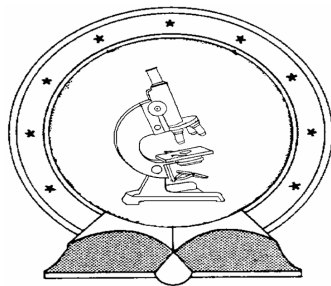


DE TTK



1949

Szilárdtestreakciók nanoskálán

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Glodán Györgyi

Témavezető

Dr. Cserháti Csaba

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája

Debrecen, 2013

Készült
a Debreceni Egyetem
Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

A disszertáció elkészítését a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 és a TÁMOP-4.2.1./B-09/1/KONV-2010-007 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem Természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2013.

Glodán Györgyi

Tanúsítom, hogy Glodán Györgyi doktorjelölt 2008-2013 között a fent megnevezett doktori iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2013.

Dr. Cserháti Csaba
témavezető

Szilárdtestreakciók nanoskálán

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében a fizika
tudományágban

Írta: Glodán Györgyi okleveles fizika-matematika tanár

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Cserhádi Csaba

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2011. december 23.

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2013.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. A diffúzió	5
2.1. Fick I. és II. törvénye	5
2.2. Hajtóerő, kémiai potenciál	6
2.3. Szilárdtestreakciók	7
2.3.1. Nukleáció, rétegnövekedés, diffúziós kinetikák	7
2.3.2. Kirkendall-effektus sík geometriában	10
2.4. Kirkendall – effektus zárt geometriában	17
3. Diffúziós kinetika vizsgálata ellenállásméréssel	19
3.1. Irodalmi előzmények	19
3.2. Motiváció	20
3.3. A mintakészítés és az elvégzett kísérletek leírása	21
3.4. A kinetikus exponens meghatározása	23
4. A Kirkendall-effektusra vonatkozó irodalmi előzmények áttekintése	31
4.1. Kirkendall - porozitás (üregesedés) kialakulása sík geometriájú mintákban	31
4.1.1. Kirkendall-porozitás KCl/KBr párban	31
4.1.2. Kirkendall-porozitás és Kirkendall-eltolódás Cu/Ni/Cu szendvics típusú mintában	31

4.2.	Üregesedés makroszkópikus méretű rendszerekben, zárt geometriában	32
4.2.1.	Aldinger kísérlete	32
4.2.2.	Geguzin kísérlete	33
4.3.	Üregesedés nanoskálán	33
4.3.1.	Co nanogömbök	33
4.3.2.	Fém gömbök oxidációja	34
4.3.3.	Az üregek zsugorodása oxidos gömbhéjakban	35
4.3.4.	Nanoszálak, nanocsövek	36
4.4.	A Kirkendall-porozitás	38
4.4.1.	Az üregek kialakulása gömbi geometriában	38
4.4.2.	Az üregek zsugorodása gömbi geometriában	40
4.4.3.	Üregnövekedés és zsugorodás hengeres geometriában	43
4.5.	Az Ag/Au és az Ag/Pd rendszeren végzett kísérletek motivációja	45
5.	A mintakészítés és az elvégzett kísérletek leírása	49
5.1.	Cu/O mintakészítés	50
5.2.	Cu/O kísérletek	50
5.3.	Ag/Au és Ag/Pd mintakészítés	52
5.4.	Ag/Au és Ag/Pd kísérletek	54
6.	Ag/Au félgömbi rendszerek vizsgálata	59
6.1.	Ag/Au mag/héj szerkezetek üregesedésének vizsgálata	59
6.2.	Ag/Au rendszerekben keletkezett üregek	62
7.	Ag/Pd félgömbi rendszerek vizsgálata	65
7.1.	Ag/Pd rendszerekben keletkezett üregek	65
7.2.	Az üregsugár vizsgálata	72
7.3.	Az $R_p(R_0)$ függvény meredekségének vizsgálata	76
8.	Összefoglalás	85

9. Summary	91
10.Köszönetnyilvánítás	97
11.Publikációs jegyzék	99

It always seems impossible until it's done.

Nelson Mandela

1. fejezet

Bevezetés

A szilárdtestreakciók láthatatlanul vesznek körbe minket minden nap, akár a mechanikai berendezések felületkezelésére (nitridálás), akár a legmodernebb mobilkommunikációs eszközökben található nanométeres kontaktusokra gondolunk.

Az utóbbi két évtizedben az atomi feloldású anyagvizsgálati módszerek széles körben való elterjedésével, ugrásszerűen nőtt a nanorészecskék, nanorétegek vizsgálatára irányuló kutatások száma, mely a nanorészecskék széles skálájú ipari felhasználását tette lehetővé.

A nanorészecskéket, nanocsöveket, nanogömböket az teszi igazán különlegessé, hogy mechanikai tulajdonságaik nagyban eltérhetnek a makroszkópikus méretben megszokotthoz képest. Ennek legjobb példája talán a szén nanocső, melyet ma már általánosan használnak olyan gépek alkatrészeinek gyártásához, ahol az alkatrész extrém körülményeket kell, hogy elviseljen törés, anyagfáradás nélkül (pl. páncélok, repülőgép szárny, kopásálló anyagok, szilárdtest neutron detektorok, űrrepülés [1–12]).

A ferromágneses tulajdonsággal bíró nanogömböket jelenleg egy rák elleni kísérleti kezelésben [13,14], míg másokat a HIV vírus elleni küzdelemben alkalmaznak [15–19].

A szilárdtestreakciók nanométeres tartományban történő vizsgálata így érthető módon nemcsak az alapkutatásokban játszik nagy szerepet, de az

ipar és az orvostudomány számára is elengedhetetlen.

Dolgozatomban a nanoskálán lezajló szilárdtestreakciókra (kontakt anyagokban lezajló diffúziós kinetikára, illetve nanofélgömbökben lejátszódó Kirkendall-effektusra) irányuló vizsgálatokat végeztem.

2. fejezet

A diffúzió

2.1. Fick I. és II. törvénye

Az Adolf Fick által 1855-ben közölt – később róla elnevezett – Fick I. törvény, mely analóg Fourier hővezetési egyenletével, valamint az elektromos vezetésre vonatkozó Ohm törvénnyel, a következő alakban írható fel egy dimenzióban

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.1)$$

ahol J az atomi áramsűrűség, D a diffúziós együttható, c a koncentráció (térfogategységre vonatkoztatott részecskeszám), x pedig a helykoordináta. Ez az egyenlet azonban csak a hely függvényében határozza meg az atomi áramsűrűséget, nem ad információt J időfüggéséről. Ahhoz, hogy mindkét információt tartalmazza az egyenlet (a távolság - és az időfüggést is), először fel kell írunk az anyagmegmaradás törvényét [20, 21]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} J. \quad (2.2)$$

Figyelembe véve, hogy (1 dimenzióban)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (2.3)$$

amennyiben D koncentrációfüggetlen

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

(2.4) egyenletet nevezzük Fick II. törvényének.

Habár Fick a különböző koncentrációjú sóoldatokkal végzett megfigyeléseire alapozta törvényét, a diffúziós együtthatót pedig koncentrációfüggetlennek tekintette, a Fick törvény makroszkópikus méretű, két komponensből álló szilárdtestekben lezajló diffúziós kinetika leírásakor a mai napig megállja a helyét.

2.2. Hajtóerő, kémiai potenciál

A termodinamika II. főtétele szerint az extenzív mennyiségek arányosak az intenzivek változásával, így Fick I. törvénye egy kétalkotós (A/B) ötvözetben felírható a következőképpen (ha az A atomok kémiai potenciálját leszámítva a többi intenzív mennyiség gradiense nulla)

$$J_A = -L_D \nabla \mu_A, \quad (2.5)$$

ahol L_D az Onsager együttható, μ_A pedig az A elem kémiai potenciálja, amely koncentrációfüggő:

$$\mu_A(c) = \mu_{0A} + kT \ln \gamma c, \quad (2.6)$$

μ_{0A} az A elem egyensúlyi kémiai potenciálja, k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, γ a kémiai aktivitási együttható, c pedig a koncentráció, mely az összes A atom és az összes atom hányadosaként van értelmezve ($c = \frac{N_A}{N}$).

Az egyszerűség kedvéért a diffúziót csak x irányban vizsgálva, μ_A hely szerinti deriváltja

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x} = \frac{kT}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right). \quad (2.7)$$

Ekkor a J_A atomi áramsűrűség

$$J_A = -L_D \nabla \mu_A = -\frac{L_D kT}{c} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.8)$$

ahol $D_B = \frac{L_D kT}{c}$ tag a Brown féle véletlen bolyongásból származó diffúziós együttható, $D_i = D_B \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right)$ pedig az intrinsic diffúziós együttható.

A (2.8) egyenlet tehát két részre bontható. Egy koncentrációgradienssel arányos tagra, amely a keveredést írja le külső hajtóerő nélkül, illetve egy kémiai kölcsönhatásokat tartalmazó, a hajtóerőből származó tagra

$$J_A = -\frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.9)$$

ahol Ω az atomi térfogat. Az anyagáramsűrűség azonban felírható egy konduktív és egy konvektív tag összegeként is, ahol a konduktív tag a keveredésből ered, a konvektív tag pedig a v_d drift sebességgel jellemezhető

$$J_A = -\frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{c}{\Omega} \cdot v_d. \quad (2.10)$$

A (2.9) és a (2.10) egyenletek jobb oldalának második tagjait összevetve megkapjuk a Nernst–Einstein egyenletet

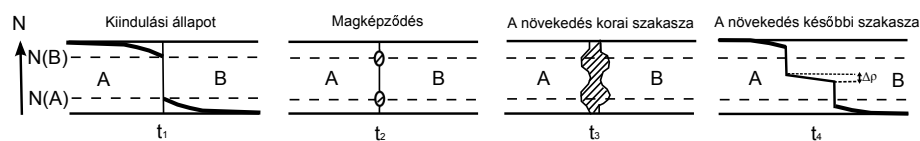
$$v_d = \frac{D_B}{kT} \cdot F, \quad (2.11)$$

ahol $F = kT \frac{\partial c}{\partial x}$ a kémiai potenciálgradiensből származó külső hajtóerő.

2.3. Szilárdtestreakciók

2.3.1. Nukleáció, rétegnövekedés, diffúziós kinetikák

Tekintsünk egy A/B diffúziós párt. Az egyszerűség kedvéért a diffúzió legyen csak egy dimenzióban megengedett úgy, hogy A és B egymással AB intermetallidot képez, és mindkét komponens átdiffundálhat a határfelületen. Ekkor a kezdeti A/B határfelületen először AB csírák képződnek, majd ezek a csírák növekednek, összeérnek, és két határfelületet (A/AB és AB/B) kialakítva folytonos réteget képeznek (lásd 2.1 ábra).



2.1. ábra. Intermetallid keletkezésnek fázisait bemutató sematikus ábra

Jelölje x az A/AB határfelület helyzetét, Δx pedig a határfelület Δt idő alatti elmozdulását. Ezen a határfelületen a Δt idő alatt átfolyó anyagáram-sűrűség

$$J_I = \frac{v_I}{\Omega}, \quad (2.12)$$

ahol v_I a határfelület sebessége, Ω pedig a moláris térfogat.

Δx azonban nemcsak a határfelület elmozdulását írja le, hanem a keletkezett AB intermetallid vastagságának változását is. A határfelület sebessége $v_I = \Delta \dot{x}$, melyet a (2.12)-be helyettesítve azt kapjuk, hogy

$$J_I = \frac{\Delta \dot{x}}{\Omega}. \quad (2.13)$$

Amennyiben feltételezzük, hogy a részecske-áramsűrűség az AB fázisban tisztán diffúziós jellegű, úgy igaz, hogy

$$J_D = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}, \quad (2.14)$$

(2.13) és (2.14) egyenletek egyenlőségéből következik, hogy

$$-D \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{1}{\Omega} \frac{\Delta x}{\Delta t}, \quad (2.15)$$

(2.15) egyenletből kifejezve Δx időfüggése tehát négyzetgyökös (ha $\Delta c = \text{konstans}$, lásd a 2.1 ábra):

$$\Delta x \sim \sqrt{t}. \quad (2.16)$$

Az ilyen – tisztán diffúziós jellegű anyagtranszportot – Fick-i vagy parabolikus diffúziós kinetikának szokás nevezni.

Az előbbi közelítés kis távolságokon vagy éles koncentrációprofil esetén alkalmazva azonban téves eredményhez vezet, mert például lépcsős koncentrációprofilnál a koncentrációugrás helyén a gradiens végtelenné válna, azaz végtelen áramoknak kellene a határfelületen keresztül folynia, ami nem lehetséges.

Statisztikus fizikai módszerekkel azonban könnyen feloldható az előbb említett rendszer vizsgálata során felmerülő probléma. Ebben az esetben ugyanis a részecskeáram két egymás melletti kristálysík közötti felületi koncentráció különbségétől ($\Delta n = \frac{\Delta \rho}{a}$), az ugrási frekvenciától (Γ) valamint a vertikális koordinációs számtól (z) függ

$$J_{\Gamma} = \Gamma \cdot \Delta n \cdot z = \Gamma \cdot a \frac{\Delta n}{a} z, \quad (2.17)$$

ahol a jelöli a rácsállandót, $\Delta \rho$ pedig a kristálysíkok közötti koncentrációgradiens, mely ez esetben egyértelműen véges értéket fog felvenni minden helyen. Rövid időknél előfordulhat, hogy $J_{\Gamma} < J_D$, tehát most (2.13)-at és (2.17)-et kell összevetni. Mivel a $J_I = J_{\Gamma}$ egyenlőségnek teljesülnie kell, így

$$\frac{1}{\Omega'} \Delta \dot{x} = \Gamma a^2 \frac{\Delta \rho}{a}, \quad (2.18)$$

($\Gamma a^2 \sim D$) amiből pedig az következik, hogy Δx időfüggése lineáris (ha $\Delta \rho = \text{konstans}$)

$$\Delta x \sim t. \quad (2.19)$$

Rövid időknél tehát, amikor a koncentráció gradiens olyan nagy, hogy a (2.14) egyenlet nagyobb áramot adna, mint (2.17), a fázishatár változása az idővel egyenesen arányos, ezt nevezzük lineáris diffúziós kinetikának.

Felvetődik a kérdés, hogy milyen diffúziós távolságon kell a kontinuum megközelítést, és milyen tartományon az atomisztikus megközelítést alkalmaznunk. A [22] munkában számítógépes szimulációval számított koncentráció-profilokon azt állapították meg, hogy az atomok kölcsönhatási energiáitól függően 0,01-300 nm között változik ez a karakterisztikus távolság. Ha a diffúziós párban intermetallikus fázis nő, akkor ez további gátat is jelenthet az

atomok átépülése szempontjából. A [22] publikáció számításának logikáját követve ez az extra akadály ahhoz vezethet, hogy a karakterisztikus hossz, akár a mikrométeres tartományig is megnőhet, ami már jól mérhető.

2.3.2. Kirkendall-effektus sík geometriában

Ernest Kirkendall 1947-ben írta meg közleményét a róla elnevezett effektusról. Megfigyelte, hogy réz és cink bronzba való diffúziója során a valódi határfelületek helye eltér a Matano-sík helyétől (a Matano-sík definíció szerint az a kristálysík, amelyen ugyanakkora anyagmennyiség halad át pozitív illetve negatív irányba, amennyiben az atomi térfogat a diffúzió során nem változik). A jelenség magyarázataként a diffúziót az addigi felfogással ellentétben nem két atom kölcsönös kicserélődéseként értelmezte, hanem elsőként ismerte fel a vakanciák szerepét a folyamatban.

Az irodalomban jelenleg megkülönböztetnek Kirkendall-eltolódást (angolul "Kirkendall shift", a klasszikus Kirkendall-effektus) és Kirkendall-porozitást (angolul "Kirkendall porosity", ez utóbbit szokás főként az orosz nyelvű publikációkban "Frenkel effect"-nek, azaz Frenkel-effektusnak is nevezni). Mindkét jelenség hajtóereje azonos, ám míg az egyik esetben a határfelület eltolódásáról van szó, addig a másik esetben üregek keletkeznek, amik természetesen szintén elmozdulhatnak a koncentrációgradiens hatására.

Kirkendall D. Sc. dolgozatának [23] témája réz és cink sárgarézbe (26%Zn és 74%Cu ötvözet) való diffúziója volt, mely során megállapította, hogy a réz és sárgaréz eredeti határfelületén először egy α fázisú, majd pedig az α fázis mellett egy β fázisú réteg jelenik meg. Habár már ekkor észrevette, hogy a határfelület helye nem egyezik meg a Matano sík helyével, erre irányuló vizsgálatokat nem folytatott, a dolgozat fő témája az α és β fázis közötti fázisátalakulás volt. 1942-es publikációjában [24], melyben cink diffúzióját vizsgálta sárgarézbe sík geometriában, nemcsak a cink átlagos diffúziós együtthatóját számította ki a Fick-törvény segítségével ($D_{Zn}=3,8 \times 10^{-13} \text{m}^2\text{s}^{-1}$), hanem azt is megállapította, hogy az eredeti sárgaréz-cink határfelület elmozdulását a sárgaréz α -ból (fcc szerkezetű) β -ba (bcc szer-

kezetű) való fázisátalakulással kísért térfogatcsökkenése okozta, amit 1/5-öd részben a fázisátalakulás, míg 4/5-öd részben az hozott létre, hogy a cink gyorsabban diffundál a bronzban, mint a réz.

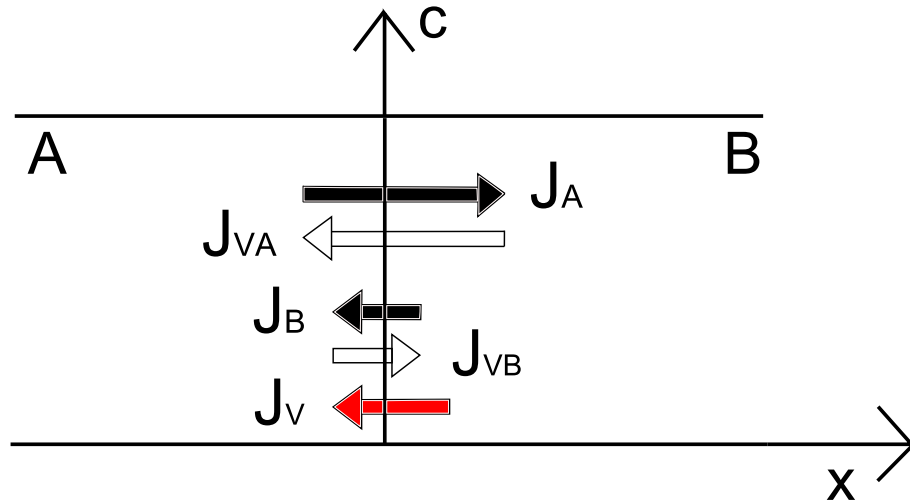
A mai értelemben vett klasszikus Kirkendall-eltolódást azonban Alice Smigelskas-szal együtt fedezte fel 1946-ban, a kísérletet 1947-ben publikálták [25]. A kísérlet során egy 70% réz-30% cink összetételű 180mm hosszú, 19mm széles sárgaréz tömböt használtak, melynek felpolírozott felületére molibdén szálak kerültek markerként, végül elektrolízissel réz borítást kaptak a tömbök. A mintákat 1058K-en hőkezelték különböző ideig. Minden esetben mérték a Mo markerek egymáshoz viszonyított távolságát, valamint a Zn behatolási mélységét. Az eredmények azt mutatták, hogy a hőkezelési idő növelésével a Mo szálak távolsága csökken, a Zn diffúziós együtthatója $D_{Zn}=4 \times 10^{-13} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ -nak adódott. A szerzők szerint mindkét jelenséget az magyarázza, hogy a Zn sokkal gyorsabban diffundál a sárgarézben, mint a réz. Végző következtetésük pedig a következőképpen hangzott: "az atomok egyenlő kicserélődésén valamint az állandó, mozdulatlan határfelületen alapuló diffúziós formulák hibához vezetnek" [26]. Ezzel tulajdonképpen kimondták, hogy az üres rácshelyeknek (vakanciáknak) kulcsszerepük van a diffúziós folyamatokban, tehát nem elhanyagolhatóak.

A Kirkendall-eltolódás napjainkban leginkább elfogadott magyarázata a következő: Adott egy A-B sík geometriájú, mindkét végén végtelen diffúziós pár (lásd 2.2 ábra). Tegyük fel, hogy az A anyag sokkal gyorsabban diffundál a B anyagnál mind az A-mátrixban, mind a B-mátrixban, azaz $D_A > D_B$, és az egyszerűség kedvéért ne legyen jelentős különbség az atomi térfogatok között sem, tehát $\Omega = \Omega_A = \Omega_B$. Ekkor a Fick-törvény alapján az atomi áramsűrűségek a következőképp írhatóak le

$$J_A = -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x}, \quad (2.20)$$

$$J_B = -\frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c_B}{\partial x}, \quad (2.21)$$

ahol J_A és J_B az atomi áramsűrűség, Ω az atomi térfogat, c_A és c_B az



2.2. ábra. Sematikus ábra egy sík geometriájú A-B diffúziós párról, a diffúzió során keletkező atomi (teli nyilak) és vakanciaáramokkal (üres nyilak)

atomtört, D_A és D_B a diffúziós együttható. Definíció szerint az A és B anyag koncentrációjának összege egy

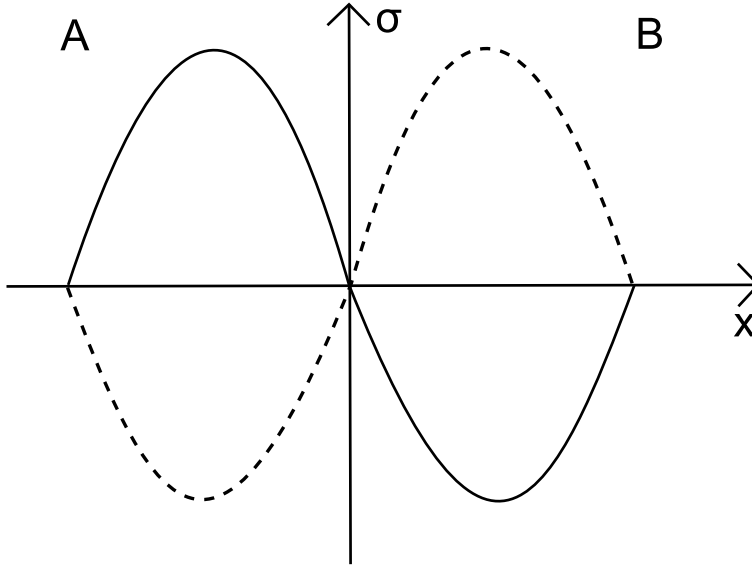
$$c_A + c_B = 1, \quad (2.22)$$

így igaz az, hogy

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}. \quad (2.23)$$

Mivel $D_A > D_B$, ezért $J_A > J_B$. Az atomi áramokkal szemben kell lennie egy-egy J_A -nak illetve J_B -nek megfelelő vakanciaáramnak (J_{VA} és J_{VB}), melyek abszolútértékben megegyeznek J_A -val és J_B -vel, irányuk ellentétes az atomi áramokkal. Mivel azonban $J_A > J_B$, ezért az is igaz, hogy $J_{VA} > J_{VB}$! Az atomi és a vakanciaáramok egyenlőtlensége létrehoz egy eredendő vakanciaáramot az A komponens irányába. Az A oldal gyors kiürülése az A oldal összehúzódását, a B oldalon felgyülemlő új atomok sokasága a B oldal tárgulását indukálja, melynek következtében felépül egy feszültségtér (lásd 2.3

ábra) és egy a feszültségtérre az A-B határfelület mentén tengelyszimmetrikusan ellentétes nyomástér is. Ez energetikailag kedvezőtlen, így a kristály próbál relaxálni az eredeti határfelület eltolódásával, illetve a vakanciák kikonzentrálásával (tehát üregesedéssel).



2.3. ábra. Sematikus ábra egy sík geometriájú A-B diffúziós párban felépülő feszültségtérről (folytonos vonal, a szaggatott vonal a nyomásból származó teret jelöli).

A Nernst – Planck féle megközelítés

Amennyiben két ellentétes áram hoz létre egy feszültségteret, úgy az az áramok ellen dolgozik, ami esetünkben azt jelenti, hogy igyekszik az áramokat kiegyenlíteni. A laboratórium inerciarendszerében felírt Fick-törvényt érdemes tehát egy a feszültségtér által indukált áramsűrűség taggal kibővíteni

$$J'_A = -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{c_A}{\Omega} \frac{D_A}{kT} F = -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} - c_A \frac{D_A}{kT} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (2.24)$$

$$J'_B = -\frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c_B}{\partial x} - c_B \frac{D_B}{kT} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (2.25)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, F pedig az indukált térben keletkező p nyomás gradienséből származó erő

$$F = -\frac{\partial p \Omega}{\partial x}. \quad (2.26)$$

J'_A -re valamint J'_B -re igaz, hogy $J'_A = -J'_B$, azaz $J'_A + J'_B = 0$. Ebbe az egyenlőségbe beírva J'_A és J'_B értékét a következőket kapjuk:

$$\begin{aligned} J'_A + J'_B &= -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} - \frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c_B}{\partial x} - \frac{c_B D_B + c_A D_A}{kT} \frac{\partial p}{\partial x} = \\ &= -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} - \frac{c_B D_B + c_A D_A}{kT} \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \end{aligned} \quad (2.27)$$

ahonnan

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} \left(\frac{D_A - D_B}{c_B D_B + c_A D_A} kT \right). \quad (2.28)$$

J'_A -ba 2.28-t visszahelyettesítve azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} J'_A &= -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{c_A D_A}{kT} \frac{\partial c_A}{\partial x} \frac{1}{\Omega} \left[\frac{D_A - D_B}{c_B D_B + c_A D_A} kT \right] = \\ &= -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} \left[D_A \frac{-c_A D_A (D_A - D_B)}{c_B D_B + c_A D_A} \right] = \\ &= -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} \frac{D_A D_B}{c_B D_B + c_A D_A}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

így a kölcsönös diffúziós együttható (\tilde{D})

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{c_B D_B + c_A D_A} \quad (2.30)$$

a (2.30) egyenletből látszik, hogy $\tilde{D} \simeq D_B$, a keveredést ez esetben tehát a kisebb diffúziós együtthatójú, lassabb komponens irányítja, ez az úgynevezett Nernst-Planck limit. J'_A -t és J'_B -t tehát a következőképpen írhatjuk fel \tilde{D} -vel

$$J'_A = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} \tilde{D}, \quad (2.31)$$

$$J'_B = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial c_B}{\partial x} \tilde{D}. \quad (2.32)$$

A Darken – féle megközelítés

Legyen adott ismét egy A-B diffúziós pár, valamint továbbra is éljünk a 2.3.2-ben leírt feltételezésekkel. Most azonban az inerciarendszer, melyben a Fick-törvények felírásra kerülnek, legyen a kristályrácsához rögzítve. J_A és J_B ekkor

$$J_A = -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x}, \quad (2.33)$$

$$J_B = -\frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c_B}{\partial x}. \quad (2.34)$$

A laboratóriumi rendszerben a J_v irányára merőlegesen éldiszlokáció segítségével történik a feszültség relaxációja. Az egyik oldalon rácssíkok épülnek fel, míg a másikon eltűnnek, az elemi cella összemegy az A oldalon, míg a B oldalon épp ellenkezőleg, s így megszűnik az indukált feszültségtér, és az atomi síkok átépülése következtében az anyag áramlik a rácssíkokhoz viszonyítva. A Fick-törvényt ezért egy konvektív áramnak megfelelő taggal kell korrigálni:

$$J'_A = -\frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A \langle v_k \rangle = J_A + c_A \langle v_k \rangle \quad (2.35)$$

$$J'_B = -\frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c_B}{\partial x} + c_B \langle v_k \rangle = J_B + c_B \langle v_k \rangle \quad (2.36)$$

ahol J_A és J_B a kristály inerciarendszerében vett atomi áramsűrűség, J'_A és J'_B a laboratóriumi inerciarendszerben vett atomi áramsűrűség, $\langle v_k \rangle$ pedig a Kirkendall-eltolódás sebességét jelöli. Az anyagmegmaradás törvénye miatt

$$J'_A = -J'_B. \quad (2.37)$$

Mivel a koncentrációk összege definíció szerint 1 (lásd 2.22), így c_A és c_B összegének parciális deriváltja 0 kell legyen

$$\frac{\partial(c_A + c_B)}{\partial t} = 0, \quad (2.38)$$

továbbá Fick II-t felírva láthatjuk, hogy

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial J'_A}{\partial x}, \quad (2.39)$$

(2.37)-ből és (2.38)-ből pedig azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial(J'_B + J'_A)}{\partial x} = 0. \quad (2.40)$$

Ebből az következik, hogy

$$J'_A = J_A + c_A \langle v_k \rangle = -J_B - c_B \langle v_k \rangle. \quad (2.41)$$

Most már könnyedén kifejezhető a Kirkendall-sebesség, mivel $\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}$

$$\langle v_k \rangle = -J_B - J_A = \frac{D_A}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{D_B}{\Omega} \frac{\partial c_B}{\partial x} = \frac{1}{\Omega} (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}. \quad (2.42)$$

A kölcsönös diffúziós együttható pedig a következőképpen írható fel

$$\tilde{D} = c_B D_A + c_A D_B, \quad (2.43)$$

mert $J'_A = -J'_B = -\frac{\tilde{D}}{\Omega} \frac{\partial c_A}{\partial x}$. Ahogyan azt a (2.42) és a (2.43) egyenlet is mutatja, ebben az esetben a gyorsabb diffúziós együttható fogja kontrollálni a folyamatot, ez az ún. Darken-limit.

