



**Diffúziós vizsgálatok hengeres  
nanoszerkezetekben**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Vecsei Gergő

Témavezető: Dr. Cserhádi Csaba

DEBRECENI EGYETEM  
Természettudományi és Műszaki Tudományi Doktori  
Tanács  
Fizikai Tudományok Doktori Iskola  
Debrecen, 2025.



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

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 20. ....

.....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Vecsei Gergő doktorjelölt 2021-2025 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 20.. ....

.....

a témavezető aláírása



**Diffúziós vizsgálatok hengeres nanoszerkezetekben**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében  
a Fizika tudományágban

Írta: Vecsei Gergő okleveles anyagkutató

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok doktori iskolája  
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Cserhádi Csaba

Az értekezés bírálói:

Dr. ....

Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök:

Dr. ....

tagok:

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..



# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés és célkitűzések</b>	<b>6</b>
<b>2. A diffúzió elmélete</b>	<b>10</b>
2.1. Fick diffúziós törvényei . . . . .	10
2.2. A drift és a külső hajtóerő kapcsolata . . . . .	12
2.3. Kölcsonös diffúzió . . . . .	15
2.4. Stephenson modell – diffúzió és feszültség . . . . .	21
<b>3. Irodalmi előzmények</b>	<b>24</b>
3.1. A diffúzió és feszültség kapcsolatának kutatása zárt geometriákban . . . . .	24
3.2. Az $Al_2O_3$ és $ZnO$ reaktív diffúziója . . . . .	35
<b>4. Anyagok és módszerek</b>	<b>39</b>
4.1. Minta-előkészítés . . . . .	39
4.2. Atomi rétegleválasztás . . . . .	40
4.3. Hőkezelés . . . . .	44
4.4. Elektronmikroszkópia (FIB-SEM) . . . . .	46
4.5. GIS és EBID/IBID . . . . .	47
4.6. TSEM/TEM lamella készítés . . . . .	49
4.7. XRD, EDX . . . . .	53
<b>5. Diffúziós vizsgálatok kettős falú nanocsöveken</b>	<b>54</b>
5.1. XRD vizsgálatok . . . . .	54
5.2. Elektronmikroszkópos vizsgálatok . . . . .	56
5.3. A növekedés kinetikájának értelmezése . . . . .	59
5.4. Tézispontok 1. . . . .	64

<b>6. Diffúziós vizsgálatok kettős falú nanooszlopokon</b>	<b>65</b>
6.1. ALD rétegek buborékosodása . . . . .	66
6.2. Elektronmikroszkópos vizsgálatok és EDX mérések .	68
6.3. Tézispontok 2. . . . .	80
<b>7. Összefoglalás</b>	<b>81</b>
<b>8. Summary</b>	<b>85</b>
<b>9. Köszönetnyilvánítás</b>	<b>89</b>
<b>10.Hivatkozások</b>	<b>90</b>

# Jelmagyarázat

$j_i$	az $i$ -edik részecske diffúziós áramsűrűsége
$C_i$	az $i$ -edik részecske koncentrációja
$D_i$	az $i$ -edik részecske öndiffúziós együtthatója
$\langle v_i \rangle$	részecskék átlagos sebessége
$\phi_i$	potenciál
$T$	abszolút hőmérséklet
$k$	Boltzmann-állandó
$\bar{D}_i$	saját diffúziós együttható
$\tau$	feszültség-relaxációs idő
$v_k$	Kirkendall-sebesség
$\vec{j}_v$	vakancia áramsűrűség
$c_v$	vakancia koncentráció
$X_i$	az $i$ -edik komponens moláris törtje
$\tilde{D}_D$	Darken diffúziós együttható
$\tilde{D}_{NP}$	Nernst-Planck diffúziós együttható
$P$	nyomás
$E$	Young-modulus
$\Omega_i$	a komponensek moláris térfogata
$\eta$	nyírási viszkozitás
$R$	gázállandó
$\Theta$	termodinamikai faktor
DLNTs	double-layered nanotubes / kettős falú nanocsövek
DLNPs	double-layered nanopillars / kettős falú nanooszlopok
ALD	Atomic Layer Deposition / atomi rétegleválasztás
SEM	Scanning Electron Microscope / pásztázó elektronmikroszkóp
FIB	Focused Ion Beam / fókuszált ionnyaláb
TEM	Transmission Electron Microscope / transzmissziós elektronmikroszkóp
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia
HR-TEM	High Resolution TEM / nagy feloldású TEM
GIS	Gas Injection System / gáz injektáló rendszer
EBID	Electron Beam Induced Deposition / elektronnyaláb indukált leválasztás

IBID	Ion Beam Induced Deposition / ionnyaláb indukált leválasztás
EDX/EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy / energiadiszerzív röntgenspektroszkópia
XRD	X-Ray Diffraction / röntgen diffrakció
$\sigma_T(z)$	termikus feszültség
$\nu(z)$	Poisson hányados
$\alpha(z)$	hőtágulási együttható
$\varepsilon_o$	deformáció mértéke
FFT	Fast Fourier Transform / gyors Fourier-transzformáció
$k$	növekedési együttható

# 1. Bevezetés és célkitűzések

A diffúzió első rendszerezett kísérleti vizsgálata Thomas Graham nevéhez kapcsolódik [1], aki az 1830-as években az anyagok diffúziós tulajdonságait kezdte kutatni. Graham munkájára építve Adolf Fick 1855-ben matematikai keretek között írta le a diffúziós folyamatokat [2, 3]. Később számos híres tudós is kutatta a témát, például Albert Einstein és Jean Perrin, akik a diffúzió atomisztikus elméletét alapozták meg [4], Ernest Kirkendall, akinek a nevéhez a kölcsönös diffúzió vizsgálata köthető [5, 6], vagy Hevesy György, aki radioaktív izotópok öndiffúziójával kapcsolatos kísérleteket végzett [7].

A diffúziós jelenségek vizsgálata a mai napig figyelmet élvez, tekintve, hogy bőven akadnak még megválaszolatlan kérdések a témában. Nehezen leírható probléma például a kölcsönös diffúzió (ekkor két vagy több anyag atomjai, molekulái kölcsönösen keverednek egymással) és a folyamat közben kialakuló mechanikai feszültségek kölcsönhatása. Larché és Cahn a kutatások úttörői voltak [8, 9], emellett Stephenson volt az első, aki sík geometriában kielégítő modellt alkotott a jelenségről [10].

Tovább bonyolódhat a diffúzió és a feszültség kapcsolata, ha a keveredési folyamat zárt geometriában, például hengeres vagy gömbi szerkezetben megy végbe. A kölcsönös diffúziós kísérleteket sík, ún. szendvics geometriában végzik. Ekkor a diffúziós párokat egymással párhuzamos, sík felületek választják el egymástól. Ebben a geometriában a diffúziós keveredés miatt kialakuló feszültségek könnyen relaxálhatnak mondjuk a mintának a diffúzió irányával megegyező irányú deformálódásával, szabad végeinek elmozdulásával. Amennyiben azonban a minta henger, vagy gömbszimmetrikus, a két diffundáló

komponens egymáshoz képest koncentrikusan helyezkedik el. Ebben az esetben a felépült feszültségek relaxációja nem mehet végbe ilyen módon. Várható, hogy az ilyen típusú mintákban a feszültségek kialakulása és relaxációja erősen függ a minta alakjától, méretétől és akár a folyamat erős sugárfüggése is fontos tényező lehet, különösen a nanoméretek felé közelítve. A KLTE Alkalmazott Fizikai, majd a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén számos publikáció született ebben a témában, kezdve Kedves Ferenc, Kozéky László, Beke Dezső, Szabó István kutatásaitól, egészen napjainkig, Cserháti Csaba és Erdélyi Zoltán munkásságáig. Ezek azok a kutatások melyek alapvetően meghatározták doktori munkám irányát. Meg kell jegyezni, hogy bár ezek a vizsgálatok számos fontos eredményt hoztak, nem adtak teljes választ arra, hogyan befolyásolja a nanoszerkezetek geometriai elrendezése a diffúzió sebességét és a keletkező új fázisok növekedési kinetikáját. Jelen munka célja, hogy a rendelkezésre álló tudást bővítse ezen a téren.

A témával elsőként diplomamunkám során találkoztam. Témavezetőmmel már akkor azt a célt tűztük ki, hogy kölcsönös diffúziós jelenségeket vizsgáljunk hengeres nanoszerkezetekben. Ehhez olyan anyagpárt választottunk, mely alkalmazási szempontból is fontos lehet. A lehetséges anyagok közül az  $Al_2O_3/ZnO$  pár mellett döntöttünk, ugyanis e két oxid reaktív diffúziója során  $ZnAl_2O_4$  spinel (gahnit) keletkezik, melynek számos alkalmazása létezik.

A spinel típusú anyagok általános képlete  $AB_2O_4$ , ahol  $A$  és  $B$  fémek,  $A$  két, míg  $B$  három vegyértékű. Ezek az anyagok az utóbbi időben jelentős tudományos érdeklődést váltottak ki, köszönhetően kiemel-

kedő fizikai és kémiai tulajdonságaiknak [11]. A  $ZnAl_2O_4$  spinel különösen figyelemre méltó, optikai és katalitikus tulajdonságai jövöltából. Katalizátorként alkalmazható például a levegőszennyező anyagok eltávolításában [12], vagy ígéretes fotokatalizátorként is működik a toxikus aromás vegyületek, például toluol lebontásában [13]. Katalizálhatja továbbá a  $CO$  hidrogénezését metanol/dimetil-éter előállításához [14], ezen felül különös lumineszcencia spektrumának köszönhetően szenzorként is alkalmazható [15]. Nemlineáris optikai tulajdonságai lehetővé teszik, hogy potenciális optikai korlátozó anyagként funkcionáljon [16] (Az optikai korlátozás az a jelenség, amikor az anyag optikai áteresztőképessége csökken a megvilágító lézer intenzitásának növekedésével.). A cink-aluminát érdekes a napenergia ipar számára is, mivel nemrég megmutatták, hogy jól alkalmazható napelemek tükröződésmentes bevonataként [17].

Ipari előállítása több módon lehetséges, például szol-gél eljárással [18], szintézissel [19], szilárd-gáz fázisú reakcióval [20] vagy szilárdtest reakcióval. Az utóbbi eljárás akkor kapott nagyobb figyelmet, amikor üreges  $ZnAl_2O_4$ -ot valamint laminált kompozitot sikerült előállítani nanocsövekből [21, 22]. Ehhez többnyire atomi rétegleválasztásos módszerrel (ALD) állítottak elő amorf  $Al_2O_3$  és kristályos  $ZnO$  rétegeket.

A dolgozatban leírt kísérleti munka tehát nemcsak a diffúziós folyamatok alapvető megértését szolgálja, hanem hozzájárulhat olyan új anyagok fejlesztéséhez is, amelyek kulcsszerepet játszhatnak a modern technológiákban, például a katalízis vagy az optikai eszközök területén.

Doktori munkám célja az volt, hogy feltárjam a hengeres nanoszerkezetekben zajló kölcsönös diffúzió és a kapcsolódó mechanikai feszültségek kölcsönhatását. Bár a diffúziós folyamatokat sík geometriában széleskörűen tanulmányozták, de a zárt, görbült geometriákban lezajló folyamatok eddig kevésbé leírtak. Munkámhoz modellrendszerként az  $Al_2O_3/ZnO$  anyagrendszert választottam, amelynek reaktív diffúzióját atomi rétegleválasztásos módszerrel előállított nanoszerkezetekben vizsgáltam. A kísérleteim során kettősfalú csöveket és kettősfalú mag-héj struktúrákat állítottam elő. A munka központi célja az volt, hogy ezen szerkezetek ALD előállítása után hőkezeléssel reaktív diffúziót hozzak létre a rétegek között, és így feltárjam a kialakuló új fázis növekedését, kinetikai jellemzőit, valamint a folyamat során felépülő feszültségek hatását. Az  $Al_2O_3$  és  $ZnO$  anyagok kombinációjának vizsgálatával arra kerestem választ, hogyan befolyásolja a hengeres struktúrák geometriája és a rétegzés sorrendje a keletkező fázis növekedési kinetikáját. A folyamat során felépülő mechanikai feszültségek hatásának értelmezéséhez a Tanszéken kifejlesztett számítógépes szimulációs módszert használtam [23, 24].

A dolgozat első fejezete a diffúzió elméleti hátterét ismerteti, amely segíti a későbbi kísérleti eredmények megértését. A következő fejezetekben bemutatom a kutatás során alkalmazott módszereket, a kísérleteket és azok eredményeit, végül pedig összegzem az eredményeket és a kutatás jövőbeli irányait.

## 2. A diffúzió elmélete

A diffúzió atomi mozgás által létrejött anyagtranszport. Gázokban, folyadékokban véletlenszerű (Brown) mozgással, míg szilárdtestekben általában vakancia vagy interstíciós mechanizmussal történhet. A diffúzió mögött meghúzó elsődleges hajtóerő lehet a részecskék térbeli koncentrációjának eltérése, de ezen túlmenően más erők is szerepet játszhatnak, mint például a mechanikai feszültség, a termodinamikai tényezők vagy akár az elektromos hatások. A diffúzió folyamata specifikus paraméterek beállításával szabályozható, beleértve a hőmérsékletet, a hőkezelés időtartamát és az anyag minőségét. Mindez lehetővé teszi a koncentráció-eloszlás előrejelzését egy adott időtartamon belül.

### 2.1. Fick diffúziós törvényei

Adolf Fick volt az első, aki matematikai leírást adott a diffúziós jelenségekről [2,3]. Egy olyan egydimenziós rendszerben, ahol a részecskék koncentrációja adott helyen időben állandó (stacionárius). Fick első törvénye kimondja, hogy az  $i$ -edik részecske áramsűrűsége arányos a koncentráció gradiensevel:

$$j_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1)$$

ahol  $j_i$  az  $i$ -edik részecske diffúziós áramsűrűsége ( $[j_i] = 1/m^2s$ ),  $C_i$  annak koncentrációja ( $[C_i] = 1/m^3$ ) és  $D_i$  az öndiffúziós együtthatója ( $[D_i] = m^2/s$ ). A negatív előjel arra utal, hogy a részecske áram iránya ellentétes a koncentráció gradienssel, vagyis ebben az egyszer-

rú esetben a diffúzió a koncentrációs különbségek kiegyenlítődének irányába hat.

A koncentrációgradiensén kívül más hajtóerők is befolyásolják a részecskék mozgását. Ezekben az esetekben a részecskék átlagos sebessége  $\langle v_i \rangle$  a külső hajtóerő következményeként alakul ki, amit a diffúziós áramsűrűség meghatározásakor figyelembe kell venni. Ennek ismeretében Fick első törvénye (1) módosul:

$$j_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \langle v_i \rangle C_i. \quad (2)$$

A szokásos elnevezés szerint a jobb oldali első kifejezés a *diffúziós tag*, míg a következő kifejezés a *drift tag*.

Ha a diffúziós áram nem állandósult állapotban van, vagyis időfüggő, akkor Fick második törvénye alkalmazandó, amely Fick első törvényéből származtatható a kontinuitási egyenlettel együtt, mely a következő:

$$\frac{\partial j_i}{\partial x} = -\frac{\partial C_i}{\partial t}, \quad (3)$$

Az egyenlet az anyagmegmaradás elvét tükrözi. Amennyiben Fick első törvényét (1) beírjuk a kontinuitási (3) egyenletbe, a következő eredmény adódik:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (4)$$

Ha  $D_i$  független a koncentrációtól, akkor ez az egyenlet egyszerűbb formában is kifejezhető:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right). \quad (5)$$

Ezt az egyenletet Fick második törvényének nevezik, amely leírja a koncentráció térbeli és időbeli változását.

Ha a drift kifejezést is figyelembe kell venni, Fick második törvénye (5) ennek megfelelően módosul:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) + \langle v_i \rangle \left( \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (6)$$

ahol feltételezzük, hogy  $D_i$  és  $\langle v_i \rangle$  független a koncentrációtól.

Az időfüggő diffúziós egyenlet egy másodrendű parciális differenciál-egyenlet. Mivel  $D$  és  $v$  sokszor koncentrációfüggő, leginkább numerikus módszerekkel oldható meg. Bizonyos kezdeti és peremfeltételek mellett azonban analitikus megoldások is léteznek [25, 26].

Ezenkívül a mérethatások jelentősége kiemelkedő, nanoméretű (3-50 nm-es) diffúziós folyamatok vizsgálatakor javasolt diszkrét egyenletek alkalmazása a folytonos egyenletek helyett.

## 2.2. A drift és a külső hajtóerő kapcsolata

A következőkben a drift és a külső hajtóerő közötti kapcsolatot kívánjuk meghatározni. Képzeljünk el egy rendszert, ahol a koncentráció gradiens és a külső hajtóerő által generált áramsűrűségek nagysága egyenlő és állandó, azonban ellentétes irányban hatnak. Ekkor az alábbi írható fel:

$$D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = \langle v_i \rangle C_i. \quad (7)$$

Két feltevést szokás tenni:

1. A külső hajtóerő egy adott  $\phi_i$  potenciálból származik. A hajtóerő a potenciál negatív gradienséből nyerhető.

$$F_i = -\frac{d\phi_i}{dx}$$

2. A részecskék nem lépnek kölcsönhatásba egymással, csakis kizárólag a külső erőterrel. Ennek következtében termodinamikai egyensúlyban a részecskék koncentrációja Boltzmann-eloszlású.

$$C_i = konst. \cdot \exp\left(-\frac{\phi_i}{kT}\right)$$

ahol  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $k$  a Boltzmann-állandó.

Ezek alapján a következőt kaphatjuk:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = -\frac{C_i}{kT} \frac{d\phi_i}{dx} = \frac{C_i F_i}{kT}. \quad (8)$$

Behelyettesítve ezt a (7) egyenletbe és átrendezve azt, alábbi kifejezést kapjuk:

$$\frac{\langle v_i \rangle}{D_i} = \frac{F_i}{kT} \quad (9)$$

ami az úgynevezett Nernst-Einstein egyenlet, amely a drift és a külső hajtóerő összefüggését írja le. Az egyenletből származó drift sebességet kifejezve és beírva azt Fick első törvényébe (2), a következőhöz

jutunk:

$$\begin{aligned}
 j_i &= -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{F_i D_i}{kT} C_i \\
 &= -D_i \left[ 1 - \frac{C_i}{kT} \frac{F_i}{\partial C_i / \partial x} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x} \\
 &= -\bar{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial x}.
 \end{aligned} \tag{10}$$

A (10) összefüggésben bevezetett  $\bar{D}_i$  mennyiség az ún. *saját diffúziós együttható*, amely egyben leírja a driftből és a koncentrációgradiensekből adódó diffúziót is. Amennyiben nincs külső hajtóerő, az értéke az öndiffúziós együtthatóéval lesz megegyező.

Fick törvényei fenomenológikus törvények, melyek szerint a rendszer a koncentrációk kiegyenlítésére igyekszik. Emellett azonban a diffúzió a rendszer szabadenergiáját is csökkenti vagyis a hajtóerő a szabadenergia gradiens irányában hat. A (10) egyenletbe a hajtóerő helyébe  $\partial\mu_i/\partial x$ -et írva ( $\mu_i$  a *kémiai potenciál*),

$$j_i = -D \left[ 1 - \frac{C_i}{kT} \frac{\partial\mu_i}{\partial C_i} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

egyenletet kapjuk. Amennyiben  $\frac{\partial\mu_i}{\partial C_i} < 0$  akkor a  $\bar{D}_i$  pozitív és az áram a koncentráció gradiens irányába folyik. Ha  $\frac{\partial\mu_i}{\partial C_i} > 0$ ,  $\bar{D}_i$  negatív lesz, az áram iránya a koncentráció gradiens irányával ellentétes, ún. *hegyre fel diffúzió* történik.

### 2.3. Kölcsönös diffúzió

A kölcsönös diffúziót jellemzően diffúziós párokban vizsgálják. Ekkor két anyagot (A és B) kontaktusba hoznak, majd a mintát hőkezelik. Ennek hatására a két anyag keveredni kezd. A keveredési sebesség a komponensek diffúziós jellemzőitől függ, és ezt egy új, kölcsönös diffúziós együtthatónak nevezett paraméter határozza meg, amely a kezdeti koncentrációgradiens zárt rendszerben való csökkenésének sebességét méri.

A kölcsönös diffúzió során a komponensek keveredése közben, bizonyos esetekben új fázis képződhet az érintkezési felületen. Ez a folyamat reaktív diffúzió néven ismert. Ennek a jelenségnek egy sajátos példája, amikor két szilárd fázis keveredik; ezt *szilárdtest reakciónak* nevezik. A kezdeti komponensek elnevezése anyafázis, míg az új fázis a termékfázis.

A kölcsönös diffúzió elemzésekor kulcsfontosságú figyelembe venni a diffúziós együttható koncentrációfüggő jellegét. Amennyiben a két komponens saját diffúziós együtthatója eltér, úgy a keletkező áram-sűrűségek nagysága is különböző lesz, ami eltérő térfogatáramhoz vezethet. Ez a jelenség egyenlőtlen térfogateloszlást eredményez a két anyag határfelületén, aminek következtében a minta egyik oldala kitágul, míg a másik zsugorodik. Ezt a deformációt gyakran feszültségmentes deformációnak nevezik; az elnevezés a külső feszültség hatás hiányára utal. Ennek eredményeként a mintán belül inhomogén feszültségtér alakul ki [10,27], ami befolyásolja a diffúziós áramokat. A kialakult mechanikai feszültség a folyamat során relaxálhat pl. plaz-

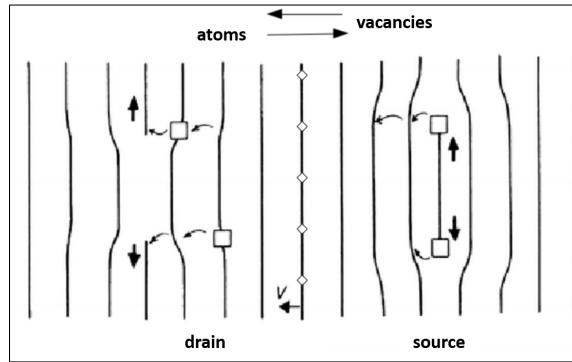
tikus deformációval [28] vagy akár repedések kialakulásával [29, 30].

A kölcsönös diffúzió leírása a feszültség-relaxációs idő ( $\tau$ ) és a diffúziós idő ( $t$ ) viszonyától függ. Amennyiben a relaxációs idő jelentősen rövidebb, mint a kísérlet időtartama ( $t \gg \tau$ ), akkor a feszültség-tér visszacsatoló hatása figyelmen kívül hagyható, mivel a feszültség relaxálhat. Ezzel szemben, ha a  $\tau \gg t$ , akkor a feszültségmező relaxálásához nem áll elegendő idő rendelkezésre, azaz a drift tag a (10) egyenletben nem elhanyagolható.

