

Nanoszegregáció

**Beke Dezső, Cserhádi Cs., Szabó I., Erdélyi Z.
Debreceni Egyetem. Szilárdtest Fizika Tanszék**

**D.L. Beke, C. Cserhádi, Z. Erdélyi, I.A. Szabó,
“Segregation in Nanostructures” in “Advances in Nanophase
Materials and Nanotechnology” Vol. “Nanoclusters and Nanocrystals”;
Ed. H.S. Nalwa; American Scientific Publ. California USA, (2003) p.211**

Szegregáció

Kétalkotós AB ötvözet:

**A felület (szabad felület vagy szemcsehatár)
pl. A-ban dúsabb.**

Miért?

- A felületi (határfelületi) energia kisebb
- Kémiaailag is lehet jobb (pl. fázis szeparációs tendencia már a térfogatban is)
- Rugalmas energia (atomi méret-különbség)

Termodinamikai, egyrétegű modell

- Legyen n atom a felületi rétegben N atom a többi részben, akkor $c_s = n_A/n$ és $c_b = N_A/N$ (feltehető, hogy $(n_A + N_A)/(n + N) = X \cong c_b$)
- Egyensúlyban a felületi rétegben és a térfogati részben az atomok kémiai potenciáljai egyenlők:

$$\mu_{Bb} = \mu_{Bs} \quad \text{és} \quad \mu_{Ab} = \mu_{As}.$$

- Felhasználva a kémiai potenciálok alakját

$$\mu_{Bbo} + kT \ln(1 - c_b) + kT \ln \gamma_{Bb} = \mu_{BSO} + kT \ln(1 - c_s) + kT \ln \gamma_{Bs}$$

és

$$\mu_{Abo} + kT \ln c_b + kT \ln \gamma_{Ab} = \mu_{ASO} + kT \ln c_s + kT \ln \gamma_{As}.$$

A két egyenlet összegéből

$$\ln[c_s(1 - c_b)/c_b(1 - c_s)] =$$

$$=[(\mu_{Abo} - \mu_{ASO}) - (\mu_{Bbo} - \mu_{BSO})]/kT + \ln[\gamma_{Bs}\gamma_{Ab}/\gamma_{Bb}\gamma_{As}]. \quad (1)$$

Ideális szilárd oldat(ok)ban valamennyi aktivitási együttható 1. $[V_1 = V_{AB} - (V_{AA} - V_{BB})/2 = 0]$.

Ekkor

$$c_s(1-c_b)/c_b(1-c_s) = \exp[z_v(V_{AA}-V_{BB})/2kT],$$

$$(\mu_{ibo}=f_{ib}=V_{ii}Z/2-Ts_{bi}, \mu_{iso}=f_{is}=V_{ii}(z_v+z_l)/2-Ts_{si} \text{ és } s_{bi} \cong s_{si})$$

• **Tehát**

$$c_s(1-c_b)/c_b(1-c_s) = K(T) = \exp(E_s/kT)$$

K és E_s a szegregációs faktor és energia

$$E_s = (z_v/2)(V_{AA}-V_{BB}) = -(\sigma_A - \sigma_B)/n_o$$

- E_s arányos a felületi energiák különbségével. $E_s > 0$ ha az A atomok felületi energiája kisebb mint a B atomoké. Ekkor $c_s > c_b$, azaz ötvöző atomok *szegregálnak* (a fordított eset a *deszegregáció*)
- Az előző egyenletből kifejezve c_s -t kapjuk a szegregációs izotermát:

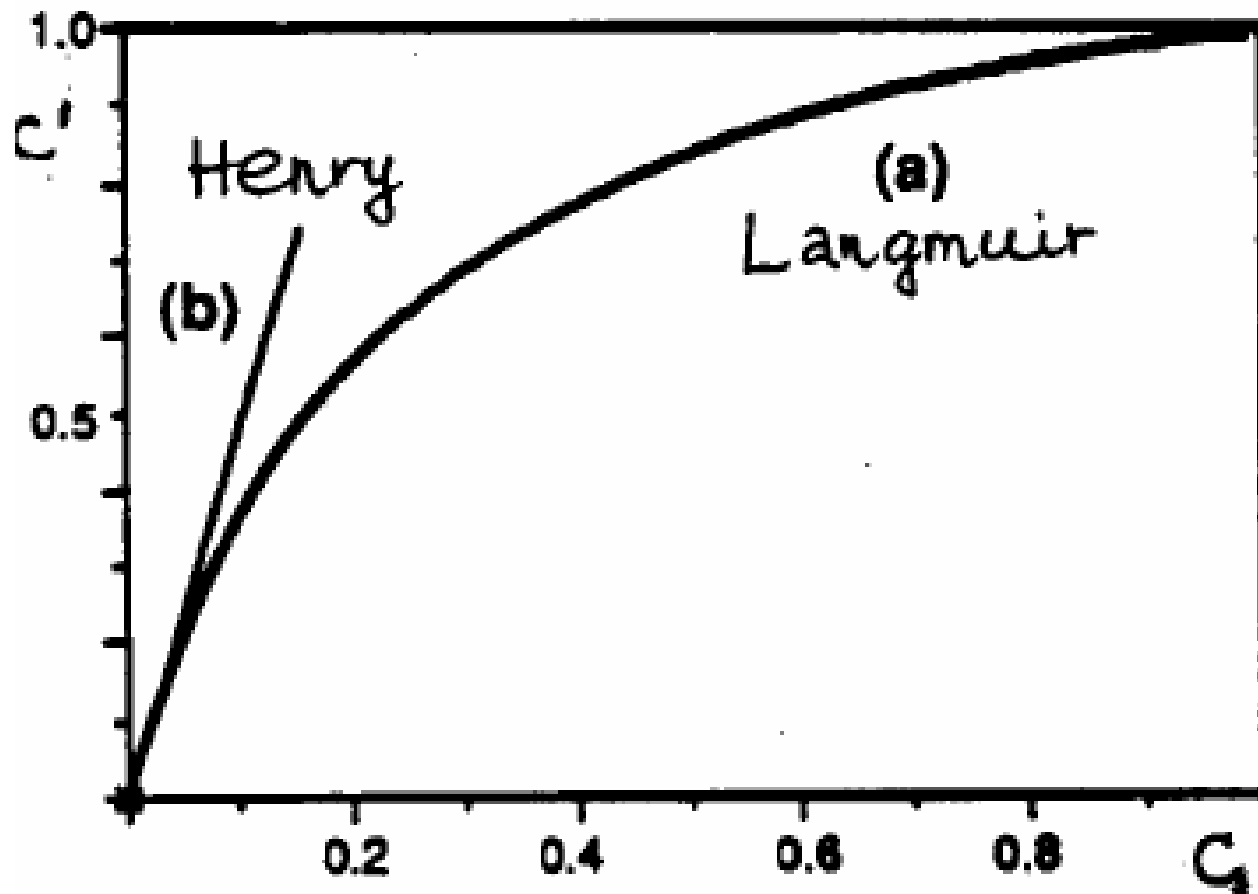
$$c_s(c_b \cdot T) = c_b K(T) / [1 + c_b \{K(T) - 1\}].$$

Ez a McLean-Langmuir izoterma

Ha $K > 1$, a szegregáció erősebb alacsony hőmérsékleten; telítés nagy c_b -kre.

