

A 2005 december 31-én zárult OTKA pályázat (T 038125) zárójelentése

Dr. Beke Dezső

Diffúzió és szegregáció nanoszerkezetekben

A kutatás célkitűzései:

A gradiensenergia-tag, a feszültségek, illetve a nem-linearitások kombinált hatásait kívánjuk vizsgálni vékony filmekben illetve multirétegekben. Elsősorban az erős nem-linearitások miatti asszimmetrikus koncentrációprofil jellegzetességeit kívánjuk tanulmányozni Auger-mélységi profilozással (az MTA MFA-val együttműködve), illetve kisszögű Röntgen diffrakcióval és TEM-el. Továbbá hasonlóan vizsgálni kívánjuk a bi- és multirétegekben fellépő szegregációt, ami pl. oda vezethet, hogy kétalkotós rendszerben minden második határfelület elmosódott (A/B/A/B rendszerben, ha az A szegregál a B-n, mindig az A/B határfelület mosódik el, míg a B/A éles marad).

Elméletileg valamint vékony filmekben illetve golyós-malomban előállított nanokristályos rendszerekben kísérletileg vizsgáljuk a szemcseméret változása miatt és a szegregáció méretfüggése miatt fellépő változásokat. A nanoszemcsék tartományában rendezett ötvözetekben a szegregáció okozta várható rendezetlenség megjelenését, valamint rendezetlen ötvözetekben várható szemcse-stabilizációt fogjuk tanulmányozni.

Vékony (néhány atomi réteges) filmek beoldódásakor a diffúziós nem-linearitások és a szegregáció kinetikai kölcsönhatását tervezzük vizsgálni, a Marseille-i Egyetem kutatócsoportjával együttműködve (Auger-spektroszkópia). Továbbá, a Hwang-Balluffi-módszerrel vizsgálni kívánjuk, hogy nanokristályos filmekben történő átbukkanás méréséből meghatározható szemcsehatár-diffúziós együtthatók és a rádió-tracer technikával mérhető együtthatók egyeznek-e, van-e bármilyen eltérés a nanokristályos illetve nagyszemcsés anyagokban mért szemcsehatár-diffúziós együtthatók között.

Kutatási eredmények:

Az eredményeket, a kutatási tervvel összhangban, a következő fő pontokban foglalom össze:

- 1. A diffúziós együttható erős összetétel-függése miatt fellépő nem-linearitások vizsgálata vékony, néhány atomi réteges, filmek beoldódási kinetikájából*
- 2. Szegregáció és stabilitás vizsgálata bi- és multirétegekben valamint szegregáció okozta kémiai rendezetlenség és szemcsestabilizáció vizsgálata nanokristályos ötvözetekben*

- 1. A diffúziós együttható erős összetétel-függése miatt fellépő nem-linearitások vizsgálata vékony, néhány atomi réteges, filmek beoldódási kinetikájából*

Először szimulációkból, majd kísérletileg is megmutattuk, hogy ha a diffúziós együttható erősen függ a koncentrációtól, akkor az eredetileg éles határfelület

lineárisan (nem parabolikusan, ahogyan azt a klasszikus Fick I. egyenletből várnánk) tolik el nanoskálán, sőt eredetileg elmosódott határfelület kiélesedhet még ideális (korlátlan kölcsönös oldhatóságú) szilárd rendszerekben is [1,2] (Mo-V rendszer). Szimulációkból ugyancsak megmutattuk, hogy a kiélesedés akkor is végbemegy, ha a diffúziós feszültségek hatását figyelembe vesszük [3].

A határfelület nem parabolikus eltolódását szimulációkból, illetve kísérletekből is igazoltuk fázisszeperálódó (Ni-Au) rendszerben, ahol ez az eltérés a diffúziós együttható exponenciális koncentrációfüggését jellemző m kitevőn túl ($D(c)=D(0)10^{mc}$) a V/kT kölcsönhatási paramétertől (V arányos a képződési hővel, k a Boltzmann konstans és T a hőmérséklet) is függ [4,5]. Itt a Hwang-Baluffi módszert használva a kinetikák kezdeti szakaszából az aranyak a Ni szemcsehatár-menti diffúziós együtthatóját is meg tudtuk határozni, és azt kaptuk hogy az jól egyezik más módszerekkel meghatározott értékekkel [5].