Vizsgáljuk meg először azt a helyzetet, amikor ( $t \gg \tau$ ), feltételezve, hogy a minta mindkét vége szabadon elmozdulhat. Mivel a diffúzió vakancia mechanizmussal valósul meg, a részecskeáramokra a következő kifejezés írható fel:

$$\vec{j}_v + \vec{j}_A + \vec{j}_B = 0 \quad (11)$$

ahol  $\vec{j}_v$  a vakancia áramsűrűség, ami a minta hossza mentén változik. Ez egyes helyeken vakanciák keletkezését, míg máshol elnyelődését eredményezi. A képződés és elnyelődés folyamata történhet pl. éldiszlokációk elmozdulásával a diffúzió irányára merőlegesen. Vakanciák keletkeznek ott, ahol atomi síkok alakulnak ki, míg az ellenkező oldalon az atomsíkok "kihúzódnak" és végül eltűnnek, ahogy azt az 1. sematikus ábra is szemlélteti.



1. ábra. Éldiszlokáció mozgás folyamata vakancia forrás (source) és nyelő (drain) segítségével. Az atomokkal szemben vakanciák vándorolnak [31].

A jelenség kísérleti vizsgálatait Kirkendall [5,6,32] végezte, amely során az eredeti határfelületre nem diffundáló marker anyagokat helyezett el. Az diffúzió eredményeként ezek a markerek a minta végéhez viszonyítva a gyorsabb komponens irányába mozdultak el. Ezt a jelenséget a felfedezője után Kirkendall-effektusnak nevezik. Amennyiben a diszlokáció mozgás nem elég gyors, a hatás üregek képződéséhez és pórusok kialakulásához vezethet [33], ami a feszültség-relaxációt szolgálja. Kétféle üregek képződést szokás megkülönböztetni Y. Geguzin terminológiája nyomán [34,35]: a.) Frenkel-üregek képződése, mely lényegében vakanciák egyesülését jelenti; b.) Kirkendall-üregek keletkezése, mely során a vakanciák a szemcsehatárokon, valamint a diszlokációkon nyelődnek el. Az irodalomban a szerzők többnyire nem tesznek különbséget a kettő között, a kölcsönös diffúzió során keletkező üregekre csak Kirkendall-üregekként hivatkoznak, ami ezáltal egy gyűjtőfogalom lett.

Az effektus értelmezéséhez a diffúziós egyenleteket két vonatkoztatási rendszerben szokás kifejezni: a *rácsrendszerben*, mely a kristályrácsához van rögzítve; a másik a *laboratóriumi rendszer*, amelyben a kísérleteket végzik, és amelyet a minta végéhez rögzítenek.

A diffúziós áram a rácsrendszerben:

$$j_i = -\bar{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad i = A, B, \quad (12)$$

a laboratóriumi rendszerben:

$$j'_i = j_i + v_k C_i = -\bar{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_k C_i, \quad i = A, B \quad (13)$$

ahol  $v_k$  a markerek sebessége, az úgynevezett *Kirkendall-sebesség*.

A korábban már említett anyagmegmaradás elvét ( $C = konst.$ ) felhasználva a következő kifejezés írható fel:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_B}{\partial x} \\ \frac{\partial C_A}{\partial x} &= -\frac{\partial C_B}{\partial x} \\ j'_A + j'_B &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Behelyettesítve a (13) egyenletet a (14)-be, a Kirkendall-sebesség kifejezhető:

$$v_k = (\bar{D}_A - \bar{D}_B) \frac{\partial X_A}{\partial x} \quad (15)$$

ahol  $X_A = C_A / (C_A + C_B)$  az A komponens moláris törtje. Ennek ismeretében a (13) egyenlet segítségével kifejezhetjük a diffúziós ára-

mokat a laboratóriumi rendszerben:

$$j'_A = -(X_B \bar{D}_A + X_A \bar{D}_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\tilde{D}_D \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (16)$$

Ahol bevezettem a  $\tilde{D}_D$ -t, az úgynevezett Darken diffúziós együtthatót [36].

Tekintsük azt az esetet, amikor a feszültség nem tud relaxálni, vagyis ha a vakanciák keletkezéséhez és elnyelődéséhez szükséges idő hosszabb, mint a diffúziós kísérlet időtartama. Ebben az esetben a vakancia áramsűrűség nullává válik, amely a *Nernst-Planck limit* néven ismert. A feszültség nem tud relaxálni ilyenkor, emiatt a feszültségből származó hajtóerőnek szerepelnie kell a drift tagban [25, 37]:

$$F = -V_m \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (17)$$

ahol  $V_m$  az átlagos moláris térfogatot jelöli, míg  $P$  az indukált mechanikai feszültséget. Ez az a hajtóerő, ami behelyettesíthető a (10) egyenletbe.

Hasonlóan érvelhetünk, mint az előző esetben. Tekintettel arra, hogy a vakancia áram nullának tekinthető, a rácsrendszerben kifejezhető, hogy:  $j_A + j_B = 0$ . A  $v_k$  korábbi kifejezésével analóg módon meghatározható a feszültség-gradiens, amely a diffúziós áramokba visszahe-lyettesítve a következő eredményeket adja:

$$j_A = -\frac{D_A D_B}{X_A D_A + X_B D_B} \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\tilde{D}_{NP} \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad (18)$$

ahol a  $\tilde{D}_{NP}$  az ún. Nernst-Planck kölcsönös diffúziós együttható.

A két mechanizmus a kölcsönös diffúziós folyamat két szélsőséges esetét írja le. A Darken-közelítés szerint a diffúziós sebességet a gyorsabb komponens öndiffúziós együtthatója határozza meg, feltételezve, hogy egyensúlyi vakancia koncentráció alakul ki. Ezzel szemben a Nernst-Planck-közelítés azt sugallja, hogy a lassabb komponens kontrollálja a folyamatot, amit egy nem egyensúlyi vakancia koncentráció kísér [25, 37–40].

Reaktív diffúzió során az új fázis növekedésének sebességét több tényező is kontrollálhatja. Az egyik leggyakoribb eset a *diffúzió kontrollálta növekedés*, mely során a komponensek diffúziójának sebessége határozza meg a fázisképződés sebességét. Ezen folyamatokra az ún. *parabolikus növekedés* a jellemző, amikor a termékfázis vastagsága ( $x$ ) az idő ( $t$ ) négyzetgyökével arányosan növekszik [41–44]. Ez az arányosság a következő módon írható fel:

$$\begin{aligned}\frac{x}{\sqrt{t}} &= konst. \\ x &\propto \sqrt{t} \\ x^2 &\propto t.\end{aligned}\tag{19}$$

Ezt szokták *parabolikus törvénynek* nevezni. E törvény abból adódik, hogy a reakcióhoz szükséges atomok vagy ionok diffúziója az új fázison keresztül történik, és a diffúzió sebessége idővel csökken, mivel az új fázis vastagodásával egyre hosszabb úton kell áthaladnia az anyagnak.

Egy másik növekedési kinetikát jelent, az ún. *interfész kontrollálta*

*növekedés*. Ekkor a növekedés sebességét az határozza meg, hogy milyen gyorsan alakulhat át az egyik fázis a másikká a fázishatáron. Ha a diffúzió nagyon gyors, de a fázisátalakulási lépés lassú, akkor ez lesz a sebességmeghatározó tényező. Ekkor általában *lineáris növekedés* jellemzi ezeket a folyamatokat:  $x \propto t$  [42, 45].

## 2.4. Stephenson modell – diffúzió és feszültség

A kölcsönös diffúzió és a feszültségek kölcsönhatása egy nehezen leírható probléma. A különböző komponensek diffúziós áramának eltérése, az atomtérfogatok közötti eltérések, valamint reaktív diffúzió esetén a termékfázis moláris térfogatának esetleges változása nagy lokális feszültségeket generálhatnak, amelyek befolyásolják a diffúziós áramokat. Larché és Cahn a kutatások úttörői között szerepelnek [8, 9], azonban Stephenson volt az első, aki kielégítő leírást nyújtott a jelenségről [10]. Síkgeometriára kidolgozott modellje figyelembe veszi a diffúziós áramok, az ezekből származó koncentrációváltozások, a áramsűrűségek egyenlőtlenségei és az eltérő atomtérfogatok által előidézett feszültségek számítását, melyek relaxációját plasztikus deformáció révén teszi lehetővé. Habár modellje jelentős előrelépést jelentett, a téma komplexitása miatt e problémák megoldása továbbra is kihívást jelenthet [46, 47].

Az egyszerűsítés végett Stephenson egy egydimenziós, izotróp közeget javasolt, amelyben a plasztikus deformáció hatásait úgy kezeli, mint viszkózus folyást. Továbbá azt javasolta, hogy a minta méretei oldalirányban (pl.  $x$  és  $y$ ) állandóak maradjanak, míg a diffúzió irányában megengedett a tágulás/összehúzódás (pl.  $z$ ). E feltételek

mellett az egyenletek egy kétkomponensű rendszerben a következő alakot öltik:

$$\frac{DP}{Dt} = -\frac{2E}{9(1-\nu)} \left[ \sum_{i=A}^B (\Omega_i \nabla j_i) + \frac{3}{4\eta} P \right], \quad (20)$$

$$\nabla v = -\sum_{i=A}^B (\Omega_i \nabla j_i) - \frac{3(1-2\nu)}{E} \frac{DP}{Dt}, \quad (21)$$

$$\frac{Dc}{Dt} = -\frac{1}{\rho} [(1-c)\nabla j_A - c\nabla j_B], \quad (22)$$

ahol  $P$  a nyomást,  $t$  az időt,  $E$  a Young-modulust,  $\Omega_i$  a komponensek moláris térfogatát ( $i = A, B$ ),  $\eta$  a nyírási viszkozitást,  $v$  a drift sebességet, a  $c$  az A komponens atomtörtjét, a  $\rho$  és a  $j_i$  pedig a sűrűséget és az áramsűrűséget jelöli. A  $D/Dt$  jelölés az ún. szubsztanciális derivált, amely egy mennyiség (tömeg, energia, impulzus) változásának sebességét tükrözi az áramlással együtt mozgó megfigyelő által tapasztalt módon, míg a  $\nabla$  operátor a diffúzió irányában a térkoordináta szerinti derivált (pl.  $\partial/\partial z$ , amennyiben a diffúzió a  $z$  tengely mentén történik).

A (20) egyenlet a feszültség időbeli fejlődését írja le: a felépülést és a relaxációt (viszkózus áramlással). A (21) egyenlet az anyag deformációs terét, míg a (22) egyenlet a koncentráció térben és időben történő változását adja meg. Ezen egyenletek felhasználásával a rézszecke áramsűrűség a következő formát ölti [28]:

$$j_i = -\rho D_i \nabla c - \rho^2 D_i \frac{\Omega_1 \Omega_2}{RT\Theta} c \nabla P, \quad i = A, B \quad (23)$$

ahol  $R$  a gázállandó ( $[R] = J/molK$ ),  $\Theta$  az ún. termodinamikai faktor. Az egyenletből egyértelműen megállapítható, hogy a keletkező feszültségtér (feszültség-gradiens) hatással van az áramokra.

## 3. Irodalmi előzmények

### 3.1. A diffúzió és feszültség kapcsolatának kutatása zárt geometriákban

A következő fejezetben a PhD munkám alapját képező kutatásokat vázolom fel. Ezek jelentős része a Szilárdtestfizikai Tanszéken, valamint partnereink közreműködésével valósultak meg. Ezek a tanulmányok a diffúzió és a feszültség közötti kapcsolatot vizsgálták, elsősorban a zárt geometriákra összpontosítva.

Az első fellelhető tanulmány, ami síktól eltérő geometriájú esetekben vizsgálja a feszültségtereket, Y. E. Geguzin és Y. K. Klinchuk [34] nevéhez köthető. Megállapították, hogy amíg sík geometriában a feszültség relaxáció egy irányban szabad, addig a kisméretű zárt geometriákban (gömbi, hengeres) a diszlokációmozgás igen korlátozott, emiatt a rendszerben kialakulhatnak olyan nagy mechanikai feszültségek, melyek visszahatnak a diffúziós folyamatokra. Többféle kísérletet végeztek: a.) 200 - 400  $\mu\text{m}$  átmérőjű  $\text{Ni}$  gömböket hőkezelték rézgőzben. A kísérletek során üregképződést figyeltek meg a nikkelteljes térfogatában, melyet a magban kialakult húzófeszültség felépülésével magyaráztak. Az üreg átmérőkből  $\sim 10 \text{ MPa}$  feszültséget számoltak. b.) 150  $\mu\text{m}$  átmérőjű  $\text{Cu}$  gömbökre  $\text{Ni}$ -t választottak le. Azt tapasztalták, hogy a Frenkel-effektus erősebb volt, mint a hasonló sík mintákban. c.)  $\text{Cd} - \text{Ni}$  hengeres mintákban vizsgáltak intermetallid (IM) képződést. Míg a hengeres mintákban üregek és repedések keletkezését tapasztalták, addig sík geometriában ez nem történt meg.

Több diplomamunka is született a diffúzió indukálta feszültségek témájában a KLTE Alkalmazott Fizika, majd a Szilárdtest Fizikai Tanszékén. Kozéky L. [48]  $Al - Cu$  huzalokban vizsgálta az IM fázisok növekedését, s azt találta, hogy sík geometriában parabolikus volt a kinetika, azonban zárt geometriában ez megváltozott:  $x^2 \sim t^{1+m}$ , ahol az  $m$  kitevő a minta sugarának növelésével csökken. Hosszabb hőkezelések esetén a mintában repedések keletkeztek, akár szét is töredezték. Móricz I. [49]  $Cd - Ni$  rendszerben végzett hasonló kísérleteket.  $Cd$  huzalra galvanizált  $Ni$  réteget és a keletkező  $Ni_{15}Cd_{21}$  IM növekedési kinetikáját vizsgálta. A növekedés kinetikája lineáris volt, értelmezése szerint a mintában felépülő húzófeszültség lelassította a határfelületi reakciót. Szabó I. [50] a felépülő rugalmas feszültségeket írta le kétkomponensű rendszerekben, valamint a feszültségeloszlásokat számította ki különböző geometriákban.

Ebben a témában végzett vizsgálatokat Beke D. L. és Kedves F. J. [51]. Kutatásuk a kölcsönös diffúzióból eredő feszültségek és makroszkopikus deformációk hatásaira irányult. Szendvics szerkezetű  $Al - Cu$  mintákat ( $\sim 0.2 \text{ mm}$ ) és rézbevonatos  $Al$  huzalokat ( $\sim 0.8 \text{ mm}$  átmérőjű) készítettek. A minták hőkezelése során kölcsönös diffúzió ment végbe, IM rétegek növekedése mellett. A keletkező új fázis moláris térfogata jelentősen kisebb az anyafázisokétól. A növekedési jelenség Fick második törvényével ((5) egyenlet) írható le, ahogyan azt korábban tárgyaltam. A síkbeli minták esetében a növekedési sebesség a parabolikus törvényt követte ((19) egyenlet), míg a huzaloknál (zárt geometria) eltéréseket figyeltek meg ettől az összefüggéstől. Ezeket

az eltéréseket a kölcsönös diffúzió folyamata közben fellépő felhalmozódott feszültségekkel magyarázták [34, 52–54].

Kozéky L. és Beke D. L. hasonlóan szendvics szerkezetű, valamint bevont huzalokat készítettek, de  $Ni - Cd$  anyagpárral és a  $\gamma, \gamma_1$  IM fázisok növekedését figyelték [55] (az IM fázisok moláris térfogata ebben az esetben is jelentősen kisebb). A zárt geometriában itt is eltérést tapasztaltak a parabolikus növekedéstől, a fázisképződés késleltetve volt a sík mintához képest.

Görbült geometriákban a különböző rétegzési sorrendek egyszerű megkülönböztetésére a következő jelölésrendszert fogom használni. Zárójelleket alkalmazva szemléltethető a rendszer görbülete, valamint a rétegek orientációja. Például a  $Cd$ -mal bevont  $Ni$  huzal jelölése legyen  $Ni)Cd)$ , míg fordított esetben  $Cd)Ni)$ . Eszerint a későbbiekben használni fogom az  $A)B)$  és  $B)A)$  jelöléseket, trirétegek esetén az  $A)B)A)$ -t valamint a  $B)A)B)$ -t.

Visszatérve tehát a megfigyelésekre, azt tapasztalták, hogy a  $Ni)Cd)$  esetben gyorsabb a növekedés, mint a  $Cd)Ni)$  esetén. A  $Cd$  oldalán mindig pórusok alakultak ki, valamint a  $\gamma$  fázisban sugár irányú repedések keletkeztek (ld. 2. ábra). A huzalok átmérőjét is változtatták, növelve annak méretét azt tapasztalták, hogy csökkent a késleltetés mértéke.



2. ábra. *Cd* huzal *Ni* réteggel 565 K-en hőkezelve 500 percig. A  $\gamma$  fázisban sugár irányú repedések keletkeztek a felépült mechanikai feszültség hatására [55].

Beke D. L. és Szabó I. A. [56] összefoglaló munkájukban a feszültség diffúzióra gyakorolt hatásának elméleti és kísérleti vizsgálatait tárgyalták. A cikk a kölcsönös diffúzió során fellépő hidrosztatikus típusú feszültségekre összpontosít, miközben összehasonlítja felépülésüket és hatásukat sík és zárt geometriákban. Egyfajta osztályozást adtak a feszültségmentes deformációk (ld. 2.3. fejezet) különböző típusaira:

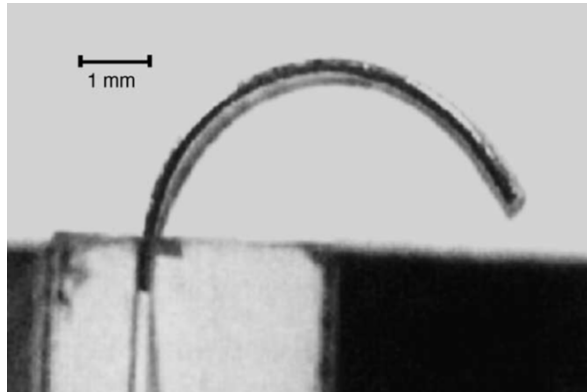
1. koncentrációs deformációk: az atomtérfogat eltérések következményei
2. diffúziós deformációk: az intrinszik diffúziós együtthatók egyenlőtlenségéből származnak
3. a kontakt felületen új fázis képződésével kapcsolatos deformációk (amennyiben a moláris térfogat eltérő)

A. M. Gusak és M. V. Yarmolenko munkájukban [57] bemutatták új módszerüket, az úgynevezett állandó áramsűrűség módszert. Ez az eljárás egyszerűbb módot kínál a diffúziós fázisnövekedés kinetikájának jellemzésére hengeres és gömb alakú geometriák esetében. A módszer hatékonynak bizonyult a parabolikus törvénytől (ld. (19) egyenlet) való eltérések vizsgálatában.

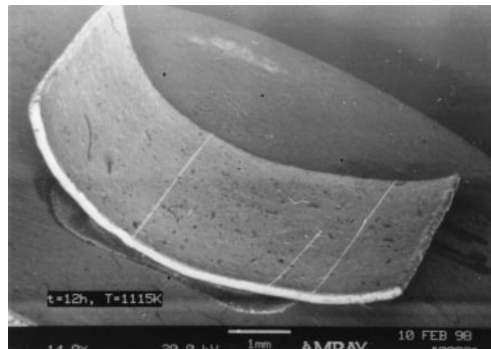
1996-ban Beke D. L., Daruka I. és munkatársaik [28] kutatásuk során numerikus és analitikai számításokat végeztek, mely eredményeket  $Ti - Zr$  vékonylemez diffúziós párokon kísérletileg is igazoltak. Ez a rendszer ideális keretet biztosított a diffúzió által indukált belső feszültségek hatásának megfigyelésére, amit a diffúziós pár elhajlása is alátámasztott. Megmutatták, hogy a minták diffúziós feszültségek által okozott görbülete arányos a hőkezelési idővel és az intrinszc diffúziós együtthatók különbségével, széles paramétertartományban. Hasonló kísérleteket végeztek korábban mások is  $Au - Ag$  diffúziós párokkal [58], valamint  $Ni - Cu$  és  $Ni - Mo$  rendszerekben [59]. Végelem módszer segítségével, az analitikus számítások mellett egyértelmű kapcsolatot állapítottak meg a hőkezelési idő és a görbületi sugár (az elhajlás mértéke) között. A meghajlott minta a 3. ábrán látható. A számítások alapját Stephenson által megfogalmazott csatolt egyenletek képezték (20, 21, 22 egyenletek).

Később Opposits G., Beke D. L. és munkatársaik hasonló kutatást végeztek [60],  $Cu - Ni$  vékonylemezeket alkalmazva. Az anyagpár hőtágulási együtthatói alapján ( $\alpha_{Cu} \gg \alpha_{Ni}$ ), a mintának a hőtágulás miatt ellentétes irányba kellett volna elhajlani, mint amit tapasztal-

tak, vagyis a deformáció egyértelműen a diffúziós feszültség hatása volt (ld. 4. ábra). Az eredmények erős korrelációt mutattak az egyéb rendszerekben megfigyelt korábbi adatokkal.



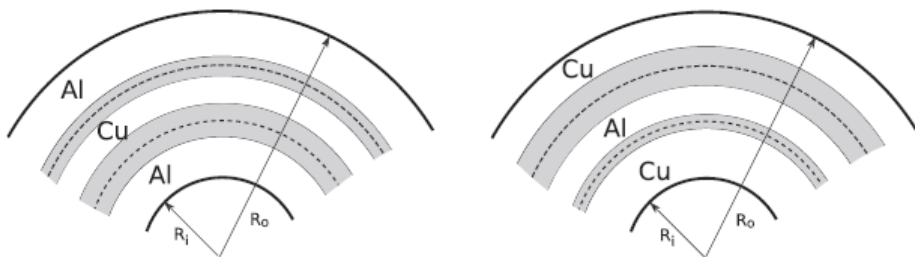
3. ábra. Meghajlott  $Ti - Zr$  diffúziós pár, 1223 K-en 150 percig hőkezelve. A meghajlás diffúziós feszültségek eredménye, melynek görbülete arányos a hőkezelési idővel és az intrinsic diffúziós együtthatók különbségével [28].