- Híg térfogati ötvözet esetén

$c_s = K(T)c_b$ a **Henry-izoterma** adódik



Ha $V_1 \neq 0$ (nemideális szilárd oldatok),

$$c_s(1-c_b)/c_b(1-c_s) = K(T)F(V_1/kT, c_s, c_b) \quad (2)$$

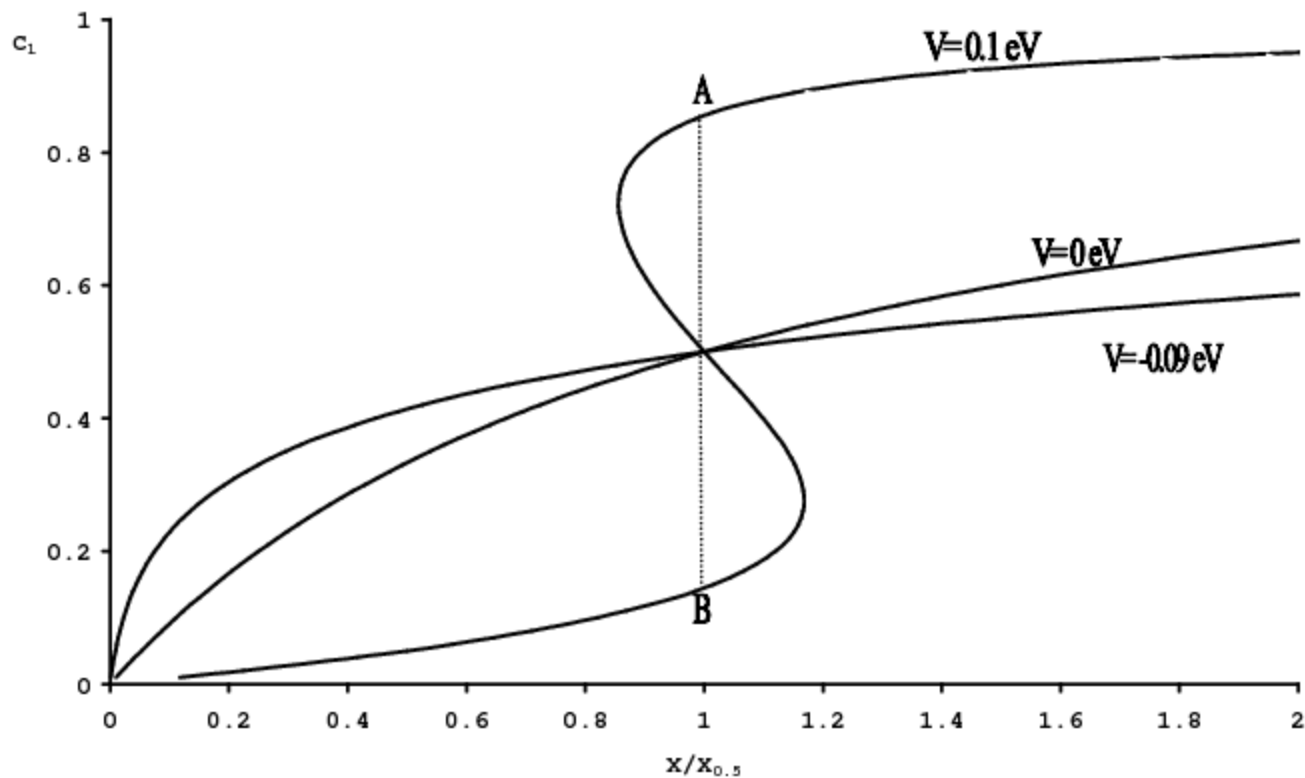
alakba írható, ahol

$$F(T, X, C_s) = \exp\{(2V/kT)[z_l(C_s - X) + z_v(X - 1/2)]\}$$

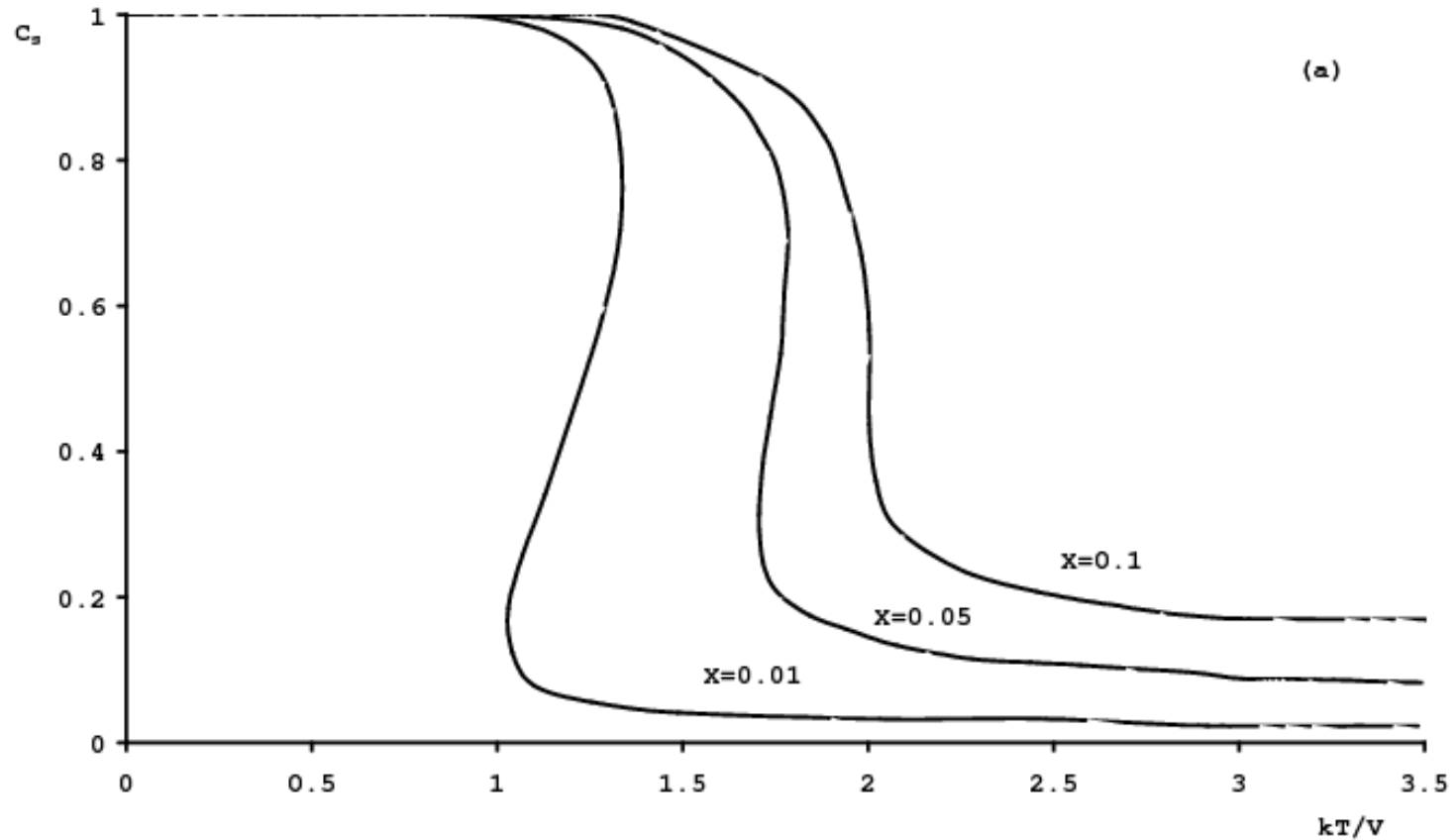
(2)-ből c_b kifejezhető

$$c_b(c_s, T) = [c_s/(1 - c_s)] K(T)^{-1} F(T, c_s)^{-1} .$$

Ebből, beosztva $c_b(c_s=1/2, T)$ -vel, adódik a
Fowler-Guggenheim izoterma



V_1 előjelétől függően erősebb vagy gyengébb a szegregáció. Pozitív értékénél felületi fázisátalakulás van egy kritikus X értéknél



Hasonlóan létezik egy kritikus hőmérséklet is
(bizonyos X -nél nagyobb értékekre)

Szemcsehatár szegregáció

- A szemcsehatárokon is vannak felszakadt kötések (szh. többlet-térfogat)
- Ezért van szegregáció is

- **Valójában milyen „vastag” a felületi réteg?**
- **Statisztikus leírás kell**

Statisztikus leírás:

