



Diffúziós aszimmetria hatásai nanoskálán

doktori (Ph.D.) értekezés

Balogh Zoltán

Dr. Beke Dezső
témavezető

Dr. Erdélyi Zoltán
konzulens

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2008



Diffúziós aszimmetria hatásai nanoskálán

doktori (Ph.D.) értekezés

Balogh Zoltán

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2008

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK *fizika tudományok* doktori iskola *szilárdtestfizika és anyagtudomány* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2008.

Balogh Zoltán

Tanúsítom, hogy doktorjelölt 2005 - 2008 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. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2008.

Dr. Beke Dezső
témavezető

Dr. Erdélyi Zoltán
konzulens

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Célkitűzés	4
3. Elméleti áttekintés	5
3.1. Térfogati diffúzió	5
3.1.1. A klasszikus, Fick-féle diffúzió	5
3.1.2. Koncentrációfüggő diffúziós együttható	8
3.2. Szemcsehatár diffúzió	10
3.2.1. Hwang-Balluffi modell	12
3.3. Monte Carlo szimuláció	14
3.3.1. Kinetikus Monte Carlo	14
3.3.2. A „Residence Time” algoritmus	16
3.3.3. Az ugrási frekvenciák meghatározása	17
4. Kísérleti módszerek	20
4.1. Fotoelektron spektroszkópia és Auger elektron spektroszkópia	21
4.1.1. Bevezetés	21
4.1.2. Felület specifikusság	22
4.1.3. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)	24
4.1.4. Auger elektron spektroszkópia (AES)	24
4.1.5. Ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS)	25
4.2. Röntgendiffrakció (XRD) szinkrotronnal	25
4.2.1. Pordiffrakció	26
4.2.2. Bragg-Brentano vagy $\theta - 2\theta$ geometria	27
4.2.3. Szinkrotron röntgenforrás	27
4.2.4. A <i>MAGS beamline</i> a BESSY-ben	29
4.2.5. A PowderCell program	30

4.3. Mintakészítés	30
4.3.1. Magnetronos porlasztás	30
4.3.2. Elektronsugaras párologtatás	33
5. Si/Ge kísérlet	34
5.1. Bevezetés	35
5.2. AES mérések	35
5.3. XPS mérések	39
5.4. Si beoldódása kristályos Ge-be	42
5.5. Összefoglalás	42
6. Ag/Pd kísérlet	44
6.1. Bevezetés	44
6.2. Mintakészítés	46
6.3. AES mérések	47
6.4. Összefoglalás	47
7. CoSi kinetikák	50
7.1. Bevezetés	51
7.2. Mintakészítés	52
7.3. XRD mérések: CoSi növekedés	52
7.4. XRD mérések: Co ₂ Si növekedés	56
7.5. Összefoglalás	57
8. Kiválások viselkedése (szimuláció)	59
8.1. Bevezetés	60
8.2. Szimulációk és eredményeik	60
8.3. Összefoglalás	65
9. Összefoglalás	67
10. Summary	70
Köszönetnyilvánítás	77

1. fejezet

Bevezetés

A korszerű anyagtudományban egyre komolyabb szerepet kap a nanoszerkezetű anyagok előállítása, fizikai tulajdonságainak vizsgálata valamint lehetséges alkalmazási módjaik. A nanoméretű struktúrák készítése és optimális alkalmazása szempontjából az atomi mozgási folyamatok ismerete kiemelkedő jelentőséggel bír. Az atomi mozgási folyamatokból az egyik legjelentősebb a diffúzió.

A nanoszerkezetek jellegéből adódóan már rendkívül kis tartományra kiterjedő elmozdulások is komoly változásokat idézhetnek elő a fizikai tulajdonságokban. Az atomi távolságokkal összemérhető karakterisztikus méretek (és ebből eredően hasonló nagyságrendű diffúziós utak) miatt a klasszikus, kontinuum közelítésen alapuló diffúziós modellek létjogosultsága is megkérdőjelezhető a nanotartományban. Az itt érvényes diffúziós törvények megtalálása ezért az alap kutatás szempontjából is érdekes kérdés. Mivel a Fick-féle egyenletek makroméretű minták esetében megfelelően működnek, az ettől való eltéréseknek a nanoméretekre kell korlátozódnia.

Jól ismert, hogy a nanoszerkezetek fizikai tulajdonságai eltérhetnek a tömbi anyagokban tapasztaltaktól; az egyik fő motivációs tényezőt éppen ez jelenti a nanoszerkezetek kutatásában. Ugyanakkor ezek a különbségek egy-egy technológia szempontjából a miniatürizálás során egyfajta gát szerepét tölthetik be. Különösen nagy jelentősége van ennek a problémának a félvezető iparban, így az új típusú, nanoszerkezetű félvezető anyagok

iránti kutatás napjaink egyik vezető témája. A lehetséges megoldások közül különösen érdekesek a fémszilicidek és az amorf anyagokkal kapcsolatos vizsgálatok.

A koncentráció függő diffúziós együttható (diffúziós aszimmetria) hatására nanoskálán fellépő jelenségek (úgy mint az éles határfelület megőrzése [1, 2] a diffúzió során; az elmosott határfelület élesedése [3]; vagy a nem Fick-féle kinetika kölcsönösen keveredő [2] és fázisszeparálódó rendszerekben [4]) elfogadottsága egyre nagyobb teret nyer. Azonban az említett példák korántsem fedik le a lehetséges anyagcsaládok körét, így a diffúziós aszimmetria alapvető szerepe bár sejthető, ám korántsem bizonyított. Különösen érdekes két terület: az amorf és a rendeződő ötvözetek vizsgálata.

Az amorf anyagok esetében az elméleti modellezés korlátozott. A legtöbb számítógépes szimuláció ugyanis kristályrácsot használ. A rácsmentes (lattice free) Monte Carlo szimulációk legfőbb korlátja pedig a számítási kapacitás, így ezen a módon csupán kis méretű cellát lehet kezelni, azaz a véges effektusok szerepe túlzottan nagy. Az analitikus modellel még rosszabb a helyzet, hiszen ezek inherensen tartalmazzák a Fick-egyenleteket, amelyek, a korábbi publikációk alapján, elromlanak a nanotartományban. Hasonlóan komoly problémát jelent, hogy a diffúziós mechanizmusok is feltáratlanok (de tudjuk, hogy a kristályostól eltérőek lehetnek). Igaz ez egy sikeres kísérlet esetén egyben előny, hiszen a tapasztalt jelenségek fundamentális mivoltát erősítik. Ezen okok miatt a legcélravezetőbb vizsgálati irányt a korszerű kísérleti módszerek alkalmazása jelenti. Az aszimmetriával kapcsolatba hozható jelenségek kimutatása amorf anyagokban ezért a szűken vett terület egyik fontos kérdése.

A rendeződő rendszerek egy másfajta kihívást jelentenek, ugyanis ebben az esetben a négyzetgyökös kinetikátó eltérő diffúzió (a diffúziós kinetikák bemutatása a 3.1.2 fejezetben találhatóak meg) esetében az irodalomban gyakran emlegetett reakció kontroll és a különböző fázisok versengése is valós lehetőségként jelenhet meg a diffúziós aszimmetria mellett, szemben a kölcsönösen keveredő vagy akár a fázisszeparálódó rendszerekkel. Egy ilyen kísérlet megtervezésekor az új fázis(ok) nukleációból eredő hatások elkerülése is nagy jelentőséggel bír.

A fentiekből látható, hogy a diffúziós aszimmetria nanoskálájú hatásai amorf rendszerekben és a fázisnövekedési kinetikák vizsgálata rendezett fázisokat tartalmazó kétalkotós rendszerekben fontos és még nagyrészt feltáratlan terület. A fentiekén túl - minthogy eddig nagyrészt egydimenziós szimulációkat folytattak - a vizsgálatok kiterjesztésének egyik természetesen tekinthető iránya a három dimenziós problémák csoportja, így pl. a nukleációs és növekedési folyamatok vizsgálata izotróp rendszerekben.

2. fejezet

Célkitűzés

Dolgozatom célja, hogy a diffúziós aszimmetria nanoszerkezetekben jelentkező hatásainak kísérleti vizsgálatát diffúziós szempontból 1D rendszerekben kiterjesszük az eddig nem vizsgált anyagcsaládokra (rendeződő ötvözetek illetve amorf anyagok) és ezzel az eddig felhalmozott ismereteket kiegészítsük.

Céлом volt továbbá, az 1D diffúziós vizsgálatok kiterjesztése 3D diffúziós problémák felé. Szimulációs modelleket alkottunk ilyen rendszerek leírásához. Ezen szimulációs vizsgálatok, akárcsak a korábbi években, a jövőbeli kísérletek előkészítésében komoly szerepet játszhatnak.

3. fejezet

Elméleti áttekintés

Ez a fejezet a diffúzió leírását szolgáló egyenletek bemutatásáról szól, külön kitékintéssel a szemcsehatár diffúzióinak a kísérleti munka szempontjából lényeges elemeire. Végül ismertetem a szimulációkban használt kinetikus Monte Carlo (KMC) modell legfontosabb alapvetéseit.

3.1. Térfogati diffúzió

3.1.1. A klasszikus, Fick-féle diffúzió

Az atomi mozgások leírásának legáltalánosabb módja az ún. Fick-egyenletek használata. Az első Fick-egyenlet a diffúziós áramsűrűség (\vec{j}) és a koncentráció (ρ) közötti kapcsolatot adja meg a diffúziós együttható tenzor segítségével (\hat{D}):

$$\vec{j} = -\hat{D}\text{grad}\rho. \quad (3.1)$$

A másik alapegyenletet, az anyagmegmaradást leíró kontinuitási egyenletet akkor használhatjuk, ha a diffundáló részecskék egymással nem alkotnak új, más típusú részecskéket:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0. \quad (3.2)$$

Ha ez a feltétel a teljesül a 3.1 és 3.2 kombinációja szabadon elvégezhető, ami a Fick II. törvényhez vezet:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div}(\hat{D} \operatorname{grad} \rho). \quad (3.3)$$

Amennyiben izotróp kristályunk (vagy éppen amorf anyagunk) van, abban az esetben a \hat{D} tenzort egy skalárral D helyettesíthetjük. Ha a koncentráció csak egy irányban változik (ami a leggyakrabban alkalmazott elrendezés diffúziós kísérleteknél) abban az esetben Fick II törvénye az alábbi alakba írható:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right). \quad (3.4)$$

Az irodalomban igen gyakori egy további feltételezés használata, nevezetesen a diffúziós együttható koncentráció függetlenségének a feltevése. Ebben az esetben az egyenlet a következő alakra hozható:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (3.5)$$

ami az egyenlet legismertebb alakja, gyakran ezt az egyenletet nevezik Fick II. egyenletének.

Fick II. törvényének [(3.4) egyenlet] további vizsgálatához vezessük be a $\lambda = x/t^{1/2}$ új változót (Boltzmann transzformáció [5]). Ez a transzformáció csak akkor használható, ha a kezdeti és határfeltételek csak a λ változótól függenek.

Mivel

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{d}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d}{d\lambda},$$

és

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{d}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\lambda}{2t} \frac{d}{d\lambda},$$

a Boltzmann transzformáció a (3.4) parciális differenciálegyenletet egy másodrendű közönséges differenciálegyenletté alakítja:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right). \quad (3.6)$$

Ennek a differenciálegyenletnek a megoldása csak a $\lambda = x/t^{1/2}$ függvénye lesz. Például állandó D esetén az (3.6) egyenlet a következő alakot ölti:

$$\lambda \frac{dc}{d\lambda} = -2D \frac{d^2c}{d\lambda^2}. \quad (3.7)$$

Ezt megoldva és λ kifejezését visszaírva kapjuk, hogy

$$c(\lambda) = A + B \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (3.8)$$

az A és B konstansokat kezdeti és határfeltételeket figyelembe véve tudjuk meghatározni. A 3.6 egyenletből látható, hogy egy állandó koncentrációjú

sík az idő négyzetgyökével arányosan fog elmozdulni. Mivel c csak a $\lambda = x/t^{1/2}$ függvénye konstans c esetén: $x \propto t^{1/2}$ [6].

Ez triviálisan teljesül kölcsönösen keveredő vagy fázisszeparálódó rendszerekre, de meg lehet mutatni, hogy amennyiben a határfelületi reakciók és a fázisok közötti versengés elhanyagolható, akkor egy szilárdtest-reakcióban keletkező fázis ξ vastagsága is hasonlóan négyzetgyökös módon növekszik [5].

3.1.2. Koncentrációfüggő diffúziós együttható

Vannak olyan helyzetek, ahol a Fick-egyenlet levezetésénél említett, koncentráció független diffúziós együttható feltételezése jól indokolható (pl. tracers öndiffúziós együttható mérések). Két különböző anyagból álló diffúziós pár esetén azonban a legkritkább esetben egyformák a diffúziós együtthatók a két mátrixban. Különösen igaz ez az alacsonyabb hőmérsékleten elvégzett hőkezelések esetére (a nanorendszereken végzett vizsgálatok jellemzően éppen alacsonyabb hőmérsékleten zajlanak).

A diffúziós együtthatók koncentrációfüggésének jellemzésére a két fázisban mért diffúziós együtthatók nagyságrendi különbségét mutató m' paramétert az [1] cikk vezette be. Az m' paraméter jellemzi a diffúziós aszimmetria mértékét.

Értelmezése a kísérleti adatokból lehetséges:

$$m' = \log_{10} \frac{D_i(A)}{D_i(B)}, \quad (3.9)$$

ahol a D indexében szereplő i a diffundáló atomot, míg a zárójelben szereplő A illetve B a tiszta A illetve B atomokból álló mátrixra utal.

Amennyiben nem tiszta A anyagunk, hanem valamilyen c koncentrációjú ötvözetünk van, úgy a diffúziós együttható

$$D(c) = D_0 \cdot \exp[m'c \cdot \ln(10)] \quad (3.10)$$

alakú, ahol a D_0 a tiszta B mátrixban mért diffúziós együttható. Az egyszerű exponenciális koncentráció függést mind kísérleti adatok, mind elméleti számítások igazolják. Ettől eltérő koncentrációfüggést elvéve említenek/valószínűsítenek az irodalomban.

Ez a m' paraméter összekapcsolható a párkölcsönhatási modelltől származó kötési energiák különbségeivel, ami így kapcsolatot teremt a modellezés és a kísérletek között. Erről a kapcsolatról a Monte Carlo módszerről szóló fejezetben számolok be részletesebben.

A diffúziós aszimmetriának, mint a nanoskálájú diffúzió új, meghatározó jelentőségű mennyiségének egyik első alkalmazása a Martin-féle egydimenziós determinisztikus, közvetlen kicserélődésen alapuló modell [7] egyenleteinek pontosítása volt [1].

A diffúziós aszimmetria jelenléte felerősíti azt a korábbról ismert hatást, hogy a kontinuum alapú Fick-egyenletek „elromlanak” [5], ha a diffúziós úthosszak összemérhetőek az atomsíkok távolságaival. Ez a hatás $D=\text{const}$ esetén azonban igazán csak a rácsállandóknál rövidebb úthosszak esetén válik jelentőssé. Ugyanakkor akár több száz atomi távolságra is kiterjedhet, ha m' nagy.

Az előző fejezetben láttuk, hogy a koncentrációtól nem függő diffúziós együttható esetén a határfelületek (meghatározott koncentrációjú síkok) eltolódási kinetikája mindig $x \propto t^{0.5}$ időfüggést mutat. Ebből a kifejezésből egy általánosított hatványfüggést hozhatunk létre, a k_c kinetikus exponens bevezetésével.

$$x(t) \propto t^{k_c}. \quad (3.11)$$

A klasszikus, Fick-féle diffúzió esetén a k_c értéke természetesen 0.5. Ennek az általánosításnak a koncentráció-függés hatásainak vizsgálatában lesz fontos szerepe, ugyanis a k_c segítségével egy számszerűsíthető paraméter segítségével jellemezhetjük a Fick-féle (parabolikus, négyzetgyökös) kinetikától való eltérést (és annak mértékét!).

A szimulációk szerint a diffúziós aszimmetriának több következménye is van

- i) a határfelület a diffúziós folyamat során éles marad [1] korlátlan kölcsönös oldékonyságú (azaz ideális) rendszerekben
- ii) a diffúziós kinetika eltérhet a Fick-félétől ($k_c \neq 0.5$) [2, 4]. Részletesebben analizálva a problémát sikerült kimutatni, hogy a diffúziós aszimmetria miatt „interfész kontroll” (azaz a határfelület véges átteresztőképessége kontrollálja a folyamatot) léphet fel [8], hasonlóan az irodalomban régóta használt, de atomi szinten nem magyarázott „határfelületi reakció kontrollhoz” [9, 10, 11, 12]
- iii) az elmosott határfelület élesedhet, akkor is, ha kölcsönösen keveredő rendszerünk van [13]
- iv) a kezdeti reakcióréteg vékonyodhat (szélsőséges esetben feloldódhat), noha a kémia a növekedését jósolja [14], majd ezt követően a sztöchiometriától jelentősen eltérő koncentrációval keletkezik újra, és csak lassan veszi fel az egyensúlyi értéket
- v) ezek az effektusok valódi nanojelenségek, hosszabb távon (az anyagpártól függően 0.1-100 nm diffúziós hosszak esetén) helyreáll a Fick-törvények érvényessége [8, 4]

További vizsgálatokkal azt is sikerült megmutatni, hogy ezek az effektusok még nagy diffúziós eredetű feszültségek megléte esetén is fellépnek [15]. Az elmúlt években a tanszéken és a külföldi partnereknél intenzív kísérleti munka folyt a megjósolt eredmények igazolására. Ennek keretében sikerült megmutatni az éles határfelület megmaradását [16], az elmosott határfelület élesedését [3], valamint a nem Fick-féle kinetikát kölcsönösen keveredő [2] és fáziszeparálódó [17] rendszerre.

3.2. Szemcsehatár diffúzió

Homogén rendszerekben (egykristályos vagy amorf anyagban) a korábbi egyenletek önmagukban alkalmasak a diffúziós folyamatok leírására. A

legtöbb mintában azonban jelen vannak a különböző diffúziós rövidzárak, melyek mentén a térfogati diffúziónál (D_v) akár több nagyságrenddel gyorsabb anyagtranszport lehetséges. A legfontosabb ilyen rövidzárak a D_{gb} együtthathatók jellemzett szemcsehatárok. Alacsony hőmérsékleten a poliész és még inkább a nanokristályos anyagokban a diffúzió jórészt a szemcsehatárokon zajlik.

Polikristályos anyagokban a térfogati és a szemcsehatár diffúzió viszonyától függően három kinetikát (A, B és C) különböztetünk meg Harrison felosztása [18] alapján.

„A” kinetika. Megfelelően hosszú diffúziós hőkezelés és/vagy elegendően kicsi szemcseméret (d) esetén, vagyis amikor a térfogati behatolás ($\sqrt{D_v t}$) jelentősen nagyobb mint a szemcseméret ($\sqrt{D_v t} \gg d$), az egyes szemcsék diffúziós terei átlapolnak. A minta homogén közegként viselkedik diffúzió szempontjából, melyet egy effektív D_{eff} diffúziós együtthathatóval jellemezhetünk. Ez az effektív együtthatható a térfogati és szemcsehatár együtthathatók megfelelő súlyozásával kapható. Így $D_{eff} = fD_{gb} + (1 - f)D_v$, az f súlyfaktor a szemcsehatár-hányad.

„B” kinetika. Ebben az esetben az anyag térfogati diffúzióval a felületről és a szemcsehatárokból bejut a szemcsékbe, de a térfogati diffúziós úthossz kicsi a szemcsehatár diffúziós úthosszhoz képest így nem alakul ki az egységes diffúziós front mint az „A” kinetika esetében. A hagyományos szemcsehatár diffúziós mérések során igen gyakori a „B” kinetika.