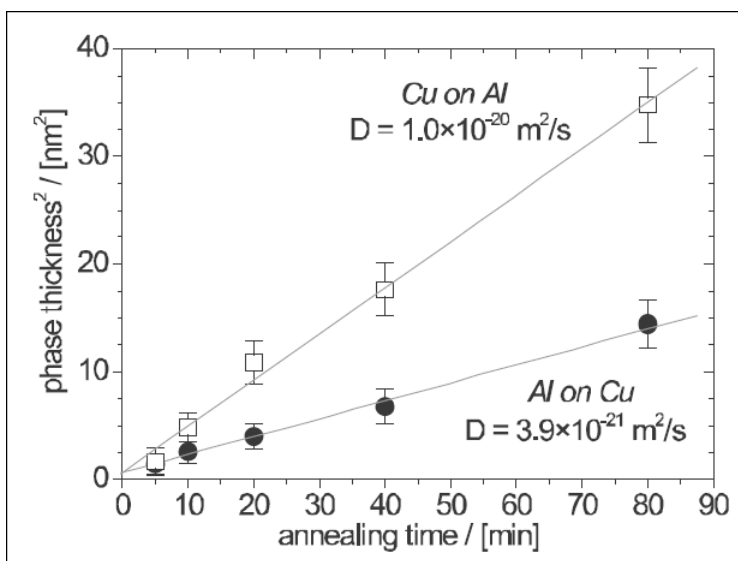
4. ábra. Meghajlott  $Cu - Ni$  diffúziós pár, 1115 K-en 12 óráig hőkezelve. A hőtágulás alapján várható iránnyal ellentétesen hajlott meg a minta, vagyis a deformáció a diffúziós feszültségek hatása [60].

A következő cikkben [61] a szerzők olyan adatokat mutattak be, amelyek arra utaltak, hogy az elhajlási hatás és a reaktív diffúzió vizsgálata során nanoskálán fontos figyelembe venni, hogy a feszültség relaxációs ideje jellemzően meghaladja a diffúziós időt (ld. 2.3. fejezet).

Megfigyelhető, hogy a nanoméretre való áttérés fokozza a kölcsönös diffúzió és a feszültség közötti kapcsolat összetettségét, ami további kihívásokat jelent. Általánosságban elmondható, hogy a klasszikus Fick-egyenletek érvényességi tartománya  $6a$  és  $10a$  között helyezkedik el (ahol a  $a$  az atomtávolságot jelenti) [25,61]. Bár számos esetben ez a tartomány több tíz nanométerre is kiterjedhet [62–64]. G. Schmitz [65] kísérleti megfigyelései kimutatták, hogy a feszültség hatásai jelentős mértékben befolyásolják a keveredési sebességet, miközben a parabolikus növekedési sebesség váratlan módon változatlan marad. A gömb alakú nanostruktúrákban végbemenő reaktív diffúzió vizsgálata érdekében vékony  $Al)Cu)Al$  és  $Cu)Al)Cu$  trirétegeket válsztottak le tűhegyekre (csúcssugár  $\sim 25\text{-}30\text{ nm}$ ), majd atom próbatomográfia módszerrel (APT) vizsgálták azokat. Az 5. ábra a hármas rétegek sematikus ábrázolását mutatja, a szürke sávok az  $Al_2Cu$  termékfázist szemléltetik. A 6. ábrán az APT mérések eredményei látható.



5. ábra. A trirétegek vázlatja mindkét leválasztási sorrenddel [23].



6. ábra. A fázisnövekedés kinetikája a kölcsönös diffúziós folyamat során mindkét rétegzési sorrenddel. A sorrendtől függően eltérő a növekedés sebessége [65].

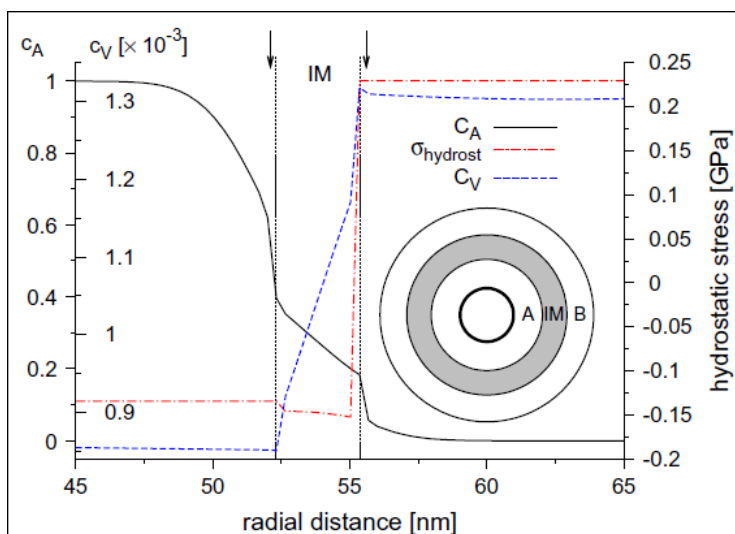
Mindkét rétegzési sorrend esetén nyilvánvaló a parabolikus növekedés, bár eltérő ütemben. A növekedés sebessége egyértelműen a rétegzési sorrendtől függ. A szerzők feltételezték, hogy e jelenség hátterében

a Darken (gyors) és a Nernst-Planck (lassú) kinetika közötti átmenet áll. Erdélyi Z. és munkatársai [66] a Stephenson-féle csatolt egyenletek felhasználásával elméletileg megmutatta, hogyan történhet meg ez az átmenet, valamint azt is, hogy a diffúziós kinetikát miért nem befolyásolja a kialakuló feszültségtér. Meg kell azonban jegyezni, hogy a számításokat sík geometriára végezték.

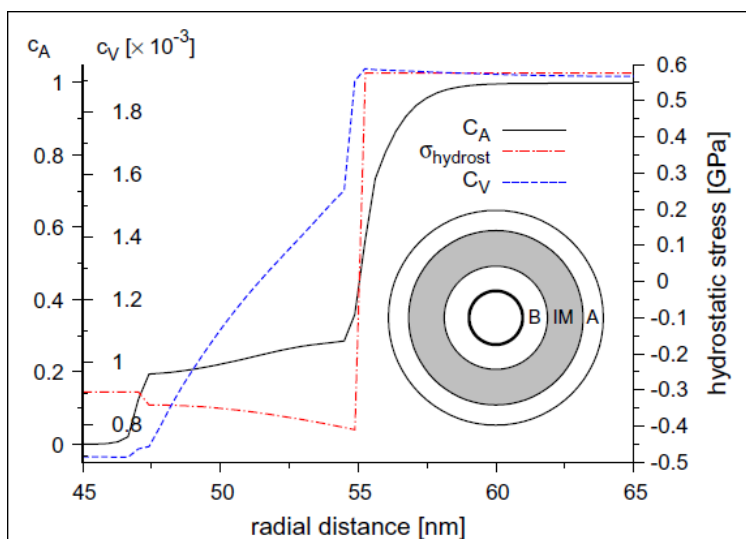
Később Erdélyi Z. és G. Schmitz [23] kidolgozott egy analitikai modellt mag-héj nanostruktúrákra (gömbi geometria), amely görbületi sugár növelésével sík geometriára is alkalmazható. A modell lehetővé teszi a reaktív diffúzió során fellépő feszültségfejlődés és plasztikus relaxáció számítását. A számításokat két- és háromrétegű esetre egyaránt elvégezték. A két rétegre kapott eredmények megmutatták, hogy a feszültségfejlődést valamint a képlékeny deformációt figyelembe véve az IM réteg növekedési üteme jelentős mértékben függ a rétegek elrendezésétől. Pontosabban, az  $A)B)$  rétegzés csökkent növekedési sebességet, míg a  $B)A)$  rétegzés megnövekedett növekedési sebességet eredményez. A növekedési ütemben megfigyelt aszimmetria az A és B mátrixon belüli eltérő feszültség értékek által okozott vakancia-eloszlásból adódik.

A minta külső oldalán, az IM fázison kívül folyamatosan húzófeszültség, míg a belső tartományban nyomófeszültség van. Ennek következtében a külső régióban nő a vakancia-koncentráció, míg a belső régióban csökken. Ez a termékrétegen belül vakancia-koncentráció gradienst generál, amely konzisztensen sugárirányban kifelé irányul, függetlenül a rétegzési sorrendtől. Ezzel szemben a vakancia áram irányát - az A és B komponensek különböző mobilitásának követ-

keztében - a rétegek sorrendje befolyásolja. A vakancia áram mindig a gyorsabb komponens (jelen esetben a B komponens) áramával ellentétes irányba mutat. Az eredő vakancia áramot tehát a kialakult feszültségtér miatti vakancia-koncentráció gradiens, valamint az eltérő atomi diffúziós áramok miatt keletkező vakancia áram együttes hatása hozza létre. Ennek eredményeként A)B) rétegzés esetén az eredő vakancia áram növekszik, míg fordított esetben csökken. Következésképpen a növekedés lassabb az A)B) sorrendben, mint a B)A) esetben. A 7. és 8. ábrák az A atomok koncentrációját, a vakancia-koncentrációt és a felépült hidrosztatikai feszültségprofilokat ábrázolják az A)B) ill. B)A) szekvenciákra.



7. ábra. Az A atomok koncentrációja ( $C_A$ ), vakancia-koncentráció ( $C_V$ ) és a hidrosztatikai feszültségprofil az A)B) sorrendben [23].  $C_A$  és  $C_V$  mennyiségek atomtörtek.



8. ábra. Az  $A$  atomok koncentrációja ( $C_A$ ), vakancia-koncentráció ( $C_V$ ) és a hidrosztatikai feszültségprofil az  $(B)A$  sorrendben [23].  $C_A$  és  $C_V$  mennyiségek atomtörtek.

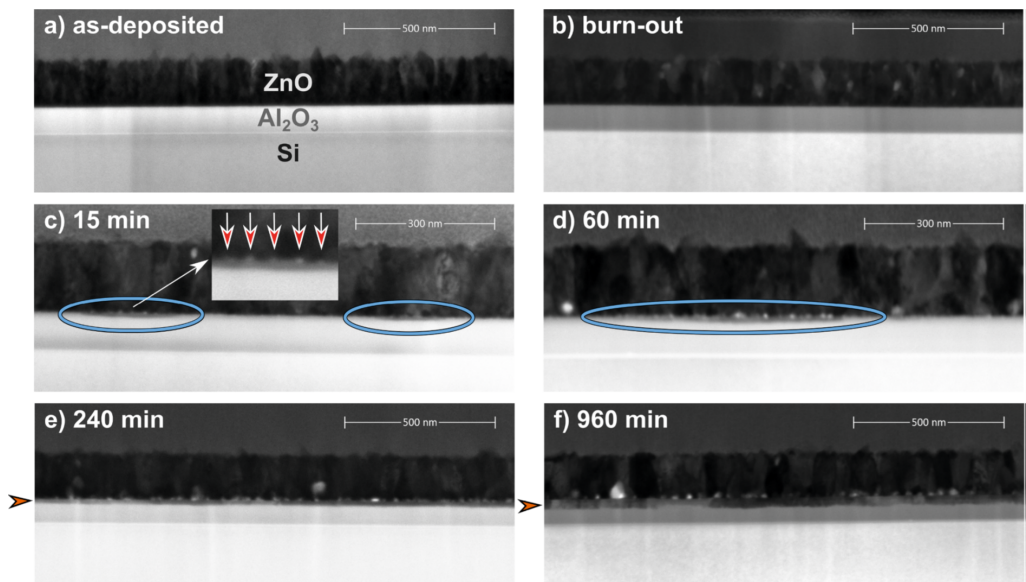
Egy későbbi tanulmányban M. Roussel, Erdélyi Z. és G. Schmitz [24] hasonló kutatást végeztek a mag-héj nanoszálakra összpontosítva. A leválasztási sorrend hatásával kapcsolatban, a [23]-ben közöltekkel egyező eredményekre jutottak. Számításokat végeztek továbbá fokozatosan növekvő mag sugarával. Ahogyan várták, az aszimmetria szinte teljesen lecsökkent, amikor a mag sugara elérte a 115 nm-t, ami arra utal, hogy a jelenség kizárólag nanométeres struktúrák esetében figyelhető meg. Ezenkívül bemutatták a kezdeti tengely irányú feszültség (húzó vagy nyomó) hatását a rétegek növekedésére.

### 3.2. Az $Al_2O_3$ és $ZnO$ reaktív diffúziója

A PhD munkámhoz szorosan kapcsolódik egy korábbi kutatásunk [67], melynek során az  $Al_2O_3$  és  $ZnO$  reaktív diffúzióját vizsgáltuk sík geometriában. A rétegeket  $Si$  egykristály hordozóra készítettük ALD (Atomic Layer Deposition=ALD) módszerrel, majd hőkezeltük azokat. A célunk az volt, hogy azonosítsuk a keletkező új fázist, valamint vizsgáljuk annak nukleációját és növekedését.

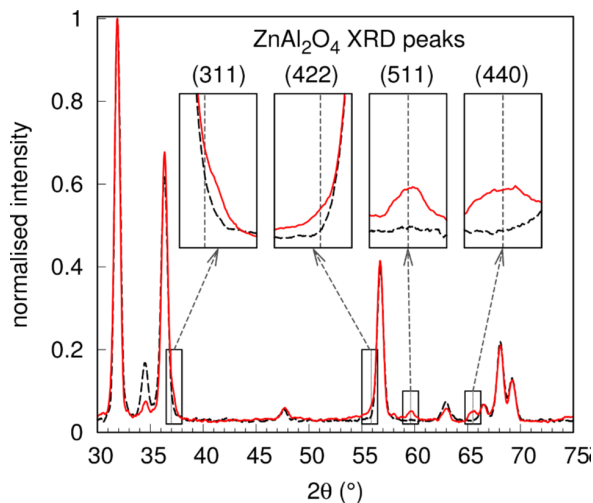
A mintákból TEM lamellákat készítettünk és a TSEM felvételeket elemeztük, melyek a 9. ábrán láthatóak. A képek alapján az állapítható meg, hogy  $700\text{ }^\circ C$ -on 15 perc hőkezelés után az új fázis szigetei megjelennek (9c. ábra). A szigetek mindig az  $Al_2O_3$  oldalon jönnek létre. A reakciófázis és a  $ZnO$  határfelületen megjelenő Kirkendall-üregek alátámasztják a diffúzió asszimmetriáját (ld. a 9c. ábrán nyilakkal jelölt helyeket), jelezvén, hogy a  $ZnO$  diffúziós árama jóval nagyobb mint az  $Al_2O_3$ -é (lényegében egyirányú a diffúzió). Ez összhangban van más kutatási eredményekkel, [21, 68–72], ahol szintén amorf  $Al_2O_3$  és kristályos  $ZnO$  diffúzióját vizsgálták. Az említett publikációk előszeretettel használják a „ $ZnO$  diffúziója” kifejezést, megjegyezve, hogy az történhet cink-ion diffúzió, valamint cink- és oxigén-ion diffúzió formájában is. A [73] publikációban a szerző egyaránt mutat be mindkét esetet igazoló eredményeket. Mivel nem pontosan ismert a diffúziós folyamat, így a továbbiakban az egyszerűség kedvéért én is a  $ZnO$  diffúziójaként fogom nevezni azt. Amennyiben az  $Al_2O_3$  is kristályos, kölcsönösen diffundálnak egymásba [45, 74].

A hőkezelési idő növelésével, 30-60 perc után a szigetek jelentősen nőttek laterális irányban, míg a határfelületre merőlegesen alig (9d. ábra). Az ilyen "palacsinta" ("pancake") szerű nukleációról Coffey publikált először [75]. Kétlépcsős fázis képződést írt le, melynek első szakasza a nukleáció és laterális növekedés, a második szakasz pedig a folytonos réteg vastagodása. Fém-fém és fém-szilícium rendszerben már megfigyeltek hasonló viselkedést [76–85]. Irodalmi ismereteim szerint elsőként figyeltük meg ezt a jelenséget oxid-oxid rendszerben. A növekedés második szakaszában a szigetek összeértek és megkezdődött a folytonos réteg vastagodása (ld. 9e. és f. ábrák).



9. ábra. Világos látóterű (BF) TSEM felvételek a különböző ideig hőkezelt birétegekről. Az egyes ábrákon: a) ALD leválasztást követően, b) előhőkezelés után, c) az új fázis szigetei, d) laterális irányban növekedett sziget, e) és f) folytonos réteg vastagodása [67].

A reakciótermék azonosításához sűrlődő beeséses XRD (Grazing Incidence XRD=GIXRD) méréseket végeztünk. A 10. ábrán a hőkezelés előtti és az 1920 perc hőkezelés utáni diffraktogramokat látjuk. A kiégetést követően csak a kristályos  $ZnO$  csúcsai láthatóak, az  $Al_2O_3$  csúcsai nem, mivel az ilyen körülmények között leválasztott  $Al_2O_3$  amorf [86, 87]. Később sem jelennek meg a csúcsai, az irodalomból ismert, hogy az ALD-vel készült  $Al_2O_3$  kristályosodása nem indul meg  $800\text{ }^\circ\text{C}$  alatt [88]. A hőkezelési idő növelésével új csúcsok jelennek meg, majd növekszenek. Ezek a cink-aluminátként ( $ZnAl_2O_4$ ) azonosított új fázishoz köthetőek.



10. ábra. GIXRD diffraktogramok, a fekete görbe a hőkezelés előtti állapot, a piros görbe az 1920 perc hőkezelés utáni. Az indexelt csúcsok mutatják az új fázis megjelenését.

A TSEM felvételeket felhasználva mértük a spinel vastagságát a hőkezelési idő függvényében, amit aztán kétszeresen logaritmikus skálán ábrázoltunk. Az exponens értékére 0.37-et kaptunk, mely az irodalom

alapján arra utal, hogy szemcsehatár diffúzió megy végbe, miközben a reakció fázis szemcséi durvulnak [89–92]. A folytonos réteg kialakulása után azonban az exponens közel 0.5, ami parabolikus növekedésre utal.

## 4. Anyagok és módszerek

A diffúziós vizsgálatokhoz különböző 3 dimenziós hengeres nanostruktúrákat állítottam elő. Kétféle szerkezetet készítettem: kettős falú nanocsöveket (double-layered nanotubes=DLNTs) és kettős falú nanooszlopokat (double-layered nanopillars=DLNPs). Ebben a fejezetben bemutatom a mintakészítéshez, hőkezelésekhez, valamint a mérésekhez alkalmazott módszereket és berendezéseket.

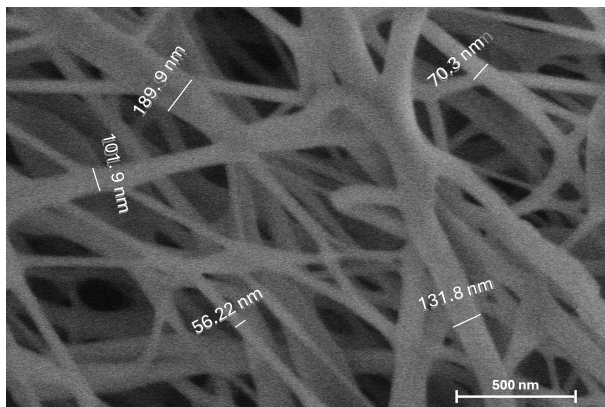
### 4.1. Minta-előkészítés

A nanoszerkezeteket hordozókon állítottam elő. A nanocsövek hordozójaként polivinil-alkohol (PVA) polimer nanoszálakat használtam, melyeket a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szeretlen és Analitikai Kémia tanszékén állítottak elő, a polimerek vizes oldataiból elektrofonás (electrospinning) eljárással. A nanoszálak átlagos átmérője  $\sim 134 \text{ nm} \pm 101 \text{ nm}$ , láthatóan nagy a szórásuk (ld. 11. ábra).

*Pt* oszlopokat építettem *Si* egykristály hordozókra (ld. 4.5. fejezet), ezt megelőzően a hordozók felületét tisztítottam. Többféle vegyszerrel és eljárással is kísérleteztem, míg megtaláltam a megfelelő módszert, ultrahangos tisztítást alkalmaztam, az alábbi módon:

1. 5 perc  $HNO_3$ -ban
2. 5 perc desztillált vízben
3. 5 perc etanolban.

4. Utolsó lépésként hőlégfúvóval szárítottam a mintákat.



11. ábra. Szekunder elektron (SE) SEM felvételek a PVA nanoszálakról, valamint azok átmérőjének mérése.

## 4.2. Atomi rétegleválasztás

A nanoszálakra/nanooszlopokra rétegeket választottam le, hogy aztán hőkezelve azokat vizsgálni tudjam a köztük végbemenő kölcsönös diffúziós folyamatokat. A nanoszerkezetek bevonásához az atomi rétegleválasztás (Atomic Layer Deposition=ALD) módszerét alkalmaztam, mivel ez a legalkalmasabb technika 3 dimenziós nanoszerkezetek egyenletes bevonására. Az ALD egy kémiai rétegleválasztási technika, a leválasztás gázfázisú kémiai reakciók sorozataként megy végbe, a reakció partnerek az ún. prekursorok. A reaktorkamrába szekvenciálisan juttatjuk be a prekursorokat, ahol azok telítésig reagálnak a hordozó felületével, így biztosítva az egyenletes bevonást. A feleslegben maradt prekursor anyagokat eltávolítjuk valamilyen semleges gáz ( $N_2$

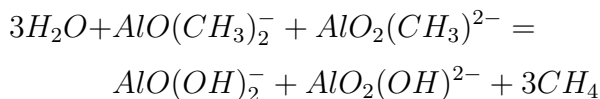
vagy *Ar*) segítségével. Beneq TFS-200-186 típusú berendezéssel dolgoztam, melyet termikus üzemmódban használtam. Kétféle oxidot választottam le, alumínium-oxidot és cink-oxidot: a.) a polimer szá-  
lakra kétféle szekvenciával:  $PVA)ZnO)Al_2O_3$ ) és  $PVA)Al_2O_3)ZnO)$   
b.) a *Pt* oszlopokra egyféle sorrendben:  $Pt)Al_2O_3)ZnO)$

Az  $Al_2O_3$  réteg leválasztásához trimetil-alumínium (TMA) és víz ( $H_2O$ ) prekursorokat használtam, 0.15 s befúvási idővel, s ezeket rendre egy 6s és 10s idejű *N* átöblítés követte. A reaktor hőmérséklet  $70^\circ C$  volt. Az  $Al_2O_3$  leválasztás az alábbi ciklus szerint történik:

1. Első lépésben a trimetil-alumíniumot ( $Al(CH_3)_3$ =TMA) injektáljuk a reaktorkamrába, ami a minta felületén lévő hidroxil csoportokkal telítésig reagál az alábbi reakcióegyenlet szerint:



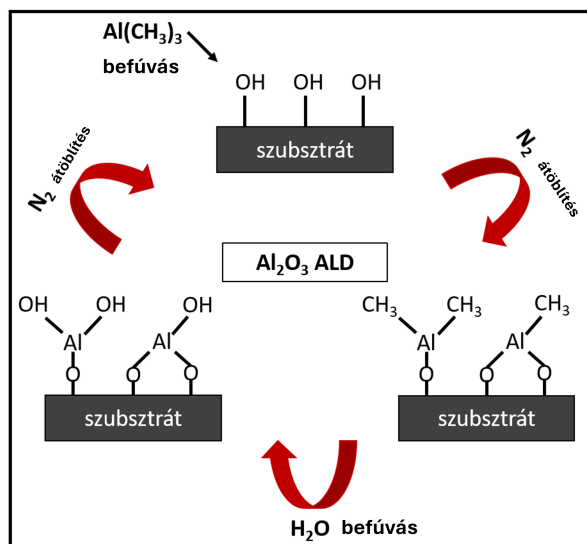
2. Ezt követi a purge:  $N_2$  vivőgáz segítségével eltávolítjuk a kamrából a prekursor felesleget, valamint a keletkezett metánt.
3. A következő lépésben injektáljuk a másik prekuzort, a vizet. A víz szintén telítésig reagál a felületen az alábbi reakcióegyenlet szerint:



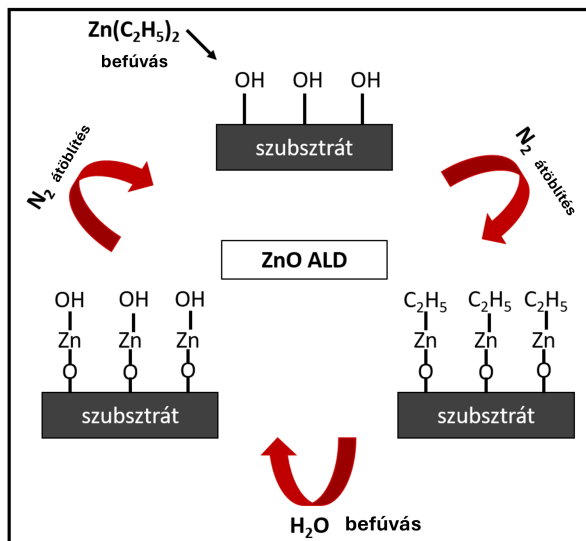
4. Ezt egy újabb  $N_2$  purge követi, majd a folyamat ismétlődik az 1. lépéstől.

