

Fázisszétválás ötvözet nanorészecskékben

TDK-dolgozat

Bokányi Eszter

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Fizika BSc III. évf.

Témavezető: Dr. Misják Fanni

MTA MFA Vékonyréteg-fizika Osztály

2011. december 31.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. Nanoszemcsék tulajdonságai	3
2.2. Nanoszemcsék előállítása	4
2.3. Fázisszétválás	5
2.4. A Cu-Ag-rendszer	6
2.4.1. A Cu-Ag rendszer fázisdiagramja	7
3. Cu-Ag nanorészecskék előállítása és vizsgálati módszerei	8
3.1. Magnetronos porlasztás, rétegvastagság kalibrációja	8
3.2. Cu-Ag nanorészecskék elektronmikroszkópos vizsgálata	10
3.2.1. TEM, a képek közvetlen értelmezése	10
3.2.2. Diffrakciós kép és értelmezése	11
4. Eredmények	13
4.1. Áttekintő kép	13
4.2. Rácstávolságmérés statisztikusan	13
4.3. Egyfázisú szemcsék	14
4.3.1. Egykristályok, kristályhibák	14
4.3.2. Ikrek	16
4.4. Kétfázisú szemcsék	21
5. Összefoglalás	26

1. Bevezetés

A technológia fejlődésével párhuzamosan napjainkban egyre fontosabb szerepet kap a nanométeres mérettartományba (1-100 nm) eső anyagi rendszerek vizsgálata. A nanoszemcsék iránti érdeklődés fő hajtóereje az, hogy ezek az anyagok gyakran rendkívül eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek a tömbi anyagokhoz képest. Mivel ez a mérettartomány már most sok alkalmazásban jelen van (integrált áramkörök, speciális bevonatok stb.), így a további fejlesztésekhez elengedhetetlen ezen anyagok szerkezetének és tulajdonságainak részletes megismerése.

Az ötvözet nanoszemcsékben rendkívül változatos struktúrák alakulhatnak ki: a szemcsemérettől elkezdvé a krisztallográfiai orientációt, a felületi morfológiát, a rácshibákat és a fázisösszetételt mind-mind érdemes elemezni. A szemcsék növesztése gyakran az egyensúlyi körülményektől messze történik, így akár metastabil állapotokat is létrehozhatunk. Ezen állapotok stabilitását és átalakulásait a stabil szerkezetekbe akár bizonyos ötvözetek tulajdonságainak önszervező módon történő kialakításánál is használhatjuk, így fontos őket megismernünk.

Közismert jelenség, hogy nanoszemcsék esetében a fázisátalakulási folyamatok is jelentősen eltérnek a tömbi anyagokétól a méreteffektusok miatt: például az olvadáspont mérettel történő lecsökkenését sokan és részletesen vizsgálták. Éppen ezért lehet érdekes a kérdés, hogy többkomponensű nanorendszerekben a tömbi anyagokra jellemző fázisszétválási folyamatokat meg lehet-e figyelni, és ha igen, a szemcsék kis mérete módosít-e a várt effektusokon. A szétválási folyamatok részletes és alapos ismeretével ugyanis a későbbiekben lehetővé válna új, igen kis méretskálájú elektronikai eszközök, katalizátorok stb. létrehozása az iparban is.

A dolgozat során először rövid irodalmi áttekintést nyújtok a témában, melyben a fogalmak, tulajdonságok tisztázásán, majd a nanoszemcsék növekedési viselkedésén és a nem keveredő rendszerek leírásán van a hangsúly. Ezek után a kísérletekhez használt Cu-Ag rendszer fontosabb tulajdonságairól, és a mérőberendezésekről, összeállításokról lesz szó. Végül a növesztett szemcsék mikroszkópos képeiből levonható eredményeket, érdekességeket mutatom be. A dolgozatot az eredmények összefoglalása zárja.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Nanoszemcsék tulajdonságai

Nagyon kis mérettartományokban az anyagok a tömbi anyagokhoz képest egészen eltérő tulajdonságokkal rendelkezhetnek. Bármilyen – nanostruktúrákban végbemenő – folyamat megfigyelése esetén tisztában kell lennünk ezekkel az ún. méreteffektusokkal, hiszen a jelenségek alapvető értelmezése lehetetlen lenne nélkülük; és ezen kis mérettartományban megjelenő új tulajdonságok adják a nanotechnológia tudományos alapját.

Olvadáspont. Kis részecskék olvadáspontja jóval alacsonyabb a tömbi anyagokénál, ugyanis ezen szemcsékben nagyobb a felületi atomok aránya az anyag belsejében levőkhöz képest; márpedig a felületi atomoknak kevesebb szomszédjuk van, így kevésbé kötöttek, és kevésbé vannak korlátozva termodinamikailag, mint az anyag belsejében található atomok. Ezt a méretfüggést Buffat és Borel részletesen kimérték közel gömb alakú aranyrészecskékre [1], méréseik jól egyeztek az elméleti számolásokkal. Eszerint egy bizonyos átmérő alatt (ez fémekre ≈ 50 nm) az olvadáspont nagyon meredeken csökken a mérettel együtt. Molekuladinamikai szimulációval hasonló összefüggés látható a fagyáspont – a kristályosodás – és a méret között is [2]. Az olvadáspont-csökkenést számos újabb mérés és szimuláció is megerősíti [3, 4], melyekből kiderül az is, hogy ilyen kis méretekben már a részecskék alakja is befolyásoló tényező.

A dolgozatomban vizsgált szemcsék átmérője már a meredeken csökkenő olvadáspontú tartományba esik, így figyelembe kell venni, hogy akár szobahőmérsékleten is megolvadhatnak a kristályaink.

Felületi feszültség, belső nyomás. A felületi feszültség – mint azt a következőkben látni fogjuk – befolyásolja a szemcsék alakját, és ezen keresztül a szemcse görbületi sugarát is meghatározza. Ez a görbületi sugár befolyásolja egyrészt az előző szakaszban ismertetett felület/térfogat arányon keresztül az olvadáspontot, másrészt a térfogati nyomást is. A térfogati nyomás pedig kompressziót (a felületi feszültség negatív előjele esetén dilatációt) hoz létre a szemcsében [5]. Az effektus 10 nm, vagy kisebb átmérőjű szemcsékben lesz jelentős, kristályos anyagok esetén legtöbbször a rácsparaméter megváltozásához vezet. Az idézett cikkben arany szemcsékre sikerült megmutatni a rácsparaméter csökkenését, Jiang és társai pedig cikkükben [6] fcc rácsú fémekre igazolták a jelenséggel kapcsolatos összefüggéseket.

Egyensúlyi alak. Szabad részecske egyensúlyi alakjának meghatározására használható a Wulff-szerkesztés, melyben először a kristály $\gamma(\theta, \phi)$ felületi energiáját ábrázoljuk irányok szerint. Ezután az így kapott γ -felület minden pontjához húzunk az origóból sugarat, és állítunk a sugárra egy merőleges síkot. Az így kapott síkok belső burkolója fogja kiadni a kristály keresett egyensúlyi felületét, a minimális felületi energiájú kristálysíkokat.

Egy hordozón egyensúlyban levő szemcse alakjának azonban már tükröznie kell a hordozó felületi

energiáját, netán annak anizotrópiáját is. Erre javasol Winterbottom [7] egy módosított szerkesztést, amelyben γ -t korrigálják a szemcse-hordozó határon, hiszen ott nem csak a szemcse-gőzfázis egyensúlyi viszonyok számítanak. Így a létrejövő kristályalak is változik a szabad szemcséhez képest.

Szimulációk alapján ötvözet nanorészecskék egyensúlyi alakja különbözhet a Wulff-szerkesztés által adottól, a két komponens szétválással is csökkentheti a teljes szabadenergiáját [8]. Így akár a Wulff által jóslottól eltérő kristálysíkok kerülhetnek a felületre, más geometriai alakot adva a szemcsének.

2.2. Nanoszemcsék előállítása

Magképződés. Minden kristályosodási folyamat – akár a természetben, akár mesterséges körülmények között – magképződéssel kezdődik. Amikor egy adott térrészben magképződés valószínűsége mindenütt egyforma, akkor homogén, ha ez a feltétel nem áll fenn, heterogén magképződésről beszélünk. Heterogén magképződés jön létre például, ha az adott térfogatban van olyan idegen test, amelyen nagyobb valószínűséggel kezdenek el adszorbeálódni az atomok. A kísérleteinkben használt módszerek során heterogén magképződési folyamatok játszódtak le (a szemcséket gőz fázisból növesztettük hordozóra), a következőkben erről lesz szó részletesebben [9] alapján.

A kezdeti szakaszban, amikor a hordozó még üres, a gőz fázisból először lecsapódó atomok elveszítik a sebességük normális irányát, és adszorbeálódhatnak a hordozóra. Ezek az atomok azonban még a hordozó felületén diffúzióval mozognak, így véletlenszerű ütközésekkor 2D-s klaszterek keletkeznek belőlük. Addig csak metastabil csoportosulások (statisztikus összeállás és szétválás) jönnek létre, amíg a klaszterek el nem érnek egy kritikus méretet, amely fölött egy újabb atom kötődése már a klaszter szabadenergiájának csökkenését jelenti.

Azok a klaszterek, amelyek elérték a kritikus méretet, vagy a gőz fázisból továbbra is érkező atomokat fogják be, vagy a hordozón már megkötődött, diffúzióval mozgó atomokat építik be. Amikor a klaszterek olyan közel nőnek egymáshoz, hogy közöttük már nem keletkezhetsen új, a kritikus méretet meghaladó klaszter, akkor jön létre az ún. kiürítési zóna. Ebben a zónában az összes beérkező új atomot befogja valamelyik meglévő klaszter; a zóna méretét az atomok átlagos diffúziós úthossza határozza meg.

Az új felületen, amelyet a már meglévő klaszterek alkotnak, ezzel párhuzamosan némileg más energetikai feltételekkel ugyan, de ugyanaz a folyamat játszódik le, mint az üres hordozó felületén. Így a klasztereink – a magok – elkezdnek nőni, relaxáció után kialakítva egyensúlyi alakjukat.

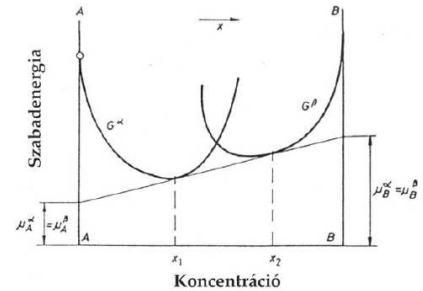
Koaleszcencia. Ha két szemcse kellően közel kerül egymáshoz, közöttük koaleszcencia jöhet létre: a két szemcse egyesülhet. A koaleszcencia során a szemcsék között először egy "nyak" képződik, amely később feltöltődik, így alkotván egy közös szemcsét. Teljes koaleszcenciáról beszélünk akkor, ha a két eredeti szemcse között nem marad határfelület. Ez a határfelület eltűnhet úgy, hogy a két szilárd fázisú szemcse közül kimozog, illetve úgy is, hogy a kis méretek miatt lecsökkent olvadáspont (l. 2.1. szakasz)

lehetővé teszi, hogy a két szemcsé megolvadjon, és egy olvadt szemcsévé ugorjon össze, amely ezután kikristályosodva felveszi új egyensúlyi alakját.

