt minta rekonstrukciójának egy szelete látható az analízis hengerrel együtt és az analízishengerből származó koncentrácioprofil. Míg a felső határfelület lényegesen kiszélesedett ($5.3 \rightarrow 7.7$ nm), addig az alsó határfelület szélessége gyakorlatilag nem változott ($2.5 \rightarrow 2.7$ nm). A felső határfelületnél egy 3:1 Cu:Si összetételhez közeli plató látható a koncentrácioprofilon, mely a Cu_3Si fázis keletkezését indikálja.

Ahogy említettük, a minta görbületéből származó aszimmetria kiküszöbölése végett, sík mintákon is megismételtük a kísérleteket. Ráadásul az esetleges műtermékek kiküszöbölése végett, ezeket a mintákat teljesen függetlenül készítettük (ionos porlasztás helyett magnetronos porlasztással) és mértük (APT helyett SNMS-sel). A 6.7 ábrán látható a hőkezeletlen Cu/a-Si/Cu minta SNMS által mért koncentrácioprofilja és annak hőkezelt párja (a minták egyszerre készültek). A hőkezelt mintát 438 K-re fűtöttük, de amint elérte a kívánt hőmérsékletet, azonnal kikapcsoltuk a fűtést és hagytuk lehűlni. Már a hőkezeletlen minta esetében is látható, hogy a felső határfelület szélesebb, mint az alsó, csak úgy, mint az APT mérések esetében. Kvalitatíve ugyanez figyelhető meg a a-Si/Cu/a-Si/hordozó minták esetében is, azaz az Cu/-aSi határfelületnél (ami itt az alsó) a rövid hőkezelés hatására beindul a fázisképződés, míg a másik határfelületnél nem.

Mindez jól mutatja, hogy a rétegrend az ami meghatározza, hogy melyik határfelületnél indul be a fázisképződés és melyiknél nem, nem pedig a geometria.

6.2.2. Nukleációs modell

Ahhoz, hogy a megfigyeltekre ésszerű magyarázatot adhassunk, mindenképp a különböző határfelületi keveredést kellene megértenünk. Többek között különböznek az a-Si és a kristályos Cu szerkezeti és transzport tulajdonságai. A Cu szorosan pakolt FCC szerkezetben kristályosodik és Si diffúziója a Cu-ben semmilyen különleges viselkedést nem mutat más szennyezők diffúziójához képest. Aktivációs entalpiája 171.7 kJ/mol [106]. Ezzel szemben az a-Si-ban sok „üres” hely áll rendelkezésre

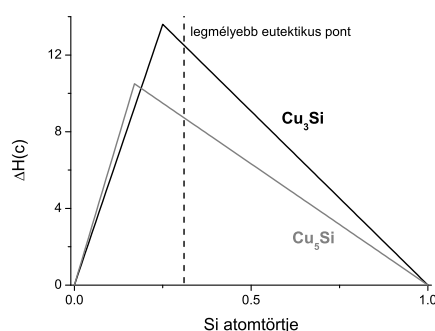


6.7. ábra. SNMS segítségével mért koncentrácioprofilok (a) egy hőkezeletlen minta és a (b) hőkezelt párja esetében. A hőkezelt mintát 438 K-re fűtöttük, de amint elérte a kívánt hőmérsékletet, azonnal kikapcsoltuk a fűtést és hagytuk lehűlni. Már a hőkezeletlen minta esetében is látható, hogy a felső határfelület szélesebb, mint az alsó, csak úgy, mint az APT mérések esetében.

ahhoz, hogy különböző fémek intersticiálisan diffundálni tudjanak. [107] Mindezek közül a Cu diffundál a leggyorsabban, aktivációs entalpiája 115 kJ/mol. Továbbá a Si szegregál a Cu felületén. [108] Így a Cu atomok Si-ra történő felvitele során a Si atomok szeretnének a szabad felületen maradni. Ezért a Cu atomok bediffundálnak az α -Si rétegbe, egy diffúzabb határfelületet kialakítván. Ezzel szemben amikor Si atomok érkeznek a Cu felületére, azok a felületen maradnak egyrészt a szegregációs tendencia miatt, másrészt pedig a Si atomok nagyon nehezen tudnának bediffundálni a Cu mátrixba. Ez a dinamikus szegregációs folyamat a felelős a 6.4, 6.5 és 6.7a ábrákon látható aszimmetriáért.

A Cu-Si fázisdiagramja szerint, a vizsgálati hőmérsékleten, a Si gyakorlatilag nem képes beoldani Cu-et, míg a Cu viszont világosan mérhető mennyiséget képes beoldani Si-ból. A Cu_3Si az egyetlen kongruens olvadék fázis a réz-szilicidek között és ez esik a legközelebb a legmélyebben levő eutektikus ponthoz. Továbbá, ennek a legnagyobb a formációs entalpiája (13.6 kJ/mol [109]; összehasonlításképpen: 10.5 kJ/mol a Cu_5Si [109]; legjobb tudomásunk szerint pedig nem létezik kalorimetrikus adat a $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ fázisra, de az kinetikailag gátoltnak tűnik [110]). Ezért az várható, hogy ez a fázis fog keletkezni a határfelületeknél. A 6.8 ábrán látható ún. Pretorius ábrázolás éppen ezt szemlélteti. Ennek keletkezését támasztották alá az 5.3.2 fejezetben és a [90]-ben bemutatott XRD méréseink is.

A klasszikus nukleációs elmélet szerint míg egy új fázis nukleációja során, a nukleuszok belsejében létrejövő, termodinamikailag kedvező kötések kialakulása miatt kémiai nyereséget tudhat be, addig a mátrix/nukleusz határfelületénél kialakuló, termodinamikailag kedvezőtlen kötések miatt energia veszteséget szenved el a rendszer. Így egy nukleusz akkor tud növekedésnek indulni, ha elég nagy ahhoz hogy térfogati



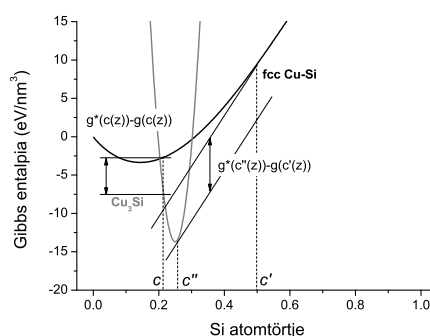
6.8. ábra. Cu-Si rendszer Pretorius ábrája. Világosan látható, hogy termodinamikailag a Cu_3Si fázis keletkezése a kedvező.

nyereség meghaladja felületi veszteséget (szuperkritikus méretű). Azonban ez az elmélet nem veszi figyelembe a lehetséges kinetikai hatásokat, melyek különösen jelentősek lehetnek meredek koncentráció gradiensek esetében. Noha a technológiai miniaturizálás miatt a nukleáció és a szilárdtest-reakciók korai szakasza számottevő érdeklődést keltett fel, az atomisztikus részletek a mai napi nem világosak. A jelenleg leginkább elfogadott elméletek szerint [111–113] alapvetően három nukleációs mód képzelhető el: polimorfikus, transzverzális és a teljes keveredési séma.

Polimorfikus módban a nukleáció a szülő fázisok határfelületénél kezdődik. A koncentrációprofil elég lapossá válik ahhoz, hogy elegendő nagy teret tudjon biztosítani egy szuperkritikus méretű nukleusz számára. A fázis ekkor az atomok lokális átrendeződésével nukleálódik; anélkül, hogy a koncentrációprofil megváltozna. E mechanizmus megvalósulása fizikailag akkor valószínű, ha a két komponens atomjaink a mozgékonyasága nagyságrendekkel különbözik egymástól a nukleuszban., mely az atomok gyors átrendeződését teszi lehetővé úgy, hogy közben a koncentrációprofil nem változik meg. Továbbá a szülő fázis(ok)ban jelentős oldékonyság is szükségeltetik. Ebben a nukleációs sémában az éles határfelület nyilvánvalóan késlelteti a nukleáció folyamatát. Mindez a klasszikus nukleációs elmélet formalizmusában egy nukleációs gát bevezetésével fejezhető ki [111]

$$\Delta G(r) = \Delta G^{\text{klasszik}} + \gamma(\text{grad } c)^2 r^5, \quad (6.1)$$

ahol $\Delta G(r)$ egy $2r$ élhosszúságú, kocka alakú, vagy egy r sugarú, gömb alakú nukleusz kialakulása következtében fellépő Gibbs szabadenergia változás; γ egy pozitív együtttható polimorfikus séma esetén; $\text{grad } c$ a lokális összetétel-gradiens; $\Delta G^{\text{klasszik}}$ pedig Gibbs szabadenergia, klasszikus nukleációs elmélet szerinti változása.



6.9. ábra. Az FCC Cu-Si szilárdoldat és a Cu_3Si fázis (1 – 2 at.%-os egzisztenciatarománnyal) Gibbs entalpia görbéje. A $g^*(c(z)) - g(c(z))$ a polimorfikus nukleáció nyereségét mutatja, míg a $g^*(c''(z)) - g(c'(z))$ a transzverzális (párhuzamos érintők).

Amennyiben a szülő fázisokban az oldékonyság nagyon korlátozott, a polimorfikus mód nem tud lejátszódni. Ehelyett, az intermetallikus embrióképződés a nukleációs zóna és annak a grad c irányra merőleges környezete között zajló anyagcsere során jöhet létre. Azaz az anyagtranszport a grad c irányára merőlegesen zajlik. Éppen ezért ezt a módot a nukleáció transzverzális módjának nevezzük. Éles határfelületek esetében ez a mód is a nukleáció késleltetését jósolja ($\gamma > 0$ a 6.1 egyenletben).

Azonban ha a mindkét összetevő diffúziója sokkal nagyobb az új fázisban, mint a szülő fázisokban, akkor embriószinten teljes összekeveredés várható a grad c irányában nukleáció közben. Ez azt eredményezi, hogy az embrióban nem lesz koncentrációgradiens, s következésképpen ez lesz a legstabilabb sztöchiometrikus fázis. Ezt a nukleációs sémát teljes keveredési módnak nevezzük. Nyilvánvalóan ebben a sémában az éles határfelület nem korlátozza a nukleáció folyamatát, sőt nagy koncentrációgradiens még segít is azt ($\gamma < 0$ a 6.1 egyenletben).

Minthogy a kísérleti megfigyelések azt mutatták, hogy a Cu/a-Si rendszerben az éles határfelület késlelteti az új fázis nukleációját, így csak a polimorfikus és a transzverzális sémák látszanak reális sémának. Ezért ezeket fogjuk alkalmazni a kísérleti adatok kiértékeléséhez.

A Cu a Si-ban csak jóval ppm mennyiség alatt oldódik be [114], ezért a Cu_3Si nukleációs folyamatnak leírásához egy FCC Cu-Si szilárdoldat és a Cu_3Si intermetallikus fázis Gibbs entalpia görbéje szükséges. (6.9 ábra) Az ehhez szükséges adatokat különböző termodinamikai adatbázisokból és közleményekből vettük. A Gibbs entalpia görbék konstrukciójának részletei a [98]-ben találhatók.

Polimorfikus nukleációs mód esetén a lokális összetétel a nukleációs folyamat közben időben nem változik meg, azonban a grad c irányában (nevezzük ezt z -nek) nem állandó.

A másik két irányban (x és y) viszont homogénnek tekintjük a rendszert. Ebben az esetben a térfogatienergia-nyereség az alábbi módon számítható ki

$$\int_{-R}^R [g^*(c(z)) - g(c(z))] A(z) dz. \quad (6.2)$$

Itt $g^*(c(z))$ és $g(c(z))$ az intermetallikus fázis és a nukleáció előtti szilárdoldat térfogategységre jutó Gibbs entalpiája, $A(z)$ nukleusz keresztmetszete a z helyen. Az egyszerűség kedvéért a nukleuszt a sztöchiometrikus fázis pozíciójára (a nukleusz közepére helyezzük a z -tengely origóját).

Transzverzális mód esetében, ahogyan azt említettük, az embrió az azt beágyazó mátrixszal $x - y$ irányban cserél anyagot gyors diffúzió során. Így az embrióban a z helyen levő $c''(z)$ koncentráció a mátrixban a szintén z helyen lévő $c'(z)$ koncentrációval tart egyensúlyt. Tehát a nukleáció energia nyeresége a

$$\int_{-R}^R [g^*(c''(z)) - g(c'(z))] A(z) dz \quad (6.3)$$

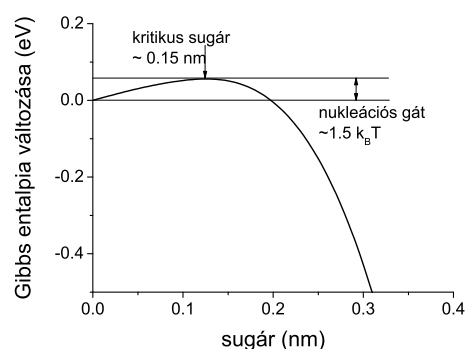
alapján számítható, mely grafikusán a párhuzamos tangensek módszerének felel meg (lsd. 6.9 ábra).

Általában elfogadott az az álláspont, hogy polimorfikus nukleáció csak abban az esetben lehetséges ha a szülő fázisokban teljes az oldékonyság, míg transzverzális mód esetében nagyon korlátozott. [112] Például ezért szilicid reakciókra (pl. Ni-Si, Co-Si) a transzverzális reakciót javasolták [111], de Co-Al rendszerre a polimorfikus módot [112].

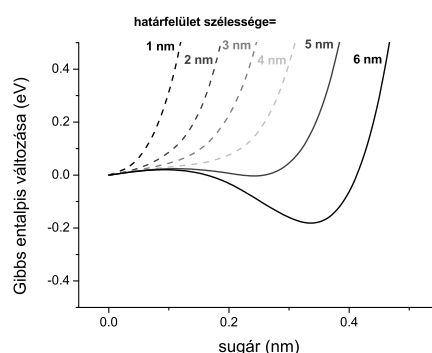
Mindez azt sugallná, hogy a transzverzális módot kellene alkalmazni a Cu-Si rendszer esetében is. Azonban nem ilyen egyértelmű a helyzet, hiszen a Cu jelentős mennyiségű Si-ot képes beoldani. Így polimorfikus módban is lehetőség nyílik kiértékelni az adatainkat. Ennek megfelelően mindkét analízist elvégeztük. A nukleuszt gömb alakúnak tekintettük, melyet a numerikus számoláshoz z irányban 0.01 nm vastag, megfelelő átmérőjű korongokból raktunk össze. [98]

Mindenekelőtt kiszámítottuk a kritikus nukleusz méretet a klasszikus elmélet szerint, mely 0.15 nm-nem adódott. (lsd. 6.10 ábra) Tehát semmiféle, az éles határfelülethez köthető késleltetés nem várható, a fázisképződésnek mindkét határfelületnél, azonnal meg kell indulnia.

Majd ezt megismételtük a polimorfikus mód esetében is, különböző határfelületi vastagságokat feltételezve. A két szülő fázis között hibafüggvény átmenetet tételeztünk fel és a koncentrációprofil 0.05 és a 0.95 pontja közötti távolságot értettük a határfelület



6.10. ábra. A Gibbs entalpia változása a nukleusz méretének függvényében a klasszikus nukleációs elmélet keretein belül. A kritikus méret összemérhető az atomi méretekkel.

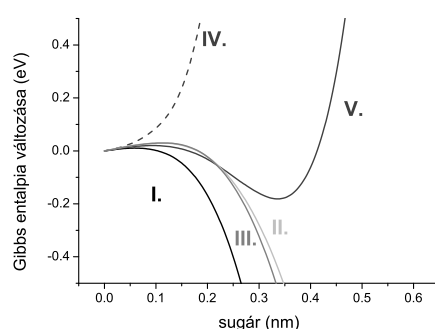


6.11. ábra. A Gibbs entalpia változása a nukleusz méretének függvényében a klasszikus nukleációs elmélet keretein belül. A kritikus méret összemérhető az atomi méretekkel. (felületi energia 0.6 eV/nm²)

vastagságán. [98] Az eredményeket a 6.11 ábra foglalja össze. Mint látható, egészen addig, amíg a határfelület nincs 5 nm széles, a nukleáció nem megengedett, hiszen a Gibbs entalpia változása monoton módon növekszik. Majd 5 nm-nél jelentkezik csökkenő szakasz a görbén. Azt is jól látszik, hogy nem csak minimuma (~ 0.15 nm), hanem maximuma is van a stabil nukleuszoknak, a túl kicsi nem visszaoldódik a mátrixba, a túl nagy pedig, a stabilis méretűvé fog. Ez a stabilitási tartomány a határfelület növekvő szélességével növekszik.

Mint látható, a polimorfikus nukleációs móddal jól magyarázhatóak a kísérleti megfigyelések. Ráadásul a kvantitatíve is igen jó egyezést kaptunk: 5 nm körüli kritikus nukleuszméretet kaptunk a számításokból és ahogyan az a 6.5 ábrán látható az 5.5 nm vastag határfelületben már megindul a fázisképződés, ellenben a 2.5 nm-esben nem.

Mindezek ellenére elvégeztük a transzverzális módú kiértékelést is. [98] Azonban nem kaptunk lényeges eltérést a klasszikus elmélet szerinti kiértékeléstől. (Isd. 6.12 ábra) Így ez semmiképpen nem magyarázhatja a kísérletileg megfigyelteteket.



6.12. ábra. A Gibbs entalpia változása a nukleusz méretének a függvényében: (I) klasszikus eset, (II) transzverzális eset egy fázisú és (III) kétfázisú mátrix esetében, (IV) polimorfikus eset 2 nm vastag és (V) 6 nm vastag határfelület mellett.

Tehát kijelenthetjük, hogy a kísérletileg megfigyelt jelenséget, miszerint egy új fázis létrejötte és növekedése nagymértékben függ a szülő fázisok elkészítésének sorrendjétől (rétegrend), sikerült megérteni. A készítés sorrendje befolyásolja a szülő fázisok közötti határfelület vastagságát. Ez az ún. dinamikus szegregációnak tudható be. A határfelület szélessége pedig hatást gyakorol az új fázis keletkezésére. Az éles határfelület, azaz a nagy koncentrációgradiens késlelteti az új fázis keletkezését és növekedését. Az irodalomban elfogadott három nukleációs mód közül a polimorfikus és a transzverzális módok lehetnek alkalmasak ennek értelmezésére. Az irodalomban elérhető, a Cu-Si rendszerre vonatkozó, termodinamikai adatokkal végzett számítások alapján pedig polimorfikus nukleációs módként azonosítottuk be a nukleációs sémát.