A  $ZnO$  leválasztása  $100\text{ }^{\circ}C$ -on történt, hasonló ciklus szerint történt, prekursorai a dietil-cink (DEZ) és víz ( $H_2O$ ) voltak, szintén  $0.15\text{ s}$  befúvási idővel, követve  $10 - 10\text{ s}$  idejű  $N$  átöblítéssel.  $100 - 100\text{ nm}$  vastagságú rétegeket választottam le. Ismert, hogy ilyen körülmények között az  $Al_2O_3$  amorf [86, 87], míg a  $ZnO$  wurtzit kristály szerkezetben épül [93].. Az  $Al_2O_3$  és a  $ZnO$  ALD ciklusai a 12. és a 13. ábrákon láthatóak.

A nanooszlopok esetén is ugyanezen prekursorokat használtam. Időközben azonban új gyártótól kellett prekuzort beszerezniünk, melyek a leválasztás során eltérően viselkedtek, mint a korábbiak. Hogy a nanooszlopokon kapott eredményeim összevethetőek legyenek a nanocsöveken kapottakkal, hasonló rétegeket kellett építenem. Ehhez újabb ALD receptet dolgoztam ki, mely alapján a következőképpen módosultak a leválasztási paraméterek: a.) a TMA és víz befúvási ideje  $0.15\text{ s}$ ,  $5 - 5\text{ s}$  idejű  $N$  átöblítéssel, a reaktor hőmérséklet  $100\text{ }^{\circ}C$ ; b.) a DEZ és víz befúvási ideje  $0.15\text{ s}$ ,  $2.5 - 5\text{ s}$  idejű  $N$  átöblítéssel, a reaktor hőmérséklet  $125\text{ }^{\circ}C$ .



12. ábra.  $Al_2O_3$  ALD ciklus, melynek prekursorai a TMA és a víz.



13. ábra.  $ZnO$  ALD ciklus, melynek prekursorai a DEZ és a víz.

### 4.3. Hőkezelés

A minták a diffúziós kísérletek előtt különböző előhőkezelésen estek át. A hőkezelések csökemencében történtek levegő atmoszférában. Miután bevontam a polimer szálakat, a PVA-t eltávolítottam, hogy cső szerű szerkezeteket kapjak. Ehhez egy két lépéses ún. "kiégetést" hajtottam végre [94], melynek a folyamata az alábbi:

1. Felfűtés  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ -es sebességgel szobahőmérsékletről  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig.
2. Lassú felfűtés  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ -es sebességgel  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ről  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig.
3. Ezután a mintákat a kemencéből kihúzva, azok szobahőmérsékleten hűltek le.

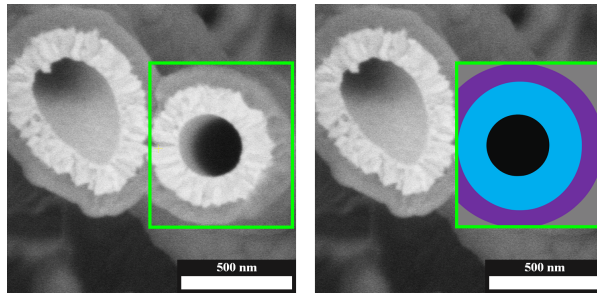
A 14. és 15. ábrákon a DLNT típusú minták láthatóak a kiégetést követően.

Az első lépés az ALD eljárás során a rétegben maradt gázok eltávolítását szolgálja, mivel az ezzel a módszerrel készített rétegek gyakran mutatnak gázképződést illetve hólyagosodást hőkezelés hatására [95–97], ami nem kívánt jelenség. A második lépés a polimer mag kiégetését szolgálja. A nanooszlopok ugyancsak átestek ezen a folyamaton, azért hogy azonos előéletűek legyenek a csövekkel az eredmények összehasonlíthatósága végett.

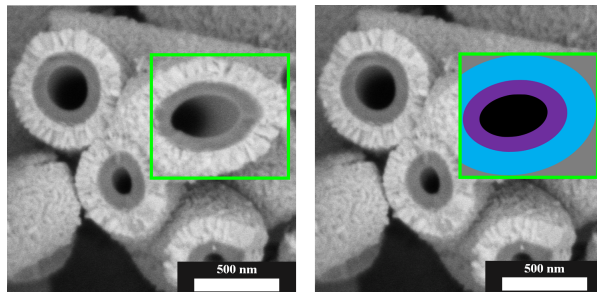
Az oszlopok azonban még a réteg építést megelőzően egy 2-3 órás alacsony,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletű hőkezelést kaptak melynek okát alaposabban részletezem a 6.1. fejezetben.

$\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{ZnO}$



14. ábra.  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kiégetett mintáról készült SEM felvétel (BSE kép). A jobboldali ábrán színekkel szemléltettem a rétegeket.



15. ábra.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ) kiégetett mintáról készült SEM felvétel (BSE kép). A jobboldali ábrán színekkel szemléltettem a rétegeket.

A diffúziós vizsgálatok céljából a mintákat  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelttem különböző időtartamokig levegő atmoszférán, majd szobahőmérsékleten hűltek ki a minták. A mintákat általában több részletben hőkezelttem, hogy elérjem a kívánt időtartamokat. Ezt azért tehettem meg, mert a kihülés nagyon gyors, elhanyagolható a hőkezelés idejéhez képest. Az analízásokat követően visszatettem a mintákat a kemencébe és

folytattam a hőkezelésüket. Egy-két esetben, amikor elfogytak a mintáim, vagy ha a buborékosodás elrontotta azokat, olyankor újakat készítettem, melyeket aztán egyben hőkezelttem hosszabb időtartamokig.

#### 4.4. Elektronmikroszkópia (FIB-SEM)

Kutatásomhoz Thermo Fisher Scientific Scios 2 típusú Schottky-katóddal rendelkező pásztázó elektronmikroszkópot (Scanning Electron Microscope=SEM) használtam. A berendezés fel van szerelve fókuszált *Ga* ionnyalábbal (Focused Ion Beam=FIB) is, mely lehetővé teszi a minták megmunkálását akár nanoskálán is. A FIB rendszerek régóta elérhetőek kereskedelmi forgalomban, ezeket elsősorban a nagy félvezetőgyártók alkalmazzák. A SEM-hez hasonlóan működnek, azzal a különbséggel, hogy ezekben elektronnyaláb helyett finom fókuszált ionnyalábot (általában galliumot) használnak, amely kis nyalábáram esetén képalkotásra, nagy nyalábáramot alkalmazva helyspecifikus porlasztásra vagy marásra használható. Alacsony primer sugáráram esetén nagyon kevés anyag porlasztódik, így a modern FIB-rendszerek könnyen elérhetik a 3-5 nm-es képalkotási felbontást. Nagyobb primer áramoknál nagy mennyiségű anyagot lehet porlasztással eltávolítani, ami lehetővé teszi a minta precíziós marását egészen a mikrométer alatti vagy akár nanoméretű méretig. Ha a minta nem vezetőképes, a töltés semlegesítéshez kis energiájú elektron áramot használnak. Ily módon még a jól szigetelő mintákról is készíthető kép, valamint vezető felületi bevonat nélkül is megmunkálhatók. A FIB-SEM berendezésünk rendelkezik egy pásztázó transzmissziós (Scanning Transmission Electron Microscopy=STEM) detektorral is.

Az ezzel készült felvételeket a szakirodalomban TSEM képeknek is nevezik. A detektor koncentrikus gyűrűkre van osztva, a legbelső gyűrű használatával ún. világos látóterű (BF; Bright Field) kép készíthető. Ebben az esetben a detektálási szög megegyezik az objektív apertúra fél-nyílásszögével. A legkülső gyűrű a nagy szögben szóródó elektronokat gyűjti be, az ezzel készült ún. HAADF (High Angle Annular Dark Field) képek rendszám kontrasztot mutatnak.

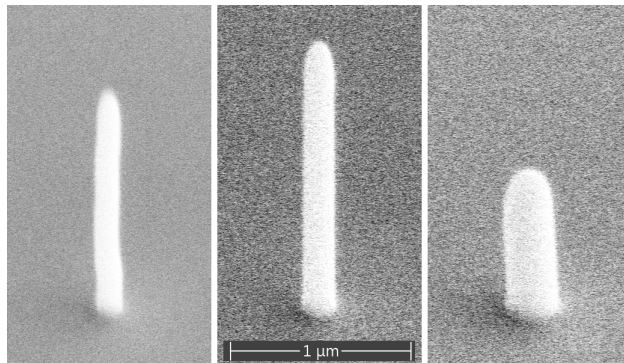
A megfigyelésekhez használtam emellett Jeol 2000 FX-II típusú transzmissziós elektronmikroszkópot (Transmission Electron Microscope=TEM), valamint egy alkalommal sikerült nagy feloldású TEM-hez (High Resolution TEM=HR-TEM) is eljuttatni az általam preparált mintákat, melyekről a Pannon Egyetem Nanolab elektronmikroszkopos laboratóriumában végeztek méréseket számomra Thermo Fisher Scientific Talos F200X berendezéssel.

#### **4.5. GIS és EBID/IBID**

A FIB-SEM berendezésünk ún. gáz injektáló rendszerrel (Gas Injection System=GIS) is rendelkezik, mellyel különböző prekursorokat tudunk a minta felületére juttatni. Ezek az elektron-, illetve az ionnyaláb hatására bomlanak, így a minta felületére különböző anyagú (*Pt*, *C*, *W*) mintázatok (pl.: oszlopok, rétegek) választhatóak le. A nyaláb természetétől függően két módszert különböztetnek meg: elektronnyaláb indukált leválasztás (Electron Beam Induced Deposition=EBID) és ionnyaláb indukált leválasztás (Ion Beam Induced Deposition=IBID). A kívánt területet az elektron, vagy ion sugárral pásztázva a prekursor gáz illékony és nem illékony komponensekre

bomlik; a nem illékony komponens a felületen marad lerakódásként. A lerakódott anyag egyrészt használható olyan réteggént, amely megvédi az alatta lévő mintát a sugár destruktív porlasztásától, másrészt így módon a felületen a nem illékony komponensből 3D mintázat is létrehozható.

A DLNP mintákhoz GIS és EBID technika segítségével *Pt* oszlopokat építettem, 4-es illetve 6-os csoportokban. Ehhez trimetil(metilciklopentadienil)platina(IV) prekuzort használtam. A leválasztás során kontrollálható az oszlopok átmérője és magassága. A paraméterek változtatásával kísérleteztem, hogy megtaláljam a számomra ideális értékeket, melyek: 5 *kV* gyorsítófeszültség, 50 *pA* nyalábáram. Három különböző méretű oszlopcsoportot építettem, 130 *nm*, 185 *nm*, 285 *nm* átmérővel, hogy vizsgálni tudjam a görbület mértékének diffúzióra gyakorolt hatását. A 16. ábrán SEM felvételek láthatóak az oszlopkról.

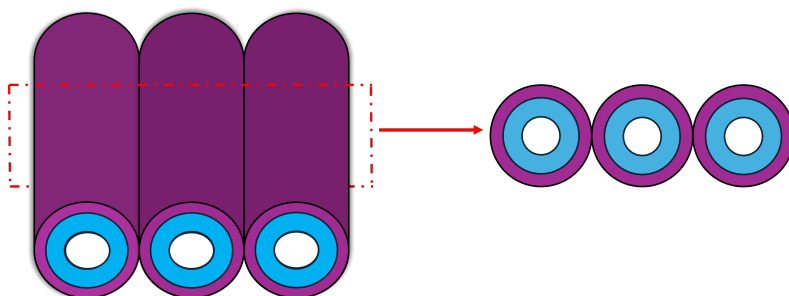


16. ábra. Szekunder elektron SEM felvételek a *Pt* oszlopkról, leválasztást követően a) 130 *nm* b) 185 *nm* c) 285 *nm* átmérővel.

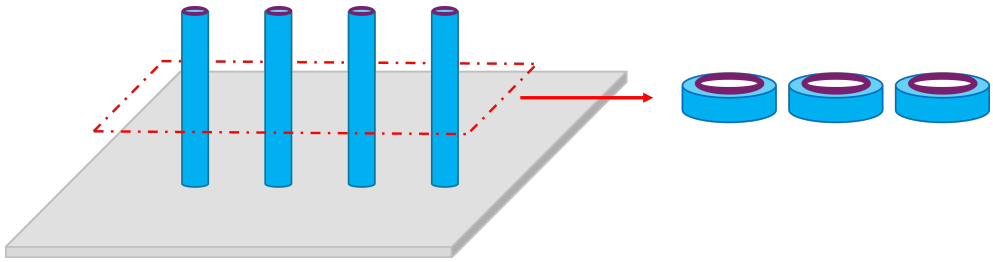
## 4.6. TSEM/TEM lamella készítés

A diffúziós vizsgálataim során végbemenő szilárdtest reakció néhány-szor 10 nanométer vastag reakció fázist eredményezett. Hagyományos SEM technikákkal ekkora rétegek nem mérhetőek pontosan, ezért TSEM/TEM felvételekre volt szükségem. Hogy a minta elektronokkal átvilágítható legyen, legfeljebb  $\sim 100$  nm vastag lehet. A FIB-SEM berendezés, mint fentebb írtam, tökéletes erre a célra.

Hagyományosan vékonyréteges szerkezetekből szokás lamellákat készíteni, az én mintáim azonban ettől merően eltértek. A nanocsöves minták egyrészt üregesek, emellett két törékeny fénoxid réteg alkotja őket. A nanoszlopok pedig a hordozó felületéből kiálló szerkezetek, melyek FIB-el történő vágása és vékonyítása nem szokványos feladat. A kivágott lamellát legtöbbször a minta felületére merőleges síkban szokták vékonyítani, így jártam el a DLNT-k esetén (ld. 17. ábra). A DLNP mintáknál viszont a hordozó felületével párhuzamos síkban fekszik a vizsgálni kívánt metszet. Ilyenkor ún. plan-view lamellát szoktak készíteni. A nehézség abból adódik, hogy ez a sík a hordozón kívülre esik. Az erre kidolgozott eljárást a 18. ábra szemlélteti.

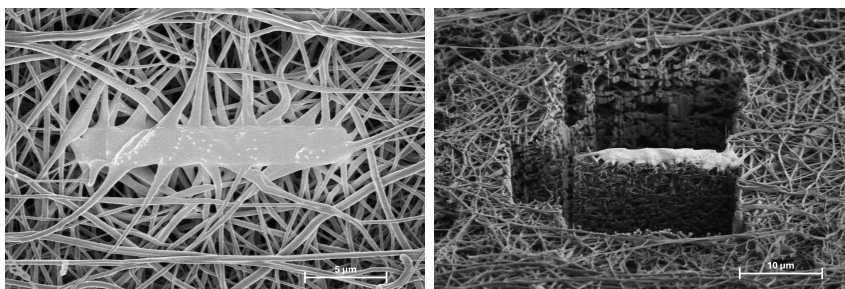


17. ábra. Sematikus ábra a DLNT mintából kivágandó lamelláról.

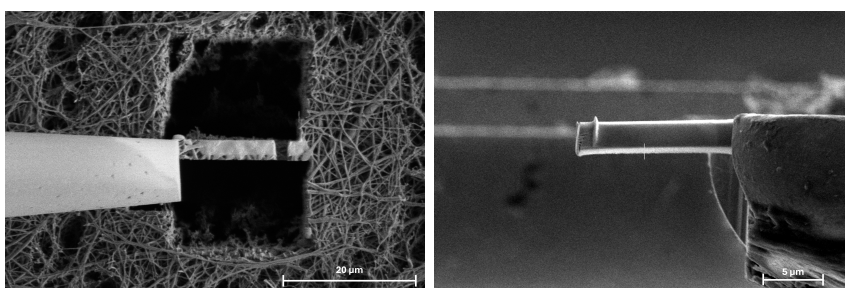


18. ábra. Sematikus ábra a DLNP mintából kivágandó plan-view lamelláról.

Mindkét lamella típus készítése esetén *Pt* védőréteg leválasztásával kezdtem. Erre azért van szükség, hogy megóvjam a minta vizsgálni kívánt részét az ionnyaláb roncsolásától. A plan-view lamellák esetén minden oldalról, azaz az oldalak felől és felülről is bevontam az oszlopokat a védőréteggel. Miután a FIB-el körbevágtam a lamellákat, egy vékony *W* tű (Easy Lift=EL) segítségével kiemeltem azokat és áthelyeztem őket egy ún. TEM gridre (olyan mintatartók melyek kompatibilisek a TEM-el). Mivel a két minta típus esetén eltérő szögben állnak a vizsgálandó felületek, így a griden is eltérő helyzetben kell lenniük. A cél az, hogy a minta értékes felületére merőlegesen oldalról essen az ionnyaláb. A FIB-SEM berendezésben az elektron- és az ionnyaláb  $52^\circ$ -os szögben helyezkednek el egymáshoz képest, a gridek pedig a vízszinteshez képest  $38^\circ$ -os szögben állnak. Így tehát a DLNT mintákat  $52^\circ$ -ba bedöntött (ld. 19d. ábra), a DLNP mintákat pedig  $38^\circ$ -ba döntött (ld 20f. ábra) gridekre rögzítettem. Ezt követően több lépésben tovább vékonyítottam a mintákat a FIB segítségével, egyre kisebb beesési szögek és nyalábáramok alkalmazásával. A 19. és 20. ábrákon bemutatom az előbb említett két lamella típus készítésének főbb lépéseit.

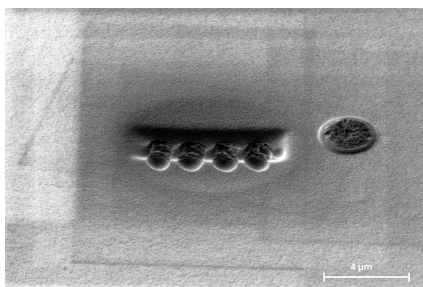


(a) Pt védőrétteg leválasztása. (b) Lamella körbe vágása FIB-el.

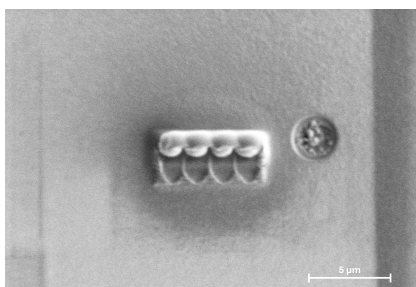


(c) Lamella kiemelése az Easy Lift segítségével. (d) Lamella az 52<sup>o</sup>-os szögben lévő griden.

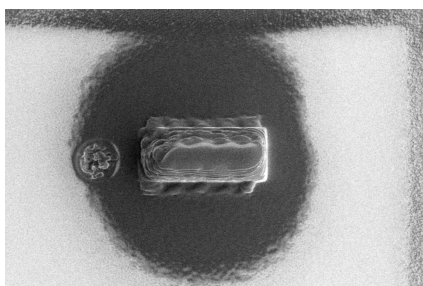
19. ábra. TEM/STEM lamella készítése a nanocsövekből.



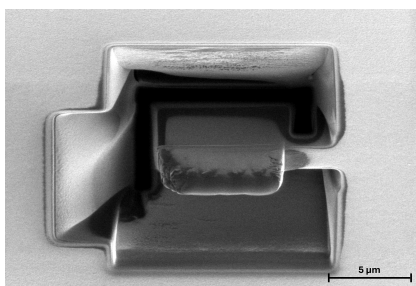
(a) Pt védőréteg leválasztása fe-  
lülről EBID módszerrel.



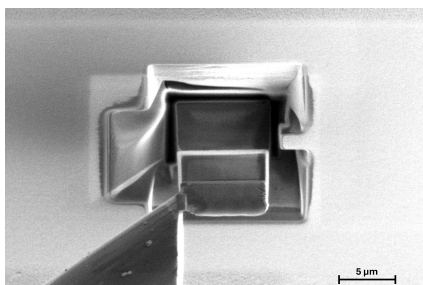
(b) Pt védőréteg leválasztása két  
oldalról IBID módszerrel.



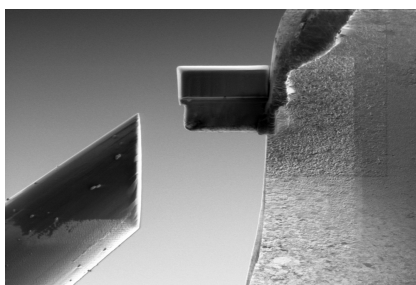
(c) Pt védőréteg felülről is.



(d) Lamella körbe vágása FIB-el.



(e) Lamella kiemelése az Easy  
Lift segítségével.



(f) Lamella a  $38^\circ$ -os szögben levő  
griden

20. ábra. TEM/STEM lamella készítése a nanooszlopokból.

## 4.7. XRD, EDX

Az elsődleges mérési módszerem a lamellákról készült TSEM felvételek elemzése volt. Használtam emellett további technikákat is.

Alkalmaztam energiadiszperzív röntgenspektroszkópiát (EDX vagy EDS) az anyagok elemi összetételének meghatározására az elektronmikroszkópos vizsgálatok során. A technika az elektronnyaláb által gerjesztett minta karakterisztikus röntgenkibocsátását méri ami alapján azonosíthatók a mintában lévő elemek és meghatározható azok mennyisége.

