

Zárójelentés

Határfelületek mozgása nanorendszerekben

F43373 – Ifjúsági OTKA pályázat

Témavezető: Dr. Erdélyi Zoltán

A MUNKATERV RÖVID ÖSSZEFOGLALÓJA

A pályázat keretein belül az alábbi vizsgálatokat kívántuk elvégezni számítógépes modellszámítások segítségével. A munkatervben azonban azt is jeleztük, hogy amennyiben módunkban áll, az elméleti, illetve a számítógépes szimulációkból kapott eredményeink igazolására kísérleteket is végzünk és ezek eredményeiről is beszámolunk.

- I. Fázisszeperálódó rendszerekben, a kémiai okok miatt éles határfelület eltolódásának vizsgálatát terveztük koncentrációfüggő diffúziós együttható (D) figyelembevételével. Azt vártuk, hogy D koncentrációfüggése, illetve a korlátozott oldékonyság együttes hatása a határfelület időbeli eltolódását befolyásolja.
- II. Továbbá, vizsgálni kívántuk a feszültségek hatását a korlátlan oldékonyságú rendszerekben végbemenő, diffúziós eredetű határfelület-élesedésre.
- III. Vizsgálni kívántuk, hogy a fázis szeparációs rendszerekben kimutatott úgynevezett „surfactant” jelenség mennyiben módosul, ha figyelembe vesszük a diffúziós együttható koncentrációfüggését is. A jelenség lényege abban áll, hogy egy kritikus hőmérséklet felett a beoldódás nem az eddig tárgyalt módon megy végbe, hanem előbb eltemetődik az eredetileg a felületen lévő vékonyfilm, majd ezután oldódik be. Azt gondoltuk, hogy D koncentrációfüggése alapjaiban befolyásolhatja magát a jelenséget is.
- IV. A feszültségek határfelület eltolódására gyakorolt hatását szintén vizsgálni kívántuk, mely azon felül, hogy minden bizonnyal befolyásolja az eltolódás sebességét, annak kinetikáját is megváltoztathatja.
- V. Számolásainkat ki kívántuk terjeszteni olyan irányba, melyek segíthetnek a reakció diffúzió atomisztikus megértésében, azaz amikor a diffúziós zónában (DZ) rendezett fázis is létrejöhet.

MEGVALÓSÍTÁS

I. Feladat

Kétalkotós, fázisszeperálódó rendszerekben, a kémiai okok miatt éles határfelület eltolódásának vizsgálatára számítógépes szimulációkat végeztünk koncentrációfüggő diffúziós együttható (D) figyelembevételével. A használt modell egy determinisztikus kinetikai modell [I.1-2], melyben a diffúzió irányára merőleges atomi síkok összetételének időbeli változása az alábbi egyenletek szerint számítható:

$$\frac{dC_i}{dt} = -z_v \left[C_i(1-C_{i-1})\Gamma_{i,j-1} - (1-C_i)C_{i-1}\Gamma_{i-1,j} + C_i(1-C_{i+1})\Gamma_{i,j+1} - (1-C_i)C_{i+1}\Gamma_{i+1,j} \right],$$

ahol C_i az AB kétalkotós rendszer A komponensének az atomtörtje, z_v a vertikális koordinációs szám, $\Gamma_{i,j+1}$ pedig az A atomok i -edik rétegről az $i+1$ -ik rétegre történő ugrásának gyakorisága (ugrási frekvencia). Az ugrási frekvenciát Arrhenius-típusúnak tételeztük fel:

$$\Gamma_{i,j+1} = \nu \exp\left(-\frac{E_{i,j+1}}{kT}\right),$$

ahol ν az úgynevezett próbálkozási frekvencia, k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, $E_{i,j+1}$ pedig az aktivációs gát, mely elvileg többféleképpen megválasztható, ha kielégíti a következő feltételt:

$$\frac{C_i(1-C_{i+1})}{C_{i+1}(1-C_i)} = \frac{\Gamma_{i+1,j}}{\Gamma_{i,j+1}}.$$

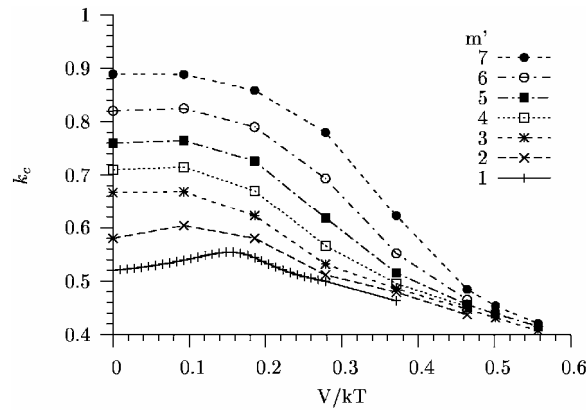
Mi az alábbi alakot használtuk:

$$E_{i,j+1} = \hat{E}^0 - \alpha_i + \varepsilon_i,$$

$$E_{i+1,j} = \hat{E}^0 - \alpha_i - \varepsilon_i,$$

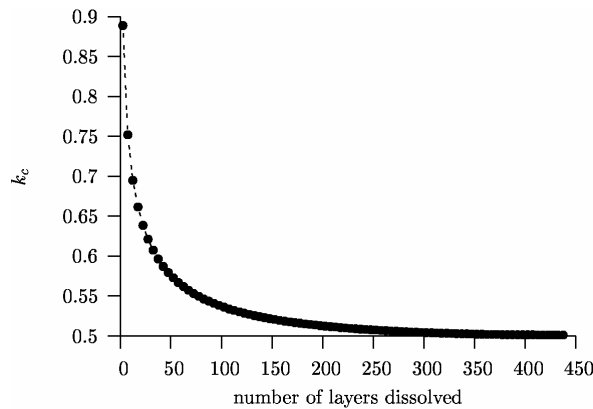
ahol \hat{E}^0 a nyeregponti energiát tartalmazó koncentráció független tag, α_i a komponensek párkölcsönhatási energiájának különbségével ($V_{AA}-V_{BB}$), míg ε_i a keverési energiával ($V=V_{AB}-(V_{AA}+V_{BB})/2$) arányos koncentrációfüggő tagok. Megmutatható, hogy az α_i tag éppen a diffúziós együttható koncentrációfüggését határozza meg, ε_i pedig a fázisszeperációs hajlamot [I.1-3].