Vékonyfilmek beoldódásának szimulációjában rámutattunk arra, hogy két, korábban nem vizsgált, tényező (a diffúziós együttható összetétel-függése, valamint a felületközeli és felület alatti ugrási frekvenciák aránya) jelentősen befolyásolhatja a megfigyelhető jelenségeket, és például az un. surfractant beoldódási módus sokkal ritkábban (ha egyáltalán) figyelhető meg, mint ahogy ezek figyelembe vétele nélkül várható. (Ez a beoldódási kinetika azt jelentené, hogy a vékony film szabad felületét nagyon hamar beborítja a matrix atomokból álló, egy-két atomi réteg vastag réteg és a beoldódás csak ezután folytatódik) [6]. Továbbá megmutattuk, hogy a nanoskálán végtelen gyors kinetikát jósoló diffúziós paradoxon feloldható: egy kezdeti éles koncentrációprofil esetén a határfelület véges diffúziós permeabilitása határozza meg az áramot, amely kezdetben jó közelítéssel állandó és ez lineáris kinetikához vezethet. Ebben a közleményben, az irodalomban először, megadtuk a határfelületi reakciókhoz rendelhető kinetikai együttható atomisztikus értelmezését is [7], arra az esetre, amikor nincs extra potenciálgát jelen a határfelületnél. Itt azt is megmutattuk, hogy ha az eredetileg egyszerű kicserélődése modellt vakancia mechanizmusra általánosítjuk az eredmények nem változnak lényegesen. A fenti eredmények a nanoskálájú szilárdtest reakciók értelmezésében fontosak lehetnek. Megmutattuk, hogy ebből kiindulva, a nagy hajtóerők (pl. feszültség, elektromos tér gradiensei) hatásának nanoskálájú tárgyalása általánosan elvégezhető [8].

Kísérleteket végeztünk különböző kémiai elmosódottságú határfelületeket előállítva Co-Ru illetve Cu-Ni multirétegeken, és azt találtuk, hogy egyértelmű kapcsolat van a mágneses ellenállás, illetve az anomális Hall effektus és a határfelületek élessége között. Ugyancsak megkezdjük (francia partnerünkkel kooperációban) a Si beoldódásának vizsgálatát amorf Ge-ba, valamint a porlasztási körülmények (elsősorban a hordozó hőmérséklete) hatását Mo-V rendszerben arra, hogy minden második határfelület jobban elmosódott. Mindkét esetben az eredmények értékelése folyamatban van. Ezen utóbbi kísérletek kismértékű „csúsztatás” az magyarázza, hogy eredetileg Mo-V illetve Co-Ru és Ni-Cu multirétegekben nem tervezetünk kísérleteket az élesedés vizsgálatára, de a szimulációs eredmények alapján ez indokoltnak látszott és Science-ben elfogadott cikk [2] igazolta, hogy érdemes volt ezt megtenni.

2. Szegregáció és stabilitás vizsgálata bi- és multirétegekben valamint szegregáció okozta kémiai rendezetlenség és szemcsestabilizáció vizsgálata nanokristályos ötvözetekben

Vizsgáltuk az Sb diffúzióját és szegregációját amorf Si filmen keresztül, valamint Si/Si_{1-x}Sb_x/Si amorf vékony filmekben a középső rétegben lezajló spinodális bomlást (x=18 ill 24%) [9, 10]. Azt kaptuk [10] (in situ Auger Elektron-Spektroszkópiai, AES, vizsgálatokból), hogy az antimon szegregációs együtthatója és diffúziós együtthatója meghatározható és a szegregációs valamint diffúziós aktiválási energia értéke mintegy 90 KJ/mol illetve 178 KJ/mol. Érdekes eredmény, hogy a kristályos Si-hoz viszonyítva a diffúziós együttható 10-11 nagyságrenddel nagyobb. Elektronmikroszkópos és SNMS (Secondary neutral mass spectroscopy) mélységi profilírozásból azt kaptuk, hogy amorf Si/SiSb/Si hármass rétegekben a felületi szegregációnak nagy szerepe van abban, hogy a SiSb rétegben irányított spinodális bomlás megy végbe [9].