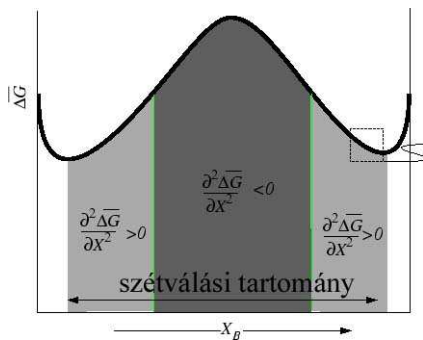
2.3. Fázisszétválás

Egy-, vagy többkomponensű rendszerekben az egyensúlyi állapotokat termodinamikai mennyiségek segítségével jellemezhetjük. Egy többkomponensű rendszer egyensúlyi állapotának legáltalánosabb feltétele, hogy – állandó térfogaton és hőmérsékleten vett – koncentráció szerinti szabadenergiája minimális legyen. Ha a rendszer homogén, akkor az adott fázis szabadenergia-görbéjének minimumánál található az egyensúly; ha a rendszer heterogén, akkor az egyensúlyban levő fázisok kémiai potenciáljai egymással megegyeznek, ilyenkor két szabadenergia-görbéhez húzott közös érintő jelöli ki az

egyensúlyi koncentrációkat. A 1. ábrán szemléltetve leolvasható, hogy A– x_1 , x_2 –B tartományon a homogén ötvözetek a stabilak, x_1 – x_2 között pedig a heterogén állapot lesz a legkisebb energiájú. Ha az egyensúlyi állapotokat egy hőmérséklet–koncentráció görbén ábrázoljuk, megkapjuk az ún. egyensúlyi fázisdiagramot.



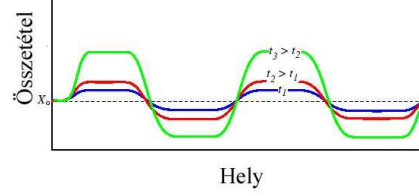
1. ábra. Kétfázisú rendszer egyensúlyának feltétele [10]



2. ábra. Folytonos szabadenergia-görbe [11]

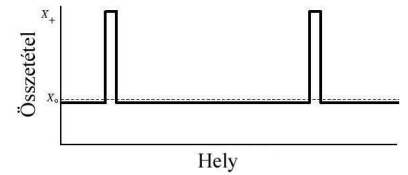
Spinodális bomlás. Ha a két szóban forgó fázis rácsa ugyanolyan jellegű, és rácsparaméterük között nem nagy az eltérés (Cu és Ag esetén $\approx 10\%$, l. 2.4. szakasz), akkor x_1 és x_2 között bármilyen összetételű szilárd oldat létrejöhet, és a két szabadenergia-görbe összekapcsolódik a 2. ábrán látható módon. A görbe inflexiós pontjai a szétválás módjának szempontjából két eltérő viselkedésű tartományt határolnak; ábrázolva őket az előbb említett fázisdiagramon kapjuk az ún. kémiai spinodális görbét.

Mivel a két inflexiós pont között a rendszer bármilyen kis koncentrációfluktuációval kedvezőbb energetikai állapotba kerül, mint előtte, ezért a folyamathoz nem kell aktiválási energia. Így a rendszer – akár igen kis diffúziós úthosszakkal – magától is a szétválás fele tart, és a folyamat egyszerre megy végbe az egész térfogatban. Ezt nevezik spinodális bomlásnak, amely a fázisdiagramon a spinodál két ága közötti állapotokban jöhet létre. A spinodális bomlás során nagy térfogatban történnek kis koncentrációváltozások [12].



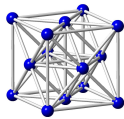
3. ábra. Spinodális bomlás – nagy térfogatban kis változás [11]

Magképződés. A fázisdiagramon a spinodál és az egyensúlyi görbe közötti tartományban a szétválás magképződéssel megy végbe. A rendszer összes szabadenergiájának csökkentése ugyanis úgy lehetséges, ha az egyik egyensúlyi fázisból képződik egy kritikus méretű mag, amely utána tovább tud növekedni. Egy stabil mag létrehozásához azonban a spinodális bomlással ellentétben aktivációs energia szükséges, mert lokálisan nagy koncentrációváltozással hozhatók csak létre a magok, így a diffúzió energianövekedés közben zajlik. Ezen kívül a képződő magok megjelenő felületi energiáját is fedeznie kell az aktivációs energiának. A magképződés során kis térfogatban nagyon nagy koncentrációváltozások jöhetnek létre, ezekhez nagy diffúziós úthossz tartozik [12].



4. ábra. Magképződés – kis térfogatban nagy változás [11]

2.4. A Cu-Ag-rendszer



5. ábra. Cu elemi cellája

A Cu és az Ag egyaránt lapcentrált köbös ráccsal (fcc) rendelkezik, elemi cellájukat egy kockaként képzelhetjük el, melyben minden csúcsban és lapközépen található egy-egy atom.

Az elemi cellák adatai ($a_{Cu} = 3,615 \text{ Å}$, $a_{Ag} = 4,080 \text{ Å}$) a JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) adatbázis 04-0836 azonosítójú Cu-, illetve a 01-1167 azonosítójú Ag-rekordjából származnak (a továbbiakban az elemi cellák és a rácstávolságok méreteit Å-ben adom meg, amely bár nem SI-mértékegység, jobban illeszkedik ezekhez a távolságokhoz, mint a nm). A következő táblázat mutatja az irodalmi rácstávolságokat:

1. táblázat. Rácstávolságok Cu és Ag esetén

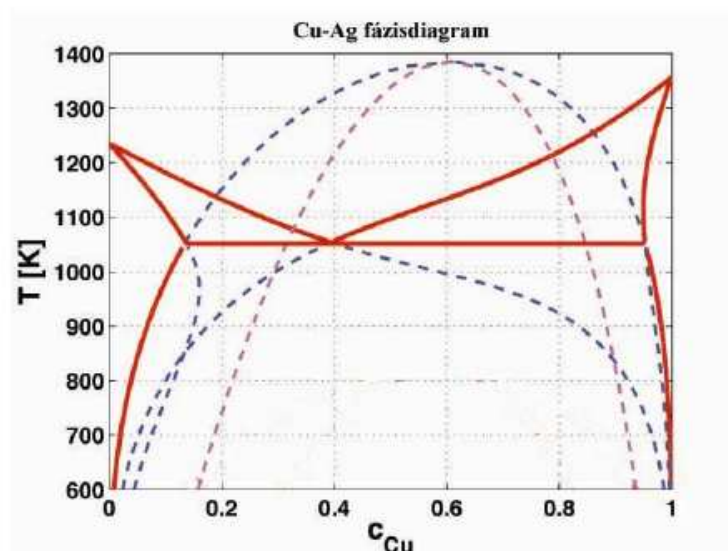
	{111}	{200}	{220}
Cu	2,09Å	1,81Å	1,23Å
Ag	2,36Å	2,04Å	1,44Å

2.4.1. A Cu-Ag rendszer fázisdiagramja

A 2.3. szakaszban ismertetett egyensúlyi, ill. metastabil állapotokat (Gránásy László és Tóth Gyula számolásaiából) egyaránt tartalmazó fázisdiagram a 6. ábrán található. A kék szaggatott vonal jelöli a metastabil szilárd-szilárd szétválási tartományt, a lila szaggatott vonal pedig a spinodális görbe vonala, míg a piros folytonos vonal az egyensúlyi görbe.

Az egyensúlyi fázisdiagram eutektikus jellegű, ami azt jelenti, hogy van olyan összetétel, amely bármely más összetételnél hamarabb olvad. Ezt az összetételt eutektikus összetételnek hívjuk, itt egyszerre három fázis van egyensúlyban: a folyadék és két szilárd; tehát az olvadékból egyszerre két különböző összetételű szilárd fázis fagy ki. Cu-Ag rendszer esetén ez a pont 40 at% Cu-tartalomnál található (l. 6. ábra).

Elképzelhető, hogy a növesztési körülmények miatt a szemcséink nem az egyensúlyi fázisdiagram pontjainak megfelelő állapotban lesznek, hanem egy-egy metastabil szilárd oldat fázisban maradnak (kék szaggatott görbe). Ha homogén szilárd oldat keletkezik, akkor a neki megfelelő pont a spinodálisok által határolt területbe eshet. Ekkor ez az ötvözet a kék vonalak által meghatározott (metastabil) vagy a pirosak által meghatározott (stabil) állapotot spinodális bomláson keresztül fogja elérni.



6. ábra. A Cu-Ag metastabil állapotokat is tartalmazó fázisdiagramja

3. Cu-Ag nanorészecskék előállítása és vizsgálati módszerei

3.1. Magnetronos porlasztás, rétegvastagság kalibrációja

Porlasztás. A vékonyrétegek növesztésekor azt a gyakran választott módszert alkalmaztuk, melynek során szilárd fázisból elporlasztják az adott anyagot, amely így gőz fázisból csapódik le a magánál hidegebb hordozóra. A módszer előnye, hogy ha kétkomponensű vékonyréteget akarunk létrehozni, könnyen megvalósítható a két anyag együttes porlasztása; illetve könnyű egyenletes réteget létrehozni.

A rétegek növesztéséhez a porlasztani kívánt 99,999% tisztaságú Cu-t és Ag-t, az ún. targeteket két független magnetronforrásba helyeztük. A magnetronos porlasztás lényege, hogy a targetekre negatív nagyfeszültséget adva a kamrában ionizálódott gázatomok felgyorsulnak, majd a targetbe csapódva abból atomokat, ill. elektronokat löknek ki. A targetek mögött elhelyezett nagy erejű mágnesek pedig spirális pályára kényszerítik az így kilökött elektronokat, amelyek növelik az ionizáció mértékét, így gyorsabb lesz a porlasztás. A kilökött targetatomokat a kamrába helyezett hordozón fogjuk fel.

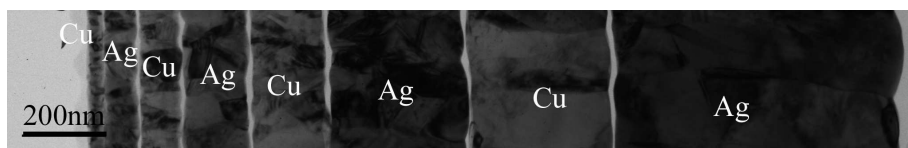
A kísérletekhez használt berendezést egy turbomolekuláris vákuumszivattyú szívta, a kísérletek előtti háttétvákuum $\approx 8 \cdot 10^{-8}$ mbar volt. A plazmát $2 \cdot 10^{-3}$ mbar nyomású Ar-gáz szolgáltatta. Kétféle hordozón készültek a rétegek: az egyik Cu-rostélyon nagyon vékony C-hártya, a másik pedig Mo-rostélyon az MFA-ban előállított kiégetett C-hártya volt, melyeket közvetlenül is be lehet rakni az elektronmikroszkóp mintatartójába. Néhány segédmintát (pl. kalibrációs, ill. összetételt ellenőrző mintát) Si/SiO₂ hordozóra növesztettünk, ezeket a mikroszkópos vizsgálat előtt az intézetben található vékonyítólaborban ionsugaras vékonyítással kellett előkészíteni.