Ahhoz, hogy a határfelület elmozdulását vizsgálhassuk, egy félvégtelen A, illetve B mátrixot illesztettünk össze, majd felrajzoltuk a határfelület pozícióját az idő függvényében. A számolást különböző V (V/kT), illetve m' paraméterek ($m' \propto V_{AA}-V_{BB}$, megadja, hogy hány nagyságrenddel gyorsabb a diffúzió a tiszta B mátrixban, mint az A-ban) mellett megismételtük és azt kaptuk [I.2-3], hogy paraméterek konkrét értékétől függően a határfelület elmozdulása jelentősen eltérhet a Fick egyenletekből várható négyzetgyökös kinetikától ($\propto t^{k_c}$, ahol k_c értéke eltérhet a 0,5-től). Kicsiny V/kT , és nagy m' értékeknél a k_c kinetikai exponens értéke közel 1 is lehet. Azonban növekvő V/kT esetén a négyzetgyökös (parabolikus) kinetikától való eltérés csökken, k_c értéke közelít a 0,5-hez, sőt ha m' kicsi, akár kisebb is lehet 0,5-nél (I.1 ábra).



I.1 ábra A kinetikus exponens értéke a V/kT függvényében, különböző m' értékek mellett.

Végül megjegyezzük, hogy a parabolikus kinetikától való eltérés egy valódi „nano-effektus”, mivel az idő előrehaladtával (hosszabb határfelület elmozdulásnál) a kinetika egyre inkább parabolikus lesz a bemeneti paraméterektől függetlenül (I.2 ábra).

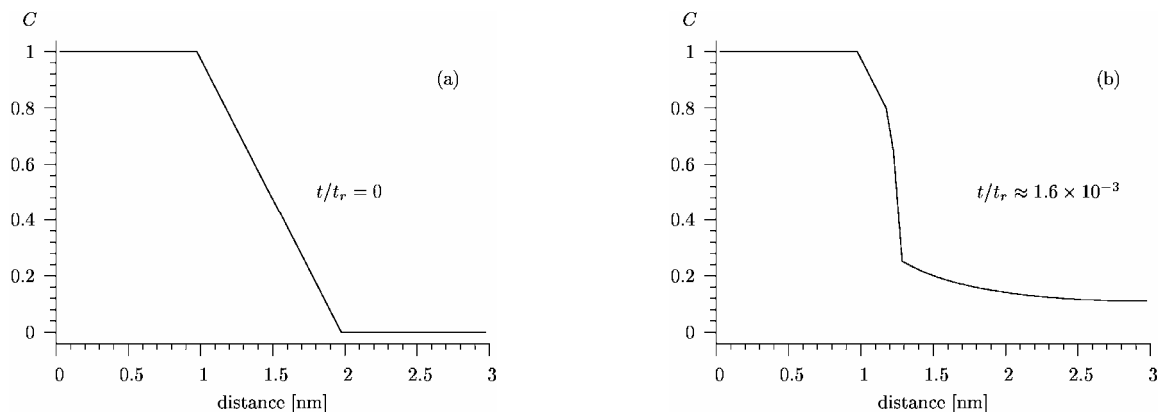


I.2 ábra A kinetikus exponens értékének változása a határfelület elmozdulása során ($m'=7$, $V/kT=0.09$). A határfelület előrehaladásával csökken, egyre inkább közeledik k_c értéke a 0,5-hez.

II. Feladat

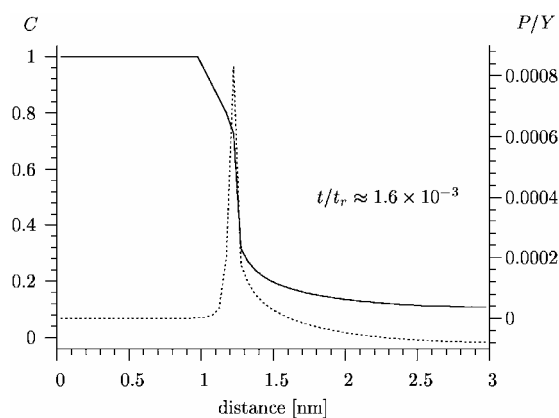
Korábban, atomisztikus modellekkel történő számítások során azt kaptuk, hogy egy tiszta A, illetve B mátrix között lévő diffúz határfelület erősen koncentrációfüggő diffúziós együttható esetén abban az esetben is kiélesedhet hőkezelés során, ha az A, illetve B atomok korlátlanul oldják egymást [II.1]. Azonban ezekben a számításokban a különböző eredetű feszültséghatások figyelembevétele még nem, vagy csak részben megoldott, a feszültségek relaxációjának befoglalása a modellekbe pedig még nehezebb feladat. Viszont ismeretes, hogy a feszültségek jelentősen befolyásolhatják a diffúziós keveredést. Ezért ezeknél a vizsgálatoknál az atomisztikus modellek helyett egy folytonos diffúziós modellt használtunk [II.2-3], melyben már számításba tudtunk venni különböző eredetű feszültséghatásokat (a rácsállandók különbségéből eredő, ún. *beépített feszültség*; a különböző hőtágulási együtthatók következtében fellépő *termikus feszültség*; a határfelületen átfolyó, nullától különböző térfogatáram miatt, a diffúziós keveredés közben felépülő *diffúziós feszültség*) és ezek relaxációját [II.4-5].

Az II.1. ábrán az látható, hogy a feszültségátások elhanyagolásával hogyan történik meg az eredetileg elmosott (diffúz) határfelület kiélesedése [II.4].



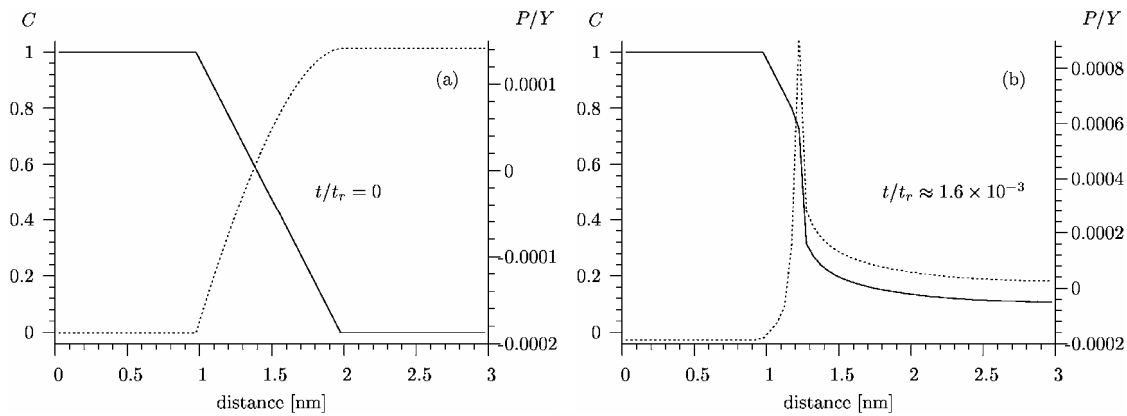
II.1 ábra A Mo atomok eloszlása (a) kezdetben és (b) bizonyos idő elteltével Mo/V multirétegbeli határfelületnél, a feszültségátások elhanyagolása mellett.