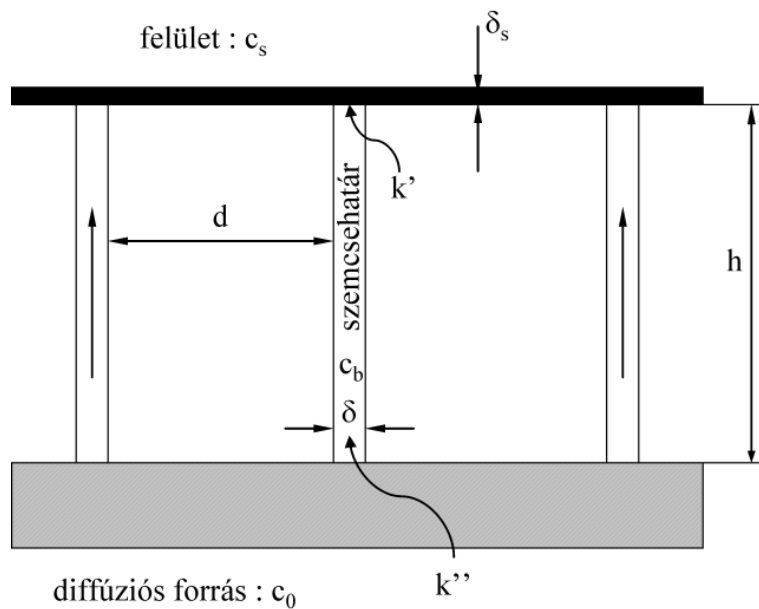
„C” kinetika. Amennyiben $\sqrt{D_v t} < \delta/20$ [19], azaz a térfogati behatolás jelentősen kisebb mint a szemcsehatárok szélessége (δ), akkor az anyagtranszport gyakorlatilag csak a szemcsehatárokon történik és így mind a felületről, mind a szemcsehatárokból a szemcsékbe folyó anyagáram elhanyagolható lesz. Ekkor diffúziós szempontból az anyag ismét homogénként viselkedik (mint az „A” kinetika esetében), de a diffúziót csak a szemcsehatár diffúziós együtthatható jellemzi.

A „C” kinetikában történő mérés előnye, hogy nincs szükség semmilyen feltevésre a szemcsehatár szélességgel kapcsolatban (szemben a „B” kinetikájú

mérésekkel [20, 21, 22, 23, 24]). Problémát jelent ugyanakkor, hogy ebben a kinetikában igen nehéz méréseket végezni. Az ilyen méréseket legkönnyebben valamilyen felületanalitikai módszer segítségével valósíthatjuk meg: a szemcsehatárokon át a felületre áramló anyag akkumulálódását mérhetjük az idő előrehaladtával.

3.2.1. Hwang-Balluffi modell

„C” kinetikában történő mérésre például a Hwang és Balluffi által kidolgozott [25] módszer ad lehetőséget. Modelljünkben vékonyfilmben egyenlő távolságokban elhelyezkedő párhuzamos szemcsehatárokból lezajló diffúziót vizsgálták a „C” kinetika feltételei között. 3.1 ábra szemlélteti a modellben használt jelöléseket. A szemcsehatár diffúziós együtthatóját ebben a modellben a felületi akkumuláció mérésével határozhatjuk meg.



3.1. ábra. A Hwang-Balluffi modell jelölésrendszere.

Hwang és Balluffi feltételezték, hogy a szemcsehatárokon keresztül a felületre került anyag azonnal szétterül a felületen. Különböző határfeltétek

esetére meghatározták a felületi koncentráció (c_s) és a szemcsehatárbeli difúziós együttható (D_{gb}) közötti összefüggést:

$$\left(\frac{k''}{k'}\right) \frac{c_s}{c_0} = 1 - \exp(-\omega t) \quad (3.12)$$

$$\omega = \frac{\delta D_{gb} \lambda}{\delta_s h k'}, \quad (3.13)$$

ahol λ a szemcsehatár sűrűség, c_0 a forrás koncentrációja, $k' (= c_s/c_b)$ a szabad felület és a szemcsehatár közötti határfelületen a szegregációs együttható, δ a szemcsehatárok szélessége, δ_s a szegregált réteg vastagsága $k'' (= c_b/c_0)$ pedig a szemcsehatár és a forrás felület közötti határfelületre vonatkozó szegregációs együttható. Az egyenlet ezen alakja nem pontosan egyezik a [25] -ben megadottal, hanem egy annál általánosabb forma [19, 26].

Sokszor célszerű szegregációs faktorokat és a forráserősséget egyetlen tagként, egy c'_0 effektív forráserősséggént kezelni.

$$c_s = c'_0 \cdot [1 - \exp(-\omega t)]$$

$$c'_0 = \frac{k'}{k''} \cdot c_0 \quad (3.14)$$

Ezt a mennyiséget általában nem ismerjük, és szabad paraméterként kezeljük a kísérleti adatok kiértékelése során. Azt a c'_0 értéket tekintjük megfelelőnek, ahol kísérleti pontok a legjobban illeszkednek az egyenesre (lásd később).

A Hwang-Balluffi egyenlet a következő feltételek teljesülése esetén használható:

- i) a felületre a szemcsehatárokon át folyó anyagáram elérte a kvázi stationárius értéket
- ii) a felületi diffúzió elegendően gyors a megérkező atomok egyenletes elosztásához
- iii) a szemcsehatár/forrás határfelületen a diffundáló atomok koncentrációja állandó.

3.3. Monte Carlo szimuláció

A Monte Carlo (MC) módszer egy átfogó elnevezése az olyan algoritmusoknak, amelyek a feladatok megoldása során véletlenszámokat használnak fel. Megjelenésük a 40-es 50-es évekre tehető az első elektronikus számítógépek elterjedésének idejére. A névben szereplő „Monte Carlo” szó a szerencsejátékokhoz hasonló véletlen jelleget hangsúlyozza. Az egyik legismertebb módszer az ún. Teller-Metropolis féle MC [27], mely különböző sokaságok modellezésére használható. Az erre a módszerre épülő szimulációk leggyakoribb alkalmazási területe a fizikai rendszerek (különböző) egyensúlyi tulajdonságainak (párhuzamos) vizsgálata.

A 60-as években egy másfajta szimulációs technikát is elkezdtek kifejleszteni az MC módszert felhasználva. Itt nem az egyensúlyi állapot, hanem a dinamikus fejlődés vizsgálata volt a célkitűzés. Az első alkalmazása a sugárkárosodás és az azt követő relaxáció 1966-os modellezése volt [28]. A későbbiek során ugyanezt a módszert felhasználták a felületi adszorpció tanulmányozására [29, 30], a statisztikus fizika különböző területein [31, 32], és ami a témánk szempontjából a leglényegesebb a diffúzió leírásában [33, 34] is.

A következő alfejezetben ismertetem ezt a módszert, a kinetikus Monte Carlo szimulációt.

3.3.1. Kinetikus Monte Carlo

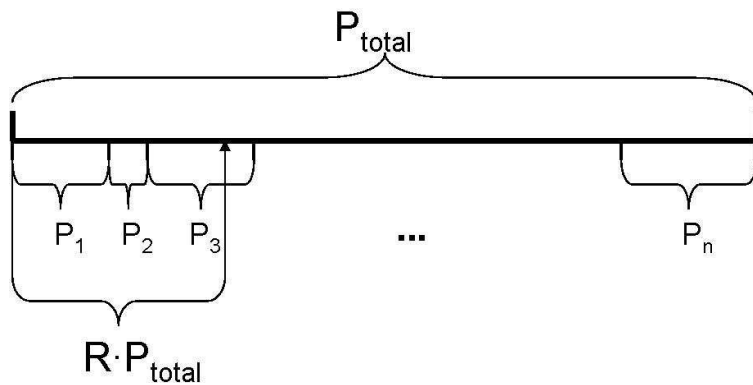
Amennyiben egy fizikai folyamatban a párhuzamos események száma kicsi és a lényegi változásokhoz nagy mennyiségű sikeres kimenetel szükséges, akkor

a klasszikus Teller-Metropolis [27] típusú szimulációk alkalmazhatósága korlátozott. Egy ilyen fizikai folyamat időfejlődésének tanulmányozására igen alkalmas módszer a Kinetikus Monte Carlo (KMC) szimuláció [28, 32], abban az esetben, ha egy-egy részfolyamat kimeneteli valószínűségeit ismerjük. Ezek a kimeneteli valószínűségek (pl. a vakancia ugrási frekvenciái egy adott irányban) a számítás bemenő paraméterei, azokat a szimuláció nem képes önállóan előállítani. Ez természetesen leszűkíti a KMC alkalmazását olyan esetekre, ahol a kimeneteli valószínűségek kiszámíthatóak. Az egyszerűbb megfogalmazás kedvéért a továbbiakban egy vakancia mechanizmusú diffúzióra vonatkozó KMC szimuláció példáján keresztül mutatom be a módszer alapelveit.

Egy tipikus Monte Carlo cellában (pár százertől néhány millióig terjedő elemszámmal) már egyetlen vakancia is nagy túltelítettségnek felel meg, így a számításokat a leggyakrabban egyetlen vakancia segítségével végzik. Amennyiben tiszta vakanciamechanizmust használunk, akkor a kristályrácsban lévő atomok csak a vakanciával cserélhetnek helyet. Amennyiben csupán a legközelebbi szomszédok közötti párkölcsönhatást engedélyezünk (n-n közelítés) akkor a vakanciának egy kétalkotós ötvözetben, a kristályszerkezettől függően, csupán 4-12 különböző környezete lehetséges.

A KMC során minden egyes Monte Carlo ciklusban végrehajtunk egy atom-vakancia cserét és kiszámítjuk az ehhez szükséges időt (lásd a következő fejezetbenben). Azt hogy a lehetséges ugrásokból melyik valósul meg, azt a következő formula segítségével számítjuk ki.

Legyen egy adott helyzetben n darab lehetséges atom-vakancia helycsere. Ezek valószínűségeit rendre jelölje $P_1, P_2 \dots P_n$, ezek összegét pedig P_{total} . Ábrázoljuk ezt egy számegyenesen, ahogy az a 3.2 ábrán látható. Generáljunk egy R , 0 és 1 közötti véletlenszámot, valamilyen módszerrel (a KMC alkalmazásokban általánosan elfogadott a nyílt forráskódú Mersenne-Twister generátor [35]), majd szorozzuk ezt össze P_{total} -al. A 3.2 ábrán látható esetben $R \cdot P_{total}$ a $P_1 + P_2$ -nél nagyobb, de a $P_1 + P_2 + P_3$ -nál már kisebb így az előzőleg hármással jelölt ugrás fog megvalósulni.



3.2. ábra. Sematikus ábra a KMC működési elvéről.

3.3.2. A „Residence Time” algoritmus

Mivel egy KMC-ben minden egyes próbálkozás sikeres, így az idő nyomon követése a Monte Carlo próbálkozások számával nem lehetséges. Különösen súlyos a helyzet, ha a vakanciaugrások valószínűsége nagy helyfüggést/koncentrációfüggést mutat, ekkor ugyanis még abban sem bízhatunk, hogy kellően hosszú futási idők után az eltelt „valós idő” arányos lesz a Monte Carlo ugrások számával.

Erre a problémára ad megoldást a „Residence Time” algoritmus (RTA) [32]. Az RTA során egy másik Monte Carlo ciklust építünk be a helycserét meghatározó számolás mellé, amely az idő nyomon követését szolgálja. Ennek során az ugrások összvalószínűségének felhasználásával az alábbi egyenlettel generáljuk az ugráshoz szükséges időt.

$$t = \frac{1}{P_{total}} \cdot \ln(R_2), \quad (3.15)$$

ahol R_2 az időméréshez generált új véletlenszám, P_{total} pedig az összesített kimeneti valószínűség. Egy teljes KMC lépés tehát két részből tevődik össze, a vakanciaugrás irányának és az ehhez szükséges időnek a meghatározásából.

3.3.3. Az ugrási frekvenciák meghatározása

A KMC módszer számára a legfontosabb feladat a vakancia-atom ugrási frekvenciák/valószínűségek meghatározása. Általában Arrhenius-típusú alakot tételezünk fel:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right), \quad (3.16)$$

ahol E az ugrásra váró atom kötési energiája, T a hőmérséklet, k_B pedig a Boltzmann-állandó. Azaz az ugrási valószínűség meghatározásához a kötési energiák kiszámítására van szükségünk. Ezt megtehetjük pl. a párkölcsönhatási modell alapján:

$$E_A = n_A \cdot V_{AA} + (n - n_A) \cdot V_{AB}, \quad (3.17)$$

míg egy B atomé:

$$E_B = n_A \cdot V_{AB} + (n - n_A) \cdot V_{BB}, \quad (3.18)$$

ahol az n az összes szomszéd számát jelöli (ez pl. bcc estében 8, fcc esetében 12) a n_A az A atom szomszédok számát jelöli V_{AA} , V_{AB} , V_{BB} pedig a megfelelő párkölcsönhatási energiák. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban csupán az A atomokra vonatkozó számításokat mutatom be.

Bevezetve a V keveredési entalpiával arányos szilárdoldat paramétert (a szokásos módon $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$) az 3.17 egyenlet a következő alakra hozható:

$$E = (n + n_A) \cdot \frac{V_{AA}}{2} - (n + n_A) \cdot \frac{V_{BB}}{2} (n - n_A) \cdot V + n \cdot V_{BB}, \quad (3.19)$$

amennyiben bevezetjük az M paramétert ($M = \frac{V_{AA}-V_{BB}}{2}$) akkor az egyenleteink a következő formát veszik fel:

$$E_A = (n + n_A) \cdot M + (n - n_A) \cdot V + n \cdot V_{BB}, \quad (3.20)$$

$$E_B = n_A \cdot M + n_A \cdot V + n \cdot V_{BB}. \quad (3.21)$$

Jól látható, hogy ezekben az egyenletekben a V_{BB} kivételével nem szerepelnek a párkölcsönhatási energiák, és a V_{BB} is azonos szorzóval áll mindkét egyenletben, azaz lényegében egy egyszerű nullponteltolásnak tekinthető. A további paraméterek egyértelmű fizikai jelentéssel bírnak, ugyanis az n koordinációs szám, az n_A a lokális koncentrációt mutatja, V a keveredési entalpiával, M pedig a diffúziós aszimmetriával (3.9) hozható kapcsolatba [36].

$$m' = \frac{2nM}{kT} \cdot \log_{10} e. \quad (3.22)$$

Az ugrási frekvenciákat/valószínűségeket végül a 3.20 és 3.21 egy megfelelő átírásából kaphatjuk meg:

$$P_A = P_0 \cdot \exp \left[\frac{n_A(V - M)}{k_B T} \right] \quad (3.23)$$

$$P_B = P_0 \cdot \exp \left[\frac{(n - n_A)(V + M)}{k_B T} \right], \quad (3.24)$$

ahol P_A illetve P_B a tényleges ugrási frekvencia, P_0 pedig a nyeregponti

energiából, a próbálkozási frekvenciából és az nV_{AB} tagból (nullponteltolásból) képzett mennyiség. Jól látható, hogy P_0 csak az idő abszolút értékét befolyásolja (de ezt amúgy is korrigálnunk kellene a KMC vakancia túltelítettsége miatt).

4. fejezet

Kísérleti módszerek

Ebben a fejezetben bemutatom a mintakészítéshez és a mérésekhez felhasznált módszereket, eszközöket.

Az Ag hordozóra felvitt Pd rendszer vizsgálatát a Paul Cézanne Egyetemen (régábban Aix-Marseille III Egyetem) található Auger elektron spektroszkóppal (AES) végeztük. A műszer ultranagy vákuumban (UHV) üzemelt, és az analizáló kamrába beépítettek egy párologtató forrást valamint egy Ar-ion ágyút a minta felületének megtisztításához. Ez a rendszer in situ mérést tett lehetővé.

Az amorf Si Ge-ba történő beoldódásának méréséhez részben, a már korábban említett, marseille-i AES berendezést részben pedig az Ulmi Egyetem található röntgen fotoelektron spektroszkópot (XPS) használtuk. Az analizáló kamrában a felület tisztaságának ellenőrzésére ultraibolya fotoelektron spektroszkópiát (UPS) lehetett végezni. A preparációs kamrában lehetőség volt elektronsugaras párologtatásra, így a Si réteg felpárologtatása már in situ körülmények között mehetett végbe. Mind az analizáló, mind a preparációs kamra UHV körülményeket garantált.

A Co/Si rendszerben lejátszódó folyamatokat a berlini BESSY szinkrotron nagy intenzitású, keményröntgen mérőállásánál (MAGS nyalábcsonna) vizsgáltuk, nagyvákuumban. Itt egy 6 körös goniométer segítségével vettük fel az előre elkészített multiréteges minták diffrakciós spektrumait a

hőkezelés során. A multiréteges mintákat a Debrecenben található magnetronos porlasztóval állították elő.

4.1. Fotoelektron spektroszkópia és Auger elektron spektroszkópia

4.1.1. Bevezetés

Elektromágneses sugárzás hatására az atomokról elektronok szakadhatnak ki, ez az ún. fotoeffektus jelensége. A $h\nu$ energiájú fotont az elektron teljes mértékben elnyeli és amennyiben ez az érték meghaladja az elektron kötési energiáját (E_k) akkor egy

$$E_{mozg} = h\nu - E_k \quad (4.1)$$

energiájú elektron lép ki az atomból. Amennyiben a foton $h\nu$ energiáját ismerjük az elektron mozgási energiájának méréséből meghatározhatjuk kötési energiáját. Mivel a kötési energiák egy-egy elemre jellemzőek, így a kilépő elektronok mozgási energiájának méréséből az adott elem aránya a mintában, végső soron a minta összetétele meghatározható.

Amennyiben a foton energiájának félértékszélessége kicsi, abban az esetben még a kémiai környezet meghatározására is van mód. Még a nem monokromatizált röntgenforrások (tipikusan Mg $K\alpha$ illetve Al $K\alpha$ esetenként Cu $K\alpha$) is bőven elégségesek pl. a tiszta anyagok és oxidjaik megkülönböztetésére.

Az XPS módszerben a röntgensugárzás energiája elég nagy ahhoz, hogy az atomtörzs elektronjait is gerjessze. A mért spektrumban ezek a törzselektronok játsszák a kulcsszerepet. Természetesen a valenciaelektronok is gerjesztődnek, azonban a röntgensugárzás relatíve nagy félértékszélessége miatt a valenciasáv tanulmányozása nem lehetséges. Az XPS csúcsokat az elektron jellemző kvantumszámai alapján nevezik el (pl. $Ge3p\ 1/2$).

A valenciasáv részletes megfigyeléséhez az UPS módszer használható, mivel itt kis energiájú és keskeny féltértékű fotonokkal gerjesztjük az elektronokat. Az UPS másik előnyös tulajdonsága, a kis gerjesztési és elektronenergiáknak köszönhetően rendkívül felületérzékeny mivolta.

Az AES sok hasonlóságot mutat a XPS-sel. Fontos különbség, hogy a fotoelektron spektroszkópiától eltérően itt nagyenergiás elektronnyalábbal gerjesztjük a mintát. A rugalmatlan elektronszóródás miatt a kilépő elektronok energiaszórása túl nagy lenne, így ezek az elektronok analitikai célra nem használhatóak fel. Az Auger folyamat révén azonban lehetőségünk nyílik kis féltértékű, karakterisztikus elektronok detektálására.

Az Auger-effektus során a kilökött elektron helyére egy nagyobb energiájú elektron gerjesztődik le. Az így felszabaduló energiát pedig nem röntgensugárzás formájában adja le az atom, hanem egy külső elektronnak adja át. Mivel ebben a folyamatban csupán a kötési energiák különbsége szerepel így az elektronenergia jellemző lesz az anyagi minőségre. Speciális esetekben a kémiai környezetre vonatkozó információk is kinyerhetők az AES segítségével, pl. a tiszta Si és a SiO_x jól elválasztható.

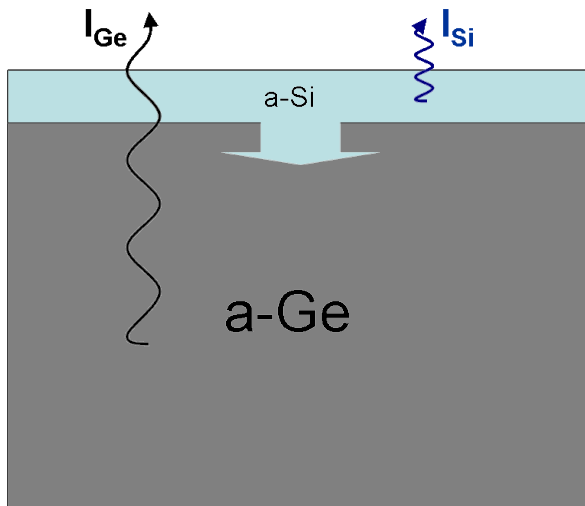
Az AES-nél alkalmazott standard jelölés szerint, az első betű a szabad (üres) elektron héjat jelöli, a második a legerjesztődő elektront adó héjat, míg a harmadik a távozó elektron héját mutatja meg (pl. *Ge LMM*). Amennyiben valamelyik elektron a fémek vegyértéksávjából eredne, akkor azt *V* betűvel jelöljük.

Természetesen röntgensugaras gerjesztés esetén is keletkeznek Auger elektronok, de az XPS esetén inkább zavaró a szerepük.

