

KÖLCÖSÖNÖS DIFFÚZIÓ IONKRISTÁLYOKBAN

DIPLOMAMUNKA

Készítette:

Tóth Imre fizikushallgató

Témavezető:

Dr. Beke Dezső

Dr. Erdélyi Gábor

Kossuth Lajos Tudományegyetem

Debrecen, 1998.

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	2
II. A modell-rendszer	3
III. Elméleti tárgyalás	4
1. A feszültségek mint kényszerek	4
2. A Kirkendall-sebesség	5
3. Az atomtörtek kifejezése a koncentrációkból	5
4. A kényszerfeltételek az áramokkal	6
5. Speciális esetek	6
a.) $\nabla p = 0$	7
b.) $\nabla \varphi = 0$	7
c.) $v = 0$	7
6. Értelmezés	8
IV. Kísérleti vizsgálatok	11
1. Mintaelőkészítés	11
2. Kirkendall-nyomjelzők	11
3. Hőkezelés	11
4. Koncentráció-mérés	12
5. Adatátvitel számítógép és az elektronmikroszkóp között	12
6. A spektrumok kiértékelése	13
V. A koncentráció-profilok kiértékelése	14
1. Fick 2. egyenletének megoldása	14
2. A Boltzmann-transzformáció	15
3. A Matano-analízis	16
4. A Matano-sík	18
VI. Kísérleti eredmények	19
1. A NaCl-KCl rendszer	19
2. A KCl-KBr rendszer	25
VII. Következtetés	31
VIII. Függelék	32
A : A profil-mérést irányító job	32
B : Adatátviteli program PC-ről a DEC-re	33
C : Adatátvitel a DEC-ről PC-re	37
D : Röntgenspektrumok kiértékelése	39
IX. Felhasznált irodalom	41
X. Köszönetnyilvánítás	42

I. Bevezetés

A kölcsönös diffúzió vizsgálata ma fontos kutatási terület. Mára a miniatűrízálás olyan szintre jutott, hogy előtérbe került az egymással érintkező szilárd anyagok keveredésének, a határfelületek elmosódásának problémája. Ez rendkívül fontos az egyre kisebb alkatrészekből álló szerkezetek stabilitásának szempontjából. A keveredési jelenségek megértése segíthet az időtálló mikroszerkezetek tervezésében és létrehozásában.

Bebizonyosodott, hogy szilárd anyagok kölcsönös diffúziójában nagy szerepe van a létrejövő feszültségeknek, amik az anyag folytonosságának megszűnéséhez vezethetnek – üregképződés, repedések – de közvetlenül is visszahatnak a diffúziós áramokra, maguk is hajtóerőt – pontosabban: fékezőerőt – jelentve a keveredő részecskék számára. Ez bizonyos esetekben a diffúzió nagymértékű lelassulásához vezethet, ezért igen kicsi elemekből álló rendszerek gyakran meglepően stabilak.

Kiterjedt irodalma van a diffúzió során fellépő térfogatáram miatt létrejövő mechanikai feszültség és a diffúzió kapcsolatának. A nagy nyomású helyekről a részecskék a kis nyomású helyekre igyekeznek, így a feszültség kialakulása lehetetlenné teszi az anyag jelentős rugalmas megnyúlását. A nagy feszültség persze rugalmatlan alakváltozást okozhat, ami a határfelület-környéki rácssíkok térbeli elmozdulását jelenti. Ez a Kirkendall-effektus, ami nagyon fontos a kölcsönös diffúzió vizsgálatánál, már csak azért is, mert jól megfigyelhető [1].

Az ionkristályok kölcsönös diffúziója azért különösen érdekes, mert itt nem csak mechanikai feszültség jön létre, hanem elektromos is, a töltés-áramok különbözősége miatt. Az elektromos feszültség is fékezőleg hat a keveredésre, nem engedve túl nagy töltéssűrűségek kialakulását. Ezen munka célja annak vizsgálata, hogy milyen szerepet játszik a kétféle feszültség két egyszerű modell-rendszer viselkedésében.

II. A modell-rendszer

A vizsgálatokhoz a lehető legegyszerűbb diffúziós párt választottuk: két olyan kétalkotós ionkristály keveredését nézzük, ahol minden ion egyszeresen töltött, és az egyik alrácson a határfelület két oldalán azonos. Ez konkrétan a NaCl-KCl illetve a KCl-KBr diffúziós párokat jelenti. A minták geometriája is a lehető legegyszerűbb: a határfelület sík, a két érintkező kristály lényegesen nagyobb, mint a diffúziós zóna. Így a probléma egydimenziós, minden mennyiség csak a határfelülettől mért távolságtól függ. Keveredés csak az inhomogén alrácson van – Na-K illetve K-Br ionpárok keverednek –, ám a homogén alrácson sem szabad figyelmen kívül hagyni, hiszen a feszültségek relaxációjába – azaz a rugalmatlan alakváltozásba – ő is beleszól. Vagyis a vizsgált rendszer háromkomponensű.

Jól ismertek a kétkomponensű keveredő rendszerek [2], [3], ezekben vizsgálták a feszültség hatását, sőt a gradiens-energiának, a diffúziós együtthatók koncentrációfüggésének és egyéb diffúziót befolyásoló tényezőknek a hatását is (pl. [4]). Vannak elméleti eredmények háromkomponensű rendszerekben, sőt konkrétan ionkristályokban is a feszültségek hatásával kapcsolatban [5], [6]. Vannak továbbá diffúziós mérések ionkristályokban, a feszültség hatás nyilvánvaló jeleként megfigyeltek üregképződést a határfelület közelében, és mértek diffúziós együtthatókat (pl. [7]). Ebben a dolgozatban az újdonság az elektromos és mechanikai feszültség együttes tárgyalása, valamint a kölcsönös diffúziós együtthatók – feszültség hatásból eredő – időfüggésének vizsgálata.

III. Elméleti tárgyalás

Az alábbi elméleti tárgyalás lényegében az [5]-ben közölt gondolatmenetet követi, de annál néhány ponton általánosabb, máshol speciálisabb (pl. itt az egyszerűség kedvéért ideális szilárd oldatot feltételezünk).

A diffúzió elméleti tárgyalásánál a

$$j' = -L\nabla\mu$$

Onsager-egyenletből indulunk ki. Itt j' valamely komponens részecskeáram-sűrűsége, μ az elektrokémiai potenciálja, L az Onsager-együtthatója. A feszültségek hatása μ -ben jelenik meg. Ideális szilárd oldatot feltételezve élhetünk a

$$\mu = kT \ln x + \Omega p + q\varphi$$

közelítéssel, itt k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, x a komponens atomtörtje, Ω az atomi térfogat (pontosabban iontérfogat), p a nyomás, q az ion töltése, φ az elektromos potenciál.

1. A feszültségek mint kényszerek

A fenti egyenletekből látszik, hogy mind a mechanikai, mind az elektromos feszültség önmaga felépülése ellen hat. Az ionkristályok kemények, ezért jóval 1% alatti rugalmas deformáció óriási mechanikai feszültség kialakulásához vezet. Ekkora deformáció sem a koncentrációban, sem a rácssíkok helyében nem okoz jelentős változást, ezért nyugodtan tekinthetjük úgy, hogy a rendszerben a rugalmas deformáció nulla, vagyis érvényes egyfajta térfogatomegmaradás. Ezt írja le az

$$1 = \Omega_1 c_1 + \Omega_2 c_2 + \Omega_3 c_3$$

Vegard-szabály, ahol Ω_1 , Ω_2 és Ω_3 a három komponens atomtérfogata, c_1 , c_2 és c_3 pedig a koncentrációjuk (úgy mint *részecskeszám/térfogat*). Ez egy elég durva közelítés – az iontérfogat általában nem független a környező ionok milyenségétől –, de tükrözi a lényegét, miszerint eltérő atomtérfogatok esetén nem a koncentrációk összege állandó, hanem valami bonyolultabb függvényük. Ezt a kényszerfeltételt szem előtt tartva a mechanikai feszültséget nem a rugalmas deformáció függvényének tekintjük, hanem “kényszernek”, ami mindig akkora, hogy a kényszerfeltétel érvényben maradjon.

Az ionkristályokban nagy a töltött részecskék száma is – mind töltött –, így az anionok és kationok koncentrációjának jóval 1% alatti eltérése is a minta komoly feltöltődéséhez, és egyúttal nagy elektromos feszültséghez vezet. Ezért az elektromos feszültséget is kényszernek tekinthetjük, ami a “töltésneutralitást” tartja fenn:

$$0 = q_1 c_1 + q_2 c_2 + q_3 c_3$$

, ahol a q -k az iontöltések. Esetünkben az ionok egyszeresen töltöttek, így – 3-asnak választva a homogén komponens – $q_1 = q_2 = -q_3$, tehát

$$c_3 = c_1 + c_2$$

2. A Kirkendall-sebesség

A fenti Onsager-egyenletben szereplő j' szigorúan véve a rácssíkokra vonatkoztatott részecskeáramsűrűség, vagyis egy rácssíkon áthaladó ionok száma, osztva az idővel és a felülettel. A rácssík pedig – mint a bevezetőben leírtuk – mozog, a minta rugalmatlan alakváltozása révén: bizonyos helyekre új rácssíkok épülnek be, máshonnan régiek eltűnnek. Egy-egy rácssíknak a minta távoli végéhez (a térfogatomegmaradás miatt mindegy, hogy melyikhez) rögzített vonatkoztatási rendszerben – a “laborrendszerben” – mért sebességét nevezzük Kirkendall-sebességnek. Ezt v -vel jelölve a laborrendszerbeli áram

$$j = j' + cv$$

Ez szerepel a kontinuitási egyenletben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial z}$$

, ahol z a laborrendszerbeli helykoordináta.