Sík geometriában tehát, amennyiben a kristály egyik végén szabad (ezt nevezik szendvics típusú mintának), a Kirkendall-eltolódás során a diffúziós párban keletkező feszültségek a diszlokációmozgás révén relaxálnak. A kristályban található pórusok azonban ugyancsak viselkedhetnek vakancia forrásként és nyelőként is, így csökkentve vagy növelve a kristályban található

porozitások méretét. Hatványozottan igaz ez zárt geometriában (gömbi vagy hengersizmetrikus mintákban), ebben az esetben ugyanis nem lehetséges a szabad végeken végbemenő relaxáció.

2.4. Kirkendall – effektus zárt geometriában

Zárt (gömbi, vagy hengeres) geometriában a feszültségtér nem tud ilyen könnyen relaxálni, mivel a diszlokációmozgás a geometria miatt korlátozott. Ilyenkor a 2.3.2-ben említett határfelület eltolódás helyett porozitások kialakulásával megy végbe a relaxáció. Legyen adott egy gömbi geometriájú diffúziós pár a 2.3.2-nek megfelelően, ahol a magot a mindkét mátrixban gyorsabb A komponens, míg a magot körülvevő héjat a lassabb B komponens alkotja. Ebben a rendszerben az A elem gyorsabban diffundál sugárirányban a gömb külső felülete felé, mint a B elem (szintén sugárirányban) a mag közepe felé, ami az előző fejezetben leírtak szerint a két atomi áramsűrűség különbségének megfelelő eredő vakanciaáramot hoz létre sugárirányban a gömb közepe felé. A gömb közepe felé tartó vakanciák a mag belsejében túltelítődnek és kikondenzálódnak, így létrejönnek (az immár AB szilárdoldat alkotta) gömbben az üregek. Az új felületek megjelenése miatt azonban az így létrejött objektum termodinamikailag nem maradhat stabil, a következők miatt. A legelső üregek megjelenésével a rendszer felületi energiája megnövekszik, amit az ún. Gibbs-Thomson effektus csökkenteni igyekszik. A nagyobb görbületi sugarú külső felületen kisebb a vakancia koncentráció, mint a kisebb görbületi sugarú belső gömbfelszínen. Ez a különbség egy sugárirányban kifelé irányuló vakanciaáramot indukál. Ez a folyamat fel lép egykomponensű gömbhéj esetén is, gyakorlatilag ez történik a szinterelés során. Kétalkotós esetben ezen felül fellép az úgynevezett inverz Kirkendall-effektus is. Ennek során két komponens eltérő mobilitása miatt a a gömbhéj belső felületének közelében szegregálódik a gyorsabb komponens [28]. Az inverz Kirkendall effektus elnevezés megtévesztő lehet, mivel valójában ez csak a Gibbs-Thomson effektus miatt létrejövő, kifelé irányuló vakanciaáram következménye, nem egy önnálló jelenség. A kifelé irányuló nagy vakancia-

árammal szemben természetesen folytania kell egy atomi áramnak és ez nem lehet más, mint a gyorsabb komponens. Ez a komponens ilyenkor az üres gömbhéjon szegregálna, de annak zsugorodása miatt valójában annak közelében lesz megtalálható. Ez a folyamat lassítja a kifelé irányuló vakanciaáramot. Eszerint a gömbhéj összeomlását a lassabb komponens kontrollálja. A Gibbs-Thomson effektust nemcsak az üregek méretének csökkenésében, hanem azok kialakulása során is figyelembe kell vennünk [27], ugyanis a nagy görbületi sugarú pórusok megjelenése egy azonnali ellentétes vakanciaáramot gerjeszt, amely gátolja a kívülről befelé irányuló vakanciaáramot. Az üreg mérete tehát addig növekszik, amíg a Kirkendall-effektus okozta gömb közepe felé irányuló vakanciaáram dominál az inverz Kirkendall-effektus és a Gibbs-Thomson effektus okozta gömb külső felszíne felé irányuló vakanciaáramhoz képest. Amennyiben a kémiai hajtóerő már nem elég nagy ahhoz, hogy fenntartsa ezt a folyamatot, úgy a két utóbbi effektus kontrollálásával az üreg mérete zsugorodni kezd, melynek végeredményeként újra tömör gömböt kaphatunk (lásd 4.4.1 és 4.4.2 fejezetek).

3. fejezet

Diffúziós kinetika vizsgálata 4 pontos ellenállásméréssel Co/Si vékonyrétegekben

3.1. Irodalmi előzmények

A szilícium és bármely fém között lejátszódó szilárdtest reakciók vizsgálatának igénye az iparból ered. A mikrométeres mérettartományban az irodalomban jól ismert a fém/szilícium diffúziós reakció és a fém-szilicidok, mint reakciótermékek [29,30]. A számítógépek és mobiltelefonok méretének zsugorodására, valamint egyre több funkcióval való felruházására való igény olyan magas szintre emelte a gyártási technológiákat, hogy ma a legtöbb mikroprocesszor alig több néhány négyzetcentiméternél, amelyen több 10 millió (VLSI, azaz „Very Large Scale Integration” technológia), illetve nem ritkán 1 billió (ULSI, azaz „Ultra Large Scale Integration” technológiával készült) alig néhány nm nagyságú tranzisztor található. Ezek a mikroprocesszorok Si alapúak, kontaktusként pedig legtöbbször Co-ot vagy Ni-t használnak fel a gyártás során, így rendkívül fontos ezen anyagok közötti diffúziós folyamatok ismerete és kontrollja. Amennyiben többet tudunk a tranzisztort alkotó fémekben és kontakt anyagokban fellépő anyagtranszportról, a közöttük kialakuló intermetallikus fázisokról, úgy könnyebben megbecsülhető egy-egy

mikroelektronikai alkatrész élettartama, sőt a működés közben fellépő problémákra is lehet következtetni.

A határfelületeken történő szilárdtestreakciók, valamint a keletkező új fázisok növekedése még mindig központi probléma az irodalomban [31, 32], melyhez társult a határfelület elmozdulásának, élesedésének vizsgálata is [33] ideális szilárdoldatokban [34], valamint a fázisszeparálódó rendszerekben [22, 35]. Ezek a publikációk azt sugallják, hogy a nagy diffúziós asszimmetria önmagában elég lehet a határfelület lineáris eltolódásához, akkor is, ha nincs plusz potenciálgát, ami a határfelület által kontrollált kinetikára utalna. (Nagy diffúziós asszimmetria alatt értendő, amikor a komponensek diffúziós együtthatójában nagy, gyakran több nagyságrendnyi különbség van.) A [22, 34, 35]-ben a szerzők arról is beszámoltak, hogy ez az úgynevezett lineáris kinetika leginkább a diffúziós folyamat elején mutatkozik meg, amikor a diffúziós hossz még nanométerekben mérhető, hosszabb távon a kinetika követi a Fick típusú, parabolikus kinetikát. Éppen ezért érdekes kérdés, hogy a lineáris kinetika megmutatkozik-e abban az esetben is, ha nanoskálán vagyunk ugyan, de a komponensek között egy rendezett, új fázis növekszik a szilárdtestreakció során.

3.2. Motiváció

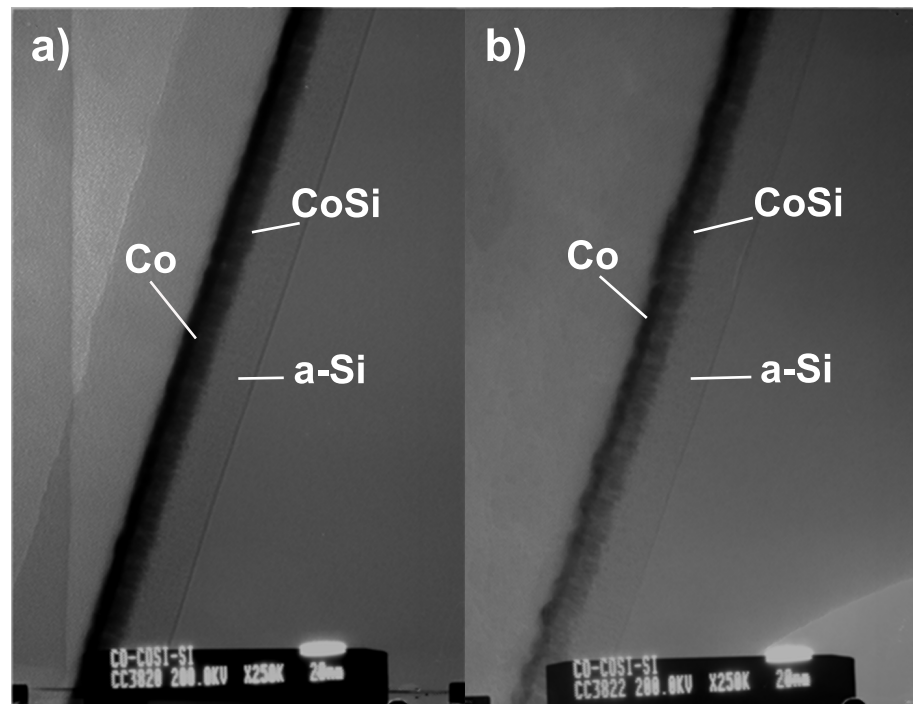
A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszékén a PhD képzésem megkezdése előtt is folytak vizsgálatok fém/szilícium rendszereken. Ezekbe a vizsgálatokba kapcsolódtam be Co/a-Si bi,- illetve multirétegeken, valamint Co/CoSi/a-Si trirétegeken végzett négy pontos ellenállásmérésekkel (4WR), melyeknek célja az volt, hogy meghatározzam a Co és a Si között keletkező intermetallid határfelületeinek elmozdulását, s ezzel tulajdonképpen az új fázis rétegvastagságának időbeli változását is. Az ellenállásméréseket kiegészítendő további vizsgálatok történtek transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM), valamint röntgendiffrakcióval (XRD) a BESSY MAGS nagy intenzitású nyalábjánál, ez utóbbi azonban a dolgozatomban nem kerül részletezésre.

3.3. A mintakészítés és az elvégzett kísérletek leírása

A Co/Si bi- illetve multiréteges mintákhoz a Co és az amorf Si rétegek magnetronos porlasztással $\langle 111 \rangle$ kristálytani irányú 1×1 cm-es Si, illetve $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ kristálytani irányú $2\text{mm} \times 30\text{mm}$ -es Al_2O_3 szubsztrátra készültek tökéletesen azonos körülmények között (az Ar tisztasága 99,999%, a vákuum $p_{base} = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa, az Ar nyomás $p_{sput} = 5 \cdot 10^{-1}$ Pa volt). A zafír hordozóra az ellenállásmérésnél, míg a Si hordozóra a TEM, illetve a későbbi XRD vizsgálatok miatt volt szükség, a szubsztrátok a szokásos módon lettek tisztítva és szárítva. A multirétegek 10 egymásra porlasztott birétegből álltak, a Co illetve a Si rétegek 5-5nm-esek valamint 10-10 nm-esek voltak. A trirétegeknél először egy 10 nm-es amorf Si réteg került a hordozóra, ezt követte egy 3 nm vastag szintén amorf vagy részben kristályos CoSi réteg (a CoSi réteg porlasztása 23°C -on, illetve néhány mintánál a homogénebb réteg érdekében 150°C -on történt), majd egy 6 nm vastag kristályos Co réteg. A triréteges mintákra azért volt szükség, mert a triréteges és a biréteges minták összehasonlításával egyértelműen eldönthető, hogy a folyamat elején a nukleáció befolyásolja-e a diffúziós kinetikát. Habár [37–39]-ben a szerzők a mintakészítés során bekövetkező keveredésről és nukleációról számolnak be, ebben az esetben mégis praktikusabb volt egy teljesen összefüggő intermetallidból kiindulni.

Az irodalom szerint [36, 37] a CoSi fázis képződik legalacsonyabb hőmérsékleten (ennek kialakulásához szükséges a legkisebb energia), így a mintákat 200 , 235 és 238°C -on hőkezeltém vákuumban (a nyomás értéke $p \sim 1,33 \times 10^{-3}$ Pa volt), valamint 210 , 220 és 230°C -on olajfürdőben, hogy a kísérletek során a CoSi legyen az egyetlen keletkező fázis. A mérések 1 mA nagyságú mérőárammal in-situ történtek, azaz párhuzamosan mértem az ellenállást és a hőmérsékletet a hőkezelések során. A vákuumban végzett hőkezelésekre egy csőkemencében került sor, a hőmérsékletet detektáló termopár közvetlenül a minta alá lett elhelyezve. A hőmérsékletet $\pm 1^\circ\text{C}$ pontossággal tudtam szabályozni, a kemence felfűtési ideje (15-18 perc) azon-

ban túl hosszúnak bizonyult, hiszen a cél éppen a CoSi kezdeti növekedési kinetikájának feltérképezése volt. Erre a problémára nyújtott megoldást az olajfürdőben végzett hőkezelés. A mérési elrendezés egy olajjal töltött, félig nyitott üvegcsőből állt, melyet egy rotációs szivattyú szívott. A cső nyitott végét egy betolható kerámiarúd zárta le, ennek a végére rögzítettem a hőkezelendő mintát. A minta csak akkor került bele az olajfürdőbe, amikor az olaj elérte a mérési hőmérsékletet. Az olaj hőmérsékletét $\pm 2^\circ\text{C}$ pontossággal tudtam szabályozni, és habár a minta betolása után az olaj hőmérséklete minimálisan csökkent, mivel a minta és a mintatartó térfogata sokkal kisebb volt, mint az olaj térfogata, a felfűtési idő ily módon 1-2 percre rövidült.



3.1. ábra. TEM felvétel egy a) hőkezeletlen, szobahőmérsékleten (23°C) porlasztott és egy b) 220°C -on 30 percig hőkezelt Co/Si birétegről

A határfelületek szerkezetének és a CoSi fázis kompozíciójának ellenőrzésére az ellenállásmérés mellett TEM és EDX vizsgálatokra is sor került keresztvékonyított mintákon JEOL 2000FX-II TEM/EDX elektronmikroszkóppal 200keV-on felülnézetből. A 3.1 ábrán egy hőkezeletlen és egy hőkezelt Co/Si multiréteg keresztvékonyítással készült TEM felvétele látható. A sötétszürke csíkok jelölik a Co-t, a világosszürke csíkok a Si-t, míg a közép-szürke csíkok jelentik a CoSi-t az EDX mérések szerint. Megfigyelhető, hogy bár a határfelületek elmosódnak a hőkezelés során, a korábbi réteges szerkezet megmarad, a CoSi réteg pedig többnyire a Co réteg rovására növekszik.

3.4. A kinetikus exponens meghatározása

Az négy pontos ellenállásmérés egy közvetett módszer a Co/CoSi/a-Si trirétegből álló rendszerben a Co fogyásának, illetve a CoSi növekedésének, azaz a Co/CoSi határfelület mozgásának meghatározására. A triréteg eredő elektromos ellenállása a három réteg párhuzamos kapcsolásként kiszámítható

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{Co}} + \frac{1}{R_{CoSi}} + \frac{1}{R_{a-Si}} = \frac{d}{l} \left(\frac{h_{Co}}{\rho_{Co}} + \frac{h_{CoSi}}{\rho_{CoSi}} + \frac{h_{a-Si}}{\rho_{a-Si}} \right), \quad (3.1)$$

ahol R_i az elektromos ellenállás, d a szélesség, l a hossz, h_i a rétegvastagság, és ρ_i a fajlagos ellenállás¹. Az (3.1) egyenlet tovább egyszerűsíthető, mivel az a-Si réteg fajlagos ellenállása nagyságrendekkel nagyobb a másik két réteg fajlagos ellenállásához viszonyítva ($\rho_{Co}=6,34\mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{CoSi}=142\mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{a-Si} \sim 10^{11}\mu\Omega\text{cm}$), így a reciproka elhanyagolhatóan kicsi a többi taghoz képest. Jelölje a Co réteg fogyását x , az a-Si réteg fogyását y , a CoSi réteg növekedése ekkor (feltételezve, hogy a triréteg minta térfogata nem változik) $x + y$. A (3.1) egyenlet tehát a következő alakban írható fel

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{Co}} + \frac{1}{R_{CoSi}} = \frac{d}{l} \left(\frac{h_{Co}^0 - x}{\rho_{Co}} + \frac{h_{CoSi}^0 + x + y}{\rho_{CoSi}} \right), \quad (3.2)$$

¹ $i \in \{\text{Co}, \text{CoSi}, \text{a-Si}\}$

ahol h_{Co}^0 a kezdeti Co rétegvastagságot, h_{CoSi}^0 pedig a kezdeti CoSi rétegvastagság. Bevezetve az $\frac{1}{R_0} = \frac{d}{l} \frac{h_{Co}^0}{\rho_{Co}}$ hányadost, és elhanyagolva azokat a tagokat, amik a $\frac{\rho_{Co}}{\rho_{CoSi}}=0,045$ értékű hányadost tartalmazzák azt kapjuk, hogy

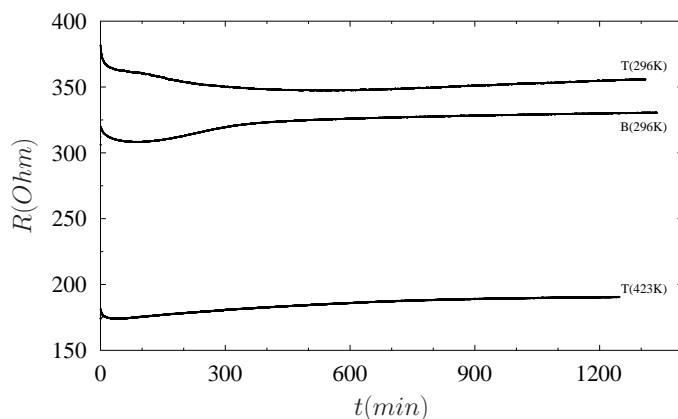
$$\frac{1/R_0 - 1/R}{1/R_0} = \frac{x}{h_{Co}^0} \left(1 - \frac{\rho_{Co}}{\rho_{CoSi}} \right) \sim K t^k. \quad (3.3)$$

(3.3)-ból rögtön látszik, hogy az $(1/R_0 - 1/R)/(1/R)$ logaritmusát ábrázolva az idő logaritmusának függvényében a k kinetikus exponens, azaz a réteg növekedésének mértéke, könnyedén meghatározható

$$\frac{1/R_0 - 1/R}{1/R_0} \sim K \cdot t^k, \quad (3.4)$$

továbbá mivel a fajlagos ellenállás értékek és a kezdeti rétegvastagság konstans, így $x \sim K t^k$, ahol K a növekedési együttható. (3.4) arányosság akkor is fennáll, ha a növekvő CoSi fázis amorf szerkezetű, mivel a fajlagos ellenállás csak a K arányossági faktorban jelenik meg a reciprok ellenállások normalizált relatív változása és az x között (ez esetben egyébként ρ_{Co}/ρ_{CoSi} elhanyagolhatóan kicsi lesz az 1-hez képest, mivel az amorf fázis fajlagos ellenállása nyilvánvalóan nagyságrendekkel nagyobb a kristályos fázis fajlagos ellenállásánál, $\rho_{a-CoSi} \gg \rho_{CoSi}$).

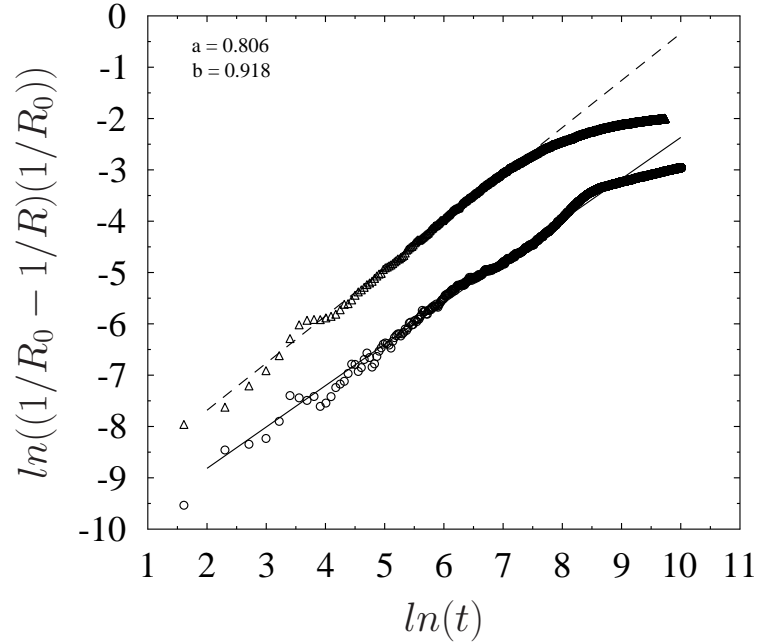
A 3.2 ábrán a bi- és triréteges szerkezetű mintákon 230°C-on történt hőkezelés alatt végzett ellenállásmérések eredménye szerepel. A mérési pontok egy folytonos görbét alkotnak, ami 3 szakaszra osztható. Az első, rövid részen az ellenállás gyors csökkenése figyelhető meg, mely a rétegek porlasztást követő relaxációjához, triréteg esetén az amorf vagy részben kristályos CoSi réteg átkristályosodásához köthető. Erre enged következtetni az, hogy a különböző geometriájú mintáknál ennek a szakasznak a hossza is különböző, illetve, hogy azokban a trirétegekben, melyek szobahőmérsékletű szubsztrát helyett fűtött szubsztrátra készültek (150°C), az ellenállás lényegesen rövidebb ideig csökkent. (A fűtött szubsztrátra készült mintákban a köztes CoSi réteg már részben kristályos volt, így rövidebb ideig tartott az átkristályo-



3.2. ábra. Co/a-Si biréteg (B, 296K-en deponált) illetve Co/CoSi/a-Si triréteg (T, 296K-en illetve 423K-en deponált) ellenállásának megváltozása a hőkezelési idő függvényében

sodás.) A második szakaszon ezzel szemben az ellenállás rendkívül gyors növekedésnek indul, mely jellemzi a CoSi fázis növekedését, és a Co/CoSi határfelület elmozdulását. A görbe harmadik részén ez a gyors növekedés megáll, habár az ellenállás továbbra is nő, ám ennek mértéke annyira lassú, hogy a görbe szinte telítésbe megy. A [37]-ben az általam elvégzett mérés eredményével egybevágóan szintén megfigyelték, hogy a köztes CoSi fázis nem nő tovább bizonyos vastagság és bizonyos idő eltelte után.

A 3.3 ábrán bi- illetve trirétegben a reciprok ellenállások normált relatív változásának logaritmusát ábrázoltam az idő logaritmusának függvényében. Mivel a 3.2 ábrán látható 3 szakaszból csak a második kettő hordoz a CoSi fázis növekedésére vonatkozó információt, így a 3.3 ábrán csak ez a két rész szerepel. További különbség a 3.2 ábrához képest, hogy a már említett két szakasz könnyebben elkülöníthető egymástól. Minden görbe elején megfigyelhető egy meredek szakasz, ami egyenessel illeszthető, valamint egyér-



3.3. ábra. Co/a-Si multirétegben a reciprok ellenállások normált relatív változásának logaritmusának az idő logaritmusának függvényében 5/5nm-es (körökből álló, a meredekségű), illetve 10/10 nm-es rétegvastagságú (háromszögekből álló, b meredekségű) mintára

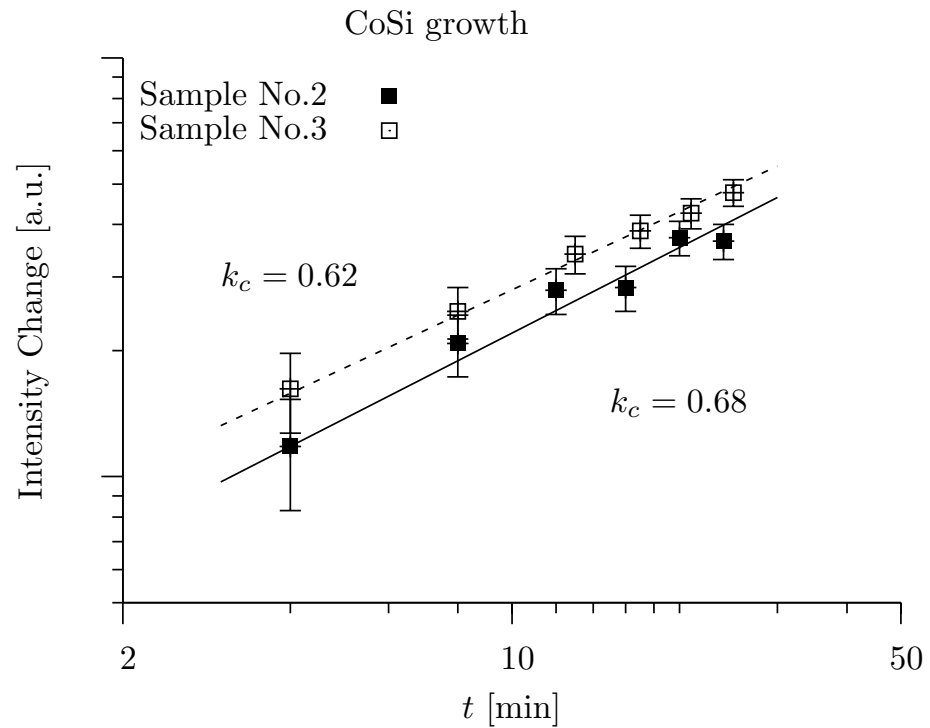
telmű töréspont van az első, és a második szakasz között, ami szintén enyhe növekedést mutat. Az első részre illesztett egyenes meredeksége nem más, mint a k kinetikus exponens. Habár a töréspont egyértelműen determinálja, hogy hol legyen az első szakaszra illesztett egyenes vége, az egyenes kezdőpontja azonban nagyban függ a megfelelő R_0 (és az R_0 -hoz tartozó t_0) kiválasztásától. R_0 kiválasztásának 3 feltétele volt:

1. R_0 tartozzon a CoSi fázis növekedésének kezdetéhez,

2. a töréspont előtti pontok essenek az illesztett egyenesre,
3. ha egy későbbi vagy korábbi időponthoz tartozó R_0 (és t_0) értéket választunk ki, az ne változtassa meg az egyenes meredekségét (bár ez esetben a görbe kezdőpontja nyilvánvalóan máshová esik).