4.1.2. Felület specifikusság

Bármely szilárdtestben mozgó elektron bizonyos valószínűséggel megtesz egy adott távolságot mielőtt rugalmatlan ütközésben elvesztené mozgási energiájának egy részét vagy teljes egészét. Azt az átlagos távolságot, amit egy elektron egy adott mátrixban befut, mielőtt ütközik és ennek következtében energiát veszít inelasztikus átlagos szabad úthossznak (Inelastic Mean Free Path, IMFP, λ) hívjuk. Az IMFP értéke az elektron energiájától és a mátrixot alkotó anyagtól függ. Bizonyos esetekben ez az érték közvetlen

mérésekből megállapítható, a legtöbb esetben azonban közelítő formulák segítségével számíthatjuk ki. Az irodalomban általánosan elfogadott a Seah-Dench formulaként ismert összefüggés [37, 38] mely mind az AES, mind az XPS adatok kiértékelésében jól használható. A Si/Ge rendszer (4.1 ábra) esetében az Auger elektronok szabad úthosszára a Tanuma-féle formula [39] pontosabb eredményt szolgáltat. Mindkét esetben igaz azonban az a megállapítás, hogy a szabad úthossz jellemzően 1-10 atomréteg nagyságrendbe esik, így csak a szabad felülethez legközelebbi rétegekről kapunk információt.



4.1. ábra. A diffúziós pár szemléltetése: a fedő Si rétegből és az alatta lévő Ge rétegből is elektronok lépnek ki. A Si réteg a Ge elektronok intenzitását exponenciálisan csökkenti. Ez hatás egyre gyengül, ahogy a diffúzió vékonyítja a Si réteget.

$$I_x = I_\infty \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (4.2)$$

4.1.3. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

A méréshez használt XPS berendezés nem monokromatizált Al $K\alpha$ röntgenforrással volt felszerelve. Ez a szokásos Mg $K\alpha$ katódhoz képest rosszabb félértékisélességű forrás, azonban annál nagyobb energiájú, ami a Ge detektálása szempontjából kulcsfontosságú. A mérés jellegénél fogva a rosszabb energiafeloldás nem volt lényeges szempont. Az elektronok detektálását egy 100 mm-es félgömb (hemiszfrikus) elektron analizátor végezte (Phoibos MCD 100). Ebbe a rendszerben öt egymástól független csatorna elektron sokszorozót (channeltront) építettek be, mely nagymértékben felgyorsította az adatgyűjtést. A mérés során lehetőségünk volt az analizátor átviteli szintjének (pass energy) beállítására, ezzel a berendezést optimalizálhattuk annak függvényében, hogy élesebb csúcsokra (pl. a tisztaság ellenőrzése) vagy nagy sebességre (hőkezelések) volt szükségünk. A mérőrendszer vezérlőprogramja lehetővé tette az automatizált adatgyűjtést, előre beállított késleltetési idővel.

A kiértékelésben a csúcsok területét integráljuk és ezek fejlődését követjük. Az esetleg intenzitás ingadozások miatt célszerű a csúcsok arányát megfigyelni az egyszerű csúcsértékek helyett.

A minta egy speciális tartóra volt felerősítve amely lehetővé tette a vákuumrendszerben történő mozgást is. A mintatartó 5 független szabadsági fokot biztosított (X, Y, Z irányú mozgatás és két forgatási irány), így a mintát a méréshez szükséges ideális helyzetbe lehetett beállítani, maximalizálva a detektált elektronok számát. A minta fűtését egy elektronbombázós kemence biztosította. A hőmérséklet mérését pirométerrel végeztük. Az egyes mérések előtt illetve a minta-előkészítések során széles spektrum (0 és 1500 eV kötési energia között) felvételével (survey scan) ellenőriztük a minta felületének tisztaságát és oxidmentességét.

4.1.4. Auger elektron spektroszkópia (AES)

A Marseille-ben található AES izzókatódos forrással rendelkezik, maximuman 2050 eV energiát és 90-110 μA áramerősséget képes előállítani. Az elektronokat egy hengertükör analizátorral (Riber OPC 105) gyűjthetjük

be, majd a kapott spektrumot egy lock-in (Princeton Applied Research) erősítővel differenciáljuk. A kiértékelésben a csúcstól-csúcsig magasságokat használjuk fel. Az áramingadozás itt az XPS-hez képest nagyobb, ezért mindig csúcsarányokkal kell dolgozni.

A mintatartó X,Y,Z irányban mozgatható emellett két tengely mentén forgatható, a forgatásnak a minta tisztítása és a párologtatás során van jelentősége.

A mérések során néhány előre kiválasztott relatíve keskeny ablakban ($\propto 50$ eV) végeztünk méréseket, rendszeres időközönként beiktatott a teljes spektrumra (0-550 eV az Ag/Pd mérés illetve 0-1200 eV a Si/Ge mérés során) kiterjedő ellenőrző vizsgálatokkal (survey scan) megszakítva.

4.1.5. Ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS)

Az UPS-hez beépített He kisülési lámpa állt rendelkezésre, ennek He-I (21.2 eV) valamint He-II (40.2 eV) vonalát használtuk. Mivel az UPS információs mélysége kisebb (tipikusan 1-2 atomréteg), ezért kiválóan alkalmas a hordozóra leválasztott réteg folytonosságának ellenőrzésére vagy a felületi szennyezők kimutatására. Fő műszerként azonban nem használható mivel a törzselektronok gerjesztéséhez nem rendelkezik elegendő energiával, így az összetétel meghatározása nem lehetséges.

4.2. Röntgendiffrakció (XRD) szinkrotronnal

Régóta ismert tény, hogy a különböző sugárzások, amennyiben hullámhosszukkal összemérhető periodicitású akadályba ütköznek, akkor diffrakciós mintázatot hoznak létre. A látható fény számára ilyenek a mesterségesen előállított optikai rácsok. Hasonló periodikus szerkezetet jelentenek a kristályos anyagok is, két fontos különbséget figyelembe véve: a legtöbb anyag a látható fény számára átlátszatlan illetve az atomsíkok távolságai lényegesen kisebbek a látható fény hullámhosszánál. Így diffrakciós jelenségek nem lépnek fel látható fény alkalmazásánál.

A röntgensugárzás 1895-ös felfedezését követően mindkét probléma megoldást nyert. A röntgensugárzás számára az anyagok makroméretéig

is többé-kevésbé átlátszóak, valamint a röntgensugárzás hullámhossza az atomi távolságok nagyságrendjébe esik (egy 10 keV energiájú röntgenfoton hullámhossza ≈ 0.12 nm). Az első, Laue féle kísérlet sikeresen bizonyította a kristályrács létezését és a röntgensugárzás hullámtermészetét. Az alkalmazás szempontjából azonban jóval hasznosabbnak bizonyult a pordiffrakciós módszer.

4.2.1. Pordiffrakció

A diffrakcióra érvényes Bragg-egyenlet alapján minden θ szögre (a röntgensugárzás és a kristálysík egymáshoz viszonyított szöge) maximumot kapunk, ha az alábbi feltételek teljesülnek:

$$N\lambda = 2d \cdot \sin(\theta), \quad (4.3)$$

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \sin(\theta), \quad (4.4)$$

ahol N az elhajlított röntgensugárzás rendje, λ a röntgensugárzás hullámhossza, d pedig a kristálysíkok távolsága. A reflexiókat az N rend helyett a krisztallográfiában célszerűbb a (hkl) Miller indexekkel jellemezni, ezt az alakot mutatja köbös kristály esetére a 4.4 egyenlet, a a rácsállandó.

Amennyiben a monokromatikus röntgennyaláb egy igen finom polikristályos vagy pormintára jut akkor minden olyan irányban, ahol teljesül a Bragg-feltétel valamelyik krisztallit esetében reflexiót tapasztalhatunk. Ezek a reflexiók az eredeti nyalábbal koncentrikus kúpok alkotói mentén vannak, melyek az eredeti nyalábbal 2θ szöget zárnak be. A minta körül elhelyezett film (detektor) és a kúpok metszetei gyűrűket alkotnak. Az így megvalósított elrendezést Debye-Scherrer geometriának nevezzük.

Fontos tudni, hogy az egyszerű Bragg-egyenletből (4.3 vagy 4.4) csupán a reflexiók iránya számolható ki, de intenzitásuk nem. Ezt a geometriai

és az atomi formafaktorok felhasználásával kaphatjuk meg. Adott esetben az is előfordulhat, hogy adott irányokban nulla intenzitás adódik, ezek az úgynevezett tiltott reflexiók (pl. bcc rácsok esetében minden olyan reflexió, amelynél a Miller-indexek összege páratlan szám). Az elemekre és sok vegyületre jellemző intenzitásarányokat különböző táblázatokban találhatjuk meg.

Sok esetben a minta nem ideális polikristály, hanem pl. a kristallitok elrendezése csupán egy adott tengelyre merőleges síkban véletlenszerű. Az ilyen anyagokat egytengelyűen texturált anyagnak nevezzük. Amennyiben a textura tengelyének megfelelő irányból vesszük fel diffraktogramot egy ilyen mintáról azt tapasztaljuk, hogy a diffrakciós gyűrűk egy része hiányzik. A texturált anyagok diffraktogramjainak elemzésére számos módszer fejlődött ki az idők folyamán, ezek egyike az általunk használt Rietveld-Toraya modell [40, 41].

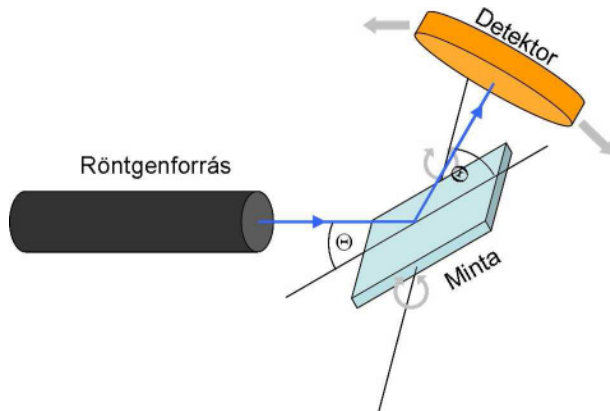
4.2.2. Bragg-Brentano vagy $\theta - 2\theta$ geometria

A gyakorlatban elterjedt még az ún. Bragg-Brentano elrendezés, mely sok esetben lényegesen jobb mérési körülményeket teremt az előbb említett Debye-Scherrer geometriánál. Ilyen típusú mérés filmmel nem csak detektorral valósítható meg. Ebben a geometriában egy sokkörös goniométerre helyezük a mintát és a detektort. A legalapvetőbb mérési mód a $\theta - 2\theta$ scan, ennek során a minta a röntgenyalábbal θ szöget zár, be míg a detektor ezzel egy időben a megfelelő helyen, a nyalábhoz képest 2θ szögnél helyezkedik el, ezt mutatja be vázlatosan a 4.2 ábra.

A MAGS nyalábcsatorna mérőállásánál is hasonló geometriát alkalmazó műszert használhattunk.

4.2.3. Szinkrotron röntgenforrás

A szinkrotron egy olyan részecskegyorsító berendezés, ahol mind a részecskéket pályán tartó mágneses tér, mind a gyorsító elektromos tér változik a nyalábbal. Ezzel a rendszerrel megoldható, hogy a részecskék állandó sugarú pályán haladjanak, így a részecskéket a korábbi ciklotronokkal elérhetetlen



4.2. ábra. A Bragg-Brentano geometria vázlata: a statikus röntgenforráshoz képest a minta θ szögben fordult el. A beesési szög megfelel a visszaverődési szögnek az egyszerű geometriai optika szerint, így a detektornak folyamatosan követnie kell a minta pozícióját és a röntgenforráshoz képest 2θ szögben kell állnia.

energiákra sikerült felgyorsítani. A szinkrotronokkal elérhető maximális energiát csupán az korlátozza, hogy a körpályán haladó, azaz gyorsuló elektromosan töltött részecskék elektromágneses sugárzást bocsátanak ki.

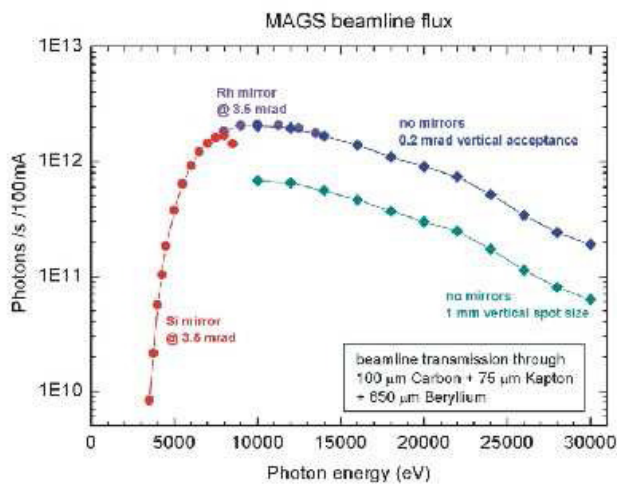
Az így keletkező szinkrotron sugárzás a röntgenforrások szempontjából új távlatokat nyitott. Ez a röntgentartományba eső elektromágneses sugárzás ugyanis sok nagyságrenddel nagyobb intenzitással és kisebb nyalábdivergenciával rendelkezik, mint egy hagyományos röntgensóból kilépő nyaláb. Ennek köszönhetően a szinkrotron röntgenforrások a legnagyobb fényességű mesterséges (és elérhető természetes) fényforrások a szabad elektron lézerek közeljövőben várható üzembe helyezéséig. A nagy fényességnek köszönhetően a szinkrotronsugárzást jól monokromatizálhatóvá teszi, így a megfelelő kristálymonokromátorok alkalmazásával rendkívül keskeny sávzélességű röntgensugárzás nyerhető. A szinkrotron működési mechanizmusából eredően a szinkrotron sugárzás rövid pulzusok sorozatából áll.

Az első szinkrotron röntgenforrások az elemi rész fizikában használt szinkrotronok 'parazita' felhasználásával alakultak ki a 60-as, 70-es években. A modern anyagtudomány, gyógyszerkutatás... stb igényeinek növekedése elhozta a speciálisan röntgenforrásként felépített szinkrotronokat. Eu-

rópában például Triesztben (ELETTRA), Grenoble-ban (ESRF) vagy Berlinben (BESSY) található szinkrotronröntgenforrás. Méréseinket a BESSY szinkrotronnál végeztük.

4.2.4. A MAGS *beamline* a BESSY-ben

A Hahn-Meitner Institut által üzemeltetett *MAGS* - Magnetic Scattering - mérőállás a BESSY szinkrotron legerősebb keményröntgen forrására, a 7T Wiggler-re csatlakozik [42]. A szinkrotronintenzitás megközelíti a jóval nagyobb ESRF-ben elérhető intenzitást (a nyaláb azonban kissé divergensebb). Az energia-intenzitás karakterisztikát a 4.3 ábra mutatja. Jól látható, hogy az intenzitás maximuma, a diffrakciós méréseink szempontjából rendkívül kedvező, 10 keV energiánál van.



4.3. ábra. A MAGS nyalábállás energia-intenzitás karakterisztikája. Forrás: <http://www.hmi.de/bereiche/SF/bessy/>.

A nyalábállás egy Huber 5021 típusú 6 körös goniométerrel rendelkezik, mely pontdetektorokkal van felszerelve, de külön kérésre 2D detektor is telepíthető. Az adatgyűjtésre és a goniométer vezérlésére a *Spec* programcsomagot használtuk.

A goniométerhez vákuumrendszer csatlakoztatható (4.4 ábra), melyet felülről egy vékony Be félgömb zár le, így a röntgensugárzás kellő intenzitással tud be- és kilépni a kamrából. Megfelelő előkészítéssel 10^{-7} mbar vákuum is elérhető a rendszerben, amely a kísérleteink számára elegendő volt.

A hőmérséklet szabályozást és mérést két termoelem segítségével oldottuk meg. Az egyiket a kemencére rögzítettük (ez szolgáltatta a szabályozó számára a jelet), míg a másikat rugóval a minta tetejére szorítottuk (ebből nyertük a mintahőmérséklet adatokat). A szabályozó ± 1 K pontossággal állította be a hőmérsékletet.

4.2.5. A PowderCell program

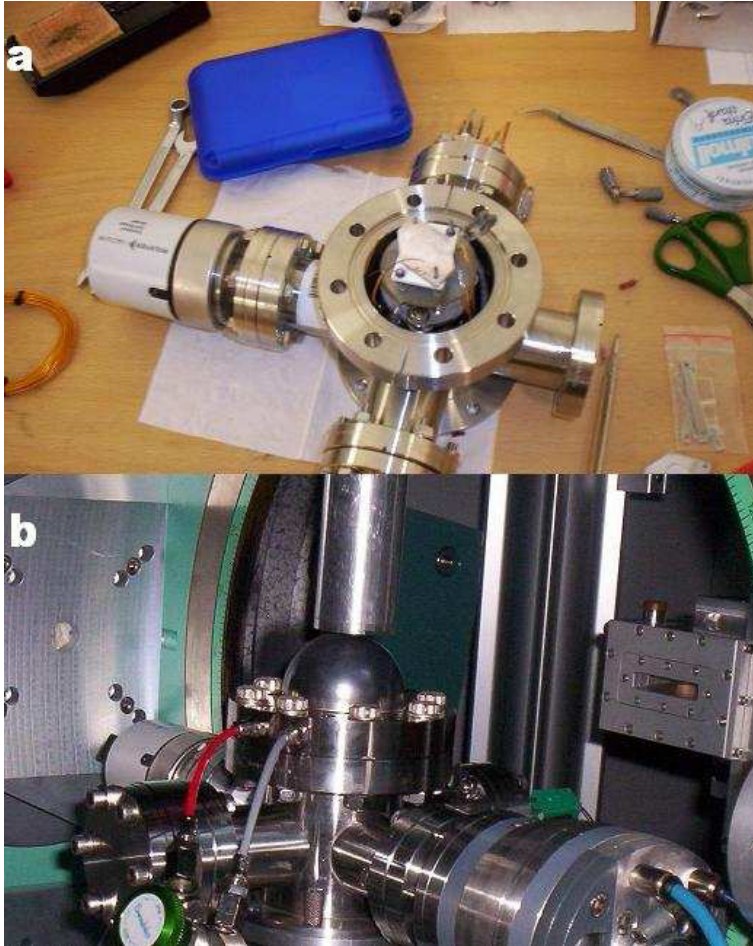
A német Szövetségi Anyagtudományi és Vizsgálati Intézet (BAM) kutatói által kifejlesztett PowderCell [43] program röntgendiffraktogramok szimulálására és XRD mérések kiértékelésére használható. A programban a koordináták segítségével előállíthatjuk az anyagunk elemi celláját majd elkészíthetjük a megfelelő szimulált diffrakciós spektrumokat.

A mért kísérleti spektrumunkat több ilyen szimulált spektrum súlyozott átlagaként kaphatjuk meg. A kísérleti adatok illesztésénél beállíthatjuk a röntgenforrás adatait (típus, energia, félértékszélesség) és a kísérleti elrendezést (Bragg-Brentano, Debye-Scherrer, Guinier), a csúcsalakot (Lorentz, Gauss vagy képzetes alakok), a diffrakciós csúcsok félértékszélességét, a fázisok arányát, a rácsparemetereket, és az esetleges texturákat (Rietveld-Toraya vagy March-Dollase). A háttérrel egy legfeljebb 13-ad rendű polinommal közelíthetjük.

4.3. Mintakészítés

4.3.1. Magnetronos porlasztás

A porlasztás során a vékonyrétegeket egy ionbombázásnak kitett céltárgy segítségével állítjuk elő, az ionokat egy (általában egyenfeszültségű gázkisü-



4.4. ábra. A mintatartó kamra nyitott állapotban (a) és a mérőállásban, már a Be félgömbbel lezárva (b).

léssel létrehozott) plazmából nyerjük ki. A céltárgy és a plazma közötti potenciálkülönbség hatására az ionok gyorsulnak és a targetbe ütközve különböző folyamatokat váltanak ki. Ezek közül a legfontosabb, hogy rugalmas ütközések révén átadják energiájukat a céltárgy atomjainak, amelyek így elhagyják a targetet.

Mivel az ionok általában pozitív töltésűek, így szigetelő vagy félvezető céltárgy használata esetén a céltárgy felületén pozitív tértöltés alakulhat ki. Ennek kiküszöbölésére váltakozó feszültséget kell kapcsolnunk a céltárgy és a plazma közé.