m atomi réteg, n atom
egy rétegben

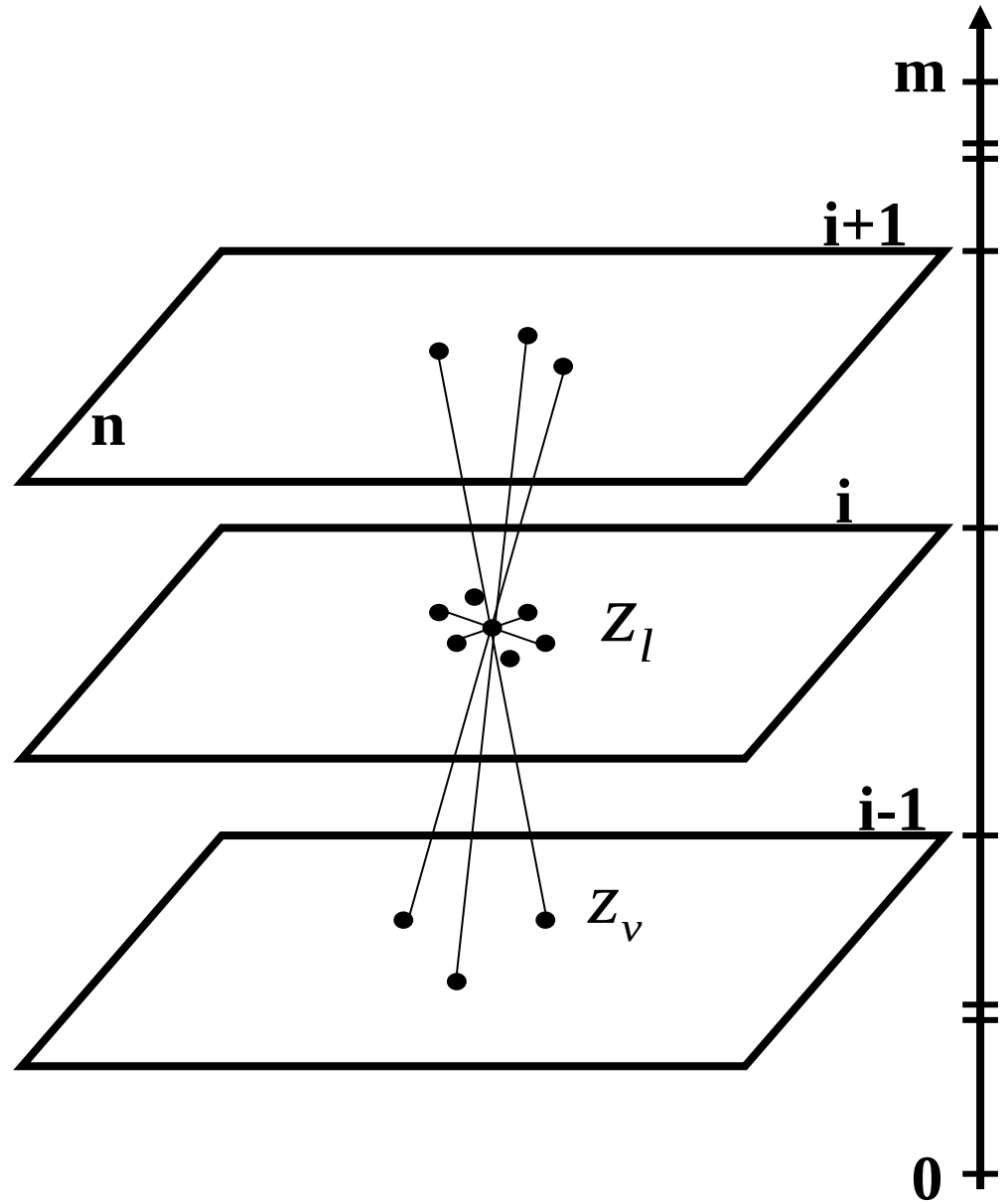
$$c_i = n_{A,i}/n$$

$$N = nm \quad \text{és} \quad X = N_A/N$$

A felületi hányad

$$\xi = 2/m$$

$$Z = z_l + 2z_v$$



A Gibbs-féle szabadenergia/atom: $f(X, \xi, c_s, T)$

$$f = \frac{Z}{2} V_{BB} (1 - X) + \frac{Z}{2} V_{AA} X + Z V_X - \frac{\xi}{2} V_{Z_l} \sum_{i=1}^m c_i^2$$

$$- \frac{\xi}{2} Z_v \left[V_{BB} (1 - c_s) + V_{AA} c_s + 2 V c_s + 2 V \sum_{i=1}^{m-1} c_i c_{i+1} \right]$$

$$+ \frac{\xi}{2} kT \sum_{i=1}^m \left[c_i \ln c_i + (1 - c_i) \ln (1 - c_i) \right]$$

$c_1 = c_m = c_s$, V_{AA} , V_{BB} és V_{AB} párkötési energiák, és

$$V_1 = V_{AB} - (V_{AA} - V_{BB})/2$$

f minimumát keressük (feltételes szélsőérték)

$\Phi = \sum c_i - mX = 0$ mellett $\partial f / \partial c_i - \mu \partial \Phi / \partial c_i = 0$

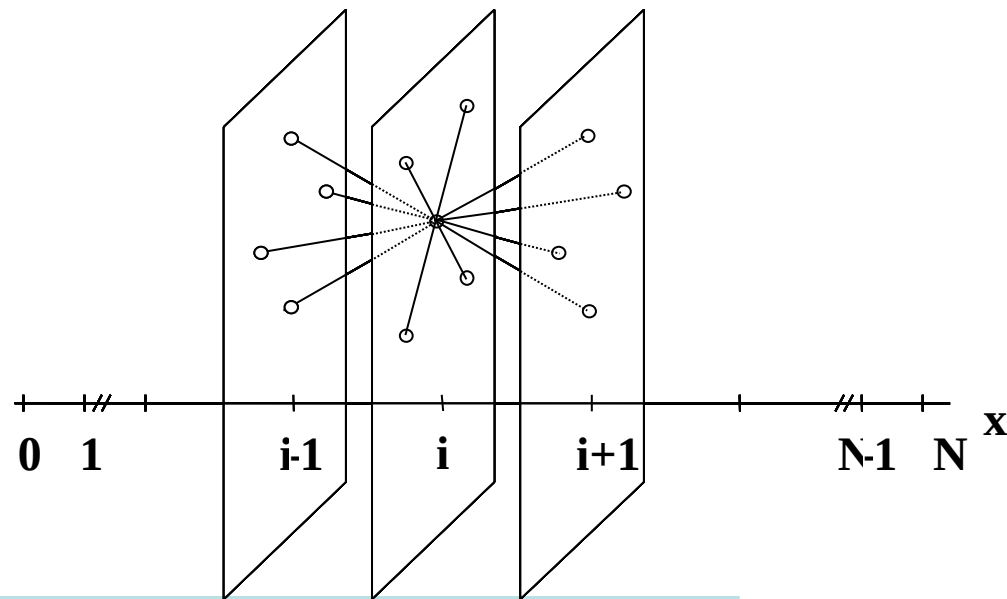
A csatolt egyenletrendszer megoldása

$V < 0$ -ra nehéz (nem egyértelmű, fizikailag irreális eloszlások is kijöhetnek).

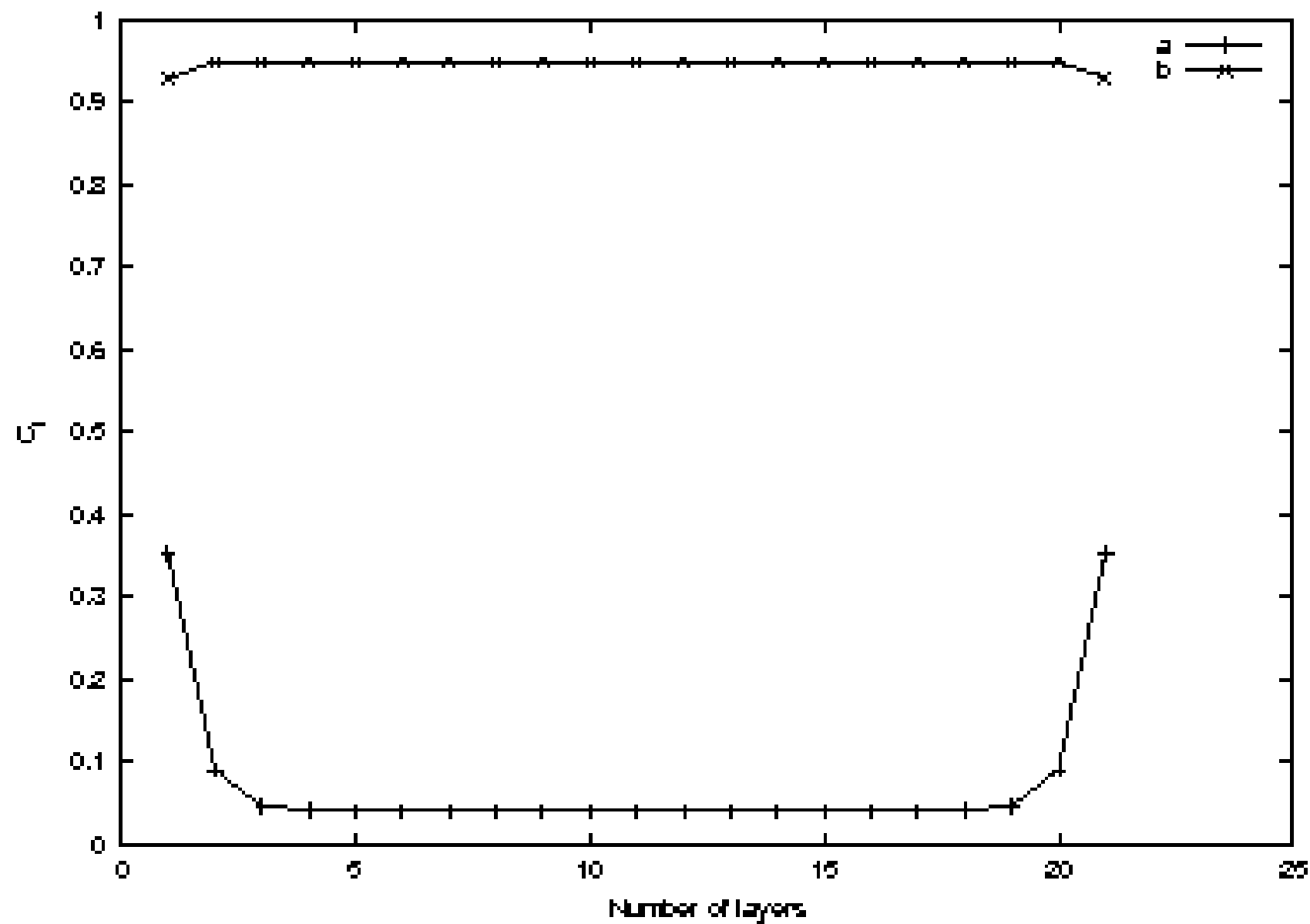
- B. Ya. Pines, *J. Tech. Phys.* 22, 1908 (1952),
- F. L. Williams and D. Nason, *Surf. Sci.* 45, 377 (1974).