A 3.3 ábrán az is egyértelműen megfigyelhető, hogy az azonos hőmérsékleten hőkezelt minták esetében a kezdeti rétegvastagságtól függetlenül a görbék hatványfüggvény alakot mutató szakaszának exponensei megegyeznek (a görbék ezen szakaszai tehát párhuzamosak egymással), habár az 5nm vastag rétegekből álló mintán mért pontok a 10nm vastag rétegekből álló mintán mért pontok felé esnek. Az egyenesek meredeksége 1 körüli értéknek adódott (az ábrán 0,806 az 5/5nm-es, illetve 0,918 a 10/10nm-es multiréteges minta esetén). A korábbi mérések [37–39] megmutatták, hogy amorf CoSi fázis már a mintakészítés során is keletkezhet. Ezt alátámasztja a hőkezelt mintáról készített TEM felvétel (lásd 3.1 a) ábrán a Si és Co réteg között jelölt középszürke réteg). A korábbi vizsgálatok [37] arra is rámutattak, hogy az mintában a CoSi réteg növekedése egy bizonyos vastagság (~ 5 nm) után megáll. Ez a megfigyelés összhangban van az én méréseimmel is, mivel 3.3 ábrán jól látszik, hogy az ellenállás növekedése egy idő után megáll és nem változik tovább. A görbe második részéről elmondható, hogy szintén egyenessel illeszthető (habár a kezdőpont meghatározása itt közel sem olyan egyértelmű, mint az előző szakaszon), a kinetikus exponens értéke kb. 0,5-nek adódott, tehát a kezdeti lineáris kinetika idővel átfordult parabolikus kinetikába. A kinetikus exponens megváltozásával együtt járó egyéb változást (amorf-kristályos átalakulást, a határfelület jellegének megváltozását) nem figyeltem meg.

A multi-, bi- és triréteges mintákon elvégzett összesen 23 különböző mérés eredményeként (lásd 3.1 táblázat) azt kaptam, hogy az eddigi publikációkkal ellentétben, ahol $k \sim 0,5$ volt [37–45] a kinetikus exponens értéke minden esetben különbözött a 0,5-től, ami a klasszikus parabolikus diffúziós kinetikára jellemző, a kinetikus exponens értékek 0,8 és 1 közé estek ($\Delta k = \pm 0,1$ hibával), ami a határfelület által kontrollált diffúzióra jellemző.



3.4. ábra. A CoSi csúcsintenzitás változása az XRD mérések során logaritmusos skálán 250°C-on (teli négyzetek), illetve 270°C-on (üres négyzetek)

Az eredményekből az is kétségtelenül megállapítható, hogy a CoSi növekedési kinetikáját illetően nem volt különbség a biréteges, illetve a triréteges (tehát a CoSi-t eredendően tartalmazó) minták között, valamint a CoSi réteg szerkezete sem befolyásolta a kinetikát, tehát nem mutatkozott különbség az amorf, illetve a részben kristályos CoSi-t tartalmazó minták között. A későbbi XRD mérések megerősítették az ellenállásmérésekből kapott eredményeket (lásd 3.4 ábra), a kristályos Co fogyasztáshoz tartozó kinetikus exponens 0,8-nak, míg a CoSi növekedéséhez tartozó kinetikus exponens $0,65 \pm 0,10$ -nek adódott [46].

Megállapítom, hogy Co/a-Si bi- és multirétegekben, valamint Co/CoSi/a-

Si trirétegekben a CoSi fázis növekedésének elején 4 pontos ellenállásméréssel a parabolikus kinetikától különböző diffúziós kinetikát mutattam ki.

T (°C)	x (nm)	k	t (s)
200	10/10	0,9878	1350
200	5/5	1,09	1400
210	5/5	0,8454	2800
210	10/10	0,8757	300
220	15/2/15	0,9497	15700
220	15/2/15	1,048	5750
220	15/2/15H	0,89876	9250
220	15/2/15H	0,982	22260
220	5/5	0,924	2000
220	15/15	0,9752	9605
220	5/5	0,805	2000
220	15/2/15 H	1,005	382600
220	10/10	0,819	2000
220	10/10	0,797	2000
230	5/5	0,806	1800
230	5/5	0,99	400
230	10/10	0,918	1800
230	10/10	0,813	1800
235	5/5	0,912	250
235	10/10	0,962	600
238	15/2/15	0,96	1300
238	15/2/15H	1,07	215
252	15/2/15	0,944	525

3.1. táblázat. A 4 pontos ellenállásmérésekből számított CoSi rétegnövekedés kinetikus exponensei (k), különböző hőmérsékleteken (T), különböző hőkezelési időknél (t), különböző rétegvastagságú mintákban (x).

4. fejezet

A Kirkendall-effektusra vonatkozó irodalmi előzmények áttekintése

4.1. Kirkendall - porozitás (üregesedés) kialakulása sík geometriájú mintákban

4.1.1. Kirkendall-porozitás KCl/KBr párban

Rengeteg olyan kísérletet fel lehetne sorolni, ahol sík geometriájú diffúziós mintában Kirkendall-porozitást figyeltek meg. A teljesség igénye nélkül, itt csak egyet említek meg. Beke és munkatársai KCl-ból és KBr-ból alkotott diffúziós párt, a hőkezelt mintákban, a KCl-ban, négyszög alakú porozitásokat látott, melyek ugyanazon a hőmérsékleten, hosszabb hőkezelési időnél, méretükben növekedtek, és távolodtak az eredeti határfelülettől [47].

4.1.2. Kirkendall-porozitás és Kirkendall-eltolódás Cu/Ni/Cu szendvics típusú mintában

Geguzin Cu/Ni/Cu szendvics típusú mintákat készített, amiket 1100K-en hőkezelt minimum 30 percig, maximum 6 óráig [48]. A 30 percig hőkezelt mintán már kivehetőek a keletkezett porozítások, melyek az eredeti határ-

felületek közelében jelentek meg a Ni réteg két oldalán. A hőkezelési idő növelésével, a porozitások mérete enyhe növekedést mutatott, miközben a határfelületről eltávolodva egyre inkább tolódtak a minta közepe felé (a 6 órán át hőkezelt minta esetében kis híján összetalálkoztak a minta közepén). Ily módon ez a kísérlet kitűnően szemlélteti, hogy a Kirkendall-effektus során nemcsak az eltolódás vagy a porozitások kialakulása figyelhető meg, hanem akár mindkét jelenség felléphet egyszerre is.

4.2. Üregesedés makroszkópikus méretű rendszerekben, zárt geometriában

4.2.1. Aldinger kísérlete

Fritz Aldinger 1974-ben elsőként végzett Kirkendall-porozitást eredményező kísérletet zárt geometriában [49]. Aldinger módszere a következő volt: kb. $33,5\mu\text{m}$ szemcseméretű Be port (ez alkotta az A magot) fedett be Co-tal párologtatás során, illetve Ni-lel kémiai redukcióval (ez volt a B komponens), melyet aztán statikus nyomás alatt (325MN/m^2) szinterelt, majd 870K és 1320K között hőkezelt. Aldinger azt figyelte meg, hogy ha a B komponens az A-ban lassabb, mint A a B-ben, akkor A zsugorodik, mert a külső felületről érkező vakanciákat elnyelik az éldiszlokációk és a szemcsehatárok. Felépül egy sugárszimmetrikus feszültségtér, ahol a szeparálódott komponensek (A atomokból álló mag, és AB vegyületből álló héj) közötti törés a vakanciák annihilációjának magjaként fog szolgálni. Amennyiben az A atomok képesek a mag felületéről a héjba jutni, úgy a jelenség addig folytatódik, míg az AB héjon belül, a mag helyén egy üreg keletkezik. Aldinger teljesen üreges részecskéket talált a 7 térfogatszázaléknyi Ni-lel borított 1220K-en 300 percig hőkezelt Be minta esetén, ahol a Be teljesen a Ni-be diffundált. Megállapította, hogy a Be mag és a héj között fennmaradt hidakon létrejövő anyagtranszportot, a héj belső felületén gyorsan lezajló felületi diffúzió követte, mely természetesen a minták térfogatváltozását eredményezte. A porozitások kialakulását a Kirkendall-effektussal magyarázta.

4.2.2. Geguzin kísérlete

1977-ben Geguzin továbbgondolta Aldinger kísérletét, és por alapú mag helyett Cd szátra galvanizált Ni-t [50], a nikkellel borított szálat hőkezelt, s megfigyelte, hogy bizonyos idő eltelté után az eredetileg tömör hengerből cső keletkezett. Ugyanerről számolt be 1993-ban Kozéki László [51], aki megismételte Geguzin kísérletét, melynek eredményeként szintén cső alakult ki, sőt ki is fordította a rendszert (Ni szátra vitt fel Cd borítást). A kifordított esetben cső nem keletkezett, a magot alkotó Ni azonban a diffúzió során fellépő feszültségtől szétrepedezett, ezzel bizonyítva, hogy a porozitás kialakulásához a gyorsabb komponensnek kell a magot alkotni.

4.3. Üregesedés nanoskálán

4.3.1. Co nanogömbök

Megjelenésekor igazán nagy visszhangja volt annak a 2004-es Science-ben megjelent cikknek [52], amely elsőként írta le a porozitás megjelenését ténylegesen nano méretű gömbökben. Ezekhez a kísérletekhez Yin és munkatársai kb. 10nm átmérőjű Co gömböket készítettek, melyekből aztán kén tartalmú injektálás és hőkezelés (373K) során különböző kémiai összetételű kobalt-szulfid (CoS) gömbhéjak keletkeztek.

Később a kén a kutatók oxigénre cserélték. Az eljárásuk annyiban változott, hogy a kén tartalmú injektálás helyett a Co gömböket 1:4 arányú $O_2:Ar$ gázkeverékben hőkezelték 455K-en, melynek következtében 30 perc elteltével kialakultak a CoO gömbhéjak. A módszert alkalmazták CoSe gömbhéjak létrehozására, sőt Pt magú CoO héjú gömbszerkezet kialakítására is.

A kobalt valamely vegyületét tartalmazó gömbhéjak kialakulása az alkalmazott anyagtól függetlenül (S, O_2 , Se) ugyanúgy történt. Először jelentős térfogatnövekedés következett be, amivel párhuzamosan megjelent a gömb külső pereméhez közel eső vakanciák alkotta gyűrű. Ez a vakanciagyűrű a hőkezelés időtartamának növelésével elkezdett hízni, és a gömb közepe felé nyomulni a mag rovására, s egy idő után teljesen felemésztette a magot

kialakítva ezzel a gömbhéjat.

A szerzők az általuk létrehozott nano gömbhéjakat a kialakulásukhoz szükséges hőmérsékleten meglepően stabilnak találták, a porozitásuk méretének csökkenését nem észlelték. A gömbhéjak kialakulását szintén a Kirkendall- effektussal magyarázták.

4.3.2. Fém gömbök oxidációja

A Co nanorészecskékkel foglalkozó Science cikk megjelenése után, Nakamura és Nakajima megmutatták, hogy viszonylag egyszerű módszerrel képesek Zn, Al, Cu, és Pb nanogömböket oxidálni [53–55].

A különböző fém nanorészecskéket elektronmikroszkópban hozták létre (szén rétegre párologtatva, a folytonos filmeket megfelelő ideig hőkezelve alakították ki a gömböket), majd a vákuumkamrát fellevegőzve egy ismételt hőkezelés során oxidálták őket. Cu esetén 373K-en 1 órán át, Zn és Pb esetén 423K-en 1 órán át, míg Al esetén 295K-en 120 másodpercig. Cu_2O gömbhéjak kialakulását figyelték meg $\sim 50\text{nm}$ átmérőjű Cu részecskékben (ZnO-ban a 15nm alatti tartományban fordultak elő üregek, míg AlO_x -ban a $\sim 8\text{nm}$ méretűekben). Megállapították, hogy az oxidáció során a gömb külső, már oxidálódott héjába gyorsan diffundálnak a fémionok, ennek következtében fellép egy a gömb belseje felé tartó vakanciáram, s a gömb belsejében üreg alakul ki.

Ezzel szemben a Pb-ből ugyancsak PbO keletkezett a hőkezelés során, üregeképződés azonban nem történt. Ennek magyarázatát a kutatók abban látták, hogy az oxigén ez esetben gyorsabban mozog a részecske belseje felé, mint a Pb kation a gömb felszíne felé. Erre utal, hogy a PbO/Pb között elhelyezkedő határfelület idővel a gömb belseje felé mozog, így az egész gömb oxidálódik, a vakanciák pedig nem tudnak üreget létrehozni.

Ni nanorészecskéket is oxidáltak 523K és 623K közötti hőmérsékleten, melyekben szintén megfigyelték az üregek kialakulását, ezek az üregek azonban ellentétben a fenti esetekkel nem a részecske közepén helyezkedtek el, hanem mindig a részecske szélén, melyet a Ni erős öndiffúziója okozhatott.

4.3.3. Az üregek zsugorodása oxidos gömbhéjakban

Nakamura és Nakajima az [56, 57] publikációkban az általuk létrehozott fém gömbhéjak stabilitását vizsgálta. Az oxidos gömbhéjak kialakítása után háromféle módon próbálták visszaállítani a fém részecskék eredeti állapotát.

Először vákuumban hőkezelték tovább a Cu_2O -t és a NiO -t, melyek biztató eredményt mutattak. A Cu_2O esetén 473K-en csökkent az oxidhég oxigén tartalma, 573K-en 1 óra után már egyértelműen csökkent a gömbhéj térfogata, megfelelően hosszú, illetve magasabb hőmérsékleten végzett hőkezelés eredményeként pedig sikerült visszakapniuk a tömör fémrészecskéket, melyet aztán újra oxidálva meggyőződtek a folyamat reverzibilis voltáról. NiO esetén 873K-en lett minden gömbhéj újra tömör. Az oxidos héj és a tömör részecske közötti nagy térfogatváltozásból arra következtettek, hogy a tömegtranszport jelentős szerepet játszik a gömbhéj ki- és visszaalakulásában egyaránt.

A vákuumban történő hőkezelés után megpróbálták kémiai redukció útján eltávolítani az oxigént a gömbhéjakból. Ennek során a Cu_2O -ban és a NiO -ban is ugyanaz a folyamat játszódott le, ti. az oxigént belülről „elszívta” a külső felületen keletkező anionpumpa, a belső felszínen pedig felületi diffúzió során a fém atomok szegregáltak, és betöltötték az üreg helyét. A kutatók megállapították, hogy ez egy önrendező folyamat, mely során a fém-oxid héjban megnövekedett felületi feszültség csökkentése a cél. Maga a redukció azonban fázistranszformációval jár, így nem reverzibilis.

Harmadik módszerként a hőmérséklet emelése mellett tovább oxidálták a gömbhéjakat. Ekkor a Cu_2O -ból CuO keletkezett



673K-en 20 perces hőkezelés eredményeként már megfigyelték a gömbhéjakban lévő üregek zsugorodását, 773K-en 1 órás hőkezelést követően pedig tömör Cu részecskéket kaptak vissza. Ni esetében nem tapasztaltak további oxidációt, 923K-en 10 óra alatt viszont majdnem minden gömbhéj összezsugorodott.

Összességében elmondható, hogy mindhárom eljárás során sikerült elérnie a szerzőknek az üregek méretének csökkenését, illetve eltűnését, azonban egyik módszernél sem sikerült ezt megtenni az üregek keletkezésének hőmérsékletén. Cu_2O -nál legalább 173K-nel, míg NiO -nál legalább 200K-nel volt alacsonyabb a kialakulási hőmérséklet, mint amelyen zsugorodni kezdtek az üregek!

4.3.4. Nanoszálak, nanocsövek

2003-ban Goldberger volt az első [58], akinek sikerült GaN nanocsövet előállítania. Ehhez ZnO-ot porlasztott maszkon keresztül, így kialakítva ZnO nanoszálakat, melyeket GaN-tal fedett be. Ezt követően eltávolította a ZnO-ot kémiai maratással (ammóniával vagy hidrogénnel magas hőmérsékleten tartva a mintát), s megkapta a GaN nanocsöveket. Ehhez az eljáráshoz hasonlóan készített Zn_3P_2 és Cd_3P_2 nanocsöveket Shen [59], valamint Al_2O_3 nanocsöveket Ras [60].

Fan volt azonban az első 2006-ban [61], aki felismerte, hogy a Kirkendall-effektus segítségével könnyedén készíthet nanocsöveket. Goldbergerhez hasonlóan ő is ZnO szálát választott (átmérője 10-30nm volt, hossza 20m), melyet 10nm vastagságú Al_2O_3 -dal fedett be. Az így kapott szálakat 973K-en hőkezelték 3 órán keresztül levegőben, melynek eredménye egy ZnAl_2O_4 összetételű nanocső lett. A nanocső kialakulását Fan egyértelműen a ZnO egyirányú Al_2O_3 -ba való diffúziójával magyarázta.

A Kirkendall-effektust felhasználva a készítés során, Nakajima és Nakamura fém-oxid nanocsöveket is készített Ni-ből, Fe-ből és Cu-ből [57, 62], melyeknek vizsgálták a termodinamikai stabilitását is. Mindhárom fémből 55nm átmérőjű szálakat készítettek. A Cu szálakat 423K-en hőkezelték levegőben, 20 perc után üregeket figyeltek meg, míg 1,5 óra után kialakult a nanocső, melyet Cu_2O , később az 573K-en történő hőkezelés után CuO alkotott (az összetétel változása nem befolyásolta a nanocső szerkezetét). A Fe szálakat 473K-en oxidálták 2 órán keresztül, mely során kialakultak üregek. Hosszabb hőkezeléssel Fe_3O_4 nanocső alakult ki, melyben összefüggő,

40nm átmérőjű, henger alakú pórus keletkezett. Mindkét fém esetében megfigyelték, hogy az üregek mindig a határfelület mentén keletkeztek. Nikkelt is oxidáltak 773K-en 1 órán keresztül, melyben szintén üregeket figyeltek meg, azonban a rézzel és a vassal ellentétben ezek az üregek nem összefüggőek, tehát nem szabályos, hanem bambusz alakú nanocső alakult ki, melyet NiO-ból állt.

A kutatók magyarázata alapján Fe és Cu szálakból a nanocső 3 lépésben alakult ki:

1. A szálon keletkezett egy oxid réteg a szál felületén történő oxidáció során, a fém atomok pedig a szál belsejéből a felületen lévő oxid rétegbe diffundáltak.
2. Az üregek a fém és a fém-oxid határfelület mentén keletkeztek a vakanciák kikondenzálódása során, mivel a vakanciák a fém belseje felé diffundáltak.
3. Bizonyos idő eltelte után a fém atomok „elfogytak” a szál belsejéből, kialakult a fém-oxidból álló nanocső.

A Ni-ben a reakció másként zajlott le mint a Cu-ben illetve a Fe-ban, mivel a vakanciák nem alakítottak ki újabb üregeket a határfelület mentén, hanem a már meglévő pórusok méretét növelték, ezzel a fém-oxid inhomogén növekedését eredményezve. Emellett azt is megfigyelték, hogy a NiO gyorsabban nőtt ott, ahol nem voltak pórusok a szálaban, így alakult ki a bambusz szerkezet [62].

A nanocsövekben is megpróbálták újabb hőkezelés során összezsugorítani az üregeket. Mindhárom anyag esetén sikerrel jártak, azonban mint a nanogömböknél, a nanocsöveknél is csak magasabb hőmérsékleten vált tömörre a nanocső, a CuO 773K-en, míg a NiO 923K-en [63].

4.4. Kirkendall-porozításra vonatkozó elméleti számítások, számítógépes szimulációk zárt (gömbi, valamint hengeres) geometriában

4.4.1. Az üregek kialakulása gömbi geometriában

2005-ben Tu és Gösele [64] Ni-ből és Si-ből álló gömbi geometriájú rendszeren végzett számításokat. A Ni alkotta magot egy Ni_2Si -ből álló reakciótermék, majd egy Si gömbhéj vette körül. A szerzők megállapították, hogy a Ni Ni_2Si -ba való diffúziója üreget hozott létre a gömbben, amely a Ni_2Si réteg növekedését okozta, ennek következtében megváltozott a határfelületek nagysága. Kimondták, hogy a Gibbs-Thomson effektus miatt az üreg termodinamikailag nem lehet hosszú ideig stabil. Hőkezeléssel megnövelhető a termikus vakanciakoncentráció, mely vakanciák aztán a külső felület nyelőin eltűnnek, s a belső felületen lévő vakanciák pótolják őket, így az üreg összezsugorodik, majd eltűnik. Az anyagmegmaradást és Fick I. törvényét felhasználva kiszámították a pórust tartalmazó gömb belső (r_1 sugarú) és külső (r_2 sugarú) felületéhez tartozó vakanciakoncentrációt:

$$C_v(r_1) = C_v^{eq} \left(1 + \frac{\beta}{r_1} \right), \quad (4.2)$$

$$C_v(r_2) = C_v^{eq} \left(1 - \frac{\beta}{r_2} \right), \quad (4.3)$$

ahol C_v^{eq} az egyensúlyi vakanciakoncentráció, $\beta = 2\gamma\Omega/kT$, γ a felületi egységre jutó felületi energia, Ω az atomi térfogat, k a Boltzmann állandó, T pedig a hőmérséklet. Ezt felhasználva megkapták egy, a két határfelület közötti, tetszőleges helyen lévő (r) vakanciakoncentrációt

$$C_v = C_v^{eq} \beta \left(\frac{r_2 + r_1}{r_2 - r_1} \right) \frac{1}{r} + C_v^{eq} \beta \left(-\frac{2}{r_2 - r_1} \right) + C_v^{eq}. \quad (4.4)$$

Végül azt is megbecsülték, hogy mennyi idő alatt zsugorodik össze teljesen a kezdetben r_1 sugarú üreg

$$t \cong \frac{kT}{A\gamma D\Omega} r_1^3, \quad (4.5)$$

ahol A egy 10 körüli konstans, D pedig az atomok öndiffúziós együtthatója. A szerzők konkrét példaként egy 30 nm sugarú üreget tartalmazó, 60 nm sugarú arany gömbön demonstrálták számításaikat. Eszerint 400°C-on történő hőkezelés során kb. 5000 másodperc alatt zsugorodik össze teljesen az aranygömbben található pórus.

Gusak és kollégái több publikációban [27, 65, 66] számítógépes Monte-Carlo szimuláció, illetve a fenomenologikus modell segítségével vizsgálták a nanoméretű gömbhéjak keletkezését (és összeomlását is). Mindkét módszerrel azonos eredményre jutottak, ami egybevág a CoS gömbökön végzett kísérletek során látottakkal. Eszerint az üregek kialakulása során 3 effektus versenyez egymással:

1. a Kirkendall-effektus,
2. az inverz Kirkendall-effektus,
3. és a Gibbs-Thomson effektus.

Az, hogy hogyan alakul a 3 effektus viszonya, nagyban függ a kezdeti feltételektől, tehát a gömböt alkotó elemektől (az elemek ön és kölcsönös diffúziós együtthatójától, a keveredési entalpiától, az atomi térfogattól, stb.), a gömb méretétől, a gömböt alkotó anyagok egymáshoz viszonyított koncentrációjától, stb. A pórusok keletkezése során a kémiai inhomogenitás következtében fellépő hajtóerő (tehát a nagy mobilitásbeli különbség okozta koncentrációgradiens) erősebbnek bizonyul a másik két effektusnál, így elősegítve az eredeti határfelület eltolódását és a Kirkendall-eltolódás miatt jelentkező vakanciaáram középpontban való kikondenzálódását, tehát az üreg keletkezését. A folyamat addig tart, míg létrejön egy gömbhéj, amit egy nagyjából homogén szilárdoldat alkot. Ekkor a kémiai hajtóerő lecsökken, s a Gibbs-Thomson effektus veszi át az irányítást, ami a görbült felület által indukált, egy a középpontból sugár irányban kifelé tartó inverz vakanciaáramot hoz létre, melynek következtében az üreg összezsugorodik.

A Monte-Carlo szimuláció eredményeként azt kapták, hogy először a magot alkotó A anyag és a héjat alkotó B anyag közötti határfelület közelében képződnek apró üregek, melyek mérete folyamatosan nő, miközben a gömb középpontja felé tolódnak, s akár össze is nőhetnek. Az anyagáramlást az ún. hidak („bridges”) biztosítják a mag és a gömbhéj között. Végül a mag teljesen elfogy, a keletkezett gömbhéjat AB vegyület alkotja, az üreg a gömbhéj közepén szimmetrikusan helyezkedik el.

Yin [67] és kollégái a maximális méretű üreg kialakulásához szükséges időre a következő arányosságot írták fel

$$t_g \sim \frac{R_0^2}{D_A}. \quad (4.6)$$

Murch és munkatársai az üregek kialakulását szintén a Kirkendall-effektus természetes következményének tekintik [68–70], Gusakhoz hasonlóan szintén kinetikus Monte Carlo szimulációt végeztek. A szimuláció során két tökéletesen keveredő tiszta fémből indultak ki, a magot alkotó, mindkét mátrixban gyorsabban diffundáló A anyagból, és a héjat alkotó, mindkét mátrixban lassabban diffundáló B anyagból. A modelljükben nem voltak belső határfelületek sem a mag és a héj, sem a mag és a későbbi szilárdoldat között. A szimuláció megkezdése előtt vakanciát sem tartalmazott a rendszer. A szimuláció alatt, a diffúzió során, a vakanciák a gömb felületén keletkeztek, majd befelé diffundáltak, míg az A atomok a B héjba szivárogtak. Amikor a vakanciák elérték a magot, gyorsan összekeveredtek az A atomokkal és elvesztették a kapcsolatot a felszín felé haladó atomokkal. Mivel a modell nélkülözötte a vakancianyelődést, ezért a vakanciák a magban túltelítődtek, és létrehozták a magban a pórust.