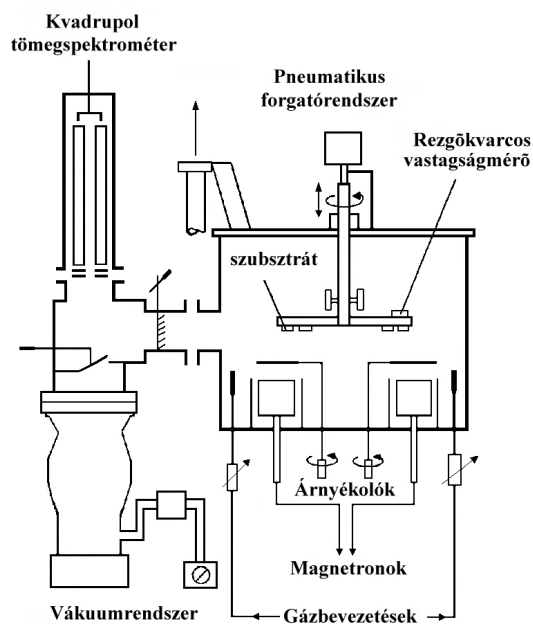
A manapság alkalmazott porlasztók legnagyobb része ún. magnetronos porlasztó. Egy ilyen berendezésben a céltárgy alatt egy speciális kiképzésű mágnes található, ez a mágnes a hatékonyabb plazmaképzésben és a porlasztáshoz szükséges feszültség csökkentésében játszik szerepet.

A magnetronos porlasztás során a vákuumkamrában nagyvákuum, míg a magnetronok közelében elővákuum van.

A magnetronos porlasztás segítségével, vegyület target esetén a sztöchiometriának megfelelő összetételű vékonyfilm készíthető vele. Megfelelően beállított magnetronokkal két különböző target esetén is jól kontrollált összetételű anyagokat lehet gyártani.

A tanszéken található magnetronos porlasztóberendezést Dr. Langer Gábor vezetésével építették. A rendszer végvákuuma 10^{-9} mbar. Három árnyékolt porlasztóforrással rendelkezik, melyek szigetelők, félvezetők és fémek porlasztására egyaránt alkalmasak. A porlasztáshoz 10^{-3} – 10^{-2} mbar nyomású, nagytisztaságú (99.999%) Ar gázt alkalmaztunk. A mintatartók fűthetőek, ugyanis egyes anyagok a mintahőmérséklet függvényében amorf vagy kristályos réteget hoznak létre a hordozó felületén.

A mintavastagságok méréséhez rezgőkvarcos vastagságmérő berendezést lehet alkalmazni. Pontosabb méréshez profilométert is használhatunk, természetesen már csak a kamrából eltávolított mintákon. A rendszer legfontosabb elemeit a 4.5 ábra ismerteti.



4.5. ábra. A tanszéki magnetronos porlasztó berendezés vázlata.

4.3.2. Elektronsugaras párologtatás

A mintakészítéshez Omicron EFM-3T típusú elektronsugaras párologtatót [44, 45] használtunk. Elektronsugaras párologtatás során a forrást elektronokkal történő bombázással fűtjük, így az párologni fog, és a hordozó felületén filmet hoz létre. A párologtató felépítése lehetővé tette, hogy tartó tégely nélkül párologtassuk a Si-t, ami jelentősen csökkentette a minta szennyeződését. A párologtatási sebességet a minta helyére helyezett rezgő kvarckristályos vastagságmérővel határoztuk meg. A vastagságmérés másik lehetséges módja maga az XPS berendezés volt, hiszen méréseink célja éppen a Si vastagságváltozásának nyomon követése volt.

5. fejezet

Si amorf Ge-ba történő beoldódási kinetikájának vizsgálata

A diffúziós aszimmetriával kapcsolatos vizsgálatok közül a k_c meghatározása kiemelkedő jelentőségű hiszen ez számszerűsített jellemzője az anomális diffúciónak. Ennek a jelenségnek a vizsgálata szisztematikus keretek között zajlik a tanszéken, a korábbi kísérletek alapján új, eddig nem vizsgált anyagcsaládokon ellenőrizzük az elméletek helyességét.

Ebbe a keretbe illeszkedik bele a kinetikus exponens első meghatározása egy kölcsönösen keveredő amorf ötvözet esetében. Az előzmények közül három kísérletet érdemes megemlíteni.

1. az ideális kristályos Ni/Cu rendszeren végzett méréseket [2], amely a Fick-itől eltérő diffúziós kinetika kimutatása volt
2. a a-Si/a-Ge multirétegekben végzett vizsgálatokat, ahol az éles határfelület megmaradását tapasztalták [46], az anomális diffúzió egy kvalitatív jellemzőjét
3. a fázisszeparáló (kristályos) Ni/Au rendszer vizsgálatát, ahol elsőként alkalmazták a kinetikus exponenst egy kísérlet kiértékelésében [17]

A Fick-féle diffúziótól való eltérés számszerűsítése egy amorf rendszerben a diffúziós aszimmetriához kapcsolódó jelenségek univerzális, alapvető voltát megerősítő kísérletként az elmélet szempontjából rendkívüli fontosságú volt. A [46]-ban közölt, már ismert tények rendkívül biztatóak voltak a kísérlet sikerét illetően.

5.1. Bevezetés

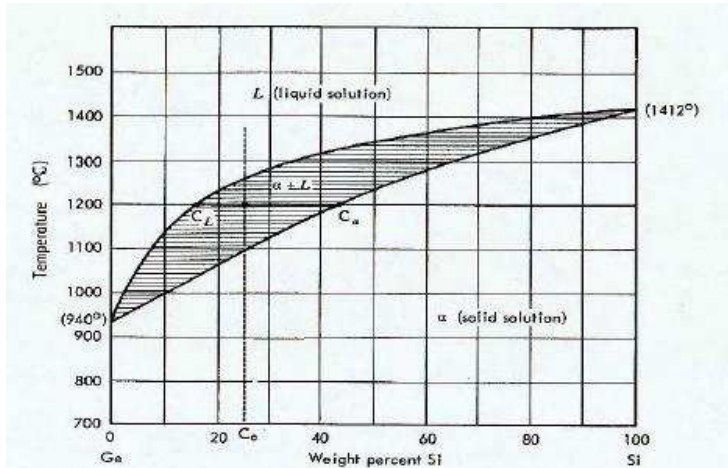
Az elméleti modellek és a szimulációs technikák fejlődése ellenére a kísérletek továbbra is meghatározó részei a fizikai megismerésnek. Az amorf anyagokban, nanoskálán érvényes diffúziós viselkedés tanulmányozása esetén ez különösen igaz ugyanis az elméleti modellezés több problémába ütközik.

Félvezetőkben viszonylag jó minőségű amorf réteget lehet porlasztani vagy párologtatni, így kiválóak az amorf rendszerben végzett kinetika vizsgálatokhoz. A Si/Ge rendszer állapotábrája (5.1 ábra) a kölcsönösen keveredő rendszerek klasszikus példája, jól látható azonban a szivar alakú tartomány ferdesége, ami viszonylag jelentős diffúziós aszimmetriára utal. Ugyanis mind az olvadáspontot, mind pedig a diffúziót az atomok közötti kötése erősség skálázza.

A kinetikus exponens meghatározásának alapja a [17]-ben olvasható. Amennyiben a két anyagot elválasztó határfelület éles marad abban az esetben a fedőréteg vastagsága jól értelmezhető. A mért AES/XPS intenzitásból meghatározható a fedőréteg (jelen esetben a Si) vastagsága. Ennek időfejlődését log-log ábrán megjelenítve egy egyenest kapunk. Ennek meredeksége a keresett kinetikus exponens.

5.2. AES mérések

A 100 nm vastag amorf Ge réteget Si(111) egykristályra választottuk le magnetronos porlasztással. A felületi durvaságot atomerő mikroszkóppal ellenőriztük és az átlagos durvaság 1 nm körüli értéknek adódott. A beoldódási kinetika vizsgálatához először az AES-t használtuk.

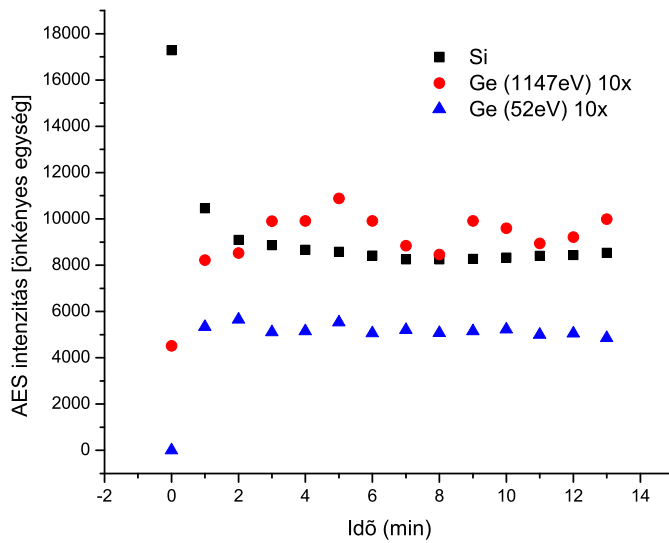


5.1. ábra. A Si-Ge fázisdiagram, az ideális szilárd oldatok tipikus példája, érdemes megfigyelni a nagy olvadáspontkülönbséget is. *Forrás: Barret, Nix, Tetelman: The Principles of Engineering Materials (1973) 125. oldal.*

A minta felületét Ar-ion bombázással tisztítottuk meg, majd 1h 673 K-es regeneráló hőkezelést alkalmaztunk az UHV kamrában. A hőkezelés céljai között az esetleges szénszennyeződés elkerülése, a felület regenerálásása és nem utolsósorban az amorf Ge relaxáltatása voltak. A hőkezelés után 2-3 nm amorf Si réteget párologtattunk a mintára, a kezdeti vastagságot az AES spektrumokból határozhattuk meg.

A kísérletekben a Ge LMM csúcsot (1147 eV), a Si LMM csúcsot (92 eV) valamint a kis energiás Ge csúcsot (52 eV) követtük két perces ismétlésekkel. A szennyeződések vizsgálata miatt rendszeres időközönként a C KLL és O KLL csúcsokat is megvizsgáltuk, ezen felül teljes spektrumú vizsgálatokat is végeztünk (survey scan).

A berendezés felépítéséből eredően nem tudtuk elkerülni, hogy szabad Ge felület maradjon a mintán. Ebből a szabad felületből kiindulva, a gyors felületi diffúzióknak köszönhetően a hőkezelés kezdeti szakaszában a Ge fel-diffundált a Si réteg tetejére. Ezt a felületérzékeny Ge (52 eV) Auger elektronok gyors felfutása követte. (5.2 ábra). Jól látható, hogy ez a folyamat néhány percig tart. Ezt követően ez a jel közel konstanssá vált, így a későbbi folyamatok már valóban a térfogatban lezajló változásokból erednek.

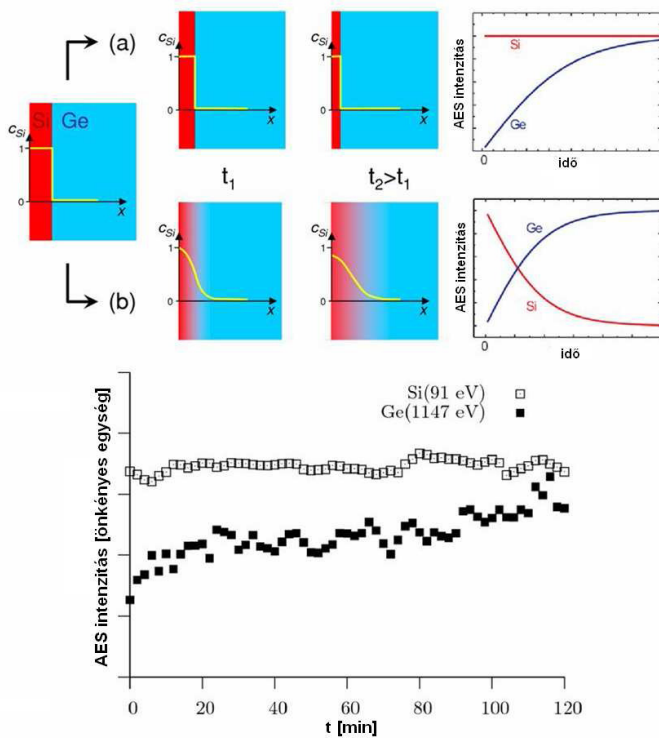


5.2. ábra. Az Auger mérések ($T=623$ K) elején a Si jel látványosan csökken és az 52 eV-os Ge jel hirtelen megjelenik. Mivel az ilyen Auger elektronok gyakorlatilag csak a legfelső rétegből juthatnak ki, így ez arra utal, hogy a felületre Ge áramlott. A rendkívül nagy sebesség miatt ez valószínűleg a minta oldalán vagy a leszorító idom alatti szabad felületről felületi diffúzióval áramló atomokból származhat. Jól látható, hogy a jel a gyors felfutást követően konstansá válik.

A multirétegeken végzett Auger mélységi profilírozás tapasztalatai [46] alapján a Si/Ge határfelület éles marad a diffúzió folyamán. Ennek az állításnak a megerősítésére jó lehetőséget teremtettek a kísérleti körülmények. Az elektronok Si-beli szabad úthosszát megadó [38, 39] formulák szerint ugyanis a jóval nagyobb energiájú Ge LMM elektron sokkal hosszabb IMFP-vel rendelkezik ($\lambda_{Ge} \approx 2.5$ nm), mint a kis energiájú Si LMM elektronok ($\lambda_{Si} \approx 0.5$ nm). Két ilyen eltérő mélységi feloldással rendelkező csúcs esetén lehetőségünk van szétválasztani a felülethez közelebb és az attól távolabb zajló folyamatokat, azaz információt szerezhetünk a diffúziós zóna szélességéről.

A 5.3 ábra felső részén két lehetséges forgatókönyvet láthatunk a Si be-

oldódására vonatkozóan. Az a.) esetben a Si Ge-beli diffúziója gyors, ám a Ge nem tud a Si rétegbe behatolni. Ilyenkor ameddig a Si réteg vastagságára igaz, hogy $\gg \lambda_{Si}$, addig a Si jel nem változik, hiszen a teljes információs tartományt tiszta Si tölti ki. A Ge jel azonban ezzel párhuzamosan növekszik, hiszen Ge LMM elektronok jóval mélyebb térrészből is érkezhettek, és így a fedő Si réteg vékonyodása tényleges jelnövekedéssel párosul. A b.) eset a szokásos kölcsönös keveredés feltételezésével él, ilyenkor a profilok el-laposodása miatt a Ge atomok hamar megérkeznek a felület közelébe, így a Si jel a folyamat kezdetétől fogva csökken. A 5.3 ábra alsó részén a kísérleti adatok láthatóak, melyek már első ránézésre is megerősítik az a.) esetben leírt éles határfelület elmozduláson alapuló feltételezést.



5.3. ábra. Két lehetséges forgatókönyv a Si beoldódására - a Si rétegről-rétegre oldódik be és az éles határfelület megmarad (a) illetve a profil el-laposodik (b) - és a kísérleti eredmények összehasonlítása.

A spektrumok részletesebb elemzése alapján, új eredményként a kinetikus exponenst is meg lehetett állapítani. A bevezetésben említett recepthez képest (intenzitások→rétegvastagságok→kinetika) többlet nehézséget jelentett a felületi és térfogati folyamatok szétválasztása. A kinetikus exponens értéke 0.7 ± 0.1 -nek adódott, ami az előzetes várakozásoknak megfelelően egyértelműen nem Fick-i kinetikára utal.

Az AES mérések inherens problémái (nevezetesen az AES nem túlzottan érzékeny a Ge-ra) miatt célszerűnek láttuk a méréseket az Ulmi Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszékén megismételni XPS-sel.

5.3. XPS mérések

A mintákat, melyek - hasonlóan az AES méréseknél használtakhoz - Si (111) egykristályra leválasztott 100 nm-es Ge filmek voltak, magnetronos porlasztással állítottuk elő Debrecenben. A minták tisztításához kémiai eljárást választottunk. A mintákat 2%-os HF oldatba mártottuk 15 másodpercig, majd ezután tömény etanolba helyeztük. A mintákat ebben az etanolos fürdőben szállítottuk, majd a rajtuk maradó etanol film védelme alatt helyeztük be a zsilipkamrába. A maradék alkoholt ezután 2 órás 473 K-es fűtéssel távolítottuk el. Ez a kifűtés egyben a Ge réteg relaxálását is szolgálta. A fűtés után nagyfelbontású XPS mérést végeztünk a Ge csúcsokon, hogy a minta oxidmentességét ellenőrizzük. Ezután a preparációs kamrában 1-4 nm Si réteget vittünk fel elektronsugaras párologtatással.

A hőkezelések során a Ge 2p 3/2 csúcsot, a Ge 3p dublettet (az általunk használt paraméterekkel nem lehetett feloldani a két csúcsot és számunkra ez nem is volt szükséges) és a Si 2s csúcsot rögzítettük. A kiértékelés során a Ge 2p/Ge 3p hányadossal számoltunk.

Amennyiben felhasználjuk az elméleti várakozásokat, a korábbi mérések és az AES kísérlet tanulságait, nevezetesen, hogy a Si/Ge határfelület végig éles marad a diffúzió során, akkor:

$$I_{x_{Ge2p}} = I_{0_{Ge2p}} \cdot e^{-x/\lambda_{Ge2p}}, \quad (5.1)$$

$$I_{xGe3p} = I_{0Ge3p} \cdot e^{-x/\lambda_{Ge3p}}, \quad (5.2)$$

ahol x a Si réteg vastagsága, I_x a x vastagságú Si-vel borított Ge rétegből érkező jel, I_0 a tiszta Ge-ből származó jel, míg λ az IMFP. A $Ge\ 2p$ és $Ge\ 3p$ indexek értelemszerűen az adott csúcsot jelölik.

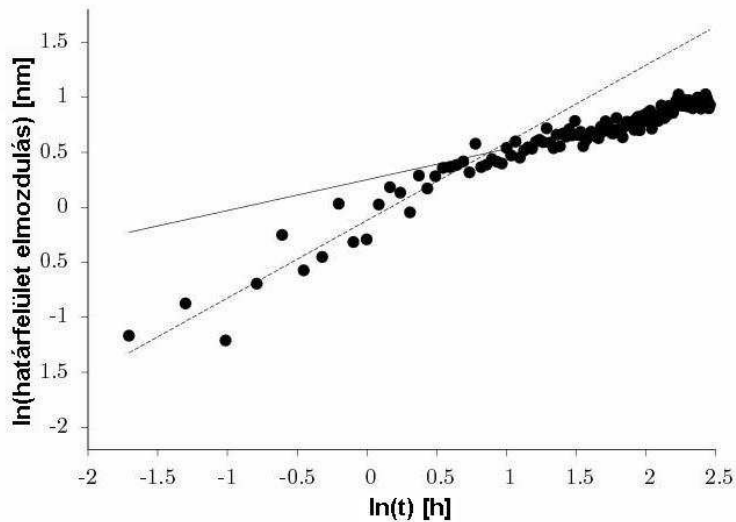
Elosztva egymással 5.1 és 5.2 egyenleteket és véve a logaritmust következő alakot kapjuk

$$\ln \frac{I_{xGe2p}}{I_{xGe3p}} = \ln \frac{I_{0Ge2p}}{I_{0Ge3p}} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{Ge3p}} - \frac{1}{\lambda_{Ge2p}} \right) \cdot x. \quad (5.3)$$

Jól látható, hogy ebben az egyenletben csupán a két mért intenzitás hányadosa, a tiszta Ge-t jellemző hányados (azaz egy konstans) és az IMFP-kből képzett konstans található meg. A konstansok konkrét értékei pedig csupán az x konkrét értékét befolyásolják a számításnál, de a kinetikát nem. Ennek köszönhetően a tényleges IMFP-t legjobban közelítő függvény megválasztása nem volt lényeges, így az egyszerű Seah-Dench formula [38] elégségesnek tekinthető.

Fontos megjegyezni, hogy a kísérleti adatok kiértékelésénél az első néhány adatot nem használtuk fel, ugyanis ekkor a különféle tranziensek még befolyásolhatják a diffúziós kinetikát.

Egy kinetika kiértékelését mutatja az 5.4 ábra, melyen a Si vastagság logaritmusát látható az idő logaritmusának függvényében. Mint azt már említettem, egy hatványösszefüggést log-log skálán ábrázolva a hatványkitevőnek megfelelő meredekségű egyenest kapunk, melynek meredeksége éppen a k_c -vel lesz egyenlő. Jól látható, hogy a mérési sorozat egy egyenessel nem illeszthető meg, egy átmenet figyelhető meg a kinetikában. Az első szakasz meredeksége 0.7 ± 0.05 míg a második (a log-log illesztés szabályait figyelembe véve, azaz új kezdőpont kijelölésével és újraábrázolással) szakaszé 0.53 ± 0.05 . Vagyis az első szakasz a várakozásoknak megfelelően nem Fick-féle kinetika, míg a második szakaszra az eltolódás közel Fick-féle.