Mint az a II.2. ábrán látható, a diffúziós eredetű feszültségátások figyelembevételével is élesedik a határfelület, noha egy éles feszültségcsúcs épül fel a Mo oldalon, míg a V-ban egy ellentétes előjelű homogén feszültség keletkezik. Ez az aszimmetrikus feszültségeloszlás is, úgy mint az élesedés maga, annak köszönhető, hogy a Mo atomok könnyedén bele tudnak diffundálni a V mátrixba és ott homogén módon eloszlának, míg a V atomok csupán alig jutnak tovább a határfelületnél a Mo mátrixban.



II.2 ábra A Mo atomok eloszlása (folytonos vonal) bizonyos idő elteltével Mo/V multirétegbeli határfelületnél, a diffúziós eredetű feszültségátások figyelembevételével. A szaggatott vonal a megfelelő feszültségeloszlást [P/Y , ahol $Y=E/(1-\nu)$, E a Young-modulus, ν Poisson szám] mutatja.

Ha a termikus eredetű feszültségeket is figyelembe vesszük, már kezdetben is van egy inhomogén feszültségeloszlás [II.1, II.3] a mintában, mely diffúziós keveredés közben a II.2. ábrához hasonlóan változik (II.3 ábra).



II.3 ábra A Mo atomok eloszlása (folytonos vonal) bizonyos idő elteltével Mo/V multirétegbeli határfelületnél, a diffúziós eredetű, valamint termikus feszültségátvitel figyelembevételével (a) kezdeti, illetve (b) egy későbbi időpontban. A szaggatott vonal a megfelelő feszültségeloszlást [P/Y , ahol $Y=E/(1-\nu)$, E a Young-modulus, ν Poisson szám] mutatja.

A beépített feszültségeket is figyelembe véve a II.3 ábrán látható összetétel- és feszültségátvitelhez nagyon hasonló eredményt kapunk. Tehát a határfelület élesedése nagy diffúziós aszimmetriájú rendszerek esetében általánosan várható, mely nagy gyakorlati jelentőséggel bír. Ugyanis ezek szerint megfelelő hőkezeléssel egy eredendően elmosott határfelület élesíthető ideális rendszerek esetében is, ha a diffúziós együttható jelentősen függ az összetételtől.

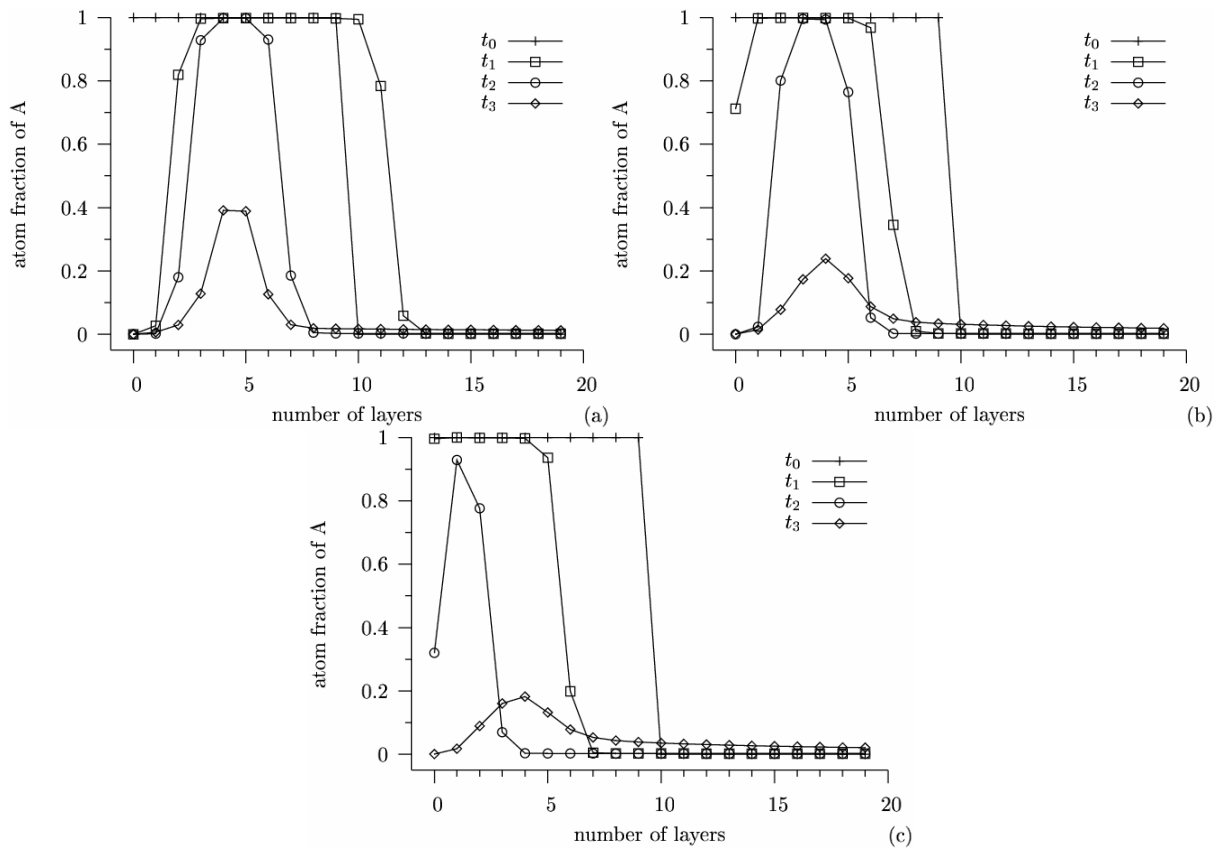
III. Feladat

Vizsgálataink során kiderült, hogy a kitűzött feladat megvalósításához felül kell vizsgálnunk az irodalomban alkalmazott determinisztikus kinetikai modelleket. Ugyanis a modellekben használatos ugrási frekvencia megválasztása tetszőleges, amíg az úgynevezett részleges egyensúly feltételét kielégítik. Így több egymástól eltérő ugrási frekvencia alakot alkalmaznak. A célkitűzésünkben szereplő „surfactant” jelenség felfedezése során használatos ugrási frekvencia például teljesen elhanyagolja azt a nyilvánvaló tényt, hogy egy adott típusú atom eltérő sebességgel mozog különböző anyagokban, azaz, hogy a diffúziós együttható függ a minta összetételétől. Továbbá az is kiderült, hogy több, az irodalomban fellelhető modellben, a szabad felület közelében a kétalkotós szilárdoldat egyik összetevőjének atomjai lassabban mozognak, mint a térfogatban, mely szintén meglehetősen ellentmondó, figyelembe véve, hogy a felület közelében mindig sok a hibahely, mely az atomi mozgásokat jelentősen felgyorsítja. Ugyanakkor ez az ugrási frekvencia alak a kísérletekben megfigyelt egyensúlyi szegregációs izotermák reprodukálásában igen jól használható. Egy másik igen gyakran használt ugrási frekvencia alak tartalmazza a D koncentráció függését, viszont ez szoros összefüggésben van a szegregációs hajlammal. Ez azt jelenti, hogy minél erősebben függ D a koncentrációtól, annál erősebb a szegregáció a rendszerben. Így egy olyan kétalkotós rendszerben, melyben D koncentráció független, nem figyelhető meg szegregáció, mely ellentmond a kísérleti tapasztalatoknak (pl. a Cu-Ag rendszerben D gyakorlatilag koncentráció független ugyanakkor az Ag erősen szegregál a Cu felületén).