4.4.2. Az üregek zsugorodása gömbi geometriában

Ahogy az 4.4.1-ban említettem, a kutatók általánosan egyetértenek abban, hogy a Kirkendall-effektus által kialakult üregek termodinamikailag nem lehetnek időben stabilak.

Murch és kollégái abban látják ennek okát, hogy pusztán a felületi energia viszonyokat figyelembe véve, az üreges gömbhéj felületi energiája (r_i belső és r_e külső sugárral) nagyobb, mint a tömör r_f sugarú gömb felületi energiája $\gamma(r_i^2 + r_e^2) > \gamma r_f^2$, ahol γ a felületi energiát jelöli. Ennek megfelelően a gömbhéj külső és belső felületén különböző a vakanciakonzentráció, ami egy vakanciaáramot indít el a gömb belsejéből a külső felület irányába. Ennek következtében a már kialakult szilárdoldatból megindul egy atomi áram a magból kifelé törekvő vakanciákkal szemben, és amennyiben az eredeti struktúrában a magot alkotó A elem lényegesen mobilisabb volt a B elemnél, úgy az A elem szegregálódik a gömbhéj belső határfelületén (inverz Kirkendall-effektus), s ez lelassítja a vakanciák magból történő távozását, így az üreg zsugorodását is. [70]-ben a szerzők megmutatták, hogy a Pd/Ni rendszeren elvégzett molekuláris dinamikai szimuláció (MD) megerősítette ezt a modellt. Az üregek zsugorodási szakasza (az az idő, mely alatt a kialakult maximális méretű üreg teljesen eltűnt) mindössze háromszorosa volt a növekedési szakasznak (az az idő, mely alatt a tömör gömbben maximális méretű üreg keletkezett).

Gusak és Zaporozhets a jelenség magyarázatakor egy homogén, kétalkotós szilárdoldatból indultak ki [27, 65]. Az üregek zsugorodásának okaként ők is a külső és belső felületen eltérő vakanciakonzentráció által keltett kifelé irányuló vakanciaáramot jelölték meg, a lényeges különbség Murch-ék modelljéhez képest az, hogy a diffúziós együtthatókat és a koncentrációkat nem konstansnak tekintették, hanem a vakanciaáramot, az interdiffúziót és a határfelületek mozgását egy csatolt nem lineáris problémaként kezelték, melyet numerikusan oldottak meg, a következő közelítéseket felhasználva:

1) A tracer diffúziós együttható arányos a lokális vakanciakonzentrációval:

$$D_A^*(c) = c_v K_A(c), \quad (4.7)$$

$$D_B^*(c) = c_v K_B(c). \quad (4.8)$$

2) A diffúziós együttható koncentrációfüggése exponenciális (az exponenciális típusú függés a leggyakoribb):

$$K_A(c) = K_{A0} \exp(\alpha_A c_B), \quad (4.9)$$

$$K_B(c) = K_{B0} \exp(\alpha_B c_B). \quad (4.10)$$

3) Az atomi áramokat illetve a vakanciaáramot a rácshoz rögzített rendszerben írták fel

$$\Omega j_A(r) = -D_A^* \varphi \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{c_A D_A^*}{c_v} \frac{\partial c_v}{\partial r} = +K_A \varphi c_v \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_A K_A \frac{\partial c_v}{\partial r}, \quad (4.11)$$

$$\Omega j_B(r) = -D_B^* \varphi \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{c_B D_B^*}{c_v} \frac{\partial c_v}{\partial r} = +K_B \varphi c_v \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B K_B \frac{\partial c_v}{\partial r}, \quad (4.12)$$

$$\Omega j_v(r) = (K_B - K_A) \varphi c_v \frac{\partial c_b}{\partial r} - (c_A K_A + c_B K_B) \frac{\partial c_v}{\partial r}, \quad (4.13)$$

ahol φ a termodinamikai faktor, $\varphi = \frac{c_{ACB}}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}$, g az oldat egy atomjára vonatkoztatott Gibbs szabad energia.

4) Nem volt Kirkendall-eltolódás a gömbhéjban, mivel a kis térfogat miatt kevés a valószínűsége az esetleges vakancianyelőknek illetve forrásoknak, valamint az ilyen jellegű, sugár irányú mozgás deformációt és feszültségteret eredményezne. A rácshoz rögzített rendszerben felírásra került a kontinuitási egyenlet (amely ez esetben Fick II. törvényével analóg)

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega j_v) + 0, \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega j_B). \quad (4.15)$$

Határfeltételként pedig a Gibbs-Thomson reláció miatt $c_v(r, t)$ értéke rögzített a határfelületeken, annak ellenére, hogy $c_v(r, t)$ nem egyensúlyi vakancia-koncentráció

$$c_v(R_i) = c_v^{eq} \exp\left(+\frac{2\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R_i}\right), \quad (4.16)$$

$$c_v(R_e) = c_v^{eq} \exp\left(+\frac{2\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R_e}\right). \quad (4.17)$$

Továbbá a gömbhøj belső (R_i) és külső (R_e) határfelülete a következő egyenletek szerint mozog:

$$\frac{dR_i}{dt} = -\Omega j_v(R_i), \quad (4.18)$$

$$\frac{dR_e}{dt} = -\Omega j_v(R_e). \quad (4.19)$$

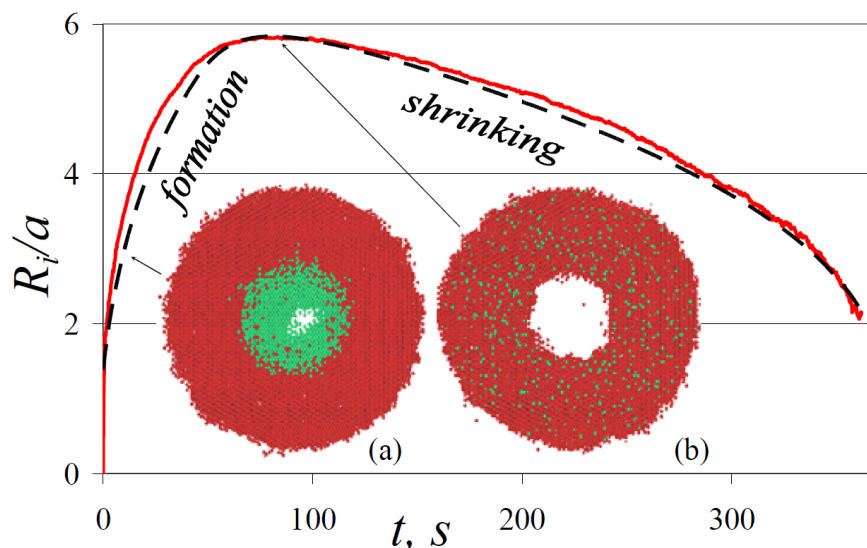
Ezekkel a feltételekkel élve a kutatók kiszámolták, hogy az üreg teljes összeomlásához szükséges idő:

$$t_{collapse} \approx \frac{kT}{12\gamma\Omega} r_f^3 \frac{C_A D_B^* + C_B D_A^*}{D_A^* D_B^*} = \frac{kT}{12\gamma\Omega} \frac{r_f^3}{D_B^*} \left[(1 - C_B) \frac{D_B^*}{D_A^*} + C_B \right]. \quad (4.20)$$

A zsugorodási szakaszt tehát a lassabb diffúziós együtthatójú komponens irányítja (Nernst-Planck limit). Számolásaikat kinetikus Monte Carlo szimulációval is alátámasztották (lásd 4.1 ábra), sőt ugyanazon modellben sikerült elsőként leírniuk az üregek kialakulását és összezsugorodását is.

4.4.3. Üregnövekedés és zsugorodás hengeres geometriában

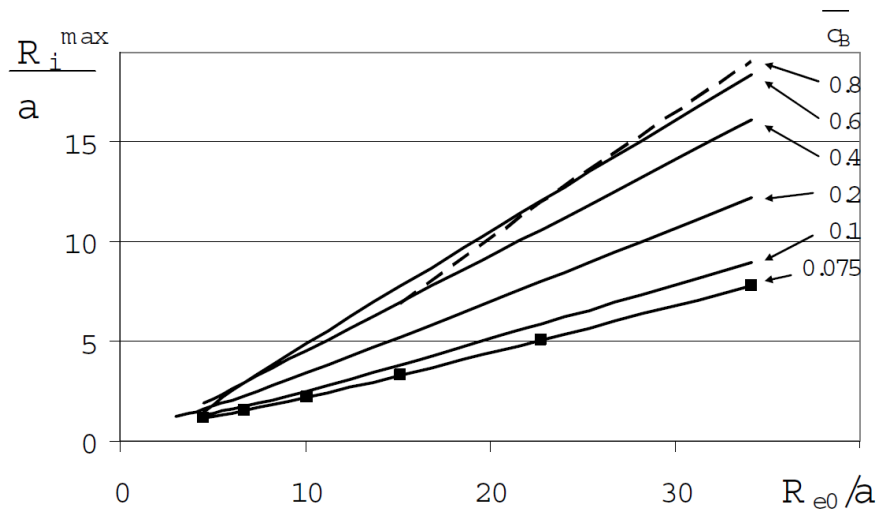
Podolyan és Zaporozhets hengeres geometriában vizsgálták meg az üregek kialakulását, zsugorodását és stabilitását [28]. Az 4.4.2-ben leírt közelítéseket és határfeltételeket használták fel, azonban változtatták a nanoszál/nanocső kiindulási sugarát, R_{e0} -t $3a$ és $34a$ között (ahol a a rácsparaméter), valamint a \bar{c}_B -t 0,075, egy tizedenként 0,1 és 0,9, valamint 0,925 között (\bar{c}_B itt a lassabban diffundáló, a szál külső felületén elhelyezkedő komponens átlagos koncentrációja volt). Mivel a nukleációval nem foglalkoztak, így minden szálba egy $R_{i0} = a$ kezdeti sugarú üreget helyeztek el,



4.1. ábra. Nanohéj kialakulása és összeomlása, a folytonos vonal a MC szimulációból, a szaggatott vonal a fenomenológikus modellből kapott görbe ([65] 6. ábrája).

és innen indították számolásaikat. Az üregek időbeni fejlődésére hengeres geometriában is a gömbi geometriához nagyon hasonló görbét kaptak, továbbá megállapították, hogy a maximális üregsugár és a henger kiindulási sugara, azaz az $R_i^{max}(R_{e0})$ közötti kapcsolat lineáris függvény, \bar{c}_B értékétől függetlenül (lásd 4.2 ábra).

Az átlagos \bar{c}_B koncentráció növelése azonban az $R_i^{max}(R_{e0})$ pontokra illesztett egyenes meredekségének növekedését eredményezte (habár ez a meredekség kisebbnek adódott az azonos koncentrációjú, gömbi geometriában $R_i^{max}(R_{e0})$ pontokra illesztett egyenes meredekségénél), a meredekség \bar{c}_B négyzetgyökével arányos volt. A szerzők számításai azt is kimutatták, hogy nagyobb kezdeti sugarú nanocsőben időben stabilabb a kialakult üreg, valamint hogy a t_{shr}/t_{total} , azaz a zsugorodási szakasz aránya a pórus teljes



4.2. ábra. A maximális üregsugár a kiindulási sugár függvényében, különböző \bar{c}_B átlagos koncentrációknál ([28] 2. ábrája)

létezésének idejéhez viszonyítva (tehát a kialakulás ideje plusz a zsugorodás ideje együttesen) a gömbi geometriához képest kevésbé függ a henger kiindulási sugarától, R_{e0} -tól. Megfigyelték, hogy az R_{e0} -tól való függés mellett termodinamikailag annál stabilabb az üreg (s így a nanocső is), minél közelebb áll a rendszer az 50-50at%-os koncentrációhoz.

4.5. Az Ag/Au és az Ag/Pd rendszeren végzett kísérletek motivációja

A nanorészecskéket tartalmazó anyagok ipari és orvosi alkalmazása ma már igen szerteágazó, így ismét a teljesség igénye nélkül sorolok fel néhány példát ezek közül.

1. A ZnO állagmegőrző tulajdonsága viszonylag régóta ismert és alkalmazott főként vastartalmú, illetve napfénynek erősen kitett tárgyakon,

festményeken. A legtöbb ma kereskedelemben kapható naptej, valamint UV fény elleni szer tartalmaz nanorészecskés ZnO-ot valamint TiO₂-ot, mivel ezek a részecskék az ultraibolya tartományába eső fényt visszaverik, s a részecskék nano méreténél fogva mégis átlátszó réteget képeznek.

2. Az egyik legnagyobb sportszergyártó cég honlapján a teniszütők vásárlói tájékoztatója szerint a legújabb, legerősebb, legprofesszionálisabb ütők SiO₂ nanorészecskékkel és szénszálakkal készülnek [71].

3. Az ezüst antibakteriális hatását jó néhány publikáció bizonyítja [72–74], ma már széles körben elterjedt az iparban az Ag nanorészecskéket tartalmazó antibakteriális bevonat, például hűtőgépek esetében.

4. Újabbban megfigyelték, hogy a Si-mal borított Li-ion akkumulátorok teljesítménye nő, a feltöltésük rövidebb ideig tart, így az újabb Li-ion elemek már ezzel a technológiával készülnek [75].

5. Az olcsó napelemgyártás iránti igény a különböző nanorészecskékkel létrehozott panelek felé terelte a kutatókat, s ily módon az ipart is, mivel a nanorészecskéket tartalmazó napelemek előállítására olcsóbb a hagyományos napelemes technológiánál, teljesítményük pedig közel azonos, esetenként akár jobb is [76–83].

6. Orvosi alkalmazások tekintetében a hyperthermia egy kísérleti stádiumban lévő, kiegészítő kezelés a műtét, a sugárterápia és a kemoterápia mellett a rákos betegek részére, s így az egyik leginkább kutatott terület napjainkban (lásd [13, 14, 84]). Ennek során a rákos sejtekbe fecskendezett, többnyire valamilyen vas-oxid tartalmú ferromágneses nanorészecskéket gerjesztik egy külső mágneses tér segítségével, mely hatására a test adott pontja 40–45 °C hőmérsékletre hevül, ami segíti a rákos sejtek elpusztulását. Mivel azonban ezek a vas-oxid vegyületek az élő szervezetre nézve toxikusak, így a nanorészecskék valamilyen szerves anyagból álló borítást kapnak. Arról, hogy ez a réteg mennyire látja el jól a feladatát, azaz hogy kerül-e vas-oxid a szerves borításon kívülre diffúzió vagy más kémiai jelenség által, nincs adat.

E néhány példa is kétségtelenül jól szemlélteti, hogy mennyire fontos a nanorészecskék vizsgálata, hiszen egy-egy új technológia pillanatok alatt

életünk szerves részévé válhat. A 6. példaként említett, hyperthermia során használt, szerves anyaggal borított vas-oxid részecskék esetében azonban mindemellett kulcsfontosságú, hogy ismertek legyenek a mag és a magot borító réteg között lejátszódó kémiai és szilárdtestreakciók (ez alatt értendő a mag és a magot fedő réteg között esetlegesen lejátszódó Kirkendall-effektus is).

A gyakorlati alkalmazások mellett az alap kutatás részeként is fontosnak tartottam a nanoskálán lezajló Kirkendall-effektus leírását. Az előzmények áttekintésénél már utaltam rá, hogy munkám megkezdése előtt nem volt olyan kísérlet, mely során nanorészecskékben vagy nanoszálakban tiszta fémek között bárki megfigyelte volna az ún. „tiszta Kirkendall-effektust”, minden eddigi kísérletben valamilyen oxid vagy szulfid vegyület keletkezett (lásd [52–57]), így elsődleges célom volt, hogy megvizsgáljam, olyan gömbi geometriájú rendszerben is megfigyelhető-e az effektus, melyben az alkotó elemek ideális szilárdoldatot alkotnak egymással, tehát a keletkezett (gömb)héj nem kémiai reakciótermék. Ennek a kritériumnak éppen megfelel az Ag/Au illetve az Ag/Pd rendszer.

Habár a szimulációk és elméleti modellek utaltak rá, hogy a keletkezési hőmérsékleten termodinamikailag nem lehet stabil a keletkezett gömbhéj vagy nanocső, az Ag/Au valamint az Ag/Pd rendszereken folytatott vizsgálataim előtt senkinek sem sikerült megfigyelnie az üregek zsugorodását vagy teljes eltűnését a keletkezési hőmérsékleten, ehhez minden esetben magasabb hőmérsékletre volt szükség (lásd [53–57]). Célom volt tehát, hogy amennyiben lehetséges, az általam vizsgált rendszerekben kimutassam üregek keletkezését és zsugorodását ugyanazon a hőmérsékleten.

Célom volt továbbá, hogy igazoljam, vagy cáfoljam azokat az elméleti modelleket, melyek az üregek növekedésének és zsugorodásának kinetikáját írják le, azaz, hogy a növekedést a magban található gyorsabb komponens dominálja (Darken-limit), míg a zsugorodási szakaszt a kezdeti héjat képező lassabb komponens uralja (Nernst–Planck-limit).

5. fejezet

A mintakészítés és az elvégzett kísérletek leírása

Ahogy azt az előző fejezetben említettem, a zárt geometriában (hengeres, gömbi, félgömbi) történő üregesedés nanoskálán mérhető méretű rendszerek esetén igen nagy érdeklődést váltott ki mind az orvostudomány, mind az ipar részéről, ezért az elmúlt tíz évben a két jelentős kísérleti munka mellett (CoS [52] és Cu₂O [53–56]) rengeteg analitikus számolás és számítógépes szimuláció látott napvilágot a témában [28, 65, 68–70]. Az Ag/Au valamint az Ag/Pd mag/héj szerkezetű, félgömbi geometriájú rendszereken folytatott kísérleteim során a legfőbb motiváció az volt, hogy a korábbi kísérletekkel ellentétben, kémiai reakciótermékek nélküli, közel ideális rendszerben vizsgáljam meg az üregesedés jelenségét. Nulladik lépésként elvégeztem a Nakamura és munkatársai által publikált kísérletet [56], hogy meggyőződjek arról, hogy az üregesedés nem csak gömbi geometriában megy végbe, hanem az általam készített félgömbökben is, illetve hogy a japán csoport által leírt jelenség a mi kísérleti körülményeink között is jól reprodukálható-e.

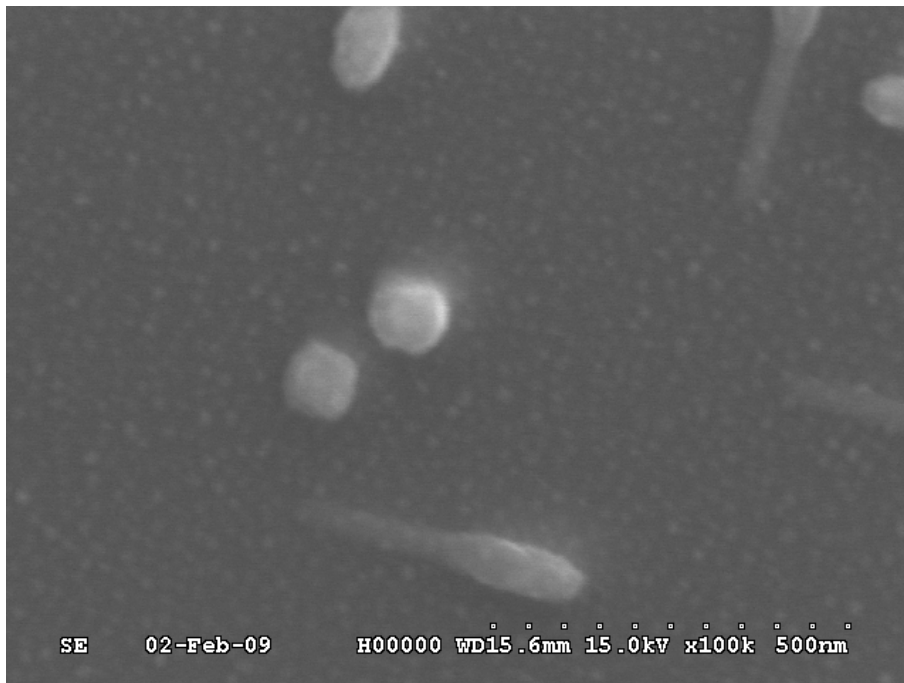
5.1. Cu/O mintakészítés

A Cu félgömbök előállításához Beszeda Imre munkáját vettem alapul [85, 86]. Vákuumpárolgatással egy vékony, kb. 300nm vastagságú réz filmet hoztam létre először Si, később zafír szubsztráton. A Si hordozó esetében a szubsztrát és a réz film között egy vékony, kb. 35-40 nm vastagságú natív SiO_x réteg biztosított diffúziós gátat, megakadályozva a Cu és a Si keveredését. A Si szubsztrátra párolgatott mintákat a korábbi tapasztalatok alapján [85] 1 órán át 600°C -on hőkezelttem vákuumban, hogy létrehozam a Cu félgömböket. A SiO_x azonban nem működött megfelelő diffúziós gátként és az egy órás vákuumban történt hőkezelés alatt a hordozó felületéről a réz szinte teljesen eltűnt (lásd 5.1 ábra). Mivel a szubsztrátot a réz párolgatása közben is 600°C -ra fűtöttem azért, hogy már a párolgatás során keletkezhessenek réz szigetecskék, ez, valamint a további hőkezelés úgy tűnik elegendő volt ahhoz, hogy a film jó része bediffundáljon a Si-ba. Zafír hordozó esetén az 1 óra 600°C -os hőkezelést további 1 óra hőkezelés követte, de már formálógázban (5% H, 95% Ar) 800°C -on, egyrészt hogy redukáljam a Cu félgömbök felületén esetlegesen képződött oxidot, másrészt hogy megakadályozzam a réz félgömbök további oxidálódását.

A későbbiekben minden mintát szobahőmérsékletű zafírra párolgatattam. A fentiekben leírt módon a zafír hordozón kialakított réz félgömbök átmérőjének átlagos mérete 100-200nm között változott (lásd 5.2 ábra).

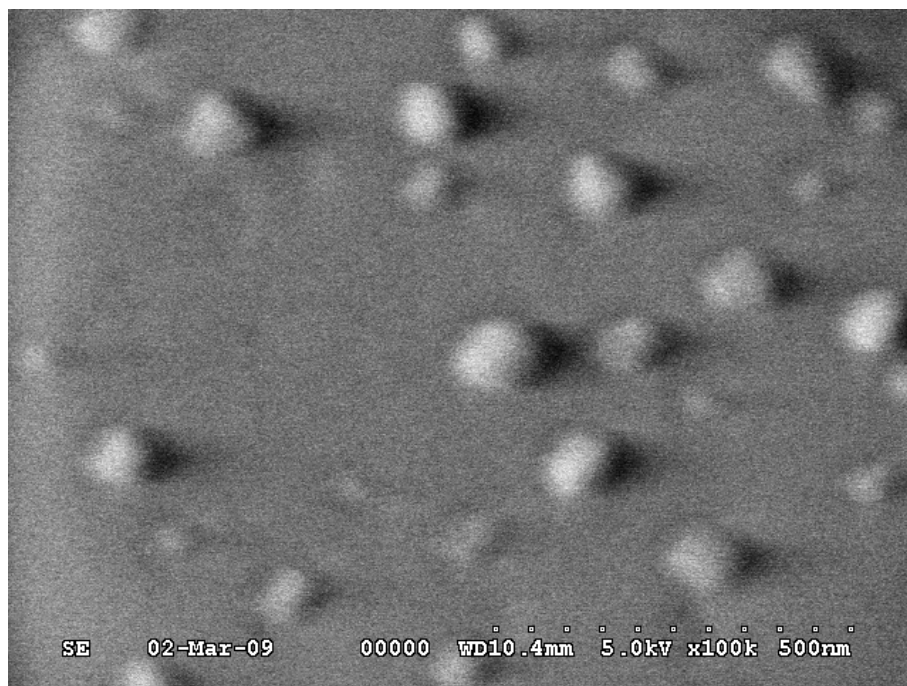
5.2. Cu/O kísérletek

A réz félgömböket tartó hordozókat ezután csőkemencében hőkezelttem. Az oxidációs folyamat 150°C -on 1, 2, 3 és 4 órán át zajlott normál atmoszférán, azaz nyitott kemenceajtó mellett. A félgömböket ezután transzmissziós elektronmikroszkóppal (Transmission Electron Microscopy, TEM) vizsgáltam meg. A zafír hordozó miatt a keresztvékonyítási előkészítés nem volt lehetséges, de remélve, hogy kellően nagy üregméret mellett a félgömbök alulnézetből átvilágíthatóak, a félgömböket a replika technikához hasonló



5.1. ábra. SEM felvétel Cu szigetekről Si hordozón

módon távolítottam el a hordozóról. A teljes hordozó felületére kollódium oldatot (cellulóz-nitrát) csepegtettem, majd hagytam 1 órán át száradni. Ezt a lépést 6-7-szer ismételt meg, azért hogy a megszáradt kollódium kellően vastag réteget képezzen. A vastag réteget ezután egy csipesszel letéptem és vékony szén réteggel borított TEM rácstra helyeztem oly módon, hogy a megszilárdult kollódium oldat kerüljön a rácstra, azaz a félgömbök kerültek felülre. A TEM rácokat a rájuk helyezett mintával egy itató papírra fektettem, majd több lépésben amil-acetáttal kioldottam a megszilárdult anyagot, így a félgömbök nyílásukkal felfelé heverték a C-rétegen. A TEM vizsgálatot JEOL 2000FX-II (TEM+EDX) transzmissziós mikroszkóppal végeztem el felülnézetből 200keV-on. A vizsgálatok során nagyszámú felvételt készítettem a különböző ideig hőkezelt mintákról.

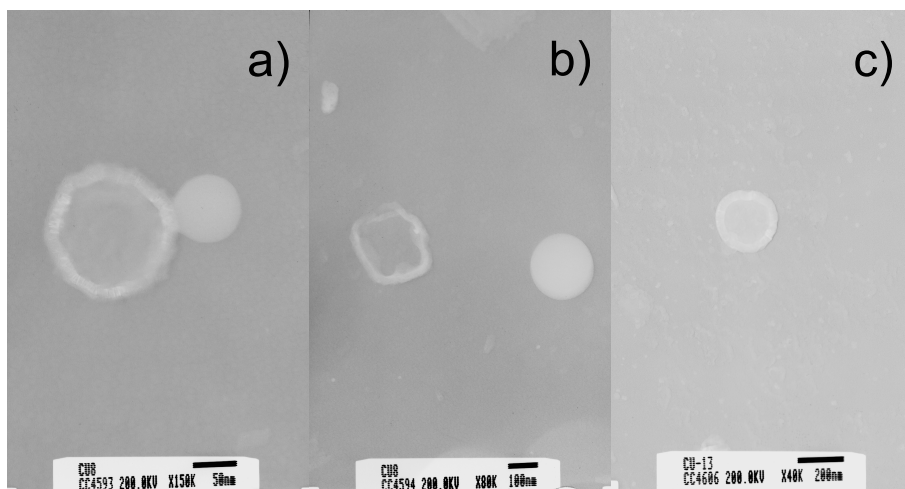


5.2. ábra. SEM felvétel Cu szigetekről zafír szubsztráton

Ahogy az a 5.3 ábrán látható, a 2 órás hőkezelés alatt már volt olyan félgömb, melyben üreg keletkezett. A CuO félgömbökben keletkező üregek időbeli változását nem vizsgáltam, hiszen a cél az eredeti kísérlet reprodukálása volt. Nakamura és munkatársai rendkívül alapos kísérleteket folytattak Cu₂O gömbökön [53–56], illetve szálakon [62] melyek során az üregek méretének csökkenését is megfigyelték, jóllehet a kialakulási hőmérsékletnél (400K) jóval magasabb hőmérsékleten (523K).