6.3. Fázisnövekedés legkorábbi szakasza éles koncentrációgradiensben

Mint azt a fejezet bevezetőjében is megjegyeztük, a kutatók alapvetően szilárdtest-reakciónak vagy a nukleációs szakaszára, vagy pedig a stacionárius növekedési szakaszára fókuszálnak. Kísérleti vizsgálatok elsősorban a stacionárius növekedési szakaszra léteznek, a nukleációs szakaszra nagyon ritka, lévén, hogy technikailag nagyon nehéz megvalósítani. (lsd. pl. [112] és az előző részben a Cu_3Si nukleációjára vonatkozó vizsgálatokat)

A két szakasz közötti folyamatok vizsgálatára, azaz amikor már kialakult a folytonos reakcióréteg, de még nem állt be a stacionárius növekedés és a stacionárius koncentrációprofil, gyakorlatilag nincsenek kísérleti ismereteink. Co/a-Si és Ni/a-Si rendszereken, elsősorban szinkrotron álló hullámos technikával végzett kísérletekkel, ennek az átmeneti szakasznak a vizsgálatát tűztük ki célul. [99, 100] A

mintákat GIXRF (grazing incidence X-ray fluorescence) és EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) mérések kombinációjával, röntgen állóhullámok (XSW) segítségével vizsgáltuk. A GIXRF lehetőséget ad számunkra, hogy egy összetevő koncentrációprofilját roncsolásmentes módon határozzuk meg, míg az EXAFS mérés pedig kémiai jellegű információkat nyújt számunkra a mélység függvényében, szintén roncsolásmentesen. A szilárdtest-reakció vizsgálatára mi dolgoztuk ki az mérési eljárást, ezzel a módszer fejlesztéséhez is hozzájárultunk.

A GIXRF mérés lényege, hogy a vizsgálni kívánt mintát (esetünkben B/A/B hármas réteg) két hullámvezető (tükör) réteg közé készítjük el: tükör/B/A/B/tükör/hordozó. Majd a mintát röntgen sugárzással besugározva, bizonyos beesési szögek mellett a két tükrőrréteg között az elektromos tér állóhullám alakot vesz fel. (lsd. 6.13 ábra) Ha pl. a B anyag abszorpciós éléhez közeli energiájú nyalábbal sugározzuk be a mintát, akkor a nyaláb gyakorlatilag csak az A atomokkal fog kölcsönhatni, azok fognak fluoreszcencia jelet emittálni. A fluoreszcencia jel intenzitása pedig az A atomok koncentrációjának és az elektromos tér nagysága négyzetének a szorzatával arányos. Akkor nagy az intenzitás ha az elektromos tér ott nagy, ahol sok A atom van. Változtatván az állóhullám móduszát (lényegében a nyaláb beesési szögét), áthelyeződik az elektromos tér csomópontjainak és duzzadóhelyeinek pozíciója, ezért változik a mért fluoreszcencia intenzitás, melyből rekonstruálható az A atomok mintabeli eloszlása. Az XSW alapú módszerekről és előnyeikről részletesebben pl. a [99, 115–117] közleményekben olvashatunk részletesen. Itt csak röviden ismertetjük a profilrekonstrukcióhoz szükséges alapvető ismereteket.

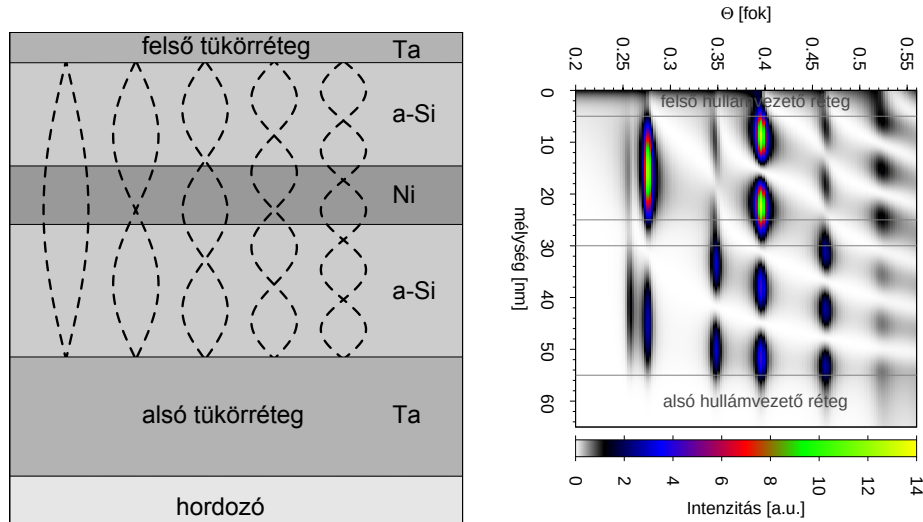
A GIXRF módszer nanoskálájú pontosságú koncentrációprofil előállítását tesz lehetővé. Ahogyan említettük, a méréshez a mintát két reflektáló (tükör) réteg közé kell elkészíteni. Így a beeső röntgen nyaláb csapdázódik a két hullámvezető tükrőrréteg között és azokról oda-vissza verődve, önmagával interferálva, az elektromos tér állóhullám alakzatot fog felvenni bizonyos beesési szögek mellett. (lsd. 6.13 ábra)

A rezonanciafeltételt kielégítő szögekre az következő írható fel

$$\Theta_m = (m + 1)\pi/kW, \quad (6.4)$$

ahol k a röntgennyaláb hullámvektorának abszolútértéke, W a rezonátor szélessége (azaz a tükrőrrétegek közötti távolság), m pedig egy egész szám.

A kialakuló elektromos tér négyzetét az elsődleges röntgennyaláb intenzitásaként tekinthetjük. Így ha abszorbeáló anyagot is magába foglaló anyagot helyezünk a két tükör közé (a-Si/Co/a-Si és a-Si/Ni/a-Si hármas rétegek a mi esetünkben), akkor a



6.13. ábra. A hullámvezető minta szerkezetének sematikus ábrája az a-Si/Ni/a-Si minta esetében. (baloldali ábra) Az a-Si/Co/a-Si minta esetében teljesen azonos a szerkezet, csupán Ni helyett Co réteg helyezkedik el a két a-Si réteg között. Az ábrán szintén látható az elektromos tér első öt transzverzális módusa is. (jobboldali ábra) A számolt elektromos tér a minta belsejében (fotonenergia: 8.40 keV). A különböző TE-k a beesési szög függvényében láthatók.

fluoreszcencia intenzitás arányos lesz az abszorbeáló anyag helyén az elektromos tér négyzetével

$$I(\Theta) \propto \int_0^L c(x) E^2(\Theta, x) dx, \quad (6.5)$$

ahol c a számunkra érdekes elem (Co, Ni) atomtörtje, E az elektromos tér amplitúdója, L a minta vastagsága – beleértve a hullámvezető rétegeket – és Θ a beesési szög. Ennek az egyenletnek az alapján, tehát, kiszámítható a fluoreszcencia sugárzás intenzitása a beesési szög függvényében. Ez a formula lehetőséget teremt az abszorbeáló anyag összetételprofiljának a rekonstruálására, mégpedig egy iterációs módszer segítségével. Feltételezünk egy koncentrációprofil, annak segítségével kiszámítjuk az elektromos teret, majd pedig a 6.5 egyenlet felhasználásával a fluoreszcencia intenzitást a beesési szög függvényében. A kapott eredményt összevetjük a mért $I(\Theta)$ görbével. Ha az egyezés nem kielégítő, akkor módosítjuk a feltételezett koncentrációprofil és újra elvégezzük a teljes számolási sort. Az eljárást addig folytatjuk, még a számolt és a mért görbék közötti elvárt egyezésre nem jutunk.

Természetesen ehhez ki kell tudnunk számítani a minta belsejében létrejövő elektromos teret. Ezt a Fresnel egyenletek módosított alakjával tehetjük meg, melyek figyelembe veszik a határfelületek hibáit is. [118–120]

Ennek az iterációs eljárásnak a megvalósításához egy számítógépes programot fejlesztettünk. [99]

Az EXAFS mérés esetében, olyan módon állítjuk be az elektromos tér módusát, hogy az egyik duzzadóhely a minta olyan pontjára essen, mely a vizsgálni kívánt probléma szempontjából érdekes. Vizsgálataink során, egy adott minta esetében egyszer a B/A, egyszer az A/B határfelületre és egyszer pedig az A réteg közepébe állítottuk be az egyik duzzadóhelyt. A pozíciókat a GIXRF mérésből származó információk alapján tudjuk. Majd az abszorpciós spektrum felvételéhez, változtatjuk a beeső nyaláb energiáját. Azonban az energia változtatásával elhangolódna az állóhullám módusza, mely számunkra nem megfelelő. Ezért megfelelő módon, az energia változtatásával szinkronban változtatjuk a nyaláb beesési szögét is. Így az állóhullám módusza fixen tartható változó nyaláberergia mellett is. Ennek a módszernek az előnye a hagyományos EXAFS-szal szemben az, hogy az információ csak a minta egy adott mélységben levő szeletéből származik, onnan, ahol az A atomok koncentrációja és az elektromos tér „átfed”, nem pedig a teljes mintából (egy átlag). Az elektromos tér módusát megváltoztatva, újabb EXAFS mérést végezhetünk, de így már a minta más szeletéből kapjuk az információt. Tehát lényegében egy mélységi feloldással rendelkező EXAFS módszerhez jutunk.

Az alap EXAFS módszerről (tehát nem az állóhullámokkal megvalósított változat) az irodalomban (pl. [121]) részletesen találhatunk információt, itt csak röviden ismertetjük a lényegét, mellyel egyben bevezetjük a kísérleti eredmények megértéséhez szükséges mennyiségeket is.

Amikor a röntgen sugárzás energiája megegyezik az ionizációs energiával, vagy meghaladja azt, akkor egy elektron szabaddá válhat, melyet az atom emittálhat. A röntgenabszorpciós-spektrumban ez egy éles változásként jelentkezik, melyet abszorpciós élnek nevezünk.

Az EXAFS az abszorpciós spektrum azon oszcilláló része, mely az abszorpciós élétől kezdődik és a fölött körülbelül 1000 eV-tal végződik. Ebből az oszcilláló részből a minta szerkezetére vonatkozó információ nyerhető ki, úgy mint a szomszédos atomok száma és távolsága, valamint egyéb tulajdonságok. Röviden tehát, kémiai információk nyerhetők ennek a hatékony technikának a segítségével.

Az abszorber atom által emittált fotoelektronok kölcsönhatnak a környezetükben levő szórócentrumokkal, azaz a szomszédos atomokkal. Az EXAFS spektrum az emittált és a szóródott fotoelektronok interferenciájából származik. Az interferencia részletei a szomszédos atomok számától és távolságától függ.

Az EXAFS finomszerkezeti függvényt, $\chi(E)$, a következőképpen definiáljuk [121]

$$\chi(E) = \frac{u(E) - u_0(E)}{\Delta u_0(E)}, \quad (6.6)$$

ahol $u(E)$ a mért abszorpciós együttható. Fluoreszcencia detektálás esetén

$$u(E) \propto \frac{I_f}{I_0} \quad (6.7)$$

ahol I_f az abszorpciós folyamathoz kötődő fluoreszcencia vonal intenzitása és I_0 a mintára beeső röntgennyaláb intenzitása. $u_0(E)$ egy sima háttérfüggvény, mely egy különálló atom abszorpcióját reprezentálja, Δu_0 pedig az $u(E)$ abszorpciós együtthatóban az E_0 küszöbenergiánál mért ugrás. Az EXAFS legfőbb mennyisége a $\chi(k)$, azaz az oszcillációk kifejezése a fotoelektronok hullámszámának a függvényében, ahol $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$. Itt m ez elektron tömegét jelöli, $\hbar$ pedig a Planck állandó és a 2π hányadosa.

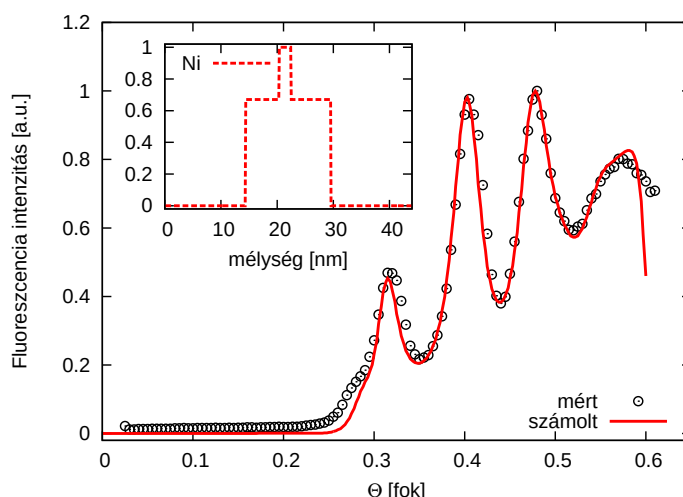
A $\chi(k)$ -ban megjelenő, különböző frekvenciájú oszcillációk a különböző, a szomszédoshoz közeli koordinációshéjak szerepének tudható be és így az azokon végigfutó összegzéssel írható le és modellezhető

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin [2k R_j + \delta_j(k)] \quad (6.8)$$

ahol $f(k)$ és $\delta(k)$ a szomszédos atomok szórási tulajdonságait írják le, N a szomszédos atomok száma, R az elsődleges szórási centrumok távolsága, σ^2 pedig a szomszédos távolságban a rendezetlenséget jellemzi. Noha kissé komplikált, de ez az EXAFS egyenlet lehetővé teszi a számunkra, hogy meghatározzuk az N , R , és σ^2 mennyiségeket, ha ismerjük az $f(k)$ szórásu amplitúdót és a $\delta(k)$ fáziseltolódást. Továbbá, minthogy a szórási faktor függ a Z atomszámtól, az EXAFS érzékeny a szomszédos atomok típusára is.

6.3.1. Kísérletek

Kísérleteinkhez Ta(5 nm)/a-Si(20 nm)/Co(5 nm)/a-Si(25 nm)/Ta(35 nm)/SiO₂(hordozó) [99] és Ta(5 nm)/a-Si(12 nm)/Ni(10 nm)/a-Si(14 nm)/Ta(30 nm)/SiO₂(hordozó) [100] mintákat készítettünk magnetronos porlasztás segítségével. A Ta, Co és Ni rétegek polikristályosak, míg a Si rétegek amorfak voltak. A ténylegesen vizsgálandó rendszerek a Ni/a-Si és a Co/a-Si voltak. Ezekben kívántuk vizsgálni a szilicid képződés, növekedés korai szakaszát. A Ta rétegek csupán hullámvezető



6.14. ábra. Egy 503 K hőmérsékleten, 4h30 át hőkezelt minta GIXRF méréséből származó adatok (fekete körök) és a profilrekonstrukció során számolt, megfelelő görbe (piros vonal). A beszúrt, kis ábra a rekonstruált Ni összetételprofil mutatja.

(tükör) rétegeként szolgáltak. Azért a Ta-t választottuk erre a célra, mert nagy atomszámánál fogva jó tükranyag, továbbá Ta/a-Si kontaktus épségben marad a hőkezelések során; nem történik reakció vagy jelentős keveredés. A mintákat a Co/a-Si esetében 493 és 500, a Ni/a-Si esetében pedig 463 és 503 K hőmérsékleten hőkezeltük 10^{-6} – 10^{-5} Pa nyomáson. Ezeken a hőmérsékleten, az előzetes irodalmi és saját (ld. 5.3.2 fejezet) eredmények alapján CoSi és Ni₂Si növekedését vártuk. Ezen felül Ni₂Si és Ni standard mintákat is készítettünk, hogy a Ni/a-Si minta esetében ún. lineáris kombinációs illesztéseket is végezhesünk. Továbbá $[\text{Ni}_{20\text{nm}}/\text{Si}_{20\text{nm}}] \times 10$ multirétegeket is készítettünk zafír hordozóra XRD és négy pontos ellenállás egyidejű méréséhez.

Az méréseket BESSY KMC-2 és MAGS (7TMPW) nyalábjainál (Bessy II, Helmholtz-Zentrum Berlin) végeztük.

A GIXRF mérések esetében a Co, illetve a Ni atomok K abszorpciós éléhez közeli, de afeletti energiát használtunk. Co esetében 7.90 keV-ot, míg Ni esetében 8.33 keV-ot. A nyaláb beesési szögét 0 és 0.6° között változtattuk, hogy a megfelelő állóhullám móduszokat létrehozassuk. Az EXAFS méréseknél a Co-ot tartalmazó minták esetében az energiát a 7.65–8.50 keV, a Ni-t tartalmazó minták esetében pedig a 8.3–8.6 keV tartományban változtattuk. A részletes mérési körülmények a [99, 100] közleményekben találhatók.

A 6.14 ábrán egy mért és egy számolt GIXRF görbe, a beszúrt, kis ábrán pedig a megfelelő rekonstruált profil látható.

Az a-Si/Ni/a-Si minták esetében azt kaptuk, hogy már a hőkezeletlen minták esetében is 2:1 arányban jelen voltak Ni és Si atomok mindkét határfelületnél egy vékony rétegben és

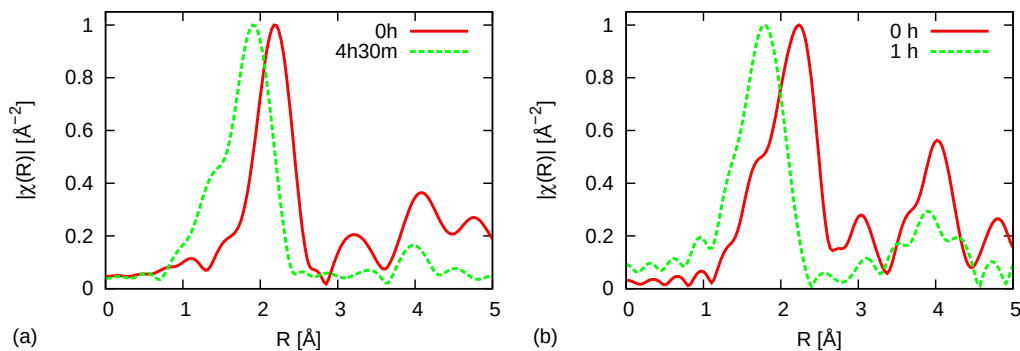
a hordozóhoz közelebbi határfelületnél ez vastagabb volt, mint a másik határfelületnél. Az a-Si/Co/a-Si minták esetében viszont csak a hordozóhoz közelebbi határfelületnél találtunk Co és Si atomok keverékét, mégpedig 1:1 arányban. Az, hogy porlasztásos mintakészítés során akár több nm vastag kevert réteg keletkezhet a határfelületeknél, nem ismeretlen jelenség az irodalomban [122–124]. Az előbbieken, a Cu-Si rendszer esetében is láthattunk erre példát, sőt arra is, hogy a kevert réteg vastagsága, függhet a rétegek készítésének sorrendjétől (rétegtrend).