Ezért az egyensúlyi eloszlásokat célszerűbb és egyszerűbb determinisztikus kinetikai egyenletekből (G. Martin, PRB 1990) kiszámolni:

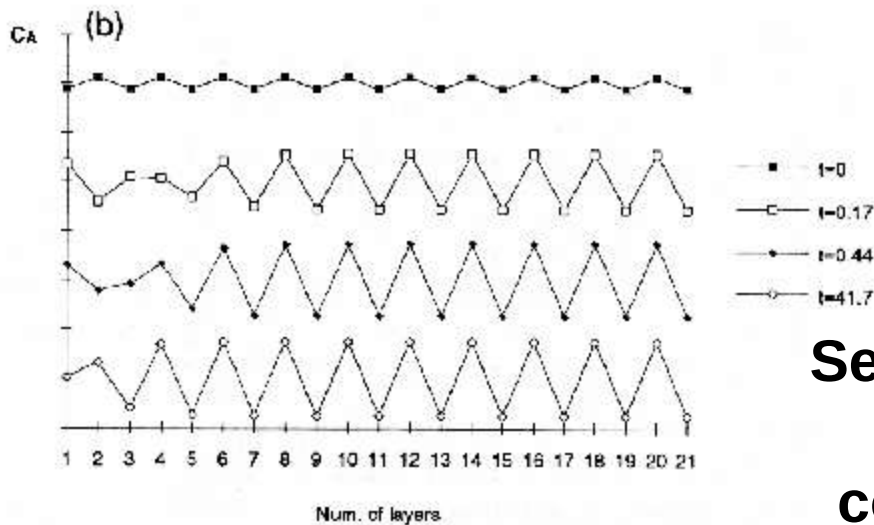
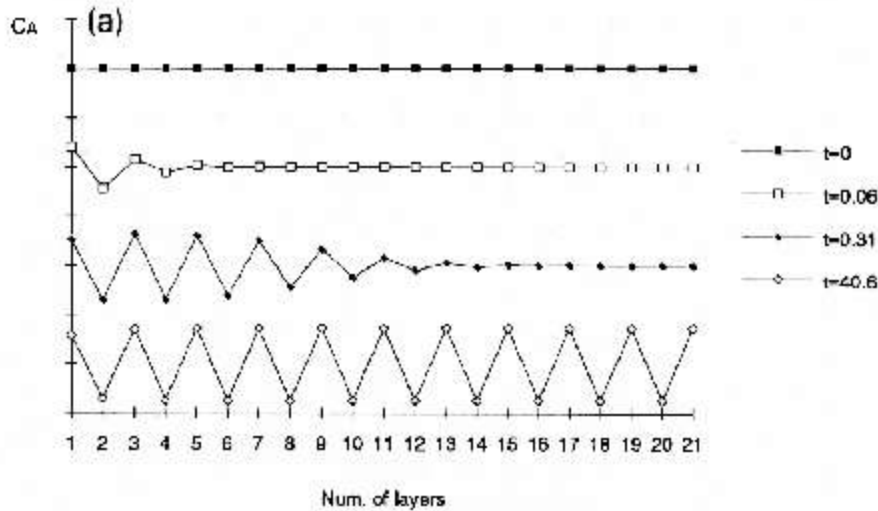
$$\frac{dc_i}{dt} = J_{i-1,i} - J_{i,i+1}$$



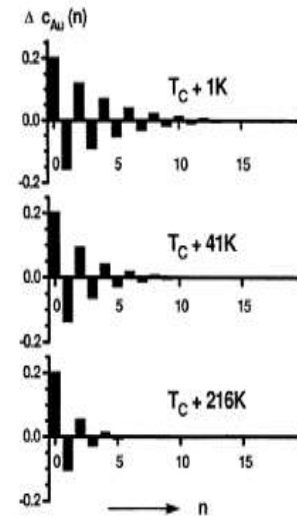
$$J_{i,i+1} = c_i c_{i+1}^v \Gamma_{i,i+1} - c_{i+1} c_i^v \Gamma_{i+1,i}$$



$$T < T_c$$



$$T > T_c$$



Segregation profiles for Cu_3Au .
The vertical axis: Au
concentration. H. Reichert et
al., *Phys. Rev. Lett.* 74, 2006

Analitikus meggondolások ($\xi \approx 0$ -ra)

Egy-rétegű limit:

Itt $c_b = (X - \xi c_s) / (1 - \xi)$ mert $X = 2c_s + (m-2)c_b$

Ha $m \Rightarrow \infty$, $\xi = 2/m \ll 1$ (pl. félvégtelen minta)

Fowler-Guggenheim izoterma

Nanoszegregáció

Egy rétegű modell, de $\xi \neq 0$.

$$kT(1-2/m)\ln\{c_1[(1-X)-(2/m)(1+c_1)]/(1-c_1)[X-(2/m)(1-c_1)]\}=$$

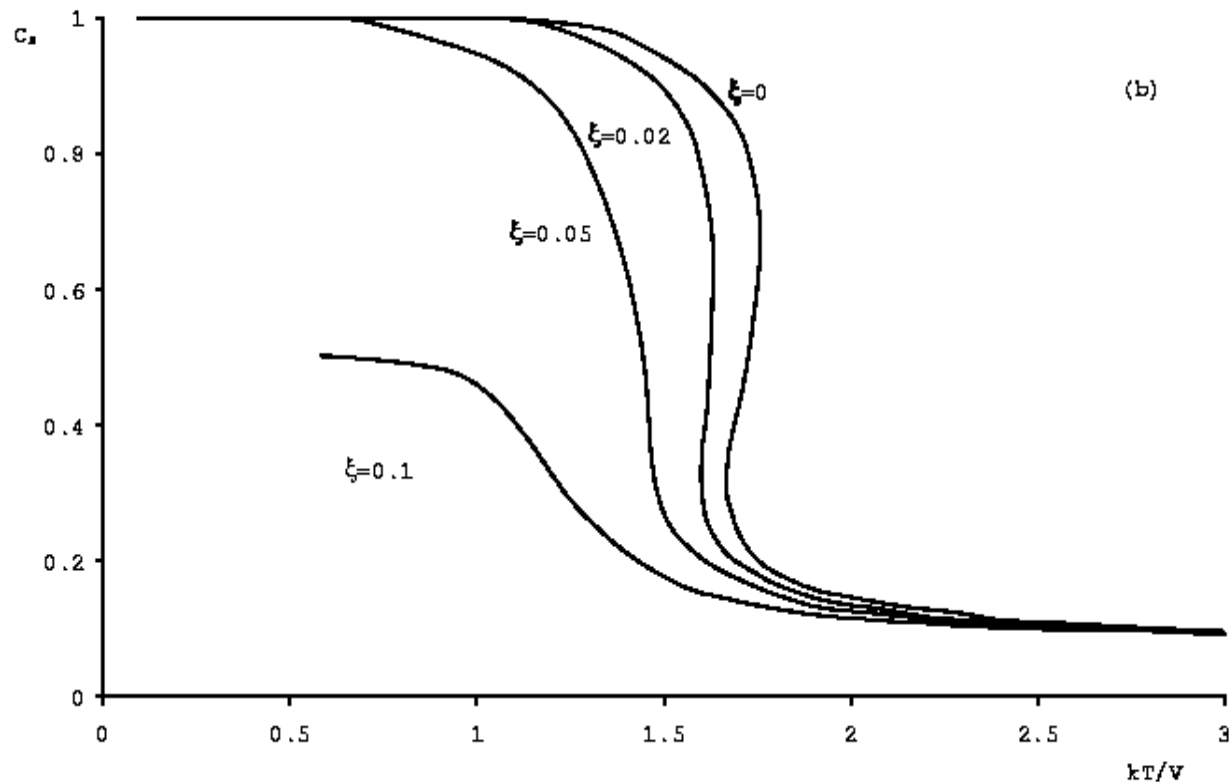
$$= P_o z_v(1-2/m)/2 + \{2Vz_l(c_1-X)-$$