5.3. Ag/Au és Ag/Pd mintakészítés

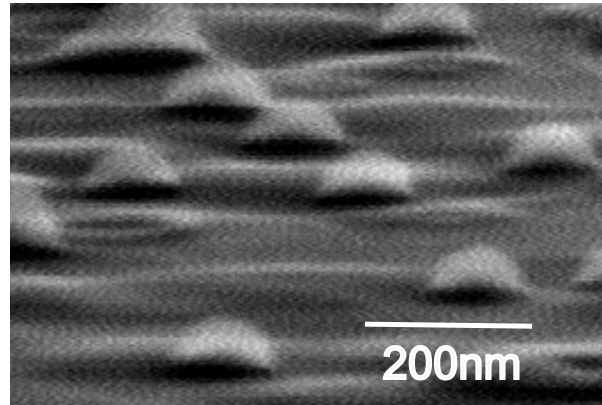
Az Ag félgömbök előállítására mindkét mintasorozat (Ag/Au és Ag/Pd) esetén ugyanúgy történt. A Cu félgömbök kialakítása során szerzett tapaszt-



5.3. ábra. TEM felvétel a kialakult CuO félgömbhéjakról zafír hordozón 150°C-on a) és b) 4 óra alatt, c) 2 óra alatt

talatokat felhasználva nem is próbálkoztam a hordozó párologtatás alatti fűtésével. Jelentősen csökkentettem a kezdeti rétegvastagságot a TEM-mel való könnyebb átvilágíthatóság érdekében, mely a félgömbök kezdeti átmérőjének csökkenését is eredményezte. A mintakészítés legelső lépéseként zafír (Al_2O_3), $\langle 0001 \rangle$ kristálytani irányú, 5x5mm nagyságú, felületén polírozott szubsztrátra vákuumpárologtatással egy 7-10 nm vastagságú Ag réteg került. Az Ag réteg vastagságát profilométerrel ellenőriztem. A zafír szubsztrátot a gyártó cég (CrysTec GmbH) által darabolt és polírozott formában vásároltuk, melyet egy speciális tárolóban szállítottak le, így a hordozók egy hagyományos tisztításnál több előkészítést nem is igényeltek.

A szubsztrátra párologtatott ezüst filmet ezután 6 órán át hőkezelttem 700°C-on dinamikus atmoszférában, áramló formálógázban. A formálógáz áramoltatásával a célom az volt, hogy megóvjam az ezüst filmet az esetleges oxidációtól, ami megakadályozhatja a folytonos réteg felszakadását. A hőkezelés végére az eredetileg összefüggő filmből néhány tíz nanométernyi szigetek keletkeztek (lásd 5.4 ábra). A félgömbök tényleges kialakulását,



5.4. ábra. SEM felvétel a mintakészítés során keletkezett Ag félgömbökről az Au réteg depozíciója előtt

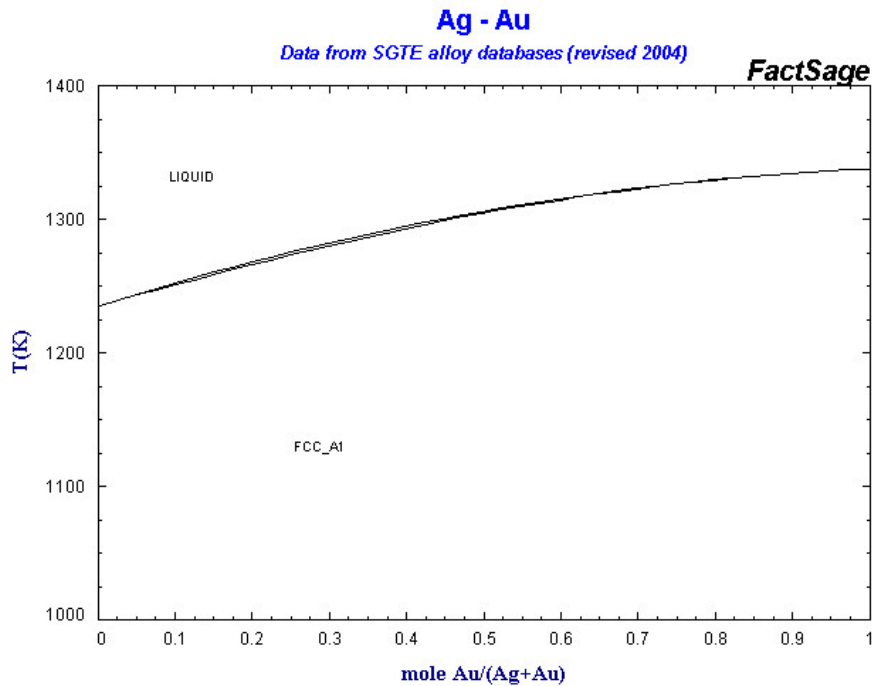
valamint átmérőjének nagyságát Hitachi S-4300 CFE pásztázó elektronmikroszkóppal (Scanning Electron Microscopy, SEM) ellenőriztem.

A kialakult ezüst szigetekre és a szubsztrát szabad felületére egy ismételt vákuumpárolgatás során egy szintén kb. 7-10 nm vastagságú Au illetve Pd réteg került. A párolgatás minden esetben tantál csónakból történt, rövid (kevesebb, mint 30 másodperc) idő alatt. A vákuum egyik esetben sem volt rosszabb, mint 10^{-4} Pa. A kész minták a hőkezelésig vákuumban maradtak.

5.4. Ag/Au és Ag/Pd kísérletek

Az Ag/Au mintákat 10, 15, 20, 30, 60 és 180 percen át hőkezelttem 470°C -on és 450°C -on, formálógázban. Az Ag/Pd mintákat 430 , 450 és 470°C -on hőkezelttem 10, 20, 30, 60, 120 és 180 percig szintén formálógázban. A formálógázt itt is az oxidáció megakadályozása miatt használtam.

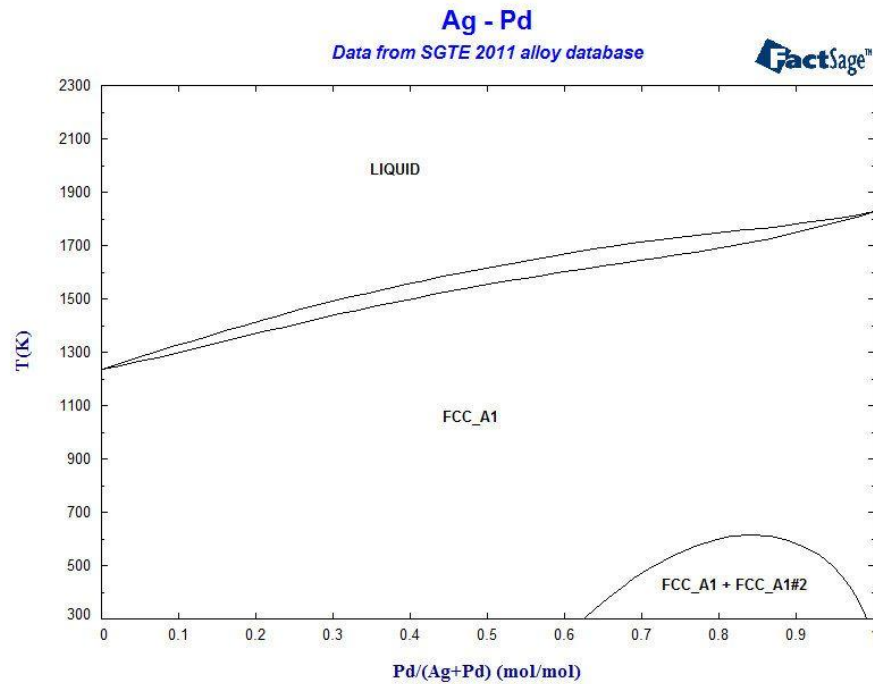
Mivel a félgömbök véletlenszerűen keletkeznek az ezüst film hőkezelése során, így méretükben elég nagy változatosságot mutatnak (a részletes méretelemzést lásd a 7.3 alfejezetben), ennek ellenére minden esetben próbáltam az Au és Pd film vastagságát úgy beállítani, hogy a két komponens



5.5. ábra. Az arany és az ezüst kétalkotós fázisdiagramja

50-50at.%-os arányban legyen jelen a mintában, hogy kísérletileg a lehető legközelebb kerüljek az ideális mag/héj szerkezethez. Jóllehet, a kétalkotós fázisdiagram szerint az ezüst és az arany, valamint az ezüst és a palládium bármilyen koncentrációnál, bármely hőmérsékleten ideális szilárdoldatot képez egymással (lásd 5.5 és 5.6 ábra [87]), a félgömbök azonos koncentrációja azonban fontos volt a különböző hőmérsékleten hőkezelt sorozatok összevetetőségéből szempontjából.

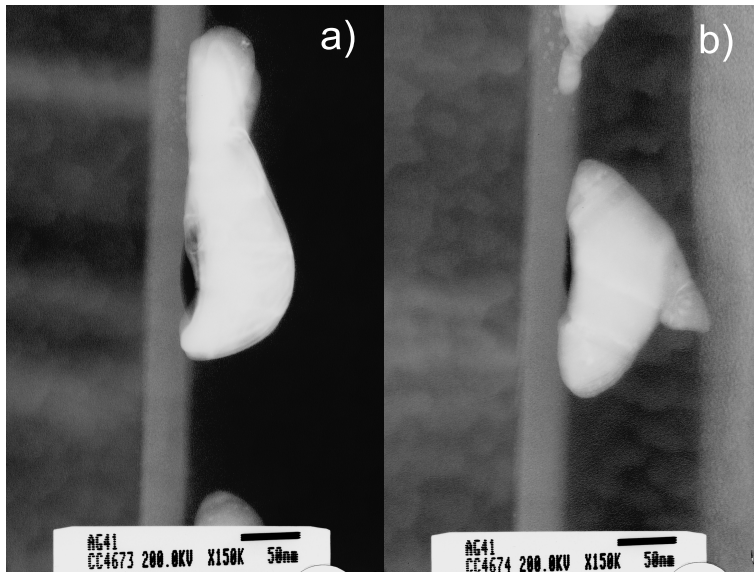
Itt kell megjegyezni, hogy bár azok a minták, melyek alapján doktori dolgozatom tézispontjai születtek, mind zafír szubsztrátra készültek, első méréseim egyikekét Si-ra is elkészítettem. Ebben az kísérletben a Si hordozót előzetesen egy kb. 40nm vastagságú SiO_x réteggel fedtem le, hogy



5.6. ábra. A palládium és az ezüst kétalkotós fázisdiagramja

megnöveljem a diffúziós gát méretét. A hőkezelések befejeztével a mintát keresztvékonyítottam (ld. 5.7 ábra), azonban ez a módszer nem bizonyult kellően hatékornak. A keletkező félgömbök nagy száma, a méretükben fellelhető statisztikus ingadozás, valamint a keresztvékonyított mintákon vizsgálható terület szűk keresztmetszete miatt olyan minta előkészítési módot kellett találnom, ahol egyszerre nagy számban vizsgálhatóak a félgömbök, így a korábban leírt replika-technikát alkalmaztam, melyhez a zafír jobb hordozónak bizonyult, ugyanis erről könnyebb volt letépni a felvitt kollódium filmet, mint a Si-ról.

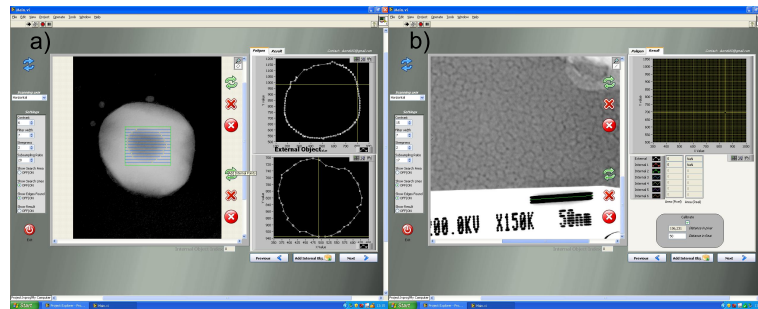
A TEM felvételeket beszkeneltem, és megmértem mind az üregek, mind a hozzájuk tartozó félgömbök területét. A képalkotás 2 dimenziós volta,



5.7. ábra. TEM felvétel keresztvékonyított, Si hordozón 500°C-on 10 perc alatt keletkezett Ag/Au félgömbhéjakról

illetve a nem teljesen szabályos kör alakú félgömbök és üregek miatt ez pontosabban mérhető mennyiség, mint a sugár (több üreg előfordulása esetén különösen), továbbá a terület jól korrelál a térfogattal és a sugárral is. A területek mérését egy a tanszéken fejlesztett program segítségével végeztem el. A program Labview programozási környezetben készült. A program kezelő felülete a 5.8 ábrán látható. A b) ábra bal oldala mutatja a beolvasott TEM felvételt, melynek méretskáláját felhasználva valós terület (nm^2) és hossz (nm) méreteket kapunk. A részecske, illetve az üreg mérete úgy határozható meg, hogy az illető objektum köré egy bennfoglaló téglalapot definiálunk, valamint meghatározzuk a téglalapon belüli ún. detektáló vonalak számát. A program a detektáló vonalak mentén élkeresési algoritmussal megkeresi a körülírt részecske, vagy üreg szélét és összeköti a talált pontokat, így egy sokszög területével közelíti a mérni kívánt objektum területét. Elegendő pontot összegyűjtve, a sokszögön belül található pixelek számá-

ből a területmérés elején meghatározott pixel/nm arány felhasználásával a keresett területet nm^2 -ben kapjuk. A 5.8 a) ábra jobb felső sarkában egy félgömb, a jobb alsó sarokban a benne található üreg területéhez tartozó detektált és megjegyzett pontok láthatóak.



5.8. ábra. Pillanatkép a Labview programjának a) a területmeghatározásra, b) a hitelesítésre használt paneljéről

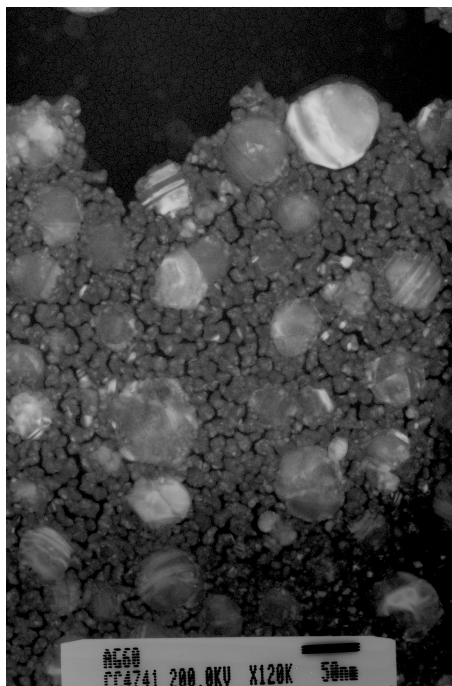
6. fejezet

Ag/Au félgömbi rendszerek vizsgálata

6.1. Ag/Au mag/héj szerkezetek üregesedésének vizsgálata

A kísérletek megkezdése előtt fontos volt meggyőződnöm arról, hogy a félgömbökben nem keletkeztek üregek a mintakészítés során, ezért feltartam egy hőkezeletlen mintát is (lásd 6.1 ábra), melyen jól kivehető az ezüst szigeteket fedő arany réteg, és láthatóan minden félgömb tömött, némelyik kristályos szerkezetet mutat. A 6.1 ábra alapján kijelenthető, hogy az Ag/Au félgömbök a hőkezelések megkezdése előtt nem tartalmaztak üregeket, a mintakészítési eljárás tehát megfelelőnek bizonyult.

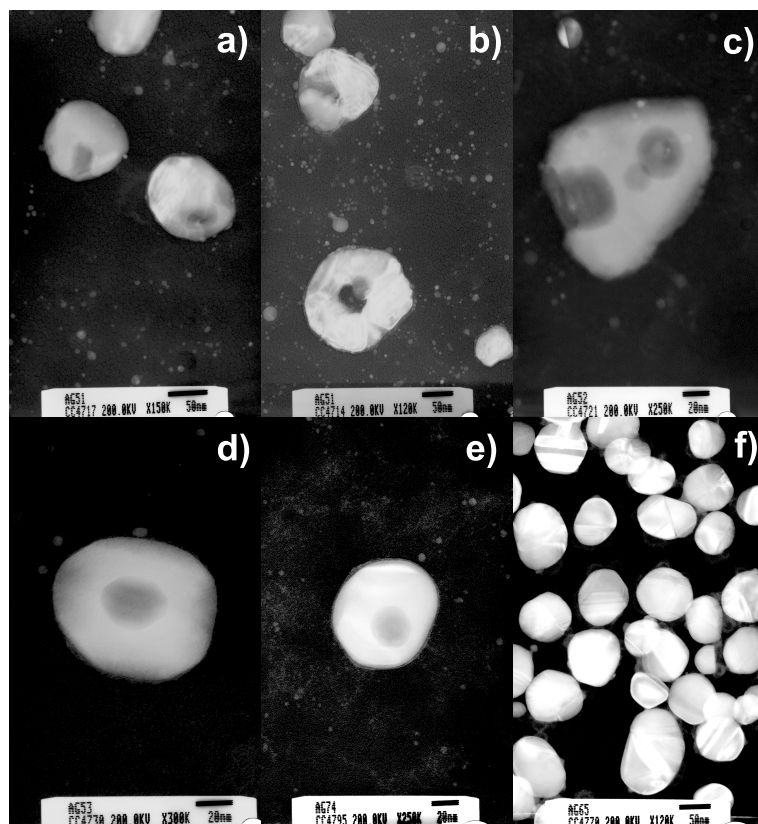
A 6.2 ábrán Ag/Au félgömbi szerkezeteknek egy 470°C-on mért sorozata látható. A 6.2 ábra alapján megállapítható, hogy az Ag/Au félgömbökben üregek alakultak ki, habár nem minden félgömb üreges (vagy legalábbis az üregek nem elég nagyok ahhoz, hogy a TEM-mel átvilágíthatóak legyenek). Továbbá vannak olyan félgömbök, melyekben nemcsak 1, hanem 2-3 vagy akár több üreg is keletkezett, ez különösen gyakran előfordult az alacsonyabb hőmérsékleten (450°C-on) 20-30 percig hőkezelt minták esetén. Érdemes megjegyezni azt is, hogy 6.2 b) ábrán látható héjban jól kivehető szemcse-



6.1. ábra. TEM felvétel egy azonos körülmények között készült, hőkezeletlen kontroll mintáról

határok vannak. Valószínűleg ezen szemcsehatárok mentén történő gyorsabb diffúzió okozta ennek az extrém nagy üregnek a kialakulását a mindössze 10 percig tartó hőkezelés alatt (v. ö. 6.2 a) ábra felvételével). A 4.4.1-ben ismertetett szimuláció során megfigyelt hidakat kísérletileg nem sikerült kimutatnom. A hőkezeletlen mintával összevetve teljesen egyértelmű, hogy a TEM felvételeken, hőkezelés után megfigyelhető üregek nem a mintakészítés során, hanem a hőkezelés alatt keletkeztek.

A TEM felvételeken a kialakult AgAu héjban kontrasztkülönbség nem figyelhető meg, ami azt jelenti, hogy koncentrációban nincs szignifikáns eltérés a héj egyes részei között. Ezt a transzmissziós mikroszkópban végzett EDX mérés igazolta, hiszen a héj bármely pontján elvégzett analízis spekt-



6.2. ábra. TEM felvétel az AgAu félgömbhéjakban keletkező üregek időbeni fejlődéséről 470°C-on a) 10 perc, b) 10 perc, c) 20 perc, d) 30 perc, e) 60 perc, f)180 perc eltelté után alulnézetből

rumában egyértelműen jelen volt mind az Ag, mind az Au csúcs.

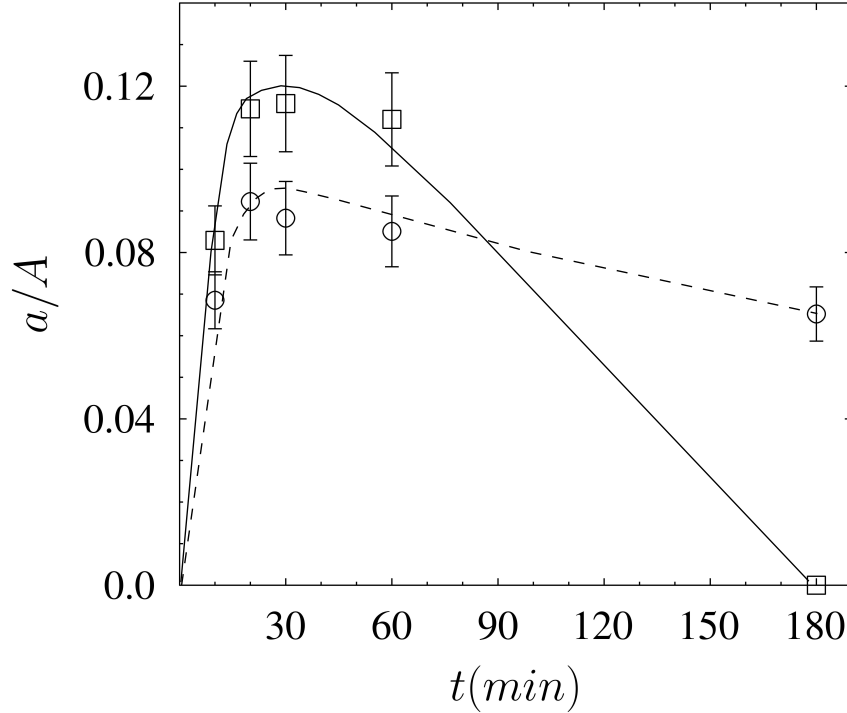
Megállapítom tehát, hogy kísérleteim során keletkező félgömbhéjakat egy AgAu ideális szilárdoldat alkotja, ily módon ebben a közel ideális rendszerben az üregek kémiai reakció nélkül, tiszta Frenkel- effektus során jöttek létre.

6.2. Ag/Au rendszerekben keletkezett üregek méretének vizsgálata az idő függvényében

Ahogy a 6.1-ben megfogalmaztam, egyértelmű üregesedést figyeltem meg az Ag/Au félgömbökön végzett kísérleteim során, ráadásul a keletkező üregek mérete először növekvő, majd csökkenő tendenciát mutatott. Olyannyira, hogy a 470°C-on mért sorozat alapján az is egyértelmű volt már a TEM vizsgálatok közben, hogy üregek alakulnak ki a hőkezelés során, majd a kialakult üregek mérete a hőkezelési idő növelésével csökken. Ezt bizonyítja, hogy 470°C-on 3 órányi hőkezelés után egyetlen egy üreges félgömböt sem találtam (lásd 6.2 f) ábra). Ezek alapján, következő lépésként, megvizsgáltam az üregek méretének változását a hőkezelési idő függvényében.

Mivel az üregek méretének időbeli változására voltam kíváncsi, így kézenfekvőnek tűnt az üregek területét (a) normálva a félgömbök területével (A) az idő függvényében ábrázolni a szimulációkhoz és a fenomenologikus modellhez hasonlóan [65], ahol a szerzők az üregsugarat (R_i) normálták a rácsparaméterrel (a), s ezt ábrázolták az idő függvényében. Az $a/A(t)$ függvényt mutatja a 6.3 ábra. A négyzetek jelölik a 470°C-on, míg a körök a 450°C-on mért a/A értékek számtani átlagát. Az ábrán minden pont 20-30 mérés átlagát illetve hibáját reprezentálja.

Az általam felrajzolt pontok burkológörbéje nagyon hasonló a [65] publikáció 6.ábrájához (lásd 4.1 ábra). Megjegyzem, hogy a 6.3 ábra görbéi csupán szemvezető görbék, azaz pusztán a mérési pontok által kirajzolt tendenciát szemléltetik. A 6.3 grafikon alapján az üregek időbeli fejlődése mindkét hőmérsékleten két jól elkülöníthető szakaszra bontható. Az első, gyors szakaszban az üregek mérete folyamatosan növekszik, míg az üregméret eléri az adott hőmérsékletre tartozó maximumát, amit egy lényegesen hosszabb szakasz követ, mely során az üregek mérete csökken. Érdeemes megfigyelni, hogy a csökkenés üteme a növekedési szakasznál sokkal lassabb. 470°C-on 3 óra hőkezelés után egyetlen üreges félgömböt sem találtam, az üregek teljesen eltűntek. 450°C-on is megfigyelhető az üregek méretének csökkenése, de az eltűnésük nem. A mérési pontokat burkoló görbék maximuma



6.3. ábra. Az üregerület „a” normálva a hozzátartozó részecske területével „A” Ag/Au rendszerben az idő függvényében ábrázolva. A körök a 450°C-hoz (szaggatott vonal), a négyzetek a 470°C-hoz (folytonos vonal) tartozó mért pontok

nagyjából ugyanoda esik, azaz a 20-30 perces hőkezelési idők környékére. Eszerint 470°C-on az üregek összezsugorodásához körülbelül 6-9-szer annyi idő szükséges, mint a maximális méret eléréséhez, azaz az üregek növekedési szakasza 6-9-szer gyorsabb. Ez az adat jól korrelál azokkal az elméleti számításokkal [64, 65, 68–70], melyek szerint az üregek növekedési szakaszában az ún. Darken-limit érvényesül, azaz a gyorsabb diffúziós együttható kontrollálja a folyamatot, az összehúzóási szakaszban pedig az ún. Nernst–

Planck limit határozza meg a jelenség kinetikáját, tehát a lassabb diffúziós együttható a kontrollparaméter.

Megállapítom, hogy az általam végzett kísérletek során az Ag/Au félgömbökben az üregek ugyanazon a hőmérsékleten keletkeztek és tűntek el. Fontos kiemelnem, hogy máig ez az egyetlen olyan kísérleti munka, mely során ugyanazon a hőmérsékleten sikerült megfigyelni a Frenkel-effektus által létrejött üregek kialakulását és összezsugorodását [88].