A hőkezelések során ezek a kevert rétegek tovább növekedtek, illetve az a-Si/Co/a-Si minta esetében a hordozótól távolabbi határfelületnél is megjelent és ott is növekedésnek indult.

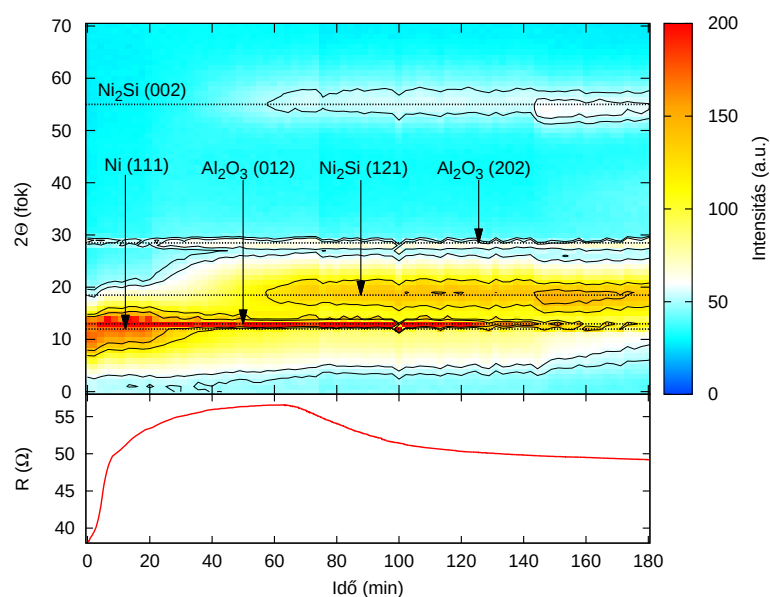
Az, hogy a kevert rétegekben 2:1 arányban található Ni és Si, illetve 1:1 arányban Co és Si, azt sugallja, hogy Ni_2Si és CoSi fázis, vagy azok előfutára (prenukleációs fázis) található a határfelületeknél. Azonban a GIXRF mérések alapján nem, hogy a kémiai állapotra, de még arra sem tudunk következtetni, hogy ezek a kevert rétegek amorfak, vagy kristályosak. Azért, hogy több információt (legközelebbi atomok száma és távolsága, stb.) szerezhessünk a kevert rétegekről, EXAFS méréseket végeztünk a Ni és a Co abszorpciós élén keresztül, fluoreszcencia detektálás mellett.

A nyers adatokat kalibrálni kell a Ni ismert abszorpciós éléhez. A jobb statisztika érdekében egy mintán több mérést is végeztünk, majd a mérési adatokat az abszorpciós élhez igazítottuk és átlagoltuk az adatokat.

A 6.15 ábra a nyers adatok Fourier transzformáltját mutatja mindkét rendszer esetében, melyről a szomszédos atomok átlagos távolságának változása könnyen kiolvasható. Ugyanis a legintenzívebb csúcs pozíciójának hőkezelés közbeni elmozdulása a kisebb R értékek felé, éppen azt mutatja, hogy ez a távolság csökken. Mindez összhangban áll a várakozással, hogy Ni_2Si és CoSi fázisok keletkeznek a határfelületeknél hőkezelés során, ugyanis a kristályos szilicidben kisebbek az atomtávolságok, mint egy rendezetlen keverék esetében. Ezt azt is indikálja, hogy a határfelületeknél található keverék a hőkezelés során minták esetében rendezetlen és valószínűleg még amorf, melyek 2:1, illetve 1:1 arányban tartalmaznak Ni és Si, valamint Co és Si atomokat. Mindez jól egyezést mutat az XRD és négy pontos ellenállásméréseinkkel. A 6.16 ábra Ni/a-Si multirétegeken, in-situ, hőkezelés közbeni mérési eredményeinket mutatja; az ellenállásmérés miatt Al_2O_3 hordozót használtunk ezeknél a méréseknél. A hőkezelés elején a Ni(111) csúcs szélessége és intenzitása (ld. a színváltozást, eltekintve az Al_2O_3 hordozó jelétől) csökken, miközben az ellenállás növekszik. Majd a $\text{Ni}_2\text{Si}(002)$ és a $\text{Ni}_2\text{Si}(121)$ csúcsok növekedni kezdenek, az ellenállás pedig csökkenni. Mindez azzal magyarázható, hogy az alacsony fajlagos ellenállású, kristályos Ni réteg mennyisége csökken, miközben a nagy fajlagos ellenállással bíró rendezetlen Ni és Si keverék



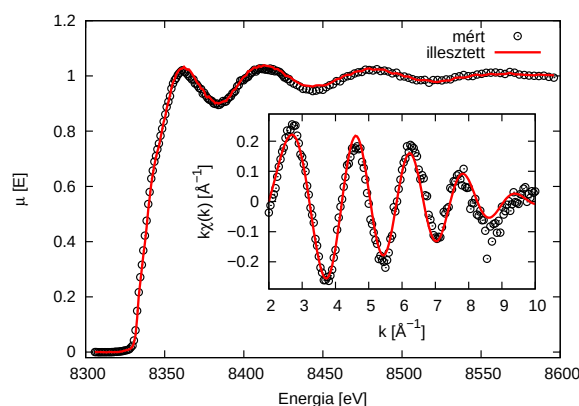
6.15. ábra. A $\chi(k)$ Fourier transzformáltja normalizált skálán, hőkezeletlen és hőkezelt minták esetében (a) az a-Si/Ni/a-Si (4h30, 503 K) és a (b) a-Si/Co/a-S (1h, 493 K) esetében.



6.16. ábra. Ni/Si multirétegen, 467 K-en történő hőkezelés közben mért diffraktogram (felső panel) és négyponos ellenállás mérés (alsó panel) eredménye. A hőkezelés elején a Ni(111) csúcs szélessége és intenzitása (lsd. a színváltozást, eltekintve az Al_2O_3 hordozó jelétől) csökken, miközben az ellenállás növekszik. Majd a $\text{Ni}_2\text{Si}(002)$ és a $\text{Ni}_2\text{Si}(121)$ csúcsok növekedni kezdenek, az ellenállás pedig csökkenni. (Az állandó Al_2O_3 csúcs a hordozótól származik.)

mennyisége növekszik. Majd ez a keverék Ni_2Si fázissá kristályosodik és növekszik, mely alacsony fajlagos ellenállással rendelkezik.

Ezt az elképzelést erősíti az abszorpciós adatok (lsd. a 6.7 egyenletet) úgynevezett lineáris kombinációs illesztési eredménye is. A 6.17 ábrán egy 503 K hőmérsékleten, 4.5 h keresztül hőkezelt minta esetében elvégzett lineáris kombinációs illesztés eredménye látható. A lineáris kombinációs illesztés azt jelenti, hogy az EXAFS méréseket Ni és Ni_2Si standardokon is elvégeztük, melyeket ugyanúgy készítettünk, mint a mintákat. Az ATHENA-ARTEMIS szoftvercsomag [125] pedig lehetővé teszi,



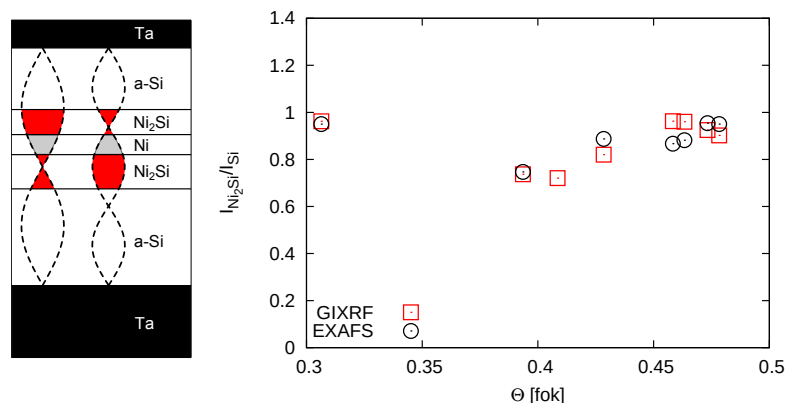
6.17. ábra. EXAFS adatok illesztésének eredménye: Az abszorpciós együttható lineáris kombinációs illesztése (lsd. szöveg) $\Theta = 0.4285^\circ$ -nál. A Ni és a Ni_2Si standardok súlyfaktorai 0.113 és 0.887. A beszűrt ábra a k -val súlyozott EXAFS egyenlet segítségével, a Ni_2Si kristallográfiai adatainak [126] használatával történő illesztés eredményét mutatja. (A mintát 503 K hőmérsékleten, 4h30 ideig hőkezeltük.)

hogy standardok méréséből kapott spektrumok lineáris kombinációinak a segítségével ismeretlen spektrumokat illesszünk meg. Ennek az illesztésnek a segítségével meg tudtuk határozni a kristályos Ni és Ni_2Si fázis relatív mennyiségét.

Hogy tovább erősítsük azt az elképzelésünket, hogy a hőkezelés közben keletkezett fázis Ni_2Si , illetve CoSi , a mért adatokat a k -val súlyozott EXAFS egyenlet (k -szor a 6.8 egyenlet) segítségével is megillesztettük az $R = 5\text{\AA}$ ($k = 8.5\text{\AA}^{-1}$) értékekig az ATHENA-ARTEMIS szoftvercsomag segítségével. (lsd. pl. a 6.17 ábra). Ez a típusú analízis is megerősítette, hogy a hőkezeletlen minták esetében csak a Ni és Si, illetve a Co és Si atomok egy 2:1, illetve 1:1 arányú, rendezetlen keveréke volt található, amelyek a hőkezelés során Ni_2Si és CoSi fázissá kristályosodtak, majd növekedtek. Azt kaptuk, hogy az a-Si/Ni/a-Si minták esetében 503 K hőmérsékleten, 5 h 30 min hőkezelés után, majdnem a teljes Ni réteg Ni_2Si fázissá alakult át. Az a-Si/Co/a-Si minta esetében pedig 493 K hőmérsékleten, 3 h hőkezelés után alakult át gyakorlatilag a teljes Co réteg CoSi fázissá. Mindez jól egyezik a GIXRF eredményekkel.

Hogy tovább növeljük a GIXRF-EXAFS kombinált mérés megbízhatóságát, továbbfejlesztettük a kiértékelési eljárást, mégpedig úgy, hogy korreláltattuk a független GIXRF és EXAFS mérések eredményeit. [100]

Mind a GIXRF, mind pedig az EXAFS mérések esetében a teljes fluoreszcencia jel a minta azon térfogatából származik, ahol a Ni és a Ni_2Si réteg átlapol a minta belsejében létrejött elektromos térrel. (lsd. 6.18 ábra) Ez azt jelenti, hogy a Ni-ből és a Ni_2Si -ből származó jelek aránya ($I_{\text{Ni}_2\text{Si}}/I_{\text{Ni}}$) kinyerhető a GIXRF mérésekből, hiszen az egyenlő az elektromos tér és a Ni_2Si réteg átfedési területének a nagysága szorozva 2/3 dal (csak az atomok 2/3-a Ni a Ni_2Si -ban) és az elektromos tér és Ni réteg átfedési területének a



6.18. ábra. A fluoreszcencia jel forrásának sematikus ábrázolása az elektromos tér két különböző transzverzális módusa esetén. (baloldali ábra) Mind a GIXRF, mind pedig az EXAFS mérések esetében a teljes fluoreszcencia jel a minta azon térfogatából származik, ahol a Ni (szürke) és a Ni_2Si (piros) réteg átlapol a minta belsejében létrejött elektromos térrel. GIXRF esetében a jobboldali ábrán ábrázolt arány ezeknek a területeknek az összetétellel súlyozott értékéből származik. A jobboldali ábrán látható, EXAFS mérésekből származó I_{Ni_2Si}/I_{Ni} arány pedig a lineáris kombinációs illesztés súlyfaktoraiból került kiszámításra. (hőkezelés: 503 K, 4 h 30 min)

hányadosával. Másrészt, az EXAFS esetében pedig a I_{Ni_2Si}/I_{Ni} arány a 6.17 ábrán bemutatott lineáris kombinációs illesztésben súlyfaktorainak a hányadosával egyezik meg.

Az I_{Ni_2Si}/I_{Ni} arányt különböző hőkezelési időknél és az elektromos tér több transzverzális módusánál is meghatároztuk a GIXRF és az EXAFS esetében is. Az eredmények a 6.18 ábrán láthatók.

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy a GIXRF adatok illesztés azt mutatta, hogy az a-Si/Ni/a-Si rendszer esetében a határfelületeknél a Ni és Si atomok egy 2:1 arányú keveréke alakult ki már a minták gyártása során, azonban a hordozóhoz közelebbi határfelületnél levő réteg vastagabb volt, mint a másik. Az a-Si/Ci/a-Si minta esetében Co és Si atomokat 1:1 arányban tartalmazó kevert réteg alakult ki, de csak a hordozóhoz közelebbi határfelületnél. Az XRD és négyponos ellenállásmérések azt mutatták, hogy ezek a keverék rétegek rendezetlenek és hőkezelés során alakulnak át Ni_2Si , illetve CoSi intermetallikus fázisokká, majd pedig ezek növekednek tovább. (ld. 6.1 táblázat) Mindez nem túlságosan meglepő, azonban az intermetallikus fázisok időbeni növekedésére különös viselkedést figyeltünk meg.

Nevezetesen, hogy a vastagabb fázis gyorsabban növekedett mint a vékonyabb mindkét rendszer esetében, jóllehet éppen az ellenkezőjét várnánk. (ld. 6.1 táblázat) Ha feltételezzük, hogy az intermetallikus réteg vastagsága (W) az idő négyzetgyökével arányosan növekszik ($W \propto \sqrt{t}$, parabolikus kinetika, diffúziós kontroll), akkor a növekedési ütemnek fordítottan arányosnak kell lennie az intermetallikus réteg

6.1. táblázat. Fázisvastagság a fémréteg két oldalán a hőkezelési idő függvényében. (Hőkezelés: a-Si/Ni/a-Si rendszer 503 K, a-Si/Co/a-Si 500 K.)

	idő (h)	a-Si/fém (nm)	fém/a-Si (nm)	különbség (nm)
Ni-Si	0	5.4	6.2	0.8
	4.5	6.0	7.1	1.1
	4.75	6.6	8.1	1.5
	5.5	6.7	8.5	1.8
Co-Si	0	0.0	0.9	0.9
	1	0.5	2.5	2.0
	3	1.5	3.5	2.0

vastagságával ($\frac{dW}{dt} \propto 1/\sqrt{t} \propto 1/W$), mely a különböző vastagságú intermetallikus rétegek vastagság különbségének a csökkenéséhez vezetne. Ha azonban azt tételezzük fel, hogy a $W \propto t$ (lineáris kinetika, határfelület kontroll), akkor ebből az következik, hogy $\frac{dW}{dt} = konst.$, melynek eredményeképpen az intermetallikus rétegek vastagságának az abszolút különbsége nem változna időben.

6.3.2. Számítógépes modellszámolások

Ahhoz, hogy megérthessük, hogy miként lehetséges a vastagabb intermetallikus gyorsabb növekedése a vékonyabbal szemben, számítógépes modellszámolásokat végeztünk. Erre a célra az általunk kifejlesztett és a [127] közleményben közzétett modellünk egy egyszerűsített változatát használtuk. A modell teljes leírására a 7 fejezetben kerül sor, itt csupán az egyszerűsített változatot ismertetjük (nincsenek vakancia források és nyelők, a vakanciakoncentráció mindig egyensúlyi, elhanyagoljuk a feszültségek szerepét, stb.).

A kísérleti megfigyeléseink modellezése szempontjából a modell leglényegesebb része az, hogy a fázisok automatikusan keletkeznek, úgy ahogy azt a termodinamika diktálja, azaz nincsen szükség előre definiált Gibbs-felületekre, vagy más ad hoc feltételezésekre a reakcióréteggel kapcsolatosan.

Ahhoz, hogy számítani tudjuk a koncentráció idő- és térbeli változását a következő egyenletet használjuk [127]

$$\frac{Dc_i}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \text{div}' \vec{j}_i \quad i = 1, \dots, n, \quad (6.9)$$

ahol D/Dt a *szubsztanciális (vagy anyag) derivált*, mely egy, az anyaggal együtt mozgó koordináta-rendszer egy adott pontjában tekintett skalár mennyiség változási gyorsaságát adja meg. Továbbá $\vec{j}_i$ az i összetevő fluxusa, ρ a teljes anyagsűrűség, c_i

az i összetevő atomtörtje és div' az anyaggal mozgó koordináta-rendszerben számított *divergencia* (lsd. e.g. [127] és a 7 fejezetet).

Az i összetevő fluxusa pedig a következőképpen írható [9, 127]

$$\vec{j}_i = -\rho D_i^* \frac{c_i}{RT} \text{grad}' \mu_i \quad i = 1, \dots, n, \quad (6.10)$$

ahol D_i^* bolyongási diffúziós együttható, R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, grad' a *gradienst* jelöli az anyaghoz kötött koordináta-rendszerben (lsd. pl. [127] és 7 fejezetet), μ_i pedig az i összetevő kémiai potenciálja.

Érdemes megemlíteni, hogy feltételezzük, hogy ρ mindenütt és mindig állandó, így kiesik amikor a 6.10 egyenletet behelyettesítjük a 6.9 egyenletbe. Ebből kifolyólag ρ -t nem kell kiszámítsuk.

Ahhoz, hogy az egyenleteinket használni tudjuk, még szükségünk van kémiai potenciál-függvényre. Az oldékonyság a Ni-Si és a Co-Si rendszerben is nagyon szimmetrikus – a Si oldékonysága a Ni-ben vagy a Co-ban körülbelül 10%, azonban a Ni és Co gyakorlatilag oldhatatlan a Si-ban [128] –, továbbá Ni_2Si és a CoSi egzisztencia tartománya nagyon keskeny. [128].