3. Az atomtörtek kifejezése a koncentrációkból

A két kényszerfeltétel-egyenlet lehetővé tenné, hogy az atomtörteket egyetlen komponens koncentrációjából kifejezzük, vagyis az eddigi három helyett elég egyetlen mennyiség a rendszer leírásához – persze a feszültségeken kívül. Kényelmesebb azonban egyelőre az első és második komponens szimmetrikusan kezelni, a kényszerfeltételek segítségével az egyik bármikor kiejthető. Vagyis egyelőre:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{c_1}{c_1 + c_2 + c_3} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_2^*}{\Omega_2^* - \Omega_1^* + \frac{1}{c_1}} \\ x_2 &= \frac{c_2}{c_1 + c_2 + c_3} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_1^*}{\Omega_1^* - \Omega_2^* + \frac{1}{c_2}} \\ x_3 &= \frac{c_3}{c_1 + c_2 + c_3} = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

, ahol bevezettem az $\Omega_1^* = \Omega_1 + \Omega_3$ és az $\Omega_2^* = \Omega_2 + \Omega_3$ jelöléseket, mert ezeket használva a két kényszer egybeírásával születő

$$1 = \Omega_1^* c_1 + \Omega_2^* c_2$$

egyenlet hasonlít a kétkomponensű rendszerek Vegard-szabályára.

Ezeket az Onsager-egyenletbe visszaírva

$$\begin{aligned} j_1 &= -L_1 \frac{kT}{c_1 \Omega_2^* (c_1 + c_2)} \nabla c_1 - L_1 \Omega_1 \nabla p - L_1 q_1 \nabla \varphi \\ j_2 &= -L_2 \frac{kT}{c_2 \Omega_1^* (c_1 + c_2)} \nabla c_2 - L_2 \Omega_2 \nabla p - L_2 q_2 \nabla \varphi \end{aligned}$$

$$j_3 = -L_3\Omega_3\nabla p - L_3q_3\nabla\varphi$$

Vezessük be a diffúziós együtthatókat a szokásos

$$j_c = -D\nabla c$$

definícióval, ahol j_c az áramnak az a része, amit a koncentráció-gradiens okoz. Ez alapján

$$D_1 = L_1 \frac{kT}{c_1\Omega_2^*(c_1 + c_2)}$$

$$D_2 = L_2 \frac{kT}{c_2\Omega_1^*(c_1 + c_2)}$$

$$D_3 = 0$$

A további levezetésnél kényelmes L -et és D -t egyaránt használni, tudva, hogy L_3 kivételével bármikor kifejezhetők egymásból.

4. A kényszerfeltételek az áramokkal

A kényszeregyenleteket idő szerint deriválva, majd a kontinuitási egyenleteket beírva azt kapjuk, hogy

$$0 = \nabla(j_1 + j_2 - j_3)$$

illetve

$$0 = \nabla(\Omega_1^*j_1 + \Omega_2^*j_2)$$

, vagyis $j_1 + j_2 - j_3$ illetve $\Omega_1^*j_1 + \Omega_2^*j_2$ térben állandó. A diffúziós zónától kellően távol nyilván mindkettő nulla, ezért máshol is:

$$j_3 = j_1 + j_2$$

$$0 = \Omega_1^*j_1 + \Omega_2^*j_2$$

Ezekbe az egyenletekbe az áramok fenti kifejezéseit visszaírva, kihasználva a kényszereket, valamint hogy $0 = \Omega_1^*\nabla c_1 + \Omega_2^*\nabla c_2$ (a kényszer hely szerinti deriválásából), kapjuk, hogy

$$0 = (D_1\Omega_2^* - D_2\Omega_1^*)\nabla c_1 + (L_1\Omega_1 + L_2\Omega_2 - L_3\Omega_3)\Omega_2^*\nabla p + (L_1 + L_2 + L_3)q_1\Omega_2^*\nabla\varphi$$

és

$$v = (D_1 - D_2)\Omega_1^*\nabla c_1 + (L_1\Omega_1\Omega_1^* + L_2\Omega_2\Omega_2^*)\nabla p + (L_1\Omega_1^* + L_2\Omega_2^*)q_1\nabla\varphi$$

5. Speciális esetek

Hogy a rendszer teljes elméleti leírása lehetséges legyen, szükség lenne még egy anyagegyenletre, ami v -t adja meg p és φ függvényében, vagyis a feszültségek relaxációját írja le. A relaxáció módjáról azonban keveset tudunk, így csak nagyon önkényes feltevést tudnánk használni. Ezért meg kell elégednünk a szélső esetek vizsgálatával. A modellben

így is olyan sok az ismeretlen paraméter, hogy a megoldást mérési adatokra közvetlenül illeszteni nem sok remény van, inkább kvalitatív következtetéseket lehet levonni a rendszer várható viselkedésére vonatkozóan.

a.) Tegyük fel, hogy $\nabla p = 0$, vagyis a folyamatban a mechanikai feszültség nem játszik szerepet. Ekkor a két egyenletünk v -re és $\nabla\varphi$ -re megoldható. L és D kapcsolatát is kihasználva

$$\nabla\varphi_a = \frac{D_2\Omega_1^* - D_1\Omega_2^*}{(L_1 + L_2 + L_3)q_1\Omega_2^*} \nabla c_1$$

$$v_a = \left[\frac{D_1 D_2 (c_1 + c_2)^2}{kT} (\Omega_1 - \Omega_2) + L_3 (D_1 - D_2) \right] \frac{\Omega_1^*}{L_1 + L_2 + L_3} \nabla c_1$$

Ezeket az áram képletébe visszahelyettesítve

$$j_1 = -D_a^* \nabla c_1 \quad \text{illetve} \quad j_2 = -D_a^* \nabla c_2$$

ahol

$$D_a^* = \frac{\frac{D_1 D_2 \Omega_1^* \Omega_2^*}{kT} (c_1 + c_2)^3 + L_3 (D_1 c_2 \Omega_2^* + D_2 c_1 \Omega_1^*)}{L_1 + L_2 + L_3}$$

a kölcsönös diffúziós együttható.

b.) Tegyük fel, hogy $\nabla\varphi = 0$, vagyis a folyamatban az elektromos feszültség nem játszik szerepet. A két egyenlet ekkor v -re és ∇p -re oldható meg:

$$\nabla p_b = \frac{D_2\Omega_1^* - D_1\Omega_2^*}{(L_1\Omega_1 + L_2\Omega_2 - L_3\Omega_3)\Omega_2^*} \nabla c_1$$

$$v_b = \left[\frac{D_1 D_2 (c_1 + c_2) (c_1\Omega_1 + c_2\Omega_2)}{kT} (\Omega_1 - \Omega_2) + L_3 \Omega_3 (D_2 - D_1) \right] \frac{\Omega_1^*}{L_1\Omega_1 + L_2\Omega_2 - L_3\Omega_3} \nabla c_1$$

, amiket az áramba visszahelyettesítve megint

$$j_1 = -D_b^* \nabla c_1 \quad \text{és} \quad j_2 = -D_b^* \nabla c_2$$

, de a kölcsönös diffúziós együttható most

$$D_b^* = \frac{\frac{D_1 D_2 \Omega_1^* \Omega_2^*}{kT} (c_1 + c_2)^2 (c_1\Omega_1 + c_2\Omega_2) - L_3 \Omega_3 (D_1 c_2 \Omega_2^* + D_2 c_1 \Omega_1^*)}{L_1\Omega_1 + L_2\Omega_2 - L_3\Omega_3}$$

Látszik, hogy $L_3\Omega_3 = L_1\Omega_1 + L_2\Omega_2$ esetén nullával kellene osztani. Itt a fenti törteknek nem megszüntethető szingularitása van, vagyis itt a $\nabla\varphi = 0$ feltevés ellentmondásra vezet: végtelen nagy mechanikai feszültséggradiensre lenne szükség, hogy az egyenletek teljesüljenek.

c.) Tegyük fel, hogy $v = 0$, vagyis nincs feszültségrelaxáció. A két egyenlet ∇p -re és $\nabla\varphi$ -re oldható meg:

$$\nabla p_c = \frac{\frac{D_1 D_2 (c_1 + c_2)^2}{kT} (\Omega_1 - \Omega_2) + L_3 (D_1 - D_2)}{L_1 L_2 (\Omega_1 - \Omega_2)^2 + L_1 L_3 \Omega_1^{*2} + L_2 L_3 \Omega_2^{*2}} \Omega_1^* \nabla c_1$$

$$\nabla\varphi_c = \frac{\frac{D_1 D_2 (c_1 + c_2)(c_1 \Omega_1 + c_2 \Omega_2)}{kT}(\Omega_1 - \Omega_2) + L_3 \Omega_3 (D_2 - D_1)}{L_1 L_2 (\Omega_1 - \Omega_2)^2 + L_1 L_3 \Omega_1^{*2} + L_2 L_3 \Omega_2^{*2}} \frac{\Omega_1^*}{q_1} \nabla c_1$$

$$D_c^* = \frac{D_1 L_2 \Omega_2^{*2} + D_2 L_1 \Omega_1^{*2}}{L_1 L_2 (\Omega_1 - \Omega_2)^2 + L_1 L_3 \Omega_1^{*2} + L_2 L_3 \Omega_2^{*2}} L_3$$

6. Értelmezés

A kapott formulák még mindig elég bonyolultak ahhoz, hogy érdemes legyen további szélső eseteiket vizsgálni. Különösen érdekes az $L_3 = 0$ és az $L_3 \rightarrow \infty$ eset, amikor a homogén alrács merev, illetve lágú.