$$-z_v 2V[X-(4/m)(X-c_1)]/(1-2/m)$$

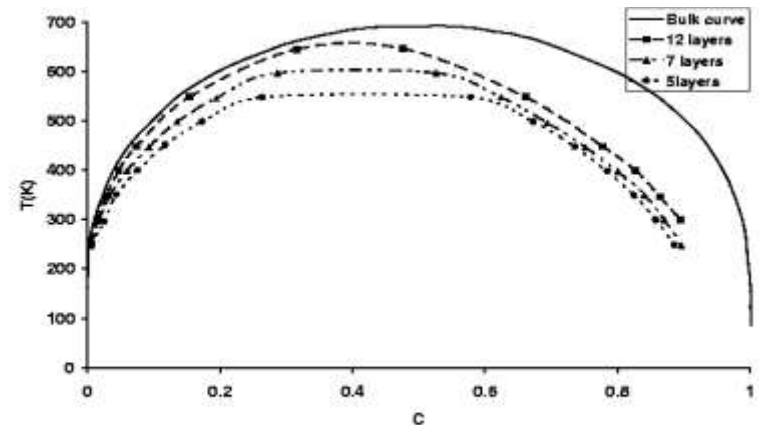
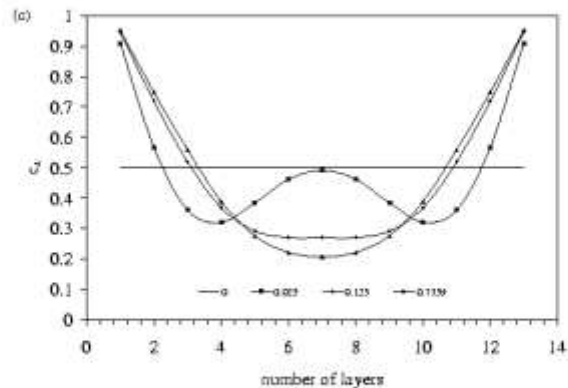
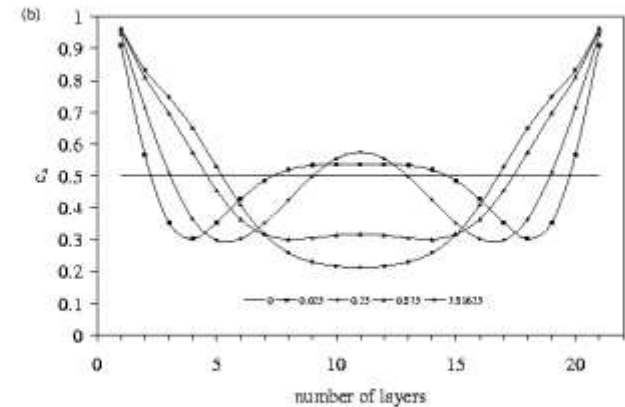
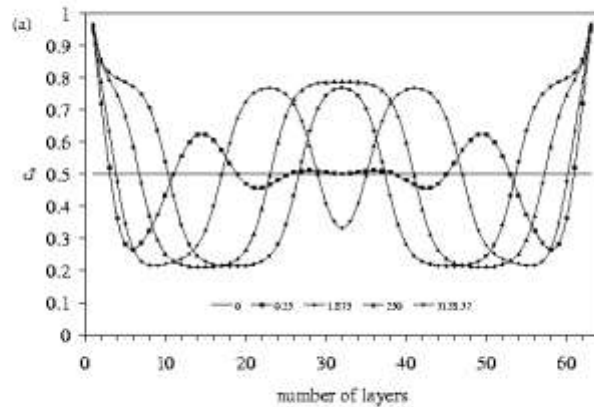
$$\xi=2/m \sim 1/d$$

Mérethatás egyesúlyban

- véges anyagmennyiség



- felület-perturbált terek átlapolása: oldékonyság megnő



D. L. Beke, C. Cserhádi, and I. A. Szabó, *Nanostruct. Mater.* 9, 665 (1997)

Rendparaméter lecsökken

Cs. Cserhádi et al. / Kinetics of surface segregation in alloys

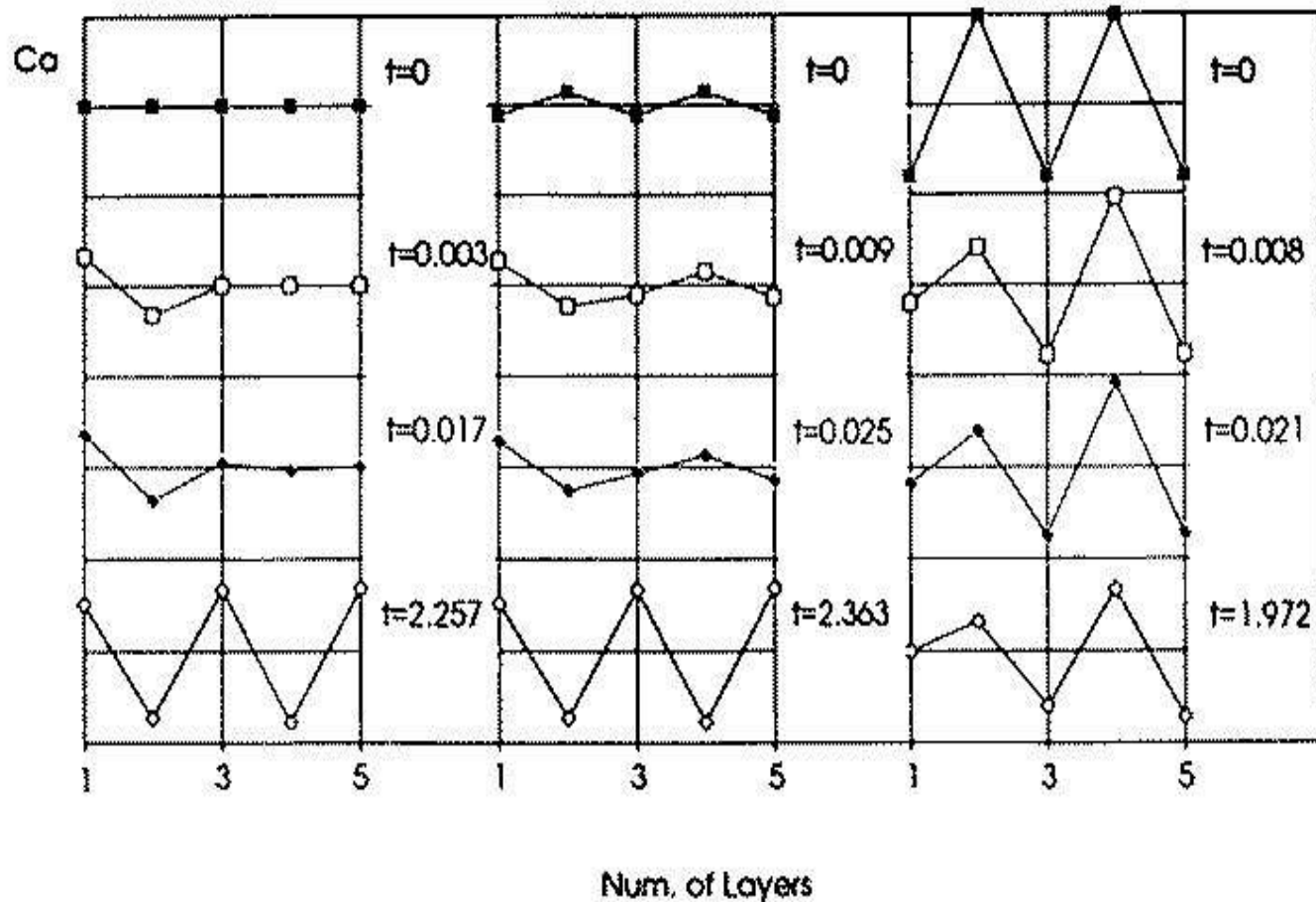
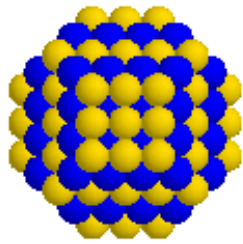
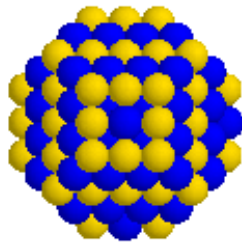


Fig. 11. Time evolution of the system with $N = 9$ at 900 K for three different initial states.

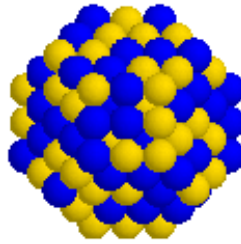
C. Cserhádi et al., *Surf. Sci.* 290, 345 (1993).



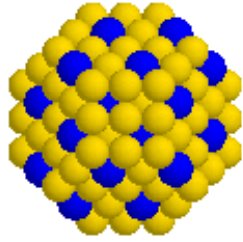
(a)



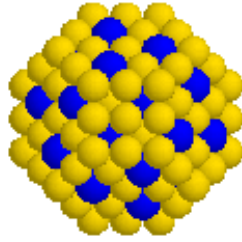
(b)



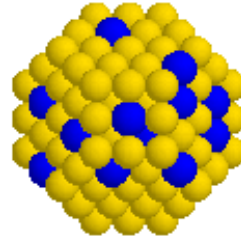
(c)



(d)



(e)