Munkánk során egy olyan ugrási frekvencia alakot javasoltunk, mely egyesíti az eddigiék előnyeit és kiküszöböli azok hátrányait. Rámutattunk, hogy mivel gyakorlatilag a fent említett

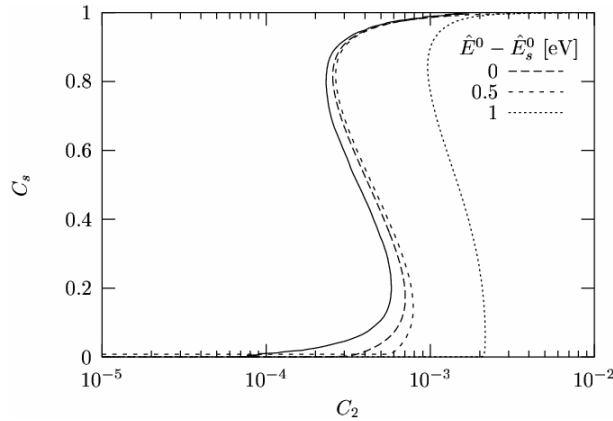
ugrási frekvenciákat alkalmazzák pl. a Monte Carlo számolásokban ugrási valószínűségként, analízisünk és javaslatunk nem csupán a determinisztikus modellek számára lényeges, hanem minden dinamikus folyamat számoló kinetikai modell részére is. [III.1-3]

Az új ugrási frekvencia alak alkalmazásával megmutattuk, hogy a „surfactant” jelenség csupán abban az esetben figyelhető meg, ha D gyakorlatilag koncentráció független és erős a szegregációs hajlam a rendszerben. (Lsd. III.1 ábra) Azonban arra is rámutattunk, hogy egyrészt ilyen rendszer igen ritka a természetben, másrészt kísérletileg még ebben az esetben is igen nehéz lenne kimutatni a jelenséget, minthogy ehhez tökéletes (diffúziós rövidzártól mentes) mintákra lenne szükség.



III.1 ábra A koncentráció profil időfejlődése 10 atomi réteg A anyag beoldódása során egy B mátrixba. A B atomok erősen szegregálnak ebben a rendszerben. (a) $m'=0$, azaz a D koncentráció független: surfactant beoldódási mód; (b) $m'=2$, azaz a diffúzió két nagyságrenddel gyorsabb a B mátrixban, mint az A rétegben: először „klasszikus” beoldódás figyelhető meg, majd a folyamat végén látható némi surfactant mód is; (c) $m'=4$ esetén csupán a „klasszikus” beoldódási mód látható.

Továbbá megmutattuk, hogy a felület közeli és a térfogati ugrási frekvenciák aránya rendkívül fontos a dinamikus folyamatok kinetikai vizsgálata szempontjából. Számos közlemény foglalkozik az úgynevezett kinetikus és egyensúlyi szegregáció összehasonlításával, azonban ezek kapcsolata nagymértékben függ az említett arány megválasztásától. Az általunk javasolt ugrási frekvencia segítségével ez a probléma is kezelhető, mely új lehetőségeket nyithat a további kutatások számára és az eddigi eredmények felülvizsgálatára.



III.2 ábra Az egyensúlyi (folytonos vonal) és kinetikai felületi szegregációs izotermák összehasonlítása. Az $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ paraméter a felületi és a térfogati ugrási frekvenciák arányát ($\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$) befolyásoló paraméter. $\hat{E}^0 - \hat{E}_s^0$ növelése $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ csökkenéséhez vezet. Jól látható, hogy $\Gamma_{surf}/\Gamma_{bulk}$ minél nagyobb, a kinetikai izoterma annál inkább megközelíti az egyensúlyit.

Ennek első lépéseként a determinisztikus modell segítségével számítógépes modellszámolásokat végeztünk, melyek során ellenőriztük, hogy a kinetikus és az egyensúlyi szegregációs izotermák milyen körülmények között esnek egybe. Ennek vizsgálata azért érdekes, mert számos kísérlet kiértékelése során feltételezik, hogy a két izoterma megegyezik. Ezt a lokális egyensúly hipotézisének (LEH) érvényességére alapozzák. Azonban mi megmutattuk, hogy ez nem minden esetben teljesül, tehát a kísérletek kiértékelése nem mindig lehetséges a LEH-t feltételező modellek segítségével. Továbbá rámutattunk, hogy még abban az esetben sem mindig vezetnek helyes eredményre a kiértékelések, ha a LEH teljesül. Ugyanis a felhasznált kiértékelési módszerek gyakran kontinuum egyenleteken alapulnak, melyek pontatlanná, megbízhatatlanná válnak atomi/nano skálán. [III.4-5]