A két magnetron teljesítményét külön-külön lehetett szabályozni, ezzel állítva be kétféle növekedési sebességet, végső soron a két komponens arányát a rétegben.

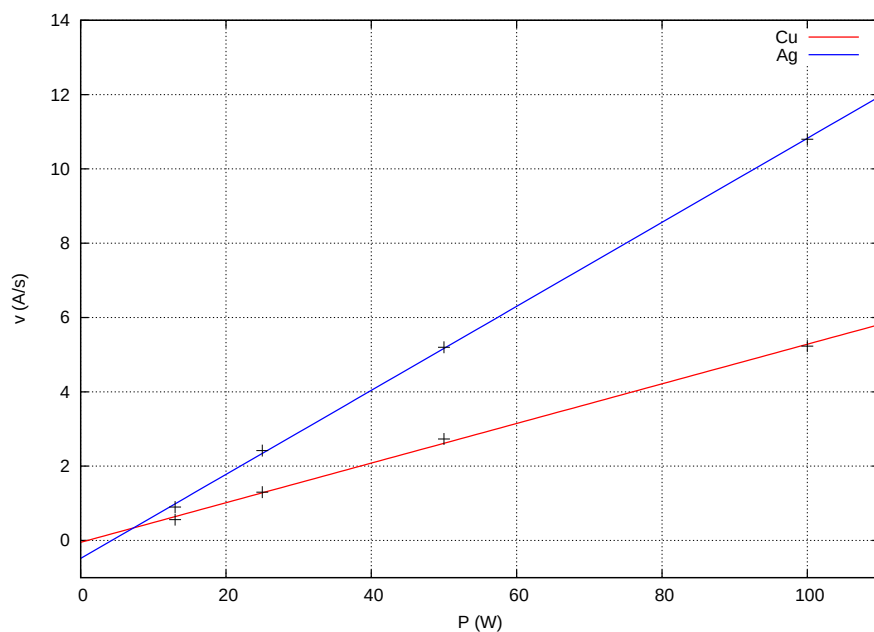
Kalibráció. Ahhoz, hogy a különféle rétegeink összetételét szabályozni tudjuk, a kalibrációs minta mikroszkópban (l. 3.2.1) készült felvételéről (l. 7. ábra) a vastagságok mérésével meghatároztuk a különböző teljesítményekhez tartozó rétegnövekedési sebességeket. Összesen 4 teljesítmény (13W, 25W, 50W, 100W) mellett 10 percig (600 s) növesztettük felváltva a Cu- és az Ag-rétegeket. A következő táblázat mutatja a megfelelő teljesítményeken a kétféle fém növekedési sebességét:

P (W)	v_{Cu} (Å/s)	v_{Ag} (Å/s)
13	0,56	0,9
25	1,30	2,4
50	2,73	5,2
100	5,23	10,8

A két sebesség-teljesítmény adatsorra Gnuplot programmal illesztettem egyeneseket, melyek a 8. ábrán láthatók. Az egyenesek egyenletét és a paraméterek hibáit az ábra alatti bekezdés tartalmazza.



7. ábra. A kalibrációhoz növesztett réteg részlete



8. ábra. A két komponens növekedési sebessége a targetekre adott teljesítmény függvényében

Az illesztett egyenes egyenlete a paraméterek hibáival:

$$\text{Cu: } P[\text{W}] = 0,0533(16)[\text{Ws}/\text{\AA}] \cdot v_{\text{Cu}}[\text{\AA}/\text{s}] - 0,0514(92)[\text{W}]$$

$$\text{Ag: } P[\text{W}] = 0,1130(12)[\text{Ws}/\text{\AA}] \cdot v_{\text{Ag}}[\text{\AA}/\text{s}] - 0,485(74)[\text{W}]$$

Az dolgozathoz felhasznált rétegek (összetételük jó egyezést mutat az MFA-ban található CM20-as mikroszkópban elkészített EDS-analízissel):

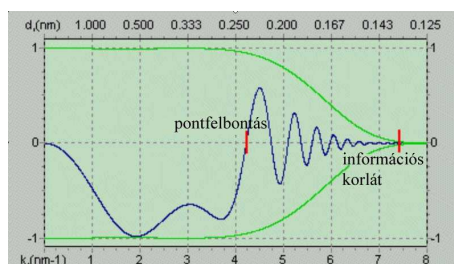
Név	P_{Cu} (W)	P_{Ag} (W)	t (s)	Cu (at%)	Ag (at%)
ST-21	25	36	2	30	70
ST-22	60	21	300	70	30
ST-23	31	34	1,5	40	60
ST-24	75	13	1,5	85	15
ST-25	60	21	1,5	70	30
ST-26	14	42	1,5	20	80

3.2. Cu-Ag nanorészecskék elektronmikroszkópos vizsgálata

3.2.1. TEM, a képek közvetlen értelmezése

A nanoszemcsék morfológiai és szerkezeti elemzése során leggyakrabban alkalmazott módszerek közé tartozik a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM). A TEM lényege, hogy mivel a nagyfeszültséggel (több száz kV) felgyorsított elektronok hullámhossza sokkal kisebb nagyságrendbe esik, mint a látható fényé, ezért jóval nagyobb felbontást tudunk elérni vele a képalkotásban, mint a hagyományos optikai mikroszkópokkal. A legmodernebb elektronmikroszkópokkal elérhető felbontás ma 0,1-0,3 nm körül mozog, ami már az atomi méretek skálája (egy atom átmérője $\approx 0,1$ nm nagyságrendbe esik).

Ahhoz, hogy a pár nanométeres szemcsékben rácsot lássunk, nagyfeloldású elektronmikroszkópiát használtunk (HREM) a vizsgálatainkhoz. A képalkotás során ilyenkor egynél több szórt sugarat interferáltatunk, így a képen létrehozott intenzitás periodikus lesz, kiadva az ún. fáziskontrasztot, melynek segítségével a kisebb részletek is megjelennek. A képet alkotó elektronhullámokat azonban nemcsak a minta potenciáeloszlása modulálja, hanem a leképező rendszer egyéb hibái, ill. paraméterei is, melyek közül a legfontosabbak a szférikus aberráció és a defókuszálás. Ezek nem a képben megjelenő periodicitást, hanem a periódusok átvitelét, illetve azok minimum-maximum kontrasztjai közötti különbséget befolyásolják [13].



9. ábra. Átviteli függvény

Azt a karakterisztikát, amely megmutatja, hogy ezen hibák ismeretében a leképező rendszer különböző frekvenciákon milyen erősítéssel visz át, átviteli függvénynek nevezzük, a 9. ábrán látható erre egy példa. Legnagyobb kontrasztot a képen azon a frekvenciatartományon érhetünk el, ahol az átviteli függvény nem vált előjelet, és értéke – nagyjából – állandó. Egyedül ekkor lesz a kép lineárisan arányos a rácspotenciál eloszlásával, tehát ilyenkor a kép lényegében azonos a mintával. A használt mikroszkópban a defókusz értékét lehet állítani, és ezzel befolyásolni az átviteli függvény alakját, hogy oda kerüljön a maximum, amely frekvencián – rácsávolságnál – leginkább akarunk átvitelt. Az átviteli függvény zérushelyeinek megfelelő frekvenciákhoz tartozó rácsávolságokat egyáltalán nem képezhetjük le, azonban a defókusz változtatásával ezeket a zérushelyeket arrébb tolhatjuk, leképezési céljainknak megfelelően [13].

Kísérleteinkben egy 300 kV-on működő JEOL-3010 (pontfelbontása 0,17 nm) típusú mikroszkópot használtunk, amely az MFA-ban található.

3.2.2. Diffrakciós kép és értelmezése

Ha egy transzmissziós elektronmikroszkópban nem az objektívlencse képsíkját, hanem a hátsó fókusz síkját képezzük le, akkor ún. diffrakciós képet kapunk, melyről meg lehet mutatni, hogy az eredeti kép Fourier-transzformáltja. A JEOL-3010 mikroszkópban felvett képekről digitális FFT-vel (Fast Fourier Transform algoritmus) állítottunk elő "diffrakciós" képet. De ebben az FFT-ben csak annyi információ lesz, amennyi a képben volt, ami különbség lehet a valódi diffrakcióhoz képest, mert az átviteli függvény által le nem képezett részletek, illetve frekvenciák az FFT-ből kimaradnak.

Reciprokrács. A diffrakciós kép értelmezésében segít az ún. reciprokrács, amely egy kristály eredeti rácsához van hozzárendelve úgy, hogy ha az eredeti rács bázisvektorait $\mathbf{a}_i$ -vel jelöljük, a reciprokrácsét $\mathbf{b}_j$ -vel, akkor fennáll a következő egyenlőség (ezen szakaszban tegyük fel, hogy végtelen egykristályunk van):

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}. \quad (1)$$

Az eredeti kristály összes rácspontjába mutató vektor felírható a bázisok egész (néhány esetben tört) számokkal vett lineárkombinációjaként:

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{a}_1 + h_2 \mathbf{a}_2 + h_3 \mathbf{a}_3.$$

Vegyük most a következő reciprokrácsbeli vektort:

$$\mathbf{K}_{h_1, h_2, h_3} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3.$$

Ekkor belátható, hogy ez a vektor a (1) egyenlet miatt merőleges minden olyan síkra, melyre igaz, hogy az $\mathbf{a}_i$ vektorok által kifeszített koordináta-rendszerben a tengelyekkel vett metszéspont rendre:

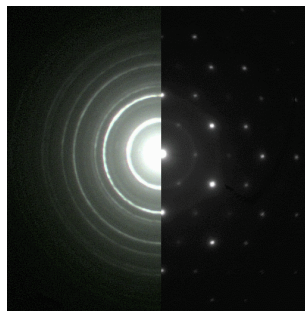
$$\text{const.} \cdot \frac{\mathbf{a}_i}{h_i}.$$

Tehát egy reciprokrácsbeli vektor egy párhuzamos síkseregnek felel meg az eredeti térben. A reciproktor hossza pedig megadja a hozzá tartozó párhuzamos síksereg síkjai közötti távolságot:

$$d_{h_1, h_2, h_3} = \frac{1}{|\mathbf{K}_{h_1, h_2, h_3}|} \quad (2)$$

A reciprokrács ezen definíció alapján nem más, mint az eredeti rács Fourier-transzformáltja. Háromdimenziós kristály reciprokrácsa is háromdimenziós; azonban mivel a mikroszkóp egy síkba vetíti a direkt képet, a diffrakciós kép – azaz a Fourier-transzformált – nem lesz más, mint a háromdimenziós reciprokrács egy síkmetszete, ahol az egykristály-diffrakció "pötty" reflexiói egy-egy reciprokrácsvektornak felelnek meg. Azt, hogy melyik síkmetszetet látjuk, a minta elektronsugárhoz viszonyított orientációja határozza meg.