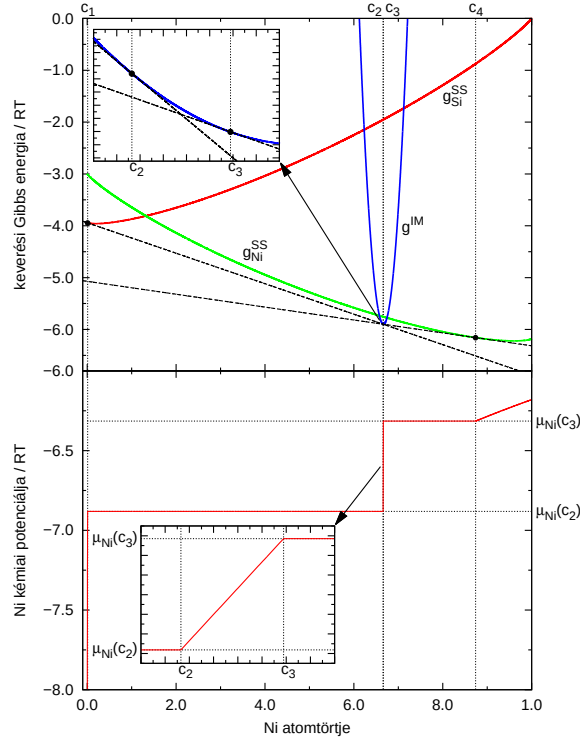
Ennek megfelelően kétalkotós rendszert kell modelleznünk melyben egy intermetallikus fázis tart egyensúlyt a szilárdoldatokkal.

A szilárdoldat (SS) és az intermetallikus fázis (IM) Gibbs energiája a következőképpen írható fel reguláris, kétalkotós rendszerek esetében [127, 129]

$$\begin{aligned} g^{SS} &= G_A + G_B(1 - c) + RT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] + Lc(1 - c), \\ g^{IM} &= g_0 + V (c - c_m)^2. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Itt G_i a tiszta $i = (A, B)$ összetevők Gibbs energiája, c az A összetevő atomtörtje, L egy kölcsönhatási paraméter (általában összetétel- és hőmérsékletfüggő), c_m az A sztöchiometrikus összetétele az intermetallikus fázisban, g_0 és V pedig paraméterek, melyekkel az intermetallikus fázis Gibbs energiája szabályozható.

Megjegyezzük, hogy a [127] közleményben (és a 7 fejezetben) ugyanazt a g^{SS} -t használtuk a fázisdiagram mindkét oldalán. Azonban a Ni-Si és a Co-Si rendszerekben tapasztalt aszimmetrikus oldékonyság és az intermetallikus fázis keskeny egzisztencia tartományának a leírására ez a feltételezés nem tartható fenn. Ezért a fázisdiagram két oldalán különböző paramétereket használtunk a g^{SS} számolására.



6.19. ábra. Felső panel: a Ni-ben gazdag szilárdoldat (g_{Ni}^{SS}), a Si-ban gazdag szilárdoldat (g_{Si}^{SS}) és a Ni_2Si intermetallikus fázis (g^{IM}) Gibbs potenciálja. $c_1 (\approx 10^{-6})$ és $c_4 (\approx 0.843)$ az egyensúlyi koncentráció a szilárdoldatban, míg $c_2 (\approx 0.6665)$ és $c_3 (\approx 0.6667)$ a fázishatárokon. Alsó panel: A Ni kémiai potenciálja a Ni-Si rendszerben. A beszúrt ábra a kémiai potenciált mutatja kinagyítva az intermetallikus fázisban, a jobb láthatóság végett.

Az A összetevő kémiai potenciálja

$$\begin{aligned}\mu_A^{SS} &= G_A + RT \ln c + (1 - c)^2 \left(L + c \frac{\partial L}{\partial c} \right), \\ \mu_A^{IM} &= -g_0 + V (-c^2 + c_m^2 + 2c - 2c_m).\end{aligned}\tag{6.12}$$

Természetesen két μ_A^{SS} függvényünk is van, minthogy G_A , G_B és L más értékekkel rendelkezik a fázisdiagram két oldalán. A Gibbs potenciálok és az azokból számított kémiai potenciálja a Ni-nek a Ni-Si rendszerben a 6.19 ábrán látható.

A modellszámolások során a Gibbs energiát és a kémiai potenciált is lenormáltuk RT -vel, így a hőmérséklet közvetlenül nem szerepelt a bemeneti paraméterek között. Tehát csupán a G_A , G_B és L (duplán, minthogy különbözőek a fázisdiagram két oldalán), g_0 , V és c_m értékek (lsd. a 6.2 táblázat) ismerete szükséges a kémiai potenciál kiszámításához.

Feltételeztük, hogy D^* értéke azonos mindkét összetevőre és összetétel-független egy adott fázison belül (szilárdoldat és intermetallikus fázis) – az utóbbi teljesen ésszerű,

6.2. táblázat. A Gibbs energia és így a kémiai potenciál számításához szükséges paraméterek és értékek. $T = 500$ K

	Ni-Si		Co-Si	
G_A^1/RT	-3.88^a	FCC Ni	-2.75^a	HCP Co
G_B^1/RT	-2.55^a	DIA Si	-2.55^a	DIA Si
G_A^2/RT	-3.88^a	FCC Ni	-2.75^a	HCP Co
G_B^2/RT	7.09^a	FCC Si	-2.55^a	DIA Si
L^1/RT	$0.25 L_{Ni,Si}^{(Ni)}/RT^b$		$0.3 L_{Co,Si}^{(Co)}/RT^c$	
L^2/RT	$1.0 L_{Ni,Si}^{(Ni)}/RT^b$		$0.6 L_{Co,Si}^{(Co)}/RT^c$	
c_m	0.6666		0.5	
g_0/RT	-15.61^d		-14.51^d	
V/RT	10^5		10^4	

^a $(G - H_{SER})$ RT -vel normált értékek az SGTE adatbázisból [130] származnak.

^b $L_{Ni,Si}^{(Ni)} = -208234.46 + 44.14177 T - 108533.44(c_A - c_B)$ [131].

^c $L_{Co,Si}^{(Co)} = -199795.7 + 35.01457 T + (-3322.1 + 9.000271 T)(c_A - c_B)$ [132].

^d $g_0 = c_m G_A^1 + (1 - c_m) G_B^1 + H_f$
 H_f formációs entalpia a [133] közleményből.

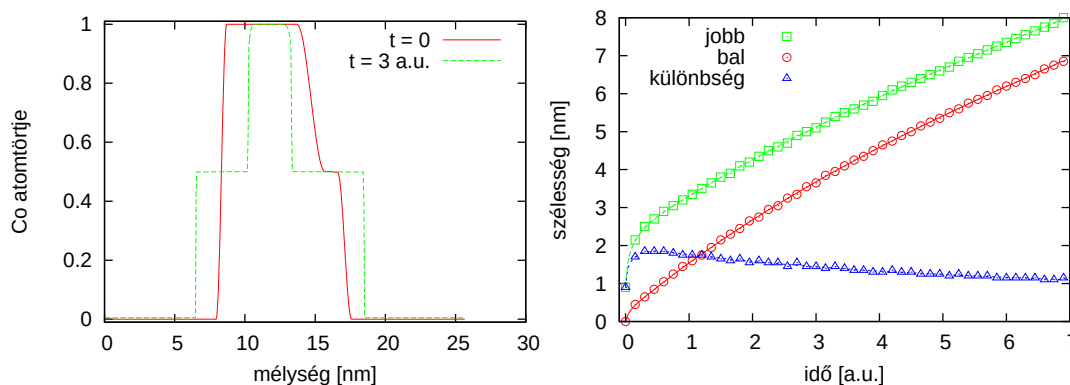
hiszen az oldékonysági és az egzisztencia tartomány is kicsiny. D^* értéke azonban fázisról fázisra változhat.

A 6.9 és 6.10 egyenleteket standard numerikus módszerrel oldottuk meg.

A számolásokhoz B/A/B hármas rétegeket hoztunk létre, ahol a B a Si-nak az A pedig a Ni-nek vagy a Co-nak felelt meg. A Co-Si rendszer esetében feltételeztük, hogy a baloldalon a határfelület atomilag éles, míg a jobboldalra pedig egy előre létező intermetallikus fázist helyeztünk. A Ni-Si rendszer esetében pedig mindkét határfelületre helyeztünk intermetallikus fázist, de különböző vastagságban, összhangban a kísérleti szituációkkal.

Először azt feltételeztük, hogy D^* állandó a teljes mintában (A és B szülő fázisokban és az intermetallikus fázisban is). Ebben az esetben azt kaptuk, hogy az intermetallikus fázisok vastagságának a különbség csökkent időben, ahogyan az várható is volt.

Azonban nem realiztikus azt feltételeznünk, hogy az összes fázishatár (tisztá Si/tiszta Co, tisztá Co/CoSi, CoSi/tiszta Si valamint tisztá Si/Ni₂Si, Ni₂Si/tiszta Ni, tisztá Ni/Ni₂Si, Ni₂Si/tiszta Si) végtelenül éles. Így, hogy jobban közelítsük a valósághoz, olyan esetekre is végeztünk számolásokat, amikor a tisztá fémréteg jobboldalán a fázishatárok diffúzabbak voltak, mint a baloldalon. Így már sikerült azt elérnünk, hogy kezdetben növekedett a fázisok vastagságának a különbsége, de nem a kísérletekben

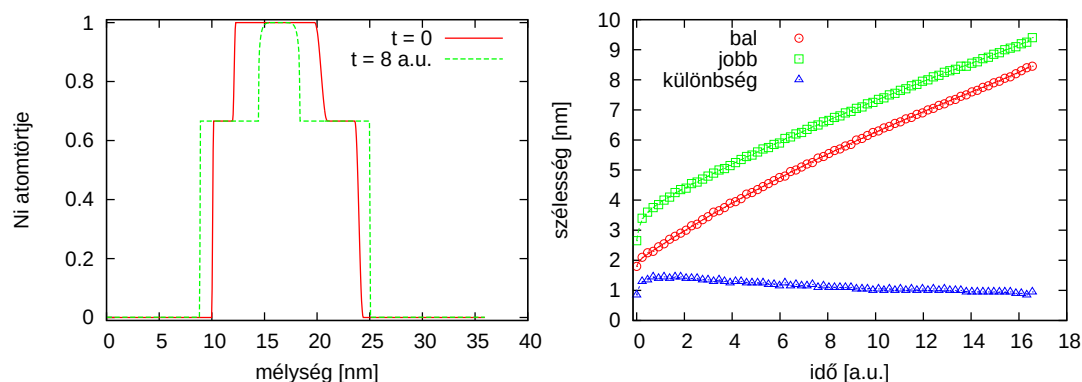


6.20. ábra. (a) Koncentrácioprofil a kezdeti állapotban ($t = 0$) és valamennyi idővel később ($t = 3$ a.u.) Co-Si rendszer esetében. Kezdetben a baloldali fázishatár 0.5 nm vastag és nincs jelen intermetallikus fázis. A tiszta Co fázis jobboldalán már kezdetben is jelen van egy 0.9 nm vastagságú intermetallikus fázis, melynek bal- és jobboldalán a fázishatárok 2.0 nm és 1.0 nm vastagok. (b) A tiszta Co fázis két oldalán levő fázis vastagságának és azok különbségének az időbeli változása. Az irodalmi adatoknak megfelelően feltételeztük, hogy a diffúzió a CoSi fázisban 500-szor gyorsabb, a Si-ban gazdag szilárdoldatban pedig 1000-szor gyorsabb, mint a tiszta Co-ban.

megfigyelt mértékben. A kezdeti gyors növekedés után a vastagságkülönbség csökkenni kezdett.

Ezek után, hogy még inkább közelítsünk a valósághoz, anyagfüggő D^* -t használtunk, azaz a diffúziós 5–500-szor gyorsabb volt az intermetallikus fázisban és 1000–10000-szer gyorsabb az a-Si-ban, mint a tiszta fémekben. Így már reprodukálni tudtuk a kísérletek során megfigyelteteket, ahogyan az például a 6.20 és 6.21 ábrákon is látható. A vastagságkülönbség 0.9 (Co-Si) és 0.8 nm-ről (Ni-Si) a kísérletileg megfigyelt 2.0 nm (Co-Si) és 1.8 nm (Ni-Si) értékekre növekedett, majd később ez a különbség lassan csökkent azt időben. Megjegyezzük, hogy nem állt szándékunkban a kísérleti görbéket megilleszteni. A számítógépes modellszámolások a realisztikus bemeneti adatokkal maguktól reprodukálták a kísérletben megfigyelteteket.

Hogy a kapott eredményeket megértsük, a határfelületek élességére kell koncentrálnunk, azaz a kétfázisú tartományok szélességére: ahol a határfelület szélesebb, ott több A (Co vagy Ni) atom áll készen, hogy könnyedén belépjen az új fázisba, mely nyilvánvalóan elegendő ahhoz, hogy ideiglenesen fenntartsa a fázisnövekedés ütemében megfigyelt paradoxont. Mindez ráadásul jelentősen felerősíthető azzal, ha felgyorsítjuk a diffúziót az intermetallikus fázisban, ahogyan azt a 6.22 ábra is illusztrálja a Co-Si rendszer esetében. Az ábra a vastagságkülönbség elvi maximumát is mutatja, melyet az anyagmegmaradásnak megfelelően úgy számítottunk ki, hogy feltételeztük, hogy a Co és a-Si rétegek érintetlenek maradnak, míg a kétfázisú tartományok teljes egészében CoSi intermetallikus fázissá alakulnak a határfelületeknél.



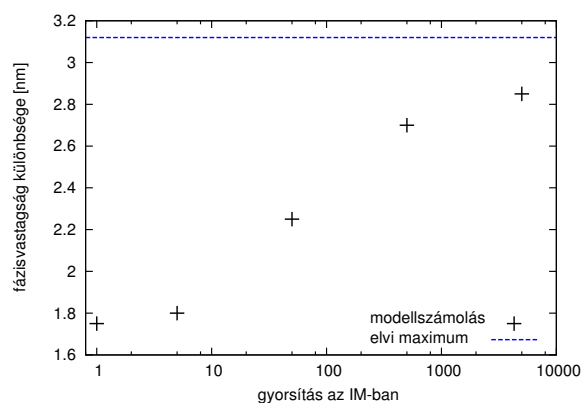
6.21. ábra. (a) Koncentrácioprofil a kezdeti állapotban ($t = 0$) és valamennyi idővel később ($t = 8$ a.u.). A tiszta Ni fázis baloldalán egy 0.2 nm vastag diffúz rész van, majd egy 1.8 nm vastag intermetallikus fázis, és egy 0.3 nm vastag diffúz rész. A 6.5 nm vastag tiszta Ni fázis jobboldalán egy 1.8 nm vastag diffúz rész található, majd egy 2.6 nm vastag Ni_2Si fázis és egy 1.2 nm vastag diffúz rész egészen a tiszta Si fázisig.. (b) A tiszta Co fázis két oldalán levő fázis vastagságának és azok különbségének az időbeli változása. Az irodalmi adatoknak megfelelően feltételeztük, hogy a diffúzió a Ni_2Si fázisban 100-szor gyorsabb, a Si-ban gazdag szilárdoldatban pedig 1000-szer gyorsabb, mint a tiszta Ni-ben.

Mindez azt sugallja, hogy két tényező, (i) a határfelületek (kétfázisú tartományok) kezdeti vastagsága és (ii) az intermetallikus fázisban a mozgékonyság gyorsítása, kontrollálja a növekedés ütemét. Következésképpen a fázisnövekedésben megfigyelt aszimmetria nyilvánvalóan egy kinetikus effektus, mely még az intermetallikus fázisok vastagságának különbségéből származó hajtóerő-aszimmetriát is felülírja.

Mindazonáltal fontos megjegyezni, hogy a modellünk folytonos szilicidképződést feltételez. Elvileg elképzelhetők más esetek is, pl. a szilicid kémiai potenciálja függhet a rétegvastagságtól ha a szilicid különálló szigetekből áll – minél kisebb a szigetek sugara, annál nagyobb a kapilláris hatások miatt a kémiai potenciálja. Azonban a Co-Si rendszerben végzett transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálataink [89] folytonos CoSi képződét mutattak a növekedési folyamatok legelejétől kezdődően. Ennek megfelelően erre a feltételezésre alapoztuk a modellünket. Mindezek ellenére, természetesen me zárható ki, hogy alternatív koncepciók (pl. mikrostruktúrán vagy határfelületi durvaságon alapuló) is magyarázatul szolgálhatnak a kísérleti megfigyelésekre.

6.4. Összefoglalás

Ebben a fejezetben a szilárdtest-reakciók korai szakaszának vizsgálatára fókuszáló vizsgálatainkat mutattuk be.



6.22. ábra. Az intermetallikus rétegek vastagságának maximális különbsége az atomok CoSi fázisbeli mozgékonyságának különböző (1, 5, 50, 500, 5000) gyorsítása mellett. A kék, szaggatott vonal az elvi maximumot jelöli (ld. a szöveget) Kezdetben a fázishatárok szélessége: a-Si/Co 0.5 nm, Co/CoSi 3 nm, CoSi/a-Si 1.5 nm. Az intermetallikus fázis kezdeti vastagsága a Co/a-Si határfelületnél 0.9 nm volt. A mozgékonyság a Si-ban a Co fázisbeli mozgékonyság 10000-szerese volt.

Megmutattuk, hogy a diffúziós aszimmetria következtében egy intermetallikus fázis messze nem sztöchiometrikus összetételnél nukleálódik majd növekszik. Az új fázis átlagos összetétele folyamatosan alakul a sztöchiometrikus felé. Továbbá, egy kezdetben meglévő sztöchiometrikus összetételű réteg visszaoldódik, akár teljes egészében, majd nem sztöchiometrikus összetétellel újrakeletkezik és növekszik.

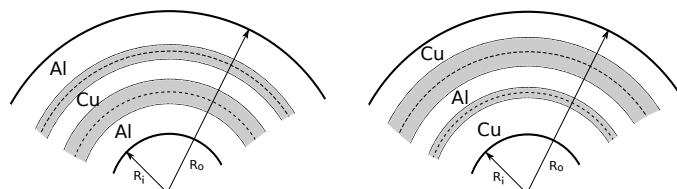
Ezt követően megmutattuk, hogy a termék fázis nukleálódása, majd kezdeti növekedése nagyban függ a rétegrendtől. Mindez azzal függ össze, hogy a termék fázis nukleációját nagymértékben befolyásolja az szülő fázisokat elválasztó határfelület élessége, melyre viszont a rétegek elkészítésének sorrendje van jelentős hatással. Mindezt Cu/a-Si /Cu és a-Si/Cu/a-Si hármas rétegeken végzett másodlagos neutrális rész tömegspektrometria (SNMS) és atompróba tomográfia (APT) mérések segítségével mutattuk be.