1.) Figyelemre méltó az a.) és a b.) esetből számolt D_a^* illetve D_b^* kölcsönös diffúziós együtthatók hasonlósága. Az $L_3 = 0$ határesetben

$$D_a^* = \frac{D_1 D_2 \Omega_1^* \Omega_2^* (c_1 + c_2)^2}{(D_1 c_1 \Omega_2^* + D_2 c_2 \Omega_1^*)}$$

és

$$D_b^* = \frac{D_1 D_2 \Omega_1^* \Omega_2^* (c_1 + c_2)(c_1 \Omega_1 + c_2 \Omega_2)}{(D_1 c_1 \Omega_2^* \Omega_1 + D_2 c_2 \Omega_1^* \Omega_2)}$$

Mindkettő D_1 és D_2 vezetőképességek soros kapcsolásának vezetőképességére emlékeztet, csak más-más súlyfaktorokkal. Lényeges különbség tehát nem várható a diffúzió lefolyásában, mindkét esetben a lassúbb komponens együtthatója kontrollálja a folyamatot. Az $L_3 \rightarrow \infty$ határesetben

$$D_a^* = D_b^* = D_1 c_2 \Omega_2^* + D_2 c_1 \Omega_1^*$$

, ami D_1 és D_2 vezetőképességek párhuzamos kapcsolásának vezetőképességére emlékeztet, a folyamatot a gyorsabb komponens együtthatója kontrollálja. Mindkét eset megfelel a két-komponensű rendszerek kölcsönös diffúziójában a Darken-féle limitnek. Ebből az látszik, hogy a diffúzió sebessége alapján nehéz különbséget tenni az a.) és b.) eset között.

2.) Alapvetően más a helyzet a c.) esetben. Az ebből számolt kölcsönös diffúziós együttható az $L_3 = 0$ határesetben nulla, de még kicsi L_3 esetén is

$$D_c^* \approx \frac{(c_1 \Omega_1^* + c_2 \Omega_2^*)}{c_1 c_2 (c_1 + c_2)(\Omega_1 - \Omega_2)^2} L_3$$

, tehát a diffúziót a homogén alrács sebessége kontrollálja.

Az $L_3 \rightarrow \infty$ határesetben

$$D_c^* = \frac{D_1 D_2 (c_1 \Omega_1^* + c_2 \Omega_2^*)}{D_1 c_1 \Omega_1^* + D_2 c_2 \Omega_2^*}$$

, ami megint soros kapcsolásra emlékeztet, vagyis a lassúbb komponens kontrollál. Ez az eset megfelel a kétkomponensű rendszerek kölcsönös diffúziójában a Nernst-Planck limitnek.

3.) Mint láttuk, az a.) és b.) esetből számolt D_a^* és D_b^* diffúziós együtthatók hasonlóak. Lényeges különbség van viszont a v_a és v_b Kirkendall-sebességek között. Mindkettőnek számlálójában szerepel egy $(\Omega_1 - \Omega_2)$ -vel arányos és egy $(D_1 - D_2)$ -vel arányos tag. Az $L_3 = 0$ határesetben az első, az $L_3 \rightarrow \infty$ határesetben a második tag lesz meghatározó. A két tag előjele pedig az egyik esetben azonos, a másikban ellentétes. Az egyik határesetről a másikra áttérve v_b nevezője mindenképpen előjelet vált, ezért az $L_3 = 0$ -hoz és az $L_3 \rightarrow \infty$ -hez tartozó Kirkendall-sebességek vagy mindkét esetben azonos, vagy mindkét esetben ellentétes előjelűek attól függően, hogy $(\Omega_1 - \Omega_2)$ és $(D_1 - D_2)$ előjele azonos vagy ellentétes. Képletekben:

$L_3 = 0$ esetén

$$v_a = \frac{D_1 D_2 (c_1 + c_2) \Omega_1^* \nabla c_1}{D_1 c_1 \Omega_2^* + D_2 c_2 \Omega_1^*} (\Omega_1 - \Omega_2)$$

$$v_b = \frac{D_1 D_2 (c_1 \Omega_1 + c_2 \Omega_2) \Omega_1^* \nabla c_1}{D_1 c_1 \Omega_1 \Omega_2^* + D_2 c_2 \Omega_2 \Omega_1^*} (\Omega_1 - \Omega_2)$$

még $L_3 \rightarrow \infty$ esetén

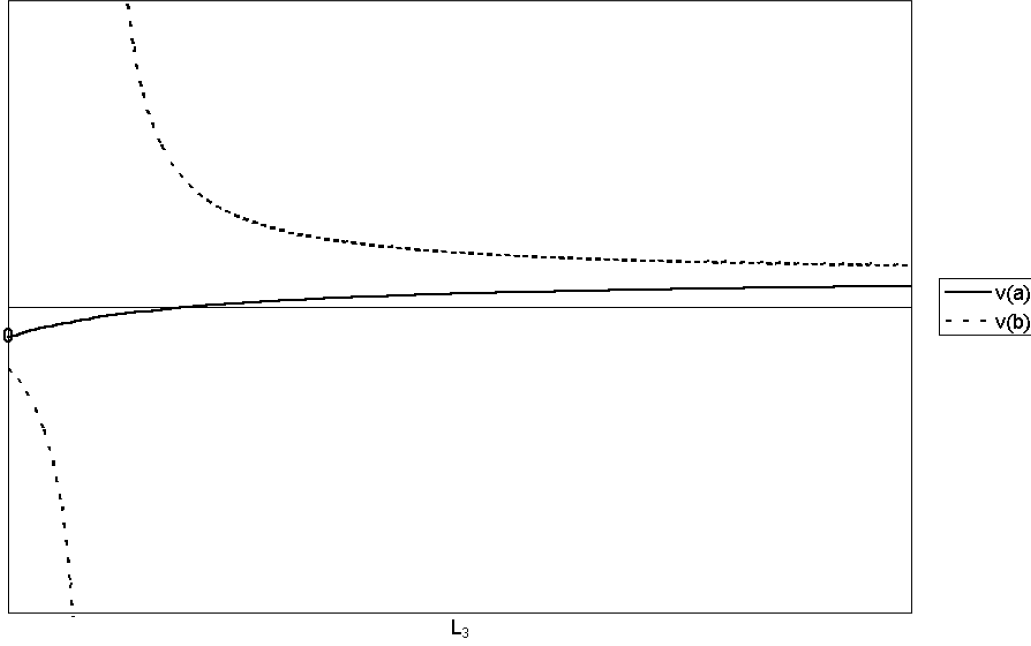
$$v_a = v_b = \Omega_1^* \nabla c_1 (D_1 - D_2)$$

Nézzük azt az érdekes esetet, ha $\Omega_1 < \Omega_2$ és $D_1 > D_2$. Ez gyakran előfordul kémiai-lag hasonló atomok/ionok esetén, mert a méret – és vele együtt a tömeg – növekedésével csökken a mozgékonyosság – és vele együtt a diffúziós együttható. Ilyenek a mi modellrendszereink is: A Na és a K, illetve a Cl és a Br közötti fő különbség a diffúzió szempontjából a méretükben van.

Ilyenkor az $L_3 = 0$ -hoz és az $L_3 \rightarrow \infty$ -hez tartozó Kirkendall-sebesség mind az a.), mind a b.) esetben ellentétes előjelű. A lényeges különbség abban van, hogy míg L_3 -at változtatva v_a folytonosan és monoton módon megy át egyik szélső esetből a másikba, addig v_b -nek lényeges szingularitása van az $L_3 = \frac{L_1 \Omega_1 + L_2 \Omega_2}{\Omega_3}$ helyen, és a 0-t meg sem közelíti. Az 1. ábra kvalitatíve mutatja a kétféle viselkedést.

Láttuk, hogy a szingularitás környékén a $\nabla \varphi = 0$ feltevés ellentmondásra vezet, mert végtelen nagy ∇p kellene az egyenletek teljesüléséhez. Vagyis a két szélső eset közötti átmeneti szakaszban az elektromos feszültségnek mindenképpen meg kell jelenni.

4.) Az egyes esetek közötti szoros összefüggést jelzi, hogy a $\nabla p = 0$ esetből számolt $\nabla \varphi_a$ elektromos és a $\nabla \varphi = 0$ esetből számolt ∇p_b mechanikai feszültséggradiens számlálójuk megegyezik. Tehát nulla mechanikai feszültséggradienshez pontosan akkor tartozik nagy elektromos feszültséggradiens, ha nulla elektromos feszültséggradienshez is nagy mechanikai feszültséggradiens tartozik. Ugyanez áll a $\nabla p = 0$ esetből számolt v_a Kirkendall-sebességre és a $v = 0$ esetből számolt ∇p_c mechanikai feszültséggradiensre is. A számlálójuk megegyezik, tehát pontosan akkor tartozik nulla mechanikai feszültséggradienshez nagy Kirkendall-sebesség, ha nulla Kirkendall-sebességhez nagy mechanikai feszültséggradiens tartozik. Végül a $\nabla \varphi = 0$ esetből számolt v_b Kirkendall-sebesség és a $v = 0$ esetből számolt $\nabla \varphi_c$ elektromos feszültséggradiens számlálójuk is megegyezik, ezért pontosan akkor következik a nulla elektromos feszültséggradiensből nagy Kirkendall-sebesség, ha a nulla Kirkendall-sebességből is nagy elektromos feszültséggradiens következik.