A szilárdtest reakciók során keletkező új fázisok meghatározásához röntgen diffrakciós (X-Ray Diffraction=XRD) méréseket végeztem Rigaku Smartlab II műszerrel. A röntgen forrás egy réz forgóanód, a nyaláb energiája  $8047\text{ eV}$ , hullámhossza  $0.154\text{ nm}$  ( $\text{Cu} - K\ \alpha$  vonal). A módszer a röntgensugaraknak a kristályrácsra történő diffrakcióján alapul, amely Bragg-törvény szerint meghatározott irányokban erősítési csúcsokat eredményez. Az így kapott diffrakciós ábrán azonosíthatóak a vizsgált mintában jelen lévő fázisok a kristályszerkezetük alapján, a PC-PDF adatbázis segítségével. A diffraktogramok kiértékelése során háttérrel illesztettem, melyeket aztán levontam. Az illesztésbe az amorf fázisból eredő dombot is belevontam.

## 5. Diffúziós vizsgálatok kettős falú nanocsöveken

Ebben a fejezetben az üreges szerkezetű nanocsöveken (DLNT) végzett diffúziós vizsgálataim eredményeit mutatom be. A célom az volt, hogy hengeres geometriában vizsgáljam a szilárdtest reakció során keletkező új fázis növekedésének kinetikáját, valamint a rétegzési sorrend diffúziós folyamatokra gyakorolt hatását.

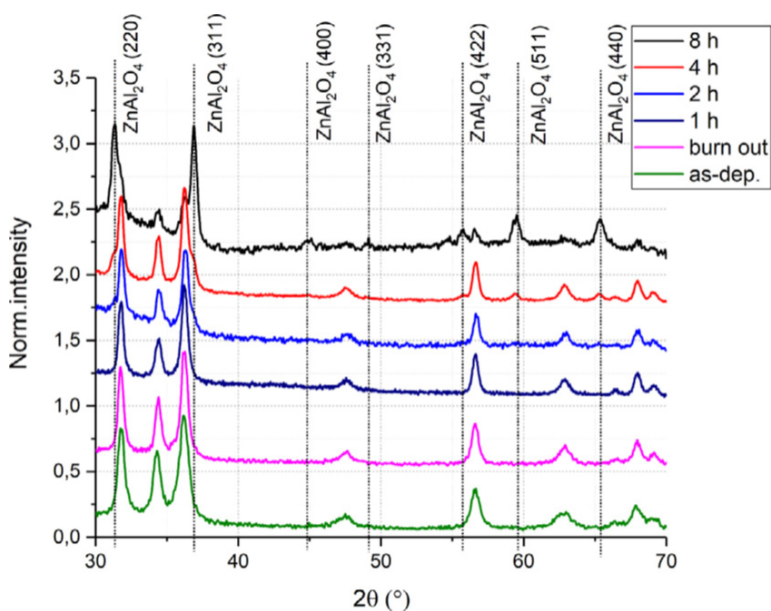
PVA nanoszálakat vontam be  $Al_2O_3$  és  $ZnO$  rétegekkel kétféle szekvenciával, a korábbi fejezetekben írtaknak megfelelően (ld. 4.1. és 4.2. fejezetek). A kiégetést (ld. 4.3. fejezet) követően végeztem a diffúziós kísérleteket. A mintákat  $700\text{ }^\circ C$ -on hőkezelttem különböző ideig (60, 120, 160, 240, 320 és 640 perc) levegő atmoszférában.

### 5.1. XRD vizsgálatok

A réteg leválasztást, a kiégetést, valamint minden egyes hőkezelést követően röntgen diffrakciós mérést végeztem a mintákon. A  $(ZnO)Al_2O_3$  típusú csöveken mért eredmények a 21. ábrán látható.

- Ahogyan a korábbi kutatásunk (ld. 3.2. fejezet [67]) során is tapasztaltuk, a rétegleválasztás után az eredeti rétegek közül csak a kristályos  $ZnO$  csúcsai jelentek meg a diffraktogramon (01-083-6338 kártya), az  $Al_2O_3$  csúcsai nem, mivel az általam használt ALD paraméterek mellett amorf szerkezetű réteg épül [86,87].
- A kiégetést követően nem változik a diffrakciós spektrum.

- A 700 °C-on történő hőkezelések hatására 2 órát követően egy új fázis csúcsai jelennek meg (az ábrán indexelt csúcsok, pl. 44.808, 49.070, 59.345, 65.236 foknál), melyeket cink-aluminátként ( $ZnAl_2O_4$ ) azonosítottam (01-070-8184 kártya).
- A spinel csúcsai további hőkezelési idővel növekednek, ezzel párhuzamosan csökkennek a  $ZnO$  csúcsai (pl. 34.421, 47.538, 62.862 foknál lévő csúcsok).



21. ábra. 700 °C-on különböző ideig hőkezelt  $(ZnO)Al_2O_3$  típusú minták XRD spektrumai. Megfigyelhető a  $ZnO$  csúcsok intenzitásának csökkenése a hőkezelési idő növelésével (pl. 34.421, 47.538, 62.862 foknál lévő csúcsok). Ezzel párhuzamosan a  $ZnAl_2O_4$  csúcsai növekszenek (pl. 44.808, 49.070, 59.345, 65.236 foknál).

A kártyák alapján azonosítottam, hogy a  $ZnO$  hexagonális szerke-

zetű, a  $ZnAl_2O_4$  FCC szerkezetű, az Fd-3m csoportba tartozik. Ez azt jelenti, hogy az anionok FCC rácsban helyezkednek el, a kationok pedig ennek a rácsnak az interstíciós, a  $Zn^{2+}$  ionok a tetraéderes, az  $Al^{3+}$  ionok pedig az oktaéderes pozícióban.

A fordított rétegzés esetén hasonló spektrumokat mértem, azzal a fontos különbséggel, hogy itt hosszabb hőkezelési idő után jelentek meg a spinel csúcsai.

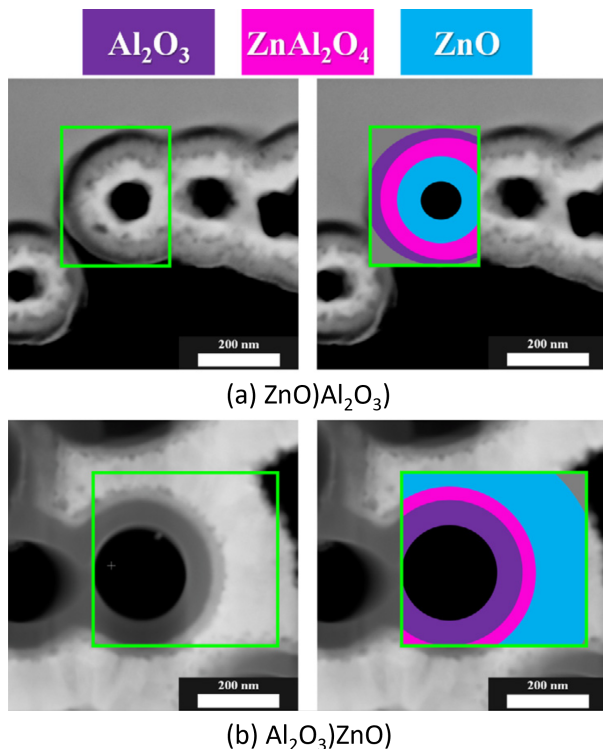
## 5.2. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

Az XRD mérések mellett minden hőkezelési lépés után lamellákat vékonyítottam a mintákból a 4.6. fejezetben bemutatott módon. A 22. ábrán ilyen TSEM képek láthatóak mindkét rétegsorrenddel, 700 °C 640 perc hőkezelést követően.

A TSEM felvételek is igazolták az XRD spektrumon látottakat, vagyis a  $(ZnO)Al_2O_3$  mintáknál hamarabb jelent meg a folytonos  $ZnAl_2O_4$  fázis, valahol 1 óra hőkezelés előtt, míg a  $(Al_2O_3)ZnO$  sorrendnél 1-2 óra között. Itt fontosnak tartom megjegyezni, hogy sík geometria esetén körülbelül 4 óra kellett a folytonos réteg kialakulásához (ld. 3.2. fejezet [67]).

A 22. ábrán látható, hogy mindkét szekvencia esetén üregek alakultak ki a  $ZnO$  és a spinel fázishatáron. Ez arra utal, hogy a  $ZnO$  az egyedüli diffundáló komponens, összhangban a [67]-ben leírtakkal. A  $ZnO$ -dal szemben vakanciáknak kell áramlania, amik aztán felhalmozódnak, majd túltelítődnek a  $ZnO$ -spinel határfelületen. Ionos kötésű rendszerekben az üregek képződés a módja annak, hogy a

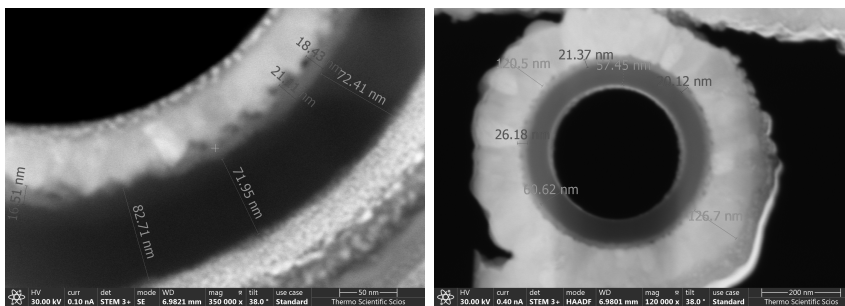
vakanciákkal túltelített rendszer relaxálni tudjon, ez az ún. Frenkel-effektus [35,98–100].



22. ábra. TSEM felvételek 30 kV-on HAADF módban, a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on 640 percet hőkezelt mintákról. A felvételek rendszám kontrasztot mutatnak. Színekkel szemléltettem a fázisokat.

A TSEM felvételeken mértem a spinel fázis vastagságát (ld. a 23. ábrát), amit aztán a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében ábrázoltam (ld. 24. ábra). Ilyen módon ábrázolva az adatokat, ha pontok egy egyenesre illeszkednek, úgy parabolikus a növekedés kinetikája, egyébként pedig attól eltérő. Érdeemes megjegyezni, hogy

csak a folytonos rétegek vastagságát mértem. Ebben a geometriában nem tudtuk megfigyelni a fázisképződés korai nukleációs szakaszát.



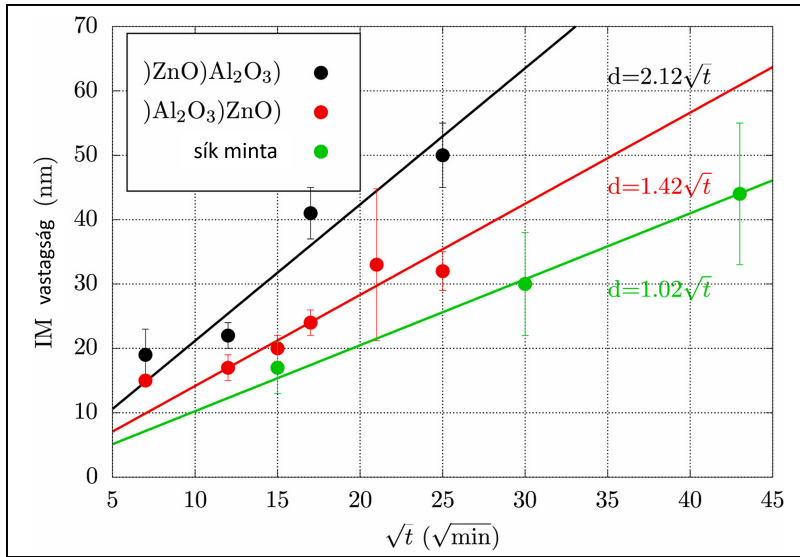
(a)  $)ZnO)Al_2O_3)$

(b)  $)Al_2O_3)ZnO)$

23. ábra. Rétegvastagság mérés HAADF TSEM felvételeken. A min-tákat  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on 240 percig hőkezelttem.

A 24. ábráról a következők olvashatóak le:

- Mindkét rétegzési sorrend esetén a mérési pontokra egyenes illeszthető (a fekete egyenesre a determinációs együttható  $R^2 = 0.966$ , a pirosra  $R^2 = 0.907$ ). Ez azt jelzi, hogy a növekedés parabolikus kinetikát követ, vagyis a fázisnövekedés diffúzió kontrollált. Ez felírható például  $\Delta x = k\sqrt{t}$  alakban ( $\Delta x$  a spinel vastagsága,  $k$  a növekedési együttható,  $t$  a hőkezelési idő [25]).
- Az egyenesek meredeksége szerint a  $)ZnO)Al_2O_3)$  típusú csövekben gyorsabb a növekedés, mint a fordított rétegzésnél.
- Zöld színnel a sík geometriában mért adatokat ábrázoltam [67]. A várakozással ellentétben ebben a geometriában a növekedés lassabbnak adódott.



24. ábra.  $ZnAl_2O_4$  spinel vastagsága a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében.

### 5.3. A növekedés kinetikájának értelmezése

A termékfázis moláris térfogata nagyobb az anyafázisok moláris térfogatánál (ld. 1. táblázat). Hengeres geometriában ennek hatására olyan feszültségtér épül, ami vakancia áramot indukál a DLNT belső felé (ún. feszültség indukálta vakancia áram) [23, 24, 65]. Ez a jelenség független a rétegzési sorrendtől. A 25a. és 25c. ábrák szemléltetik a diffúziós áramok irányát, valamint a moláris térfogatok különbözősége miatt kialakuló feszültségteret.

Másrészt a diffundáló komponensek diffúziós áramsűrűségeinek különbsége következtében létrejön egy eredő vakancia áram, amely a

gyorsabb komponens áramával ellenkező irányba mutat (ún. atomi áramok egyenlőtlensége indukálta vakancia áram) [25].

1. táblázat. A rétegek moláris térfogatai [101, 102].

<b>Anyag</b>	$\Omega(cm^3/mol)$
<i>ZnO</i>	15.5
<i>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	39.5
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	35.2

A rétegzési sorrendtől függően két esetet különböztethetünk meg:

- Ha a gyorsabb komponens, azaz a *ZnO* a belső réteg, akkor feszültség indukálta vakancia áram egy irányba mutat az atomi áramok egyenlőtlensége indukálta vakancia árammal. Ez segíti a *ZnO* diffúzióját, ezáltal gyorsabb termékfázis növekedést eredményez.
- Amennyiben a *ZnO* a külső réteg, a két vakancia áram ellentétes irányú és egymás ellen dolgoznak, ennek hatására lecsökken az eredő vakancia áram, ami maga után vonja a *ZnO* áramának csökkenését, így lassabb növekedést eredményezve.

Vizsgáljuk meg az eltérést a spinel megjelenésében a két szekvenciánál. A *ZnO*)*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) mintáknál a két réteg határa hullámos (ld. 15. ábra), a *ZnO* polikristályos szerkezetének köszönhetően. Ahogyan az a vékonyrétegeknél lenni szokott, a szemcseméret összevethető a réteg vastagságával. Ezzel szemben a )*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*)*ZnO*) sorrendnél éles az eredeti határfelület (ld. 14. ábra). Vannak elméleti és kísérleti

bizonyítékok [103], amelyek alátámasztják, hogy a negatív nanoméretű görbület, például homorú felület, jelentősen megnövelheti a fázis nukleáció valószínűségét, valamint jelentősen hozzájárulhat a magok növekedési üteméhez. Ez magyarázatot ad arra, hogy a folytonos új fázis korábban jelenik meg a  $(ZnO)Al_2O_3$  típusú mintákban, mint fordított esetben.

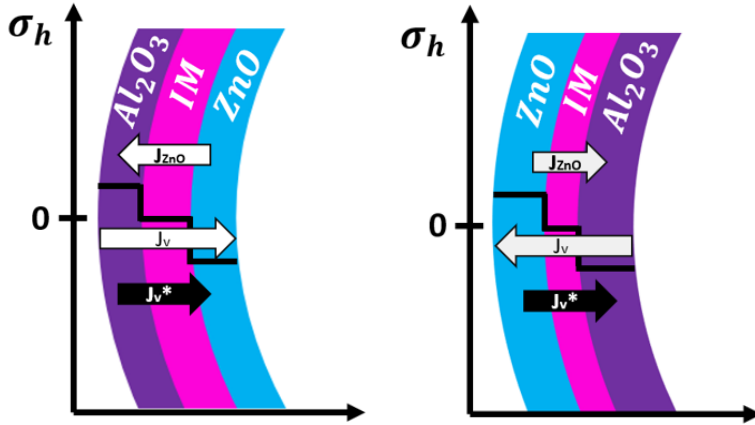
A spinel növekedési sebességének összehasonlítása sík és hengeres geometriában egyértelműen azt mutatja, hogy a sík eset a leglassabb (ld. 24. ábra). Ez elsőre meglepőnek tűnhet, hiszen korábbi számítások alapján azt várnánk, hogy a hengeres minták esetében mért növekedési sebességek közé esik. Az eltérés magyarázata abban rejlik, hogy a feszültségtér kialakulása nemcsak az anyagtranszport eredménye, hanem a hőtágulás hatása is. A sík mintákat merev *Si* hordozóra állítottuk elő (ld. 25c. ábra), így a folyamatot jelentős mértékben befolyásolja a szubsztrát és a minta eltérő hőtágulása. A rendelkezésre álló adatok szerint a *Si* hőtágulási együtthatója  $\sim 10^{-6}1/K$ , míg a *ZnO* és *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* esetében lényegében egyenlő és egy nagyságrenddel nagyobb ( $\sim 10^{-5}1/K$ ), mint a hordozóé. A rétegekhez képest tömbi hordozó (0.5 mm vastag) megfogja az *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* réteg hőtágulását, ami ezáltal megfogja a *ZnO* hőtágulását.

A felépülő termikus feszültség a következő formulával számítható [104, 105]:

$$\sigma_T(z) = \frac{E(z)}{1 - \nu(z)} [\varepsilon_o - \alpha(z)\Delta T]$$

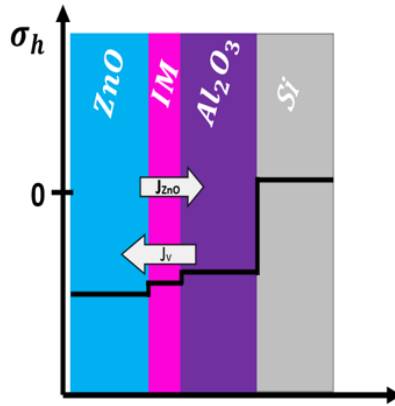
ahol  $E(z)$  a Young-modulusz,  $\nu(z)$  a Poisson hányados,  $\alpha(z)$  a hőtágulási együttható és  $\varepsilon_o$  a deformációt jelöli  $z = 0$ -ban, amely az

$\int_0^h \sigma(z) dz = 0$  egyensúlyi feltételből számítható, ahol  $h$  a minta vastagsága.



(a)  $ZnO/Al_2O_3$

(b)  $Al_2O_3/ZnO$



(c)  $Si|Al_2O_3|ZnO$

25. ábra. Sematikus ábra, melyen a felépülő feszültség (fekete görbe), a  $ZnO$  áram ( $J_{ZnO}$ ), a feszültség indukálta vakancia áram ( $J_v^*$ ) és az atomi áramok egyenlőtlensége indukálta vakancia áram ( $J_v$ ) látható.

Az így számított termikus nyomófeszültség MPa nagyságrendű az önhordó rétegek esetén, és GPa nagyságrendű a *Si* szubsztráton lévő rétegeknél. Elméleti számítások [23, 24, 106] és kísérleti vizsgálatok [107–110] is azt mutatják, hogy egy ilyen jelentős hidrosztatikus nyomás drasztikusan csökkenti az egyensúlyi vakancia koncentrációt. Ebben a nyomástartományban a változás akár két nagyságrendnyi is lehet. Ennek következményeként a diffúziós áram is csökken, ami összességében magyarázza a síkminta esetében a kisebb növekedési sebességet. Ezzel szemben a DLNT-k hordozó mentesek, így nincs termikus feszültség járulék. Látható, hogy egy hordozó jelenléte nagyban befolyásolhatja a felépülő feszültségteret, ami aztán hatással van a diffúziós folyamatokra.

**Hozzájárulásom a fejezetben bemutatott eredményekhez:**

A fejezetben leírtak teljes egészében saját munka eredménye. Meghatározó szerepem volt az eredményeket közlő publikáció megírásában.

## 5.4. Tézispontok 1.

**1. tézis:** A rétegzési sorrend hatása hengeres geometriában a  $ZnAl_2O_4$  spinel fázis növekedésére

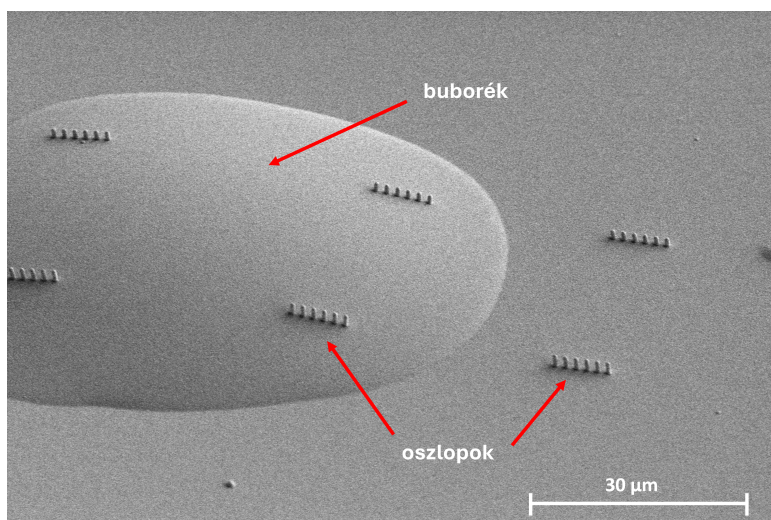
**T.1.1.** Irodalmi ismereteim szerint elsőként vizsgáltam két oxid között végbemenő szilárdtest reakcióban keletkező spinel növekedési kinetikáját cső szerkezetű hengeres geometriában. Megmutattam, hogy kristályos  $ZnO$  és amorf  $Al_2O_3$  kétrétegű nanocsövekben reaktív diffúzió megy végbe  $700\text{ }^\circ C$ -on. A keletkező termék a kristályos  $ZnAl_2O_4$  spinel fázis, miközben a  $ZnO/ZnAl_2O_4$  fázishatáron a  $ZnO$  oldalon Kirkendall-üregek keletkeznek, jelezvén, hogy a jelenség a  $ZnO$  diffúziója által kontrollált [111].

**T.1.2.** Megmutattam, hogy a spinel fázis növekedésének kinetikája rétegzési sorrendtől függetlenül parabolikus, de a növekedés gyorsabb a  $(ZnO)Al_2O_3$  rétegzési sorrend esetén, mint az  $(Al_2O_3)ZnO$  szerkezetnél. A jelenséget a diffúziós folyamat során felépülő mechanikai feszültségtérrel magyaráztam, amely egyrészt a diffúziós áramok közti különbség, másrészt a megjelenő új fázis nagyobb moláris térfogata miatt épül fel [111].