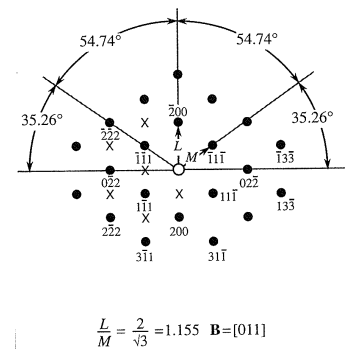
Egy-, ill. polikristály-diffrakció, rácstávolságmérés. Egykristály-diffrakcióban tehát csak bizonyos jól meghatározott irányokban látunk a rácssíkokról reflexiókat, ezek többé-kevésbé pontszerűen (l. később) jelennek meg a diffrakciós képen. Azonban mintáinkban nemcsak egykristályokat, hanem gyakran polikristályokat (sok kis egykristály különböző orientációval) is láttunk, amelyek diffrakciója olyan, mintha az egykristálydiffrakciókat egymáshoz képest elforgatnánk. Így ha nagyon sok véletlen orientációjú kis szemcséről készül a diffrakció, a pontszerű reflexiók helyett gyűrűk jelennek meg. Ezt szemlélteti a 10. ábra [14].



10. ábra. Polikristályos és egykristály elektrondiffrakció Cr_2O_3 -ban

Orientáció meghatározása, szögmérés. Az amorf C-hordozóra a szemcséink legtöbbször úgy nőnek, hogy az $[110]$ irányból nézünk bele a szemcsébe, ha látunk rácsot. Ebből az irányból [15] alapján a 11. ábrán látható módon néz ki egy fcc egykristály szemcse diffrakciója.

A diffrakciós képek kiértékelését a Digital Micrograph nevű programmal végeztem. Először megmértem a reflexiók párok távolságát (vagy polikristály esetén a gyűrű átmérőjét) a diffrakcióban, amely egy reciprokrácsvektor kétszeresének felel meg. Ezt a (2) képlet segítségével átszámoltam rácstávolságra, amelyet megpróbáltam beazonosítani. Két reflexió közötti szög mérésével a rácstávolságok ismeretében pedig meghatározható, hogy egy egykristályhoz, ill. egy rendszerhez tartoznak-e a reflexiók. A síkban két lineárisan független – egy rendszerbeli – reciprokvektorból pedig vektoriális szorzással megkapható az irány, amelyből a szemcsére nézünk.

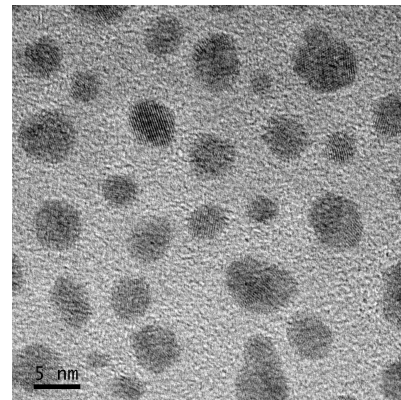


11. ábra. Fcc egykristály sematikus diffrakciós képe $[110]$ irányból

4. Eredmények

4.1. Áttekintő kép

A 12. ábrán is látszik, hogy bár a növesztéskor beállított effektív vastagság (egy kivétellel) 1-2 nm volt, a rétegeink sehol sem lettek összefüggőek: egymástól különálló szemcséket, szigetes szerkezetet kaptunk a hordozókon. Az elért effektív mintavastagságtól függően egyes mintákban kevésbé, másokban igen gyakori a koaleszcencia jelensége. Az összetétel és a vastagság függvénye volt az is, hogy inkább egykristályos, avagy polikristályos szemcsék keletkeztek: ilyen szempontból is többféle mintát kaptunk. A felvételen – amely az ST-23-as mintáról készült – szépen megfigyelhető az egyes szemcsék körül létrejövő kiürítési zóna, illetve az erre a mintára jellemző átlagosan 3-7 nm-es szemcseméret.



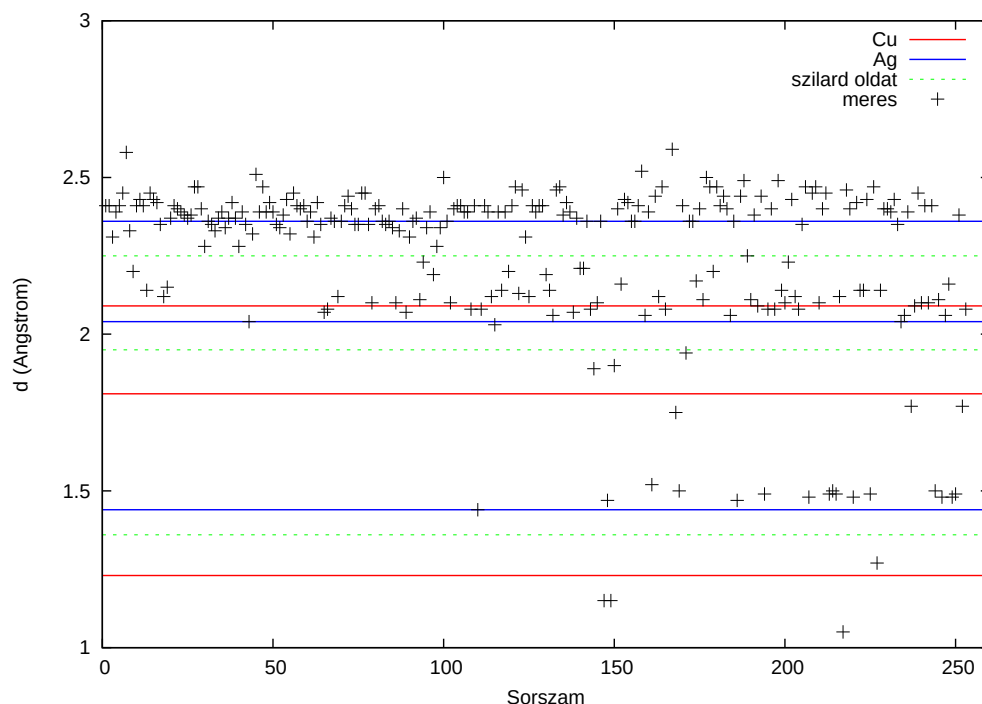
12. ábra. Áttekintő HREM-felvétel

4.2. Rácstávolságmérés statisztikusan

Amint azt Tsen és munkatársai [16] cikkükben leírják, HREM-mel vizsgálva pár nm-es ötvözet szemcséket, a pontos rácsparaméter meghatározásához statisztikus módszereket kell alkalmazni, hogy a különböző eredetű hibák (megdőlés egy bizonyos tengelyhez képest, széle-effektus) hatása csökkenjen. A cikk szerzői is a reciproktérben levő vektorok hosszából számolták a rácstávolságot.

A 13. ábra az ST-23-as (40 at% Cu, 60 at% Ag) minta teljes felvételsorozatán végzett rácstávolságmérés eredményét mutatja. Pirossal a réz rácssíktávolságainak irodalmi értékeit, késsel pedig az ezüstöt jelzik a vonalak. A zöld szaggatott vonalak pedig azokat az értékeket mutatják, amelyeket akkor kapunk, ha feltételezzük, hogy homogén szilárd oldatot látunk (a szemcsék egy részének növesztésénél valószínűleg ilyen oldat keletkezett), és alkalmazzuk a Vegard-szabályt a réz és az ezüst rácstávolságaira. Azonos struktúrájú és összemérhető atomi átmérővel rendelkező fémekre a Vegard-szabály egyszerű lineáris összefüggést jósol az ötvözet összetétele és a rácsparaméterek között [17].

Az ábrából az is látszik, hogy bár időnként mérhető a szilárd oldatnak megfelelő távolság, javarészt az ezüst reflexióit látjuk a kissé ezüstitöbbletes mintában. Mivel az ezüst {200} és a réz {111} rácssíktávolságai között kevesebb, mint 1% eltérés van, ezért lehetetlen őket különválasztani a mérés során. Egy-két mérési pont viszont egyértelműen különvált ezüst és réz fázisra utal: egyrészt a megjelenő ezüst {220} távolságok elég messze vannak a többi értéktől ahhoz, hogy még néhány %-os mérési hiba esetén is biztosan ezüst-reflexiók legyenek, másrészt a réz {200} és {220} távolságát sem lehet eltéveszteni (bár ebből kevesebbet mértem, mint ezüstitől). Ezek a reflexiók segítik tehát a réz és az ezüst biztos elkülönítését.



13. ábra. Mért rácsávolságértékek az ST-23-as mintában

4.3. Egyfázisú szemcsék

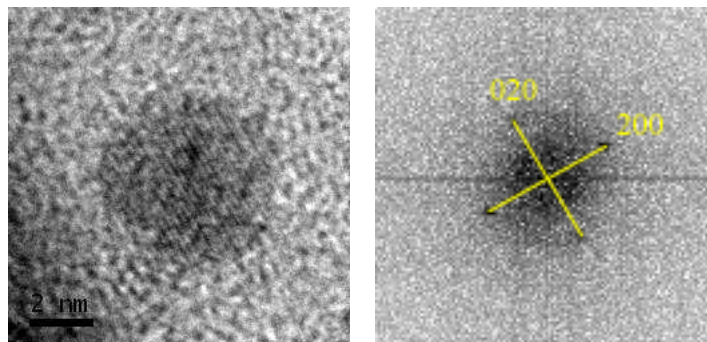
4.3.1. Egykristályok, kristályhibák

Mintáinkban a szemcsék kisebb részét képezik az egyfázisú, egykristály szemcsék, hiszen a koaleszcenciával keletkezett szemcsék többsége polikristályos, a kisebb, koaleszcencia nélküli szemcsékben pedig vagy megjelent a szétválás során több fázis, vagy pedig különböző kristályhibákat, ikresedéseket tartalmaznak.

A következő, 14. ábrán található szemcse szintén az eutektikus összetételű (40 at% Cu) mintában található egyfázisú, egykristály szemcse. Fourier-transzformáltjában két egyforma 2,04 Å hosszú távolsághoz tartozó reflexiót látunk, amelyek egymásra éppen merőlegesek. Ez leginkább Ag {200} reflexióknak felel meg (l. 1. táblázat), tehát amit látunk, nem más, mint egy (200) és egy (020) vektor. Ebből már meg tudjuk határozni, hogy a szemcsére nézés iránya ezen két vektor vektoriális szorzata: $(200) \times (020) = 4 \cdot (001)$, tehát a [001] irányból látunk rá a szemcsénkre.

Azért nem jöhet szóba ezen kép esetén két Cu {111} reflexió, mert azok sosem lehetnek egymásra merőlegesek (pl. $(111) \cdot (\bar{1}\bar{1}1) \neq 0$ és így tovább). Ennek ellenére a távolságmérés hibája miatt nem kizárt, hogy a látható Ag {200}-k nem felelnek meg a tiszta ezüst távolságainak, mert valamennyi réz beoldódás van a szemcsében.