IV. Feladat

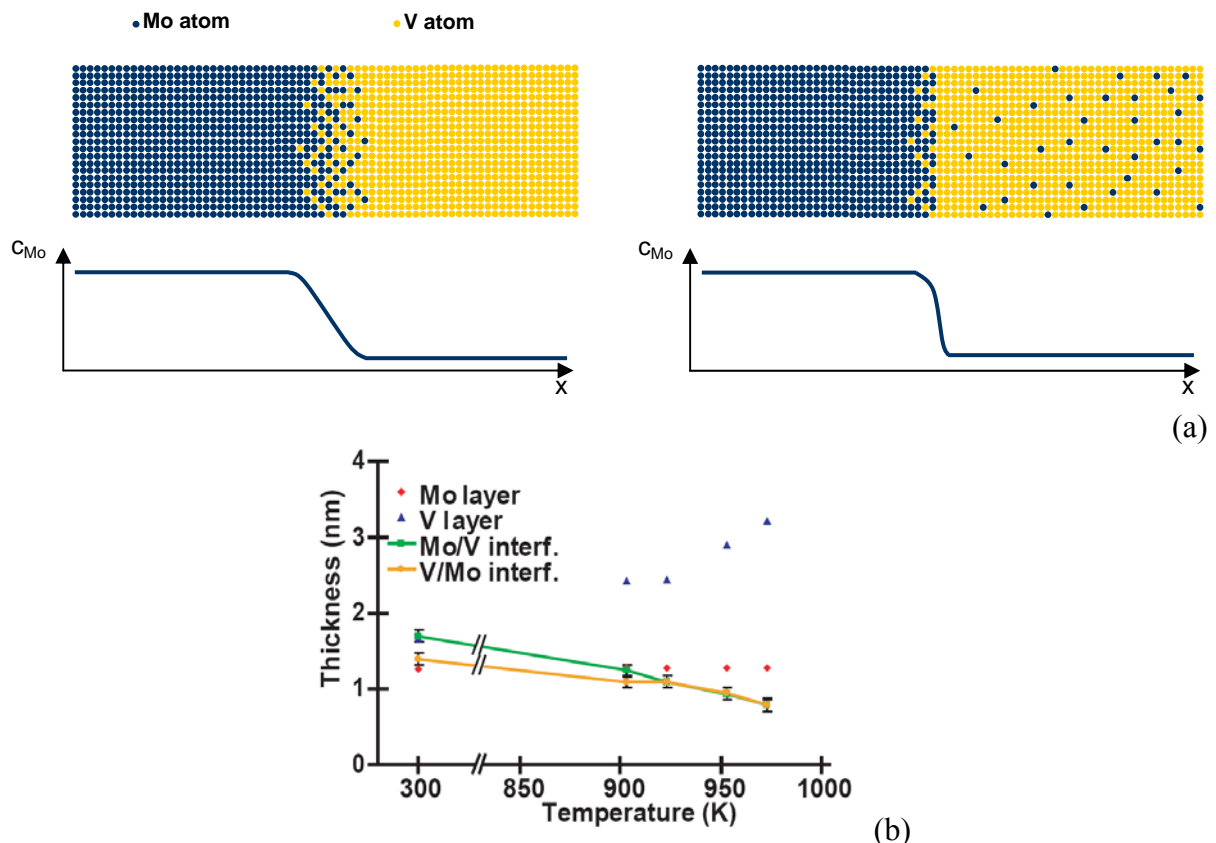
A II. Feladat megvalósítása során már foglalkoztunk a feszültség hatások diffúziós kinetikára gyakorolt hatásával. Ezen felül ebben a témakörben további vizsgálatokra nem került sor, mivel lehetőségünk nyílt az előző év(ek)ben született elméleti és számítógépes modellszámolásainkból nyert eredményeink kísérleti igazolására. A pályázat benyújtása során előre jeleztük, hogy ebben az esetben ezekről is beszámolunk és természetesen így részben módosulhat az előre tervezett idő- valamint feladat beosztás.

Mindemellett a feszültség és diffúzió kölcsönjátékára vonatkozólag születtek további közleményeink, melyek az eddig elért eredményeinkre támaszkodó összefoglaló, összehasonlító munkák voltak. Továbbá nemzetközi konferenciákon is beszámoltunk ezekről [IV.1-5].

Kísérleti bizonyíték a II. Feladathoz kapcsolódóan

Egy 2002-ben megjelent cikkünkben [Z. Erdélyi, I. A. Szabó, D. L. Beke, Interface Sharpening instead of Broadening by Diffusion in Ideal Binary Alloys, Phys. Rev. Letters 89/16 165901-1 - 165901-4 (2002)] számítógépes modellszámolásokra alapozva felvetettük, hogy az egymással kölcsönösen korlátlanul keveredő anyagrétegeket elválasztó néhány

atomsor szélességű elmosott (diffúz) határfelületek kiélesedhetnek. 2003-ban [Z. Erdélyi, D. L. Beke, Stress effects on diffusional interface sharpening in ideal binary alloys, Phys. Rev. B 68 092102 (2003)], a jelen pályázat keretein belül (Isd. II. Feladat), megmutattuk, hogy az élesedés a mintában létrejövő különböző eredetű feszültségek figyelembevételével is végbe megy. Tehát egy olyan általános folyamatról van szó, melynek kísérleti kimutatására nagy az esély. A jelenség kísérleti igazolásához, magnetronos porlasztásos vékonyréteg előállítás segítségével, magnéziumoxid felületén váltakozva, 25-25 db, kb. 3-3 nm (azaz kb. 20 atomsor) vastagságú molibdén és vanádium rétegeket hoztunk létre, melyek között a kevert zóna vastagsága kb. 1,5 nm volt. Az így létrehozott multirétegnek a hőkezelés során bekövetkezett változását röntgen (szinkrotron) diffrakciós módszer segítségével vizsgáltuk, melyből megállapítható volt, hogy a kevert zóna kiterjedése kb. a felére csökkent. A határfelületek diffúzió általi kiélesedése olyan rendszerekben, melyek összetevői korlátlanul oldani képesek egymást, több tudományterület számára is érdekes lehet. Az eddigi szemléletnek megfelelően a határfelületnél lévő kevert (diffúziós) zóna növekedésével játszódik le a keveredés. Ezzel ellentétben rámutattunk, hogy a keveredést atomi skálán vizsgálva a kevert zóna keskenyedhet is (Isd. IV.1 ábra). Eredményünket a Science 2004. decemberi számában tettük közzé [IV.6].

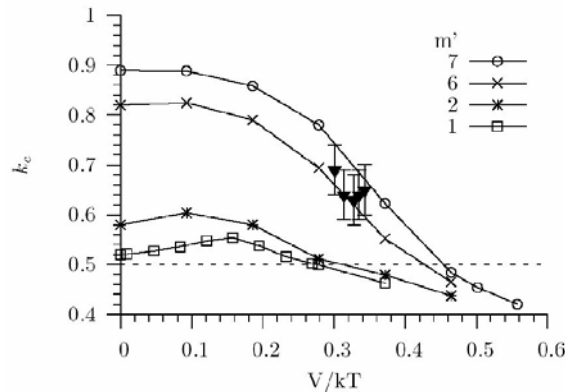


IV.1 ábra (a) A határfelület diffúziós eredetű élesedésének sematikus ábrázolása. (b) Az eredetileg diffúz határfelületi zónák vastagságának csökkenése a hőkezelés során. Ezen felül a „tisztá” Mo és V rétegek vastagságának változását is szemlélteti az ábra.