## 6. Diffúziós vizsgálatok kettős falú nanooszlopokon

Ahogy az előző fejezetben említettem, az eredmények arra mutatnak, hogy jelentősen befolyásolja a diffúziós folyamatokat ha a minta hordozóra épül. Emiatt szilárd maggal rendelkező kétrétegű nanooszlopokat készítettem, hogy vizsgáljam a szilárdtest reakciót ilyen geometriában.

A 4.1. fejezetben bemutatott módon *Si* hordozókat tisztítottam, melyekre GIS segítségével *Pt* oszlopokat építettem (ld. 4.5. fejezet). Három különböző méretű oszlop csoportot építettem, hogy vizsgálni tudjam a görbület mértékének diffúzióra gyakorolt hatását ([48] és [24] alapján várható). Ezt követően  $Al_2O_3$ , majd *ZnO* rétegeket választottam le, így a szerkezet  $Pt)Al_2O_3)ZnO$ ). A DLNT-k esetén láthattuk, hogy ez a rétegzési sorrend szép éles kezdeti határfelületet ad, ami megkönnyíti a reakciófázis vastagságának mérését. A rétegépítést követően a mintákat kiégettem, hogy azonos előéletűek legyenek a nanocsövekkel, majd 700 °C-on hőkezelttem őket különböző időtartamokig (0.5, 2, 4, 8, 12, 16, és 32 óra) levegő atmoszférán. Az első kísérletek során azt tapasztaltam, hogy a hőkezelések során a kiégetés ellenére gyakran buborékok keletkeztek az oszlop csoportok alatt (ld. 26. ábra), elemelve az ALD rétegeket valamint az oszlopokat a hordozótól.



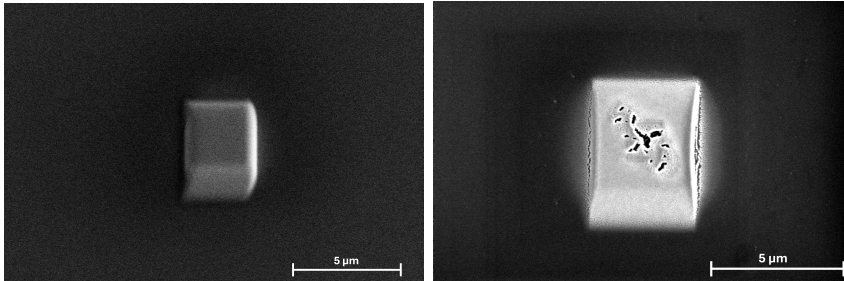
26. ábra. SEM felvétel a *Pt* oszlopok alatt keletkező buborékról.

### 6.1. ALD rétegek buborékosodása

Az irodalomban fellelhető adatok alapján, az EBID/IBID módszerrel leválasztott *Pt* gyakran a prekursor szerves anyagaival együtt rakódik le [112–114], mely szén tartalma például EDX módszerrel mérhető.

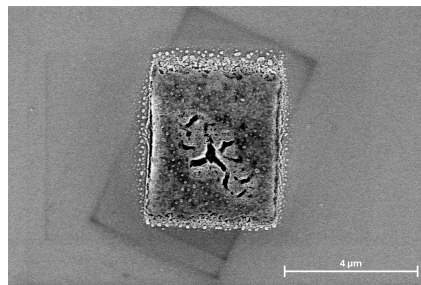
Egy *Si* hordozóra egy téglalap alakú *Pt* alakzatot választottam le (ld. 27a. ábra), amit kiégettem (27b. ábra) és 2 óráig hőkezelttem 700 °C-on (27c. ábra). A SEM felvételeken látható, hogy a hőkezelések hatására egyre több gáz távozott az alakzathoz. Hogy igazoljam ezt, EDX méréseket végeztem, melyek csökkenő szén koncentrációt mutattak. Eszerint a hőkezelés hatására a *Pt* oszlopokból is szerves gázok távoznak, amik aztán buborékot tudnak képezni az ALD rétegek alatt. Fontos megjegyezni, hogy a hőkezeléseket követően

megfigyelhető volt a *Pt*-alakzat degradálódása is (ld. 27. ábra).



(a) *Pt* alakzat leválasztás után.

(b) Kiégetett *Pt* alakzat.

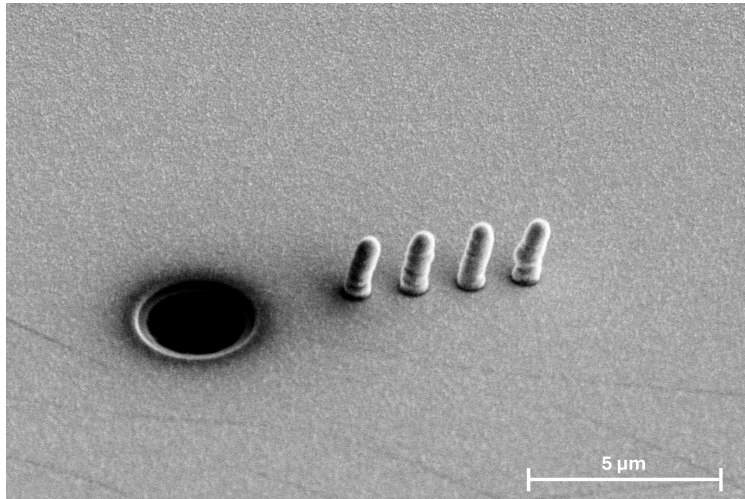


(c) 700 °C-on 2 órát hőkezelt *Pt* alakzat.

27. ábra. Szekunder elektron SEM felvételek a *Pt* alakzatról leválasztást és hőkezelést követően.

A buborékosodás elkerülése miatt két újabb minta előkészítési lépést vezettem be. Egyrészt az oszlopok még az ALD réteg építést megelőzően átestek egy 2-3 órás alacsony, 180 °C hőmérsékletű hőkezelésen, hogy a prekursor illékony komponenseiből minél több távozzon. Másrészt a rétegleválasztást követően, a FIB segítségével lyukakat fúrtam az oxid rétegeken keresztül az oszlop csoportok mellé (ld. 28. ábra),

hogy a hőkezelések során esetlegesen a szerkezetben maradt keletkező gázok ezeken keresztül távozni tudjanak.

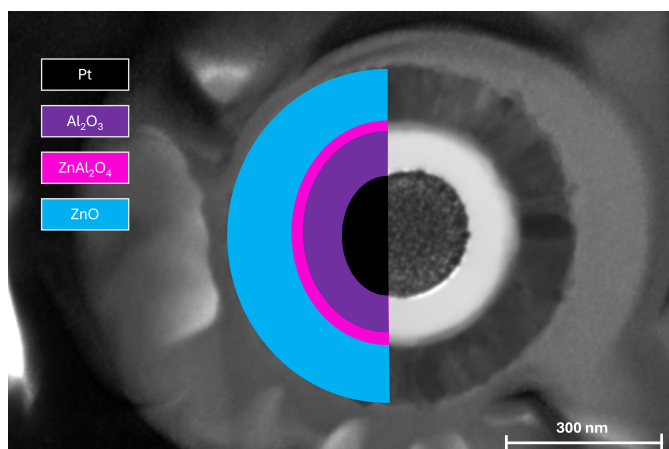


28. ábra. Szekunder elektron SEM felvétel egy oszlopcsoportról és a mellé fúrt lyukról.

## 6.2. Elektronmikroszkópos vizsgálatok és EDX mérések

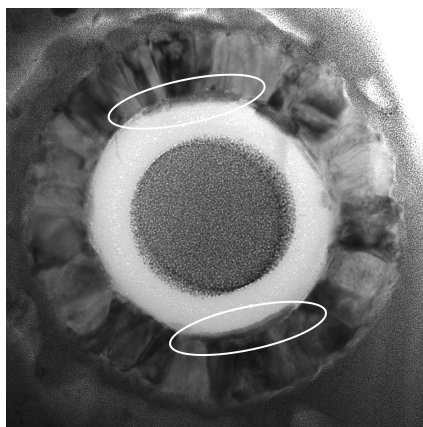
A hőkezeléseket követően plan-view lamellákat vékonyítottam az oszlopokból (ld. 20. ábra), majd TSEM és TEM felvételeket készítettem. A 29. ábrán egy TSEM felvétel látható, melyen színekkel szemléltettem a fázisokat.

Síkminták esetén megmutattuk [67], hogy a  $ZnAl_2O_4$  spinel fázis kialakulása két lépésben történik, melynek első szakasza a nukleáció és



29. ábra. Színezett TSEM felvétel a fázisok szemléltetésére.

laterális növekedés, a második szakasz pedig a folytonos réteg vastagodása. 15 perc hőkezelés után figyeltük meg a szigetek kialakulását. A nanooszlopok esetén 30 perc hőkezelést követően már láthatóak az első szigetek (ld. 30. ábra), egyes esetekben akár vékony folytonos réteg is. A felvételek alapján legalább 2-4 db nukleusz is létre jöhet anélkül, hogy a keletkezett szigetek összeérnének és az így létrejött folytonos réteg vastagodjon. Azért alakulhat ki ilyen hamar folytonos réteg, mert az  $Al_2O_3/ZnO$  fázishatár nagyjából  $1000 - 1500 \text{ nm}$  hosszú, amit 3-4 sziget lefedhet (ld. 9c. ábra). A nanocsövek esetén XRD mérésekkel azonosítottam a reakcióterméket (ld. 5.1. fejezet). Ez a módszer az oszlopok esetén nem működik, mivel azok egyrészt kis csoportokban álltak és a röntgen nyalábot nem lehet kellően kicsire fókuszálni, másrészt az anyagmennyiség az oszlopokban olyan kevés, hogy annak detektálásához jóval nagyobb intenzitásra lenne szükség. Ezért más technikához kellett folyamodnom. HRSTEM berendezéssel végeztünk méréseket, amely fel van szerelve egy négy

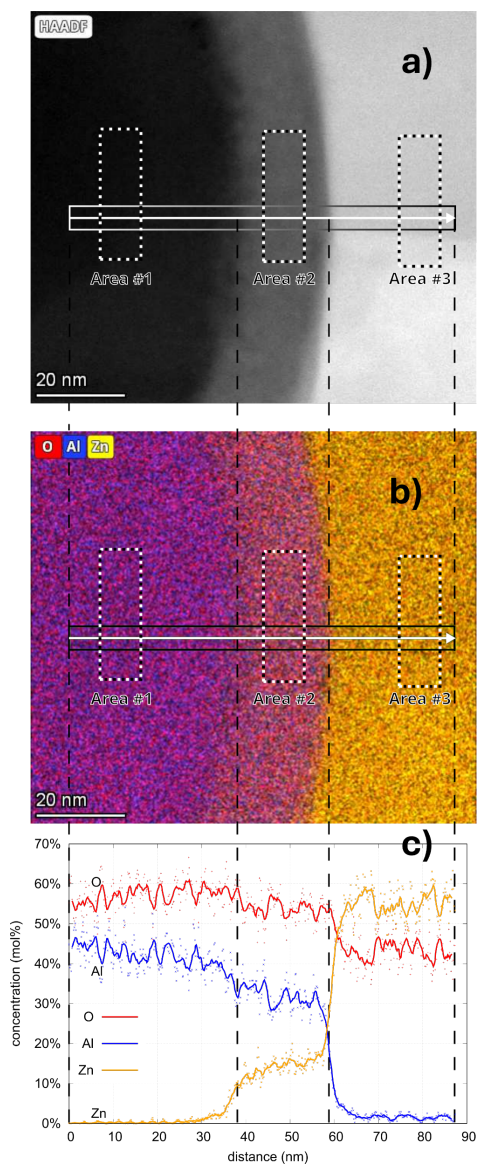


30. ábra. BF TEM felvétel 700 °C 30 perc hőkezelést követően, melyen a nukleáció figyelhető meg (ld. a jelölt részeken).

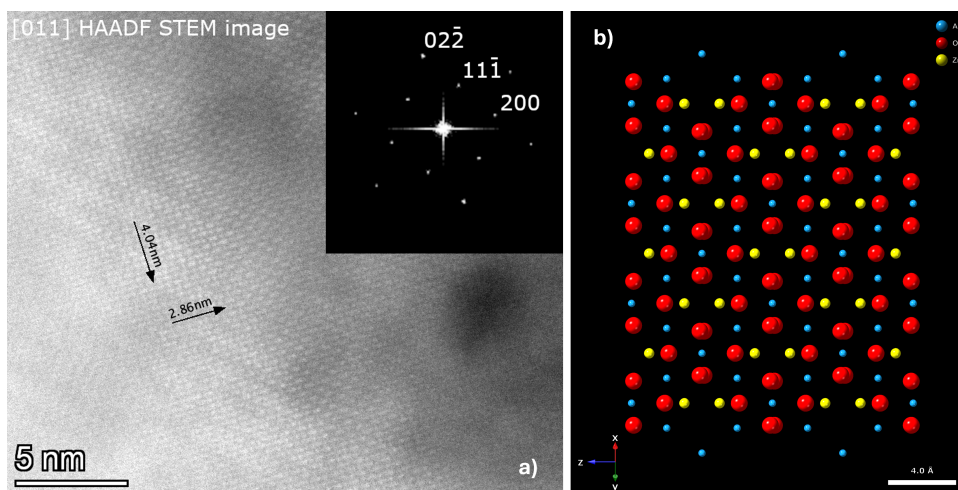
detektoros EDX rendszerrel. A műszerrel igen nagy térbeli felbontással is készíthető röntgenspektrum, emellett a nagyfeloldású képek különböző tartományairól a gyors Fourier-transzformációval (Fast Fourier Transform=FFT) kapott ábrák segítségével meghatározható a vizsgált minta kristályszerkezete. A 700 °C-on 8 órát hőkezelt egyik DLNP EDX mérésből kapott elemeloszlási térképe látható a 31. ábrán. A 2. táblázat az ábrán jelölt tartományok elemi összetételét tartalmazza.

2. táblázat. A 31. ábrán jelölt tartományok átlagos összetétele (at%).

	Area #1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Area #2 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Area #3 ZnO
O	58.49 ± 4.79 at%	54.76 ± 3.52 at%	43.97 ± 3.25 at%
Al	41.43 ± 4.80 at%	31.09 ± 4.27 at%	0.70 ± 0.15 at%
Zn	0.08 ± 0.02 at%	14.14 ± 1.84 at%	55.33 ± 3.30 at%



31. ábra. 700 °C-on 8 órát hőkezelt minta a.) HAADF TEM felvétele b.) EDX elemeloszlási térképe c.) a nyíllal jelölt vonal mentén mért koncentrácioprofilok.



32. ábra. a.) HRSTEM felvétel HAADF módban a  $ZnAl_2O_4$  fázisról és az FFT mintázata. b.) A spinel kristályszerkezete (Al: kék, Zn: sárga, O: piros).

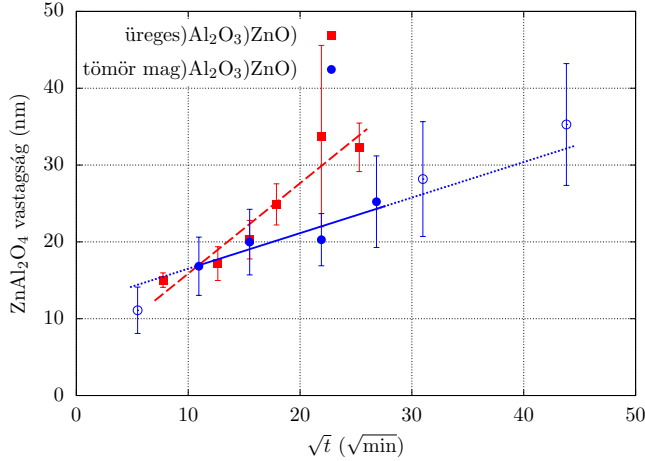
A mérési eredmények azt mutatják, hogy mindkét eredeti oxid réteg kicsit oxigén hiányos, azaz nem teljesen sztöchiometrikusak, de csak a mérési hibahatáron belül. Az irodalomból jól ismert, hogy az ALD módszerrel előállított oxid rétegek oxigén hiányosak [115, 116]. A reakciófázis hibahatáron belül a  $ZnAl_2O_4$  összetételét mutatja. Az FFT mintázatok igazolták, hogy a reakciótermék a  $ZnAl_2O_4$  spinel Fd-3m szerkezettel, ennek diffrakciós mintázata látható [011] irányból a 32. ábrán. A  $4.04\text{ nm}$  és  $2.86\text{ nm}$  távolságok a diffrakciós ábrán indexelt (200) és  $(02\bar{2})$  rácssíkok távolságainak tízszeresének felelnek meg.

Megvizsgálva a 31c. ábra koncentráció-profilját, az látható, hogy a  $Zn$  nagyjából  $10\text{ nm}$  mélyen behatol az  $Al_2O_3$ -ba, a már kialakult

spinel fázison túl (ld. 31. ábra sárga görbéje). A jelenlegi elmélet szerint a fázis képződés koncentráció gradiens esetén polimorf nukleációs módon történik [117], ami azt jelenti, hogy először a két anyafázis keveredik, létrehozva egy metastabil szilárdoldatot; ezt követően ha a koncentrációprofil úgy kiszélesedik, hogy a fázis egzisztencia tartományának megfelelő koncentráció tartományhoz tartozó vastagság a nukleációs méretet eléri, akkor létrejön az új kristályos szerkezet polimorf átalakulással.

A DLNP minták esetén szintén a TSEM felvételeken követtem a spinel fázis vastagságának változását, mely adatokat aztán a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében ábrázoltam a 33. ábrán. Ahogyan korábban említettem, három különböző átmérővel (130 nm, 185 nm, 285 nm) építettem a csoportokat, azzal a céllal, hogy vizsgálni tudjam a görbület mértékének diffúzióra gyakorolt hatását.

A mért vastagságok összehasonlítását követően azonban nem találtam szignifikáns eltérést a különböző átmérőjű minták esetén. Ennek egyik oka a vastagság mérésének bizonytalansága lehet, másrészt korábban megmutatták, hogy a sugárfüggés 100 nm felett viszonylag gyenge [23]. Ezért egy adott hőkezelési idő esetén átlagoltam a mért vastagságokat, a minták átmérőjétől függetlenül. A 33. ábrán a nanooszlopokon kapott adatok (tömör mag) mellett a  $(Al_2O_3)ZnO$  szerkezetű nanocsöveken mérteteket (üreges) is ábrázoltam.



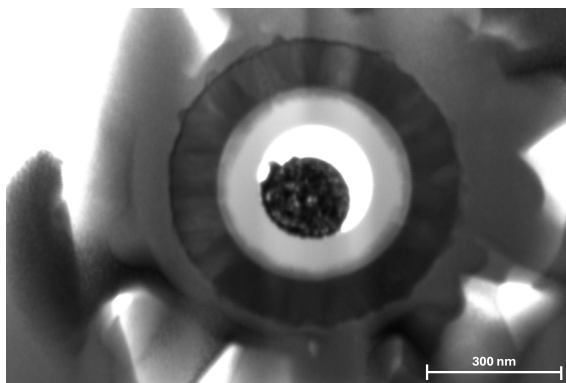
33. ábra. A  $ZnAl_2O_4$  vastagsága a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében. Kék színnel az oszlopokhoz tartozó adatokat, pirossal a csövekhez tartozókat jelöltem.

A 33. ábráról a következők olvashatók le:

- Az oszlopokon mért adatokra egyenes illeszthető (a determinációs együttható a piros egyenesre  $R^2 = 0.907$ , a kékre  $R^2 = 0.974$ ), tehát a növekedés kinetikája ebben az esetben is parabolikus (akárcsak a csöveknél), vagyis a fázisnövekedés diffúzió kontrollált. A korábban már bemutatott  $\Delta x = k\sqrt{t}$  alak tehát itt is felírható [25]. Az egyenest csak a teli körökkel jelölt pontokra illesztettem.
- Az egyenesek meredeksége alapján a DLNT mintákban gyorsabb a fázisnövekedés, mint a DLNP mintákban.
- A 0.5 órás hőkezeléshez tartozó adatot eltérően jelöltem (üres körrel), jelezvén, hogy itt még nem beszélhetünk egybefüggő

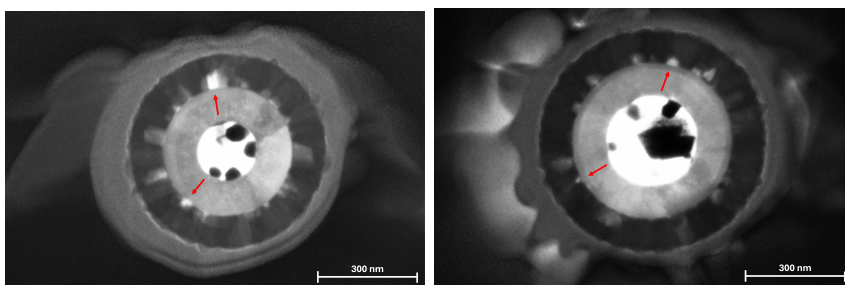
spinel rétegről. Ettől függetlenül azonban a szigetek vastagsága mérhető.

- A 16 és 32 órás hőkezelésekhez tartozó adatokat is üres körrel jelöltem és nem vettem bele az illesztésbe. Ennek oka, hogy hosszabb hőkezeléseknél a szilárd mag elkezd eltűnni az oszlopok belsejéből (ld. 34. ábra). A *Pt* mag összezsugorodik, mivel eddigre teljesen távoznak belőle a prekursor szerves komponensei (ld. 6.1. fejezet [112–114]), így az oszlopok részben üregesek lesznek.



34. ábra. 700 °C-on 16 órát hőkezelt DLNP, melynek magja üregesedik (BF TSEM felvétel).

Megvizsgálva a TSEM felvételeket, az állapítható meg, hogy még a 16 és 32 órás hőkezelések után sem alakultak ki Kirkendall-üregek a *ZnO* és a spinel fázishatáron, míg a nanocsövek esetén már 640 perc ( $\sim 10$  óra) hőkezelést követően láthatóak (ld. 22. ábra). Feltételeztem, hogy az üregek keletkezéséhez hosszabb hőkezelési időre van szükség. A 35. ábrán a 64 órát hőkezelt mintákról készült TSEM



35. ábra. 700 °C-on 64 órát hőkezelt minták BF TSEM felvételei. A nyilak mutatják a Kirkendall-üregeket.

felvételek láthatóak. Ezeken a képeken már jól látható, hogy a fázis-határon üregek alakultak ki.

Mivel a Kirkendall-üregek ebben az esetben is a  $ZnAl_2O_4/ZnO$  határfelületeken jelentek meg, ez arra utal, hogy ebben az esetben is a  $ZnO$  az egyedüli diffundáló komponens. Azonban, ahogy a 33. ábrán látható diagram is igazolta, a diffúzió lassabb mint a nanocsövekben. Ahogyan a DLNT-k esetén, a zárt geometriában felépülő mechanikai feszültségek itt is visszahatnak a diffúziós folyamatokra. Az eltérő növekedési sebesség, valamint az üregek képződésének késleltetése azonban arra utalnak, hogy a feszültségtér a két rendszerben eltérő.