(f)



b) $T=0.06T_c$

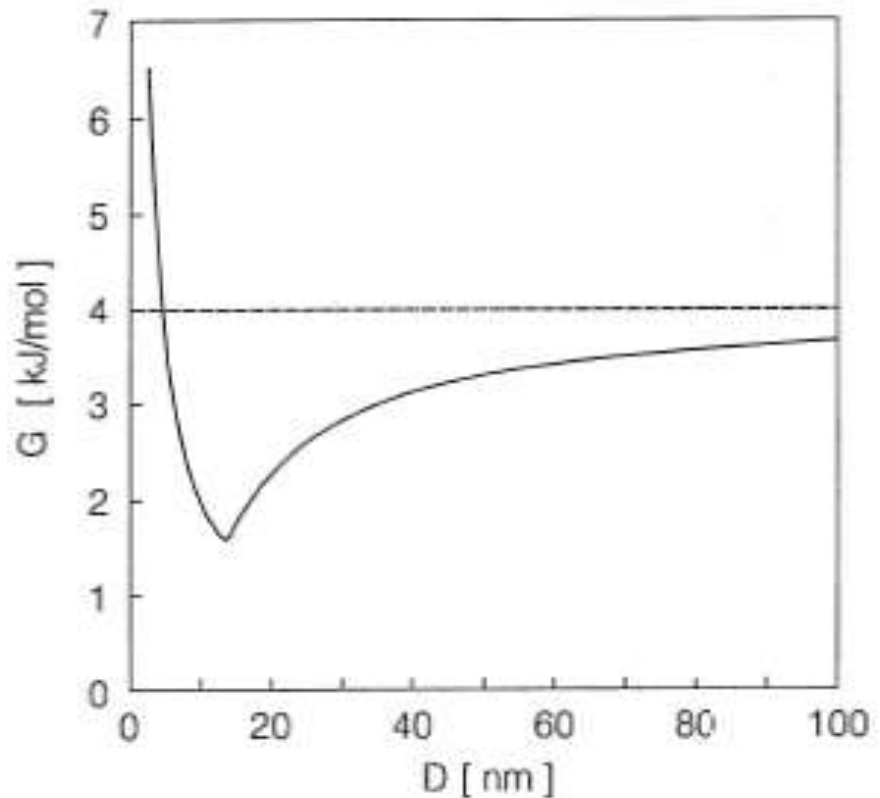
c) $T=2.5T_c$

Szegregáció stabilizált nanoszerkezetek

J. Weismüller, *Nanostruct. Mater.* 3, 261
(1993), (Mc Lean izoterma, $V_1=0$)

R. Kirchheim, *Acta Mater.* 50, 413 (2002):

$d_o(T)$



**Bi(Cu)
rendszer:**

**Ference TG,
Baluffi RW.
Scripta
Metall.
1988;22:192**

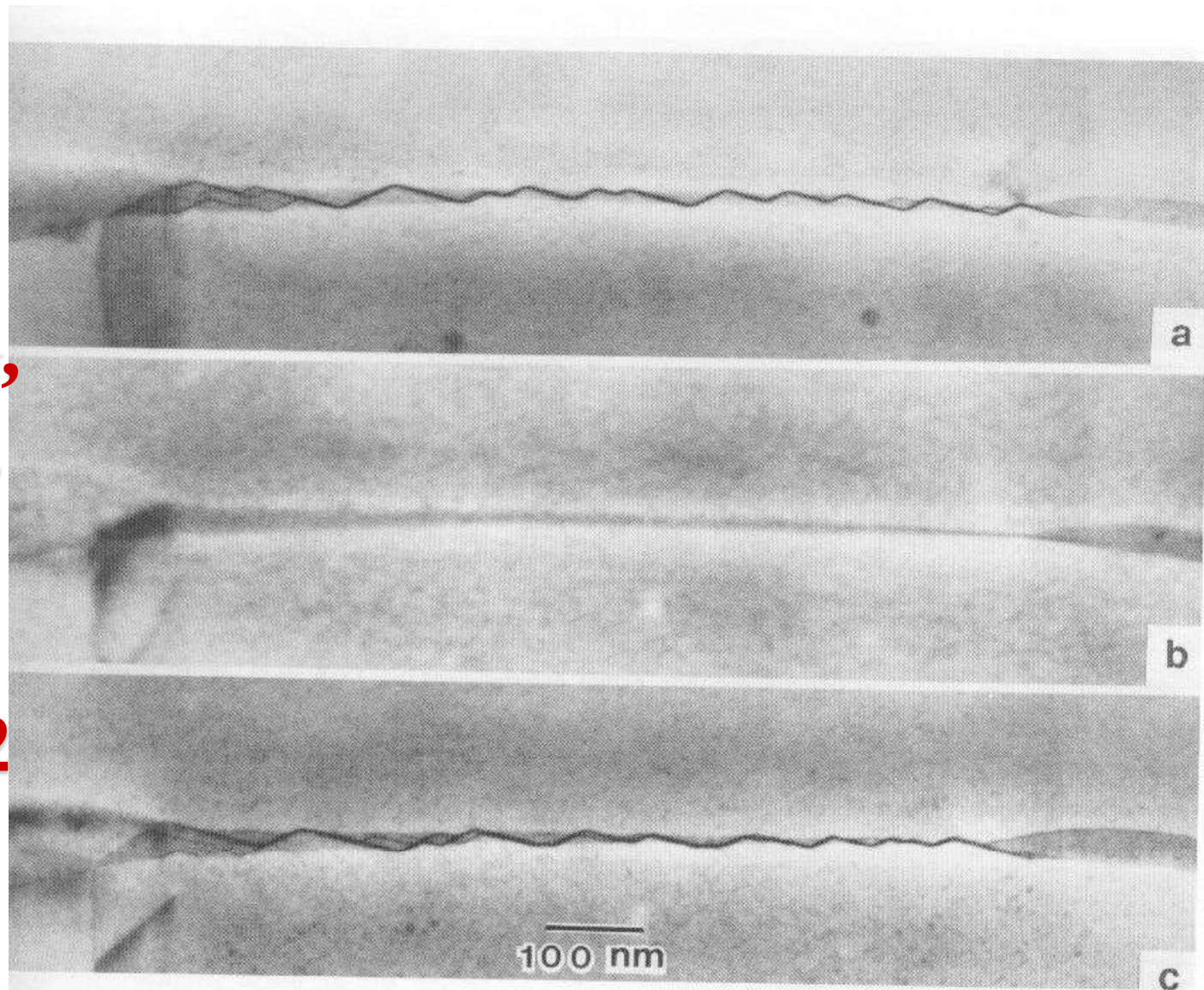


Fig. 2. (a) Faceted grain boundary in specimen containing Bi. (b) Same boundary as in (a) after defaceting due to the removal of the Bi. (c) Same boundary as in (b) after faceting for the second time due to the re-introduction of Bi.

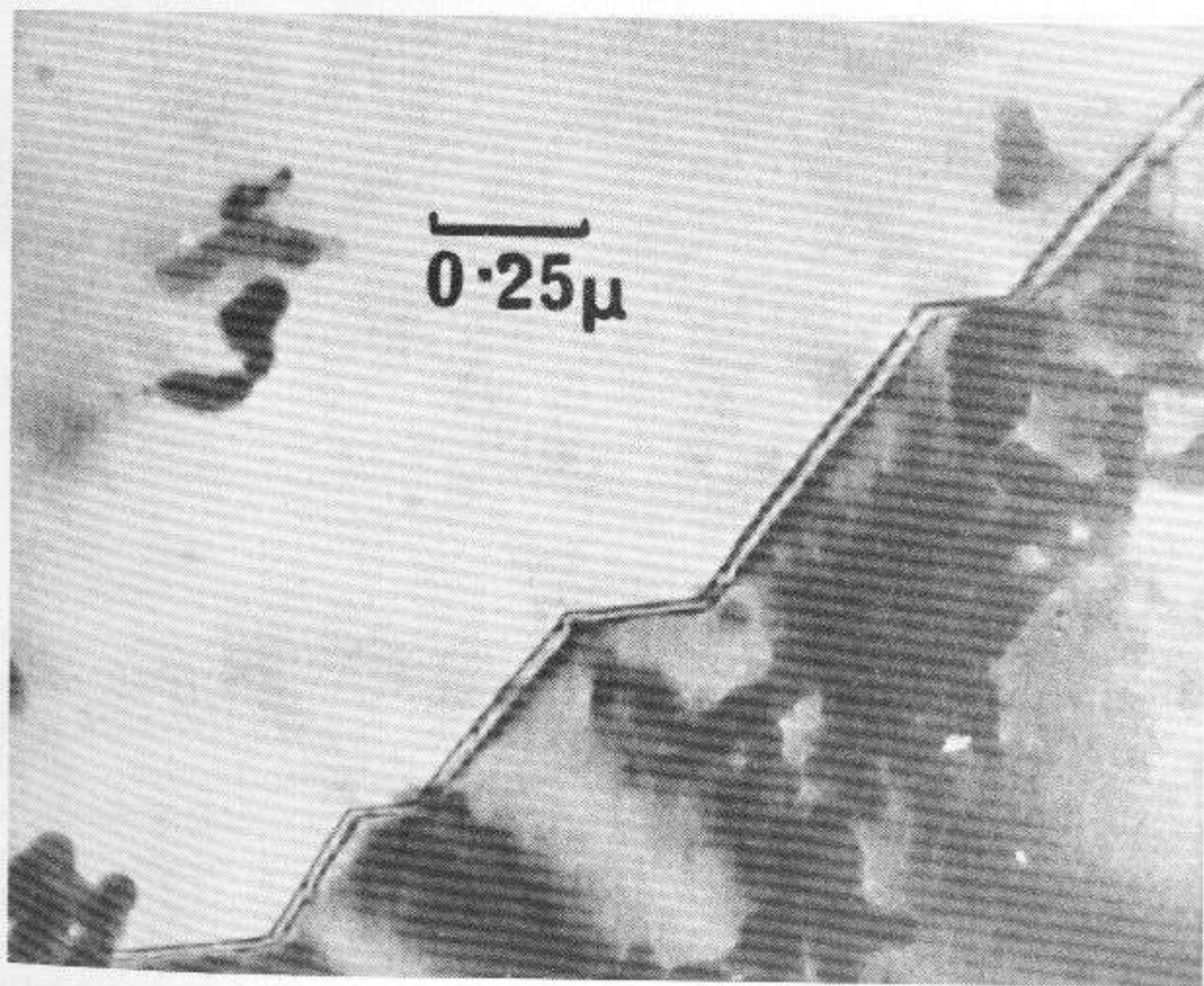


Fig. 2. Faceting in a Cu 0.0115% Bi specimen made from high purity copper.