1. ábra: v_a és v_b viselkedése az $L_3 = 0$ és $L_3 \rightarrow \infty$ határesetek közötti átmenet során

A formulák ezen konzisztenciája miatt az előzővel azonos eredményre jutunk, ha a $v = 0$ esetből számolt ∇p_c és $\nabla \varphi_c$ feszültséggradienseket hasonlítjuk össze. A vizsgált esetben ($\Omega_1 < \Omega_2$, $D_1 > D_2$) ∇p_c -ben ellentétes, $\nabla \varphi_c$ -ben azonos a számláló két tagjának előjele. Ebből az következik, hogy az egyik szélső esetről a másikra áttérve ∇p_c előjelet vált, $\nabla \varphi_c$ pedig nem. Hogy melyik szélső esetben lesz az abszolútértékük nagyobb, az nagyon érzékenyen függ az $\frac{\Omega_2}{\Omega_1}$ és $\frac{D_1}{D_2}$ hányadosoktól. Mindenképpen igaz viszont, hogy ∇p_c -nek van az L_3 függvényében nullhelye, $\nabla \varphi_c$ -nek pedig nincs. Ez megfelel a szemléletből adódó várakozásnak, miszerint ha a Kirkendall-eltolódáshoz mindkét alrácst figyelembe kell venni, akkor a nagy elektromos feszültséggradiens összeegyeztethető a nulla Kirkendall-eltolódással, hiszen a két alrácst ellenkező irányba hajtáná, viszont a nagy mechanikai feszültség azonos irányba hajtáná a két alrácst, tehát a nulla Kirkendall-eltolódással nem egyeztetethető össze.

Ezek a megfontolások indokolják a NaCl-KCl és a KCl-KBr modellrendszerek választását. Az elsőben a homogén alrács klorid-ionjai lényegesen nagyobbak, mint a keveredő Na- és K-ionok, így a homogén alrács várhatóan merevnek bizonyul, és jelentősen visszahat a keveredésre. A második rendszerben a homogén alrács K-ionjai kisebbek a keveredő klorid- és bromidionoknál, így a homogén alrács várhatóan lágynak bizonyul, visszahatása a keveredésre kisebb lesz. Különösen tanulságosnak ígérkezik a két rendszerben a Kirkendall-eltolódás vizsgálata, amiből a mechanikai és az elektromos feszültség viszonyára remélünk információt. Bár a kloridion mérete lényegesen nagyobb a K-énál, tömegük közel azonos (sőt a K-é kicsit nagyobb), ezért könnyen lehet, hogy a feszültség-relaxációban mégis mindkét alrács szerepet játszik.

IV. Kísérleti vizsgálatok

A kísérletek során koncentrációkat mértem a hely függvényében. A profilból számolható a kölcsönös diffúziós együttható és – az eredeti határfelület megjelölése esetén – a Kirkendall-elmozdulás. A diffúziós együttható időfüggéséből a feszültségek jelenlétére lehet következtetni, a Kirkendall-elmozdulásból pedig arra, hogy melyik határeset közelében van a rendszer.

1. Mintaelőkészítés

A minták NaCl, KCl és KBr egykristályokból készültek. Ezek köbös kristályok, sima felületre állítva pengével könnyen hasíthatók. $5 \times 5 \times 2$ mm-es (vagy még kisebb) téglatest alakú darabjaik kiválóan megfelelnek a célnak. Sajnos a hasadási felület sohasem tökéletesen sima, az atomi simaságú teraszokat elég magas (néhány mikronos) lépcsők választják el. Ezek túl nagyok ahhoz, hogy a kristályokat szobahőmérsékleten összenyomva a felületek jól érintkezzenek. Csiszolással sem sikerült a helyzeten javítani: makroszkópicusan ugyan simább lett a felület, de atomi szinten durvább, és egyúttal letakaríthatatlan. A kezdeti kísérleteknél a frissen hasított felületeket nyomtam össze néhányszor tíz N erővel. Jó esetben a kristályok nem törtek el, mégis összetapadtak annyira, hogy az ezt követő hőkezelés során gyorsan létrejöjjön a megfelelő kontaktus.

2. Kirkendall-nyomjelzők

A Kirkendall-elmozdulás nyomonkövetéséhez jól látható szennyező anyag-szemcséket kell a két anyag határfelületére elhelyezni. A nyomjelzőknek inertnek kell lenni, hogy a vizsgált folyamatot ne befolyásolják. Elég nagynak kell lenniük ahhoz, hogy a rácssíkokhoz képest elmozdulni ne tudjanak, de elég kicsinek ahhoz, hogy az általuk elfoglalt sík – a Kirkendall-sík – helyét pontosan kijelöljék. Végül elég ritkán kell elhelyezkedniük, hogy a diffúziót a felület csökkentésével ne akadályozzák.

Hogy ezeket a követelményeket teljesítsük, a minta két darabjának összeillesztése előtt az egyik felületre vékony (10-20 nm-es) aranyréteget vittem fel vákuum-porlasztással. Ez az aranyréteg a hőkezelés során – a felületi feszültség hatására – gyorsan szigetesedik, a határfelületen 0.5 - 1 mikron átmérőjű arany-cseppek jönnek létre. Ezek azután az eredeti határfelület rácssíkjával együtt mozognak. Az arany – a minta többi anyagához képest nagy rendszáma miatt – a koncentrációmérésre használt pásztázó elektronmikroszkópban jól látszik, így ideális Kirkendall-nyomjelző.

Sajnos az aranyréteggel bevont és a sima sókristály már nem tapad össze szobahőmérsékleten, ezért az ilyen minták két darabját külön kell a kemencébe tenni, és hőkezelés közben összenyomni. Ehhez minimális erő is elegendő (1-2 N a fenti méretű minták esetén), nagyobb erő hatására a minta a hőkezelés alatt megfolyik.

3. Hőkezelés

Az így összenyomott, és 600°C -on rövid ideig (1-2 perc) hőkezelt mintában jó minőségű érintkezési felület jön létre. Ezután a további hőkezelés nyomás nélkül is végezhető, ami egyszerűsíti a minták kezelését, több minta párhuzamos hőkezelését, a gyors felmelegítést és lehűtést. Hosszú ($> 6h$) idejű hőkezelés hatására azonban a minták szétestek

– feltehetőleg a felépülő nagy feszültségek miatt – , ilyenkor továbbra is kis nyomás alatt kellett őket hőkezelní. A hőkezelések alatt a hőmérsékletet termopárral vagy a kemence belső hőmérőjével mértem. A felmelegítés és lehűtés nem pillanatszerű voltát a rövid idejű hőkezeléseknél figyelembe kell venni. A NaCl-KCl és a KCl-KBr diffúziós párok hőkezelése egyaránt 600°C -on történt, ezen a hőmérsékleten jól mérhető, de nem túl hosszú idő (néhány óra) alatt jön létre a profil-mérési módszer szempontjából legkényelmesebb szélességű diffúziós zóna (20-100 mikron).

4. Koncentráció-mérés

Az ionkoncentrációk helyfüggésének mérése elektronsugaras mikroanalízissel történt pásztázó elektronmikroszkópban, a karakterisztikus röntgensugárzás alapján. Az össze-sütött diffúziós párt a határfelületre merőlegesen kell elhasítani, hogy a minta belsejét vizsgálhassuk, ahol az egydimenziós leírás lehetséges, és ahová a hőkezelés során nem kerülhetett szennyezés. A friss felületet – a minta feltöltődését elkerülendő – vékony vezető réteggel kell bevonni, esetünkben ez megint egy 10-20 nm-es vákuum-porlasztott arany-réteg. A pásztázó elektronmikroszkóp visszaszórt elektron üzemmódját használva a Kir-kendall-nyomjelző aranycseppek jól látszanak, így a diffúziós zóna könnyen megtalálható. A nagyítás megfelelő beállítása, valamint a képernyőn a kívánt mérési pontok megjelölése után a pásztázás megszüntetésével az elektronsugár csak a kívánt pontban gerjeszti a mintát. Ekkor a beépített röntgen-detektorral felvehető az adott pontra jellemző röntgen-spektrum. A módszer térbeli felbontása kb. 1 mikron, mert bár az elektronnyaláb ennél jóval kisebb foltra fókuszálható, az alkalmazott 20 keV-es elektronok hatására ilyen átmérőjű térfogatban keletkezik röntgen-sugárzás. Ez a felbontás a célnak bőven megfelel, mert nálunk a diffúziós zóna már rövid hőkezelés után is legalább 20-30 mikron széles. Ügyelni kell viszont arra, hogy az elektronika instabilitásai miatt hosszabb idő alatt az elektronsugár 0.5 - 1 mikront elmozdulhat. Ezért a mérés során a kép elmozdulását rendszeresen ellenőrizni és korrigálni kell.

A tényleges mérési folyamatot – régi spektrum törlése, új mérés indítása, mérés befejezése, a spektrum mentése, majd ugyanez újra – egy, a mikroszkóp mérőprogramja által végrehajtott job irányítja. A jobot elindítva már csak az elektronsugár célpontjának helyét kell átállítani két mérés között. Ennek a jobnak a leírása a függelékben található.

5. Adatátvitel számítógép és az elektronmikroszkóp között

A röntgen-spektrum felvételét és kiértékelését az elektronmikroszkóppal egybeépített, DEC-RT11 operációs rendszerű számítógép végzi. A mérő és kiértékelő programok alkalmasak a sorozatméréseknél szükséges automatizálásra, ám programozásuk az operációs rendszer hiányosságai és aluldokumentáltsága miatt nehéz. Ezért szükséges file-ok átvitele PC-ről DEC-RT11 alá, ami az inkompatibilitás miatt nehézkes. Szintén fontos a kiértékelő program adatainak átvitele PC-re, ahol a további feldolgozás történik.

A PC-ről a DEC-re történő adatátvitelt szolgálja az a PC-program, ami egy szabványos, 5 $\frac{1}{4}$ inch-es, HD-s floppy-ra ír DEC-RT11 formátumban. A DEC-ről PC-re való adatátvitelhez egy PC soros portját kellett átalakítani és átprogramozni, így a DEC-en “kinyomtatott” adatok PC-s file-okba kerülnek. A programok és az átalakított soros port leírása a függelékben olvasható.