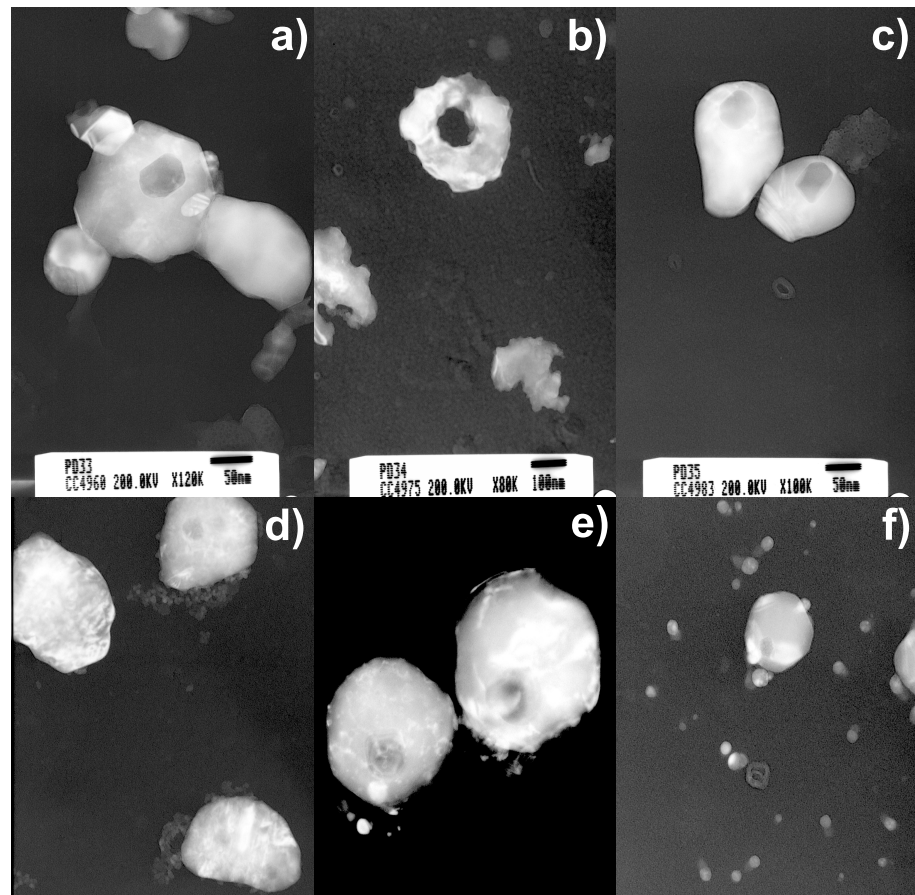
7. fejezet

Ag/Pd félgömbi rendszerek vizsgálata

7.1. Ag/Pd rendszerekben keletkezett üregek méretének vizsgálata az idő függvényében

Az Ag/Au mag/héj szerkezetű félgömbökön végzett eredményes kísérletek folytatásaként olyan rendszeren végeztem vizsgálatokat, ahol a két komponens még mindig ideális szilárdoldatot képez egymással, azonban a mobilitásbeli különbség, azaz a diffúziós együtthatók hányadosa legalább egy nagyságrenddel nagyobb. Ezeknek a kritériumoknak éppen megfelel az ezüst és a palládium, ugyanis míg az ezüst és arany esetén a diffúziós együtthatók hányadosa $D_{AginAg}/D_{AuinAg} \approx 9$, addig ezüst és palládium esetén a hányados 467°C -on $D_{AginAg}/D_{PdinAg} \approx 300$ [89].

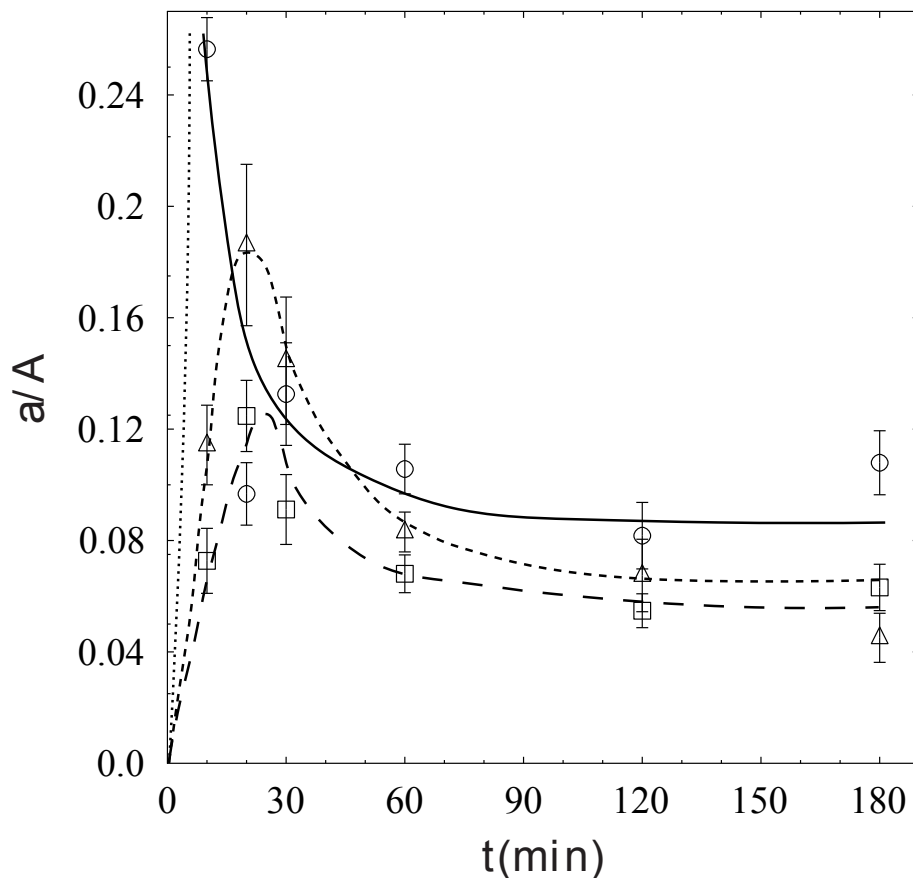
A 7.1 ábrán AgPd félgömbhéjakról készült TEM felvételek láthatóak. Ezek a képek rendkívül hasonlóak az AgAu félgömbhéjakról készült felvételekhez, habár rögtön észrevehető, hogy az AgPd félgömbökben az első 30 percben sokkal hevesebb az üregeképződés (nagyobb üregek vannak ugyanazon a hőmérsékleten hőkezelt, hasonló méretű félgömbhéjakban), illetve amíg az Ag/Au rendszerben, a szimulációkkal [65] és a CoS kísérleti eredményekkel egyezően [52] az alacsonyabb (450°C) hőmérsékleten figyeltem meg a



7.1. ábra. TEM felvétel az AgPd félgömbhéjakban keletkező üregek időbeni fejlődéséről 470°C-on a) 10 perc, b) 20 perc, c) és d) 30 perc, e) 60 perc, f) 180 perc eltelté után alulnézetből

több, apró üreget, addig az Ag/Pd rendszerben inkább a magasabb hőmérsékleteken (450°C, 470°C), 20, 30 perces hőkezelési időnél találtam több, mint egy üreget a héjakban. Az üregek képződését leíró szimuláció során megfigyelt

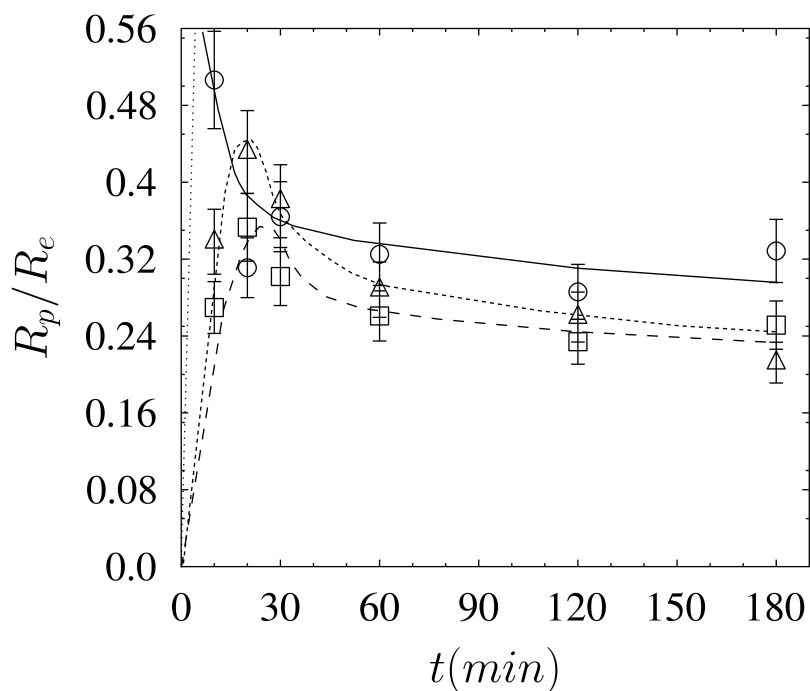
hidakat ebben a rendszerben sem sikerült kimutatnom.



7.2. ábra. Ag/Pd rendszerben az üregterület „a” normálva a hozzátartozó részecske területével „A” az idő függvényében ábrázolva. A körök a 470°C-hoz (pontosított és folytonos vonal), a háromszögek a 450°C-hoz (szaggatott vonal kis közökkel), a négyzetek a 430°C-hoz (szaggatott vonal nagy közökkel) tartozó mért pontok

Az Ag/Pd rendszerénél az Ag/Au szerkezetnél bemutatott $a/A(t)$ függvény (7.2 ábra) mellett a legfrissebb elméleti számításokkal való könnyebb összevethetőség érdekében [28] $R_p/R_e(t)$ -t is ábrázoltam, ahol R_p egy olyan

effektív pórusugár, melyhez tartozó szabályos gömb (kör) alakú pórus térfogata (területe) megegyezik a félgömbhájban lévő nem tökéletesen gömb (kör) alakú pórus térfogatával (területével), illetve ha egy félgömbben több üreg található, akkor az üregek térfogatának (területének) összegével, R_e pedig az adott félgömb külső sugara (7.3 ábra).



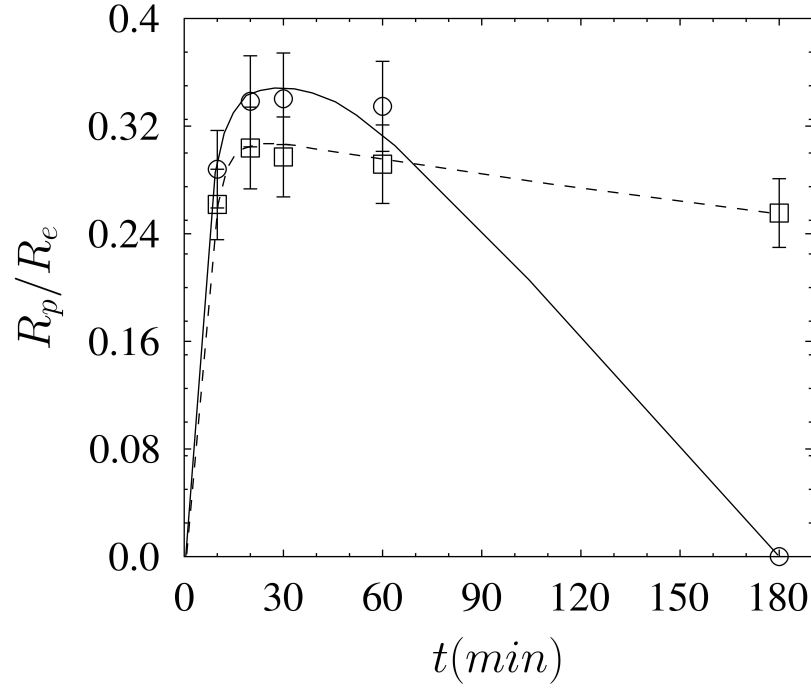
7.3. ábra. Ag/Pd rendszerben keletkezett pórus sugara „ R_p ” normálva a részecske sugarával „ R_e ” az idő függvényében. A körök a 470°C-hoz (pontozott és folytonos vonal), a háromszögek a 450°C-hoz (szaggatott vonal kis közőkkel), a négyzetek a 430°C-hoz (szaggatott vonal nagy közőkkel) tartozó mért pontok

A7.2 és a 7.3 ábra rendkívül hasonló az Ag/Au $a/A(t)$ függvényhez, to-

vább a 4.1 ábrán látható szimulációkból és elméleti számolásokból kapott görbéhez is. A [28] publikációban az üregesedési folyamat pontosabb leírása érdekében bevezették a „crossover time” (t_{cr}), azaz „átmeneti idő” fogalmát. Ez definíció szerint az a karakterisztikus idő, amelynél a pórusok mérete (sugara, területe, térfogata) a növekedési szakaszból a zsugorodási szakaszba fordul, tehát az adott rendszerben elérhető maximális üregmérethez tartozó hőkezelési idő. Mivel az Ag/Au rendszer esetében az 6.3 ábrán a két különböző hőmérsékletre tartozó maximum körülbelül ugyanoda esett, így természetesen a területből számolt effektív sugarakat ábrázolva is ugyanoda esnek a maximumok (lásd 7.4 ábra). A 7.2 és a 7.3 ábrán azonban szignifikánsan elkülönülnek ezek a maximumok, azaz t_{cr} nem ugyanahoz a hőkezelési időhöz tartozik. A legalacsonyabb (430°C-on) hőmérsékleten mért sorozat esetén t_{cr} valahol 20-30 perc közé esik, 450°C-on a maximum egyértelműen 20 percnél van, 470°C-on pedig valószínűleg még korábban, kb. 10 percnél vagy előtte található a maximum. Erre utal, hogy a görbének csak a csökkenő szakasza figyelhető meg, a növekvő nem (lásd folytonos vonal helyett pontozott vonal a 7.2 és a 7.3 ábrán). t_{cr} tehát a hőmérséklet emelésével az időskálán balra, a rövidebb hőkezelési idők felé tolódik.

Az erre vonatkozó elméleti számítások remek becslést adnak mind az üregek növekedési szakaszának hosszúságára (t_g , mint „growth time”), mind pedig a zsugorodási szakasz hosszára (t_{shr} , mint „shrinkage time”), azonban sajnos nem terjednek ki a t_{cr} hőmérsékletfüggésére. Felhasználva azonban a t_g -re illetve a t_{shr} -ra vonatkozó számolásokat, megadható egy összefüggés a karakterisztikus t_{cr} és a hőkezelési hőmérséklet között. Yin és munkatársainak [67] számításai szerint a szilárdoldatból álló héj kialakulásához szükséges idő a kezdeti részecske sugarának négyzetével arányos, és fordított arányosságban áll a gyorsabb (magban található) komponens diffúziós együtthatójával (Darken-limit), lásd (4.6) képlet.

Gusak és munkatársai pedig [66] a már kialakult maximális méretű üreg, R_{p0} sugarának exponenciális csökkenéséről írnak (Nernst-Plank limit), a (4.20) képlet egyszerűbb alakja:



7.4. ábra. Ag/Au rendszerben keletkezett pórus sugara „ R_p ” normálva a részecske sugarával „ R_e ” az idő függvényében, a körök a 470°C-hoz (folytonos vonal), a négyzetek a 450°C-hoz (szaggatott vonal) tartozó mért pontok

$$t_{shr} \sim \frac{kT R_f^3 (1 - c_A) D_A}{\gamma \Omega D_A (D_B + c_A)}, \quad (7.1)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, γ a felületi feszültség, Ω az atomi térfogat, R_f az üreges részecske sugara (erre utal az R_f , mint „final radius”), D_A és D_B a diffúziós együtthatók, míg c_A a magot alkotó elem koncentrációja. Amennyiben D_A sokkal nagyobb, mint D_B (ami Ag és Pd esetén $D_{AginAg}/D_{PdinAg} \approx 300!$) tovább egyszerűsíthető az arányosság. Ha

$$D_A \gg D_B, \quad (7.2)$$

akkor

$$t_{shr} \sim \frac{R_f^3}{D_B}. \quad (7.3)$$

Az átmeneti idő – definíciójából adódóan – megbecsülhető az üregek zsugorodási illetve a növekedési idejének hányadosaként

$$t_{cr} \sim \frac{t_{shr}}{t_g} \sim \frac{D_A}{D_B} \frac{R_f^3}{R_0^2}. \quad (7.4)$$

Ha feltételezem azt, hogy a részecske kezdeti sugara (R_0) nagyságrendben nem tér el a már üreges félgömbhéj sugarától (R_e)¹, akkor

$$t_{cr} \sim \frac{D_A}{D_B} \cdot R_e, \quad (7.5)$$

tehát ha R_e állandó, akkor t_{cr} csak a D_A/D_B hányadostól függ. Mivel az általam vizsgált Ag/Pd elempár esetében a hőkezeléseknek megfelelő hőmérsékleteken bármely koncentrációnál fennáll, hogy $D_A \gg D_B$ [90], ebből következik, hogy ($Q_B > Q_A$), azaz t_{cr} exponenciális kapcsolatban áll az $1/T$ -vel

$$t_{cr} \sim \exp [(Q_B - Q_A)/(kT)], \quad (7.6)$$

tehát a hőmérséklet emelkedésével t_{cr} értékének csökkennie kell, ami ma-

gyarázza az általam megfigyelt maximum eltolódást, továbbá megerősíti azt az irodalmi áttekintésben említett elméletet, mely szerint a növekedést a gyorsabb, míg a zsugorodást a lassabb diffúziós komponens kontrollálja. A fenti levezetés magyarázattal szolgál két további megfigyelésre is. Egyrészt arra, hogy a Cu_2O gömbhéjakban és nanocsövekben miért csak a [56, 62, 63] keletkezési hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten történt meg az üregek

¹a továbbiakban az R_f helyett R_e jelölést alkalmazva

zsugorodása, másrészt arra, hogy miért nem figyelhettem meg a t_{cr} eltolódását az Ag/Au rendszereken végzett kísérletek közben.

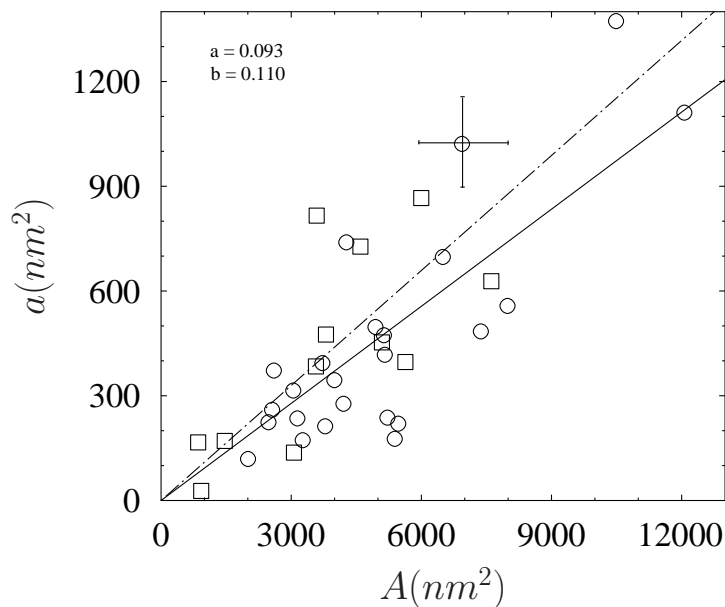
Az oxidos gömbhéjak esetén $D_A / D_B > 1000$, így t_{shr} több, mint ezerszer hosszabb t_g -nél, ami azt jelenti, hogy a kísérletekben gyakorlatilag lehetetlen megfigyelni a zsugorodási szakaszt ugyanazon a hőmérsékleten. Az Ag/Au félgömbhéjak esetén azonban –ahogyan azt a 7.1 alfejezetben említettem–, $D_{AginAg} / D_{AuinAg} \approx 9$, vagyis a diffúziós együtthatók nem különböznek jelentősen egymástól, tehát a t_g és a t_{shr} összemérhetőek, így nem szignifikáns a t_{cr} időskála menti eltolódása. A közel egy nagyságrendnyi eltérés viszont éppen elég arra, hogy mind a növekedési, mind a zsugorodási szakasz megfigyelhető legyen ugyanazon a hőmérsékleten. Az Ag/Pd félgömbhéjakban ezzel szemben $D_{AginAg} / D_{PdinAg} \approx 300$, éppen annyira különbözik a t_g és a t_{shr} , hogy látni engedi a t_{cr} időskálán való eltolódását a hőmérséklet változtatásával.

Megállapítom tehát, hogy Ag/Pd mag/héj félgömbi rendszerekben az $a/A(t)$ és az $R_p/R_e(t)$ görbék hasonlóak az elméleti számítások során kapott görbékhez, a görbék maximuma (t_{cr}) a hőmérséklet csökkenésével az időskálán jobbra (hosszabb idő felé) tolódik, melyet a nagy mobilitásbeli különbség magyaráz.

7.2. Az üregsugár vizsgálata a félgömb sugarának függvényében Ag/Au és Ag/Pd rendszerekben

A nanorészecskéken végrehajtott mérési eredmények kiértékelése során megfigyeltem, hogy mindkét vizsgált rendszerben igaz, hogy azonos hőmérsékleten, ugyanolyan mérési időnél, a kisebb méretű félgömbökben kisebb, míg a nagyobb szigeteken nagyobb pórusok alakulnak ki. Ennek igazolásához kvantitatívan megvizsgáltam a kapcsolatot az üregterület (a) és a részecsketerület (A), valamint az elméleti publikációkkal [28] való könnyebb összehasonlíthatóság miatt a területekből számított effektív pórusugár (R_p) és a félgömb aktuális sugara (R_e , mint „external radius”, azaz „külső sugár”)

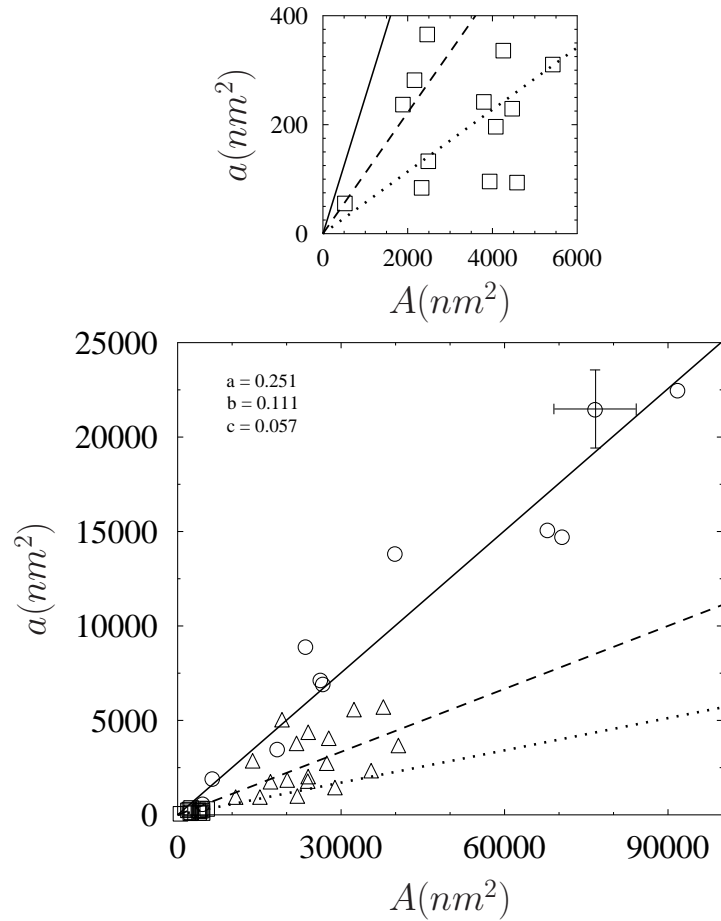
között.



7.5. ábra. A $a(A)$ függvény Ag/Au rendszerben. A körök a 450°C-hoz, a négyzetek a 470°C-hoz tartozó mérési pontokat jelölik, 30 perces hőkezelési időnél. A folytonos vonal („a” meredekségű) a körökkel, míg a szaggatott vonal („b” meredekségű) a négyzetekkel jelölt mérési pontokra illesztett egyenes.

Az 7.5 ábra mutatja az üregterületet a részecsketerület függvényében az Ag/Au rendszerben két különböző hőmérsékleten. Annak ellenére, hogy a mérési pontok szórása relatíve nagy (8,17% a 450°C-hoz tartozó pontokat, 14,62% a 470°C-hoz tartozó pontokat fittelő egyenes illesztésének hibája a legkisebb négyzetek módszerével számolva), egy origóból induló egyenes illeszthető a pontokra, így kijelenthető, hogy az üreg és a félgömb területe egyenes arányosságban áll egymással. A két különböző hőmérsékleten, ugyanahhoz a hőkezelési időhöz tartozó mért pontokra illesztett egyenesek

meredeksége közel azonos ($a=0,093$ a 450°C -hoz tartozó pontokra illesztett egyenesé, $b=0,11$ a 470°C -hoz tartozó pontokra illesztett egyenesé).



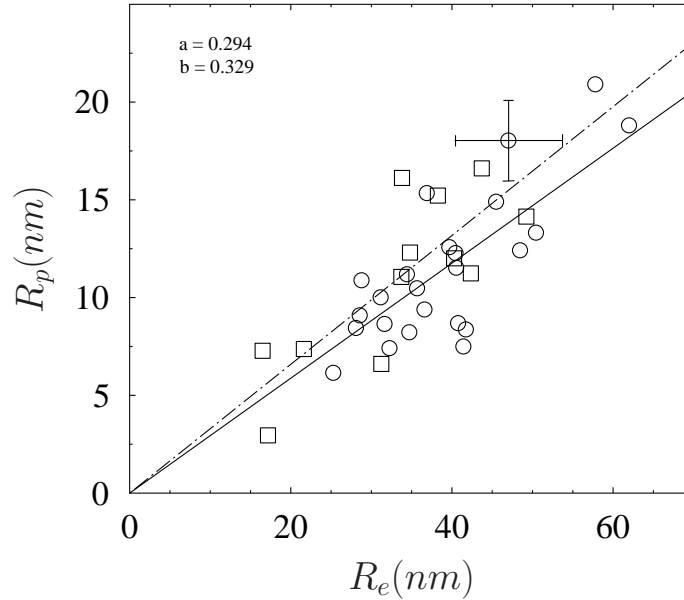
7.6. ábra. Az $a(A)$ függvény Ag/Pd rendszerben. A körök a 470°C -hoz, a háromszögek a 450°C -hoz, a négyzetek a 430°C -hoz tartozó mérési pontokat jelölik 10 perces hőkezelési időnél. A folytonos vonal („a” meredekségű) a körökkel, a szaggatott vonal („b” meredekségű) a háromszögekkel, a pontozott vonal („c” meredekségű) a négyzetekkel jelölt mérési pontokra illesztett egyenes.