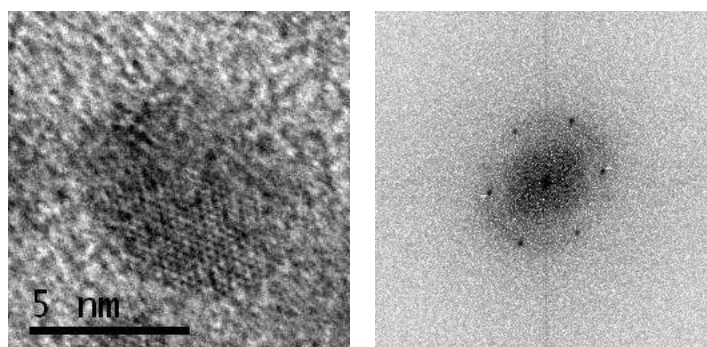
A 12. oldalon látható 11. ábrát, mely az (110) síkkal felfekvő fcc kristály várható diffrakciós képét mutatja, jól szemlélteti a következő, szintén az ST-23-as mintából származó szemcserészlet a 15. ábrán.



14. ábra. Egykristály és annak derékszögű Ag {200} reflexiói

A Fourier-transzformáltban a két rövidebb reflexiópár egy körre illeszkedik, és 2,41 Å-t mutat, amely vélhetően Ag {111} síkjainak távolsága (l. 1. táblázat). A hosszabb reflexió 2,08 Å-ös, amely Ag {200} távolság, és bár mindkét érték kicsivel több, mint az irodalmi adat; a különbségük, 0,33 Å jól egyezik az irodalmi adatok különbségével, amely 0,32 Å. A különbségmérés azért lehet jó viszonyítási alap, mert az abszolút távolságmérés esetleges hibája nem jelenik meg benne.

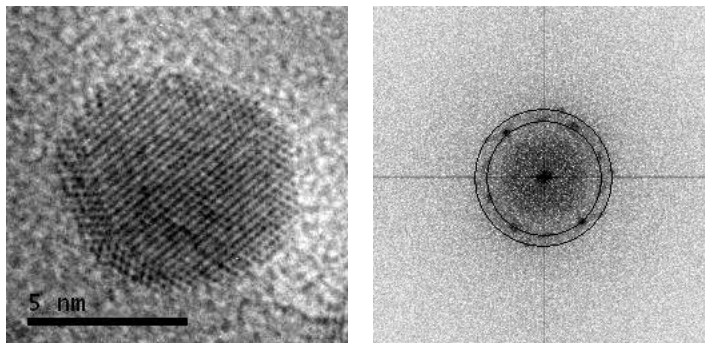
A reflexiópárok által bezárt szögek rendre 56,8°, 53,2° és 70°, amelyek hibahatáron belül egyeznek a 11. ábrán látható szögeértékekkel. Így bár a rács távolság-adatok hosszabbak, mint az ezüstnél várható, mégis biztosan egykristály ezüst szemcserészletet látunk, mert a három reflexió egy rendszerhez tartozik, és ez egyértelműsíti a reciprokvektorok indexelését és beazonosítását. Kérdés, hogy a mintában található 40 at%-nyi réz vajon a szemcse amorf részében található-e; ezt rácskép hiányában itt nem tudjuk megállapítani.



15. ábra. Szép elnyújtott hatszög [110] irányból nézett szemcserészletben

4.3.2. Ikek

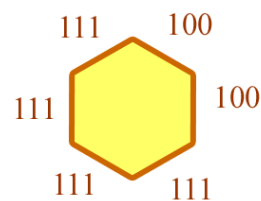
A mintákban az egyfázisú szemcsék között különösen nagy számban fordultak elő ún. ikek, amelyekben egy bizonyos kristálysíkra (ún. ikersík, ez általában egy $\{111\}$ sík) tükörszimmetrikusan nőnek a kristályok. Két érdekes struktúrát alkotó ikerkristály jellegzetességeit fogom az alábbiakban bemutatni: az első szemcsét négy, a másodikat öt kristály alkotja, és mindkettő Fourier-transzformáltjában szépen látszanak a tükrözési tulajdonságaik.



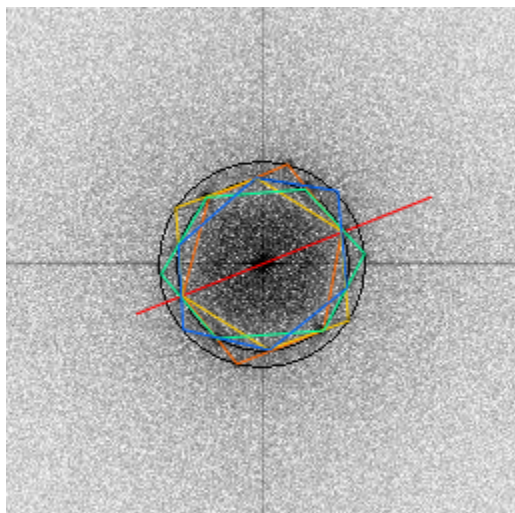
16. ábra. Többszörös iker szemcse és annak Fourier-transzformáltja

A 16. ábra szemcséjének (ST-23-as minta) FFT-jén található pontokra két kört illeszthetünk, melyek közül az egyik $2,41 \text{ \AA}$ -nek, a másik pedig $2,06 \text{ \AA}$ -nek felel meg, amelyek körülbelül az ezüst $\{111\}$ és $\{200\}$ síkjaihoz tartozó távolságok (a kettő közötti $0,35 \text{ \AA}$ -ös különbség szintén elfogadható az irodalmi $0,32 \text{ \AA}$ -höz képest). A 18. ábrán különböző színekkel van jelölve, hogy mely 3 reflexiópár tartozik egy szemcsérészlethez: ezek mind azt az elnyújtott hatszöget mutatják, amelyet az (110) síkkal felfekvő fcc egykristály-reflexióban láthatunk.

A direkt képen szépen kivehetők a kristály körvonalai, megállapítható, hogy melyik rácssík van a felszínen. Ennek sematikus vázlatát mutatja a 17. ábra. Megfigyelhető, hogy a két $\{100\}$ típusú határoló oldal találkozása és maguk a lapok a mikroszkópos felvételen szabályosak, míg az $\{111\}$ típusú határolófelületek recések, a töréspontok lekerekedettek. Ennek magyarázata, hogy – bár igen nagy vákuumban növesztettük a szemcsét – a kevés szennyező atom, amely a mintába belekerült, például az O, C, de akár az ötvöző réz is leginkább az $\{111\}$ síkok esetében marad a felületen (ezek a síkok a legsűrűbben pakoltak), így megakadályozzák a teljesen szabályos felépítést.



17. ábra. Határolólapok vázlata



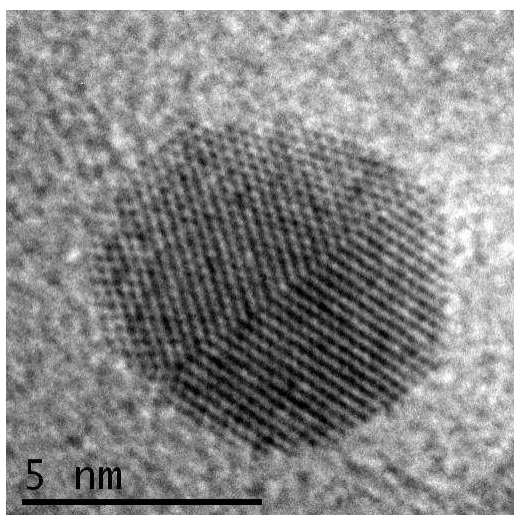
18. ábra. Csoportosítva a reflexiókat

A szemcsében minden kristály rácsa mindegyik másikkal tükörszimmetrikus párt alkot: a tükrözési tengelyek minden esetben $\{111\}$ reflexiókon mennek keresztül. Az ábrán behúzott piros egyenesre a zöld és a kék, illetve a sárga és a narancssárga hatszög is tükörszimmetrikus, könnyen látható a többi $\{111\}$ reflexió, amelynek tengelyére bármely két másik színű hatszögből tudunk alkotni egy szimmetrikus párt.

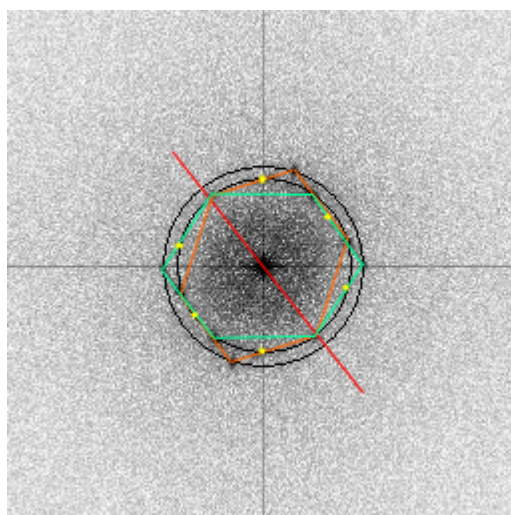
A külön oldalon található 20. ábrán Fourier-szűrővel különválasztottam bizonyos kristályait a teljes szemcsének, amiből kiderül, hogy a zöld és narancssárga hatszögek adják a szemcse jobboldali, nagyobbik részét elfoglaló szemcséket. Ezek valószínűleg egymás felett

foglalnak helyet, míg a bal alsó oldalon a citromsárga és a kék hatszögekhez tartozó szemcsék találhatók.

Érdekes jelenség vált megfigyelhetővé ugyanezen a szemcsén egy későbbi felvételen: az ikerhatár valószínűleg a kedvezőbb energetikai helyzet miatt átfordult vízszintesből függőlegesbe, a szerkezet némileg módosult. Már a direkt képen is látványos a változás; élesen látszik az új szimmetriatengely, amely a Fourier-transzformáltban is megjelenik, pirossal van jelölve a 19b. ábrán.