6. A spektrumok kiértékelése

A mérés közvetlen eredménye egy röntgen-spektrum, ebből kell a minta gerjesztett pontjának összetételét meghatározni. Ez a karakterisztikus csúcsok intenzitása alapján történik, amit a fékezési háttér illesztéssel való meghatározása után ugyancsak illesztéssel számolunk. A különböző ionok az elektronsugárzás hatására különböző valószínűséggel gerjesztődnek, és a különböző röntgen-fotonok kijutási esélye is különböző. Energiafüggő a detektor hatásfoka is, jelentős részben az őt lezáró Be-ablak miatt, ami a Na-nál kisebb rendszámú elemek karakterisztikus röntgen-sugárzását egyáltalán nem is engedi át. Ezt figyelembe kell venni, és az intenzitás-arányokon végre kell hajtani az ún. ZAF-korrektciót, vagyis rendszám (Z), abszorpció (A) és fluoreszcencia (F) -korrektciót. Különös gonddal kell eljárni a Na esetén, mert az az érzékenység határán van, ezért a mért intenzitás kicsi. Ráadásul ugyanitt nagy a fékezési háttér illesztésének hibája, és a közelben van egy, a Cl-től származó kiszökési csúcs, ami akkor keletkezik, ha a Si-alapú detektorból egy 1.739 keV -es, a Si-től származó röntgen-foton megszökik, így a detektor a ténylegesnél ennyivel kisebb energiát mér. Ezt a kiszökési csúcsot a kiértékelés elején le kell a spektrumból vonni, szerencsére intenzitása a Cl-csúcs intenzitásából számolható. Mindezeket a számításokat a DEC kiértékelő-programja végzi egy job irányításával. Ennek a jobnak a leírása is a függelék része. A kiértékelés eredményéül kapott koncentrációkat a job kinyomtatja, így lehet őket a nyomtató helyett bekötött PC-n tárolni és tovább feldolgozni. Az egymást követő nyomtatásokból az érdemi információ kikeresését és táblázatba rendezését is egy program végzi, ennek kimenete a koncentráció-profil.

V. A koncentráció-profilok kiértékelése

Kísérleteink célja annak megállapítása, hogy milyen hatások játszanak szerepet az ionkristályok kölcsönös diffúziójában. Ehhez először a diffúziót legegyszerűbben leíró Fick-egyenleteket alkalmazzuk a rendszerre.

1. Fick 2. egyenletének megoldása

Fick első törvénye szerint

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial z}$$

, ami koncentráció-független diffúziós együttható esetén a kontinuitási egyenlet figyelembevételével Fick második törvényébe megy át:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

Ezek az egyenletek csak egyetlen komponens áramlását írják le, de mint láttuk, a mi rendszerünk is jellemezhető az inhomogén alrács egyik komponensének koncentrációjával, az ennek áramlását leíró egyenlet – a kényszerek miatt – megegyezik a másik komponens áramlását leíró egyenlettel, és a rendszer egyetlen kölcsönös diffúziós együtthatóval jellemezhető. Ezt lehet kiszámolni, ha a Fick-egyenleteket a mért profilokra alkalmazzuk. Mivel az egyenletek lineárisak, kényelmi okból normálhatjuk a koncentrációt úgy, hogy az $-\infty$ -ben 0 legyen, ∞ -ben pedig 1. A Fick II-es egyenlet megoldásához kezdeti és határfeltételek kellene, esetünkben:

$$c(z, t = 0) = \begin{cases} 0 & , \text{ ha } z < 0 \\ 1 & , \text{ ha } z > 0 \end{cases}$$

illetve

$$c(z = -\infty, t) = 0 \quad , \quad c(z = \infty, t) = 1$$

A differenciálegyenlet – kezdeti és határfeltételeknek is eleget tevő – megoldása:

$$c(z, t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

, ahol

$$\operatorname{erf}(x) \doteq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\tau^2} d\tau$$

a hibafüggvény. A megoldás alakilag akkor is ilyen, ha a diffúziós együttható időfüggő: $D = D(t)$. Ekkor a Fick II-es egyenlet megoldása a fenti kezdeti és határfeltételek mellett [8]:

$$c(z, t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\int_0^t D(\tau) d\tau}} \right)$$

A kezdeti feltételből látszik, hogy itt a helykoordináta nullhelye a laborrendszernek az a pontja, ahol az eredeti határfelület volt (az ún. Matano-felület). Ezt a pontot a profil-mérésakor nem látjuk, csak a Kirkendall-síkhoz képest tudunk távolságot mérni. A Kirkendall-elmozdulást k -val, a Kirkendall-síktól mért távolságot z_m -mel jelölve $z = z_m + k$, vagyis

$$c(z_m, t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z_m + k}{2 \sqrt{\int_0^t D(\tau) d\tau}} \right)$$

, ezt kell a mért koncentráció-profilra illeszteni. Az illesztés paraméterei $\int_0^t D(\tau) d\tau$ és k , vagyis az illesztésből közvetlenül ezek a mennyiségek nyerhetők. Ha a kapott $\int_0^t D(\tau) d\tau$ a t -nek nem lineáris függvénye, akkor a diffúziós együttható tényleg időfüggő. Kellően sok időpontban mérve a profilt elvileg meghatározható az időfüggés is:

$$D(t) = \frac{d}{dt} \int_0^t D(\tau) d\tau$$

Ehelyett azonban a gyakorlatban a

$$\overline{D} = \frac{1}{t} \int_0^t D(\tau) d\tau$$

átlagos diffúziós együtthatót szokás számolni.

2. A Boltzmann-transzformáció

A diffúziós egyenlet tulajdonsága, hogy ha a diffúziós együttható időtől független, valamint a kezdeti és határfeltételek kifejezhetők $\lambda \doteq \frac{z}{\sqrt{t}}$ -vel, vagyis úgy, hogy ne szerepeljen bennük külön z és t , csak λ , akkor a megoldás is csak λ -n keresztül függ z -től és t -től. Tekintsük ugyanis a

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial z}$$

diffúziós egyenletet a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial z}$$

kontinuitási egyenlettel, megengedve a diffúziós együttható koncentrációfüggését is: $D = D(c)$. A két egyenlet ilyenkor is egybeírható:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

Keressük a koncentrációt $c(z, t) = c(\lambda)$, $\lambda = \frac{z}{\sqrt{t}}$ alakban. A baloldal így írható:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \lambda}{\partial t} \frac{dc}{d\lambda} = z \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{1}{\sqrt{t}^3} = -\frac{\lambda}{2t} \frac{dc}{d\lambda}$$

a jobboldalra pedig

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial z} \right) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(D(c) \frac{\partial \lambda}{\partial z} \frac{dc}{d\lambda} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(c) \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dc}{d\lambda} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial z} \left(D(c) \frac{dc}{d\lambda} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial \lambda}{\partial z} \frac{d}{d\lambda} \left(D(c) \frac{dc}{d\lambda} \right) = \frac{1}{t} \frac{d}{d\lambda} \left(D(c) \frac{dc}{d\lambda} \right) \end{aligned}$$

Ezeket visszaírva az idő kiesik, és egyváltozós differenciálegyenletet kapunk:

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

Ez a Boltzmann-transzformáció, amit L. Boltzmann már a múlt században felfedezett [9]. Ha a kezdeti és határfeltételek is λ függvényei, akkor velük ennek az egyenletnek a megoldása létezik, és megoldása a kétváltozós diffúziós egyenletnek, tehát meg kell hogy egyezzen annak egyetlen megoldásával. Ez azt jelenti, hogy a különböző időpontokban mért koncentráció-profiloknak össze kell skálázódnia, ha a koncentrációt $\frac{z}{\sqrt{t}}$ függvényében ábrázoljuk. Az így ábrázolt profilok különböző volta a diffúziós együttható időfüggését jelzi, és ezen keresztül a feszültségek hatására utal.

3. A Matano-analízis

Jelöljük át λ -t ν -re, majd integráljuk mindkét oldalt ν szerint $-\infty$ -tól λ -ig:

$$-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\lambda} \left(\nu \frac{dc}{d\nu} \right) d\nu = \left[D(\nu) \frac{dc(\nu)}{d\nu} \right]_{-\infty}^{\lambda}$$

A baloldalt parciálisan integrálva, és kihasználva, hogy $\lambda \rightarrow -\infty$ -ben a koncentráció gyorsan eltűnik – azaz kb. úgy tart nullához, ahogyan $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D}} \right)$, vagyis sokkal gyorsabban, mint $\frac{1}{\lambda}$, tehát $\lim_{\lambda \rightarrow -\infty} (\lambda c) = 0$,

$$-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\lambda} \left(\nu \frac{dc}{d\nu} \right) d\nu = -\frac{1}{2} \left([\nu c]_{-\infty}^{\lambda} - \int_{-\infty}^{\lambda} c(\nu) d\nu \right) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\lambda} c(\nu) d\nu - \frac{1}{2} \lambda c$$

Ezt visszaírva, és kihasználva, hogy $-\infty$ -ben a koncentráció deriváltja eltűnik:

$$\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\lambda} c(\nu) d\nu - \frac{1}{2} \lambda c = D(\lambda) \frac{dc(\lambda)}{d\lambda}$$

t rögzítése mellett az integrálban a $\tau = \nu\sqrt{t}$ helyettesítést végrehajtva és $z = \lambda\sqrt{t}$ -t visszaírva

$$\frac{1}{2} \int_{-\infty}^z c(\tau) \frac{1}{\sqrt{t}} d\tau - \frac{1}{2} \frac{z}{\sqrt{t}} c = D\sqrt{t} \frac{dc(z)}{dz}$$

, amiből kifejezhető a diffúziós együttható:

$$D = \frac{\int_{-\infty}^z c(\tau) d\tau - zc}{2t \frac{dc}{dz}}$$

Ez természetesen a z pontbeli diffúziós együttható, de egyúttal a z pontbeli koncentrációhoz tartozó diffúziós együttható is. Vagyis a koncentráció-profilból – egy deriválással és egy integrálással – kiszámolható a diffúziós együttható koncentrációfüggése. Ez a Matano-analízis [10].