Végezetül pedig Co/a-Si és Ni/a-Si rendszereken, elsősorban szinkrotron álló hullámos technikával végzett kísérletekkel, a szilárdtest-reakció nukleáció és a stacionárius növekedési szakasza közötti átmenetnek a vizsgálatát mutattuk be. Megmutattuk, hogy egy érdekes technika segítségével, hogyan tudjuk roncsolásmentes módon megmérni mintában az összetételprofilt, kémiai információt nyerni a növekvő termékfázisról, továbbá, hogy paradox módon, egy kezdetben vastagabb reakcióréteg gyorsabban növekszik, mint egy vékonyabb. E paradoxon értelmezésére számítógépes modellszámolásokat is végeztünk és megmutattuk, hogy a határfelületek (kétfázisú tartományok) kezdeti vastagsága és az intermetallikus fázisban a mozgékonyság gyorsítása, kontrollálja a növekedés ütemét.

7. fejezet

Reaktív diffúzió gömbi geometriában

A Cu-Si rendszerrel ellentétben, létezik olyan eset is, amikor a rétegrend nem befolyásolja a szilárdtest-reakciót. Például Schmitz et al. [105] atompróba tomográfia (APT) segítségével vizsgáltak sík Al/Cu/Al és Cu/Al/Cu hármas rétegeket. Azt találták, hogy az Al_2Cu intermetallikus fázis egyszerre keletkezik a hármas réteg mindkét határfelületénél és azonos ütemben növekszik. Azonban ha ugyanezt a kísérletet megismételték úgy, hogy a hármas réteget egy ~ 25 nm sugarú, félgömb alakú hordozóra készítették el (APT tű hegyére), akkor érdekes módon azt tapasztalták, hogy Cu/Al határfelületnél gyorsabban növekedett a Al_2Cu fázis mindkét mintatípusban; tehát az Al/Cu/Al/hordozó esetében a belső (hordozóhoz közelebbi), míg a Cu/Al/Cu/hordozó a külső határfelületnél. (ld. 7.1 ábra) Ennek a jelenségnek a megértéséhez fejlesztettünk ki egy komplett, analitikus egyenletrendszert, mely gömbi geometriájú, mag-héj típusú mintákban alkalmas a reaktív diffúzió leírására. A modell felhasználásával megmutatjuk, hogy a különös jelenség a mintában felépülő feszültségeknek és azok plasztikus relaxációjának köszönhető. [127]



7.1. ábra. Az R_i görbületi sugarú APT tű tetején levő Al/Cu/Al és Cu/Al/Cu hármas rétegek sematikus rajza. Az szürkére színezett területek az aszimmetrikusan növekedett Al_2Cu intermetallikus rétegeket jelölik. A szaggatott vonalak a határfelületek eredeti helyeit mutatják.

7.1. Az egyensúly egyenlete

Egyensúlyban a belső feszültségek minden térfogatelemben ki kell, hogy egyenlítődjének. Így az egyensúlyi egyenletek egy deformált testre a következőképpen kell, hogy kinézzenek¹ [134]

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0, \quad (7.1)$$

ahol x_k a térkoordináta, σ_{ik} a feszültség tenzor, mely izotrop rugalmas testek esetében a következőképpen írható fel

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} [(1 - 2\nu)\varepsilon_{ik} + \nu\varepsilon_{ll}\delta_{ik}]. \quad (7.2)$$

E a Young modulus, ν a Poisson szám, δ_{ik} az egység tenzor és ε_{ik} a deformációs tenzor. Kicsiny deformációk esetén

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad (7.3)$$

ahol u_i az elmozdulásvektor.

A (7.1)-(7.3) egyenleteket kombinálva, az egyensúly egyenletét kifejezhetjük az elmozdulásvektorok segítségével

$$2(1 - \nu)\text{grad div } \vec{u} - (1 - 2\nu)\text{rot rot } \vec{u} = 0, \quad (7.4)$$

mely különösen hasznos egy test *külső erők* által felvett alakjának a meghatározásához.

A (7.1)- (7.4) egyenletek azonban nem használhatók abban az esetben ha a testet belső erők deformálják. Például kölcsönös diffúzió esetében, amikor általában eredő térfogatárammal is együtt jár az atomok áramlása, melynek következtében a test egyes térfogatelemei kitágulnak, mások pedig összehúzódnak. Szilárdtest-reakció során ráadásul a termék fázis fajtérfogata különbözhet az szülőfázisok térfogatától. Minthogy általában egy ilyen fajtérfogatváltozással járó tágulás vagy összehúzódás szabadon nem mehet végbe egy testben, feszültség keletkezik.

¹A szokásosoknak megfelelően elhagyjuk a vektorok és tenzorok indexein végigfutó szummázásra vonatkozó jelölést. Egy adott tagban kétszer szereplő index esetében automatikusan az 1, 2 és 3 értékeken végigfutó összegzést értünk.

Ahhoz, hogy a belső változások okozta deformációt is figyelembe tudjuk venni, egy extra tagot kell beillesztünk a (7.2) egyenletbe. Ugyanis a *teljes* deformáció (ε_{ik}) nem egyenlő a rugalmas deformációval (ε_{ik}^E), de $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik}^E + \omega_{ik}$, ahol ω_{ik} a belső változások által okozott deformáció, úgy mint feszültségmentes deformáció és plasztikus relaxáció. Ennek megfelelően a (7.2) egyenlet

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \{[(1-2\nu)\varepsilon_{ik} + \nu\varepsilon_{ll}\delta_{ik}] - [(1-2\nu)\omega_{ik} + \nu\omega_{ll}\delta_{ik}]\}. \quad (7.5)$$

alakú lesz. Csakúgy, mint már fentebb megtettük, a (7.1), (7.2) és (7.5) egyenletek kombinálásával, megkapjuk az egyensúly egyenletének az elmozdulásvektorok segítségével kifejezett alakját

$$2(1-\nu)\text{grad div } \vec{u} - (1-2\nu)\text{rot rot } \vec{u} = 2(1-\nu)\text{div } \hat{\omega} + 2\nu\text{grad tr } \hat{\omega}, \quad (7.6)$$

ahol $\text{tr } \hat{\omega}$ a $\hat{\omega}$ tenzor nyomát jelöli.

Minthogy semmilyen megkötéseket nem tettünk a $\hat{\varepsilon}$ és $\hat{\omega}$ tenzorokra vonatkozóan, a (7.6) egyenlet bármilyen típusú deformációk esetében is igaz, akár izotrop vagy anizotrop esetben is.

A modellünkben mi feszültségmentes és plasztikus deformációt veszünk figyelembe, tehát $\omega_{ik} = \varepsilon_{ik}^{SF} + \varepsilon_{ik}^P$. A feszültségmentes deformációt izotropnak tételezzük fel, ennek megfelelően $\varepsilon_{ik}^{SF} = \varepsilon^{SF}\delta_{ik}$ alakú. Plasztikus deformáció esetén a térfogat nem változik, azaz $\text{tr } \hat{\varepsilon}^P = 0$; ami azt is jelenti, hogy anizotrop, de feltételezhető, hogy a $\hat{\varepsilon}^P$ tenzor összes nem főátlóbelei eleme nulla, tehát a komponensei kifejezhetők $\varepsilon_{ik}^P = \varepsilon_{ik}^P\delta_{ik}$ alakban. Így

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \{[(1-2\nu)\varepsilon_{ik} + \nu\varepsilon_{ll}\delta_{ik}] - [(1+\nu)\varepsilon^{SF} + (1-2\nu)\varepsilon_{ik}^P]\delta_{ik}\} \quad (7.7)$$

és a (7.6) egyensúly egyenlete pedig a következő alakú lesz

$$\frac{1-\nu}{1+\nu}\text{grad div } \vec{u} - \frac{1-2\nu}{2(1+\nu)}\text{rot rot } \vec{u} = \text{grad } \varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu}\text{div } \hat{\varepsilon}^P. \quad (7.8)$$

A plasztikus deformáció további részleteire a 7.5 részben még visszatérünk.

7.2. Az egyensúly egyenletének megoldása

Ebben a részben bemutatjuk a (7.8) egyenlet gömbi geometriára vonatkozó alakjának a megoldását (sík geometriára lsd. [127]). Meghatározzuk a feszültségtenzor és az elmozdulásvektor komponenseit, minthogy ezek szükségesek lesznek majd a diffúziós egyenletek megoldásához.

Feltételezvé, hogy probléma gömbszimmetrikus, csak u_r különbözik nullától. Továbbá, minthogy gömbi geometriában $\varepsilon_{\Theta\Theta}^P = \varepsilon_{\phi\phi}^P$, a (7.8) egyenlet, gömbi koordináták segítségével felírt alakja a következő lesz

$$\frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 u)}{dr} \right] = \frac{d\varepsilon^{SF}}{dr} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} \left[\frac{d\varepsilon_{rr}^P}{dr} + \frac{2}{r} (\varepsilon_{rr}^P - \varepsilon_{\Theta\Theta}^P) \right]. \quad (7.9)$$

Ennek megoldása

$$u = \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^2} \int_{R_i}^r r^2 \left[\varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right] dr + C_1 r + \frac{C_2}{r^2}, \quad (7.10)$$

ahol

$$A = 3 \int_{R_i}^r \frac{\varepsilon_{rr}^P}{r} dr. \quad (7.11)$$

Továbbá kihasználtuk, hogy $\varepsilon_{rr}^P = -2\varepsilon_{\Theta\Theta}^P$, mivel $\varepsilon_{\Theta\Theta}^P = \varepsilon_{\phi\phi}^P$ és $\text{tr} \hat{\varepsilon}^P = 0$. C_1 és C_2 integrációs állandók, melyeket a megfelelő határfeltételek alapján határozhatunk meg, R_i pedig az integrál egy megfelelő alsó határa, úgy mint egy üres gömb belső sugara, vagy $R_i = 0$ egy tömör gömb esetében.

A teljes deformáció tenzorának komponensei gömbi koordinátákban $\varepsilon_{rr} = du/dr$ és $\varepsilon_{\Theta\Theta} = u/r$ [134]. Ezek felhasználásával pedig

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr} &= \frac{du}{d=u} - \frac{2}{r^3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left\{ \int_{R_i}^r r^2 \left[\varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right] dr + \varepsilon^{SF} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right\} + C_1 - \frac{2C_2}{r^3}, \\ \varepsilon_{\Theta\Theta} &= \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_{R_i}^r r^2 \left[\varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right] dr + C_1 + \frac{C_2}{r^3}. \end{aligned} \quad (7.12)$$

A feszültségtenzor komponenseit pedig megkapjuk, ha behelyettesítjük a deformációkat a (7.7) egyenletbe

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= -\frac{2E}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_{R_i}^r r^2 \left[\varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right] dr + \frac{E}{1+\nu} A \\ &\quad + \frac{E}{1-2\nu} C_1 - \frac{2E}{1+\nu} \frac{C_2}{r^3}, \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} &= \frac{E}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_{R_i}^r r^2 \left[\varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right] dr \\ &\quad - \frac{E}{1-\nu} \left(\varepsilon^{SF} - \frac{\varepsilon_{rr}^P}{2} - \frac{\nu}{1+\nu} A \right) + \frac{E}{1-2\nu} C_1 + \frac{E}{1+\nu} \frac{C_2}{r^3}.\end{aligned}\tag{7.13}$$

Üreges gömb – Merev belső és szabad külső felület. Ha a belső határfelület merev, akkor ott az elmozdulás nulla, azaz $u(R_i) = 0$. Így a (7.10) egyenletből következik, hogy

$$C_2 = -C_1 R_i^3.\tag{7.14}$$

Továbbá, a gömb szabadon tágulhat radiális irányban, ami azt jelenti, hogy feszültségtenzor sugárirányú komponense eltűnik a szabad felületnél: $\sigma_{rr}(R_o) = 0$, ahol R_o a külső felület sugarát jelöli. Ezt a határfeltételt ha kombináljuk a (7.13) és a (7.14) egyenletekkel, C_1 -re a következő kifejezést kapjuk

$$\begin{aligned}C_1 &= \frac{2}{1-\nu} \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1+\nu)R_o^3 + 2(1-2\nu)R_i^3} \\ &\quad \times \int_{R_i}^{R_o} r^2 \left[\varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right] dr \\ &\quad - \frac{1-2\nu}{(1+\nu)R_o^3 + 2(1-2\nu)R_i^3} A(R_o)R_o^3.\end{aligned}\tag{7.15}$$

Üreges gömb – Szabad külső és belső felület Ha mind a külső és a belső határfelület szabadon tágulhat, akkor a feszültségtenzor sugárirányú komponense eltűnik a belső és a külső felületnél is, azaz $\sigma_{rr}(R_i) = 0$ és $\sigma_{rr}(R_o) = 0$. Az első határfeltételt behelyettesítve a (7.7) egyenletbe, C_1 és C_2 között a következő összefüggést kapjuk

$$C_2 = \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)} R_i^3 C_1.\tag{7.16}$$

A második határfeltételt, a (7.13) egyenletet és a (7.16) összefüggést felhasználva pedig, C_1 alakja meghatározható

$$C_1 = 2 \frac{1-2\nu}{1+\nu} \frac{1}{R_o^3 - R_i^3} \int_{R_i}^{R_o} r^2 \left[\varepsilon^{SF} + \frac{1-2\nu}{1+\nu} (\varepsilon_{rr}^P + A) \right] dr - \frac{1-2\nu}{1+\nu} \frac{R_o^3}{R_o^3 - R_i^3} A(R_o). \quad (7.17)$$

7.3. Feszültségmentes térfogatváltozás ($\hat{\varepsilon}^{SF}$)

A fenti elmélet meglehetősen általános érvényű. Bármilyen típusú belső, feszültségmentes térfogatváltozás és plasztikus relaxáció esetén alkalmazható. Az alábbiakban megmutatjuk, hogy ε^{SF} hogyan határozható meg diffúziós szilárdtest-reakció esetében.

Általánosságban különbséget kell tennünk a diffúziós transzport és a parciális diffúziós fluxusok egyenlőtlensége, a vakanciák keletkezése/elnyelődése és a reakció következtében fellépő fajlagostérfogat-változás okozta deformációhoz köthető (konvektív) transzport között. Minden kémiai komponens teljes fluxusa, egy rögzített koordináta-rendszerben (laborrendszerben) felírható a diffúziós és a konvektív tagok összegeként [5, 9]

$$\vec{j}_i^0 = \vec{j}_i + \rho_i \vec{v} \quad i = 1, \dots, n \text{ and } i = v, \quad (7.18)$$

ahol $\vec{j}_i$ és ρ_i a diffúziós fluxus és a i komponens térfogati sűrűsége, $\vec{v}$ a lokális anyagebesség (tulajdonképpen $\vec{u}$ elmozdulásvektor idő szerinti deriváltja). Így egy az anyaghoz rögzített, azzal együtt deformálódó koordináta-rendszerben – rácshoz rögzített koordináta-rendszer, rácsrendszer, vagy anyaghoz rögzített koordináta-rendszer, anyagrendszer – csak diffúziós transzport létezik. Ezért egy térfogatelem feszültségmentes változásának a számítása kényelmesebb az anyaghoz rögzített koordináta-rendszerben.

A feszültségmentes térfogatváltozás ütemének a kiszámításához figyelembe kell vegyünk időegység alatt i) a térfogatelembe beérkező és onnan kilépő atomok és vakanciák számát, ii) a keletkezett/elnyelődött vakanciák számát és iii) a bekövetkezett fajlagostérfogat-változást. Az első számítható a zárt A nagyságú felületen keresztüli teljes fluxus felhasználásával, míg ii) és iii) együttesen egy Q forrás/nyelő tagként vehető figyelembe.

$$\frac{D\Delta V^{SF}}{Dt} = - \sum_{i=1}^n \oint_A (\Omega_i - \Omega_v) \vec{j}_i d\vec{A} + Q, \quad (7.19)$$

ahol D/Dt a *szubsztanciális (vagy anyag) derivált*, mely egy, az anyaggal együtt mozgó koordináta-rendszer egy adott pontjában tekintett skalár mennyiség változási gyorsaságát adja meg. Ilyen módon az idő és a térbeli deriváltakat köti össze: $Da/Dt = \partial a/\partial t + \vec{v}\nabla a$. Továbbá ΔV^{SF} a térfogatelem feszültségmentes térfogatváltozása, Ω_i az i komponens atomi térfogata és Ω_v a vakancia térfogata. Megjegyezzük, hogy vakancia mechanizmusú diffúzió esetében, ha egy i részecske elhagyja a térfogatelemet, akkor annak helyére egy vakancia érkezik. Ez magyarázza $\Omega_i - \Omega_v$ -t a (7.19) egyenletben.

Alkalmazván a Gauss-féle divergencia tételt a (7.19) egyenletre, majd osztván az egyenlet mindkét oldalát V -vel (a térfogatelem kezdeti térfogata), és véve a $\lim_{V \rightarrow 0}$ határesetet

$$\frac{D\varepsilon_{ll}^{SF}}{Dt} = - \sum_{i=1}^n \nabla' [(\Omega_i - \Omega_v) \vec{j}_i] + q. \quad (7.20)$$

Itt ∇' az anyaghoz rögzített koordináta-rendszerben számított *divergenciát*, $q = \lim_{V \rightarrow 0} Q/V$ a vakanciák keletkezése/elnyelődése és a fajlagostérfogat-változás következtében fellépő relatív térfogatváltozást jelöli.

Definíció szerint $\varepsilon^{SF} = \frac{1}{3}\varepsilon_{ll}^{SF}$, melynek megfelelően gömbi geometriában (sík geometriára lsd. [127])

$$\frac{D\varepsilon^{SF}}{Dt} = -\frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{r'^2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial r'} [r'^2 (\Omega_i - \Omega_v) j_i] - q \right\}, \quad (7.21)$$

minthogy a fluxus csak sugárirányú. Ezt az egyenletet integrálva, ε^{SF} bármely időpillanatban meghatározható.