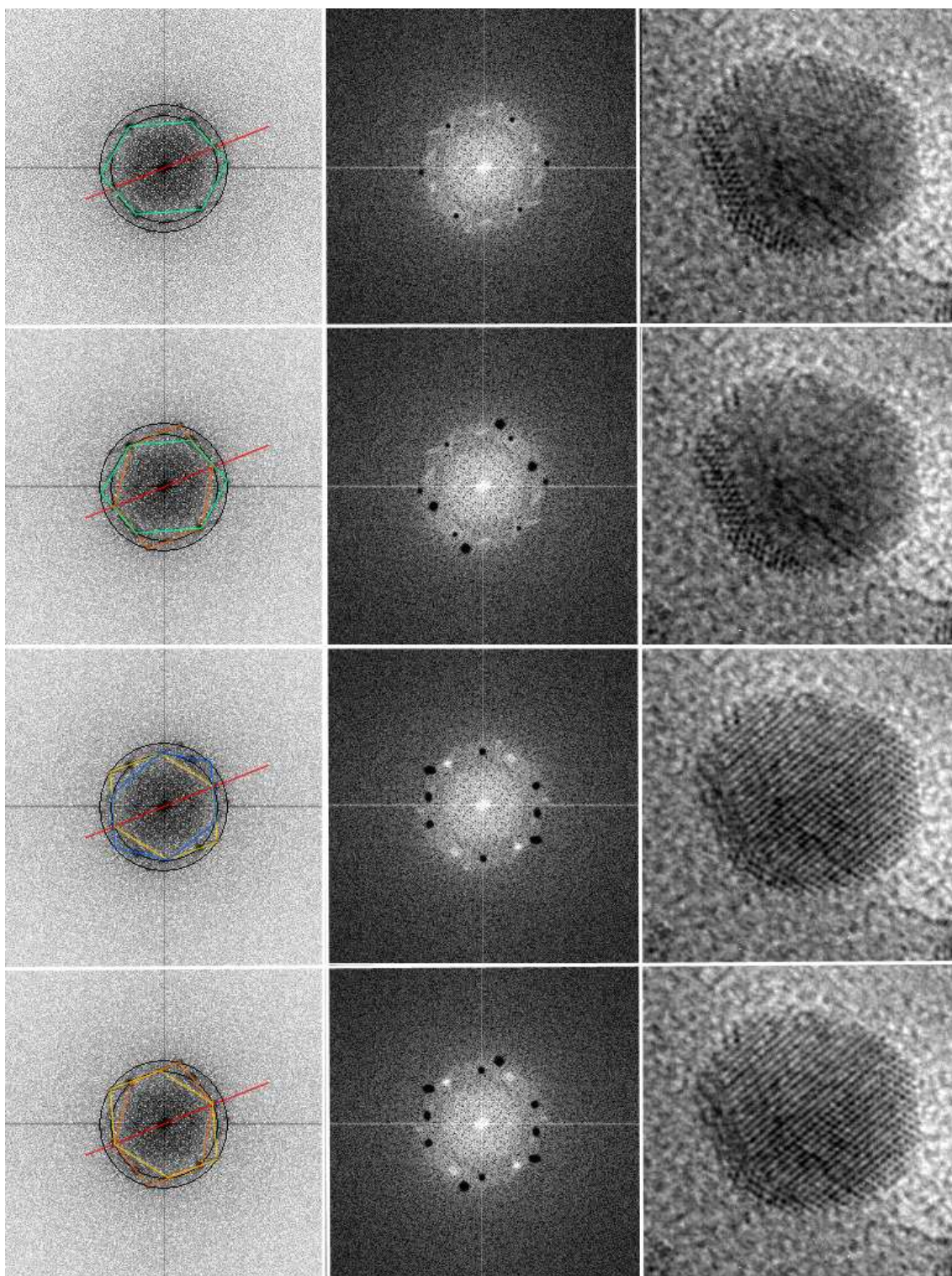


(a) Kép



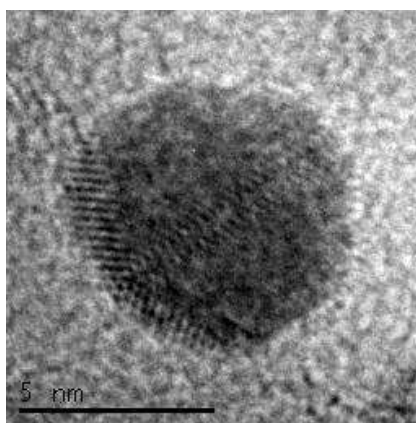
(b) FFT

19. ábra. Többszörös iker szemcse és annak Fourier-transzformáltja későbbi felvételen



20. ábra. Fourier-szűréssel különválasztva a szemcséket

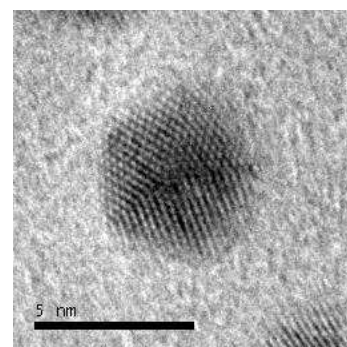
Az előző felvételtől ugyan megmaradtak a zöld és a narancssárga hatszöghöz tartozó reflexiók, viszont ezeken kívül már csak a 19b. ábrán sárgával jelölt pontok maradtak. Hogy kiderítsem, ezek a direkt kép mely részeihez tartoznak, csak ezekkel a pontokkal újraalkottam a képet, amelyen érdekes módon nem csak a régebbi kép két kisebb kristálya maradt rajta. A tükrözési tengely két oldalán ugyanis két újabb törésvonalat lehetett találni, melynek a képen mért rácsparamétere igen nagy, $2,53 \text{ \AA}$ -nek adódott. Ennek Fourier-transzformáltban is találunk nyomát: a megnőtt paraméterhez tartozó pöttypár hosszú, elnyúlt alakot mutat.



21. ábra. A sárga pontok visszaszűrt képe

Ha feltételezzük, hogy az ikerhatáron megnőtt rácstávolság rétegződési hibából származik, lehet magyarázni a távolság eredetét. Az fcc rács rétegződése ugyanis ABC típusú, viszont ha ez egy helyen elcsúszik, és átvált ABAB-be, akkor már ott hexagonális rácsot látunk. Ha ilyen típusú hiba látszik a határon, akkor éppen egy $\frac{1}{3}\{422\}$ távolságot kapunk vissza, amely egy fcc-ben indexelt hexagonális rácssík.

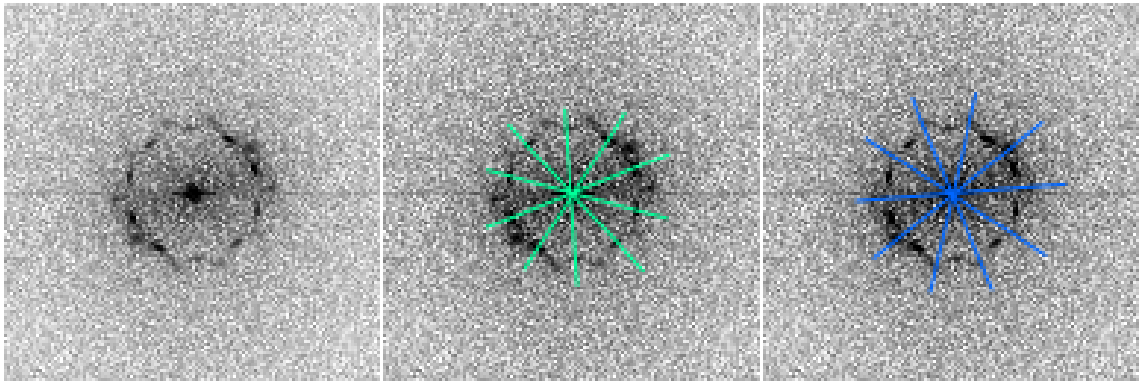
Ötös szimmetria. Az ikresedésnek egy másik nagyon szép példáját mutatta az ST-26-os mintában (20 at% Cu, 80 at% Ag) öt összenőtt kristályból álló ciklikus iker (l. 22. ábra). Hasonló szerkezetet gyakran figyeltek már meg fcc rácsú fémekben, illetve ötvözetekben [18], az itteni Cu-Ag ötvözet egy újabb példa a jelenségre. Már a direkt képen is látványos az ötfogású szimmetria, a Fourier-transzformált (l. 23. ábra) pedig egyértelműen mutatja a jelenséget. Ez a típusú ikresedés azért valósulhat meg, mert így a szemcse csak nagyon kis felületi energiájú kristálysíkokat fordít kifelé [19].



22. ábra. Ötös szimmetriájú iker-szemcse

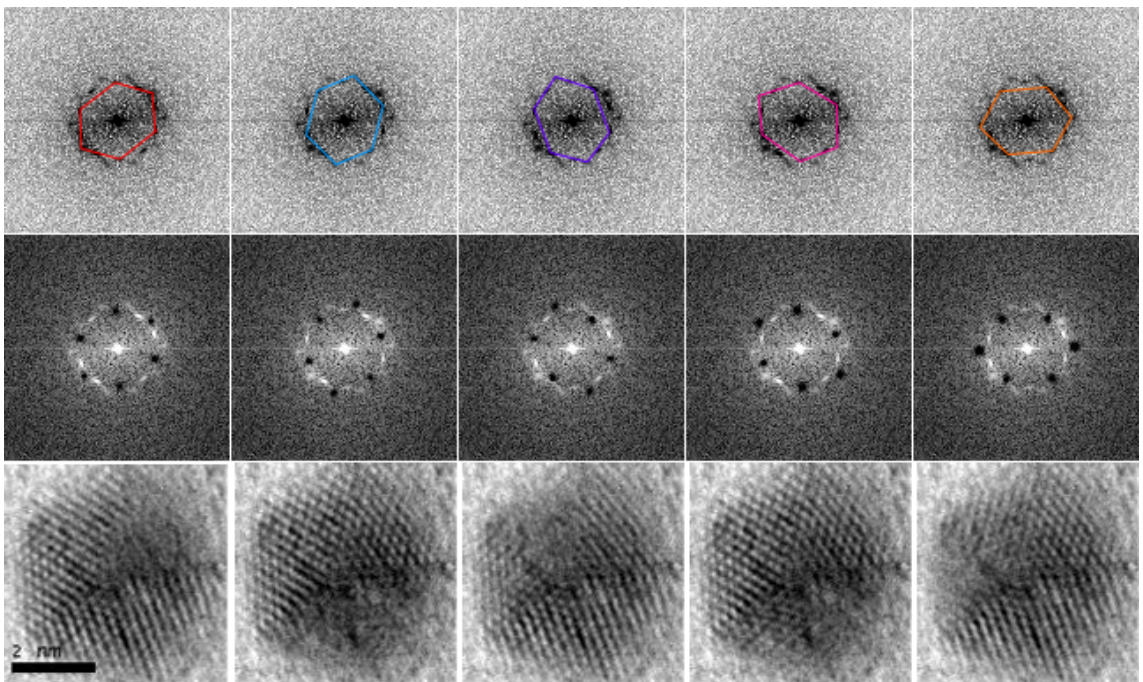
A Fourier-transzformáltban található reflexiók két körre illeszkednek, az egyik $2,33 \text{ \AA}$ -nek megfelelő $\{111\}$ reflexió, a másik pedig $2,00 \text{ \AA}$ -nek megfelelő $\{200\}$ reflexió. Mindkét távolságérték az Ag és a Cu megfelelő rácstávolságai között helyezkedik el, ebből látszik, hogy a szemcse egyes kristályaiban szilárd oldattal van dolgunk (még

ha a Vegard-szabály alapján a rézhez közelebb álló értékeket kellett is volna kapnunk). Ebben a transzformáltban is megkerestem az egymáshoz tartozó reflexiókat, mivel ugyanúgy (110) síkkal fekszik a szemcse összes kristálya a hordozón, mint az előző ikerszemcsénk, hasonló hatszögekkel lehetett csoportosítani a pontokat. Az öt kristályt az öt $\{200\}$ reflexió jelöli ki, a tíz várható $\{111\}$ pár közül csak ötöt látunk, mert minden $\{111\}$ pár a szimmetriaviszonyok miatt két kristályhoz is tartozik: ezek az ikersíkokhoz tartozó reflexiók.



23. ábra. Ötfogású szimmetria

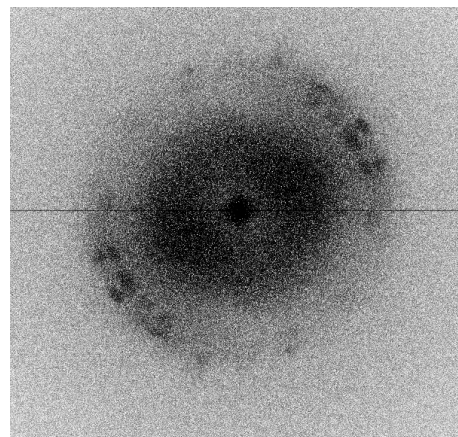
A következő képen látható, hogy az egy kristályhoz tartozó hatszögeket leszűrve az ábráról, egymás után sorra tűnnek el a "cikkelyek", illetve a kiszűrt szemcsével szomszédos szemcsében található $\{111\}$ síkok képe.