Nanoskálájú multirétegek termikus stabilitásával kapcsolatosan a következő eredményeket kaptuk. Amorf Si/Ge illetve As₆Se₉₄/Se₅₀Te₂₀ multirétegekben a lézerbesugárzás hatására lejátszódó optikai változások vizsgálatából azt kaptuk, hogy As₆Se₉₄/Se₅₀Te₂₀ multirétegekben a fényindukált diffúzióknak is fontos szerepe lehet az optikai adatrögzítésben [11]. A másik eredmény amorf-Si/nanokristályos-Ag multirétegek degradációjára vonatkozott: azt kaptuk, hogy a degradáció az Ag szemcsehatárok befűződéseivel és átlukadások keletkezésével, majd Ag szigetek formálódásával megy végbe [12].

Pd₃Zr rendszerben megmutattuk [13], hogy bár az őrlési körülmények befolyásolhatják azt a viselkedést, amelyet német szerzők (PRL **81** (1988) 1114) közöltek (golyósmalmos őrléssel kialakított, nanokristályos Pd₃Zr fázis hőkezelés közben egy meghatározott hőmérséklet-idő ablakban együtt tud létezni nanokristályos Pd(Zr) szilárdoldattal) - ha az oxidációt kizárjuk – a jelenség valóban megfigyelhető. Új a mi méréseinkből az, hogy a szilárdoldat szemcsemérete lényegesen kisebb, mint a rendezett fázisé, valamint az, hogy a rendezett fázis szemcsemérete hibahatáron belül megegyezett a teljes visszaállásakor megfigyelt szemcsemérettel. Ez azért lényeges mert, az előbb említett közleményben a szerzők (kvalitatív termodinamikai megfontolásokból) úgy érveltek, hogy két fázis együtt-létezése kis szemcseméretnél következhet be. Ekkor azonban az együtt létező fázisok szemcsemérete közel azonos kellene, hogy legyen és a szemcsenövekedés során kellene bekövetkeznie a visszatérésnek a tiszta rendezett fázisba. Ezért felvetettük, hogy az általunk korábban szimulációkból talált eredmény (is) (Surf. Sci. 290 (1993) 345) lehet magyarázat: nanokristályos rendezett fázis rendezetlenné válhat szegregációs okokból elegendően kis szemcseméreteknél, és ha az őrlés során egy széles szemcseméret-eloszlás van jelen, akkor a kritikus méret alá eső szemcsék elveszíthetik kémiai rendjüket.

Megmutattuk, hogy az R. Kirchheim által 2002-ben közölt (Acta mater. **50** (2002) 413), nanokristályos anyagokban a szegregáció által stabilizált szemcseméret hőmérséklet függésére vonatkozó eredmény, túlságosan leegyszerűsített modelltől adódik és így nem is teljesülhet általánosan (még azokra az esetekre sem, amelyeket példaként a szerző használt). Általánosabb egyenletet adtunk meg a hőmérsékletfüggésre és ennek érvényességét a rendelkezésre álló adatokból igazoltuk [14].

In situ AES kinetika vizsgálatokból meghatároztuk a Ta szemcsehatár diffúzióját vékony Cu filmen keresztül, mérve a Ta kibukkanását és telítődését a felületen (Hwang-Balluffi—módszer). Azt kaptuk, hogy a Ta szemcsehatár-diffúziós aktiválási energiája 0.7±0.2 eV [15].

Kísérleteket (AES kinetika méréseket illetve tracer diffúziós méréseket) végeztünk Ni szemcsehatár diffúziójának vizsgálatára W-ban, az eredmények kiértékelése most van folyamatban.

Két, eredetileg tervezett, kísérletre nem került sor: Co szemcsehatár-diffúziójának vizsgálatára W-ban illetve a Pd-nak ezüstbe történő beoldódásának mérésére. Ezt részben az előző pontban említett – nem tervezett - kísérletekre fordított erőfeszítések, illetve az amorf Si/SiSb rendszernek valamint az amorf multirétegek termikus stabilitásával kapcsolatos szintén nem tervezett kísérletek és eredményeik indokolják.