7.3.1. Fluxus

Az i komponens fluxus a az alábbi formában írható [9]

$$\vec{j}_i = -M_i \rho_i \nabla' [(\mu_i^{SF} + \Omega_i P) - (\mu_v^{SF} + \Omega_v P)] \quad i = 1, \dots, n, \quad (7.22)$$

ahol M_i a mozgékonytságot jelöli, ∇' az anyaghoz rögzített koordináta-rendszerben számított *gradiens*, μ_i^{SF} és μ_v^{SF} az i komponens és a vakancia feszültségmentes állapotbeli kémiai potenciálja, és P a nyomás. Ez az egyenlet felírható a következő alakban is

$$\vec{j}_i = -\rho \mathcal{D}_i \left\{ \Theta_i c_v \nabla' c_i - \Theta_v c_i \nabla' c_v + \frac{c_i c_v}{RT} \nabla' [(\Omega_i - \Omega_v) P] \right\} \quad (7.23)$$

$$i = 1, \dots, n \text{ and } i = v,$$

ahol $\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i + \rho_v$ teljes anyagsűrűség, c_i és c_v az i komponens és a vakancia atomtörtje, melyre

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad i = 1, \dots, n \text{ and } i = v, \quad (7.24)$$

és Θ_i a megfelelő termodinamikai faktor. [6]. Továbbá, célszerűen bevezetjük a $\mathcal{D}_i = D_i^*/c_v$ jelölést, ahol $D_i^* = M_i RT$ ($i = 1, \dots, n$) az i komponens bolyongási diffúziós együtthatója [6, 9] (ld. 2.2 fejezetet is).

A ρ átlagos sűrűség parciális atomi térfogatok segítségével is kifejezhető

$$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^n c_i \Omega_i + c_v \Omega_v}. \quad (7.25)$$

7.3.2. Termodinamikai faktor

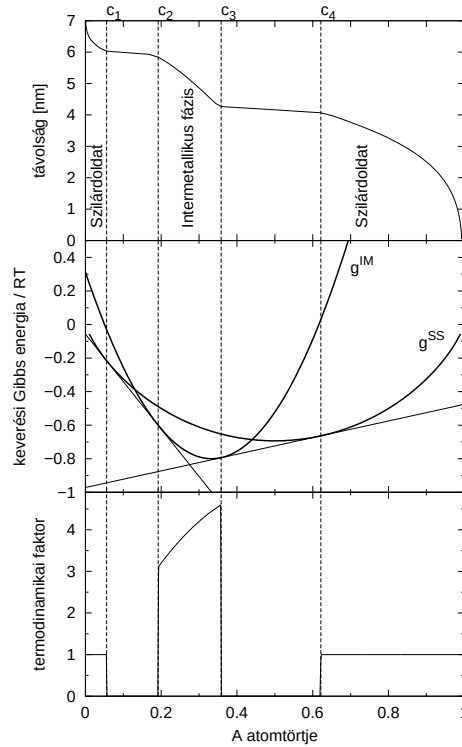
Ahhoz, hogy egy új fázis keletkezését modellezhessük, a (7.23) egyenletben szereplő termodinamikai faktort kell megfelelően megválasztanunk..

Egy egyszerű, de tiszta módja a Θ_i koncentráció függvényében való meghatározásának, ha kiszámítjuk a szilárdoldat és az intermetallikus fázis Gibbs energiáját. A Gibbs energiákból meghatározhatók a stabil fázisok és számíthatók a megfelelő kémiai potenciálok. A termodinamikai faktor pedig a következőképpen kapható meg

$$\Theta_i = \frac{1}{RT} \frac{d\mu_i}{d \ln c_i} \quad (7.26)$$

A következőekben a számolásokat egy kétalkotós rendszerre fogjuk elvégezni. Az egyszerűség kedvéért egy intermetallikus fázissal fogunk számolni, mely egyensúlyt tart a szilárdoldat fázisokkal.

A ideális szilárdoldat (SS) Gibbs energiáját a megszokott módon számítjuk, míg az intermetallikus fázisét (IM), az irodalomban megszokott módon, egy másodfokú polinommal közelíthetjük



7.2. ábra. A középső panel egy szilárdoldatra (g^{SS}) és egy AB_2 intermetallikus (g^{IM}) fázisra vonatkozó a keveredési Gibbs energiát mutatja; a felső panel a megfelelő koncentrációprofil mutatja sík geometriában, feszültségmentes esetre; az alsó panel pedig termodinamikai faktort mutatja a koncentráció függvényében. c_1 -től c_4 -ig a koncentrációk a fázishatárokon. ($c_m = 0.33333$, $g_0/RT = 0.8$ és $V/RT = 10$)

$$g^{SS} = RT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)], \quad g^{IM} = -g_0 + V (c - c_m)^2. \quad (7.27)$$

Itt c az A komponens atomtörtje, c_m a sztöchiometrikus koncentrációja az A komponensnek az intermetallikus fázisban, g_0 és V pedig paraméterek, melyek segítségével az intermetallikus fázis egzisztenciaterománya állítható be. A 7.2 ábra ezeket a Gibbs energiákat mutatja be és a megfelelő koncentrációprofil.

Ezek felhasználásával az A komponens kémiai potenciálja a szilárdoldatban és az intermetallikus fázisban

$$\mu_A^{SS} = RT \ln c, \quad \mu_A^{IM} = -g_0 + V (-c^2 + c_m^2 + 2c - 2c_m). \quad (7.28)$$

Minthogy a $0 - c_1$ tartományban $g^{SS} < g^{IM}$, a termodinamika faktort μ_A^{SS} -ből számítjuk; a $c_2 - c_3$ tartományban $g^{IM} < g^{SS}$, így Θ_A (mely egyenlő Θ_B -vel egy kétalkotós rendszerben) μ_A^{IM} -ből számolandó; és a $c_4 - 1$ tartományban pedig ismét μ_A^{SS} -ből kell számolni. A kétfázisú tartományokban, $c_1 - c_2$ és $c_3 - c_4$, a kémiai potenciál állandó

marad [egyenlő $\mu_A(c_1)$ -gyel és $\mu_A(c_3)$ -mal], mely a termodinamikai faktor nullává válását eredményezi. A termodinamikai faktor változása a koncentrációval, melyet a (7.26) egyenlet segítségével számítottunk, szintén látható a 7.2 ábrán.

7.3.3. Kontinuitási egyenlet

Figyelembe véve, hogy a vakancia sűrűsége nem csupán az atomi fluxusok nyomán változik, hanem a vakancia források és nyelők aktivitásának köszönhetően is, a kontinuitási egyenlet a következőképpen néz ki az anyaghoz rögzített koordináta-rendszerben

$$\frac{D\rho_i}{Dt} = -\nabla' \cdot \vec{j}_i \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{D\rho_v}{Dt} = -\nabla' \cdot \vec{j}_v + S_v. \quad (7.29)$$

Itt S_v a vakanciaforrás tag, azaz az időegység alatt keltett vakanciáks számát adja meg és a következő viszonyban áll q -val

$$q = S_v \Omega_v. \quad (7.30)$$

Összeadván a (7.29) egyenleteket és figyelembe véve, hogy $\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i + \rho_v$, valamint $\sum_{i=1}^n \vec{j}_i = -\vec{j}_v$

$$\frac{D\rho}{Dt} = S_v. \quad (7.31)$$

Gyakran célszerű atomtörtéket használni a sűrűségek helyett. A (7.24) egyenletet deriválva kapjuk, hogy

$$\frac{Dc_i}{Dt} = \frac{1}{\rho} \frac{D\rho_i}{Dt} - \frac{c_i}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} \quad i = 1, \dots, n. \quad (7.32)$$

Felhasználván a (7.29) és (7.31) egyenleteket, (7.32) a következő alakot ölti

$$\frac{Dc_i}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla' \cdot \vec{j}_i - c_i \frac{S_v}{\rho}. \quad (7.33)$$

A S_v/ρ arány a vakancia atomtörtjének a keltés/elnyelődés miatti változási gyorsaságát adja meg

$$s_v = \frac{S_v}{\rho}. \quad (7.34)$$

Így végül az alábbi formához jutunk

$$\frac{Dc_i}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla' j_i - c_i s_v, \quad (7.35)$$

mely az alábbi alakú gömbi koordinátákkal felírva abban az esetben, ha az fluxusok csak sugárirányúak

$$\frac{Dc_i}{Dt} = \frac{1}{\rho r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} [r'^2 (\Omega_i - \Omega_v) j_i] - c_i s_v, \quad (7.36)$$

7.4. Források és nyelők – q

Amint azt már említettük, q -hoz két járulékot veszünk figyelembe: vakancia keletkezés/elnyelődés (q_v) és a fajlagostérfogat-változás (q_{sv}) következtében fellépő relatív térfogatváltozás

$$q = q_v + q_{sv}. \quad (7.37)$$

Ésszerű feltételezni, hogy a nyomás $P (= -\frac{1}{3} \text{tr} \hat{\sigma})$ megváltoztatja a feszültségmentes egyensúlyi vakancia koncentrációt c_v^0 , pl. ilyen módon

$$c_v(P) = c_v^0 \exp \left(-\frac{\Omega_v P}{RT} \right). \quad (7.38)$$

A vakancia keltés/elnyelés üteme mindig arányos az aktuális vakancia koncentrációnak az egyensúlyitól való eltéréseivel

$$s_v = K_r \left[c_v^0 \exp \left(-\frac{\Omega_v P}{RT} \pm \frac{L}{R_i} \right) - c_v \right], \quad (7.39)$$

ahol K_r együttható határozza meg a források és nyelők hatékonyságát. Tehát s_v a vakanciák arányának a változási ütemét adja meg. Fontos megemlíteni, hogy K_r nem feltétlenül konstans, hanem pl. a vakancia források és nyelők térbeli eloszlása szerint változhat is a hellyel. Továbbá, az egyensúlyi vakancia koncentráció az üreges gömb belső felületénél magasabb, mint egy sík felületnél ($c_v(R_i) = c_v^0 e^{L/R_i}$), míg a külsőn

kisebb ($c_v(R_i) = c_v^0 e^{-L/R_i}$) a Gibbs-Thomson effektus miatt. $L = 2\gamma\Omega_v/RT$, és γ a felületi feszültség.

A (7.30) és (7.34) relációkat felhasználván, a vakancia források/nyelők járuléka q -hoz

$$q_v = s_v \rho \Omega_v. \quad (7.40)$$

A fázisképződés hatására kialakuló relatív térfogatváltozás q_{sv} pedig egy bemeneti paraméter. Például, ha az $A + B \rightarrow AB$ reakció következtében fellépő fajlagostérfogat-változás 6%, akkor $q_{sv} = 0.06$.

7.5. Plasztikus deformáció ($\dot{\varepsilon}^P$) – Feszültségrelaxáció

A plasztikus deformáció egy jól ismert feszültségrelaxációs mechanizmus, melyet a feszültségtenzor nyírási része hajt. Tiszta nyírási feszültség ($\hat{\sigma}^{shear}$) tiszta nyírási deformációt ($\dot{\varepsilon}^p$) [vagy időbeli deformáció változást ($\dot{\varepsilon}^p$)] eredményez – a ‘p’ felső index a plasztikus szót jelöli esetünkben. Amikor nagy plasztikus deformáció történik, a nyírási feszültség eloszlása meghatározott, pl. viszkózus folyás esetén $\hat{\sigma}^{shear} = 2\eta\dot{\varepsilon}^p$, ahol η a nyírási viszkozitás. Ennek megfelelően

$$\dot{\varepsilon}^p = \frac{1}{2\eta} \hat{\sigma}^{shear} = \frac{1}{2\eta} \left(\hat{\sigma} - \frac{1}{3} \text{tr} \hat{\sigma} \right). \quad (7.41)$$

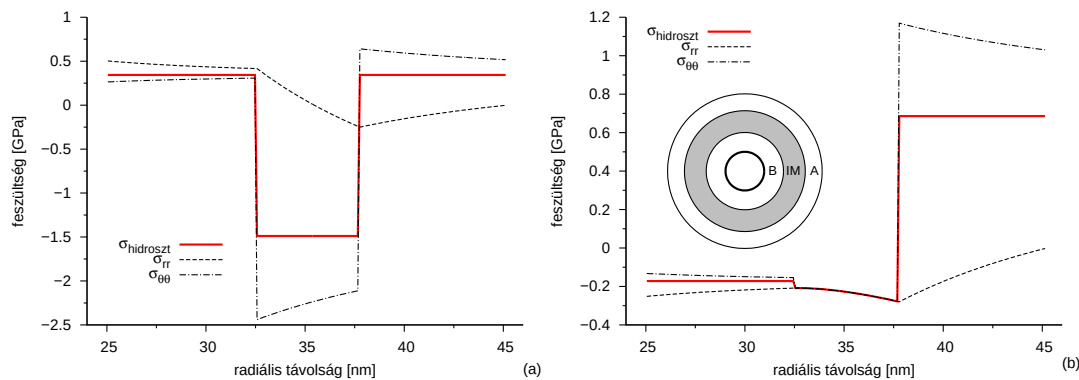
Gömbi geometriában (sík geometriára lsd. [127])

$$\dot{\varepsilon}_{rr}^P = \frac{1}{3\eta} (\sigma_{rr} - \sigma_{\Theta\Theta}), \quad \dot{\varepsilon}_{\Theta\Theta}^P = \dot{\varepsilon}_{\phi\phi}^p = -\frac{1}{6\eta} (\sigma_{rr} - \sigma_{\Theta\Theta}). \quad (7.42)$$

Természetesen viszkózus folyáson kívül más mechanizmus is elképzelhető feszültségrelaxációra. A (7.41) megfelelőképpen változtatható a kívánt mechanizmusnak megfelelően.

7.6. Eredmények

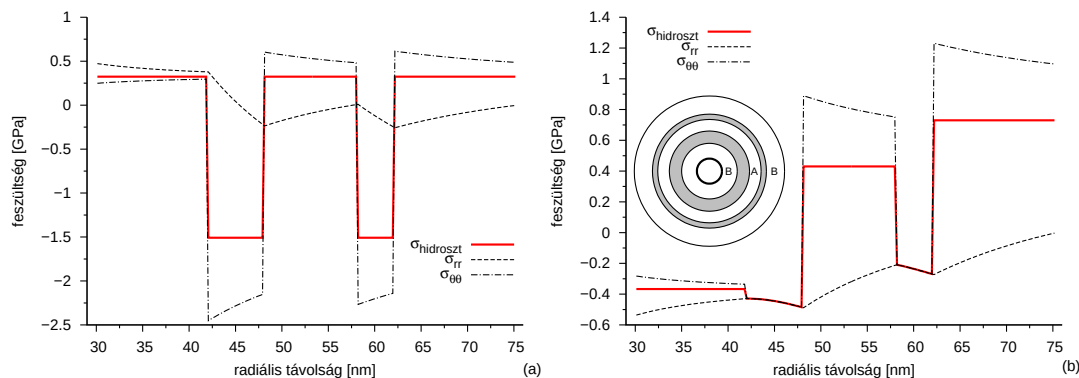
A sugárirányú koncentráció- és feszültségprofilok kiszámításához egy parciális egyenletrendszer kell megoldanunk: alapvetően a (7.36) és (7.13) egyenleteket a (7.23), (7.39), (7.21) és (7.42) felhasználásával. Erre a célra az ún. véges térfogat módszert alkalmaztuk. [127]



7.3. ábra. Reakció indukált térfogat-növekedés által létrehozott feszültség radiális és tangenciális komponense, valamint a hidrosztatikus része (hordozó görbülete 25 nm, A és B rétegek kezdeti vastagsága 10 nm, reakcióréteg vastagsága 5 nm): a) nincs relaxáció b) teljes relaxáció. A beszúrt ábra a geometria sematikus képét mutatja.

A [105] közleményben a kísérleti megfigyeléseket a feszültségek szerepével próbálták értelmezni. Ad hoc módon azt vetették fel, hogy a növekvő intermetallikus rétegben zajló relaxációs vagy kúszási folyamatok következtében az érintő- és a sugárirányú feszültségmentes tágulás arányát a természet szabadon állítja be úgy, hogy a rugalmas energiát minimalizálja. Ennek következtében pedig átlagosan egy gradienssel rendelkező feszültségtér alakul ki, mely befolyásolja a vakanciák áramát, és így végső soron a fázisnövekedést. Ezért, hogy ellenőrizhessük a feszültségtenzor komponenseire kapott kifejezéseket, melyek a plasztikus relaxációt magukba foglalják, illetve, hogy ellenőrizni tudjuk az ad hoc feltevés helyességét, egy hármas rétegre végeztünk számításokat. Egy 25 nm görbületi sugarú tűn levő – azaz merev belső felület, $R_i = 25$ nm – (7.5 nm Cu réteg)/(5 nm Al_2Cu)/(7.5 nm Al réteg) rétegszerkezetet modelleztünk. Először megnöveltük a fajlagostérfogatot 60.06. Majd hagytunk, hogy a feszültség viszkózus folyás által relaxáljon. Ahogyan azt a 7.3 mutatja, az eredmény jó egyezésben van a [105] közleményben vártakkal, jóllehet azzal nem teljesen azonos. A kis különbség abból ered, hogy a [105] közleményben azt feltételezték, hogy a feszültségmentes deformáció homogén az intermetallikus rétegben, míg a jelen modell mentes ettől a kényszertől.

Érdemes megjegyezni, hogy a plasztikus relaxáció előtt a hidrosztatikus feszültség minden rétegben állandó, míg szakadása van a határfelületeknél. Továbbá, a hidrosztatikus feszültség húzó jellegű ($\sigma_{hydrost} > 0$) és ugyanakkor az A és a B rétegekben, míg nyomó jellegű ($\sigma_{hydrost} < 0$) az intermetallikus fázisban. A plasztikus relaxáció közben azonban a feszültségprofil jelentősen megváltozik. A hidrosztatikus feszültség drámaian lecsökken a belső fémrétegben, ráadásul húzóból nyomó jellegű lesz. Az intermetallikus rétegben a radiális és a tangenciális feszültségek közelednek egymáshoz és a hidrosztatikus feszültség sem lesz többé állandó. A külső fémrétegben pedig a hidrosztatikus feszültség még inkább húzó jellegűvé válik.



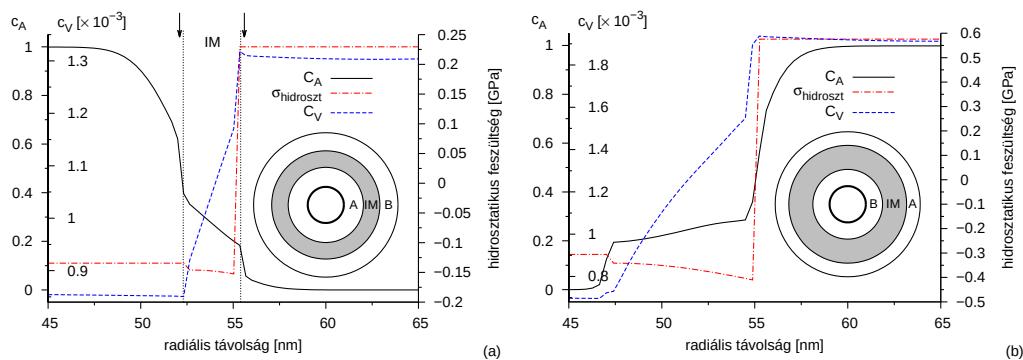
7.4. ábra. Reakció indukált térfogat-növekedés által létrehozott feszültség radiális és tangenciális komponense, valamint a hidrosztatikus része (hordozó görbülete 30 nm): a) nincs relaxáció b) teljes relaxáció. A beszúrt ábra a geometria sematikus képét mutatja.