24. ábra. Ötös szimmetriájú iker Fourier-szűrése

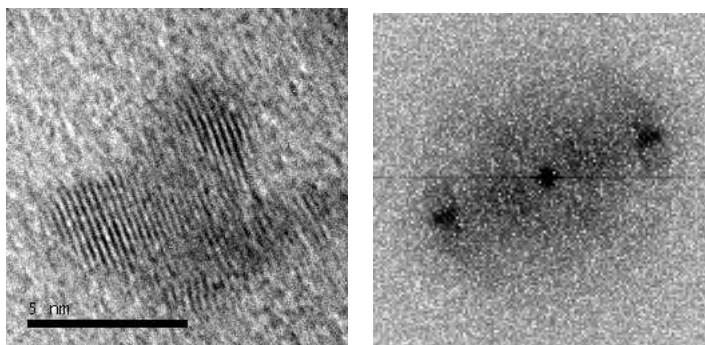
4.4. Kétfázisú szemcsék

Látványos fázisszétválást lehetett észlelni az ST-25-ös (70 at% Cu, 30 at% Ag) mintában. Nemcsak a külön-külön vizsgált szemcsékben, hanem már egy-egy teljes felvétel Fourier-transzformáltjában – például a 27. ábrán is – látni lehetett, hogy megjelennek pontosan egymás feletti reflexiók. Ezek a reflexiók azt jelzik, hogy a réz és az ezüst eredetileg ugyanabból a szerkezetből vált külön, így a struktúra maga változatlan maradt, csak a rácsparaméter nőtt, vagy csökkent annyira, hogy elkülönüljenek a pontok, ill. a két gyűrű. Ezt a feltevést megerősíti az is, hogy nem határolhatjuk el élesen a két gyűrűt a képen, hanem van egy viszonylag folyamatos átmenet a két szélső érték között, amelyek a réz és az ezüst egymásba való beoldódásának különböző mértékeihez tartoznak.

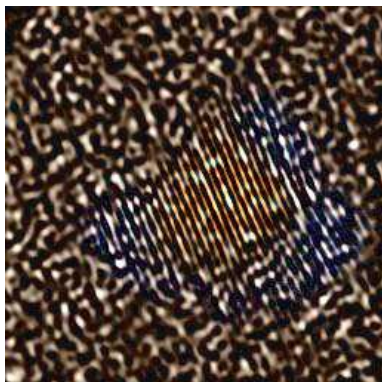


25. ábra. Epitaxiális szétválás

"Lepke"-kristály. A fent említett szétválás megfigyelhető az egyes szemcsékben is. A következő, 26. ábrán például egy érdekes, lepke alakú szemcse látható (szintén az ST-25-ös mintából), amelyen rögtön szembetűnik, hogy bár folytonosan mennek át a rácsok egymásba, néhol keskenyebb, néhol pedig szélesebb köztük a távolság. Ezért némileg "görbültnek" tűnnek az átmenetek helyén a rácssíkok.



26. ábra. "Lepke"-kristály és annak Fourier-transzformáltja



27. ábra. Cu-gazdag (sárga) és Ag-gazdag (kék) rész szétválása egy szemcsében

FFT-analízis után szépen látszik, hogy kétféle rács távolság van jelen a képen: a távolabbi $2,16 \text{ \AA}$, amely $\{111\}$ reflexió, és inkább a réz rácsparaméteréhez áll közelebb, tehát Cu-gazdag tartományt mutat. A másik két pontpár $2,41 \text{ \AA}$ -ös $\{111\}$ távolsághoz tartozik, amely ezüstben gazdag részt mutat. Fourier-szűrővel különválasztható a kétféle periódusú komponens: ezeket különböző színnel színezve, majd a kapott ábrákat ismét összeillesztve színes térképet kaphatunk a Cu és az Ag elhelyezkedéséről. A szemcse belsejében a Cu-többszörös (sárga), a peremén pedig az Ag-többszörös (kék) tartományt láthatjuk.

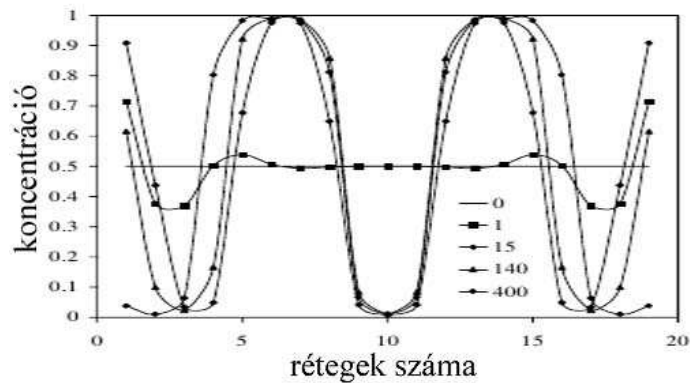
A szerkezetben szemcsehatárt egyáltalán nem látunk, ez segít a keletkezési folyamat értelmezésében. Ha ugyanis a két különböző terület úgy keletkezett volna, hogy külön-külön magképződés után összeolvadtak, nem valószínű, hogy epitaxiálisan (ugyanolyan szerkezettel és irányítottsággal egymás mellé kerülve) nőttek volna, hiszen több kis kristályból kellett volna keletkeznie a szemcsének. Ráadásul koaleszcencia során az egyesüléskor gyakran megolvadnak a szemcsék, ekkor pedig nem valószínű, hogy ennyire élesen elkülönülve látnánk a két fázist.

Szóba jöhetne még, hogy miután egy rézben gazdag terület magképződött, az ezüstben gazdag magoknak kedvezőbb a réz oldalán nőni, azonban energetikailag nincs akkora különbség az ezüst és a réz magképződése között, hogy ez a folyamat jelentőséget nyerhetne. Ráadásul ha már a réz egyik oldalán kezd keletkezni egy ezüstitöbbszörös szemcse, akkor a további ezüstatomok szívesebben nőnek a már meglevő ezüst fázishoz, mintsem hogy a réz másik oldalán újabb magot alakítsanak ki. Ez pedig ellentmond annak, hogy a "lepkében" a középben levő rézgazdag tartományt az ezüstben gazdag minden oldalról körülöleli.

Legvalószínűbb tehát, hogy eleinte egy közös szilárd oldat fázis alkotta az egész szemcsét, és a képen látható szerkezet ebből alakult ki fázisszétválással. Ha azt feltételezzük, hogy a szemcsénk előbb megolvadt (ami nem lenne lehetetlen, l. 2.1. rész), és az olvadékból külön-külön magképződéssel váltak ketté a fázisok, akkor látnunk kellene szemcsehatárokat, és valószínűleg különböző orientációjúak lennének a keletkező kristályaink, illetve alakjuk kerekesebb, kompaktabb lenne.

Így a lehetséges magyarázat az, hogy a kezdetben egy homogén szilárd oldat rácsa az egész szemcsében végighaladt ugyanolyan rácsparaméterrel, viszont mivel a szilárd oldat nem stabil összetételű volt, bármely kicsi átrendeződés energetikailag kedvezőbb helyzetbe vitte a rendszert. Ezért megindult a spinodális bomlás a szemcsében, melynek során az eredeti rácsot megtartja az új szerkezet, viszont a megváltozó koncentrációknak megfelelően megváltoznak a rácsparaméterek. A rácsparaméterek folytonos átmenetét megmagyarázza a 3. ábra: hiszen a koncentrációváltozás folytonos, nem ugrásszerű, ezért a távolságok is át tudnak egymásba folytonosan menni.

Beke Dezső és társai cikkükben [20] szimuláltak spinodális szétválást, 19 atomi rétegből álló szemcsére, mely kezdetben 50-50%-os homogén szilárd oldat volt. A szimuláció végeredményét szemlélteti a 28. ábra, amelyen az egyik komponens koncentrációjának változását követhetjük nyomon az atomi réteg sorszámának függvényében. Az ábráról leolvasható, hogy a végső állapotban az egyik komponens koncentrációja periodikusan változik rétegről rétegre, és egy periódus hossza körülbelül 7 atomi rétegnek felel meg. Ilyen térközzel váltakozik tehát az egyik, ill. a másik komponensben gazdagabb rész.



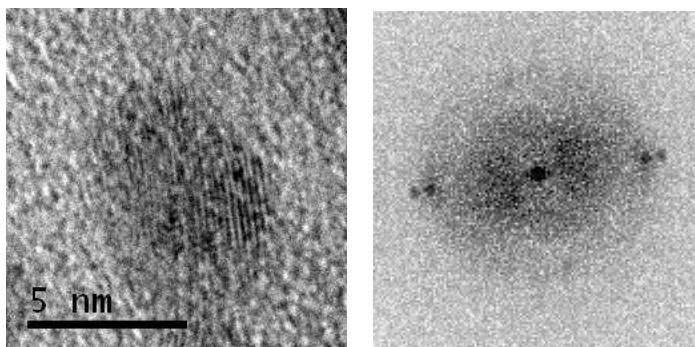
28. ábra. Spinodális bomlás szimulációja [20]

A lepke-kristály körülbelül 30 atomi rétegből áll a 26. ábra alapján. A szűrésekből megállapítható, hogy az ezüst-réz-ezüst tartományok körülbelül 9-14-7 atomi rétegenként követik egymást, amely nagyságrendileg hasonló elrendeződést mutat, mint a Beke-féle cikkben a szimuláció.

[20]-ban megemlítik azt is, hogy nanoszemcsékben a spinodális bomlással kapcsolatos méreteffektusok is felléphetnek: a tömbi anyagokhoz képest eltolódik a spinodális szétválási tartomány. A Vegard-szabály és a 6. ábra spinodális görbéje alapján szobahőmérsékleten körülbelül 0,20 Å-nek kellene lenni a szétvált rácsparaméterek közötti különbségnek. Ehhez képest mi $2,41 \text{ Å} - 2,16 \text{ Å} = 0,25 \text{ Å}$ -öt mértünk, amely a két fázisnak sokkal kevesebb egymásba történő beoldódását engedélyezi, mint a tömbi anyagokra számolt fázisdiagram spinodálgörbéje.

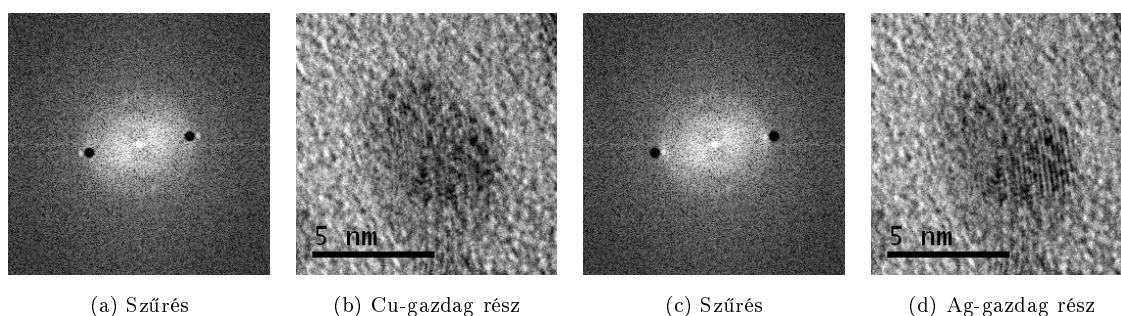
További szemcsék. Hasonló jelenséget az ST-25-ös minta más szemcséiben is meg lehetett figyelni, a "lepke" szerkezetkialakulásának magyarázata ezekre a szemcsékre is ugyanúgy érvényes.