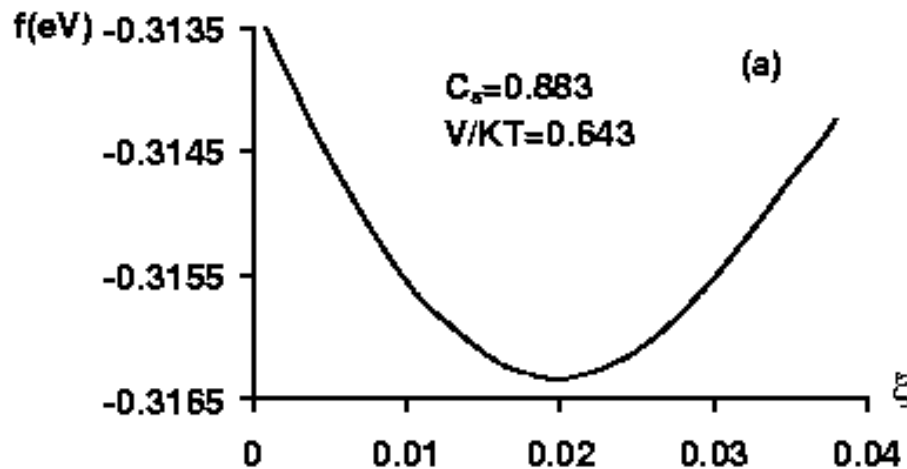
A Gibbs-féle szabadenergia/atom: $f(X, \xi, c_s, T)$

$$\begin{aligned} f = & \frac{Z}{2} V_{BB} (1 - X) + \frac{Z}{2} V_{AA} X + ZVX - \frac{\xi}{2} V_{Z_l} \sum_{i=1}^m c_i^2 \\ & - \frac{\xi}{2} Z_v \left[V_{BB} (1 - c_s) + V_{AA} c_s + 2Vc_s + 2V \sum_{i=1}^{m-1} c_i c_{i+1} \right] \\ & + \frac{\xi}{2} kT \sum_{i=1}^m \left[c_i \ln c_i + (1 - c_i) \ln (1 - c_i) \right] \end{aligned}$$

$c_1 = c_m = c_s$, V_{AA} , V_{BB} és V_{AB} párkötési energiák, és

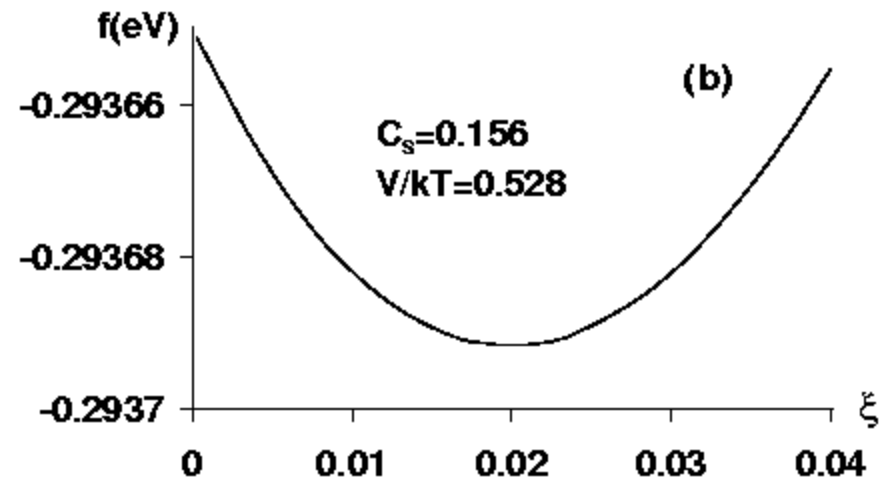
$$V = V_{AB} - (V_{AA} - V_{BB})/2$$

**És megkövetelve: $\partial f / \partial \xi = 0$ és $\partial f / \partial c_s = 0$,
 $c_s = (X - \xi c_s) / (1 - \xi)$, anyagmegmaradás**



Ugyanaz a szemcseméret két c_s , T értékpárnál lehet stabil ($X = \text{const.} = 0.05$)

Kis ξ -kre (nagy d-kre) csak kis c_s -nél lehet minimum



$$\{\gamma_B - E_s + V\phi\}/kT = \ln[(X - \xi_0)/(1 - \xi_0)] = \ln(c_b)$$

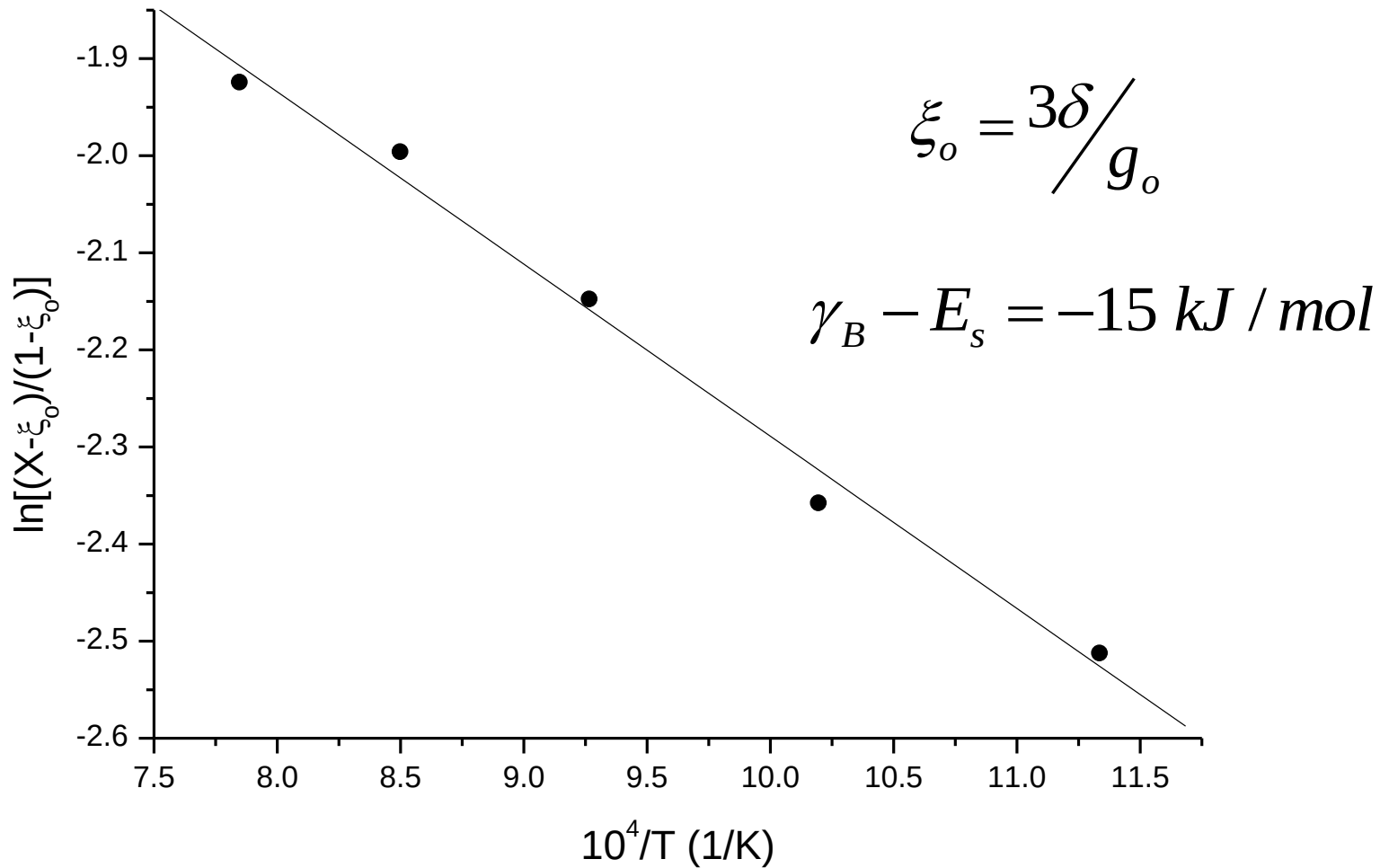
és

$$\phi = - [(1 - X)^2 / (1 - \xi_0)^3] [z_l(1 - \xi_0) + z_v(1 - 3\xi_0)] \approx \xi_0$$