A hármas réteghez hasonlóan, ötös rétegben is elvégeztük a számolásokat, melyek már a valódi kísérleti geometriát utánozzák. A relaxáció során a radiális és a tangenciális feszültségek közelednek egymáshoz, mely eredményeképpen a feszültség egyre nyomó jellegűbbé válik a fémrétegeken belül, a gömb középpontja felé közeledve.

Ezek után már megkísérelhető a feszültséghatások reaktív diffúzióra való hatásának a vizsgálata. Először a gömbi kettős rétegekben kapott eredményeket mutatjuk be. Azt feltételeztük, hogy a vakancia források és nyelők csupán a minden bizonynyal inkoherens fázishatárokon és a külső és a belső felületeken aktívak. Ezeken a helyeken $K_{eff} = 1$ feltételezéssel éltünk (a források és nyelők teljes hatékonysággal működnek), míg máshol $K_{eff} = 0$; (K_{eff} definíciójára a lsd. a (7.39) egyenletet). Az egyszerűség kedvéért elhanyagoltuk a Gibbs-Thomson effektust, azaz $L = 0$ volt.

A feszültségek szerepének a tisztázása végett a következő számolásokat végeztük el A/B (A belül, B kívül) és B/A rétegrend esetében: i) elhanyagoltuk a feszültségeket, ii) figyelembe vettük a feszültségek fejlődését, de elhanyagoltuk a relaxációjukat, iii) figyelembe vettük a feszültségek fejlődését és azok plasztikus relaxációját is. Minden esetben, a kísérleti adatokkal összhangban, feltételeztük, hogy az intermetallikus fázis belsejében a B atomok 10-szer gyorsabban diffundálnak, mint az A atomok. Azt kaptuk, hogy az i) és a ii) esetekben a rétegek sorrendje nem befolyásolta az intermetallikus réteg növekedését. Azonban ahogyan az a 7.5 ábrán látható a iii) esetben az intermetallikus réteg növekedési üteme számottevően függ a rétegek sorrendjétől. A/B rétegrend esetén a növekedési ütem csökkent, míg a B/A esetben növekedett.

A iii) esetben megfigyelhető aszimmetrikus növekedés a feszültségeknek az A és B mátrixokban való különbözőségéből eredő vakanciaeloszlásnak a következménye. Nyilvánvaló, hogy az i) és a ii) esetben nem különbözik a vakanciák száma az A és a B mátrixban, hiszen az i) esetben a feszültségeket elhanyagoltuk, így nincs ami

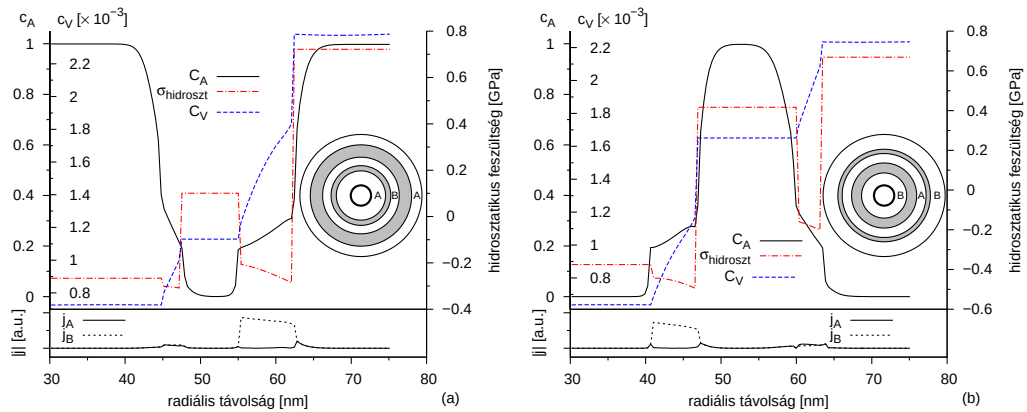


7.5. ábra. Az A atomok és a vakanciák koncentrációjának profilja, valamint a hidrosztatikus feszültség profilja (a) A/B és (b) B/A rétegrend esetében. Az (a) és a (b) ábra is ugyanahhoz a diffúziós időhöz tartoznak. Az intermetallikus rétegek vastagsága (a) 2.3 és (b) 7.1 nm. ($R_i = 30$ nm, $R_o = 75$ nm, határfelület kezdeti helyzete 52.5 nm.) Csak az intermetallikus fázis körüli részt ábrázoltuk. A függőleges, szaggatott vonalak a fázishatárokat jelölik, míg a nyílak a vakancia források és nyelők helyét.

befolyásolja a vakanciák számát, míg ii) esetben, a plasztikus deformáció hiányában a feszültség azonos az A és a B mátrixokban. (ld. 7.3a ábrt). Azonban a iii) esetben (ld. 7.3b és 7.5b ábra), húzó feszültség van a minta külső, míg nyomó a belső részében. Így vakanciakoncentráció-gradiens épül fel az intermetallikus fázisban, mely mindig kifelé mutat (kifelé növekszik a vakanciakoncentráció), függetlenül a rétegek sorrendjétől. Másrészt viszont, az A és a B atomok mozgékonyaságbeli különbsége miatt fellépő vakanciaáram iránya függ a rétegek sorrendjétől, ugyanis ez mindig a B mátrix irányába folyik. Így az A/B rétegrendű minta esetében az a vakanciaáram mindig a vakanciakoncentráció gradiense irányába mutat (azaz a vakanciakoncentráció növekedése irányába folyik; „hegyre fel” diffúzió), míg ellenkezőleg (tehát a vakanciakoncentráció csökkenés irányába folyik; „hegyre le” diffúzió). Következésképpen a növekedés lassul az A/B és gyorsul a B/A rétegrendű minta esetében.

Elvégeztük a modellszámításokat a [105] közleményben közölt kísérletben szereplő gömbi hármas rétegek esetében is; $A/B/A$ és $B/A/B$ rétegrend esetében is, melyek a kísérletekben szereplő $\text{Cu}/\text{Al}/\text{Cu}$ és $\text{Al}/\text{Cu}/\text{Al}$ mintáknak felelnek meg. Ugyanúgy, ahogyan a kettős rétegek esetében, a számolásokat megismételtük az i), ii) és iii) esetekre is. Az tapasztaltuk, hogy az i) és a ii) esetben az intermetallikus réteg ugyanolyan ütemben növekszik a külső és a belső határfelületnél, míg a iii) esetben nem. (ld. 7.6).

A kettős réteg geometria esetében adott magyarázat alapján, nyilvánvaló ebben az esetben is jelenség oka. A feszültségtér hatással van a vakanciák eloszlására, mely befolyásolja az intermetallikus réteg növekedési ütemét. A iii) esetben a feszültségtér egy a gömb közepe felé csökkenő, lépcsős karaktert mutat mindkét rétegrend esetében. Ennek megfelelően a vakanciakoncentráció szintén csökken a gömb közepe felé haladván. Az intermetallikus réteg lassabban növekszik annál a határfelületnél ahol



7.6. ábra. Az A atomok és a vakanciák koncentrácioprofilja, valamint a hidrosztatikus feszültség profilja (felső panel), továbbá a parciális fluxusok abszolútértéke (alsó panel) (a) $A/B/A$ és (b) $B/A/B$ rétegrend esetén. Az (a) és a (b) ábra is ugyanahhoz a diffúziós időhöz tartoznak. ($R_i = 30$ nm, $R_o = 75$ nm).

a vakanciakoncentráció és az A (lassabb) atomok gradiense ellentétes, gyorsabban ahol azonos irányú. Következésképpen a növekedés gyorsabb a külső határfelületnél a $A/B/A$ minta esetében, míg a $B/A/B$ mintában a belső határfelületnél.

Szélsőséges esetben a vakanciaáram teljesen lecsökkenhet ha a vakanciakoncentráció gradiense elegendően nagy, és ezzel elegendően nagy vakanciaáramot indukál az atomok mozgékonyságának különbözőségéből eredő vakanciaárammal ellentétesen. Ebben az esetben mindkét komponens azonos ütemű (de ellenkező irányú) diffúzióra kényszerül. Ezt számolásaink megerősítették. A 7.6 ábrán (alsó panel) látható, hogy a lassabban növekvő intermetallikus fázison átfolyó parciális atomi fluxusok abszolútértékei gyakorlatilag egyenlőek, míg a gyorsabban növekvő fázis esetében a B atomok fluxusa számottevően nagyobb, mint az A atomoké. Ilyen módon, akár természetes módon a kölcsönös diffúziós Nernst-Planck-féle (lassú) és Darken-féle (gyors) rezsimeivel is magyarázhatjuk.

Más vakancia forrás/nyelő eloszlás és hatékonyság mellett is végeztünk vizsgálatokat. K_{eff} értékét 1 és 10^{-4} között változtattuk a fázishatárokon, a külső felületeken viszont végig 1 maradt. Azt kaptuk, hogy a növekedés aszimmetriája csökkent, sőt el is tűnt a K_{eff} csökkentésével. A vakancia forrás/nyelő (vFNY) eloszlást is megváltoztattuk: a) vFNY csak a felületeken, b) vFNY homogénen a mintában és c) egyáltalán nincsen vFNY a mintában. Egyetlen ilyen esetben sem tudtuk reprodukálni az aszimmetrikus fázisnövekedést.

Ezeket figyelembe véve mondhatjuk, hogy az a tény, hogy a kísérletek világosan aszimmetrikus növekedést eredményeztek, azt mutatja, hogy a nanoméretű eszközökben a nagy hatékonyan vakancia források és nyelők működnek a fázishatároknál, ugyanakkor az újonnan növekvő fázis szerkezete olyan tökéletes, hogy abban nem keletkezhetnek vagy nyelődhetnek el vakanciák. Ilyen módon ennek az elméleti munkának az összehasonlítása

a kísérletekkel bizonyítja, hogy a valóságban a nanoméretű diffúziós párokban a vakanciakoncentráció jelentősen eltér az egyensúlytól szilárdtest-reakció közben, mely döntően befolyásolja a nanoméretű eszközök stabilitását.

Megjegyezzük, hogy a Gibbs-Thomson effektust is tanulmányoztuk, de ennek nem tapasztaltunk jelentős hatását a rétegnövekedésre.

7.7. Összefoglalás

Kifejlesztettünk egy teljes analitikus egyenletrendszert a gömbi, mag-héj típusú struktúrákban lejátszódó reaktív diffúziós folyamatok leírására. A modell figyelembe veszi a rugalmas feszültségek kialakulását és azok plasztikus relaxációját, továbbá a lehetséges nem egyensúlyi vakanciaeloszlásokat. Továbbá, termodinamikai hajtóerőket is tartalmaz az intermetallikus fázisok keletkezésének és növekedésének leírására. Ez a komplex modell tekinthető Stephenson modelljének gömbi geometriára való kiterjesztésének is. A modell egyébként végtelen görbületi sugarak esetében megfeleltethető Stephenson sík geometriára felírt modelljének. (ld. [127])

A modell felhasználásával sikerül megmagyaráznunk a [105] közleményben leközölt kísérleti megfigyeléseket, nevezetesen, hogy a fázisnövekedés üteme függ a fém hármas réteg rétegrendjétől ($A/B/A$ and $B/A/B$) gömbi geometria esetében. A reakció következtében létrejövő fajlagostérfogat-növekedés anizotrop feszültségrelaxációt eredményez, mely húzó jellegű feszültséghez vezet a külső, míg összenyomóhoz a belső héjban. Ez az inhomogén feszültségtér inhomogén vakanciaeloszláshoz indukál. Az így kialakuló vakanciakoncentráció-gradiens egy plusz hajtóerőt eredményez, mely akadályozz a vakanciák kifelé történő áramlását, míg ellenkező irányban segíti.

A számolások azt is megmutatták, hogy kísérletileg megfigyelt aszimmetrikus növekedés csak abban az esetben lehetséges, ha vakancia források és nyelők csak az inkoherens fázishatároknál működnek, az intermetallikus fázis belsejében viszont nem.

Irodalomjegyzék

- [1] D.M. Eigler and E.K. Schweizer. *Nature*, 344:524, 1990.
- [2] A. E. Fick. *Annalen der Physik und Chemie*, 94:59, 1855.
- [3] A. E. Fick. *Phil. Mag.*, 10:30, 1855.
- [4] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Univerity Press, Oxford, 1975.
- [5] Jean Philibert. *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids*. Les Editions de Physique, Les Ulis, Paris, 1991.
- [6] Helmut Mehrer. *Diffusion in Solids*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [7] G. Martin. *Phys. Rev. B*, 41:2279, 1990.
- [8] S. Yip, editor. *Handbook of Materials Modeling*. Springer, The Netherlands, 2005.
- [9] G.Brian Stephenson. Deformation during interdiffusion. *Acta Metallurgica*, 36 (10):2663 – 2683, 1988.
- [10] G.B. Stephenson. *Def. Diff. Forum*, 95-98:507, 1993.
- [11] D.L. Beke. *Def. Diff. Forum*, 129-130:9, 1996.
- [12] E.O. Kirkendall. *Trans. A.I.M.E.*, 147:104, 1942.
- [13] E.O. Kirkendall. *Trans. A.I.M.E.*, 171:130, 1947.
- [14] M.V. Smoluchwski. *Z. Physik. Chemie*, 92:129, 1917.
- [15] D.L. Beke. *Key Eng. Mater.*, 103:51, 1995.
- [16] M. Hillert. *Sc. D. Thesis*. PhD thesis, Massachusettes Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1956.
- [17] M. Hillert. *Acta Metall.*, 9:525, 1961.
- [18] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.*, 28:258, 1958.

- [19] J.W. Cahn. *Acta Metall*, 9:795, 1961.
- [20] J.W. Cahn. *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 242:166, 1968.
- [21] H.E. Cook, D. De Fontaine, and J.E. Hilliard. *Acta Metall.*, 17:765, 1969.
- [22] Cs. Cserhádi, H. Bakker, and D.L. Beke. *Surface Science*, 290:345, 1993.
- [23] D. L. Beke, C. Cserhádi, Z. Erdélyi, and I. A. Szabó. *Nanoclusters and Nanocrystals*, chapter Segregation in Nanostructures. American Scientific Publ., 2003.
- [24] John. R. Manning. *Diffusion kinetics for atoms in crystals*. D. Van Norstrand Company, INC., Princeton, Toronto, 1968.
- [25] Richard Ghez. *Diffusion phenomena*. Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [26] Z. Erdelyi and D.L. Beke. *J. Mater Sci.*, 46:6465, 2011.
- [27] J.W. Cahn. *Acta Metall.*, 9:795, 1972.
- [28] H. Yamauchi and J.E. Hilliard. *Scripta Metall.*, 6:909, 1972.
- [29] T. Tsakalakos. *Thin Solid Films*, 86:79, 1981.
- [30] T. Tsakalakos. *Scripta Metall.*, 20:471, 1986.
- [31] E.S.K. Memon and D. de Fontaine. *Scripta Metall.*, 27:395, 1992.
- [32] Z. Erdélyi, D.L. Beke, P. Nemes, and G.A. Langer. *Phil. Mag. A*, 79:1757, 1999.
- [33] D.L. Beke, I.A. Szabó, Z. Erdélyi, and G. Opposits. *Mat. Sci. Eng. A*, 387-389:4, 2004.
- [34] F.C. Larché and J.W. Cahn. *Acta Metallurgica*, 33:331, 1985.
- [35] F.C. Larché and J.W. Cahn. *Acta Metallurgica*, 30:1835, 1982.
- [36] I. Daruka, I. A. Szabó, D. L. Beke, Cs. Cserhádi, A. Kodentsov, and F. J. J. Van Loo. *Acta Mater.*, 44(12):4981, 1996.
- [37] D. L. Beke, P. Nemes, Z. Erdélyi, I. A. Szabó, and G. A. Langer. Materials Research Society Symposium Proceedings: Diffusion Mechanisms in Crystalline Materials Editors: Y. Mishin, G. Vogl, N. Ciuern, R. Catlow, D. Farkas MRS Warrendale, Pennsylvania, USA, 1998, 527, 99-110.
- [38] J. Svoboda and F.D. Fischer. *Acta Materialia*, 59:1212, 2011. és a benne található referenciák.

- [39] F.D. Fischer and J. Svoboda. *Acta Materialia*, 58:2698, 2010. és a benne található referenciák.
- [40] A.M. Gusak, S.V. Kornienko, and G.V. Lutsenko. *Def. Dif. Data*, 264:109, 2007.
- [41] A.M. Gusak. *Mat. Sci, Forum*, 155-156:55, 1994.
- [42] J. DuMond and J.P. Youtz. *J. Appl. Phys.*, 11:357, 1940.
- [43] H. Mehrer, editor. *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, volume III/26 of *Landolt-Börnstein, New Series*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [44] D.L. Beke, editor. *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids*, volume III/33 of *Landolt-Börnstein, New Series*. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
- [45] R. Kube, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, E.E. Haller, S. Paul, and W. Lerch. *J. Appl. Phys.*, 10:073520, 2010.
- [46] H. Bracht. *Physica B*, 367-377:11, 2006.
- [47] H. Bracht, E.E. Haller, and R. Clarck-Phelps. *Phys. Rev. Lett.*, 81:393, 1998.
- [48] H. H. Silvestri, H. Bracht, J. L. Hansen, A. N. Larsen, and E. E. Haller. *Semicond. Sci. Technol.*, 21:172103, 2006.
- [49] E. Hüger, U. Tietze nad D. Lott, H. Bracht, D. Bougeard, E. E. Haller, and H. Schmidt. *Appl. Phys. Lett.*, 93:162104, 2008.
- [50] A. Csik, G.A. Langer, D.L. Beke, Z. Erdélyi, M. Menyhard, and A. Sulyok. *J. Appl. Phys.*, 89:804, 2001.
- [51] S. Tripathi, A. Sharma, and T. Shripathi. *Appl. Surf. Sci.*, 256:489, 2009.
- [52] Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke. *Phys. Rev. B*, 69:113407, 2004.
- [53] Z. Erdélyi and D. L. Beke. *Phys. Rev. B*, 70:245428, 2004.
- [54] Z. Erdélyi and D. L. Beke. *Phys. Rev. B*, 73:035426, 2006.
- [55] N.V. Storozhuka, K.V. Sopiga, and A.M. Gusak. *Phil. Mag.*, 93, 2013.
- [56] A. Senhaji, G. Trégliá, B. Legrand, N. T. Barrett, C. Guillot, and B. Villette. *Surf. Sci.*, 274:297, 1992.
- [57] J. M. Roussel, A. Saúl, G. Trégliá, and B. Legrand. *Phys. Rev. B*, 60:13890, 1999.
- [58] S. Delage, B. Legrand, F. Soisson, and A. Saúl. *Phys. Rev. B*, 58:15810, 1998.
- [59] J. M. Roussel, A. Saúl, G. Trégliá, and B. Legrand. *Phys. Rev. B*, 69:115406, 2004.