5.4. ábra. A Si beoldódási kinetikája log-log ábrázolásban. Jól látható a kezdeti nem Fick-féle szakasz és az átmenet a Fick-féle parabolikus kinetikába.

Korábbi, kristályos anyagokra elvégzett szimulációs modellek [8] segítségével hasonló viselkedés jósoltak (akárcsak a közvetlen tapasztalat alapján, hiszen a makrotartományban a Fick-egyenletek kiválóan működnek). Ebben az esetben az az érdekes, hogy csupán 1-2 nm határfelület elmozdulás (néhány monoréteg) után átváltott a kezdeti anomális kinetika a parabolikusra.

Minta	Kísérleti módszer	Exponenens	Átmeneti hossz (nm)
1	AES	0.70	> 1.25
2	XPS	0.65	> 0.5
3	XPS	0.72	0.75
4	XPS	0.70	1.75
5	XPS	0.68	1.25

5.1. táblázat. Az amorf Si/Ge rendszerben mért kinetikus exponensek, az *átmeneti hossz* nevű oszlop azt mutatja meg, hogy mekkora réteg Si beoldódása után jelent meg a Fick féle kinetika

A mérések eredményeit az 5.1 táblázat foglalja össze.

5.4. Si beoldódása kristályos Ge-be

A Si beoldódását nemcsak amorf Ge-ba, hanem egykristályos Ge-ba is megvizsgáltuk Ulmi XPS berendezéssel. A Ge egykristályok (111) orientációjú 10mm×5mm-es egyik oldalukon felpolírozott minták voltak. Az előkészítés során mind az amorf anyagoknál alkalmazott HF fürdős oxidmentesítést mind pedig a Si esetén is általánosan elterjedt hevítéses oxidmentesítést alkalmaztuk (ezt sok esetben ionbombázással is kiegészítik [47], a mi esetünkben azonban az egy órás 975 K-es hőkezelés is elégségesnek bizonyult).

A 2-4 nm Si réteget ugyanúgy elektronsugaras párologtatással vittük fel a Ge felületére. A kísérlet és a kiértékelés kivitelezése is megegyezett az amorf Ge-nál alkalmazottal, leszámítva természetesen, hogy a lassabb diffúzió miatt magasabb hőmérsékleten végeztük a méréseket.

A kapott eredmények megfeleltek a várakozásoknak, a kinetikus exponensek a 0.85 ± 0.1 tartományban szórtak mindkét előkészítési módnál és a 1.5-2 nm-t meghaladó Si beoldódás ellenére nem volt átmenet a kinetikában. Ennél hosszabb beoldódási szakaszt a kísérleti módszer tulajdonságai (az elektronspektroszkópia érzékenységi tartománya) nem lehet mérni.

Ez a két tény együttesen arra utal, hogy a diffúziós aszimmetria erősebb a Si/c-Ge diffúziós párban, mint a Si/a-Ge pár esetén.

5.5. Összefoglalás

Az amorf Si Ge-ba történő beoldódását elektronspektroszkópai módszerekkel (AES és XPS) vizsgáltuk. Sikertült megmutatnunk, hogy a beoldódás során a Si/Ge határfelület éles marad. A további vizsgálatok során kísérletileg kimutattuk, hogy a folyamat kinetikája anomális a kezdeti szakaszban és egy viszonylag kis mennyiségű Si beoldódása után parabolikussá vált. Ezt a jelenséget a kristályos minták esetében nem tapasztaltuk.

Az amorf anyagokban elsőként kimért nem Fick-féle kinetika fontos bizonyítékul szolgál arra, hogy a diffúziós aszimmetria hatása alapvető jelentőségű a nanoskálájú diffúzió során. Azaz a diffúziós aszimmetriából eredő

hatások (éles határfelület, nemparabolikus kinetika, stb) minden esetben felépnek, függetlenül a kristályszerkezettől, vagy akár annak teljes hiányától, a konkrét diffúziós mechanizmustól, stb. A parabolikus-nemparabolikus kinetika közti átmenet első megmérése szintén fontos adalékot szolgáltat a nanoskálájú diffúzió megismeréséhez.

A kristályos rendszerben a kinetikus exponens nagyobb volt. Ez, akár csak az átmenet hiánya, arra utal, hogy a diffúziós aszimmetria a Si/c-Ge párban erősebb.

6. fejezet

Az Ag Pd-beli szemcsehatár diffúziójának meghatározása

Az Ag/Pd kísérlet eredeti szándékaink szerint a Ni/Cu rendszerben végzett kísérlet [2] egyfajta „megismétlése” lett volna a későbbi mérések (az Au/Ni kísérlet [17] és ekkor már Si/a-Ge kísérlet [48] is) tapasztalatainak felhasználásával. A fő cél itt is a beoldódáshoz tartozó kinetikus exponens meghatározása volt.

A nagy m' érték azonban szoros kapcsolatban van a szegregációs hajlammal, ez az Au/Ni [17] és részben a Si/a-Ge [48] kísérlet esetében komoly, de megoldható nehézséget támasztott. Az Ag/Pd pár esetében azonban a térfogati diffúzió vezérelte beoldódást nem sikerült megmérnünk.

A szegregációnak köszönhetően azonban lehetőségünk nyílt egy Hwang-Balluffi kinetika kezdeti szakaszának felvételére. Ebből pedig meg lehetett határozni az Ag Pd-beli szemcsehatár diffúziós együtthatóját, melyet eddig az irodalomban nem térképeztek fel teljesen.

6.1. Bevezetés

Az első kísérlet, amely a diffúziós aszimmetria hatását bizonyította Ni-nek Cu egykristályba történő beoldódásának vizsgálata volt [2]. A kinetika a

„határfelületi reakciókontrollt” jellemző lineárisnak adódott, noha ebben a közel ideális rendszerben nincs semmiféle szilárdtest-reakció.

Hasonló anyagpár lehet az Ag/Pd rendszer, mely egy sor rendkívül kedvező tulajdonsággal bír.

- i) kölcsönösen keveredő anyagok, nagy olvadáspont különbséggel ($T_{olv}(Ag)=1235$ K, $T_{olv}(Pd)=1828$ K), azaz a Si/Ge rendszerénél is említettek (5.1 fejezet) alapján várhatóan nagy diffúziós aszimmetria jellemzi a rendszert.
- ii) egy nemesfémből és egy platinafémből álló diffúziós pár \rightarrow preparálásuk könnyű, a szennyeződés kockázata alacsony
- iii) rendkívül jó a kimutathatóságuk az AES-val

A nagy olvadáspont különbség azonban nem csak a diffuzivitást befolyásolja, hiszen ez lényegében a kötési energiák különbségéből ered. Ez pedig a felületi energián keresztül nagy szegregációs hajlamot jelent az Ag számára a Pd-n (a másik két szegregációra hajlamosító tényező a fázisseparatoráció és a mérethatások ebben az esetben elhanyagolhatóak).

A fémek polikristályos réteget hoznak létre a hordozón, így a diffúziós rövidzárakon át zajló diffúzió (szemcsehatár diffúzió) még a lassabb térfogati diffúziójú elemekben is gyors lehet. Mint látni fogjuk esetünkben ez sajnos az eredetileg eltervezett kísérletet lehetetlenné tette.

Szerencsénkre azonban a szemcsehatár diffúziós viszonyok az Ag/Pd rendszerben csak részben ismertek (Pd diffúziós együttható meghatározása Ag-ben [49] illetve szobahőmérsékleten meghatározott hármashatár együttható [50], ebből a mérésből az aktivációs energia értelemszerűen nem meghatározható). Így a mérésekből kapható eredmények (az Ag Pd-beli szemcsehatár diffúziós együtthatója és ennek hőmérsékletfüggése) végülis az irodalomban eddig nem ismert eredményre vezettek.

A méréseket a marseille-i Paul Cézanne Egyetemen található AES berendezéssel végeztük el UHV körülmények között. A hőkezelések során az Ag MNN (351 eV) és a Pd MNN (330 eV) Auger átmeneteit vizsgáltuk.

A nagy érzékenység mellett azonban három kisebb-nagyobb probléma is adódik ezzel a két anyaggal.

- i) csak két, közel azonos energiájú csúcs létezik \rightarrow nincs mélységi feloldás
- ii) az AES-ben mindkét csúcs multipllett \rightarrow a közeli energiák miatt átlapol
- iii) a csúcsok átlapolnak a C KLL (272 eV) csúcsával \rightarrow nem tudjuk vizsgálni az esetleges C szennyeződések

A Hwangg-Baluffi kísérlet jellegénél fogva az első probléma nem okoz gondot, hiszen a mélységi eloszlást ismert (n réteg szegregált Ag a Pd film tetején). Az átlapolást a műszer átviteli karakterisztikájának megfelelő megválasztásával sikerült megszüntetni. A C kontamináció nyomon követése sajnos csak rendkívül közvetett módon, a másik gyakori szennyező az O vizsgálatával lehetséges. Ugyanakkor egy nemesfém rendszer esetében a szennyeződések veszélye kicsi.

6.2. Mintakészítés

A kísérletekhez Ag (111) egykristályt használtunk. Ezt az első kísérlet előtt ionbombázással megtisztítottuk, majd 1 órán át 773 K-en relaxáltattuk, majd ezt kétszer megismételtük. A további hőkezelések során először 773 K-re fűtöttük a mintát, hogy a korábbi kísérletekből esetleg megmaradó Pd teljesen beloldódjon, majd rövid ionbombázás után ismét egy 1 óráig tartó 773 K-es relaxáló hőkezelést alkalmaztunk.

A Pd-t ellenállás-párologtatással vittük fel az Ag egykristályra. A párologtatóforrást rögzített áramerősség mellett, harminc perc alatt Si hordozóra leválasztott film vastagságának mérésével kalibráltuk. Ezt az áramerősség értéket a későbbiekben nem változtattuk. Az így kiszámított rétegvastagságokat az AES műszer segítségével is ellenőriztük (természetesen a kísérletekben használt 2 és 10 nm vastag, már átlátszatlan filmeknél vékonyabb Pd rétegek esetében).

Négy kísérlethez 2 nm vastag Pd filmet (438, 453, 463, 563 K) választottunk le további két kísérlethez 10 nm vastag filmet (523 K, 563 K)

6.3. AES mérések

A mérésnél 2050 eV feszültséget és relatíve kis áramerősséget 90-95 μA -t alkalmaztunk. Az utóbbira azért volt szükség, hogy az elektronforrás minél hosszabb ideig stabil maradjon. A csúcsokat a kezdeti fázisban percenként, később ritkábban (2 illetve 5 perc) rögzítettük, rendszeres időközönként teljes survey scant készítve az O szennyezettség ellenőrzésére (a C szennyezettséget a korábbiakban már említett okok miatt nem lehetett vizsgálni). A csúcstól-csúcsig érték megállapítása után a kiértékelést az [51]-ben foglaltaknak megfelelően végeztük el.

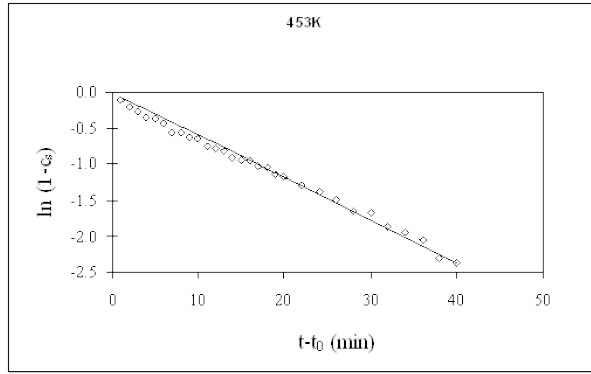
A Hwang-Balluffi módszer alapegyenleteit (3.12 és 3.13 egyenletek) esetünkben az alábbiak figyelembevételével átírhatjuk. A szegregációs faktorokat és a forráserősséget a 3.2.1 fejezetben említetteknek megfelelően egyetlen változóval helyettesítjük (3.14 egyenlet). A szemcseméret ilyen vékony rétegek esetében megegyezik a rétegvastagsággal (pl. [51]), így $\lambda = 2/h$. A szemcsehatár szélesség és a szegregált réteg vastagsága között arányosság van (egyrétegű szegregáció esetén $\frac{\delta_s}{\delta} \approx 0.5$).

A 6.1 ábra mutatja be a c'_0 -t paraméterként tartalmazó egyenest. Az x tengelyen a redukált idő (az Ag első megjelenésétől mért idő) míg az y tengelyen az intenzitások és az IMFP-k segítségével kiszámított, (a c'_0 effektív forráserősséggel korrigált) felületi Pd koncentráció logaritmusát ábrázoltuk.

A különböző hőmérsékleten mért ω (3.13 egyenlet) értékekből megbecsültük a diffúziós együtthatókat. Ezeket a 6.1 táblázat mutatja be. Amennyiben ezekből az adatokból Arrhenius-grafikont készítünk (6.2 ábra) akkor jól látható, hogy a mért pontok kis hibával egy egyenesre esnek. Az aktivációs energia ebből $Q = 0.99 \pm 0.07$ eV-nek, a preexponenciális faktor pedig $D_0 = 2.07 \cdot 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ -nak adódott.

6.4. Összefoglalás

Az Ag Pd-beli szemcsehatár diffúziós együtthatóját vizsgáltuk AES módszerrel. A kapott együtthatók egyetlen aktivációs energiával ($Q = 0.99 \pm 0.07$ eV) illeszthetők, ami megerősíti, hogy valamennyi pont *C kinetikában* felvett mérés eredménye.



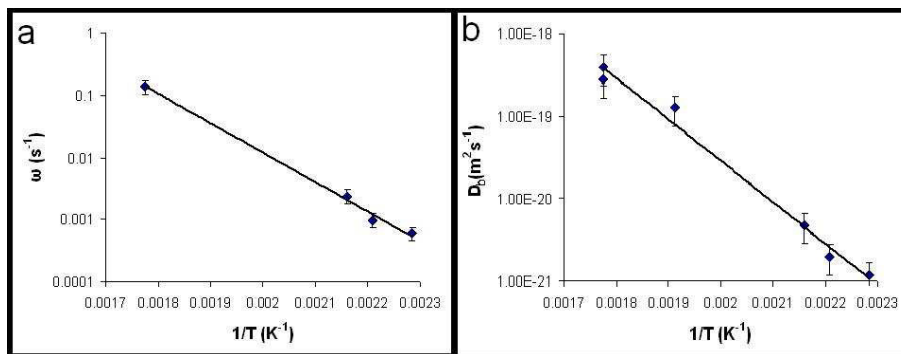
6.1. ábra. A Hwang-Balluffi kiértékelésnél használt illesztési módszer során az egyenes hosszát maximalizáljuk a mérésekből ismeretlen effektív forráserősséget (c'_0) változtatva.

Minta	Pd vastagság [nm]	Hőmérséklet[K]	$D_b(m^2 \cdot s^{-1})$
1	2	438	$1.18 \cdot 10^{-21}$
2	2	453	$1.97 \cdot 10^{-21}$
3	2	463	$4.70 \cdot 10^{-21}$
4	2	563	$3.95 \cdot 10^{-19}$
5	10	523	$1.25 \cdot 10^{-19}$
6	10	563	$2.75 \cdot 10^{-19}$

6.1. táblázat. Ag szemcsehatár diffúziós együtthatók a Pd-ben.

A kapott együttható jóval magasabb a Pd Ag-beli aktivációs energiájától (0.58 és 0.62 eV) [49], ami azonban a Pd magasabb olvadáspontját ismerve várható. Az Ag öndiffúziós aktivációs energiájánál is némileg magasabb értéket kaptunk (0.83 ill. 0.88 eV). A magyarázat itt is ugyanaz, mint az előző esetben, körülbelül a periódusos rendszerben egy sorral lentebb található Au(Pt) aktivációs energiájának megfelelőt (1.01 eV). [52].

A szemcsehatár diffúziós (és a szegregációs) jelenségek részletesebb ismerete ebben a rendszerben is hozzájárulhat, az eredetileg kitűzött nanoskálájú térfogati diffúziós vizsgálatok jövőbeli sikeréhez.



6.2. ábra. Az ω értékek a 2 nm vastag Pd minták esetén és az összes mintára megbecsült diffúziós együttható Arrhenius ábrázolásban, a kapott értékek egy $Q = 0.99 \pm 0.07$ eV aktivációs energiávak és $D_0 = 2.07 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$ pre-exponenciális faktossal jellemezhető egyenessel illeszthetők.

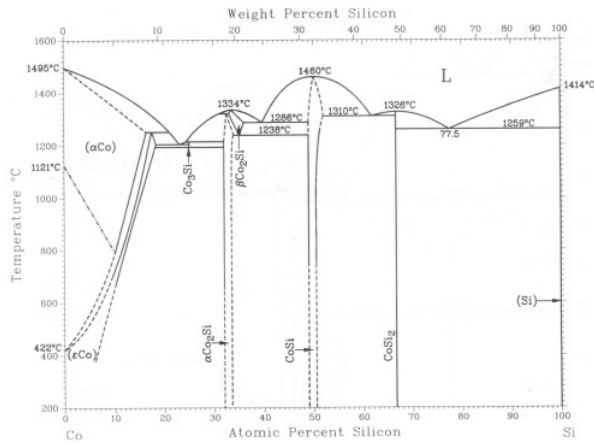
7. fejezet

A CoSi és Co₂Si növekedési kinetikájának vizsgálata

Az eddig leírtakat összefoglalva láthatjuk, hogy a diffúziós aszimmetria hatásainak vizsgálata során a tanszék munkatársai megmutatták, hogy kristályos ideális [2] és fázisszeperálódó rendszerekben [17] a diffúziós viselkedés eltér a Fick-itől. Közreműködésemmel azt is sikerült megmutatni, hogy ez ideális amorf rendszerekben is teljesül ([48] illetve 5. fejezet).

Mindezideáig azonban hiányzott a kémiai szempontból harmadik nagy csoport, a rendeződő ötvözetek. Ahogyan azt már 1. fejezetben is említettem, itt a négyzetgyököstől eltérő kinetika esetén a határfelületi reakciókból és a nukleációból eredő hatások valós lehetőségként jelenhetnek meg. Ezért a kísérleti rendszer megfelelő megválasztására nagy figyelmet kell fordítani. Ígéretes rendszer a Co/Si pár, melyben többféle fém-szilicid is növekedhet, ahogy az az állapotábrán is látható (7.1 ábra).

A röntgendiffrakciós vizsgálatok előtt ellenállásméréseket végeztünk, ebben a mérésorozatotban a fő cél a nukleációs hatások vizsgálata volt. A kísérletek tanulságai alapján az ellenálláskinetikák függetlenek voltak attól, hogy Co/a-Si birétegen, Co/a-CoSi/a-Si vagy Co/c-CoSi/a-Si trirétegen végeztük a méréseket [53]. Ez arra utal, hogy nukleációs folyamatok hatása elhanyagolható.



7.1. ábra. A Co-Si állapotábra, jól látszik a három viszonylag szűk egzisztenciaterományú fém-szilicid fázis. *Forrás: T.Massalski, H.Okamoto, P.R.Subramanian and L.Kacprzak: Binary Alloys Phase Diagrams 2nd ed. (1990).*

7.1. Bevezetés

Az átmeneti fém-szilicid (pl. CoSi és NiSi) rendszerek a mikroelektronikai ipar számára kulcsfontossággal bírnak a jövőbeli nagy és ultranagy integráltságú (LSI és VLSI) technológiákban, mint az összeköttetések alapanyagai. Ennek köszönhetően ezen anyagok diffúziós viselkedése igen jól ismert, legalábbis a mikrométeres tartományban. Ahogy az alkalmazás az egyre kisebb alkatrészek irányába tolódik, itt is felvethető a kérdés, hogy a nanoméreteknél megjelenik-e a makroméretűtől eltérő viselkedés ami kölcsönösen keveredő [2] vagy a fázisszeparálódó [17] rendszereknél megfigyelhető.

Alacsony hőmérsékleten 3-5 nagyságrendnyi diffúziós aszimmetria minden további nélkül feltételezhető a legtöbb diffúziós pár esetén, különösen két annyira eltérő anyag, mint egy fcc átmeneti fém és egy gyémántrácsos félvezető között. Ekkora aszimmetriának pedig a kölcsönösen keveredő vagy a fázisszeparálódó rendszerek esetében már kimutatható hatása van [17], így rendeződő anyagok esetén is várható eltérés a klasszikus várakozásoktól.