Kísérleti bizonyíték az I. és a III. Feladathoz kapcsolódóan

Vizsgálataink szerint (Isd. I. Feladat) a kétalkotós, fázisszeeparálódó rendszerekben, a kémiai okok miatt éles határfelület nem parabolikusan tolódik el, ha a diffúziós együttható

koncentrációfüggő. Ezt a jelenséget igazoltuk kísérletileg, mely során egy Au(111) egykristály felületére 2-3 nm vastagságú Ni réteget növesztettünk, majd ezeknek különböző hőmérsékleteken történő beoldódását vizsgáltuk XPS segítségével. Méréseink igazolták, hogy a határfelület valóban nem az idő négyzetgyökével arányosan tolódott el, hanem az idő k -adik hatványával arányosan, ahol k 0,6 és 0,7 közzé esett. (Izd. IV.2 ábra) [IV.7-10]



IV.2 ábra A csúcsára állított háromszöggel jelzett pontok a mérésből származó adatokat jelölik. A többi pont, illetve görbe a számítógépes modellszámolások eredménye (Izd. I.1 ábra).

Itt meg kell jegyezzük, hogy a beoldódási kinetika legelején egy kb. 2 atomi réteg vastagságú Au réteg jelent meg a Ni réteg felületén, mely látszólag „surfactant” jelenségnek felelt meg. Azonban különböző kísérleti módszerek (STM, LEED, UPS) segítségével sikerült kimutatnunk, hogy a Ni rétegben jelenlévő diffúziós rövidzárak mentén – Hwang-Balluffi elrendezésnek megfelelően – jutott fel az Au a Ni felületére.

V. Feladat

Az irodalomban általában azt feltételezik, hogy a DZ kialakulását és annak időbeli fejlődését az adott rendszerbeni diffúziós együtthatók határozzák meg. Például az egyszerű Darken-féle határesetben, egy kétalkotós rendszerben létrejövő DZ növekedését a Darken-féle kölcsönös diffúziós együttható kontrolálja. Azonban ez a megközelítés elromlik rövid diffúziós idő/úthosszak esetében, mivel ekkor Fick első törvényének értelmében a DZ növekedésének sebessége $1/t^{1/2}$ -nel arányos, azaz tart a végtelenhez t csökkenésével. Másképpen fogalmazva ez azt is jelenti, hogy az atomi áram tart a végtelenhez. Tehát nyilvánvaló, hogy rövid diffúziós úthosszak/idők esetében nem a klasszikus (Fick-féle) diffúziós jelenség limitálja a diffúziós áramot. Ez a diffúziós irodalomban régen fennálló paradoxon, melynek feloldására alapvetően két út ismeretes. Az egyik a határfelületi reakció kontrol, a másik pedig a nukleáció. Azonban ezek csak abban az esetben jelenthetnek megoldást, ha a kétalkotós rendszerben valamilyen okból a határfelületnél valamiféle extra diffúziós gát található, vagy új fázis nukleálódik a határfelületen. Viszont még ezekben az esetekben is csupán fenomenológikus „megoldások” szolgálnak a paradoxon „feloldására” (a megfelelő egyenletekbe a Fick-féle diffúziót rövidtávon felülíró, pl. időben lineáris zónanövekedést biztosító tagokat írnak), atomisztikus magyarázatot nem adnak. Ezekről eltérő esetek kezelésére pedig egyáltalán nem kínál megoldást az irodalom, jóllehet, mint azt mind elméletileg [V.1] mind kísérletileg kimutattuk [V.2-3], ilyenek is léteznek, pl. egyedi, koherens határfelületek is mozoghatnak, kiszélesedhetnek a négyzetgyököstől eltérő kinetika szerint.

A reakció diffúzió során két határfelület keletkezik, melyek eltolódási kinetikája határozza meg a keletkezett fázis növekedési kinetikáját. Azonban mielőtt ennek atomi szintű megértését, leírását megkísérelnénk, fontos megvizsgálni, hogy a fentebb említett egyedi határfelület elmozdulások során mi játszódik le atomi szinten. Nagyszámú számítógépes tapasztalatainkra, illetve elméleti számolásainkra alapozva megmutattuk, hogy rövid diffúziós úthosszak/idők esetében a határfelület véges permeabilitása korlátozza a diffúziós áramot, meggátolva annak végtelenné válását. Továbbá ennek köszönhető a határfelület rövid diffúziós úthosszaknál/időknél megfigyelhető nem parabolikus eltolódása/növekedése [V.4-10].

A reakció diffúzió tanulmányozására atomisztikus modell kidolgozásába kezdünk, melyek számítógépes alkalmazása folyamatban van.

Bibliográfia

- [I.1] D. L. Beke, C. Cserháti, Z. Erdélyi and I. A Szabó, Nanoclusters and Nanocrystals (American Scientific Publ., 2003), chap. Segregation in Nanostructures
- [I.2] Z. Erdélyi, G.L. Katona, D.L. Beke, *Phys. Rev. B*, **69/11** (2004)
- [I.3] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, C. Cserhati, Nanodiffusion, Diffusion in Nanostructured Materials (Ed. D.L. Beke) in Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vol. 19 (2004) 107-128, Transtech Publ., Switzerland
- [II.1] Z. Erdélyi, I.A. Szabó, D.L. Beke, Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys, *Phys. Rev. Letters*, **89**, No. 16, 165901 (2002)
- [II.2] G. B. Stephenson, *Acta Metall.*, **36**, 2663 (1988)
- [II.3] A.E. Giannakopoulos, S. Suresh, M. Finot, M. Olsson, *Acta Metall.*, **43**, 1335 (1995)
- [II.4] Z. Erdélyi, D.L. Beke, *Phys. Rev. B*, **68/9**, 92102 (2003)
- [II.5] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, C. Cserhati, Nanodiffusion, Diffusion in Nanostructured Materials (Ed. D.L. Beke) in Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vol. 19 (2004) 107-128, Transtech Publ., Switzerland
- [III.1] Z. Erdélyi, D. L. Beke, Importance of proper choice of transition rates in kinetic simulations of dynamic processes, *Phys. Rev. B* 70 245428 (2004)
- [III.2] Z. Erdélyi, G. L. Katona and D.L. Beke, ‘„Surfactant”-like dissolution’ of a thin deposit for composition dependent diffusion coefficient, Defect and Diffusion Forum, accepted (2004)
- [III.3] D. L. Beke, Z. Erdélyi, I. A. Szabó, G. A. Langer, G. L. Katona, C. Cserháti, Diffusion in Nanoscale, Archives of Metallurgy and Materials 49/2 219-235 (2004)
- [III.4] Z. Erdélyi, A. Taranovskyy, D.L. Beke, submitted to *Phys. Rev. B*
- [III.5] Z. Erdélyi, A. Taranovskyy, D.L. Beke, Proc. of Diffusion and stresses 2006, in press
- [IV.1] D. L. Beke, I. A. Szabó, Z. Erdélyi, G. Opposits, Diffusion-induced stresses and their relaxation, Materials Science & Engineering A 387-389 4-10 (2004)
- [IV.2] D. L. Beke, Z. Erdélyi, I. A. Szabó, G. A. Langer, G. L. Katona, C. Cserháti, Diffusion in Nanoscale, Archives of Metallurgy and Materials 49/2 219-235 (2004)
- [IV.3] D. L. Beke, Z. Erdélyi, I. A. Szabó, C. Cserháti, Chapter Nanoscale Effects in Diffusion, pp. 107-128, "Nanodiffusion, Diffusion in Nanostructured Materials" in Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 19 (2004) Transtech Publ., Switzerland, Editor: D. L. Beke
- [IV.4] D.L. Beke, Z. Erdélyi, Proc. of Diffusion and stresses 2006, in press
- [IV.5] Z. Erdélyi, G.A. Langer, A. Csik, D.L. Beke, Proc. of Diffusion and stresses 2006, in press