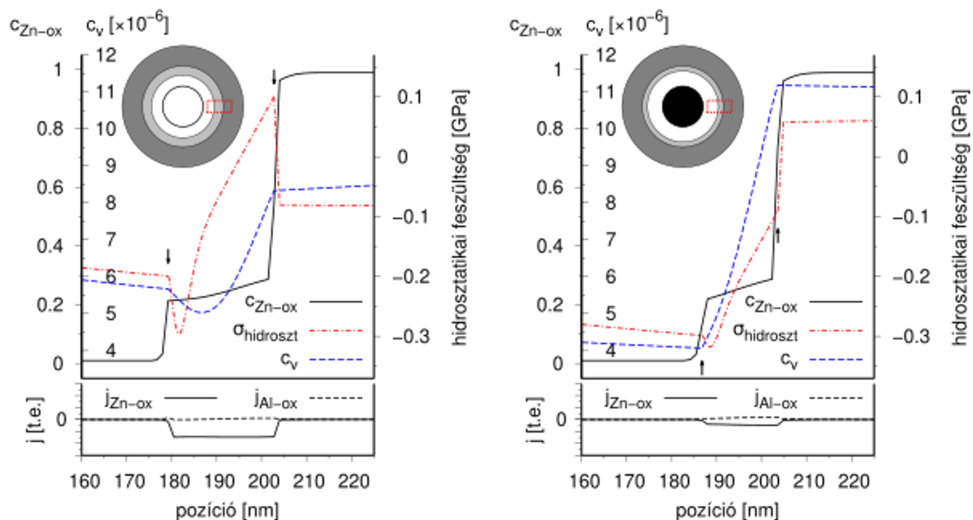
Mindkét rendszerben jelentős mechanikai feszültség alakulhat ki, melynek két fő forrása: a.) a diffúzió erősen aszimmetrikus, mivel a  $ZnO$  jelentősen gyorsabban diffundál; b.) a moláris térfogat változás az új kristályos fázis kialakulása miatt. A fejlődő feszültség ellenére a rendszerben relaxációs mechanizmusok is végbemennek. Az ALD-vel leválasztott, amorf  $Al_2O_3$  nagy plaszticitást mutat [118], amely erős relaxációs lehetőséget biztosíthat a hengeres rendszer belső felületén,

amennyiben az képes mozogni. Erre lehetőség van az üreges DLNT-k esetében, ezzel szemben a DLNP-k esetén a relaxációs mechanizmus erősen korlátozott.

Úgy gondoljuk, hogy az üreges és a tömör maggal rendelkező szerkezetek eltérő növekedési sebessége is ezzel magyarázható. A két rendszerben eltérő a hidrosztatikai feszültség előjele a  $ZnAl_2O_4/ZnO$  fázishatáron: a.) az üreges szerkezetben a korábbiakban írtaknak megfelelően pozitív, azaz húzófeszültség van; b.) az oszlopos szerkezetben a *Pt* mag jelenléte miatt negatív kell legyen az értéke, mert a maggal kontaktusban lévő  $Al_2O_3$  plasztikus deformációja korlátozott, vagyis ebben az esetben nyomófeszültség épül fel. Ezzel magyarázható a Kirkendall-üregek képződése is. Az a.) esetben a húzófeszültség segíti az üregképződést, míg a b.) esetben a nyomófeszültség akadályozza. Ezt láttuk a kísérletek során, hiszen a DLNP-k esetén nemcsak jóval hosszabb hőkezelési idő kell az üregek kialakulásához, hanem arra is szükség van, hogy megszűnjön az  $Al_2O_3$  kontaktusa a *Pt* maggal. Ezt az elképzelést számítógépes szimuláció is megerősíti [119].

A 36. ábrán egy ilyen szimuláció eredményeit mutatom be. Az üreges és a maggal rendelkező szerkezetek pillanatnyi állapotai láthatók, egy adott "hőkezelési" időt követően. A  $ZnO$  koncentrációját, a vakancia koncentrációt és a hidrosztatikai feszültséget ábrázoltuk a sugár függvényében. A vakancia források és nyelők helyeit fekete nyilak jelölik. Az ábrán piros vonalak mutatják a hidrosztatikai feszültség eloszlását radiális irányban. Látható, hogy az  $ZnAl_2O_4/ZnO$  határfelületen a cső esetében pozitív (húzó), míg az oszlop esetében negatív (nyomó)

feszültség ébred, ami összhangban áll a kísérleti eredmények alapján megfogalmazott előzetes feltételezésekkel.



36. ábra. Az üreges (a.) és a maggal rendelkező (b.) szerkezetek pillanatnyi állapotai. Fekete vonallal a  $ZnO$  koncentrációja, kék szaggatott vonallal a vakancia koncentráció és piros szaggatott vonallal a hidrosztatikai feszültség látható a sugár függvényében.

Sikerült tehát megmutatnom, hogy a hordozó jelenléte valóban jelentősen befolyásolja a kölcsönös diffúziót hengeres geometriában. A hordozó a felépülő mechanikai feszültségtérre van hatással, mely visszahat a diffúziós folyamatokra, például a diffúzió sebességére és az üregképződésre. A kísérleti eredmények összhangban vannak a számolásokkal, tehát a hipotézisünk helyes volt.

### Hozzájárulásom a fejezetben bemutatott eredményekhez:

Kettős falú nanooszlopokat készítettem, valamint minta-előkészítési

eljárásokat dolgoztam ki az ALD rétegek buborékosodásának elkerülése érdekében. A DLNP-ket hőkezelttem diffúziós vizsgálatok céljából. Lamellákat vékonyítottam, majd TEM/TSEM/HRSTEM felvételeken vizsgáltam a reakciótermék nukleációját és növekedésének kinetikáját. Részt vettem a kapott adatok feldolgozásában és szakirodalommal való összevetésében, végül pedig az eredményeket közlő publikáció megírásában.

## 6.3. Tézispontok 2.

**2. tézis:**  $ZnAl_2O_4$  spinel fázis nukleációja és növekedése kétrétegű  $Al_2O_3/ZnO$  nanooszlopokban és nanocsövekben

**T.2.1.** Irodalmi ismereteim szerint elsőként vizsgáltam két oxid között végbemenő szilárdtest reakcióban keletkező spinel növekedésének kinetikáját mag-héj szerkezetű hengeres geometriában.  $Al_2O_3$ -dal és  $ZnO$ -dal bevont  $Pt$  nanooszlopokat készítettem. Vizsgáltam a rétegek között végbemenő reaktív diffúziót  $700\text{ }^\circ C$ -on. Megmutattam, hogy a keletkező  $ZnAl_2O_4$  spinel fázis növekedésének kinetikája parabolikus [119].

**T.2.2.** Kísérletileg megmutattam, hogy a  $ZnAl_2O_4$  spinel fázis a sík geometriához hasonlóan két lépésben növekszik. Először szigetek nukleálódnak, amik elsősorban a diffúzió irányára merőlegesen növekednek, ezután a szigetek összenőnek és az így kialakult folytonos réteg vastagodik [119].

**T.2.3.** Kísérletileg megmutattam, hogy a maggal rendelkező  $Pt)Al_2O_3)ZnO$  hengeres birétegekben lassabb a spinel fázis növekedésének kinetikája, mint a hasonló szerkezetű, de üreges  $)Al_2O_3)ZnO$  nanocsövekben. A  $ZnO/ZnAl_2O_4$  fázishatáron eltérő a hidrosztatikai feszültség előjele a két rendszerben: üreges szerkezet esetén húzófeszültség, míg maggal rendelkező rendszerben nyomófeszültség van jelen [119].

## 7. Összefoglalás

PhD kutatásom során kölcsönös diffúziós jelenségeket vizsgáltam  $Al_2O_3/ZnO$  kettősfalú hengeres nanoszerkezetekben. Kétféle mintát készítettem, kettősfalú nanocsöveket (DLNT) *PVA* hordozókra, két különböző rétegzési szekvenciával:  $)Al_2O_3)ZnO)$  és  $)ZnO)Al_2O_3)$ ; valamint kettősfalú nanoszlopokat (DLNP), *Pt* maggal, *Si* hordozókra. A rétegeket atomi rétegleválasztás (ALD) módszerével állítottam elő, nagyjából 100 – 100 nm vastag oxidokat.

A rétegépítést követően a DLNT-k előhőkezelésen estek át, mely két lépésből állt, az első az ALD rétegek kigázosítását, míg a második lépés a polimer mag kiégetését szolgálta. Ezt követően a diffúziós kísérletek céljából a mintákat 700 °C-on hőkezelttem levegő atmoszférán. A rétegleválasztást, a kiégetést, valamint az egyes hőkezelési lépéseket követően analizáltam a mintákat.

Röntgen diffrakciós (XRD) méréseket végeztem, a spektrumok alapján megállapítottam, hogy a *ZnO* és  $Al_2O_3$  kölcsönös diffúziója során reaktív diffúzió megy végbe. A keletkező új fázist cink-aluminátként ( $ZnAl_2O_4$  spinel) azonosítottam. Továbbá megfigyeltem, hogy a  $)ZnO)Al_2O_3)$  rétegzési sorrend esetén rövidebb hőkezelési idők után jelenik meg a spinel fázis, mint a fordított  $)Al_2O_3)ZnO)$  szekvenciával.

Az XRD mérések mellett lamellákat vékonyítottam a nanocsövekből fókuszált ionsugaras berendezéssel (FIB), majd transzmissziós (TSEM) felvételeket készítettem. A képeken mértem az új fázis vastagságát és vizsgáltam növekedésének kinetikáját. A TSEM felvételek

is igazolták, hogy a  $(ZnO)Al_2O_3$  rétegzési sorrend esetén hamarabb jelent meg a spinel. Megfigyeltem továbbá, hogy a rétegzéstől függetlenül a  $ZnO$  és  $ZnAl_2O_4$  fázishatáron idővel Kirkendall-üregek alakultak ki, ami arra utal, hogy a  $ZnO$  az egyedüli diffundáló komponens. Ilyen diffúziós asszimmetria esetén a  $ZnO$ -dal szemben vakanciák áramlanak, melyen aztán az említett fázishatáron tútelítődnek és üregeket képeznek (Frenkel-effektus).

A felvételeken mért vastagságokat a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében ábrázoltam. Megállapítottam, hogy a spinel fázis növekedése a rétegzési sorrendtől függetlenül parabolikus kinetikát követ, vagyis diffúzió kontrollált, azonban gyorsabb a növekedés a  $(ZnO)Al_2O_3$  szerkezetben.

A tapasztalt diffúziós kinetikát a reaktív diffúzió során felépülő mechanikai feszültségekkel magyaráztam. Egyrészt a termékfázis eltérő moláris térfogatának hatására feszültség indukálta vakancia áram jön létre, másrészt az atomi áramok egyenlőtlensége szintén egy vakancia áramot indukál. A két vakancia áram egymáshoz viszonyított iránya – amit a rétegzési sorrend határoz meg – befolyásolja a növekedési sebességet.

Mérési eredményeimet összehasonlítottuk az általunk korábban sík geometriában mért adatokkal. A vártakkal ellentétben a sík mintákban a növekedés lassabb volt, mint a DLNT mintákban. Megmutattam, hogy ez a *Si* hordozó (melyre a síkminta készült) és annak hőtágulásának hatása. A nagyban eltérő hőtágulási együtthatók ugyanis jelentős termikus feszültséget eredményezhetnek, ami hatással van a diffúziós folyamatokra.

A DLNP mintákat abból a célból készítettem, hogy megvizsgáljam milyen hatással van a szilárdtest reakcióra, ha a hengeres szerkezet maggal rendelkezik. A *Pt* oszlop csoportokat gáz injektáló rendszerrel (GIS), elektron nyaláb indukálta leválasztásos (EBID) módszerrel építettem. Az ALD-vel bevontam a csoportokat az  $(Pt)Al_2O_3)ZnO$  rétegzési sorrenddel. A DLNP minták is kaptak előhőkezelést, egyrészt a kigázosítás céljából, másrészt, hogy azonos előéletűek legyenek a nanocsövekkel. Ezt követően a mintákat  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelttem levegő atmoszférán különböző időtartamokig.

A hőkezeléseket követően plan-view lamellákat vékonyítottam az oszlopokból, majd transzmissziós felvételeket (TEM, STEM és HRTEM) készítettem. Sikerült megfigyelnem a spinel fázis nukleációjának szakaszát, mely polimorf nukleációval ment végbe. Ennek során első lépésben a két anyafázis keveredett, mielőtt az új kristályos szerkezet kialakult volna, ezt a diffúziós zóna koncentrációprofiljának mérésével (EDX módszerrel) igazoltam. A keveredést követően nukleálódtak a reakciótermék szigetei, melyek a hőkezelési idő növelésével növekedtek amíg össze nem értek, kialakítva egy folytonos réteget. Az EDX módszerrel, valamint HRTEM felvételek gyors Fourier-transzformáltjainak segítségével sikerült azonosítanom az új fázist és annak kristályszerkezetét, mely ebben az esetben is a  $ZnAl_2O_4$  volt, Fd-3m szerkezettel.

A TSEM felvételeken mértem a spinel fázis vastagságát, az adatokat a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében ábrázoltam. Megállapítottam, hogy a DLNP-k esetén is parabolikus a növekedési kinetika, azaz diffúzió kontrollált.

Az adatokat összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a nanocsöves

mintákban gyorsabb a fázisnövekedés, mint a nanooszlopos mintákban. Megfigyeltem továbbá, hogy jelentősen lassabban alakulnak ki Kirkendall-üregek a maggal rendelkező mintákban. A DLNP szerkezetben végbemenő diffúziós jelenségeket is a reaktív diffúzió során felépülő feszültségtérrel magyaráztam.

A  $ZnAl_2O_4$ ) $ZnO$  fázishatáron eltérő a hidrosztatikai feszültség előjele a két rendszerben. Míg a DLNT szerkezetben pozitív előjelű, azaz húzófeszültség épül fel a fázishatáron, addig az oszlopos szerkezetben negatív az értéke, vagyis nyomófeszültség alakul ki. Az előbbi eset elősegíti a Kirkendall- üregek képződését, míg az utóbbi akadályozza azt. Ezt az elképzelést számítógépes szimuláció is megerősítette.

Irodalmi ismereteim szerint elsőként vizsgáltam két oxid között végbemenő szilárdtest reakcióban keletkező spinel növekedésének kinetikáját mag-héj szerkezetű, valamint cső szerkezetű hengeres geometriában. Sikerült megmutatnom, hogy milyen hatással van a diffúziós folyamatokra, hogy a szerkezet rendelkezik-e tömör maggal vagy sem, valamint a rétegzési sorrend hatását.

## 8. Summary

My doctoral research investigated interdiffusion in  $Al_2O_3/ZnO$  double-walled cylindrical nanostructures. Two types of samples were prepared: double-layered nanotubes (DLNT) on polyvinyl alcohol (PVA) substrates with two different layer sequences:  $)Al_2O_3)ZnO)$  and  $)ZnO)Al_2O_3)$ ; and double-layered nanopillars (DLNP) with a platinum core on silicon substrates. The layers were fabricated using atomic layer deposition (ALD), resulting in oxide thicknesses of approximately 100 – 100 nm.

After the layers were deposited, a pre-heat treatment was used for the DLNTs, in two distinct phases. The first phase involved degassing of the ALD layers, while the second phase aimed to remove ("burn-out") the polymer core. Subsequently, for the diffusion experiments, the samples were annealed at 700 °C in an ambient atmosphere. After deposition, burn-out, and each heat treatment step, samples were thoroughly analyzed.

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed, which showed that reactive diffusion occurs during the interdiffusion of  $ZnO$  and  $Al_2O_3$ . The newly formed phase was identified as zinc aluminate ( $ZnAl_2O_4$  spinel). Furthermore, I found that the  $)ZnO)Al_2O_3)$  layering sequence exhibits the spinel phase after shorter annealing times than the reverse  $)Al_2O_3)ZnO)$  sequence.

Lamellae of the nanotubes were thinned using focused ion beam (FIB) equipment and then transmission scanning electron microscope images (TSEM) were taken. The thickness of the newly formed phase was measured using these images, and a systematic analysis of its

growth kinetics was conducted. The TSEM images confirmed that the spinel phase appeared earlier in the  $(ZnO)Al_2O_3$  DLNTs. I also observed, that regardless of the layering sequence, Kirkendall-voids developed over time at the interface between the  $ZnO$  and  $ZnAl_2O_4$  phases, indicating that  $ZnO$  acts as the only diffusing component. In the case of such diffusion asymmetry, vacancies diffuse against the  $ZnO$ , where they oversaturate at the phase boundary, which leads to the formation of voids, a phenomenon attributed to the Frenkel effect.

The thicknesses obtained from the images were plotted as a function of the square root of the annealing time. It can be determined that the growth of the spinel phase, regardless of the layering order, follows parabolic kinetics, indicating that the process is diffusion-controlled however, the growth is faster in the  $(ZnO)Al_2O_3$  structure.

The observed diffusion kinetics can be explained by the mechanical stresses built up during the reactive diffusion process. On the one hand, the different molar volumes of the product phase induce a stress-induced vacancy flux, and on the other hand, the imbalance in the atomic fluxes also induces a vacancy flux. The relative direction of the two vacancy fluxes –determined by the layering order– influences the growth rate of the phase formed.

I compared my measurements with the data measured earlier in planar geometry. Contrary to expectations, the growth in the planar samples was slower than in the DLNT samples. I have shown that this is due to the Si substrate (on which the planar samples were made) and its thermal expansion. Indeed, widely differing thermal expansion coefficients can result in significant thermal stress, which

affects the diffusion processes.

I prepared the DLNP samples to investigate the effect on the solid state reaction when the cylindrical structure has a solid core. The *Pt* pillars were built by a gas injection system (GIS) combined with an electron beam induced deposition (EBID) technique. After fabrication, the pillars were coated with the *(Pt)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)ZnO* layering sequence by atomic layer deposition (ALD). As with the nanotubes, the DLNP samples were also subjected to the pre-heating treatment to help degassing and to make the results comparable with those obtained for DLNTs. Subsequently, the samples were annealed in an ambient atmosphere at 700 °C for various periods.

Following the heat treatments, I prepared thin plan-view lamellae from the pillars and took transmission images (TEM, STEM, and HRTEM). I managed to observe the nucleation stage of the spinel phase, which was polymorphic nucleation. In the first step, the two parent phases were mixed before the formation of the new crystalline structure, which was confirmed by measuring the concentration profile of the diffusion zone with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). After mixing, islands of the reaction product nucleated, which grew along the interface with increasing annealing time, until they merged together to form a continuous layer. Applying the EDX technique and fast Fourier transforms of the HRTEM images, I identified the new phase and its crystal structure, which in this case corresponded to *ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, displaying a  $[011]_{fcc}$  structure.

The thickness of the spinel phase was measured on the TSEM images, and the data were plotted as a function of the square root of

the annealing time. The results show that the growth rate of the  $ZnAl_2O_4$  follows parabolic kinetics, implying a diffusion-controlled mechanism.

By comparing the data, I found that the nanotube samples showed a faster phase growth than the nanopillars. I also observed that Kirkendall-voids form significantly slower in samples with a solid core. The diffusion phenomena occurring in the DLNP structure were also explained by the stress field that arises during reactive diffusion. The findings confirmed the differences in growth rates observed in the experiments. In addition, we show that the sign of the hydrostatic stress at the  $ZnAl_2O_4/ZnO$  phase boundary is different in the two systems studied. While the stress in the DLNT structure is positive, indicating the presence of tensile stress at the phase boundary, it is negative in the case of the nanopillar structure, reflecting the presence of compressive stress. The former condition supports the formation of Kirkendall-voids, whereas the latter hinders it. Computer simulations also proved this theory.

To the best of my understanding, I was the first to investigate the kinetics of spinel formation and growth in a solid-state reaction between two oxides in cylindrical core-shell and tubular geometry. I demonstrated how the diffusion process is affected when the tubular nanostructure has a solid core. I also showed the effect of the layering sequence in a tubular geometry.

## 9. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Cserháti Csaba témavezetőmnek a mentorálást, támogatását, az irántam tanúsított türelmét és mindazon segítséget amit kaptam. Rengeteget tanultam tőle, nélküle nem valósulhatott volna meg ez a dolgozat.

Szeretnék még köszönetet mondani Dr. Juhász Laurának, aki szintén mentorom volt és támogatott mind szakmailag, mind barátilag. Neki köszönhetően rengeteget tanulhattam a berendezések használatáról, a mérési módszerek fortélyairól.

Továbbá szeretném még megköszönni Jáger Gabriellának a segítségét, baráti támogatását és a közös munkát.

Köszönettel tartozom Dr. Erdélyi Zoltán tanszékvezetőnek és Dr. Tomán Jánosnak, akik társszerzőim voltak, sokat segítettek munkámat, nemcsak a PhD kutatásom során, hanem az egyéb projektekben is. Emellett köszönetet mondok a Szilárdtest Fizikai Tanszék összes dolgozójának is, akik segítettek, támogattak.

Szeretném megköszönni Dr. Csík Attilának, az ATOMKI tudományos főmunkatársának segítségét a felmerülő technikai problémák megoldásában az Anyagtudományi Laboratóriumban történő munkám során.

Természetesen szeretnék köszönetet mondani a családomnak is, akik mindenben támogattak. Hatalmas köszönettel tartozom Ildinek és Csabának, akik az életben mindig mellettem állnak. Emellett Ildi a dolgozatom elkészítésében is sokat segített.

Végül pedig megköszönöm feleségemnek Mehinnek, hogy mindenben támogat és mindig mellettem áll.

## 10. Hivatkozások

- [1] J. N. Sherwood, „Diffusion processes proceedings of the Thomas Graham Memorial Symposium, University of Strathclyde, edited by J. N. Sherwood,” *Gordon and Breach London*, 1971.
- [2] A. Fick, *Annalen der Physik und Chemie*. 1855.
- [3] A. Fick, *V. On liquid diffusion*, vol. 10. 1855.
- [4] Newburgh, Ronald and Peidle, Joseph and Rueckner, Wolfgang, *Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited*, vol. 74. 06 2006.
- [5] E. Kirkendall, L. Thomassen, and C. Upthegrove *Trans AIME*, vol. 133, p. 186–203, 1939.
- [6] E. Kirkendall *Trans AIME*, vol. 147, p. 104–110, 1942.
- [7] G. Hevesy, „Some applications of isotope indicators,” *Stockholm*, 1946.
- [8] F.C. Larché and J.W. Cahn *Acta Metallurgica*, vol. 30, p. 1835, 1982.
- [9] F.C. Larché and J.W. Cahn *Acta Metallurgica*, vol. 33, p. 331, 1985.
- [10] G. B. Stephenson, „Deformation during interdiffusion,” *Acta Metall*, 1988.