A fenti levezetés gyengéje, hogy D időfüggetlenségére épül. A gondolatmenet egy kicsit általánosabban is végigvihető: elegendő azt feltételezni, hogy a diffúziós együttható koncentráció- és időfüggése szeparálható:

$$D(c, t) = D_1(c)D_2(t)$$

Ekkor a Boltzmann-transzformációhoz hasonlóan bevezethetjük a $\lambda \doteq \frac{z}{\sqrt{\int_0^t D_2(\tau) d\tau}}$ változót,

amivel a diffúziós egyenlet továbbra is egyváltozós differenciálegyenletre vezethető vissza:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D_1(c) \frac{dc}{d\lambda} \right)$$

A végképlet pedig így módosul:

$$\int_0^t D(c, \tau) d\tau = \frac{\int_{-\infty}^z c(\tau) d\tau - zc}{2 \frac{dc}{dz}}$$

Időfüggő esetben tehát a Matano-analízis is egyfajta időátlagolt diffúziós együtthatót szolgáltat a koncentráció függvényében.

Fontos megjegyezni, hogy ha D koncentráció- és időfüggése a fenténél bonyolultabb, a levezetés nem működik. Maga a Matano-analízis azonban bármilyen profilon végrehajtható, és a D koncentrációfüggéséről legalább kvalitatív információt ad. A kapott $D = D(c)$ görbék időfüggéséből utólag ellenőrizhető, hogy a $D = D(c, t)$ alakjára tett feltevés mennyire teljesül.

A Matano-analízis nehézsége, hogy a benne szereplő numerikus deriválás nagymértékben felerősíti a mérési adatok hibáját. Ezért törekedni kell a minél pontosabb mérésre,

de így is elkerülhetetlen a profilok numerikus simítása deriválás előtt. A kapott diffúziós együtthatók mindenképpen nagy hibával lesznek terhelve.

4. A Matano-sík

A Matano-analízis során erősen kihasználtuk, hogy a kezdeti feltétel $\lambda = \frac{z}{\sqrt{t}}$ -vel kifejezhető, vagyis hogy a z helykoordináta nullhelye éppen a Matano-sík. Mivel a Matano-analízis végképletében z is szerepel (és nem csak a z szerinti deriválás és integrálás), mi pedig z -t csak konstanstól eltekintve tudjuk mérni, fontos a Matano-sík helyének meghatározása. Ezt az teszi lehetővé, hogy kezdetben minden részecske a Matano-sík jobboldalán van, ahol a koncentráció 1. A Matano-síkon átáramlott részecskék száma tehát megegyezik egyrészt a baloldalon található részecskék számával, másrészt a jobboldalról hiányzó részecskék számával:

$$\int_{-\infty}^0 c(z)dz = \int_0^{\infty} (1 - c(z))dz$$

(hogy az egyenlet jobboldala tényleg a Matano-sík jobboldaláról hiányzó részecskék száma, azt beláthatjuk, ha választunk egy nagy, de véges L -et, ahol a koncentráció már 1, és ahol lévő rácssík már nem mozdulhatott el. Így a hiányzó részecskék száma $\int_0^L 1dz - \int_0^L c(z)dz = \int_0^L (1 - c(z))dz = \int_0^{\infty} (1 - c(z))dz$.)

Mi a Kirkendall-síktól való z_m távolságot tudjuk mérni, amivel $z = z_m + k$, ahol k a Kirkendall-eltolódás. Így nálunk a Matano-sík a $z_m = -k$ pontban van, tehát

$$\int_{-\infty}^{-k} c(z_m)dz_m = \int_{-k}^{\infty} (1 - c(z_m))dz_m$$

Egy kellően kicsi a és egy kellően nagy b választásával

$$\int_a^{-k} c(z_m)dz_m = \int_{-k}^b (1 - c(z_m))dz_m = b - (-k) - \int_{-k}^b c(z_m)dz_m$$

, amiből

$$k = \int_a^b c(z_m)dz_m - b$$

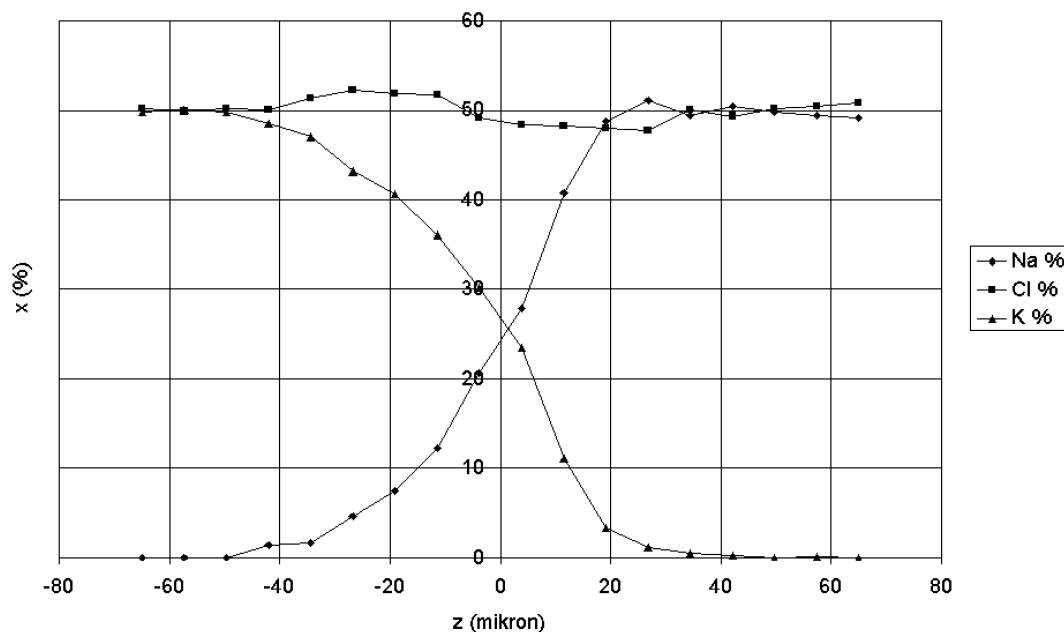
és

$$\int_0^t D(c, \tau)d\tau = \frac{\int_a^{z_m} c(\tau)d\tau - (z_m + k)c(z_m)}{2 \frac{dc}{dz_m}}$$

VI. Kísérleti eredmények

1. A NaCl-KCl rendszer

Egy NaCl-KCl diffúziós páron végrehajtott koncentráció-profil-mérés tipikus eredményét mutatja a 2. ábra.



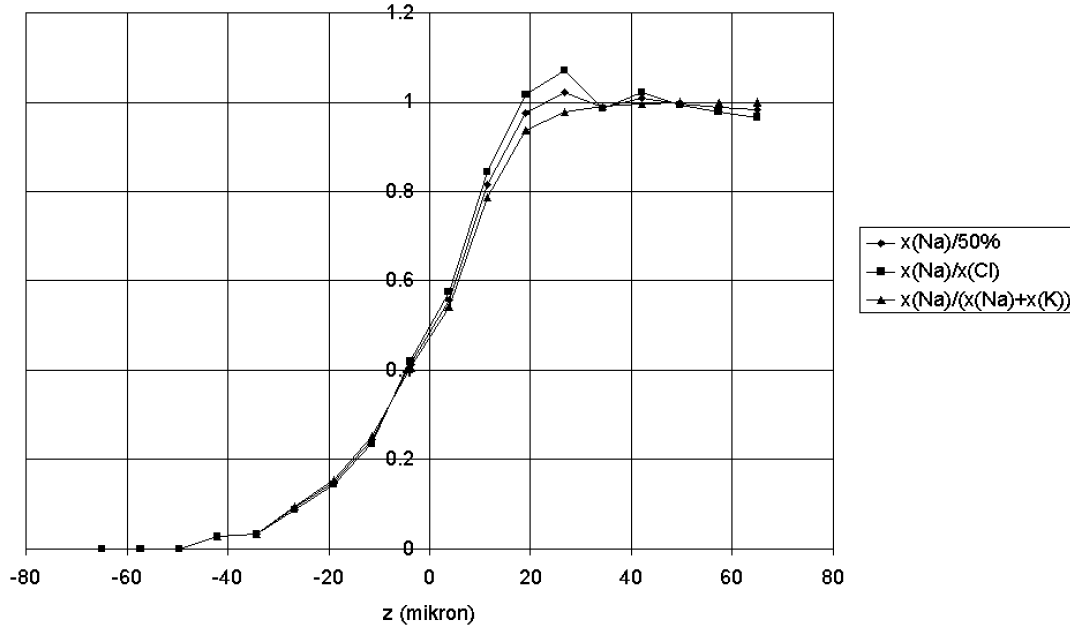
2. ábra: mért atomtörtek a hely függvényében a NaCl-KCl rendszerben, 1h 600°C -os hőkezelés után

Látható, hogy az Cl atomtörtje mindenütt közel $\frac{1}{2}$ -nek adódott, az ettől való eltérések a módszer hibájának nagyságrendjét jelzik. A további számolásokhoz a Na atomtörtjét kell 1-re normálni. Ezt elvileg helyesen lehet megtenni az $\frac{x_{Na}}{0.5}$, az $\frac{x_{Na}}{x_{Cl}}$ és az $\frac{x_{Na}}{x_{Na}+x_K}$ képletek alapján is. Ha x_{Cl} pontosan $\frac{1}{2}$ lenne, a három képlet azonos eredményt adna. A 3. ábrán látható a három képlettel normált Na-atomtört.

A görbék között nincs jelentős különbség, tehát mindegy, melyik képletet használom normálásra. Én az $\frac{x_{Na}}{x_{Na}+x_K}$ képletet fogom használni, mert ezzel biztosítható, hogy a normált atomtört ne adódhasson 1-nél nagyobb.