A növekedési kinetika vizsgálatában *BESSY* szinkrotron *MAGS* mérőál-

lásában végzett röntgen-diffrakciós vizsgálatok játszották a főszerepet. A szinkrotron legfontosabb előnye a többi módszerrel szemben, hogy a szinkrotronnyaláb fényességének, a röntgensugarak nagy behatolási mélységének és a diffrakciós csúcsok vegyület specifikusságának köszönhetően a vékonyrétegben található valamennyi kristályos fázist képes *in situ* kimutatni. Az előző mondatban mindhárom aláhúzott rész komoly hangsúllyal szerepel. Az *in situ*t kell talán a legkevésbé magyarázni, egy fizikai folyamat követése szempontjából ugyanis meghatározó jelentőségű lehet, hogy a mintát ne tegyük ki utólagos hatásoknak. Az, hogy nem csak egy fázisról kapunk közvetlen specifikus információt (szemben pl. az ugyancsak gyors és *in situ* ellenállásméréssel) szintén nagy előnye az XRD-nek. Hátránya viszont, hogy az amorf anyagok kimutatása XRD-vel gyakorlatilag (úgy, hogy az kinetika kiszámítására alkalmazható legyen) lehetetlen. Azonban egy reakció során az amorf anyagokban bekövetkező változások sokszor egy kristályos fázist is érintenek, így ezekről közvetetten szerezhethetünk információt.

7.2. Mintakészítés

A kísérleteket 10 és 20 nm-es periódushosszú 10 periódusú Co/a-Si multi-rétegeken végeztük el a már említett *MAGS* nyalábállásnál. A mintákat 10mm×10mm-es (111) orientációjú egykristályos Si hordozókra porlasztottuk. A porlasztást 99.999% tisztaságú Ar gázzal végeztük, egy $5 \cdot 10^{-5}$ Pa-ra leszívott vákuumkamrában. Hasonló körülmények között készültek (a dolgozatomban nem részletezett) ellenállásmérések számára 2mm×30mm-es zafírszeletekre bi-, tri- és multirétegek. A trirétegekben a Co és az a-Si rétegek között előre gyártott, amorf vagy részben kristályos CoSi réteg volt.

7.3. XRD mérések: CoSi növekedés

A röntgennyalábot 10 keV energián monokromáltuk (4.3 ábra). A diffrakciós görbét 25° és 36° közötti θ értékekre vettük fel 0.1° felbontással. Minden egyes θ - 2θ párnál 2 másodpercig állt a goniométer. Ilyen paraméterek mellett egy teljes mérés nagyjából 4 percet vett igénybe. Ez az izotermikus

hőkezelések során alkalmazott időfeloldás is. A hőmérsékletmérést és szabályozást a 4.2.4 fejezetben leírtaknak megfelelően történt.

A kísérleti adatok kiértékelése a PowderCell program (4.2.5 fejezet) segítségével, több lépcsőben történt. A spektrumok normálása (a mért adatokat elosztottuk a monokromátor után mért röntgenintenzitással) után elsőként a csúcsok pozícionálását végeztük el (egy ilyen nanokristályos anyagban a nagy feszültségek könnyen rácsstorzulásokat okoznak). Ezután egy iteratív eljárásban a háttérrel illesztettük meg egy ötödfokú polinom segítségével, majd a fázisok arányát állítottuk be (a diffrakciós csúcsokat Lorentz formájúnak tekintettük, ugyanis ez adta a legjobb alakot). Ezt ismét a háttér finomítása, majd a csúcsarányok finomítása követte. Ezeket a lépéseket addig folytattuk, míg jó egyezést nem kaptunk a mért és a szimulált spektrum között. A CoSi növekedési kinetikájának meghatározásakor ez kevesebb, mint 1%-os bizonytalanságot jelentett.

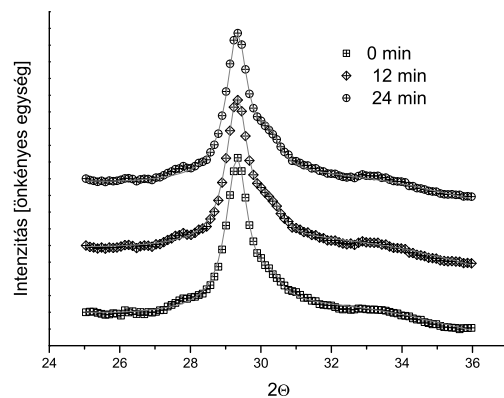
A megillesztett csúcsokat ezután kimentettük a programból és numerikusan integráltuk. A további lépésekben egyszerűen ezen csúcsterületeket használtuk fel, hiszen a csúcsterület arányos az adott fázis mennyiségével.

A hőkezeletlen mintákon ebben a tartományban csak a Co (100) csúcsot sikerült kimutatni. Ez erős egytengelyű texturáltságra utalt, amit a PowderCell programba beépített Rietveld-Toraya korrekcióval vettünk figyelembe. Mivel a textura rendkívül erős volt ezért a texturafaktor pontos értékét nem kellett meghatározni, bármilyen tetszőleges nagy szám, amely a többi csúcsot elnyomta alkalmas texturafaktornak.

CoSi jelenlétét a hőkezeletlen minták esetében nem sikerült kimutatni, ám ez nem zárja ki, hogy amorf fázisként jelen volt már a hőkezelés elején is.

A két vizsgált multiréteg mintánál a kristályos CoSi növekedése 523 K-en illetve 543 K-en indult meg. Mivel az irodalomban gyakran emlegetett tény, hogy az amorf CoSi már a rétegek elkészítésekor megjelenik a határfelületen [54, 55] (ezt a mi TEM vizsgálataink is kimutatták) így fontos kérdés, hogy valóban a CoSi növekedése megy-e végbe vagy csupán az amorf fázis kristályosodása.

A Co-hoz hasonlóan a CoSi csúcsok közül is csak egy, a (210) Miller



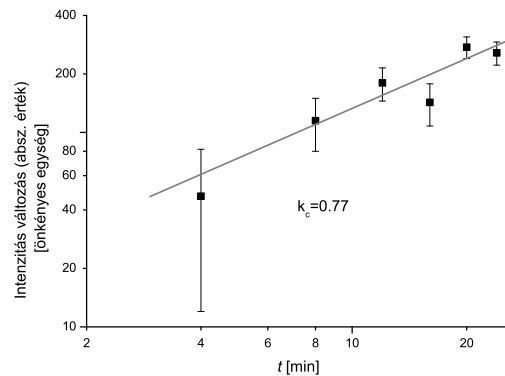
7.2. ábra. A szinkrotron mérések során felvett Co (100) és CoSi (210) csúcsok időbeli változása a $T=523$ K hőkezelés során. A kezdetben meglévő Co (100) csúcs csökken, míg a vele átlapoló CoSi (210) növekszik a szim-bólumok a mért adatokat, míg a folytonos vonal az illesztett spektrumot mutatja. Jól látható, hogy az illesztés hibája elenyésző.

indexhez tartozó jelent meg, így itt is texturaillesztést kellett alkalmazni. Sajnos a Co (100) és a CoSi (210) csúcsok átlapolódnak (7.2 ábra), így a CoSi fázis megjelenését nehéz pontosan meghatározni. Szerencsére ennek a kinetika meghatározásában nincs túl nagy szerepe, hiszen a $\delta x \propto \delta t^{k_c}$ arány bármely kezdőponttól igaz (legalábbis kis határfelület elmozdulások esetén).

A CoSi növekedésével párhuzamosan minden esetben Co fogyást tapasztaltunk. Vagyis a CoSi esetében, részben legalábbis, valódi fázisnövekedést tapasztaltunk.

A CoSi fázis növekedése ezen a hőmérsékleten 20-25 perc után megállt, ez összhangban van az irodalomban említett megfigyelésekkel [54]. A 7.3 ábra a Co fogyási kinetikáját mutatja (ebben az esetben csak az egyik mintán sikerült olyan adatsort felvenni, amiből a kinetikus expo-nens kiszámítható), míg a 7.4 ábrán a CoSi növekedési kinetikája figyel-hető meg mindkét mintára. A Co fogyásával kapcsolatban fontos, hogy a log-log ábrázolás csak pozitív számok esetében működik, a nullponteltolás pedig meghamisítja a kinetikát. Ennek megfelelően a helyes kiértékeléshez

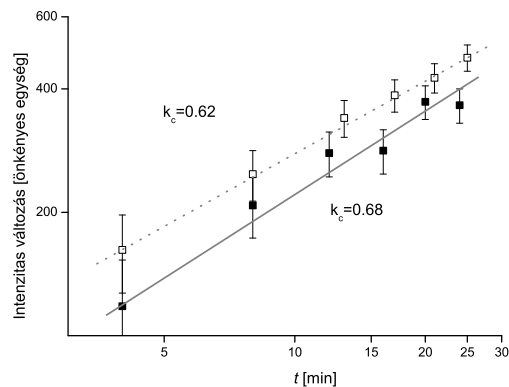
a fogyás abszolútértékét kellett ábrázolnunk.



7.3. ábra. A Co fogyása az ellenállásmérések által kimutatott érték közelében volt, $k_c \approx 0.8$ -as értékével. A grafikonon szereplő értékek növekvők, hiszen a log-log módszerből következően csak nullától induló pozitív számokból álló trend esetén lehet a kiértékelést elvégezni. A hőkezelést 523 K-en végeztük.

A grafikonokat megillesztve a k_c meghatározható, ez a Co fogyására 0.8 ± 0.1 -nek, míg a CoSi növekedésére 0.65 ± 0.1 -nek adódott. A Co fogyási kinetikája jó összhangban van az ellenállás méréseknél [53] tapasztalt értékkel (az ellenállás mérések lényegében a Co fogyását mérik, mivel a párhuzamos kapcsolással analóg elrendezés miatt a többi komponensnél lényegesen kisebb fajlagos ellenállású Co határozza meg az eredő ellenállást).

Az ellenállás mérések azt is igazolták, hogy a kinetika azonos volt a bi- és trirétegű minták esetében, ahogyan ezt a fejezet elején említettem. Ez arra utal, hogy a nem Fick-féle kinetika nukleációs nehézségekre nem vezethető vissza. Mivel a CoSi képződése exoterm reakció, így az extra potenciálgát feltevés is nehezen igazolható. A tanszéken végzett szimulációk [56] azonban igazolták, hogy erős diffúziós aszimmetria esetén az egyik interfész mozgása (és ezzel a fázisnövekedés is) eltérhet a parabolikustól. Érdekes azonban, hogy a másik interfész mozgása $k_c=0.5$ exponenssel jellemezhető, így a két anyafázis fogyása és a termék növekedése három különböző expo-



7.4. ábra. A CoSi növekedési kinetikáját jellemző k_c is szignifikánsan eltér a Fick-féle növekedést jelentő 0.5-ös exponenstól. Az izoterm hőkezeléseket 523 illetve 543 K hőmérsékleten hajtottuk végre.

nenssel írható le.

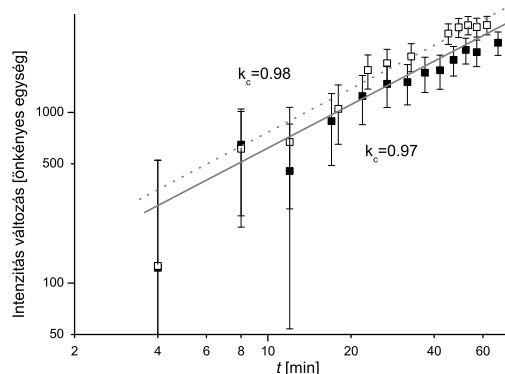
7.4. XRD mérések: Co₂Si növekedés

Magasabb hőmérsékleten (573 K illetve 593 K) a Co₂Si fázis is megjelent. A kinetikus exponens mellett ebben az esetben érdekes kérdés volt, hogy ilyenkor a CoSi fázis miként változik (növekszik, csökken, konstans vastagságú marad). Az irodalmi adatok [54, 57, 58] alapján ez a kérdés jórészt eldöntetlennek számított.

Az illesztés ebben az esetben az előzőnél nehezkesebb volt, ugyanis a Co₂Si megjelenésével már három anyagot és a háttérrel kellett volna egyidejűleg megilleszteni, ami jókora bizonytalansággal járt. Szerencsére a többi fázistól eltérően a Co₂Si nem texturált, hanem véletlen orientációjú pornak megfelelő diffrakciós képet mutatott. Mind az (112), (103), (020), (113) és (203) csúcs megjelent az irodalmi adatok alapján várható intenzitásaránytal. Az illesztést így két lépcsőben hajtottuk végre, elsőként a Co (100) és CoSi (210) csúcsokat tartalmazó rész kizárásával megillesztettük a háttérrel és a Co₂Si-t, majd az így kapott értékeket levonva a spektrumból

a maradékot az előző fejezetben leírt eljáráshoz hasonlóan számoltuk. A nagyobb bonyolultság (és a háttér eltüntetése) miatt itt 3-5%-os hibával sikerült megilleszteni a mért adatokat.

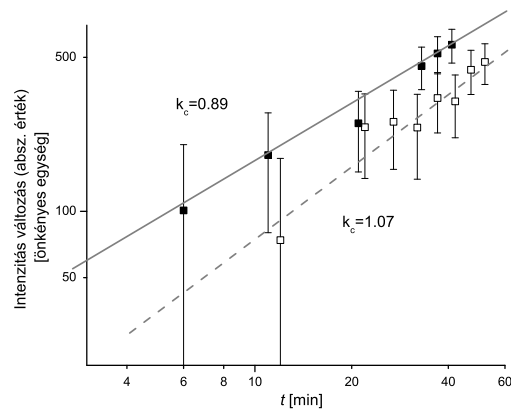
A Co_2Si növekedését a 7.5 ábrán láthatjuk, a görbék meredeksége 0.98 illetve 0.97. Ez hibahatáron belül megegyezik az 1 ± 0.1 értékkel, azaz a kinetika lineáris. Hasonló kinetikát tapasztaltunk a Co fogyásánál is és a CoSi is egyértelműen fogyott mégpedig szintén (közel) lineáris kinetikával (7.6 ábra). Az összes fázisra jellemző lineáris határfelület-mozgási kinetika kimutatására nem sok példa található a korábbi irodalomban.



7.5. ábra. A Co_2Si növekedési kinetikája mindkét mintánál megközelítőleg lineáris, az illesztések pontatlanságát nagymértékben javítja a hosszabb ideig tartó hőkezelés, így ezek az eredmények is kellően megbízhatóak. A kinetikákat 573 illetve 593 K-es izoterm hőkezelések során vettük fel.

7.5. Összefoglalás

A Co_xSi fázisok növekedési kinetikáját Co/a-Si rendszerben a szinkrotron röntgenforrást használó XRD módszerrel vizsgáltuk. A mérések megmutatták, hogy a kristályos CoSi fázis növekedése mindig a Co fogyásával jár együtt, azaz a kristályos CoSi (legalábbis részben) valódi szilárdtestreakcióban, nem pedig csak kristályosodás útján keletkezik. A kapott kinetikák minden esetben eltértek a Fick-itől (CoSi növekedés: 0.65 ± 0.1 , Co fogyás:



7.6. ábra. A CoSi fogyása a Co₂Si növekedése közben (a trend növekvő a 7.3 ábránál említett okok miatt). Mindkét görbéről leolvasható a lineáristól csak hibahatáron belül eltérő fogyási kinetika. A hőkezeléseket szintén 573 és 593 K-en végeztük.

0.8 ± 0.1 , Fick: 0.5). A Co fogyási kinetikájára a diffrakcióból és az ellenállásmérésekből [53] hasonló értéket kaptunk. Az irodalmi tapasztalatoknak megfelelően a CoSi növekedése egy idő után leállt, noha még mindkét kiindulási anyag a rendelkezésre állt [54].

A Co₂Si növekedési kinetikájának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a Co₂Si növekedését a CoSi és Co fázisok fogyása kíséri. A kapott kinetika mindhárom esetre a $k_c \approx 1$ értéket adta.

Az eredmények arra utalnak, hogy tényleges szilárdfázisú reakciókban keletkező fázisok növekedési kinetikája is eltérhet a négyzetgyököstől pusztán a diffúziós aszimmetria miatt. Ez a hatás várhatóan elegendően kis diffúziós úthosszaknál (rétegvastagságoknál) figyelhető meg, amely az átmeneti fém szilicideknél néhány nm-es vastagságot jelent. Hasonló jelenséget a NiSi növekedésénél is megfigyeltek [59], ám a szerzők nem adtak értelmezést a tapasztaltakra.

8. fejezet

A diffúziós aszimmetria hatása a nukleációs és növekedési folyamatokra

A diffúziós aszimmetria hatásainak vizsgálatában az eddig végzett kísérletek a vékonyréteg-rendszerek (diffúziós szempontból egy dimenziós rendszerek) széles körét fedik le kémiai viselkedés, kristályszerkezet és diffúziós mechanizmus tekintetében. Dolgozatom kísérleti részében bemutattam azokat az új eredményeket [48, 56], melyek a korábbi kísérleti vizsgálatok szerves folytatásainak [2, 17, 3] tekinthetők.

Ebben a fejezetben egy lehetséges továbbfejlesztési irányt, a diffúziós szempontból három dimenziós rendszerek vizsgálatát mutatom be. Hasonlóan a vékonyrétegek esetéhez elsőként szimulációs vizsgálatokat (az ott végzett legfontosabb szimulációs eredmények a [1, 13, 17, 15] cikkekben találhatóak meg) végeztünk. Ezeknek a vizsgálatoknak a célja, hogy új, érdekes jelenségeket keressünk a jövőbeli kísérletek számára.

Az elméleti érdekességen túl ez a megközelítés az alkalmazások széles, eddig nem érintett körét vonhatja be a vizsgálatokba, a klasszikus metallurgiától egészen a modern granuláris GMR rendszerekig vagy a szuperötvözetekig.

8.1. Bevezetés

A diffúziós szempontból három dimenziós rendszerek természetesen egy rendkívül tág kategóriát jelentenek. Egy ilyen bő területet lehetetlen általánosságában vizsgálni, így szükség van a feladat megfelelő körülhatárolására. Választásunk a fázisszeparálódó rendszerekben folyó kiválás/növekedés vizsgálatára esett. A legalapvetőbb kérdés egy ilyen esetben az ún. kritikus méret (amelynél nagyobb embriók már növekednek, a kisebbek pedig feloldódnak) meghatározása és az, hogy erre van-e hatása az aszimmetriának.

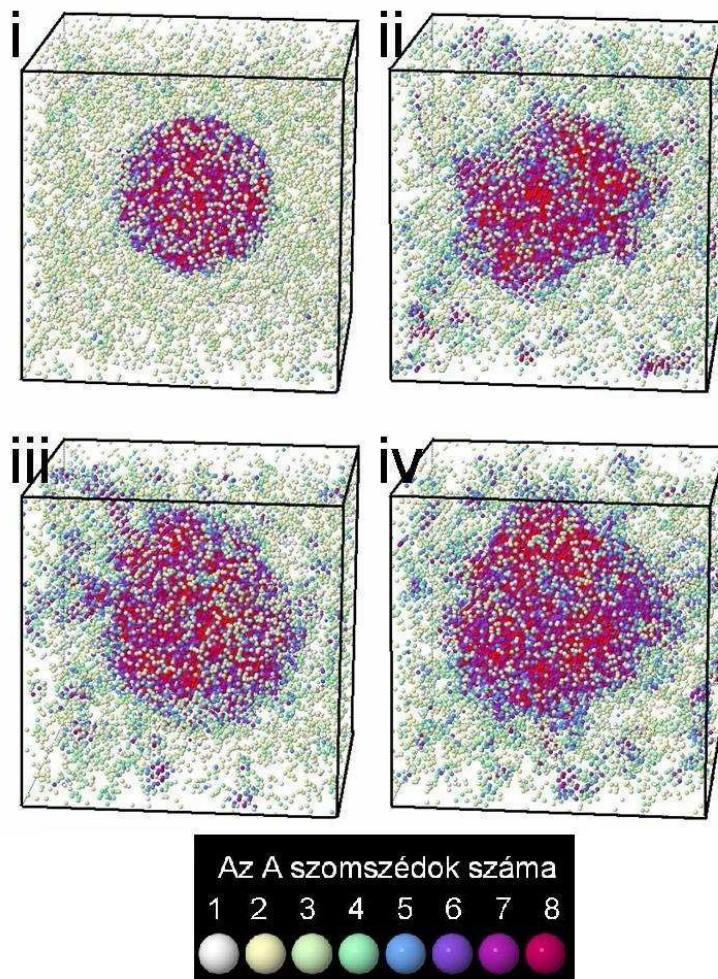
8.2. Szimulációk és eredményeik

A konkrét feladat során egy kétalkotós, gyengén fázisszeparálódó ($V = 0.025$ eV, $T = 800$ K) rendszert vizsgáltunk egy-vakanciás KMC módszerrel, mind bcc, mind fcc esetben különböző diffúziós aszimmetriák esetén ($m' = 0, 2, 4, 8$). Az első feladatunk a mátrix koncentrációjának beállítása volt, ugyanis a nukleációs növekedési jelenségek akkor zajlanak, ha van fázisszeparáció, de nincs spinodális bomlás. A termodinamikai adatok alapján az oldékonysági határ ezen a hőmérsékleten $\approx 8\%$, míg a spinoda $\approx 22\%$.