- [11] Zhao, Qing and Yan, Zhenhua and Chen, Chengcheng and Chen, Jun, „Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 15, pp. 10121–10211, 2017. PMID: 28745484.
- [12] Y. Okimura, H. Yokoi, K. Ohbayashi, K.-i. Shimizu, A. Satsuma, and T. Hattori, „Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons over  $Zn/Al/Ga$  complex oxides,” *Catalysis Letters*, vol. 52, 1998.
- [13] X. Li, Z. Zhu, Q. Zhao, and L. Wang, „Photocatalytic degradation of gaseous toluene over  $ZnAl_2O_4$  prepared by different methods: A comparative study,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, no. 2, pp. 2089–2096, 2011.
- [14] A. Ye, Z. Li, J. Ding, W. Xiong, and W. Huang, „Synergistic Catalysis of  $Al$  and  $Zn$  Sites of Spinel  $ZnAl_2O_4$  Catalyst for CO Hydrogenation to Methanol and Dimethyl Ether,” *ACS Catalysis*, vol. 11, no. 15, pp. 10014–10019, 2021.
- [15] L. Cornu, M. Gaudon, and V. Jubera, „ $ZnAl_2O_4$  as a potential sensor: variation of luminescence with thermal history,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 5419–5428, 2013.
- [16] P. Joffy, V. Sreeja, S. Devasia, and E. Anila, „Spectral and nonlinear optical characterization of blue light emitting gahnite nanorods synthesized through radiation assisted sol gel method,” *Solid State Sciences*, vol. 96, p. 105947, 2019.

- [17] K. G. Velu, *Challenges and Prospects in Photovoltaic Waste Management: Towards Sustainable Recycling and Disposal of End-of-Life Solar Panels*, pp. 61–82. Springer Nature Switzerland, 2025.
- [18] A. Phani, M. Passacantando, and S. Santucci, „Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol–gel technique,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 66–71, 2001.
- [19] T. Strachowski, J. Grzanka, E. and Mizeracki, A. Chlanda, M. Baran, M. Małek, and M. Niedziałek, „Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Zinc-Aluminum Spinel  $ZnAl_2O_4$ ,” *Materials*, 2022.
- [20] H. J. Fan, A. Lotnyk, R. Scholz, Yang, D. S. Kim, E. Pippel, S. Senz, D. Hesse, and M. Zacharias, „Surface Reaction of  $ZnO$  Nanowires with Electron-Beam Generated Alumina Vapor,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 17, pp. 6770–6774, 2008.
- [21] J. F. Hong, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, and U. Gösele, „Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect,” *Nature Materials*, vol. 5, pp. 627–631, 2006.
- [22] S.-Y. Pung, K.-L. Choy, X. Hou, and C. Shan, „Preferential growth of  $ZnO$  thin films by the atomic layer deposition technique,” *Nanotechnology*, vol. 19, p. 435609, sep 2008.

- [23] Z. Erdélyi, G. Schmitz, „Reactive diffusion and stresses in spherical geometry,” *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 1807–1817, 2012.
- [24] M. Roussel, Z. Erdélyi, G. Schmitz, „Reactive diffusion and stresses in nanowires or nanorods,” *Acta Materialia*, vol. 131, pp. 315–322, 2017.
- [25] J. Philibert, *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.
- [26] A. Allnatt and A. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, first ed., 1995.
- [27] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, „International workshop on diffusion and stresses.,” *Defect and Diffusion Forum*, 2006.
- [28] I.Daruka, I. A. Szabó, D. L. Beke, C. Cserháti, A. A. Kudentsov, and F. J. J. van Loo, „Reactive diffusion and stresses in nanowires or nanorods,” *Acta Materialia*, vol. 44, p. 4981–4993, 1996.
- [29] Beke D, L, L. Kozéky L., I. Gödény, and F.J. Kedves *Def. and Diff. Forum*, vol. 1357, pp. 66–69, 1989.
- [30] Beke D, L, L. Kozéky L., „Def. and diff. forum,” *Acta Materialia*, vol. 605, pp. 95–98, 1993.
- [31] Cs. Cserháti, MTA doktori értekezés, *Felületi és határfelületi diffúziós folyamatok kristályos anyagokban*. 2019.
- [32] E. Kirkendall, „Trans,” *AIME*, vol. 171, pp. 133–142, 1947.

- [33] D. L. Beke, F. J. Kedves, F. Révész, I. Gödény, J. Félserfalvi, „O dvizsenyiji i kineticseszkih formah por v sziszteme KBR-KCl,” vol. 45, pp. 87–96, 1978.
- [34] J. E. Geguzin, J. I. Klinchuk, „Peculiarities of void formation during mutual diffusion in closed shape samples,” *Fiz. Met. i Metalloved.*, vol. 43, p. 602, 1977.
- [35] A. Gusak and A. Titova, „New thermodynamic approaches to failure analysis in microelectronic materials,” *Bulletin of Cherkasy University in Ukr.*, vol. 1, pp. 33–46, 07 2023.
- [36] L. S. Darken *Atom movements*, pp. 1–25, 1951.
- [37] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*. McGraw-Hill Book Company, USA, 1963.
- [38] A.V. Nazarov and K.P. Gurov *Fizika Metallov Metallovedenie*, vol. 37, p. 496, 1974.
- [39] A.V. Nazarov and K.P. Gurov *Fizika Metallov Metallovedenie*, vol. 38, p. 698, 1974.
- [40] A.V. Nazarov and K.P. Gurov *Fizika Metallov Metallovedenie*, vol. 45, p. 855, 1978.
- [41] A. Sapura, M. Codegone, and G. Barbero, „Diffusion phenomenon in the hyperbolic and parabolic regimes,” *Physics Letters A*, vol. 377, no. 37, p. 2416–2421, 2013.

- [42] J.J. Tomán and G. Schmitz and Z. Erdélyi, „Linear-parabolic transition in reactive diffusion – A concept of kinetic modelling,” *Computational Materials Science*, vol. 138, pp. 183–191, 2017.
- [43] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [44] C. Wagner, „The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems,” *Acta Metallurgica*, vol. 17, pp. 99–107, 1969.
- [45] C. R. Gorla, W. E. Mayo, S. Liang, and Y. Lu, „Structure and interface-controlled growth kinetics of  $ZnAl_2O_4$  formed at the (1120) $ZnO$  – (0112) $Al_2O_3$  interface,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 3736–3743, apr 2000.
- [46] J. Svoboda and F.D. Fischer, „Transient solute drag in migrating grain boundaries,” *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 6556–6562, 2011.
- [47] A.M. Gusak, S.V. Kornienko, and G.V. Lutsenko *Def. Diff. Data*, vol. 264, p. 109, 2007.
- [48] Kozéky L. *Diplomamunka, KLTE Alkalmazott Fizika Tanszék*, 1976.
- [49] Móricz I. *Diplomamunka, KLTE Alkalmazott Fizika Tanszék*, 1978.

- [50] Szabó I. *Diplomamunka, KLTE Alkalmazott Fizika Tanszék*, 1981.
- [51] Beke D, L, L. Kozéky L., I. Gödény, and F.J. Kedves, „Effect of stress and macroscopic deformation caused by interdiffusion on the growth of intermetallic layers,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 66-69, pp. 1357–1364, 1989.
- [52] F. Aldinger, M. Kuhn *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 66, p. 260, 1975.
- [53] B. B. Bogdanov, J. E. Geguzin *Fiz. Met. i Metalloved*, vol. 64, p. 945, 1977.
- [54] L. N. Larikov, v. R. Rjabov *Masinstrojenje*, 1975.
- [55] L. Kozéky, D.L. Beke,, „Suppressed Layer Growth of Intermetallic Phases in Cylindrical *Cd – Ni* Diffusion Couples,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 95-98, pp. 605–610, 1993.
- [56] D.L. Beke, I.A. Szabó, „Effect of stress on diffusion,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 95-98, pp. 537–554, 1993.
- [57] A. M. Gusak and M. V. Yarmolenko, „A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 73, p. 4881, 1993.
- [58] D. W. Stevens and G. W. Powell *Met. Trans*, vol. 8a, p. 1531, 1977.
- [59] D. L. Beke and I. A. Szabo *Diffusion in Materials, DIMAT-92*, p. 537, 1993.

- [60] G. Opposits, D.L. Beke, Z. Guba and I.A. Szabó, „Diffusion-induced bending of  $Cu-Ni$  thin sheet diffusion couples,” *Scripta Materialia*, vol. 39, p. 977–983, 1998.
- [61] D.L. Beke, I.A. Szabó, Z. Erdélyi, G. Opposits, „Diffusion-induced stresses and their relaxation,” *Materials Science and Engineering*, vol. 4–10, p. 387–389, 2004.
- [62] D.L. Beke, C. Cserhádi, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, „Advances in Nanophase Materials and Nanotechnology, Nanoclusters and Nanocrystals,” *American Scientific Publ.*, p. 211, 2003.
- [63] Z. Erdélyi, D.L. Beke, P. Nemes, G.A. Langer *Philos. Mag.*, vol. A79, p. 1757, 1999.
- [64] J. Bernardini, D.L. Beke, in: P. Knauth, J. Schoonman, „Nanocrystalline Metals and Oxides: Selected Properties and Applications,” *Kluwer Publisher*, p. 41, 2001.
- [65] G. Schmitz and C. Novak, „Reactive diffusion in nanostructures of spherical symmetry,” *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 2673–2683, 2009.
- [66] Z. Erdélyi, B. Parditka and D.L. Beke, „Stress effects on the kinetics of nanoscale diffusion processes,” *Scripta Materialia*, vol. 64, pp. 938–941, 2011.
- [67] Gabriella Jáger and János J. Tomán and Laura Juhász and Gergő Vecsei and Zoltán Erdélyi and Csaba Cserhádi, „Nucleation and growth kinetics of  $ZnAl_2O_4$  spinel in crystalline  $ZnO$

- amorphous  $Al_2O_3$  bilayers prepared by atomic layer deposition,” *Scripta Materialia*, vol. 219, p. 114857, 2022.
- [68] Fan Hong Jin and Knez Mato and Scholz Roland and Hesse Dietrich and Nielsch Kornelius and Zacharias Margit and Gösele Ulrich, „Influence of Surface Diffusion on the Formation of Hollow Nanostructures Induced by the Kirkendall Effect The Basic Concept,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 993–997, 2007. PMID: 17381161.
- [69] H. J. Fan, U. Gösele, and M. Zacharias, „Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review,” *Small*, vol. 3, no. 10, pp. 1660–1671, 2007.
- [70] Yang and Kim, Dong Sik and Knez, Mato and Scholz, Roland and Berger, Andreas and Pippel, Eckhard and Hesse, Dietrich and Gösele, Ulrich and Zacharias, Margit, „Influence of Temperature on Evolution of Coaxial  $ZnO/Al_2O_3$  One-Dimensional Heterostructures, From CoreShell Nanowires to Spinel Nanotubes and Porous Nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 11, pp. 4068–4074, 2008.
- [71] Q. Peng, X.-Y. Sun, J. C. Spagnola, C. Saquing, S. A. Khan, R. J. Spontak, and G. N. Parsons, „Bi-directional Kirkendall Effect in Coaxial Microtube Nanolaminate Assemblies Fabricated by Atomic Layer Deposition,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 3, pp. 546–554, 2009.

- [72] Shkondin, Evgeniy and Alimadadi, Hossein and Takayama, Osamu and Jensen, Flemming and Lavrinenko, Andrei V., „Fabrication of hollow coaxial  $Al_2O_3/ZnAl_2O_4$  high aspect ratio freestanding nanotubes based on the Kirkendall effect,” *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 38, p. 013402, 12 2019.
- [73] Branson, D.L., „Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Zinc Oxide and Aluminum Oxide,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, pp. 591–595, 1965.
- [74] S. Pin, M. A. Newton, F. D’Acapito, M. Zema, S. C. Tarantino, G. Spinolo, R. A. De Souza, M. Martin, and P. Ghigna, „Mechanisms of Reactions in the Solid State: (110) $Al_2O_3$  + (001)  $ZnO$  Interfacial Reaction,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 980–986, 2012.
- [75] S. Pin, M. A. Newton, F. D’Acapito, M. Zema, S. C. Tarantino, G. Spinolo, R. A. De Souza, M. Martin, and P. Ghigna, „Mechanisms of Reactions in the Solid State: (110) $Al_2O_3$  + (001) $ZnO$  Interfacial Reaction,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 980–986, 2012.
- [76] C. Michaelsen, G. Lucadamo, and K. Barmak, „The early stages of solid-state reactions in  $Ni/Al$  multilayer films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 6689–6698, 12 1996.
- [77] C. Michaelsen, K. Barmak, and T. P. Weihs, „Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by diffe-

- rential scanning calorimetry," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, p. 3167, dec 1997.
- [78] Lucadamo G., Barmak K., Carpenter D. T., Lavoie C., Cabral C., Michaelsen C., Rickman J. M., „Microstructure Evolution During Solid-State Reactions in Polycrystalline *Nb/Al* and *Ti/Al* Multilayer Thin-Films," *MRS Online Proceedings Library*, vol. 562, pp. 159–164, 1999.
- [79] G. Lucadamo, K. Barmak, D. Carpenter, and J. Rickman, „Microstructure evolution during solid state reactions of *Nb/Al* multilayers," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 14, pp. 2813–2826, 2001.
- [80] B. K. R. K. P. Lucadamo, G., „Texture in *Ti/Al* and *Nb/Al* multilayer thin films: Role of *Cu*," *Journal of Materials Research*, vol. 16, pp. 14–16, 2001.
- [81] E. Emeric, P. Gas, G. Clugnet, and C. Bergman, „*Al*–*Co* reactions in multilayer films: first stages and selective formation of new (metastable) phases," *Microelectronic Engineering*, vol. 50, no. 1, pp. 285–290, 2000.
- [82] R. Delattre, O. Thomas, C. Perrin-Pellegrino, C. Rivero, and R. Simola, „First stage of *CoSi<sub>2</sub>* formation during a solid-state reaction," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 245301, 12 2014.
- [83] M. El Kousseifi, K. Hoummada, T. Epicier, and D. Mangelinck, „Direct observation of *NiSi* lateral growth at the epitaxi-

- al  $-Ni_2Si/Si(100)$  interface,” *Acta Materialia*, vol. 99, pp. 1–6, 2015.
- [84] D. Mangelinck, M. El Kousseifi, K. Hoummada, F. Panciera, and T. Epicier, „Lateral growth of NiSi at the  $\Theta-Ni_2Si/Si(100)$  interface: Experiments and modelling,” *Microelectronic Engineering*, vol. 199, pp. 45–51, 2018.
- [85] M. El Kousseifi, K. Hoummada, F. Panciera, C. Lavoie, and D. Mangelinck, „Nucleation and lateral growth kinetics of the NiSi phase at the epitaxial  $\Theta-Ni_2Si/Si$  interface,” *Acta Materialia*, vol. 198, pp. 100–110, 2020.
- [86] J. A. Klorman, Q. Guo, and K. C. Lau, „First-Principles Study of Amorphous  $Al_2O_3$  ALD Coating in  $Li-S$  Battery Electrode Design,” *Energies*, vol. 15, no. 1, 2022.
- [87] S. A. Willis, E. K. McGuinness, Y. Li, and M. D. Losego, „Re-examination of the Aqueous Stability of Atomic Layer Deposited (ALD) Amorphous Alumina ( $Al_2O_3$ ) Thin Films and the Use of a Postdeposition Air Plasma Anneal to Enhance Stability,” *Langmuir*, vol. 37, no. 49, pp. 14509–14519, 2021. PMID: 34851123.
- [88] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, B. J. Mrstik, and C. Zhao, „Impact of annealing-induced compaction on electronic properties of atomic-layer-deposited  $Al_2O_3$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 1678–1680, 08 2002.

- [89] Farrell, H. H. and Gilmer, G. H. and Suenaga, M., „Grain boundary diffusion and growth of intermetallic layers:  $Nb_3Sn$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 4025–4035, 09 1974.
- [90] Corcoran, Yunji L., King Alexander H., de Lanerolle Nimal, Kim Bonggi, „Grain boundary diffusion and growth of titanium silicide layers on silicon,” *Journal of Electronic Materials*, 1990.
- [91] A. Furuto and M. Kajihara, „Numerical Analysis for Kinetics of Reactive Diffusion Controlled by Boundary and Volume Diffusion in a Hypothetical Binary System,” *Materials Transactions*, vol. 49, no. 2, pp. 294–303, 2008.
- [92] L. J. Schaefer Matt, Fournelle Raymond A., „Theory for intermetallic phase growth between  $Cu$  and liquid  $Sn - Pb$  solder based on grain boundary diffusion control,” *Journal of Electronic Materials*, 1998.
- [93] T. Tynell and M. Karppinen, „Atomic layer deposition of  $ZnO$ : a review,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 29, p. 043001, feb 2014.
- [94] O. Kéri and I. M. Szilágyi, „Preparation of  $Al_2O_3$  coated PVA and PVP nanofibers and  $Al_2O_3$  nanotubes by electrospinning and atomic layer deposition,” *Academia Romana*, vol. 63, pp. 401–406, 2018.
- [95] Iandolo, Beniamino and Davidsen, Rasmus S. and Hansen, Ole, „Avoiding blistering in  $Al_2O_3$  deposited on planar and black  $Si$ ,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 187, pp. 23–29, Dec. 2018.

- [96] Ott, Jennifer and Pasanen, Toni P. and Gädda, Akiko and Garín, Moisés and Rosta, Kawa and Vähänissi, Ville and Savin, Hele, „Impact of doping and silicon substrate resistivity on the blistering of atomic-layer-deposited aluminium oxide,” *Applied Surface Science*, vol. 522, p. 146400, Aug. 2020.
- [97] Matsumura, Ryo and Fukata, Naoki, „Direct Detection of Free  $H_2$  Outgassing in Blisters Formed in  $Al_2O_3$  Atomic Layers Deposited on *Si* and Methods of Its Prevention,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 14, pp. 1472–1477, Dec. 2021.
- [98] A. M. Gusak, *Kinetics in Nanoscale Materials*. 2014.
- [99] A. M. Gusak, „Competition of  $K$  and  $F$  sinks during void formation,” *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 114, pp. 197–206, 2013.
- [100] T. Zaporozhets, N. Storozhuk, and A.M. Gusak, „Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion—Alternative Models,” *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, vol. 38, p. 1279—1292, 2016.
- [101] Somnath Mandal and James G. Hemrick and Manoj K. Mahapatra, „Zinc aluminate ( $ZnAl_2O_4$ ) refractory aggregates: Dilatometric sintering studies and thermal expansion coefficient,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, no. 13, pp. 6244–6254, 2022.
- [102] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition*. Taylor and Francis, 2008.

- [103] Louchev, Oleg A. and Sato, Yoichiro, „Influence of nanoscale substrate curvature on growth kinetics and morphology of surface nuclei,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 12, pp. 6673–6679, 1998.
- [104] Z. Erdélyi and D. L. Beke, „Stress effects on diffusional interface sharpening in ideal binary alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 092102, Sep 2003.
- [105] A. Giannakopoulos, S. Suresh, M. Finot, and M. Olsson, „Elastoplastic analysis of thermal cycling: layered materials with compositional gradients,” *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, no. 4, pp. 1335–1354, 1995.
- [106] Damien Connétable and Philippe Maugis, „Effect of stress on vacancy formation and diffusion in fcc systems: Comparison between DFT calculations and elasticity theory,” *Acta Materialia*, vol. 200, pp. 869–882, 2020.
- [107] F. Kedves and G. Erdélyi, „Diffusion under high pressure,” in *Diffusion in Metals and Alloys (DIMETA 88)*, vol. 66 of *Defect and Diffusion Forum*, pp. 175–188, Trans Tech Publications Ltd, 1 1990.
- [108] H. Mehrer, „The effect of pressure on diffusion,” in *Diffusion and Stresses (International Workshop)*, vol. 129 of *Defect and Diffusion Forum*, pp. 57–76, Trans Tech Publications Ltd, 3 1996.
- [109] R. M. Emrick, „Effect of Pressure on Vacancy Concentrations in Platinum,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp. 1144–1148, Aug 1972.

- [110] R. P. Huebener and C. G. Homan, „Pressure Effect on Vacancy Formation in Gold,” *Phys. Rev.*, vol. 129, pp. 1162–1168, Feb 1963.
- [111] G. Vecsei, G. Jáger, L. Juhász, J. J. Tomán, V. O. Odhiambo, I. M. Szilágyi, Z. Erdélyi, and C. Cserhádi, „Effect of stacking order in cylindrical geometry on the growth of  $ZnAl_2O_4$  spinel phase,” *Materialia*, vol. 30, p. 101819, 2023.
- [112] T. Tao, J.-S. Ro, J. Melngailis, Z. Xue, and H. Kaesz, „Focused ion beam induced deposition of platinum,” *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 8, pp. 1826 – 1829, 12 1990.
- [113] Mahgoub A, Lu H, Thorman RM, Preradovic K, Jurca T, McElwee-White L, Fairbrother H, Hagen, „Electron beam-induced deposition of platinum from  $Pt(CO)_2Cl_2$  and  $Pt(CO)_2Br_2$ ,” *Beilstein J Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 1789–1800, 11 2020.
- [114] C. Glessi, F. A. Polman, and C. W. Hagen, „Water-assisted purification during electron beam-induced deposition of platinum and gold,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 15, pp. 884–896, 2024.
- [115] Perevalov, T. V. and Tereshenko, O. E. and Gritsenko, V. A. and Pustovarov, V. A. and Yelisseyev, A. P. and Park, Chanjin and Han, Jeong Hee and Lee, Choongman, „Oxygen deficiency defects in amorphous  $Al_2O_3$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 013501, 07 2010.

- [116] Li, Yang and Yao, Rui and Wang, Huanhuan and Wu, Xiaoming and Wu, Jinzhu and Wu, Xiaohong and Qin, Wei, „Enhanced Performance in Al-Doped ZnO Based Transparent Flexible Transparent Thin-Film Transistors Due to Oxygen Vacancy in ZnO Film with Zn–Al–O Interfaces Fabricated by Atomic Layer Deposition,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 13, pp. 11711–11720, 2017.
- [117] A. M. Gusak, Y. A. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan, T. V. Zaporozhets, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nano Systems*. 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2010.
- [118] L. M. Vogl, P. Schweizer, A. M. Minor, J. Michler, and I. Utke, „Unraveling the Highly Plastic Behavior of ALD-Aluminum Oxide Encapsulations by Small-Scale Tensile Testing,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 26, 2024.
- [119] G. Vecsei, J. J. Tomán, I. G. Márián, B. Sárközi, L. Juhász, P. Pekker, Z. Erdélyi, Cs. Cserhádi, „Nucleation and growth of  $ZnAl_2O_4$  spinel phase in double-layered  $Al_2O_3/ZnO$  nanopillars and nanotubes prepared by atomic layer deposition,” *Ceramics International*, 2025.