Első lépésben azt vizsgáljuk, hogy a mért profilra illeszkedik-e a Fick II-es egyenletet megoldó hibafüggvény. A Fick II-esben koncentráció (c) szerepel, a mért mennyiség atomtört (x), az iontérfogatok pedig különbözőek, ezért az illesztés paramétereit közé be kell venni az iontérfogatok hányadosát, pontosabban: Az

$$x = (1 + b) \frac{c}{1 + bc}$$



3. ábra: különbözőképpen normált Na-atomtörtek a hely függvényében 1h 600°C -os hőkezelés után

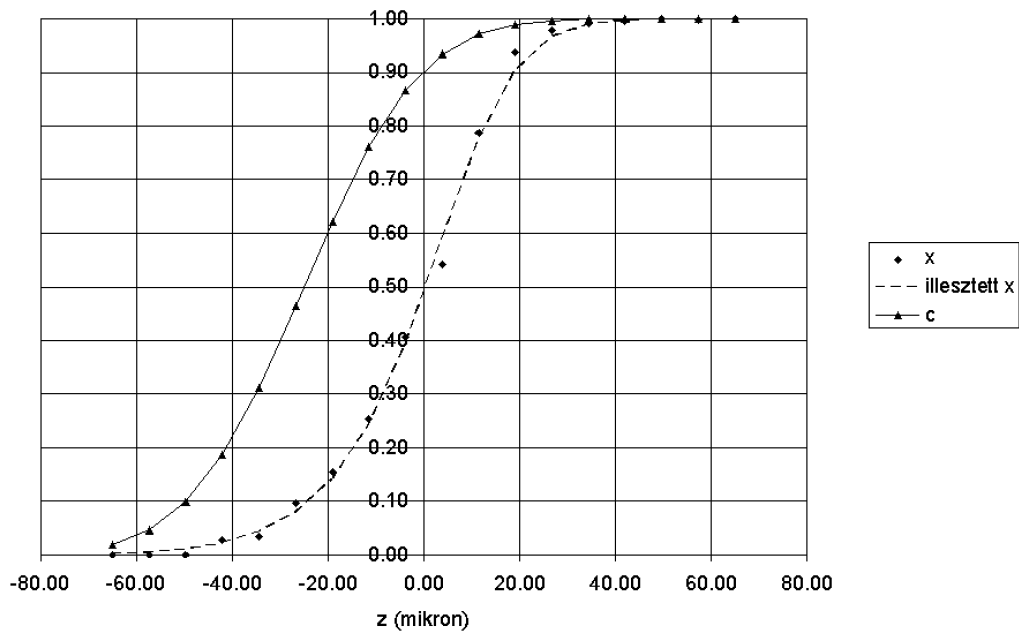
függvényt illesztjük, ahol

$$c = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z_m + k}{2\sqrt{\int_0^t D(\tau) d\tau}} \right)$$

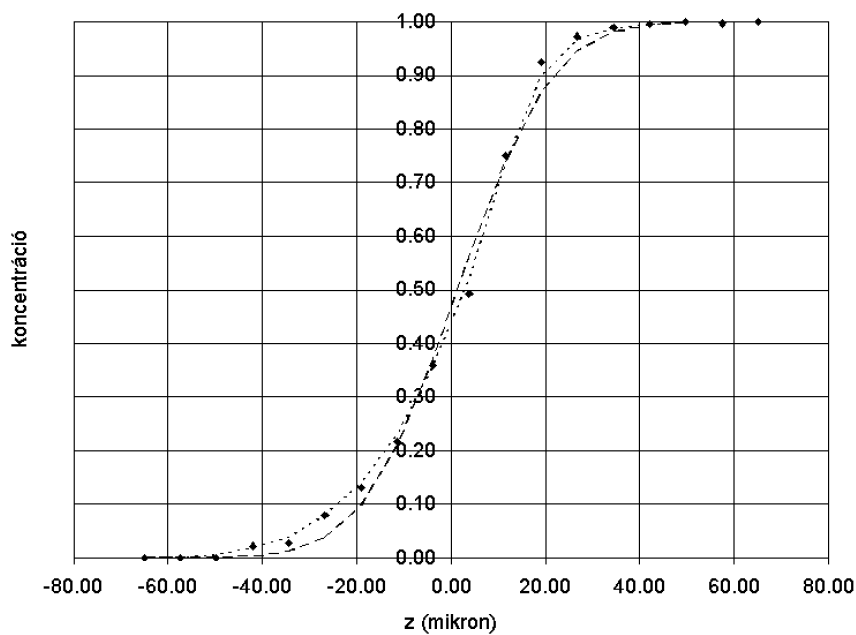
és

$$b = \frac{\Omega_2^* - \Omega_1^*}{\Omega_1^*}$$

A 4. ábrán az így illesztett függvény látható a belőle visszaszámolt koncentrációval együtt. Az illeszkedés jó, vagyis a mért profil látható aszimmetriája magyarázhatónak tűnik pusztán az ionterfogatok különbözőségével. Az illesztésből azonban a teljesen irreális $\frac{\Omega_2^*}{\Omega_1^*} = 0.10$ és $k = 25\mu m$ értékek adódnak. Valójában $\Omega_2^* = \Omega_K + \Omega_{Cl} > \Omega_{Na} + \Omega_{Cl} = \Omega_1^*$, tehát az ionterfogatok különbözőségének pont ellentétes torzulást kellene a profilon eredményezni, és azt is csak jóval kisebbet, hiszen az ionsugarak különbsége csak néhányszor 10%, esetünkben az irodalmi értékekből $\frac{\Omega_2^*}{\Omega_1^*} = 1.22$. A Kirkendall-elmozdulás sem lehet a teljes diffúziós zóna hosszának majdnem fele. A térfogatok arányát ezért nem szabad paraméterként kezelni, a továbbiakban az atomtörtekből az irodalmi értékek segítségével számolok. A koncentrációt továbbra is 1-re normálom és dimenziótlanaként kezelem, ennek ellenére sem szabad az atomtörttel keverni.



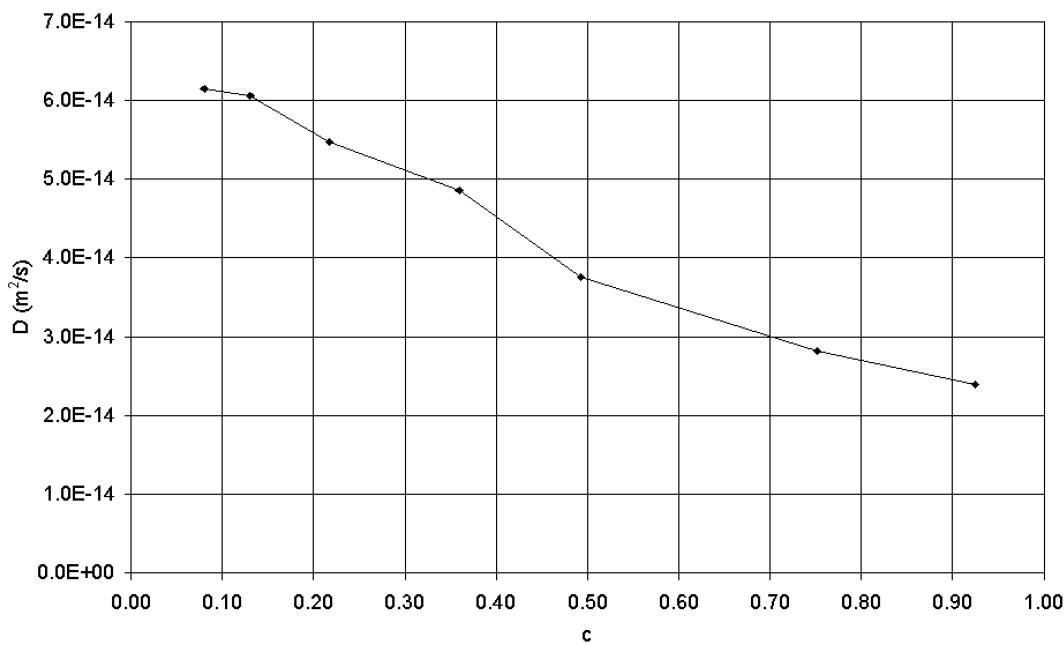
4. ábra: 1-re normált Na-atomtörtek az ionterfogatok paraméterként kezelő illesztés eredményével és a belőle számolt koncentrációval



5. ábra: Na-koncentráció a rá illesztett hibafüggvénnyel, illetve simítva

Az 5. ábrán az így számolt Na-koncentráció látható, vele együtt ábrázolva pedig a

profilra illesztett hibafüggvény, illetve a Matano-analízisbeli numerikus deriváláshoz elkerülhetetlen simítás eredménye. Jól látszik, hogy a hibafüggvény illeszkedése rossz, mert a mért értékektől való eltérés következetes, a görbe tartósan a mérési pontok alatt vagy fölött halad. Ez azt jelenti, hogy nem jogos a diffúziós együtthatót koncentráció-függetlennek tekinteni. Ezt támasztja alá a Matano-analízis 6. ábrán látható eredménye is, ami a diffúziós együttható lényeges koncentráció-függését mutatja.