- [IV.6] Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, D. L. Beke, B. Sepiol, Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys, SCIENCE 306 1913-1915 (2004)
- [IV.7] G.L. Katona, Z. Erdélyi, D.L. Beke, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, P. Ziemann, Experimental evidence for a nonparabolic interface shift on the nanoscale during the dissolution of Ni into bulk Au(111), Phys. Rev. B, accepted (2004)
- [IV.8] G.L. Katona, Z. Erdélyi, D.L. Beke, Defect and Diffusion Forum, accepted (2004)
- [IV.9] D. L. Beke, Z. Erdélyi, I. A. Szabó, G. A. Langer, G. L. Katona, C. Cserhádi, Diffusion in Nanoscale, Archives of Metallurgy and Materials 49/2 219-235 (2004)
- [IV.10] Z. Erdélyi, G.A. Langer, A. Csik, D.L. Beke, Proc. of Diffusion and stresses 2006, in press
- [V.1] Z. Erdélyi et al., Phys. Rev. B 69, 113407 (2004)
- [V.2] G.L. Katona et al., Phys. Rev. B 71, 115432 (2005)
- [V.3] G. L. Katona et al., Def. and Diff. Forum 237-240, 1216 (2005)
- [V.4] D.L. Beke, Z. Erdélyi, Phys. Rev. B 73 035426 (2006)
- [V.5] D.L. Beke, Z. Erdélyi, Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 13 (2006)
- [V.6] D.L. Beke, Z. Erdélyi, Proc. of the 1st Int. Conf. on Diffusion in Solids and Liquids, 29 (2005)
- [V.7] D.L. Beke, Z. Erdélyi, J. of Phase Equilibria and Diffusion 26, 423 (2005)
- [V.8] D.L. Beke, Z. Erdélyi, Proc. of Diffusion and stresses 2006, in press
- [V.9] D.L. Beke, Z. Erdélyi, Defect and Diffusion Forum 249 119-126 (2006)
- [V.10] Z. Erdélyi, G.A. Langer, A. Csik, D.L. Beke, Proc. of Diffusion and stresses 2006, in press

EGYÉB EREDMÉNYEK

I.

Az I. Feladatban említett determinisztikus kinetikai modell lehetőséget kínált egy az irodalomban többször felmerülő kérdésre történő válaszadásra. Nevezetesen, hogy Fick első egyenletét nem helyesebb-e az eredeti $j = -D \text{ grad } c$ alak helyett az alábbi formában írni [1]:

$$j = -\frac{d(Dc)}{dy}, \quad (1)$$

ahol j az atomi áramsűrűség, D a diffúziós együttható, c a koncentráció, y pedig a helykoordináta.

Az említett, statisztikus fizikai megfontolásokon nyugvó, modell alapján megmutattuk, hogy a Fick I egyenlet (1) alakban történő írása csak abban az esetben lehetséges, ha a diffúziós együttható gyakorlatilag független az összetételtől [2]. Ebben az esetben viszont D kiemelhető a deriválás elé, azaz (1) éppen ekvivalens a „hagyományos” Fick I egyenlettel.

Az I, illetve II részben leírt problémák vizsgálata során elhanyagoltuk a szemcsehatárok és egyéb diffúziós rövidzárak jelenlétét. A valóságban ezek kiküszöbölése rendkívül nehéz, gondos mintapreparációt igényel, olykor nem is lehetséges. A diffúziós rövidzárak szerepét, viselkedését nanorendszerekben megvizsgáltuk, eredményeinket egy összefoglaló könyvfejezetben adtuk közre [3].

Végül megjegyezzük, hogy nem a szűk szakmai közönség számára is leírtuk eredményeinket a Magyar Tudomány Nanotechnológia című számában [4].

Bibliográfia

- [1] A. Howe, *Scripta mater*, **47**, 663 (2002)
- [2] Z. Erdélyi, D.L. Beke, *Scripta Materialia* **49/6**, 613- 617 (2003)
- [3] J. Bernardini, Ch. Girardeaux, Z. Erdélyi, C. Lexcellent, Nanodiffusion, Diffusion in Nanostructured Materials (Ed. D.L. Beke) in Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vol. 19 (2004) pp. 35-54, Transtech Publ., Switzerland
- [4] Beke D., Erdélyi Z., Szabó I., Cserhádi Cs., Langer G., Daróczi L., Magyar Tudomány 2003/9 (Nanotechnológia, szerk.: Gyulai József) 1130

II.

Diffúziós vizsgálatokat folytattunk Si-Sb mintákon. SiO₂ hordozó felületére vékony, 20-200 nm vastagságú, polikristályos Sb réteget hoztunk létre, majd arra 20-50 nm vastag amorf Si réteget vittünk fel. Az így kialakított mintákat hőkezelés közben Auger elektronspektroszkóp segítségével vizsgáltuk. A mérésekből meg tudtuk határozni az Sb amorf Si-beli diffúziós együtthatójának értékét, mely anomálishan nagyra bizonyult. Vizsgálatainkkal az ipar számára fontos fém-félvezető kontaktusok viselkedésének feltárásához, valamint az amorf anyagokban történő diffúziós folyamatok megértéséhez próbálunk hozzájárulni.

Eredményünket nemzetközi folyóiratokban és konferenciákon tettük közzé. Továbbá Nyéki József PhD fokozatot szerzett; eredményeink dolgozatának fontos részét képezték.

Kapcsolódó tudományos közlemények:

- [1] J. Nyeki, C. Girardeaux, Z. Erdélyi, A. Csik, L. Daroczi, G. Langer, D. L. Beke, A. Rolland, J. Bernardini and G. Erdélyi, Sb Diffusion in Amorphous Si Thin Film, Defect and Diffusion Forum, accepted (2004)

III.