$$T \ln [(X - \xi_0)/(1 - \xi_0)] =$$

$$= [\gamma_B - E_s - 8V(1 - X)^2]/k - 8V(1 - X)^2\xi_0/k$$

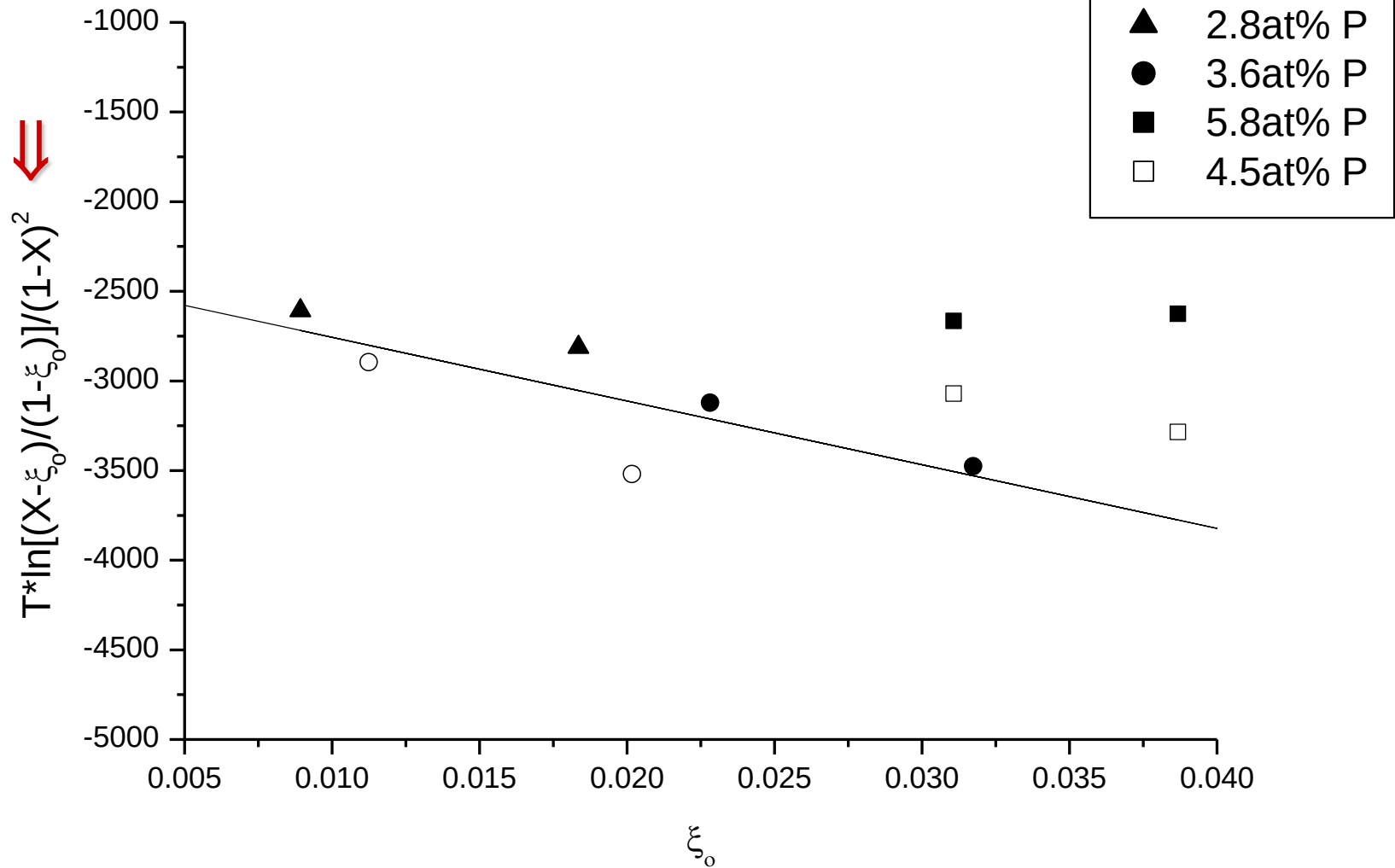
V=0



RuAl(Fe), $\delta=0.25 \text{ nm}$, $X=0.15$

Ni(P)

$V \neq 0$

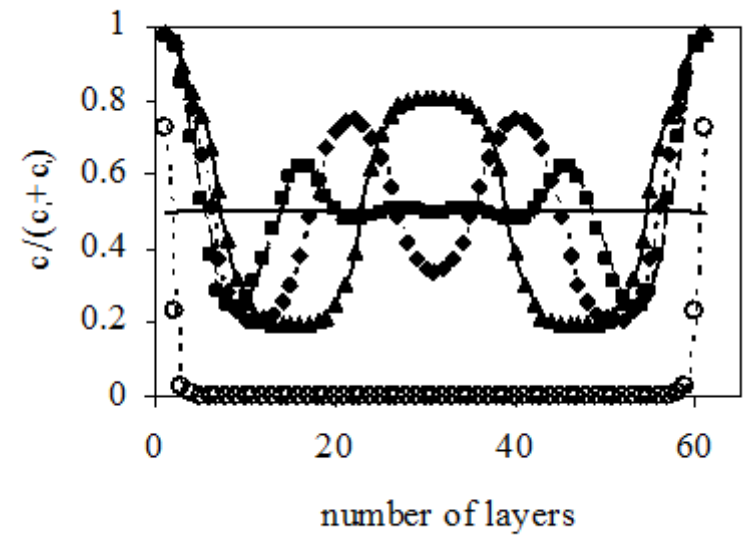
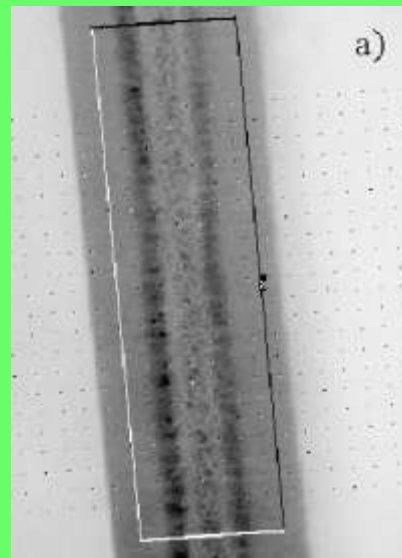
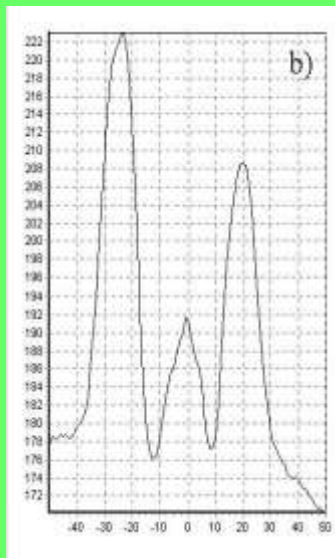
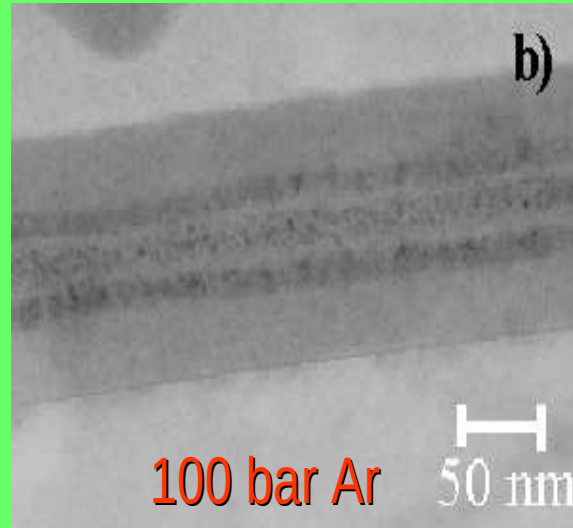
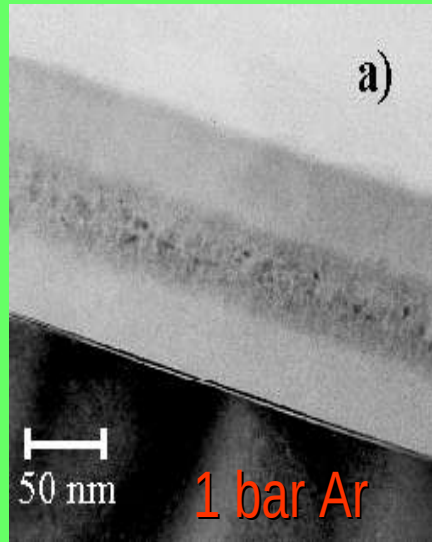


K. Boyland, et. al: Scripta Metal Mater **25**, 2711 (1991)

Y. Z. Zhang, Y. Y. Wu, and M. J. Yao, J. Mater Sci. Lett. **17**, 37 (1998)

B. Färber, PhD Thesis, Universität Göttingen; 2000

Si/Si(26at%Sb)/Si trilayer



Csik A. et al. *VACUUM* 80: 168-173 (2005)