A 7.6 ábrán az $a(A)$ függvény látható az Ag/Pd rendszerben. A külön-

böző hőmérsékletekhez tartozó mérési pontok szórása közel ugyanakkora, mint az Ag/Au rendszerben (8,46% a 470°C-hoz, 12,5% a 450°C-hoz és 16,05% a 430°C-hoz tartozó mérési pontokat fittelő egyenes illesztésének hibája a legkisebb négyzetek módszerével számolva). A mérési pontok szintén egy-egy origóból induló egyenessel illeszthetőek, vagyis az egyenes arányosság Ag/Pd rendszerben is fennáll az üreg és a félgömb területe között. Meg kell azonban jegyezni, hogy míg az Ag/Au rendszerben az illesztett egyenesek meredeksége közel azonos ugyanannál a hőkezelési időnél, addig az Ag/Pd rendszerben a különböző hőmérsékletekhez, de azonos hőkezelési időhöz tartozó mért pontokra illesztett egyenesek meredeksége nagyon különböző (ld. 7.6 ábra és 7.5 ábra): $a=0,251$ 470°C-on, $b=0,111$ 450°C-on és $c=0,057$ 430°C-on.

A 7.7 ábrán az üregsugár (R_p) látható a félgömb aktuális sugarának (R_e) függvényében az Ag/Au rendszerben, míg a 7.8 ábrán ugyanezt a függvényt rajzoltam fel az Ag/Pd rendszerben. Mivel az üreghez illetve a félgömbhöz tartozó sugarakat a TEM felvételeken grafikusán mért területekből számítottam ki, így természetesen ennek megfelelően az $R_p(R_e)$ függvény is egy origóból induló lineáris függvénynek adódott mindkét általam vizsgált rendszerben. Az illesztett egyenesek meredeksége a hőmérséklet növekedésével mindkét rendszerben nőtt (ld. 7.7 és 7.8 ábra). Míg a növekedés az Ag/Au rendszerben igen csekély mértékű ($a=0,294$ 450°C-on, $b=0,329$ 470°C-on, azaz összesen 10,6%), Ag/Pd rendszer esetén ez jelentősebb ($a=0,505$ 470°C-on, $b=0,326$ 450°C-on, $c=0,242$ 430°C-on). A 4.4.3-ben említett [28] publikációban a szerzők elméleti számításaik alapján, az általam elvégzett kísérletekkel egyezően, egyenes arányosságot állapítottak meg az üreg maximális sugara valamint a részecske eredeti sugara között gömbi és hengersizmetrikus minták esetén is (lásd 4.2 ábra). Ezen túlmenően mi a kísérletek alapján megadtuk azt is, hogy hogyan változik a meredekség a hőkezelési hőmérséklet függvényében. Erre vonatkozó elméleti számítások a dolgozat írásának időpontjában még folytak.

A mérési eredményeim alapján megállapítható, hogy a kialakuló üregek

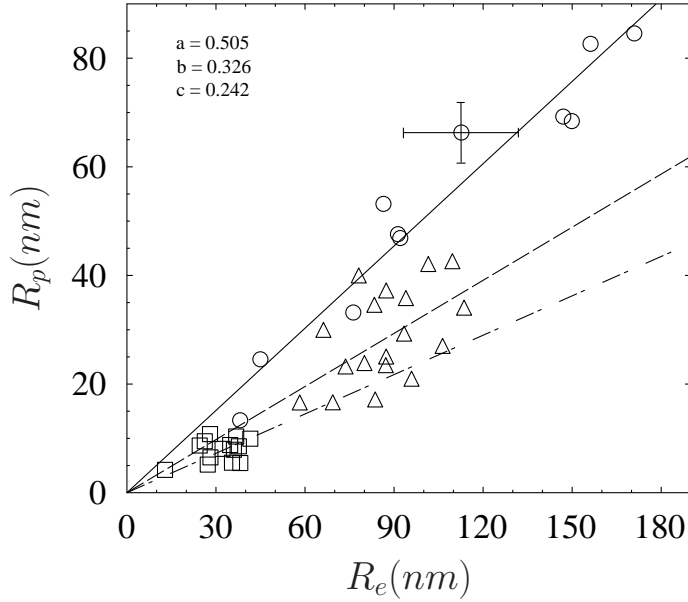


7.7. ábra. A $R_p(R_e)$ függvény Ag/Au rendszerben. A körök a 450°C-hoz, a négyzetek a 470°C-hoz tartozó mérési pontokat jelölik, a folytonos vonal („a” meredekségű) a körökkel, míg a szaggatott vonal („b” meredekségű) a négyzetekkel jelölt mérési pontokra illesztett egyenes

sugara, R_p (és területe, a) mind az Ag/Au, mind az Ag/Pd rendszerben lineárisan függ a kezdeti félgömb sugarától R_0 (és területétől, A), valamint hogy a lineáris függvény meredeksége a hőmérséklet emelkedésével nő.

7.3. Az $R_p(R_0)$ lineáris függvény meredekségének vizsgálata különböző koncentrációjú félgömbökben Ag/Pd rendszerben

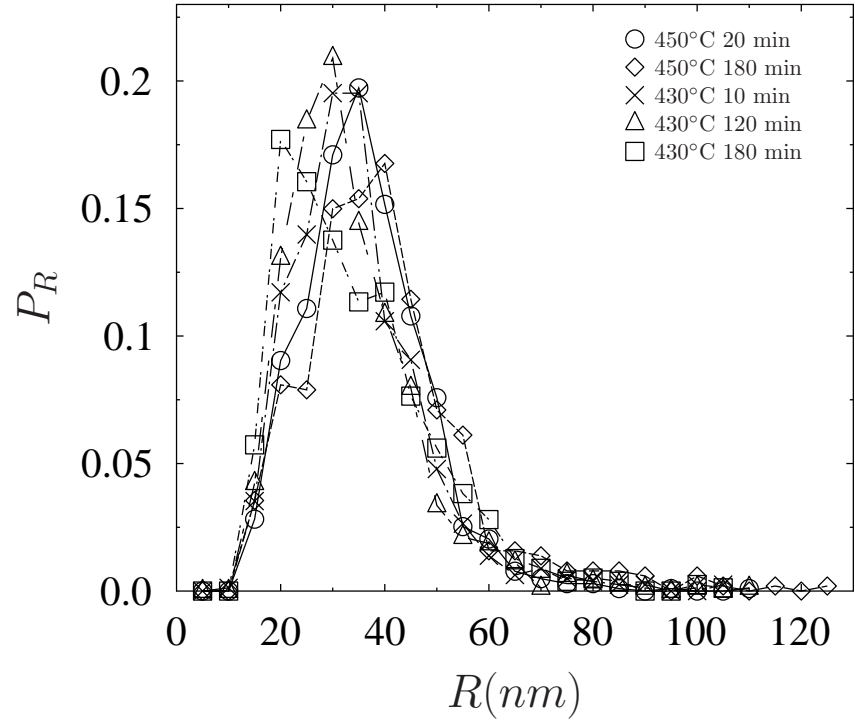
A [28] publikációban Podolyan és Zaporozhets nemcsak a maximális üreghugár (R_i^{max}) és a részecske sugara (R_{e0}) között fennálló egyenes ará-



7.8. ábra. Az $R_p(R_e)$ függvény Ag/Pd rendszerben. A körök a 470°C-hoz, a háromszögek a 450°C-hoz, a négyzetek a 430°C-hoz tartozó mérési pontokat jelölik, a folytonos vonal („a” meredekségű) a körökkel, a szaggatott vonal („b” meredekségű) a háromszögekkel, a pontozott vonal („c” meredekségű) a négyzetekkel jelölt mérési pontokra illesztett egyenes.

nyosságról ír, hanem azt is vizsgálták, hogyan befolyásolja ezt a lineáris függést a magot alkotó elem koncentrációja. Azt találták, hogy a magot alkotó elem koncentrációjának növelése esetén R_i^{max} továbbra is egyenesen arányos R_{e0} -val, a lineáris függvény meredeksége azonban növekszik (lásd 4.2 ábra). Habár a szerzők csupán hengeres geometriájú rendszerekre vonatkozóan készítettek ilyen jellegű számításokat, feltételezhető, hogy ehhez hasonló összefüggés áll fenn gömbszimmetrikus és félgömbi geometriájú rendszerekben is. Ennek ellenőrzését hajtottam végre Ag/Pd rendszerben.

Az Ag/Pd minták előállításánál végzett méretelemzés kimutatta, hogy

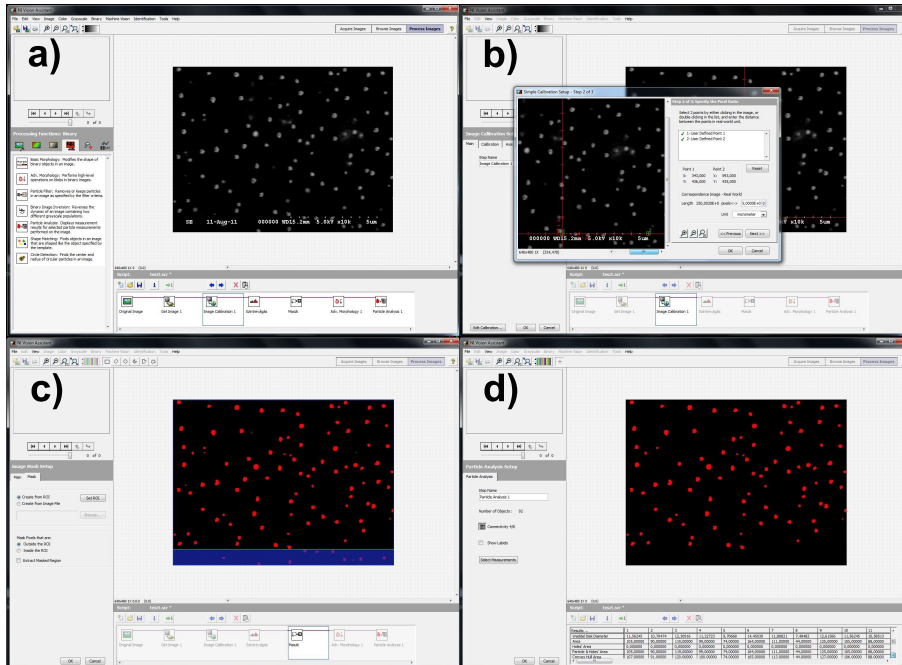


7.9. ábra. Az előforduló mérettartományokba való esés valószínűsége (P_R) a sugárintervallumok függvényében (R)

az ezüst félgömbök mérete lognormális eloszlást követ (lásd 7.9 ábra), melynek jól meghatározott középértéke van, habár a félértékszélesség meglehetősen nagy, az illesztések jósági tényezője² közel 1. A 7.9 ábrán szereplő pontsorok lognormális függvényvel való illesztésére vonatkozó főbb adatok szerepelnek a 7.1 táblázatban, az illesztések a „fityk 0.9.3” nevű programmal történtek [91]. A lognormális eloszlás középértékét tekintjük az ezüst félgömbök átlagos méretének, a félértékszélesség pedig a leggyakoribb mé-

²Determinációs együttható: R^2 , értéke 0 és 1 között lehet. Megmutatja, mekkora hányadban magyarázzák a független változók a függő változó teljes eltérés négyzetösszegét.

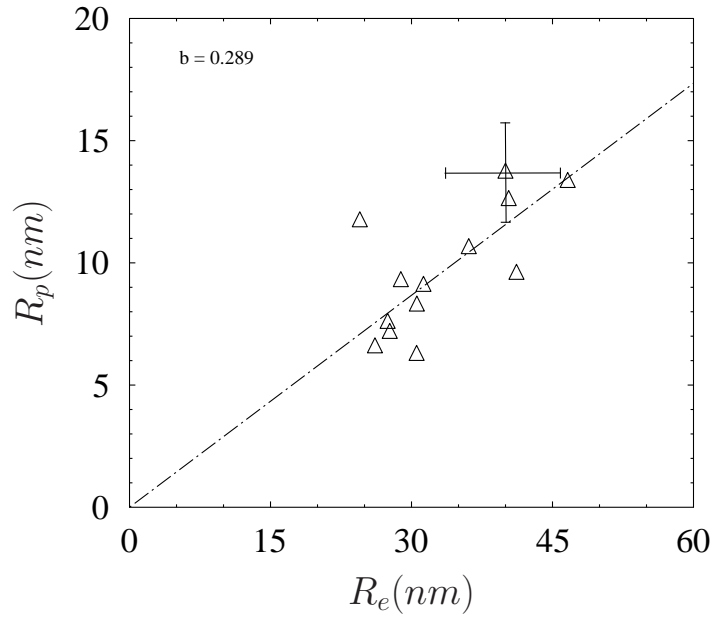
retnek megfelelő tartománnyal azonosítható.



7.10. ábra. A képfeldolgozás lépései a National Instruments Vision Assistant programjával: a) a beolvasott kép, b) hitelesítés, c) maszkolás, d) területmérés

Az ezüst félgömbök méretét statisztikailag elemeztem. Az ezüst részecskékről készült SEM felvételeket digitálisan dolgoztam fel a National Instruments Vision Assistant nevű termékével, a kiértékeléshez használt programot én készítettem el. A képek feldolgozását minden esetben hitelesítéssel kezdtem, mely során definiáltam a program számára a képen szereplő alakzatok méretét a fotón lévő SEM skála segítségével úgy, hogy egy egyenest húztam a skálára, melynek megadtam a valódi hosszát nm-ben, és megadtam az „x” és „y” tengely irányát is, így beállítva a képhez tartozó nm/pixel arányt. Ezt követte a kép 1bit-es képpé alakítása úgy, hogy a vágási szint értékét az aktuális képhez alakítottam. Ezután kimaszkoltam azt a területet, amin nem

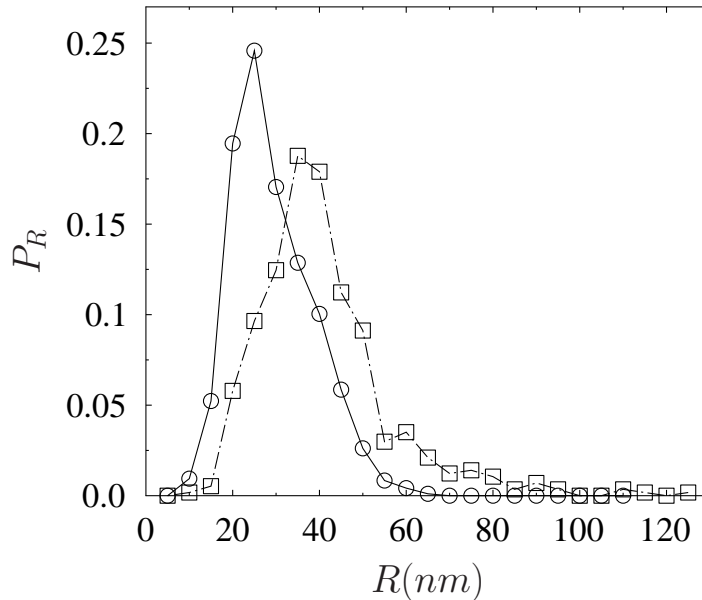
kívántam elvégezni a méretelemzést (ez praktikusán a skálarészt és a képen megtalálható feliratokat jelentette), végül a zajt, valamint a kép határán lévő részecskéket morfológiai eljárással eltűntettem, és megkaptam a képen (7.10 ábra) pirossal fedett félgömbök program által nm^2 -ben mért területét. A grafikus kiértékelés lépéseit a 7.10 ábra mutatja.



7.11. ábra. $R_p(R_e)$ függvény 470°C-on 10 percnél, $c_{Ag}=0.54$

A területekből kiszámolt effektív sugarakat ezután hagyományos módon bedobozoltam, tehát a legkisebb és legnagyobb mért érték közötti részt egyenlő intervallumokra osztva megszámoltam a méretintervallumba eső részecskék számát. Ebből kiszámoltam mekkora gyakorisággal esik egy részecske sugara az adott intervallumba, s ezt ábrázoltam a méretskála függvényében (lásd 7.9 ábra).

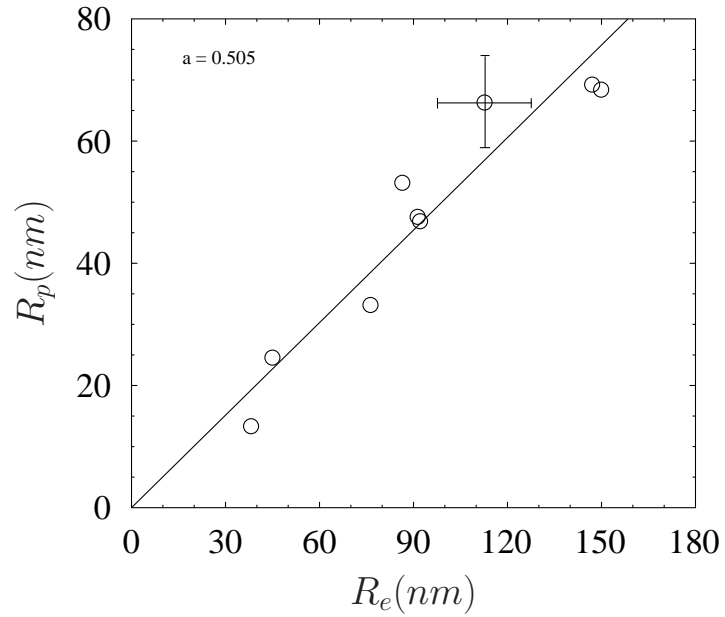
Az 7.9 ábrán látható, hogy az ezüst félgömbök sugara általában 18nm



7.12. ábra. Az előforduló mérettartományokba való esés valószínűsége (P_R) a sugárintervallumok függvényében (R), a négyzetek a $c_{Ag}=0.54$, a körök a $c_{Ag}=0.67$ sorozathoz tartozó gyakoriságok

és 40 nm közé esik, a leggyakrabban előforduló sugár pedig kb. 25-30nm. A palládiummal fedett, már hőkezelt minták EDX analízise szerint a keletkezett félgömbhéjakban a kezdeti magot alkotó ezüst átlagos koncentrációja $c_{Ag}=0.54$ volt. Az EDX spektrumot TEM-ben vettük fel, a kvantitatív kiértékelésnél a megszokott Cliff-Lorimer módszert használtuk [92]. A félgömbhéjakhoz tartozó $R_p(R_e)$ függvényt a 7.11 ábra mutatja. A mért pontokra egyenes illeszthető, melynek meredeksége $b=0,289$.

Ezzel párhuzamosan készítettem egy olyan mintasorozatot is, amelynél a magot alkotó ezüst félgömbök átmérője szignifikánsan nagyobb volt, s ezt ugyanannyi palládiummal lefedve eltoltam az ezüst koncentrációját nagyobb érték felé. Ezen a sorozaton is elvégeztem az ezüst szigetek méretelemzését



7.13. ábra. $R_p(R_e)$ függvény 470°C-on 10 percnél, $c_{Ag}=0.67$

a fent leírt módon. A két különböző kiindulási sugarú sorozatra vonatkoztatott gyakoriságok láthatók 7.12 ábrán a sugár függvényében. Az ábrán látható pontsorok ismét megilleszthetők lognormális eloszlással, az illesztésre vonatkozó főbb adatokat a 7.2 táblázat tartalmazza.

Az ábrán jól látszik, hogy a nagyobb kiindulási sorozatnál leggyakrabban előforduló sugár 35-45nm közé esik, míg a teljes mérettartomány 26nm és 52nm között található. A félgömbhéjak EDX elemzése alapján az átlagos koncentráció ennél a sorozatnál $c_{Ag}=0.67$. A félgömbhéjakhoz tartozó $R_p(R_e)$ függvényt a 7.13 ábra mutatja. A mért pontokra szintén egyenes illeszthető, melynek meredeksége $a=0.505$, ami 1.75-szöröse a kisebb c_{Ag} koncentrációjú mintákon mért pontokra illesztett egyenes meredekségének. Az Ag/Pd mag/héj szerkezetű, különböző koncentrációjú félgömbökön álta-

lam elvégzett kísérletek eredménye tehát megerősíti a hengeres geometriában kiszámoltakat.

A fenti mérésorozat alapján megállapítom, hogy az $R_p(R_0)$ lineáris függvény meredeksége függ a magot alkotó elem koncentrációjától (c_A), a koncentráció növekedésével az egyenes meredeksége is nő [93].

T (°C)	t (min)	μ	σ	R^2
470	10	33,784	25,768	0,980
470	30	22,758	23,402	0,961
470	60	24,935	21,084	0,930
470	180	20,667	20,237	0,937
450	20	33,938	25,157	0,986
450	180	35,903	28,019	0,968
430	10	30,469	23,815	0,975
430	120	27,559	21,980	0,992
430	180	23,253	21,565	0,973

7.1. táblázat. Különböző hőmérsékleten, különböző ideig hőkezelt minták $P_R(R)$ pontsorainak lognormális függvénnyel való illesztésére vonatkozó főbb adatok: hőmérséklet (T), hőkezelési idő (t), várható érték (σ), az illesztés jósági tényezője (R^2)

T (°C)	t (min)	c_{Ag}	μ	σ	R^2
0	0	0,54	23,972	17,941	0,989
0	0	0,67	36,190	25,047	0,969

7.2. táblázat. Különböző koncentrációjú hőkezeletlen minták $P_R(R)$ pontsorainak lognormális függvénnyel való illesztésére vonatkozó főbb adatok: hőmérséklet (T), hőkezelési idő (t), Ag koncentráció (c_{Ag}), várható érték (σ), az illesztés jósági tényezője (R^2)

8. fejezet

Összefoglalás

Doktori dolgozatomban a nanoskálán lezajló szilárdtestreakciókkal foglalkoztam.

- 1) Munkám első felében Co/a-Si valamint Co/CoSi/a-Si bi-, tri- és multi-rétegekben vizsgáltam a keletkező CoSi fázis határfelületének mozgását. Négyponos ellenállásmérés segítségével mértem diffúziós kinetikát a rendszerben. A mintákat 235 és 238°C-on vákuumban, 210, 220, 230°C-on olajfürdőben hőkezelttem, az ellenállásmérés in-situ történt. A határfelületek szerkezetének és a CoSi fázis összetételének ellenőrzésére az ellenállásmérés mellett TEM és EDX vizsgálatokra is sor került keresztvékonyított mintákon. A TEM felvételek alapján megállapítottam, hogy a diffúzió során a kezdeti réteges szerkezet megmaradt, a CoSi többnyire a Co réteg rovására növekedett.

Mivel $\frac{1/R_0-1/R}{1/R} \sim K \cdot t^k$ arányos a növekvő fázis vastagságával, és $x \sim K \cdot t^k$ így az $\frac{1/R_0-1/R}{1/R} \sim K \cdot t^k$ arányosság logaritmusát ábrázolva a mérési pontokra illesztett egyenes meredekségként meghatároztam a kinetikus exponens értékét, mely minden általam elvégzett kísérletben 0,8 és 1 közé esett, tehát közelebb állt a lineáris kinetikát jelentő 1-hez, és világosan különbözött a Fick-i parabolikus kinetikát jelentő 0,5-től. Az általam vizsgált rendszerekben az új fázis keletkezésének és növe-

kedésének elején lineáris diffúziós kinetikát figyeltem meg. A későbbi XRD mérések megerősítették az ellenállásmérésekből kapott eredményeket, a kristályos Co fogyáshoz tartozó kinetikus exponens 0,8-nak, míg a CoSi növekedéséhez tartozó kinetikus exponens $0,65 \pm 0,10$ -nek adódott [46].

2) Dolgozatom további részeiben zárt, félgömbi geometriában tanulmányoztam az ún. „tisztá” Kirkendall-effektust Ag/Au és Ag/Pd rendszerekben. Ezekben a rendszerekben a két komponens között mobilitásbeli különbség van, ami zárt geometriában, ha a gyorsabb elem alkotja a magot, lehetővé teszi a Kirkendall-porozítások (üreges) kialakulását. Mivel mindkét diffúziós pár ideális szilárdoldatot képez egymással, így az ebben a témában megjelenő korábbi kísérleti munkákkal ellentétben, ahol a keletkező gömbhéjat valamilyen fém-oxid vagy fém-szulfid alkotta, sikerült kémiai reakciótermék nélküli AgAu-ból illetve AgPd-ből álló félgömbhéjakat előállítanom.

A) Az Ag/Au mintákat 450 és 470°C-on hőkezelttem formálógázban 10, 20, 30, 60, és 180 percig. Ezt TEM vizsgálat követte, ahol a speciális mintapreparációs technika miatt a félgömbök az eredetileg a szubsztráttal érintkező felületükön keresztül kerültek átvilágításra. A TEM felvételeket digitálisan dolgoztam fel, mely során megállapítottam, hogy az Ag/Au rendszerben mindkét hőmérsékleten keletkeztek üreges, amelyek kezdetben nőttek, majd mikor elérték maximális méretüket (20-30 perc), az üreges mérete csökkenni kezdett, sőt, 470°C-on a 180 perces hőkezelés során az üreges teljesen el is tűntek. Kísérleteim során elsőként sikerült megfigyelnem üreges keletkezését, valamint zsugorodását olyan rendszerben, ahol a keletkezett félgömbhéjat nem kémiai reakciótermék alkotja, hanem ideális szilárdoldat, így az üreges az ún. „tisztá” Kirkendall-effektussal keletkeztek.

- B) Az üregméretetek időbeli változásának nyomonkövetéséhez megmértem az üregek (a) és félgömbök területét (A), majd ábrázoltam a a/A hányadosokat az idő függvényében mindkét mérési hőmérsékleten. A $a/A(t)$ függvények alakja megegyezett az elméleti számolásokból kapott $R_i/a(t)$ görbe alakjával (ahol R_i az üreg sugara, a pedig a rácsparaméter), egyértelmű maximummal rendelkeztek, mely maximumok körülbelül ugyanoda estek. A görbéken egyértelműen el tudtam különíteni egy rövid ún. növekedési és egy hosszabb ún. zsugorodási szakaszt. Ezáltal szintén elsőként mutattam meg kísérleteimben, hogy az elméleti számolásokkal megegyezően, az üregek ugyanazon a hőmérsékleten zsugorodtak, amelyen keletkeztek. Ezt az intrinsic diffúziós együtt-hatók viszonylag kis eltéréssel értelmeztem.
- 3) A) Az Ag/Pd mintákat 430, 450 és 470°C-on hőkezelttem formálógázban 10, 20, 30, 60, 120 és 180 percig. Ezt ismét TEM vizsgálat követte, a korábban ismertett módon. A TEM felvételek digitális feldolgozása, és az eredmények kiértékelése ugyanúgy történt, mint az Ag/Au rendszer esetében. Megállapítottam, hogy az Ag/Pd félgömbi rendszerben is keletkeztek és összezsugorodtak az üregek mindhárom mérési hőmérsékleten. A $a/A(t)$ függvénynek csakúgy, mint a területértékekből számított $R_p/R_e(t)$ függvényeknek (ahol R_p az üreg területből számított effektív sugara, R_e pedig az üreget tartalmazó félgömb külső, effektív sugara), is jól meghatározott maximuma van, melyhez hozzárendelhető a t_{cr} „crossover time” fogalma. A „crossover time” definíció szerint az az idő, ahol az üregek kezdeti növekedési szakasza a zsugorodási szakaszba fordul, és megfelel a fenti függvény maximumának. Megfigyeltem, hogy az $a/A(t)$ és az $R_p/R_e(t)$ görbék hasonlóak az elméleti számítások során kapott görbékhez. Ebben a rendszerben azonban a különböző hőmérsékletekhez tartozó görbék maximumai, nem esnek egybe, a hőmérséklet csökkenésével az az

időskálán jobbra (hosszabb idő felé) tolódik, melyet a következő módon magyaráztam: Az átmeneti idő – definíciójából adódóan – megbecsülhető az üregek zsugorodási illetve a növekedési idejének hányadosaként

$$t_{cr} \sim \frac{t_{shr}}{t_g} \sim \frac{D_A R_e^3}{D_B R_0^2}. \quad (8.1)$$

Ha feltételezem azt, hogy a részecske kezdeti sugara (R_0) nagyságrendben nem tér el a már üreges félgömbhéj sugarától (R_e), akkor

$$t_{cr} \sim \frac{D_A}{D_B} \cdot R_e, \quad (8.2)$$

tehát ha R_e állandó, akkor t_{cr} csak a D_A/D_B hányadostól függ. Mivel az általam vizsgált elempár esetében fennáll, hogy $D_A \gg D_B$, ebből következik, hogy $Q_B > Q_A$, azaz t_{cr} exponenciális kapcsolatban áll az $1/T$ -vel

$$t_{cr} \sim \exp[(Q_B - Q_A)/(kT)], \quad (8.3)$$

tehát a hőmérséklet emelkedésével t_{cr} értékének csökkennie kell.