Amorf Si/SiSb/Si triréteg mintákban vizsgáltuk a különböző nyomásokon történő hőkezelések során, a diffúzió következtében létrejövő mintázatot transzmissziós elektronmikroszkóp, szekunder neutrálisrész spektrométer és röntgendiffrakció segítségével és az eredményeket összevetettük számítógépes modellszámításainkkal. Vizsgálataink kimutatták, hogy a mintaképződés az antimon határfelületen történő szegregációjával kezdődik, majd az általa indukált spinodális széteséssel folytatódik.

Közlemények:

- [1] A. Csik et al., Vacuum 80 168-173 (2005)

IV.

A határfelület elmozdulás és transzformáció területén elért eredmények alapján számos felkérést kaptunk előadások tartására konferenciákon, szemináriumokon, Magyarországon és külföldön egyaránt. Ezekhez kapcsolódóan több nemzetközi közlemény is született.

Közlemények:

- [1] D. L. Beke et al., Vacuum 80 87-91 (2005)
- [2] D. L. Beke, Z. Erdélyi, Diffusion in Solids – Past, Present and Future, 119 (2005)
- [3] Z. Erdélyi et al., BESSY Highlights 2004, 8
- [4] Z. Erdélyi et al., Proc. of the 1st Int. Conf. on Diffusion in Solids and Liquids, 215 (2005)
- [5] Z. Erdélyi et al., Computer Simulations of Interface Motion and Transformation, Proc. of 3rd International Conference on Thermal Process Modelling and Simulation (FHTSE-2006)
- [6] Z. Erdélyi et al., Interface shape change and shift kinetics on the nanoscale, Materials Science Forum, közlésre elfogadva (2007)

Előadások:

- [1] Z. Erdélyi, 'Surfactant-like dissolution' of a thin deposit into a semi-infinite substrate for composition dependent diffusion coefficient, Fourth International Workshop on Surface and Interface Segregation, Faure, Cape (South Africa), August 2003 (invited)
- [2] Z. Erdélyi, Interface sharpening in completely miscible binary systems, Third meeting of the "Materials dynamics network", October 2003, Valtice (Czech Republic)
- [3] Z. Erdélyi, Diffusion on nanoscale (thin films and multilayers), Nuclear methods in studying thin films and heterostructures, November 2003, Budapest, Hungary (invited)
- [4] Z. Erdélyi, 'Surfactant-like dissolution' of a thin deposit into a semi-infinite substrate for composition dependent diffusion coefficient, Sixth International Conference on Diffusion in Materials, July 2004, Krakow, Poland

- [5] Z. Erdélyi, Synchrotron radiation reveals strange diffusion effects on metal interfaces: sharpening instead of smearing, Joint meeting of the Hungarian and Austrian physical societies, Szombathely (Hungary), August 2004. (invited)
- [6] Z. Erdélyi, Transient interface sharpening in miscible alloys, The fourth workshop of the "MDN" network together with the 5th meeting of the "DYNASYNC" network on "Dynamics in Nanoscale Systems", Raach (Austria) January 2005 (invited)
- [7] Z. Erdélyi, Transient interface sharpening in miscible alloys, Hungarian Nanotechnology Symposium 2005 – HUNS 2005, Budapest (Hungary), March 2005
- [8] Z. Erdélyi, Diffusion et contraintes dans des multicouches, Atelier thématique du GDR Relax : Diffusion, Réaction et Contraintes, Marseille (France), April 2005 (invited)
- [9] Z. Erdélyi, Diffúzió és feszültségek multirétegekben, RMKI Szeminárium, Budapest (Hungary), May 2005 (invited)
- [10] Z. Erdélyi, Transient interface sharpening in miscible alloys, First International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2005), Aveiro, Portugal, July 2005
- [11] Z. Erdélyi, Határfelületek élesedése ideális szilárdoldatokban - atomi skálájú változások feltárása szinkrotron nagyszögű diffrakcióval, ELFT Anyagtudományi, Diffrakciós, Neutron és Szinkrotron szakcsoportok Őszi Iskolája, Visegrád, 2005. szeptember 26-28.
- [12] Z. Erdélyi, Diffúzió nanoskálán a 150 éves Fick és a 100 éves Einstein egyenlet tükrében, ELTE, Ortway Kollokvium, Budapest, 2005. október 27. (invited)
- [13] Z. Erdélyi, Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys, Bessy Users' meeting 2005, December 1-2, 2005, Berlin, Germany (invited)
- [14] Z. Erdélyi, Modélisation de la Diffusion à l'échelle nanométrique, University Paul Cézanne, Marseille, France, January 26, 2006 (invited)
- [15] Z. Erdélyi, Diffusion à l'échelle nanométrique, University Paul Cézanne, Marseille, France, February 9, 2006 (invited)
- [16] Z. Erdélyi, Computer Simulations of Interface Motion and Transformation, (diffusion on the nanoscale), 3rd International Conference on Thermal Process Modelling and Simulation (FHTSE-2006), Budapest, Hungary, 26-28 April 2006
- [17] Z. Erdélyi, Határfelületek alakváltozása és kinetikája, MTA közgyűlés, Budapest, 2006. 05. 11.
- [18] Z. Erdélyi, Interface and Surface Kinetics, ECONET workshop, Prague, Czech Republic, June 2, 2006 (invited)
- [19] Z. Erdélyi, Interface shape change and shift kinetics on the nanoscale, E-MRS Fall meeting, Warsaw, Poland, 4th - 8th September, 2006
- [20] Z. Erdélyi, Nanoscale effects in interdiffusion, Diffusion and Stresses (DS-2206), Lillafüred, Hungary, September 19-22, 2006 (invited)
- [21] Z. Erdélyi, Diffusion à l'échelle nanométrique, Université Aix-Marseille I, Marseille-Luminy, France, December 14, 2006 (invited)
- [22] Z. Erdélyi, Anomalous diffusion on the nanoscale, University of Ulm, Ulm, Germany, January 18, 2006 (invited)

V.

Részt veszek egy Barkhausen zajmérő és analízáló berendezés építésében. A rendszert vezérlő és a mérési adatokat begyűjtő, analízáló szoftver fejlesztését végzem. Előzetes eredményeink biztatóak.

Közlemények:

[1] L. Daróczy et al., Acta Univ. Deb., Ser. Phys. et Chim. XXXVIII-XXXIX 91 (2005)

[2] Z. Balogh, L. Daróczy, Z. Erdélyi, S. Szabó, R. Juhász, D. L. Beke, Barkhausen noise measurements in amorphous and nanocrystalline FINEMET type alloys, Materials Science Forum 537-538 291-296 (2007)

VI.

Egy, a pályázat témájához szorosan kapcsolódó konferenciát – Diffusion and Stresses 2006 – szerveztünk 2006 őszén. A konferencia szakmai szervezője voltam és a konferencia kiadványának (Trans Tech Pub. által kiadott referált kiadvány lesz) társszerkesztője vagyok.