- [60] H. C. Kang and W. H. Weinberg. *J. Chem. Phys.*, 90:2824, 1989.
- [61] K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg. *J. Chem. Phys.*, 95:1090, 1991.
- [62] M. Laguès. *Thèse d'Etat*. PhD thesis, Université Paris XI-Orsay, 1975.
- [63] Z. Erdélyi, I. A. Szabó, and D. L. Beke. *Phys. Rev. Lett.*, 89:165901, 2002.
- [64] Z. Erdélyi and D. L. Beke. *Phys. Rev. B*, 68:092102, 2003.
- [65] Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G.A. Langer, M. Kis-Varga, D.L. Beke, and B. Sepiol. *Science*, 306:1913, 2004.
- [66] Z. Balogh, M.R. Chellali, G.H. Greiwe, G. Schmitz, and Z. Erdélyi. *Applied Physics Letters*, 99:181902, 2011.
- [67] A.L. Greer and F. Spaepen. *Synthetic Modulated Structure Materials*. Academic Press, New York, 1985.
- [68] H. E. Cook and D. deFontaine. *Acta Metall.*, 19:607, 1971.
- [69] C. J. Smithells, editor. *Metals Reference Book*. Butterworths, London & Boston, 1976.
- [70] A.E. Giannakopoulos, S. Suresh, M. Finot, and M. Olsson. *Acta Metall.*, 43(4): 1335, 1995.
- [71] J. Brich, L. Hultman, J.-E. Sundgren, and G. Radnoczi. *Phys. Rev. B*, 53:8114, 1996.
- [72] A. Dudás, G. A. Langer, D. L. Beke, L. Darézi M. Kis-Varga, and Z. Erdélyi. *J. Appl. Physics*, 86:2008, 1999.
- [73] M. B. Sterns. *Phys. Rev. B*, 38:8109, 1988.
- [74] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, and Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B*, 45:9292, 1992.
- [75] J. D. E. Jesson. *Handbook of Thin Film Process Technology*. Institute of Physics, Bristol, UK, 1997.
- [76] T. Walther, C. J. Humphreys, and D. J. Robbins. *Defects and Diffusion Forum*, 143:1135, 1997.
- [77] H. Kano, K. Kagawa, A Suzuki, A Okabe, K Hayashi, and Aso K. *Applied Physics Letters*, 63:2839, 1993.

- [78] S. Labat, P. Gerguad, O. Thomas, B. Gilles, and A. Marty. *Applied Physics Letters*, 75:914, 1999.
- [79] R. S. Barnes. *Proc. Phys. Soc. B*, 65:512, 1952.
- [80] Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, Zs. Tőkei, D. L. Beke, C. Cserhádi, and A. Rolland. *Surf. Sci.*, 496:129, 2002.
- [81] S. Granroth, R. Knut, M. Marcellini, G. Andersson, S. Svensson, O. Karis, M. Gorgoi, F. Schafers, W. Braun, W. Eberhardt, W. Olovsson, E. Holmstrom, and N. Martensson. *Phys. Rev. B*, 80:094104, 2009.
- [82] A. Ney, P. Scherz, P. Poulopoulos, K. Lenz, H. Wende, K. Baberschke, F. Wilhelm, and N. B. Brookes. *Phys. Rev. B*, 64:024411, 2001.
- [83] P. Stender, Z. Balogh, and G. Schmitz. *Phys. Rev. B*, 83:121407, 2011.
- [84] D. L. Beke and Z. Erdélyi. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73:035426, 2006.
- [85] Z. Erdélyi, B. Parditka, and D.L. Beke. *Scripta Materialia*, 64:938, 2011.
- [86] G. L. Katona, Z. Erdélyi, D. L. Beke, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, and P. Ziemann. *Phys. Rev. B*, 71:115432, 2005.
- [87] Z. Balogh, Z. Erdélyi, D.L. Beke, G.A. Langer, A. Csik, H.-G. Boyen, U. Wiedwald, P. Ziemann, A. Portavoce, and C. Girardeaux. *Applied Physics Letters*, 92, 2008.
- [88] Z. Balogh, Z. Erdélyi, D.L. Beke, U. Wiedwald, H. Pfeiffer, A. Tschetschetkin, and P. Ziemann. *Thin Solid Film*, 519:952, 2011.
- [89] 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, and R. Feyerherm. *J. Appl. Phys.*, 104:024311, 2008.
- [90] B. Parditka, M. Verezhak, Z. Balogh, A. Csik, G.A. Langer, D.L. Beke, M. Ibrahim, G. Schmitz, and Z. Erdélyi. *Acta Materialia*, 61:7173, 2013.
- [91] A. Saúl, B. Legrand, and G. Trégliat. *Surf. Sci.*, 331-333:805, 1995.
- [92] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnier, N. Wyrsh, and H. Keppner. *Science*, 285:692, 1999.
- [93] R.E.I. Schopp, R. Carius, and G. Beaucarne. *MRS Bull*, 31:19, 2007.
- [94] Z. Wang, L.H. Jeurgens, J.Y. Wang, and E.J. Mittemeier. *Adv. Eng. Mater.*, 11: 131, 2009.

- [95] S.B. Lee, D.K. Choi, F. Phillipp, K.S. Jeon, and C.K. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, 88: 083117, 2006.
- [96] Y.C. Her, C.W. Chen, and C.L. Wu. *J. Appl. Phys.*, 99:113512, 2006.
- [97] Z. Erdélyi, D. L. Beke, and A. Taranovskyy. *Applied Physics Letters*, 92:133110, 2008.
- [98] M. Ibrahim, Z. Balogh, P. Stender, R. Schlesiger, G.H. Greiwe, G. Schmitz, B. Parditka, G.A. Langer, A. Csik, and Z. Erdélyi. *Acta Materialia*, 76:306, 2014.
- [99] Z. Erdélyi, C. Cserhádi, A. Csik, L. Daróczi, G.A. Langer, Z. Balogh, M. Varga, D.L. Beke, I. Zizak, and A. Erko. *X-ray Spectrometry*, 38:338, 2009.
- [100] B. Parditka, J. Tomán, C. Cserhádi C, Zs. Jánosfalvi, A. Csik, I. Zizak, R. Feyerherm, G. Schmitz, and Z. Erdélyi. *Acta Materialia*, 87:111, 2015.
- [101] P. J. Desre and A. R. Yvari. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1533, 1990.
- [102] F. Soisson, A. Barbu, and G. Martin. *Acta Materialia*, 44:3789, 1996.
- [103] F. M. d’Heurle. *J. Mater. Res.*, 3:167, 1988.
- [104] F. M. d’Heurle, P. Gas, and J. Philbert. *Defect Diffus. Forum*, 143-147:529, 1997.
- [105] G. Schmitz, C. B. Ene, and C. Nowak. *Acta Materialia*, 57(9):2673 – 2683, 2009.
- [106] R.L. Fogelson, Y.A. Ugay, A.V. Pokoyev, I.A. Akimova, and V.D. Kretinin. *Phys. Met. Metallogr.*, 35:226, 1973.
- [107] S. Coffa, J.M. Poate, D.C. Jacobson, W. Frank, and W. Gustin. *Phys. Rev. B*, 45: 8355, 1992.
- [108] A. Cros, M.O. Aboelfotoh, and K.N. Tu. *J. Appl. Phys.*, 67:3328, 1990.
- [109] R.R. Chromik, W.K. Neils, and E.J. Cottis. *J. Appl. Phys.*, 86:4273, 1999.
- [110] K. Sufryd, N. Ponweiser, P. Riani, K.W. Richter, and G. Cacciamani. *Intermetallics*, 19:1479, 2011.
- [111] F. Hodaj and A.M. Gusak. *Acta Materialia*, 52:4305, 2004.
- [112] M.O. Pasichnyy, G. Schmitz, A.M. Gusak, and V. Voyk. *Phys. Rev. B*, 72, 2005.
- [113] A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, Y.O. Lyashenko, S.V. Kornienko, O. Pasichnyy, and A.S. Shirinyan. *Diffusion-controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems*. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 9783527408849.

- [114] E. Weber. *Appl. Phys. A*, 30:1, 1983.
- [115] A. Gupta, N. Darowski, I. Zizak, C. Meneghini, G. Schumacher, and A. Erko. *Spectrochim. Acta B*, 62:622, 2007.
- [116] A. Gupta, C. Meneghini, A. Saraiya, G. Principi, and D.K. Avasthi. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, 212:458, 2003.
- [117] Z. Erdélyi. *Synchrotron: Design, Properties and Applications*, chapter Nanoscale Diffusion and Solid State Reaction in Layered Structures: XRR, XRD, GIXRF, EXAFS, XSW. Nova Science Publishers Inc., New York, 2012.
- [118] L.G. Parratt. *Phys. Rev.*, 95:359, 1954.
- [119] D.L. Windt. *Comput. Phys.*, 12:360, 1998.
- [120] S.K. Ghose and B.N. Dev. *Phys. Rev. B*, 63:245409, 2001.
- [121] M. Newvill. Fundamentals of xafs, consortium for advanced radiation sources. University of Chicago, Chicago, IL, 2004.
- [122] S. Oukassi, J.S. Moulet, S. Lay, and F. Hodaj. *Microelectron Eng.*, 86:397, 2009.
- [123] N. Mattoso. *J. Matter. Sci.*, 30:3242, 1995.
- [124] L.A. Clevenger and C.V. Thomson. *J. Appl. Phys.*, 67:1325, 1990.
- [125] B. Ravel and M. Newville. *J. Synchrtron Rad.*, 12:537, 2005.
- [126] P. Villars. *Pearson's handbook: crystallographic data for intermetallic phases*. Materials Park, OH: ASM International, 1997.
- [127] Z. Erdélyi and G. Schmitz. *Acta Materailia*, 60:1807, 2012.
- [128] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, 1990.
- [129] N. Saunders and A.P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide: A Comprehensive Guide*. Pergamon Materials Series. Elsevier Science, 1998. ISBN 9780080528434. URL <http://books.google.hu/books?id=R0nQVsNLZUAC>.
- [130] A.T. Dinsdale. *Calphad*, 15(4):317 – 425, 1991. ISSN 0364-5916.
- [131] Tatsuya Tokunaga, Kazumasa Nishio, Hiroshi Ohtani, and Mitsuhiro Hasebe. *Calphad*, 27(2):161 – 168, 2003. ISSN 0364-5916.

-
- [132] Lijun Zhang, Yong Du, Honghui Xu, and Zhu Pan. *Calphad*, 30(4):470 – 481, 2006. ISSN 0364-5916.
- [133] S.V Meschel and O.J Kleppa. Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, 267(1–2):128 – 135, 1998. ISSN 0925-8388.
- [134] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*, volume 7 of *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, second edition edition, 1970.

Köszönetnyilvánítás

Megkülönböztetett köszönetemet fejezem ki Prof. Dr. Beke Dezső egyetemi tanárnak, aki még másodéves hallgató koromban karolt fel. Vezette tudományos diákköri, diploma-, majd PhD munkámat is. A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékének vezetőjeként, PhD fokozatom megszerzése után maga mellé vett, mindvégig segítette munkámat. A vele való beszélgetések, a közös munka meghatározó mértékben formálták gondolkodásmódomat. Ez az együtt gondolkodás döntően meghatározta és előrevitte munkámat. Közhelynek hangozhat, de az igazságot messzemenőig lefedi, hogy nélküle ne lennék ott ahol vagyok, nem lennék az aki vagyok. Különös büszkeséggel tölt el, hogy az általa húsz éven keresztül vezetett és épített tanszék vezetője lehetek.

Hálás köszönetemet kell kifejeznem a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszéke összes munkatársának. Először is, mert befogadtak és már hallgató koromban is munkatársként kezeltek. Mindig segítőkészek voltak, bármilyen problémával is fordultam hozzájuk.

Köszönöm Dr. Langer Gábornak, hogy még diákköri munkás koromban megismertetett a vákuumtechnika, a vékonyréteg előállítás és sok minden más alapjaival és társ témavezetőként segítette a tudományos diákköri dolgozatom elkészítését is. Bár a diploma- és PhD munkám vezetésében témavezetőként nem vett részt, továbbra is meghatározó módon segítette és segíti ma is munkámat. Az általa készített, bátran állíthatom, hogy világszínvonalú minták nélkül kísérleti munkáim töredéke sem valósulhatott volna meg. Külföldi munkáim során is folyamatosan biztosította a megfelelő mintákat, melyek előállítása gyakran nem rutin feladat volt. Sokszor több hónapos, de pl. a határfelület élesedésének kimutatásához készült minta esetében kb. egy éves fejlesztői munkájára volt szükség ahhoz, hogy a kitalált kísérleteket sikeresen megvalósíthassuk.

Köszönöm Dr. Szabó Istvánnak és Dr. Cserhádi Csabának, hogy a számítógépes modellszámolások alapjaival megismertettek. Bár a tanulmánygyűjteményben nem szerepelnek a modern zaj analízissel kapcsolatos munkáim, köszönöm Dr. Szabó Istvánnak, hogy bevezetett ebbe a területbe is. Dr. Cserhádi Csabának, pedig hálás vagyok azért is, hogy együtt dolgozhatunk a szilárdtest-reakciók kísérleti vizsgálatában. Tapasztalataink és gondolkodásmódunk nagyon jól kiegészítik egymást.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Erdélyi Gábornak, hogy bevezetett a klasszikus diffúziós mérési módszerek alapjaiba. Bár a radioaktív nyomjelzéses módszerrel kapott eredményeim nem szerepelnek az értekezésben, a közös szemcsehatár diffúziós mérések tapasztalatai nagymértékben segítették későbbi munkáimat.

Dr. Daróczi Lajosnak köszönöm a rendkívül sokféle technikai segítséget, és a nélkülözhetetlen transzmissziós mikroszkópos vizsgálatokat. Itt köszönöm meg Harasztosi Lajos tanszéki oktató mérnök segítségét is a technikai problémák megoldásában.

Külön köszönet illeti Dr. Katona Gábort (a Szilárdtest Fizikai Tanszék munkatársa), Dr. Balogh Zoltánt (posztdoktor a Stuttgarteri Egyetemen) és Dr. Parditka Bence (a Szilárdtest Fizikai Tanszék munkatársa) akik még PhD hallgató korukban csatlakoztak munkámhoz. Idejüket nem kímélve, rendkívül sok időigényes számolási és kísérleti feladatot végeztek el. S ami ennél is fontosabb, hogy a kezdetektől kérdéseik, saját ötleteik voltak, melyek nagyon nagymértékben inspirálóan hatottak munkámra. Ugyanígy hálával tartozom jelenlegi PhD hallgatómnak, Tomán Jánosnak, aki legújabb eredmények sikereihez járult hozzá és jelenleg is nagyon nagy mértékben segíti munkámat.

Köszönet illeti Bakóné Kósa Katalint, Gargya Józsefnét, Kosztyu Mihálynét és Szabados Sándornét (már nyugállományba vonult) is, a Szilárdtest Fizikai Tanszék adminisztratív és laboratóriumi asszisztens dolgozóit, a számos segítségért, mellyel megkönnyítették munkámat.

Köszönetet mondok a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézete (ATOMKI) munkatársainak is, akik segítettek munkámat. Elsősorban a Szilárdtest Fizikai Tanszék és az ATOMKI által közösen létrehozott és üzemeltetett Anyagtudományi Labor munkatársait illeti köszönet. Mindenekelőtt köszönet illeti Dr. Csik Attilát, aki Dr. Langer Gábor közvetlen munkatársaként szintén fontos szerepet játszott a kísérleti munkák megalapozásában. Dr. Vad Kálmánt pedig köszönet illeti azért a fáradhatatlan munkáért, mellyel a közös labor működésért dolgozik.

Külföldi munkáim során az ottani munkatársak segítsége példaértékű volt. Első pillanattól kezdve egyenrangú partnerként tekintettek rám és mindent megtettek a közös siker elérésének érdekében. Elsősorban négy intézmény munkatársainak kell köszönetet mondanom: a Marseille-ben található Aix-Marseille Egyetem Provence-i Anyagtudományi Mikroelektronikai Nanotudományi Intézete, az Ulmi Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszéke, a berlini BESSY szinkrotron intézet és a Stuttgarteri Egyetem Anyagtudományi intézete (korábban a Münsteri Egyetem Fizika intézete).

Az Ulmi Egyetemen Prof. Dr. Paul Ziemann tanszékvezetőt illeti meg a köszönet, hogy nyitott volt az együttműködésre és mindig segítette a közös munkát. Nem felejtettem ki Prof. Dr. Hans-Gerd Boyen nevét sem, aki azóta a Hasselt-i Egyetem munkatársa Belgiumban. Az Ulm-i munkáink sikerében döntő szerepe volt. Szakértelme és segítőkészsége példátlan.

A BESSY munkatársai közül elsősorban Dr. Ivo Zizak nevét kell kiemelnem, aki rendkívül sok és hasznos segítséget nyújtott a szinkrotronos méréseink tervezése és kivitelezése során. Szó szerint éjjel-nappal rendelkezésünkre állt.

A stuttgarti munkatársak közül pedig Prof. Dr. Guido Schmitz nevét kell megkülönböztetett hálával említenem, hiszen az elmúlt öt-hat évben nagyon sikeres együttműködést folytattunk, mely remélhetőleg továbbra is folytatódni fog. Noha már fentebb említettem, de Dr. Balogh Zoltán nevét itt sem hagyhatom el, hiszen a stuttgarti együttműködés sikerében neki is múlhatatlan érdemei vannak.

Nem felejtettem el köszönetemet kifejezni Prof. Dr. Trócsányi Zoltán akadémikusnak, a Debreceni Egyetem Fizikai Intézete igazgatójának, aki bátorította az MTA doktori fokozatra való pályázásomat és segítséget nyújtott a pályázat elkészülésében.

Végül, de messze nem utolsó sorban, néhány mondatban ki nem fejezhető hálával tartozom családomnak. Elsősorban feleségemnek, gyermekeimnek és szüleimnek az áldozatos, folyamatos támogatásukért.