Ez magyarázza az általam megfigyelt maximum eltolódást, továbbá megerősíti azt az elméleti eredményt, mely szerint a növekedést a gyorsabb, míg a zsugorodást a lassabb diffúziós komponens kontrollálja.

- B)** Az üreges félgömbökről készült TEM felvételek feldolgozása során azt is megfigyeltem, hogy a nagyobb területű félgömbök általában nagyobb üregeket tartalmaztak. Az üreg és a félgömb területe/sugara közötti összefüggés vizsgálatához ábrázoltam az üreg területét a hozzá tartozó félgömb területének ($a(A)$), illetve az üreg sugarát a félgömb sugarának ($R_p(R_e)$) függvényében, a mérési pontok minden esetben lineáris függvénnyel illeszthetőek

voltak. Amennyiben feltételezzük, hogy a még tömör félgömb kezdeti sugara (R_0) és a már üreges félgömb külső sugara (R_e) között nincsen nagyságrendbeli különbség, úgy a mérési eredményeim alapján, a kialakuló üregek sugara, R_p (és területe, a) mind az Ag/Au, mind az Ag/Pd rendszerben lineárisan függ a kezdeti félgömb sugarától R_0 (és területétől, A), továbbá ezen lineáris függvények meredeksége a hőmérséklet emelkedésével nő.

- C) A mintakészítés folyamatából adódóan az egyes hőmérsékletekhez és hőkezelési időkhöz tartozó, magot alkotó ezüst félgömbök mérete különbözött, így az összevethetőség érdekében statisztikailag elemeztem a még tömör kiindulási félgömbök sugarainak eloszlását. Az ezüst részecskékről készült SEM felvételeket digitálisan dolgoztam fel, mely során kiszámoltam az adott mintát alkotó félgömbök sugarát. A sugarakat ezután hagyományos módon bebozoltam, a legkisebb és legnagyobb mért érték közötti részt egyenlő intervallumokra osztva megszámláltam az intervallumba eső méretű részecskék számát. Ebből kiszámoltam mekkora gyakorisággal esik egy részecske sugara az adott intervallumba, s ezt ábrázoltam a méretek függvényében. Mivel az így kapott eloszlások egymásra estek, a különböző hőmérséklethez és hőkezelési időkhöz tartozó mérési eredményeket összevethetőnek találtam. Ezzel párhuzamosan készítettem egy olyan mintasorozatot is, amelynél a magot alkotó ezüst félgömbök átmérője szignifikánsan nagyobb volt, s ezt ugyanannyi palládiummal lefedve eltoltam az ezüst koncentrációját nagyobb érték felé. A különböző kezdeti koncentrációjú mintasorozatokban a magot alkotó átlagos Ag koncentráció 54%, illetve 67% volt. A két különböző átlagos koncentrációjú sorozattal 470°C-on folytatott mérések alapján megállapítottam, hogy az $R_p(R_0)$ (valamint az $a(A)$) lineáris függvény, meredeksége függ a magot alkotó elem koncentrációjától (c_{Ag}), a koncentráció növekedésével az egyenes meredeksége

is nő.

9. fejezet

Summary

In my PhD thesis I have investigated solid state reactions on nanoscale.

- 1) In the first part of my thesis I have investigated the interface shift of the formed intermetallic CoSi layer in Co/a-Si and Co/CoSi/a-Si bi-, tri- and multilayers. The diffusion kinetics in these systems were followed by 4 wire electrical resistance technique. The resistance have been measured in-situ during isothermal heat treatment at 235 and 238 °C in vacuum and at 210, 220 and 230°C in oil bath. A TEM and EDX analysis had been performed on cross sectional samples to study the structure of the boundaries and the composition of the formed intermetallid CoSi layer. According to the TEM images, I have observed that after heat treatments the layer structure remained, the CoSi layer grew mainly at the expense of the Co layer.

Since $\frac{1/R_0-1/R}{1/R} \sim K \cdot t^k$ is proportional to the thickness of the new phase and $x \sim K \cdot t^k$ then $\frac{1/R_0-1/R}{1/R} \sim K \cdot t^k$. The logarithm of this proportionality was plotted. I have defined the kinetic exponent (k) as the slope of this straight line. From the 23 measurements performed, the calculated kinetic exponents for multilayered as well as bi- and trilayered samples were all different from the Fickian parabolic 0.5 and they fell between 0.8 and 1, so they were closer to the linear

kinetics. In these systems I observed linear diffusion kinetics in the beginning of the formation and growth of the new phase. My results had been confirmed later by XRD measurements, the kinetic exponent of the loss of the crystalline Co was 0.8, while the kinetic exponent of the growth of the CoSi was 0.65 ± 0.10 [46].

2) In the second part of my thesis I have studied the so called "pure" Kirkendall-effect in closed, hemispherical geometry in Ag/Au and in Ag/Pd systems. In these systems there is a difference in mobility between the components that in closed geometry can lead to pore formation due Kirkendall-effect, if the faster component is placed in the core. As both diffusion couples form complete solid solution with each other, in spite of all the previous published experiments on this topic, where the shells were made of metal-oxide or metal-sulphide, I was able to produce hemispherical shells without chemical reaction product, the shells were formed from AgAu and AgPd solid solution.

A) Heat treatments were performed on Ag/Au samples at 450 and 470 °C, in flowing reducing gas for 10, 20, 30, 60 and 180 minutes. The process has been followed by TEM investigation due to special sample preparation technique: the hemispheres were seen through their bottom initially faced the substrate. I observed porosity formation in Ag/Au system at both temperatures. The pores had grown fast in the beginning of the heat treatment then they have reached their maximum size (by 20-30 minutes) and started to shrink. At 470 °C after 180 minutes the pores disappeared completely from the system. I was the first who was able to observe pores growing and shrinking at the same temperature in a system where a chemical reaction did not take place, porosity formation has happened due to „pure" Kirkendall-effect.

B) I have applied standard image processing to measure the area of the pores (a) and the area of the beads (A), then I drew the a/A versus time function at both temperatures. The $a/A(t)$ function was in good agreement with the theoretically calculated and simulated $R_i/a(t)$ function (where R_i is the radius of the pore, a is the lattice parameter). The functions had an obvious maxima that fell approximately at the same place. It was possible to separate a fast so called growth and a much slower shrinking period on the curves. In my experiments, I was the first who was able to show that in agreement with the theoretical calculations the pores grew and shrank at the same temperature.

- 3) A) Heat treatments were performed on Ag/Pd samples at 430, 450 and 470°C in flowing reducing gas for 10, 20, 30, 60, 120 and 180 minutes. The changes were followed again by the same method I mentioned above for the Ag/Au system.

I had observed that pores were formed and shrank in Ag/Pd hemispherical system at all the three temperatures. The $a/A(t)$ functions, so as the $R_p/R_e(t)$ functions (where R_p is the effective radius of the pore that have been calculated from the measured pore area, R_e is the effective external radius of the bead that have been calculated from the bead area) had obvious maxima. According to the definition of "crossover time", (t_{cr} , it is the time where the growth period turns to the shrinkage period during the pore formation), it could be assigned to the maxima of the curves at each temperature. I have observed that the $a/A(t)$ and the $R_p/R_e(t)$ functions were in good agreement with the theoretical calculations, but in the Ag/Pd system contrary to the Ag/Au system these maxima were not at the same annealing time, so that the crossover time happened to be different as well. By decreasing the temperature t_{cr} shifts to the right on the time

scale (to longer times). The following explanation could be the reason for that:

The crossover time –according to its definition– could be estimated as the quotient of the shrinkage and the growth time of the pores:

$$t_{cr} \sim \frac{t_{shr}}{t_g} \sim \frac{D_A R_e^3}{D_B R_0^2}. \quad (9.1)$$

Assuming that the initial radius of the hemisphere (R_0) did not differ much from the external radius of the resultant hemispherical shell (R_e)

$$t_{cr} \sim \frac{D_A}{D_B} \cdot R_e, \quad (9.2)$$

so that if R_e has been constant, then t_{cr} only depended on the quotient of the diffusion coefficients (D_A/D_B). Since in Ag/Pd system D_A was much larger than D_B , $Q_B > Q_A$, so t_{cr} depended on $1/T$ exponentially:

$$t_{cr} \sim \exp [(Q_B - Q_A)/(kT)], \quad (9.3)$$

In this case increasing the temperature t_{cr} must decrease. This

explains the shift of the maxima that I have observed moreover supports the theory that the growth period of the pores is influenced by the faster diffusion coefficient while the shrinking period is controlled by the slower one.

- B)** During the standard image process of the TEM images I have observed that usually there were bigger pores in the bigger hemispheres. The pore area was drawn as a function of the particle area ($a(A)$) and also the pore radius as a function of the external

particle radius ($R_p(R_e)$). The experimental points could be fitted by a linear function in both cases. Assuming that the radius of the initial hemisphere (R_0) did not differ much from the external radius of the hemispherical shell (R_e), the pore radius R_p (and the pore area, a) linearly depended on the initial particle radius R_0 (and area, A), the slope of this linear function increased by increasing the temperature.

- C) Since the sample preparation had started with disintegrating a continuous Ag film to beads (to be used as the core of the hemispheres), the hemispheres that were annealed at the same temperature and for the same time, showed differences in their radius. I have made statistical analysis on the distribution of the initial radius of the Ag particles to be certain that my results were comparable to each other. I have calculated the initial radius of the uncovered Ag hemispheres using SEM images. I have divided the difference between the smallest and largest radius to equally sized intervals, then I have calculated the probability of a hemisphere fell into the interval, and I have plotted these values versus the radius. Since the obtained probability functions has showed the same shape, I found that the results, annealed at different temperatures for different times, were comparable to each other.

At the same time I have prepared a set of samples, where the Ag core of the hemispheres were significantly bigger than all the previous ones, and I have covered the beads with the same amount of Pd, so the Ag concentration was changed from 54% to 67%. Both sets were heat treated at 470 °C for the same times and I observed that the $R_p(R_0)$ (and the $a(A)$) was a linear function. The slope of this linear function depended on the concentration of the core element (c_{Ag}), increasing c_{Ag} the slope increased as well.

10. fejezet

Köszönetnyilvánítás

Köszöntettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Cserhádi Csabának a doktori képzésem második felében, és Dr. Beke Dezsőnek a doktori képzésem első felében való témavezetésükért, hogy lehetővé tették és segítették a doktori munkám elvégzését, és segítséget nyújtottak az eredmények kiértékelésében és értelmezésében.

Köszönettel tartozom a DE Szilárdtest Fizika Tanszék összes dolgozójának, különösképpen Dr. Daróczy Lajosnak, aki mindig segítségemre volt a labormunkák során.

Köszönöm Dr. Vad Kálmánnak, Dr. Halász Zoltánnak, és jelenlegi munkatársaimnak az MTA Atomki-ben, hogy segítettek a dolgozat elkészültét.

11. fejezet

Publikációs jegyzék

Publikációk a disszertáció tárgyköréből

Referált folyóiratcikkek

1. C. Cserháti, Z. Balogh, A. Csik, G. A. Langer, Z. Erdélyi, **Gy. Glodán**, G. L. Katona, D. L. Beke, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, R. Feyerherm,
Linear growth kinetics of nanometric silicides in Co/amorphous-Si and Co/CoSi/amorphous-Si thin films,
Journal of Applied Physics **104**, p024311 (2008).
2. **Gy. Glodán**, C. Cserháti, I. Beszedá, D. L. Beke,
Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system,
Applied Physics Letters **97**, p113109 (2010).
3. **Gy. Glodán**, C. Cserháti, I. Beszedá, G. Pál, D. L. Beke,
Interdiffusion in Au/Ag and InSb/Zn/Insb systems,
Acta Physica Debrecina **44**, p24 (2010).
4. **Gy. Glodán**, C. Cserháti, D. L. Beke,
Temperature-dependent formation and shrinkage of hollow shells in he-

mispherical Ag/Pd nanoparticles,
Philosophical Magazine **92**, p3806 (2012).

Konferencia - kiadványok

1. C. Cserháti, **Gy. Glodán**, A. Csik, G. A. Langer, Z. Erdélyi, Z. Balogh, D. L. Beke,
Co anomalous growth kinetics of the CoSi reaction layer in a Si/system,
Defect and Diffusion Forum, **273** p99 (2008).

Poszterek

1. **Gy. Glodán**, C. Cserháti, D. L. Beke,
Hollow core formation as a result of the Kirkendall-effect
VII. Országos Anyagtudományi Konferencia. Balatonkenese, Magyarország, 2009. 10. 11-13.
2. **Gy. Glodán**, C. Cserháti, I. Beszeda, D. L. Beke,
Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation,
6th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Paris, France, 05 - 07 July, 2010.

Előadások

1. **Gy. Glodán**, C. Cserháti, I. Beszeda, D. L. Beke,
Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Ag/Au and Ag/Pd systems
Diffusion and Solid State Reactions on Nanoscale, Debrecen, Magyarország, 2011. 09. 29-30.
2. **Gy. Glodán**, C. Cserháti, D. L. Beke,
Production of hollow nanostructures by pure Kirkendall effect: hollow hemisphere shells in Ag/Au and Ag/Pd systems
Diffusion, Solid State Reactions and Phase Transformations on Nanoscale, Eger, Magyarország, 2012. 09. 26-29.

Egyéb publikációk

Referált folyóiratcikkek

1. I. Csarnovich, S. Kökényesi, **Gy. Glodán**, A. Csik, *Enhancement of photoinduced transformations in amorphous chalcogenide film via surface plasmon resonances*
Thin Solid Films, **519**, p134309 (2011).
2. I. Csarnovich, **Gy. Glodán**, *Effect of the nanoparticle size on the plasmon enhanced photo-induced changes in amorphous chalcogenide-gold nanoparticle system*
Acta Physica Debrecina **45**, p7 (2011).

Konferencia - kiadványok

1. **Gy. Glodán**, Y. Iguchi, C. Cserháti, G. Pál, T. Mashimo, D. L. Beke, *Interdiffusion in InSb/Zn/InSb system*,
Diffusion in Materials, Dijon, France, 03-08 July, 2011.

Irodalomjegyzék

- [1] M. J. Zhou, S. F. Wong, C. W. Ong, Q. Li, *Thin Solid Films*, **516**, 336 (2007).
- [2] M. W. Chen, J. W. McCauley, K. J. Hemker, *Science*, **299**, 1563 (2003).
- [3] S. P. Dodd, G. A. Saunders, B. James, *J. Mater. Sci.*, **37**, 2731 (2002).
- [4] R. Ma, Y. Bando, *Chem. Mater.*, **14**, 4403 (2002).
- [5] H. Z. Zhang, R. M. Wang, L. P. You, J. Yu, H. Chen, D. P. Yu, Y. Chen, *New J. Phys.*, **9**, 13 (2007).
- [6] V. Domnich, Y. Gogotsi, M. Trenary, T. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3783 (2002).
- [7] H. J. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. S. Fan, C. M. Lieber, *Nature*, **375**, 769 (1995).
- [8] D. T. Welna, J. D. Bender, X. L. Wei, L. G. Sneddon, H. R. Allcock, *Adv. Mater.*, **17**, 859 (2005).
- [9] R. Z. Ma, Y. Bando, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 314 (2002).
- [10] J. Q. Wei, B. Jiang, Y. H. Li, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3121 (2002).
- [11] W. Q. Han, P. Kohler-Redlich, F. Ernst, M. Ruhle, *Chem. Mater.*, **11**, 3620 (1999).
- [12] W. Q. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 133118 (2006).
- [13] I. Nándori, J. Rácz, *Phys. Rev. E*, **86**, p061404 (2012).
- [14] *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems*, Chapter 7, S. Bucak, B. Yavuztürk, A. D. Sezer, <http://dx.doi.org/10.5772/52115> (2012).

- [15] X. J. Liang, C. Chen, Y. Zhao, L. Jia, P. C. Wang, *Current Drug Metabolism*, **9**, 8, p697-709 (2008).
- [16] J. A. A. Ho, H. C. Chang, N. Y. Shih et al., *Analytical Chemistry*, **82**, 14, p5944-5950 (2010).
- [17] D. Shenoy, S. Little, R. Langer, M. Amiji, *Pharmaceutical Research*, **22**, 12, p2107-2114 (2005).
- [18] A. Kumar, B. M. Boruah, X.-J. Liang, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 202187, 17 pages, doi:10.1155/2011/202187 (2011).
- [19] T. Mamo, E. A. Moseman, N. Kolishetti, C. Salvador-Morales, J. Shi, D. R. Kuritzkes, R. Langer, U. von Andrian, O. C. Farokhzad, *Nanomedicine (Lond)*. 5(2): 269-285. doi:10.2217/nmm.10.1. (2010 February).
- [20] J. Philibert, *Atom movements: diffusion and mass transport in solids*, Les Editions de Physique, (Les ULIS, France, 1991).
- [21] P. Shewmon, *Diffusion in solids*, (TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1989).
- [22] D. Beke and Z. Erdélyi, *Phys. Rev. B*, **73**, p035426 (2006).
- [23] E. Kirkendall, L. Thomassen, and C. Uptegrove, "Rates of Diffusion of Copper and Zinc in Alpha Brass", *Trans. AIME*, **133**, p186-203. (1939).
- [24] E.O. Kirkendall, "Diffusion of Zinc in Alpha Brass", *Trans. AIME*, **147**, p104-110 (1942).
- [25] A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendall, "Zinc Diffusion in Alpha Brass", *Trans. AIME*, **171**, p130-142 (1947).
- [26] H. Nakajima, *JOM*, **49** (6), p15-19 (1997).
- [27] A. M. Gusak, K. N. Tu, *Acta Mat.*, **57**, p3367-73 (2009).
- [28] O.M. Podolyan, T.V. Zaporozhets, *Ukr. J. Phys.*, **56**, p929 (2011).
- [29] F. d'Heurle and P. Gas, *J. Mater. Res.* **1**, 205 (1986).
- [30] P. Gas and F. d'Heurle, *Landolt-Börstein-New Series*, Vol. III 33A (Springer, Berlin), p. 4-1. (1988).
- [31] A. M. Gusak, A. Bogartyev, and A. Kovalchuk, *Defect Diffus. Forum*, **194 - 199**, p1625 (2001).

- [32] J. M. Roussel, A. Saúl, G. Trégliá, and B. Legrand, *Phys. Rev. B*, **60**, p13890 (1999).
- [33] Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, D. L. Beke, and B. Sepiol, *Science*, **306**, p1913 (2004).
- [34] Z. Erdélyi, C. Girardeaux, Z. Tökei, D. L. Beke, C. Cserhádi, and A. Rolland, *Surf. Sci.* **496**, p129 (2002).
- [35] G. L. Katona, Z. Erdélyi, D. L. Beke, C. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B*, **71**, p115432 (2005).
- [36] B.-J. Lee, *J. Mater. Res.* **14**, p1002 (1999).
- [37] H. Miura, E. Ma, and C. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **70**, p4287 (1991).
- [38] K. Holloway, R. Sinclair, and M. Nathan, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, p1479 (1989).
- [39] P. Ruterana, P. Houdy, and P. Boher, *J. Appl. Phys.*, **68**, p1033 (1990).
- [40] K.N. Tu, G. Ottaviani, R.D. Thomson, J.W. Mayer: *J. Appl. Phys.*, **53**, p4406, (1982).
- [41] S.S. Lau, J.W. Mayer, K.N. Tu: *J. Appl. Phys.*, **53**, p4005, (1978).
- [42] C-D. Lien, M-A., Nicolet, S.S. Lau: *Appl. Phys A*, **34**, p249, (1984).
- [43] F. Corni, R. Tonini, G. Ottaviani, S. Alberici, E. Erbette, T. Marangon: *Microelectronic Engineering*, **76**, p343, (2004).
- [44] B.S. Lim, E. Ma, A-A. Nicolet, M. Natan: *J. Appl. Phys.*, **61**, p502, (1987).
- [45] E.G. Colgan, F.M. dâHeurle: *J. Appl. Phys.*, **79**, p4087, (1996).
- [46] C. Cserhádi, Z. Balogh, A. Csik, G. A. Langer, Z. Erdélyi, Gy. Glodán, G. L. Katona, D. L. Beke, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, R. Feyerherm, *J. Appl. Phys.*, **104**, p024311, (2008).
- [47] D. L. Beke, F. Révész, F. J. Kedves, I. Gódný, J. Félserfalvi, *Acta Physica Academica Scientiarum Hungarica*, **45** (2), p87, (1978).
- [48] Y. A. Geguzin, M. A. Krivoglaz, *Migration of macroscopic inclusions in solids* p215 (1973).
- [49] F. Aldinger, *Acta Metallurgica*, **22**, p923 (1974).

- [50] Y. E. Geguzin, Y. Klinchuk, I. Yu, and L. N. Paritskaya, *Fiz. Mat. Metalloved.* **43**, p602, (1977).
- [51] Kozéky L., Beke D.L. *Def. and Diff. Forum* **95-98**, p605, (1993).
- [52] Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**, p30711 (2004).
- [53] R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J. G. Lee and H. Mori: *J. Appl. Phys.*, **101** p074303 (2007).
- [54] R. Nakamura, J. G. Lee, H. Mori and H. Nakajima: *Phil. Mag.*, **88** p257 (2008).
- [55] H. Nakajima, R. Nakamura, *J. of Nano Research*, **7**, p1 (2009).
- [56] R. Nakamura, D. Tokozakura, J.G. Lee, H. Mori and H. Nakajima, *Acta Mater.*, **56**, p5276 (2008).
- [57] R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya, S. Fujimoto and H. Nakajima, *Acta Mat.*, **57**, p4261 (2009).
- [58] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H. J. Choi, P. Yang, *Nature*, **422**, p599 (2003).
- [59] G. Shen, Y. Bando, C. Ye, X. Yuan, T. Sekiguchi, D. Golberg, *Ange wandte Chemie International Edition*, **45**, p7568 (2006).
- [60] R. H. A. Ras, M. Kemmel, J. de Wit, M. Ritala, G. ten Brinke, M. Leskel, O. Ikkala, *Advanced Materials*, **19**, p102 (2007).
- [61] H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. Gösele, *Nature Materials*, **5**, p627 (2006).
- [62] R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya, S. Fujimoto and H. Nakajima, *Acta Mat.*, **57**, p5046 (2009).
- [63] *Nanowires- Implementations and Applications* edited by Abbass Hashim, Chapter 5, R. Nakamura and H. Nakajima, ISBN 970-953-307-318-7 (2011. 07. 18).
- [64] K. N. Tu and U. Gösele *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p093111 (2005).
- [65] A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** p415303 (2009).
- [66] Gusak, T.V. Zaporozhets, K. N. Tu, U. Goesele, *Philos. Mag.*, **85**, p4445 (2005).

- [67] Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Func. Mater.*, **16**, p1389 (2006).
- [68] A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova and G.E. Murch, *J.of Nano Research*, **7**, p11 (2009).
- [69] A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova and G.E. Murch, *Phil. Mag.*, **88**, p1524 (2008).
- [70] G.E. Murch, A.V. Evteev, E.V. Levchenko and I.V. Belova, *diffusion-fundamentals.org*11, **42** p1 (2009).
- [71] www.tennisexpress.com/info/wilson-tennis-racquets.cfm (2013. 01.22.).
- [72] J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C.-Y. Huang, Y.-K. Kim, Y.-S. Lee, D. H. Jeong, M.-H. Cho, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **3**, p95 (2007).
- [73] S. Pal, Y. K. Tak, J. M. Song, *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**, p1712 (2007).
- [74] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *J. of Colloid and Interface Science*, **275**, p177 (2004).
- [75] S. Zhou, X. Liu, D. Wang, *Nano Lett.*, **10**, p860 (2010).
- [76] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, and E. S. Aydil, *Nano Letters*, **7**, p1793 (2007).
- [77] E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, p123116 (2007).
- [78] E. S. Aydil, *Nanotechnology Law & Business*, **4**, p275 (2007).
- [79] R. Gresback, Z. Holman, U. R. Kortshagen, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, p013119 (2007).
- [80] J. E. Boercker, E. Enache-Pommer, E. S. Aydil, *Nanotechnology*, **19**, p095604 (2008).
- [81] B. Carlson, K. S. Leschkies, E. S. Aydil, X.-Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, p8419 (2008).
- [82] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **112** (48), pp 18737 (2008).

- [83] E. Talgorn, Y. Gao, Michiel Aerts, L. T. Kunneman, J. M. Schins, T. J. Savenije, M. A. van Huis, H. S. J. van der Zant, A. J. Houtepen, L. D. A. Siebbeles, *Nature Nanotechnology*, **6**, p733 (2011).
- [84] A. L. E. Rast, Examination of ideal physical parameter choices for efficacious hyperthermic treatment of cancer, PhD dolgozat, The University of Alabama at Birmingham, Birmingham, Alabama (2011).
- [85] I. Beszeda, I. A. Szabó and E.G. Gontier-Moya, *Appl. Phys. A*, **78**, p1079 (2004).
- [86] I. Beszeda, Felületi anyagtranszport együtthatók meghatározása Al_2O_3 hordozófelületen lévő vékony szigetes filmrétegek párolgás által okozott morfológiaváltozások vizsgálatával, Phd dolgozat, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen (1998).
- [87] http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm (2013. 01. 20.)
- [88] Gy. Glodán, C. Cserhádi, D. L. Beke, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, p113109 (2010).
- [89] H. Mehrer (editor): *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt Börnstein, New Series III/26, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [90] C.P. Wang, L.N. Yan, J. J. Han, X. J. Liu, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **37**, p57 (2012)
- [91] <http://fityk.nieto.pl/> (2013. 01. 20.).
- [92] R. J. Keyse, A. J. Garrett-Reed, P. J. Goodhew, G. W. Lorimer, (Edited by S. M. Dunn), *Introduction to Scanning Transmission Electron Microscopy*, *βios Scientific Publishers*, ISBN 1-85996-066-9, (1998).
- [93] Gy. Glodán, C. Cserhádi, D. L. Beke, *Phil. Mag.*, **92**, p3806 (2012).