Kiemelt tudományos közlemények:

Az új alapkutatási eredményeket 33 közleményben publikáltuk. A cikkek összesített impakt faktora 70.46

Az alábbi lista a záró beszámolóban hivatkozott publikációkat tartalmazza:

1. Erdélyi Z, Szabó IA, Beke DL
Interface Sharpening instead of Broadening by Diffusion in Ideal Binary Alloys
Phys. Rev. Letters 89/16: 165901-1 – 165901-4 (2002)
IF: 7.323
2. Erdélyi Z, Sladeczek M, Stadler, Lorenz M, Zizak I, Langer GA, Kis- Varga M, Beke DL, Sepiol B
Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys
Science 306: 1913-1915 (2004)
IF: 31.853
3. Erdélyi Z, Beke DL
Stress effects on diffusional interface sharpening in ideal binary alloys
Phys. Rev B 68: 092102-1 – 092102-4 (2003)
IF: 2.962
4. Erdélyi Z, Katona GL, Beke DL
Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility
Phys. Rev. B 69: 113407-1 – 4 (2004)
IF: 3.075
5. Katona GL, Erdélyi Z, Beke DL, Dietrich Ch, Weigl F, Boyen H-G, Koslowski B, Ziemann P
Experimental evidence for a nonparabolic interface shift on the nanoscale during the dissolution of Ni into bulk Au(111)
Phys. Rev. B 71: 115432-1 – 5 (2005)
IF: 3.075
6. Erdélyi Z, Beke DL
Importance the proper choice of transition rates in kinetic simulations of dynamic processes
Phys. Rev. B 70: 245428-1 - 6 (2004)
IF: 3.075
7. Beke DL, Erdélyi,
Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale
Phys. Rev. B 73: 035426-1-7 (2006)

- IF: 3.075
8. Beke DL, Erdélyi,
Diffusion under large driving forces
Defect and Diffusion Forum 249: 119-126 (2006)
IF: 0.343
 9. Csik A, Erdélyi G, Langer GA, Daróczi L, Beke DL, Nyéki J, Erdélyi Z
Pattern formation in SiSb system
Vacuum 80, 168-173 (2005)
IF: 0.902
 10. Nyéki J, Girardeaux C, Erdélyi Z, Csik A, Daróczi L,
Langer G, Beke DL, Rolland A, Bernardini J, Erdélyi G
Sb diffusion and segregation in amorphous Si thin films
Defect and Diffusion Forum 237/240: 1246-1251 (2005)
IF: 0.343
 11. Malyovanik M, Ivan S, Csik A, Langer GA, Beke DL,
Kökényesi S
Laser-induced optical changes in amorphous multilayers
Journal of Appl. Phys. 93/1: 139-142 (2003)
IF: 2.171
 12. Kapta K, Csik A, Daróczi L, Papp Z, Beke DL, Langer GA,
Greer AL, Barber ZH, Kis-Varga M
Degradation of Ag/Si multilayers during heat treatments
Vacuum 72: 85-89 (2004)
IF: 0.612
 13. Kis-Varga M, Beke DL, Csik A
Influence of milling conditions on the segregation-induced instability of Pd₃Zr
Mechanochemistry and Mechanical Alloying 2003.
J. of Materials Science 39: 5185-5188 (2004)
IF: 0.864
 14. Beke DL, Cserhádi C, Szabó IA
Segregation inhibited grain coarsening in nanocrystalline alloys
J. of Applied Physics 95/9: 4996-5001 (2004)
IF: 2.255
 15. Erdélyi G, Langer G, Nyéki J, Kövér L, Tomastik C, Werner WSM,
Csik A, Stoeri H, Beke DL
Investigation of Ta grain boundary diffusion in copper by means of Auger
electron spectroscopy
Thin Solid Films 459: 303-307 (2004)
IF: 1.647

Ezen kívül a következő könyveket szerkesztettem illetve könyvekben írtam fejezeteket:

Bernardini J, Beke DL

Diffusion in nanomaterials in „Nanocrystalline materials properties and applications”

Eds: Knauth P, Schoonman J. Kluwer Academic Publ., Boston, 2002
pp. 42-47.

Sidorenko SI, Beke DL, Kikineshi AA

Materials Science of Nanostructures

Kyiv, "Naukova Dumka" 2002

Ed. M.K. Pynina

Beke DL (kötetszerkesztő)

Nanodiffusion. Diffusion in Nanostructured Materials

Trans Tech Publications LTD

Switzerland, Germany, UK, USA. 2004

Erdélyi G, Beke DL, Szabó IA

Chapter 7. Study of phenomena occurring at solid/solid interfaces. Investigation of interface diffusion and segregation by the radiotracer technique

"Radiotracer Studies of Interfaces" pp. 163 – 214

Ed: Horányi G, Elsevier Ltd, 2004