A 29. ábrán látható szemcsében szintén egy nagyobb és egy kisebb rácsparaméter között folytonosan átmenő rácssíkokat láthatunk. A Fourier-transzformált is hasonlít a "lepke"-kristályéhoz: csak itt a két rácsparaméterhez tartozó különvált (200) reflexiókat látjuk. Az ezekhez tartozó távolságértékek $2,10 \text{ \AA}$ és $1,83 \text{ \AA}$, melyek között a különbség $0,27 \text{ \AA}$; ez szintén nagyobb a tömbi anyagokra jellemző spinodálgörbe $0,20 \text{ \AA}$ -jénél.



29. ábra. Kétfázisú szemcse és Fourier-transzformáltja

Hasonlóan a "lepkéhez", itt is két Ag-gazdag tartomány között foglal helyet a Cu-gazdag; a felső Ag-rész ugyan kisebb, de világosan kivehető. Mivel itt a két fázis – a képen nézve – függőlegesen követi egymást, és a síkokat ezzel a szerkezettel párhuzamosnak látjuk, nem tudjuk pontosan leszámolni, melyik komponens hány atomi rétegben van jelen. De nagyságrendileg megbecsülve a változást, itt is nagyjából ugyanazt a periodikus szerkezetet láthatjuk, mint a lepke-kristály esetében.



(a) Szűrítés

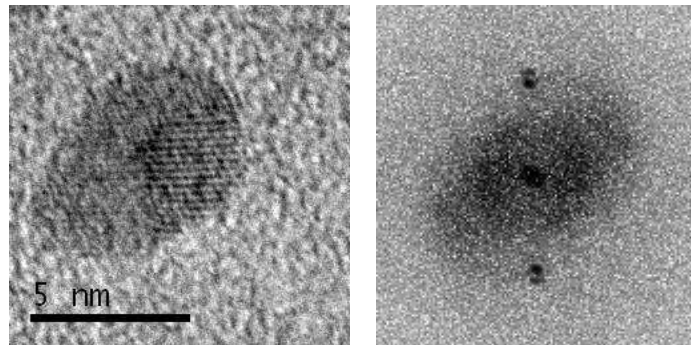
(b) Cu-gazdag rész

(c) Szűrítés

(d) Ag-gazdag rész

30. ábra. Egy újabb szétválás bemutatása Fourier-szűréssel

Végül ismét következzen egy olyan szemcse, amelyben szétvált $\{111\}$ paramétereket találhatunk $2,38 \text{ \AA}$ -mel, illetve $2,14 \text{ \AA}$ -mel. Ezek között a különbség szintén $0,24 \text{ \AA}$, amely illeszkedik az eddig megfigyelt tendenciához. A közös rácsparaméterű tartományok nagysága körülbelül $2\text{-}3 \text{ nm}$, amely $10\text{-}15 \{111\}$ rétegnek felel meg, ez ismét illik az eddig tapasztaltak közé.



31. ábra. Kétfázisú szemcse és Fourier-transzformáltja

5. Összefoglalás

A jelen dolgozatban Cu-Ag ötvözet nanoszemcsék szerkezetét és fázisszétválaszi folyamataikat vizsgáltam. A szemcsék többsége magnetronos porlasztással készült amorf C-hordozóra, 1-2 nm effektív rétegvastagsággal, amely körülbelül 2-20 nm-es szemcseméretű szigetes szerkezetet eredményezett a mintákban. A keletkezett szemcsék között az összetételtől – 20, 30, 40, 70 és 85 at%-nyi Cu-tartalommal növesztetünk – és a vastagságtól függően egykristályok és polikristályok is előfordultak; a vastagabb rétegekben gyakori volt a koaleszcencia.

A szemcsék szerkezetét nagyfeloldású elektronmikroszkópiával vizsgáltam. Feltűnő volt az ikerkristályok nagy száma, illetve 70 at% Cu-tartalmú szemcsékben tapasztalható epitaxiális szétválás. A kiértékelés során az egyes szemcsék képéről digitálisan készített diffrakciós képet használtam fel, ezen lehetett a tükrözési tulajdonságokat és a rácssíktávolságokat mérni. Az ikrek között két érdekes szemcsét emeltem ki: az egyikben egy későbbi felvételen átfordult ikerhatárt lehetett megfigyelni, a másik pedig egy szép ötös szimmetriájú ciklikus iker volt.

A fázisszétválást mutató szemcsékről jellemzőik alapján sikerült megállapítani, hogy a szétválás spinodális bomlással ment végbe, amely azért lehet érdekes, mert ezt az egyensúlyi fázisdiagram alapján eutektikus jellegű ötvözetben nem várnánk. Csak a metastabil állapotok létrejöttével magyarázható az ilyen fajta szétválás, amely ráadásul nem pontosan úgy viselkedik, mint az a tömbi anyagokra vonatkozó spinodálgörbe alapján számolható.

A növesztés hőmérsékletén ugyanis tömbi anyagok esetén kisebb mértékű szétválást kellene tapasztalnunk, mint amelyet a felvételeken mérhattunk. Ebből lehet arra következtetni, hogy ilyen kis szemcsékben a spinodális bomlásra is fellép egy méreteffektus, amely alapján a spinodálgörbe két ága a fázisdiagram két széle fele jobban kitolódik.

A fázisszétválaszi folyamatok – így a spinodális bomlás – részletes ismeretének birtokában pedig a későbbiekben többkomponensű, önszerveződő módon létrejövő nanoszerkezeteket is létre lehet hozni. Ezek a szerkezetek különleges tulajdonságaiknak köszönhetően teljesen új tudományos és technológiai alkalmazásoknak nyithatnak utat.

Ábrák jegyzéke

1.	Kétfázisú rendszer egyensúlyának feltétele [10]	5
2.	Folytonos szabadenergia-görbe [11]	5
3.	Spinodális bomlás – nagy térfogatban kis változás [11]	6
4.	Magképződés – kis térfogatban nagy változás [11]	6
5.	Cu elemi cellája	6
6.	A Cu-Ag metastabil állapotokat is tartalmazó fázisdiagramja	7
7.	A kalibrációhoz növesztett réteg részlete	9
8.	A két komponens növekedési sebessége a targetekre adott teljesítmény függvényében	9
9.	Átviteli függvény	10
10.	Polikristályos és egykristály elektrondiffrakció Cr_2O_3 -ban	12
11.	Fcc egykristály sematikus diffrakciós képe [110] irányból	12
12.	Áttekintő HREM-felvétel	13
13.	Mért ráctávolságértékek az ST-23-as mintában	14
14.	Egykristály és annak derékszögű Ag {200} reflexiói	15
15.	Szép elnyújtott hatszög [110] irányból nézett szemcserészletben	15
16.	Többszörös iker szemcse és annak Fourier-transzformáltja	16
17.	Határolólapok vázlata	16
18.	Csoportosítva a reflexiókat	17
19.	Többszörös iker szemcse és annak Fourier-transzformáltja későbbi felvételen	17
20.	Fourier-szűréssel különválasztva a szemcséket	18
21.	A sárga pontok viaszszűrt képe	19
22.	Ötös szimmetriájú ikerszemcse	19
23.	Ötfogású szimmetria	20
24.	Ötös szimmetriájú iker Fourier-szűrése	20
25.	Epitaxiális szétválás	21
26.	"Lepke"-kristály és annak Fourier-transzformáltja	21
27.	Cu-gazdag (sárga) és Ag-gazdag (kék) rész szétválása egy szemcsében	22
28.	Spinodális bomlás szimulációja [20]	23
29.	Kétfázisú szemcse és Fourier-transzformáltja	24
30.	Egy újabb szétválás bemutatása Fourier-szűréssel	24
31.	Kétfázisú szemcse és Fourier-transzformáltja	25

Hivatkozások

- [1] P. A. Buffat and J. P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6):2287–2298, June 1976.
- [2] P. Nayebi and E. Zaminpayma. Crystallization of liquid gold nanoparticles by molecular dynamics simulation. *Journal of Cluster Science*, 20:661–670, 2009.
- [3] F. Ercolessi, W. Andreoni, and E. Tosatti. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects. *Phys. Rev. Lett.*, 66:911–914, Feb 1991.
- [4] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, and H. Haberland. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature*, 393(6682):238–240, 1998.
- [5] C. W. Mays, J. S. Vermaak, and D. Kuhlmann-Wilsdorf. On surface stress and surface tension: II. determination of the surface stress of gold. *Surface Science*, 12(2):134–140, 1968.
- [6] Q. Jiang, L. H. Liang, and D. S. Zhao. Lattice contraction and surface stress of fcc nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(27):6275–6277, 2001.
- [7] W. L. Winterbottom. Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate. *Acta Metallurgica*, 15(2):303–310, 1967.
- [8] E. Ringe, R. P. Van Duyne, and L. D. Marks. Wulff construction for alloy nanoparticles. *Nano Letters*, 11(8):3399–3403, 2011.
- [9] P. Wynblatt and N. A. Gjostein. Supported metal crystallites. *Progress in Solid State Chemistry*, 9(0):21–58, 1975.
- [10] Mihály Káldor. *Fizikai metallurgia*. Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1990.
- [11] Spinodal decomposition. http://pruffel.mit.edu/3.00/Lecture_32_web/node3.html.
- [12] E. P. Favvas and A. C. Mitropoulos. What is spinodal decomposition? *J. Eng. Sci. Tech. Rev*, 1:25–27, 2008.
- [13] György Radnóczy. *A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció alapjai*. KLTE, Debrecen, 1990.
- [14] Egy- és polikristály diffrakciós képe. <http://people.physics.anu.edu.au/~web107/images/diffraction.gif>.
- [15] D. B. Williams and C.B. Carter. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Plenum Press, 1996.

- [16] S.-C. Y. Tsen, P. A. Crozier, and J. Liu. Lattice measurement and alloy compositions in metal and bimetallic nanoparticles. *Ultramicroscopy*, 98(1):63–72, 2003.
- [17] L. Vegard. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 5:17–26, 1921.
- [18] H. Hofmeister. Fivefold twinning in nanosized particles and nanocrystalline thin films-ubiquitous metastable structures. In *Materials Science Forum*, volume 312, pages 325–332. Trans Tech Publ, 1999.
- [19] P. A. Buffat. Electron diffraction and hrtem studies of multiply-twinned structures and dynamical events in metal nanoparticles: facts and artefacts. *Materials Chemistry and Physics*, 81(2-3):368–375, 2003.
- [20] D. L. Beke, C. Cserháti, Z. Erdélyi, and I. A. Szabó. Segregation in nanostructures. In *Nanonclusters and Nanocrystals*. American Scientific Publishers, California, USA, 2003.