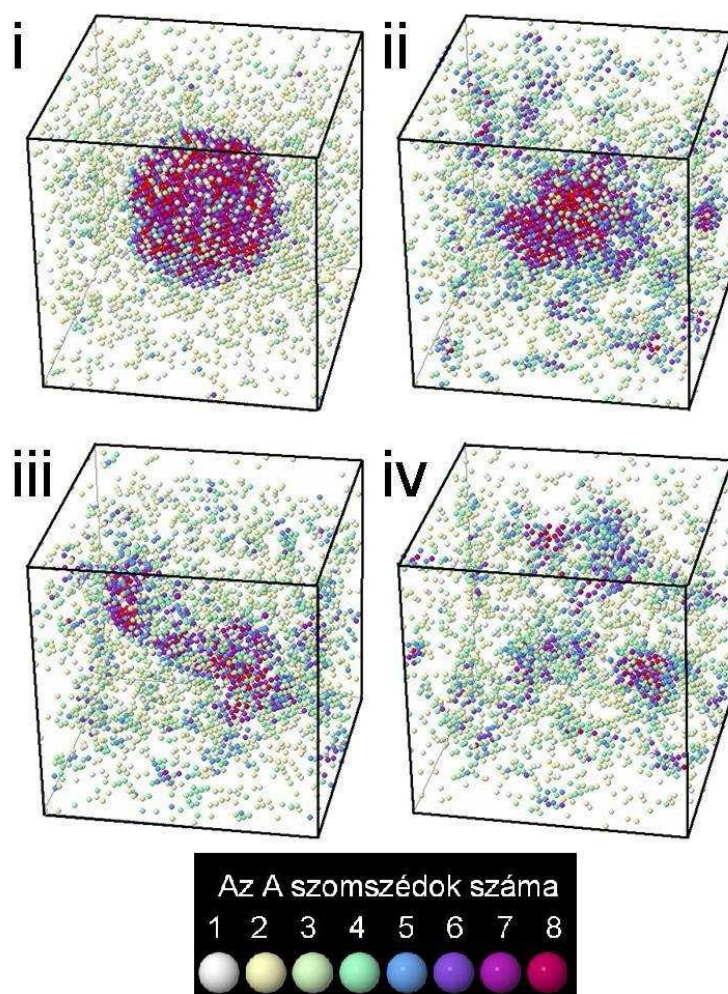
Mivel a termodinamikai elvekből és a Monte Carlo módszerrel számolt fázisdiagram nem feltétlen esik egybe, ezért próbafutásokat végeztünk. A kisebbségi (A) atomok 15%-os koncentrációja megfelelőnek bizonyult. A reprodukálhatóság és a teljes kontroll kedvéért nem homogén mátrixból indultunk ki, hanem egy 85% koncentrációjú homogén, gömb alakú kiválást illesztettünk a rendszerbe, és a továbbiakban ennek a viselkedését tanulmányoztuk.

Elsőként azt mutattuk meg, hogy a rendszer képes a kritikus méret megtalálására. A 8.1 és 8.2 ábrák egy nagyobb (szuperkritikus) és egy kisebb méretű (szubkritikus) kiválás időfejlődését mutatja a diffúziós aszimmetria jelenléte nélkül. Jól látható, hogy a nagyobb kiválás növekszik, míg a kisebb feloldódik.

A kétféle viselkedés közötti átmenet természetesen nem éles, hiszen sztochasztikus modellel dolgoztunk, hanem egy átmeneti zóna van. Ebben az



8.1. ábra. Egy superkritikus kiválás növekedése a Monte Carlo cellából megfelelően kivágott tartományban. Az ábrán csak a kisebbségi (A) atomok láthatóak az A-A kötéseik függvényében kiszínezve. A kiválás kompakt (sok A-A kötést tartalmazó magja piros) míg a határfelület kék ill. lila színű. A kiindulási állapot után jól látható, hogy a homogén mátrixban bedúsulások jelennek meg és tűnnek el. A kiválás alakja pedig a gömbtől eltérő, energetikailag kedvező poliéder felületet vesz fel.



8.2. ábra. Egy szubkritikus kiválás feloldódása. Az ábra jelölismódja megegyezik az előzővel (8.1 ábra). Az első stádiumban a kiválás mérete csökken, majd gyakorlatilag feloldódik egy A atomokban feldúsult zónát hagyva maga után. Végül az atommozgási folyamatok széthordják a diffúz dúsulást.

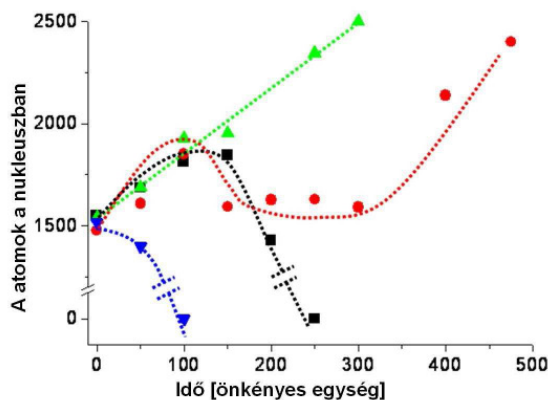
átmeneti zónában a kiválások viselkedése nem egyértelmű, gyakran „hezitálnak” a növekedés vagy visszaoldódás között (8.2 ábra).

A kiválások méretét a bennük levő A atomok számával jellemeztük, melyet egy rekurzív eljárás keretében állapítottunk meg. Egy önkényes kezdőpontot kiválasztva a következő formula alapján kerestük meg kiváláshoz tartozó atomokat.

Egy atomot akkor tekintünk a kiválás részének, ha

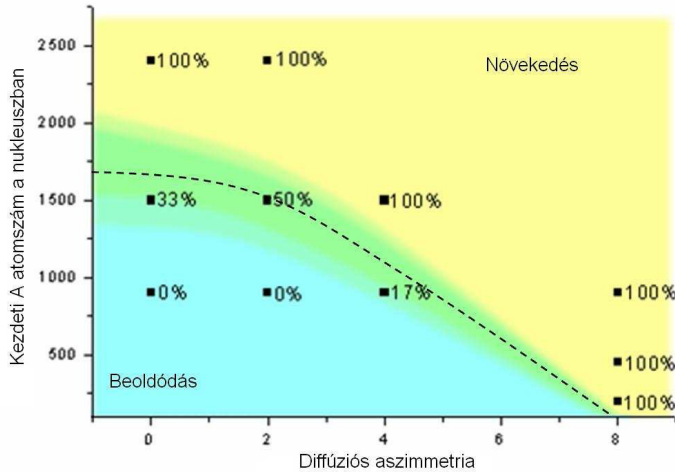
- i) kisebbségi (A) atom;
- ii) és legalább az egyik szomszédja már része a kiválásnak;
- iii) és legalább 3 A szomszédja van.

Ezt az eljárást megfelelően sokszor elvégezve megkapjuk a kiváláshoz tartozó atomokat.



8.3. ábra. Több kezdetben 1500 atomot tartalmazó kiválás időfejlődése. A zölddel jelölt görbe egy végig növekedő kiválást mutat be, a kék egy olyat, mely azonnal elkezd feloldódni. Érdekes a fekete és a piros görbe által ábrázolt kiválás fejlődése: az előbbi rövid növekedési szakasz után elkezd feloldódni, míg az utóbbiban két ilyen jellegváltás is van, a kezdeti növekedést zsugorodás követi, majd végül mégis növekedésnek indul.

Amennyiben bevezetjük az aszimmetriát a rendszerbe érdekes jelenséget tapasztalunk. Pozitív m' -k (m' -t pozitívnak tekintjük, ha a diffúzió a mátrixban gyorsabb, mint a kiválásban) esetén a kritikus kiválméret drámaian csökkenni kezd (8.4 ábra).



8.4. ábra. A kezdeti atomszám - diffúziós aszimmetria térkép a sárga a superkritikus, míg a kék a szubkritikus terület, a kettő közötti átmeneti zónában a kiválások különböző eséllyel növekedhetnek. Az 50%-os növekedési esély (szaggatott vonal) a kritikus méret. Jól látható, hogy a növekvő aszimmetria a kritikus sugarat egyre kisebb értékek irányába tolja, $m' = 8$ -nál a kritikus méret igen kicsire csökken.

A jelenség hátterében az áll, hogy a kritikus méretet a térfogati és felületi energiatagok határozzák meg. A térfogati energia, a kedvező $A - A$ párok számának növekedéséből adódik, ennek előjele értelemszerűen negatív. A felületi energia abból ered, hogy a felület közelében a koncentráció $\approx 50\%$, azaz a kedvezőtlen $A - B$ szomszédok száma itt magas. Vagyis adott atomszámnál minél kiterjedtebb a felületi zóna, annál kedvezőtlenebb a kiválás energetikailag. Sőt, mivel a széles határréteg (rögzített atomszámnál) csak a „tisztá” térfogat rovására tud kialakulni, ez a jelenség a térfogati energia

abszolútértékét is csökkenti.

A diffúziós aszimmetria hatására a kiválás/mátrix határfelület alakja és szélessége megváltozik. A nagyobb diffúziós aszimmetria élesebb határfelületet eredményezhet, mint amit a kémia létre tudna hozni (ahogyan ezt már sík határfelületek esetére megmutatták [4]). Ezt a megfigyelést a 8.5 ábra mutatja be.

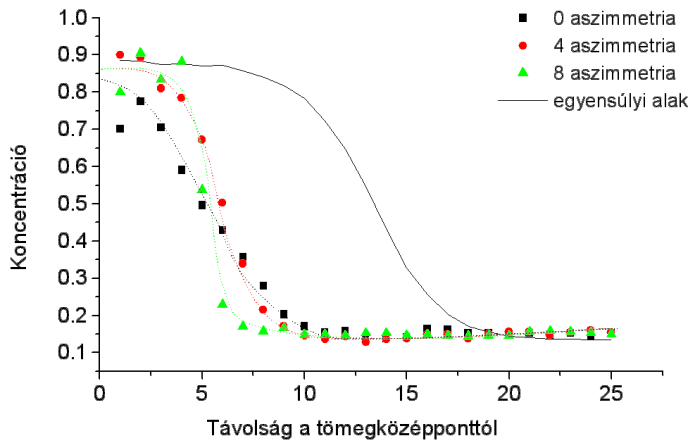
Az 8.5 ábrán az is jól látható, hogy míg a szimmetrikus esetben a növekvő, dinamikus határfelület szélessége megegyezik az egyensúlyi határfelület szélességével (lokális egyensúly), addig a magasabb aszimmetriájú esetek mind jobban eltérnek attól (nem lokális egyensúlyi állapot). Azaz az aszimmetrikus kiválások nem egyensúlyi állapotokon keresztül növekednek. Ehhez hasonló jelenségre kísérleti megfigyelés is van az irodalomban [60], a szerzők itt az $m' = 1 - 3$ aszimmetriával rendelkező Cu/Co rendszerben atompróbás mérések során figyelték meg, hogy a kisebb kiválások összetétele lényegesen alatta marad az egyensúlyi állapotban mért értéknek.

Érdekes még a negatív m' esete is, ebben az esetben sem a számolások előkészítésére használt kinetikus átlagtér modell (kinetic mean field, KMF) sem a KMC nem talált lényegi változást a kritikus méretben. Ennek értelmezését az egyensúlyi/nem-egyensúlyi kérdéskörben lehet megadni. Ugyanis negatív m' esetén a diffúzió a kiválásban gyors, így a kiválás és a határfelület a (hozzájuk képest) befagyott mátrixhoz tartozó egyensúlyt azonnal beállítja, így nem-egyensúlyi, keskeny határfelület nem alakulhat ki.

8.3. Összefoglalás

A diffúziós aszimmetria hatásainak vizsgálatát új területre sikerült kiterjesztenünk, nevezetesen a 3D-s diffúziós problémák vizsgálatára. Kinetikus Monte Carlo módszer alkalmazásával megmutattuk, hogy a klasszikus, termodinamikán alapuló kép nem elégséges a nukleációs és növekedési folyamatok vizsgálatához.

Amennyiben a diffúziós aszimmetria olyan, hogy az ugrási frekvenciák nagyobbak a mátrixban, mint a kiválásban, abban az esetben a kritikus



8.5. ábra. A növekvő aszimmetria hatására a határfelületek egyre élesebbé válnak a mátrix és a kiválás között. A szimmetrikus eset határfelületének alakja egybeesik a hosszú futtatás (aszimmetriától függetlenül) után kapott, egyensúlyi határ alakja. A szaggatott vonalak csupán szemvezetőek.

nukleuszméret, akár egy nagyságrenddel kisebb lehet, mint a szimmetrikus esetben. Ez az eredmény abból a szempontból is fontos, hogy egy klasszikus termodinamika alapján értelmezett fizikai mennyiség nagyságát egy eddig figyelmen kívül hagyott kinetikai paraméter igen jelentősen befolyásolhatja.

A diffúziós aszimmetria (m') hatására a kiválás/mátrix határfelület eltérhet az egyensúlyi alaktól, annál vékonyabb. A nemegyensúlyi kiválásokra természetesen nem minden esetben alkalmazhatóak az egyensúlyi termodinamika törvényeiből levont következtetések.

Bár a szimulációs vizsgálatokat kétalkotós fázisszeparálódó rendszerre végeztük el, jelenleg nem látunk okot arra, hogy a megfigyelt jelenség erre a területre korlátozódna. Hasonló nukleációs és növekedési jelenségek játszódhatnak le ugyanis pl. szilárdtest-reakciókban vagy akár a szilárd-folyékony határfelületeken is, így ez a jelenség az itt bemutatottnál sokkal általánosabb is lehet.

9. fejezet

Összefoglalás

Doktori munkámban a diffúziós aszimmetria nanoskálán jelentkező határait vizsgáltam. Ezek a vizsgálatok részben a diffúziós szempontból egy dimenziósnak tekinthető rendszereken végzett kísérleteket, részben három dimenziós rendszeren végzett kinetikus Monte Carlo szimulációkat jelentett.

A kísérleti munkák célja a diffúziós kinetika meghatározása volt az ezt megelőző vizsgálatokkal fel nem térképezett rendszerek esetében. Ilyen, eddig nem vizsgált rendszer egyrészt az amorf diffúziós párok esete és a rendeződő rendszerek.

Az amorf Si/Ge rendszerben megmutattuk, hogy a határfelület a diffúzió során éles marad. A diffúziós kinetika kezdeti szakaszára a Fick-féle kinetikától eltérő $k_c = 0.7 \pm 0.1$ kinetikus exponenst kaptunk. 1-1.5 nm Si beoldódása után pedig egy átmenet kezdődött a Fick-féle kinetika felé. Ilyen átmenetet kölcsönösen keveredő anyagokban kísérletileg eddig még nem találtak.

Az amorf Si/Ge rendszerrel összehasonlítva a kristályos Si/Ge párnál nagyobb, $k_c = 0.85 \pm 0.1$ kinetikus exponenst mértünk és 2 nm Si beoldódása után sem találtunk átmenetet a Fick-féle kinetika felé. Ez arra utal, hogy az amorf Si/Ge párban a diffúziós aszimmetria gyengébb, mint a kristályos Si/Ge rendszer esetén.

A Co/Si rendszer rendeződő és többféle vegyületfázis növekedhet a diffúziós párban. Mi ezek közül részletesen a CoSi és a Co₂Si növekedését

vizsgáltuk szinkrotron diffrakciós mérésekkel és ellenállásméréssel.

A multiréteges Co/Si párban a CoSi fázis növekedését és a Co fogyását vizsgáltuk XRD-vel szinkrotronnál. Utóbbi ellenállásmérésekből is meg lehet határozni. A Co fogyására (az ellenállásmérésekkel is megegyező) ≈ 0.8 kinetikus exponenst kaptunk. A CoSi növekedése minden esetben a Co fogyásával járt együtt, azaz nem csupán átkristályosodásról, de (legalább részben) valódi fázisnövekedésről beszélhetünk. A kinetikus exponens értéke $k_c = 0.65 \pm 0.1$, ami jól láthatóan kisebb, mint a Co fogyását jellemző exponens. Ezt az eltérést a fázisnövekedés az anyafázisok egyikének fogyása között szimulációk is megerősítették.

A Co_2Si növekedése magasabb hőmérsékleten indul be, és nemcsak a Co, de a CoSi fázis rovására is növekszik, ez új eredmény az irodalomban. A növekedési/fogyási kinetikák közel lineárisak voltak.

Az Ag/Pd rendszer vizsgálata egy közel lineáris beoldódási kinetika felvételére irányult, azonban az erős szegregációs hatások miatt ezt nem lehetett végrehajtani. Sikertelenül azonban megmértük az Ag Pd-beli szemcsehatar diffúziós együtthatóját és meghatároztuk az aktivációs energiát és a pre-exponenciális faktort. Ilyen teljes körű diffúziós adat erről a gyakorlatban is használatban álló rendszerről eddig nem állt rendelkezésre.

A kinetikus Monte Carlo szimulációk a nukleációs és növekedési kinetikák vizsgálatával foglalkoztak. Ez az előbb felsoroltakkal szemben három dimenziós probléma, amely a diffúziós aszimmetria hatásait vizsgáló kutatások egyik lehetséges jövőbeli kiterjesztési iránya.

A konkrét szimulációs feladatban kétalkotós gyengén fázisszeperálódó (kölsönös oldékonyság $\approx 5 - 10\%$) ötvözetet vizsgáltunk. A nukleációs és növekedési folyamat szétválasztásának céljából előre behelyeztünk egy adott méretű nukleuszt és ennek növekedési/feloldódási folyamatait követtük. Sikertelenül megállapítottunk, hogy ilyen esetben létezik egy kritikus méret (atomszám) amely alatt a nukleusz feloldódik, felette pedig növekedni kezd. A kritikus méret környékén a nukleusz a sztochasztikus modellben vártaknak megfelelően viselkedik, azaz mérete fluktuálhat mielőtt végleg elbillen a növekedés vagy feloldódás irányába.

Bevezetve a rendszerbe a diffúziós aszimmetriát érdekes eredményeket

figyeltünk meg. Ha az m' negatív (a diffúzió a nukleuszban gyorsabb, mint a mátrixban) az a nem okozott változást a kritikus méretben, pozitív m' esetében azonban a kritikus méret csökkenni kezdett, $m' = 8$ -nál az eredeti méretnél több, mint egy nagyságrenddel kisebb értékre. A jelenség magyarázata az, a már korábban ismert jelenség, hogy a nagy diffúziós aszimmetria az egyensúlyinál élesebb dinamikus határfelületet hoz létre a fázishatáron és ez a térfogati energianyereséget növeli, a felületi energiaveszteséget pedig csökkenti a nukleusz esetében. Ez az egyszerű fenomenologikus kép alapján kisebb kritikus méretet fog eredményezni.

10. fejezet

Summary

This thesis contains investigations the effects of the diffusion asymmetry on the nanoscale using two different experimental systems and one kinetic Monte Carlo simulation. A classical Hwang-Balluffi experiment in Pd/Ag system is also presented.

Understanding the principles governing atomic motion on nanoscale is crucially important both from the fundamental, academic point of view as well as for the practical, industrial applications. One can easily understand why it is a necessity in the applications: most constructive techniques and degradation mechanisms involve diffusion controlled steps.

The search for new laws, valid on nanoscale, is a more recent quest for scientists working in the field of diffusion. It was a well known fact that a validity limit exists for continuum equations (such as Fick's laws) used in a discrete lattice, however this limit was thought to be very small (less than the lattice parameter) [5]. Erdelyi et. al. [1], they have found that if there is a large concentration dependence in the diffusion coefficient this limit is magnified by orders of magnitude. Basically the Fick-laws will not work for diffusion lengths exceeding even one hundred nanometer, which one can „easily” measure.

In this thesis first (Chapter 3.1.1) I have described the theory of the classical Fickian diffusion and the simplifications leading to the well-known forms of the Fick-laws. In this part I also pointed out the role of the

Boltzmann-transformation and how it lead to the „square-root of time” rule ($x \propto t^{0.5}$).

The chapter (3.2) describing the grain-boundary diffusion presents the three kinetics regime by Harrison [18]. „C kinetics” means that only the grain boundaries are active and diffusion in the bulk is practically frozen. The advantage of such a measurement is that it provides a directly the grain boundary diffusion coefficients. The basic idea behind the Hwang-Balluffi geometry measurement [25] and the possible simplifications of the equations is also detailed in that chapter.

The effect of the concentration dependent diffusion coefficient (Chapter 3.1.2) on the nanoscale is a more recent finding gaining more and more acceptance.

For most of the diffusion couples there is an exponential rule for the concentration dependence of the diffusion coefficients

$$D(c) = D_0 \cdot \exp[m'c \cdot \ln(10)], \quad (10.1)$$

where $D(c)$ denotes the diffusion coefficient of one of the diffusants. m' has a rather plausible meaning, it measures the difference of the diffusivities in orders of magnitudes between the two pure matrices. This parameter is called diffusion asymmetry.

The former experiments at our department as well as the current ones I was involved in, used two parameters to characterize the systems. One of them was the above mentioned diffusion asymmetry parameter while the other one was the heat of mixing. This was very important for the simulations that only two parameters with clear physical meaning was used so the interpretation of the results was straightforward.

The most important effects related to the diffusion asymmetry are the following

- i) the interface remains sharp during the diffusion [1]

- ii) the diffusion kinetics can differ from a Fickian-form ($x \propto t^{k_c}$ and $k_c \neq 0.5$ with k_c is getting closer to 1 with the increasing m') [2, 4], this originates from an „interface controll” (i.e. there is a permeability limit for the interface) [8], similarly to the long-known , but usually not well explained „interface reaction controll” [9, 10, 11, 12]
- iii) the smeared interface can sharpen in completely miscible systems [13]
- iv) the initial equilibrium reaction layer can become thinner (or can dissolve in the extreme end [14], later a very off-stoichiometric reaction layer reappears and/or grows
- v) the above are real nanophenomena since after a sufficiently large diffusion length (0.1-100 nm depending on the parameters) the normal Fickian diffusion reappears [8, 4]

The following chapter (3.3) was about the Monte Carlo method with a short description of the classical Teller-Metropolis technique and a more detailed review of the kinetic Monte Carlo method used for diffusion simulation. Since kinetic Monte Carlo requires the jump frequencies as input parameters the calculation of them is the most important task. In Chapter 3.3.3 the model used to obtain these values is described. The key input parameters are the M and V which are connected to the diffusion asymmetry and the heat of mixing respectively. The equation to calculate the jump frequencies is the following:

$$P_A = P_0 \cdot \exp \left[\frac{n_A(V - M)}{kT} \right] \quad (10.2)$$

$$P_B = P_0 \cdot \exp \left[\frac{(n - n_A)(V + M)}{kT} \right]. \quad (10.3)$$

As one can see in these equations only the parameters M and V , the coordination numbers (n), the local concentration (n_A) and the temperature (T)

are variables. The P_0 is a constant containing the unknown saddle point energy and one of the pair-potentials, however it is present in both of the equation exactly with the same role. Thus it is nothing more than a zero point shift, which is just a proportionality factor in the timescale transformation. It should be noted also that we already have a similar, neglected proportionality factor: the vacancy supersaturation.

The next chapter is dealing with the experimental techniques used for sample preparation and measurements. In both of the Si/Ge experiments and the Ag/Pd measurements electron spectroscopy was used, so after a general introduction with special respect to the question of the information depth, the XPS (Chapter 4.1.3) and the AES (Chapter 4.1.4) instrument is discussed in details.

The X-ray diffraction was the method of choice for the Co/Si system. The historical background, the most popular geometries with their properties and some hints about the treatment of texture-based effects are discussed in Chapter 4.2. In Chapter 4.2.3 historical informations as well as the advantages of synchrotron radiation facilities are described. In the following chapter informations about the arrangement and the attributes of the MAGS beamline can be found. Our measurements were carried out at that position. The program used for the data evaluation was the PowderCell program, some details of it can be found at Chapter 4.2.5.

There are much more detailed works (for e.g. PhD theses at the Department of Solid State Physics, University of Debrecen) discussing the magnetron sputtering. This method was so widely used to prepare my/our specimen that a short chapter (4.3.1) should be given to this method. An even shorter chapter following this, is about the very basics of e-beam evaporation.

From Chapter 5 to Chapter 7 the experimental results are discussed starting with the Si/Ge experiments (Chapter 5). In these experiments the main goal was to obtain a kinetical information in a completely miscible amorphous diffusion couple. While there were earlier kinetical measurements for the crystalline systems [17] and it was known that the interface remain sharp in the amorphous Si/Ge, such kinetical results were lacking.

Si (111) substrates with native oxide (a good diffusion barrier) was used

for the sputtering of the ≈ 100 nm thick Ge layer. After the removal of the germanium-oxides 1-4 nm of Si was evaporated onto the Ge. The ratio of the two thickness provided conditions close to the semi-infinite state. Both AES and XPS method was used to extract the value of the kinetic exponent.

The results were somewhat surprising, the initial (1-2 nm thick) of Si layers dissolved with a $k_c \approx 0.7 \pm 0.1$ and a transition (see 5.4) towards the Fickian regime arised after this diffusion length. In the later stages the kinetic exponent approached the Fickian 0.5. This is the first experimental proof of a *non-Fickian* \rightarrow *Fickian* transition in a completely miscible system [48].

For the comparison a similar experiment was carried out for the crystalline Ge also. In this case a higher k_c , equal to 0.85 ± 0.1 was obtained and no sing of the above mentioned transition was detected. This indicates that the diffusion asymmetry is higher for the crystalline couple.

Chapter 6 is about a C kinetics grain boundary measurement for the Ag diffusion in Pd. However the initial aim was different: to measure an anomalous volume dissolution kinetics of Pd into Ag. The Ag/Pd is a completely miscible system with large differences in the melting points (i.e. the diffusivities) thus seems to be an excellent candidate for such an experiment (like Si/Ge [48] or Cu/Ni [1]). The system is also ideal for an AES investigation since the method is most sensitive to Ag and only a bit less sensitive for Pd.

However the above mentioned large melting point difference also result in a strong segregation behaviour for the lower melting point element, where the diffusion is faster (in this case the Ag). Since a usual thin film is rich in grain boundaries the competition between the segregation and volume diffusion is high (just like in the case of the Au/Ni system [17]). While it was possible to examine the volume part in the case of Au/Ni we were unable to do so in the case of Ag/Pd. Fortunately the full grain boundary diffusion data was not known for this system.

The geometry for the specimen was the standard Hwang-Balluffi arrangement with 2 nm and 10 nm thick Pd on a Ag single crystal. From experiments ranging from 438-563 K it was possible to conscruct an Arrhenius plot with $D_0 = 2.07 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$ and $Q = 0.99 \pm 0.07$ eV.

Chapter 7 contains the results of experiments on the effect of diffusion asymmetry in solid state reactions. The Co/Si system was chosen because of its importance as a possible interconnect material in large and very large scale integration (LSI and VLSI) applications.

Two main methods were used the resistivity measurements and synchrotron based X-ray diffraction XRD. The main advantage of the resistivity measurement are obvious it is cheap and fast, however it is unable to distinguish between the product phases (there are 3 different cobalt-silicide phase, all of them have orders of magnitude higher resistivity than metallic cobalt). Thus for the detailed analysis the synchrotron is required.

While the synchrotron assisted XRD is capable of identifying each crystalline phases it could not (practically) detect the amorphous ones. However from changes in the crystalline mother/product phases conclusions about the amorphous can be derived.

Figures from 7.2 to 7.6 show the different kinetics in log-log plots. One should observe that the shrinking events are also displayed with an ascending tendency, however it can be easily explained by the nature of the log-log plot. What is important in our case is the kinetics of change and including the initial value will falsify the values. However the logarithm of a negative number is not a real number, so the absolute values are plotted.

The results have a good consistency with themselves and the resistivity measurements. The Co shrinkage have a $k_c \approx 0.8$ which is quite similar to values evaluated from the resistivity data. The growth of the CoSi is always simultaneous with the consumption of the Co and the kinetical exponent is smaller $k_c \approx 0.65$. This is in good agreement with the kinetic mean field calculations [56]. The growth of the Co_2Si is always accompanied with the shrinkage of both the Co and CoSi phases and the kinetics of all three processes is close to one.

These results are good indications of an anomalous phase growth kinetics when the usually quoted explanation must not work (sluggish crystalline transformation, interface reaction controll...etc) so the only possible, known reason of such behaviour is the finite interface permeability due to the diffusion asymmetry.

The last chapter is a simulation based theoretical study showing a new direction to investigate the effects of the diffusion asymmetry, in real 3D systems. One of the easiest 3D problem is the nucleation and growth.

The chosen system was a supersaturated binary (weakly) phase separating alloy, with a previously inserted nucleus. After testing the system size and shape we focused on the problem of critical radius. The critical radius comes from the interplay between the volume and surface free energy terms related to the nucleus. Our system was able to determine the critical radius belonging to a certain V and supersaturation. Figure 8.1 shows a large, supercritical nucleus which is growing with time, while Figure 8.2 is the dissolution of a small, subcritical one. It is interesting to note that the simulation also illustrated the stochastic nature of the near-critical nuclei as shown in Figure 8.2. The same nuclei can grow or shrink in different time intervals.

Following these initial investigations we introduced the diffusion asymmetry into the system. It should be noted that sign of the m' is important also. We defined m' to be positive when the diffusion was slower in the nucleus than the matrix and negative vice versa. We found no effect in case of negative m' value while for positive m' the effects were quite dramatic. Figure 8.4 is the critical nucleus vs the diffusion asymmetry map. It can be seen that the critical radius is decreased by more than one order of magnitude when the diffusion asymmetry reach $m' = 8$.

The most possible explanation is the nature of the interface: it was demonstrated in the earliest works dealing with diffusion asymmetry (for e.g. Ref [1]) that in the presence of a large m' the dynamic interface was even sharper than the equilibrium one dictated by the phase separation alone. Figure 8.5 demonstrates this effect in the case of nucleus growth. The larger the asymmetry the sharper the interface is. It is interesting to note that in the $m' = 0$ case the dynamic interface shape and width is equal to the equilibrium interface. This also tells that in case of a large m' the process evolution is along a non-equilibrium path.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom **Prof.Beke Dezsőnek**, egyrészt, mint témavezetőmnek az átadott tudást és szakmai segítséget, másrészt, mint a Szilárdtest Fizika Tanszék PhD tanulmányaim alatti vezetőjének, hogy a tanszéken és külföldi partnereinél lehetővé tette kutatásaimat.

Megkülönböztetett köszönettel tartozom **Dr.Erdélyi Zoltánnak**, aki társtémavezetőmként mindig szakított időt a bővebb értelemben vett szakmai konzultációkra és végig számíthattam támogatására és tapasztalatára mind az elméleti kutatásokban, mind a kísérletek kiértékelésében, de az előadások és publikációk végső formába öntésében is.

Köszönetet mondok a magnetronos porlasztást végző kollégáknak **Dr.Langer Gábornak** és **Dr.Csik Attilának** is, hiszen a legjobb kísérleti elgondolás sem hozhat eredményt megfelelő minták nélkül.

Köszönetet mondok **Dr.Cserháti Csabának**, a reaktív diffúziós vizsgálatok felelősének, hogy részt vehettem ezekben a kísérletekben.

Külön köszönet illeti még **Dr.Daróczy Lajost** is, diplomamunka témavezetőmet, mivel a tőle kapott tudás és a szakma iránti alázat kulcsszerepet játszott sikeres PhD tanulmányaimban.

Köszönettel tartozom a tanszék itt fel nem sorolt munkatársai felé is, a kutatáshoz elengedhetetlen nyugodt légkör, az együttgondolkodás és -működés megteremtéséért.

Meg kell még köszönnöm a külföldi partnerek segítségét, akik helyben elérhetetlen technikák alkalmazását tették lehetővé az Ulmi Egyetemről Prof.Paul Ziemannak, Dr.Ulf Wiedwaldnak, Prof.Hans-Gerd Boyennek

valamint a számtalan PhD hallgatónak, akikhez mindig bizalommal fordulhattam csakúgy, mint a Marseille-i Egyetemről Prof.Christophe Girardeaux-nak, Dr.Alain Portavoce-nak Prof.Jean Bernardininek és Prof.Andrée Rolandnak.

Köszönettel tartozom családomnak, akik tanulmányaim alatt mindvégig messzemenően támogattak, bíztattak és biztosították azt a háttérrel melyre nyugodtan támaszkodhattam.

Meg kell még köszönnöm azt a speciális „támogatást” is, amit Kiss Gábor, Csige Lóránt és Palánki Zoltán fizika PhD-hallgatók nyújtottak,

A már említett fizika hasonló segítséget kaptam még Dr.Bácsi István biológustól és feleségétől Béres Viktória biológia PhD-hallgató is.

Irodalomjegyzék

- [1] Z. Erdélyi, D. L. Beke, P. Nemes, and G. A. Langer, *Phil. Mag. A* **79/8**, 1757 (1999).
- [2] Z. Erdélyi, C. Girardeaux, Z. Tökei, D. L. Beke, C. Cserháti, and A. Rolland, *Surf. Sci.* **496**, 129 (2002).
- [3] Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, D. L. Beke, and B. Sepiol, *Science* **306**, 1913 (2004).
- [4] Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, *Phys. Rev. B* **69**, 113407 (2004).
- [5] J. Philibert, *Atom Movements - Diffusion and Mass Transport in Solids, Les Editions de Physique* (, 1991).
- [6] D. L. Beke (editor), *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids: Diffusion in Semiconductors* Vol. 33-A (Berlin: Springer-Verlag, 1998).
- [7] G. Martin, *Phys. Rev. B* **41**, 2279 (1990).
- [8] D.L.Beke and Z.Erdélyi, *Phys. Rev. B* **73**, 035426 (2006).
- [9] J. Philibert, *Mat. Sci. Forum* **155-156**, 15 (1994).
- [10] S.-L. Zhang and F. d’Heurle, *Mat. Sci. Forum* **155-156**, 59 (1994).
- [11] U. Herr, H. Geisler, and K. Samwer, *Mat. Sci. Forum* **155-156**, 447 (1994).

- [12] C. Krill, L. Helfen, D. Michels, H. Natter, A. Fitch, O. Masson, and R. Birringer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 842 (2001).
- [13] Z. Erdélyi, I. A. Szabó, and D. L. Beke, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 165901 (2002).
- [14] Z.Erdélyi, D.L.Beke, and A.Taranovskyy, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 133110 (2008).
- [15] Z. Erdélyi and D. L. Beke, *Phys. Rev. B* **68**, 92102 (2003).
- [16] A.Csik, G.A.Langer, D.L.Beke, and Z.Erdélyi, *J. Appl. Phys.* **89/1**, 804 (2001).
- [17] G. L. Katona, Z. Erdélyi, D. L. Beke, C. Dietrich, F. Weigl, H. G. Boyen, B. Koslowski, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **71**, 115432 (2005).
- [18] L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1191 (1961).
- [19] I. Kaur, Y. Mishin, and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, 3rd enlarged ed. (John Wiley & Sons Ltd, 1995).
- [20] J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.* **22**, 74 (1951).
- [21] T. Suzuoka, *Trans. Jap. Inst. Metals* **2**, 25 (1961).
- [22] T. Suzuoka, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 839 (1964).
- [23] R. T. Whiple, *Phil. Mag.* **45**, 1225 (1954).
- [24] A. D. Le Claire, *Brit. J. Appl. Phys.* **44**, 351 (1963).
- [25] J. C. M. Hwang and R. W. Balluffi, *J. Appl. Phys.* **50**, 1339 (1979).
- [26] J. C. M. Hwang, J. D. Pan, and R. W. Balluffi, *J. Appl. Phys.* **50**, 1349 (1979).
- [27] N.Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N.Rosenbluth, A.H.Teller, and E.Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [28] J.R.Beeler, *Phys. Rev.* **150**, 470 (1966).

- [29] R.Gordon, J. Chem. Phys. **48**, 1408 (1968).
- [30] F.F.Abraham and G.W.White, J. Appl. Phys. **41**, 1841 (1970).
- [31] K. Binder, editor, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer, 1979).
- [32] A.B.Bortz, M.H.Kalos, and J.L.Lebowitz, J. Comp. Phys. **17**, 10 (1975).
- [33] A.F.Voter, Phys. Rev. B. **34**, 6819 (1986).
- [34] P.A.Rikvold, Phys. Rev. A **26**, 647 (1982).
- [35] M.Matsumoto and T.Nishimura, ACM Trans. on Mod. and Comp. Sim. **8**, 3 (1998).
- [36] D. L. Beke, C. Cserháti, Z. Erdélyi, and I. A. Szabó, *Segregation in Nanostructures in "Nanoclusters and Nanocrystals"* (American Scientific, Stevenson Ranch, CA, 2003).
- [37] J. C. Rivière, *Surface Analytical Techniques* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [38] M. Seah and W. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [39] S.Tanuma, C.J.Powell, and D.R.Penn, Surf. Interf. Anal. **21**, 165 (1993).
- [40] H.M.Rietveld, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [41] H.Toraya, J. Appl. Cryst. **31**, 333 (1998).
- [42] E.Dudzik, R.Feyerheim, W.Diete, R.Signorato, and C.Zielkens, J. Sync. Rad. **13**, 421 (2006).
- [43] W.Kraus and G.Nolze, J. Appl. Cryst. **29**, 301 (1996).
- [44] <http://www.focus-gmbh.com/focusproducts/efm/efm.htm>.
- [45] http://www.omicron.de/products/mbe_deposition/e_beam_evaporators/triple_efm/index.html.

- [46] A.Csik, G.A.Langer, D.L.Beke, and Z.Erdélyi, *J. Appl. Phys.* **89/1**, 804 (2001).
- [47] J. G. W.Wulfhekel, B.J.Hattink and B.Poelsema, *Phys. Rev. Lett* (1997).
- [48] Z.Balogh, Z.Erdélyi, D.L.Beke, G.A.Langer, A.Csik, H.-G. Boyen, U.Wiedwald, P.Ziemann, A.Portavoce, and C.Girardeaux, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143104 (2008).
- [49] A. Bukaluk, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 395 (1999).
- [50] R. Volkova and Y.A.Volkov, *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii* **25/2**, 227 (2003).
- [51] Z. Erdélyi, C. Girardeaux, G. A. Langer, L. Daróczy, A. Rolland, and D. L. Beke, *Appl. Surf. Sci.* **162-163**, 213 (2000).
- [52] D. L. Beke (editor), *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids: Diffusion in Non-Metallic Solids* Vol. 33-B1 (Berlin: Springer-Verlag, 1999).
- [53] C.Cserhati, G. Glodán, A.Csik, G.A.Langer, Z.Erdélyi, Z.Balogh, and D. Beke, *Diff. Def. Forums* **273-276**, 99 (2008).
- [54] H.Miura, E.Ma, and C.Thomson, *J. Appl. Phys.* **70**, 4287 (1991).
- [55] P.Ruterana, P.Houdy, and P.Boher, *J. Appl. Phys.* **68**, 1033 (1990).
- [56] C.Cserhati, Z.Balogh, Gy.Glodan, A.Csik, G.A.Langer, Z.Erdélyi, G.L.Katona, D.L.Beke, I.Zizak, N.Darowski, E.Dudzik, and R.Feyerheim, *J. Appl. Phys.* **104/2**, 024311 (2008).
- [57] K.Tu, G.Ottaviani, R.Thomson, and J.Mayer, *J. Appl. Phys.* **53**, 4406 (1982).
- [58] C-D.Lien, M-A.Nicolet, and S.Lau, *Appl. Phys. A* **34**, 249 (1984).
- [59] F.Nemouchi, D.Mangelinck, C.Berman, and P.Gas, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 249 (1984).

- [60] R.P.Setna, A.Cerezo, J.M.Hyde, and G.D.W.Smith, *Appl. Surf. Sci.* **76-77**, 203 (1994).

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

Írta: Balogh Zoltán okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem fizika tudományok doktori iskola
szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Beke Dezső

Konzulens: Dr. Erdélyi Zoltán

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:

Dr.Kökényesi Sándor

tagok:

Dr.Lendvai János

tagok:

Dr.Erdélyi Gábor

A doktori szigorlat időpontja: 200.....

A értekezés bírálói:

.....

.....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

.....

Dr.

.....

Dr.

.....

Dr.

.....

Az értekezés védésének időpontja: 200.