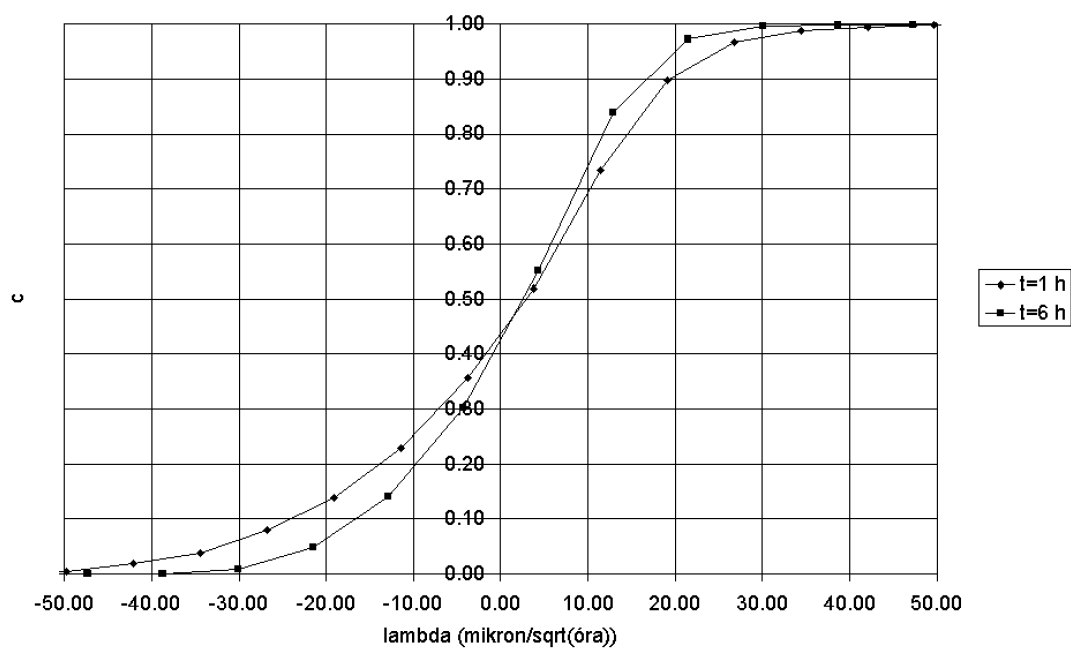


6. ábra: diffúziós együttható a Na-koncentráció függvényében 1h 600°C -os hőkezelés után, a NaCl-KCl rendszerben

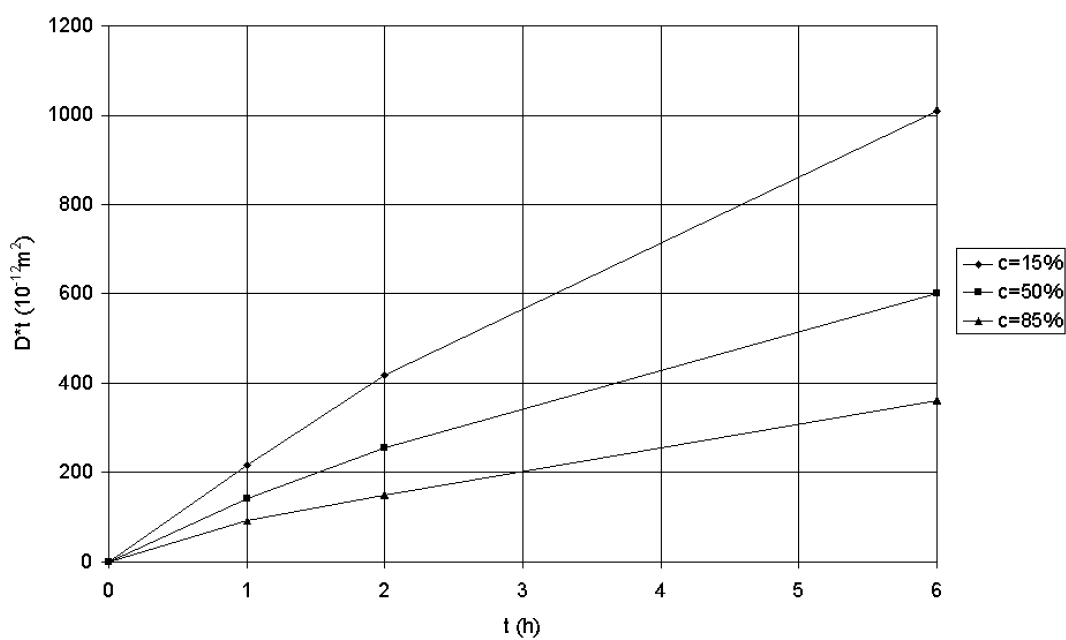
A 7. ábrán különböző hőkezelési idők után mért koncentráció-profilok láthatók a Boltzmann-transzformáció végrehajtása után, vagyis $\frac{z}{\sqrt{t}}$ függvényében ábrázolva. A görbék jól láthatóan nem skálázódnak össze, ami a diffúziós együtthatók időfüggését bizonyítja. Ez mennyiségileg is megjelenik a 8. ábrán, ahol a Matano-analízisből leolvasott, különböző koncentrációkhoz tartozó diffúziós együtthatók az idő függvényében vannak ábrázolva. A diffúziós együttható csökkenése a felépülő feszültségek diffúziót gátló hatását bizonyítja.

Ezen az ábrán ellenőrizhető a Matano-analízis alapfeltevésének teljesülése is. Látszik, hogy a különböző koncentrációkhoz tartozó görbék hasonló lefutásúak, jó közelítéssel egymás számszorosainak tekinthetők. A diffúziós együttható koncentráció- és időfüggése tehát a mérés pontosságának megfelelő közelítéssel szeparálható, így a Matano-analízis kiinduló feltevése jogos. A külön koncentráció- és időfüggést az 6. ábra, illetve a 8. ábra bármelyik görbéje mutatja.

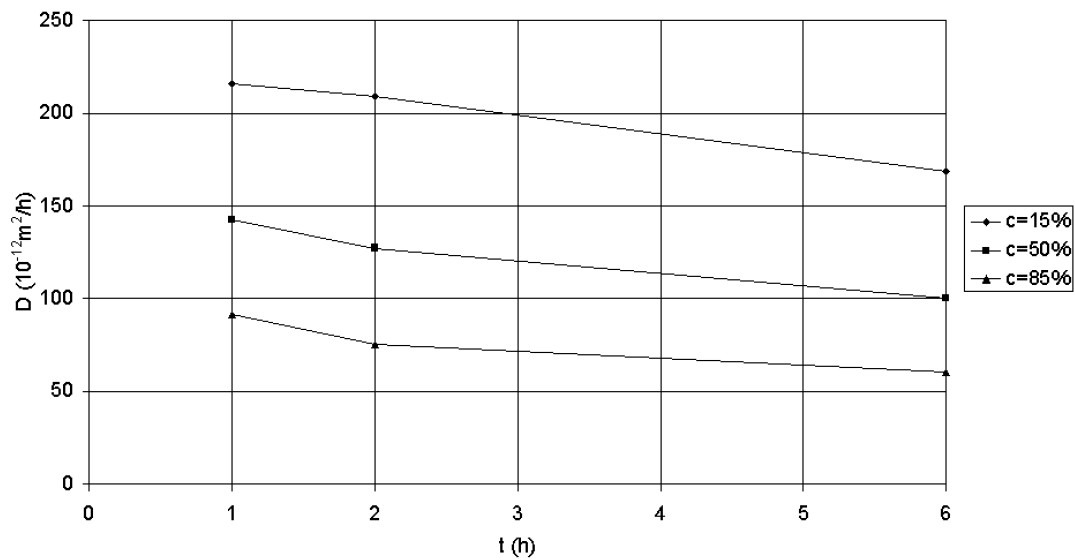
A 9. ábrán a Matano-sík helyének meghatározásából kapott Kirkendall-eltolódások láthatók az idő függvényében. A kapott értékek a módszer térbeli feloldásának nagyság-



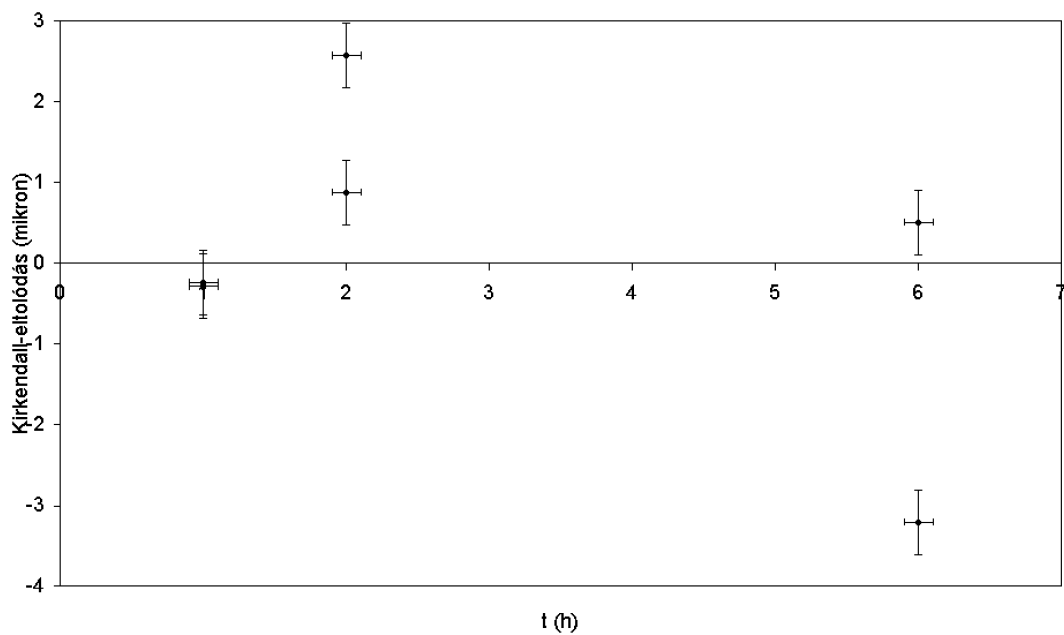
7. ábra: Boltzmann-transzformált Na-koncentráció-profilok



8./a ábra: Matano-analízisből nyert Dt (pontosabban $\int_0^t D(\tau) d\tau$) értékek az idő függvényében, különböző Na-koncentrációkra, a NaCl-KCl rendszerben



8./b ábra: Matano-analízisből nyert időátlagolt diffúziós együtthatók az idő függvényében, különböző Na-koncentrációkra, a NaCl-KCl rendszerben



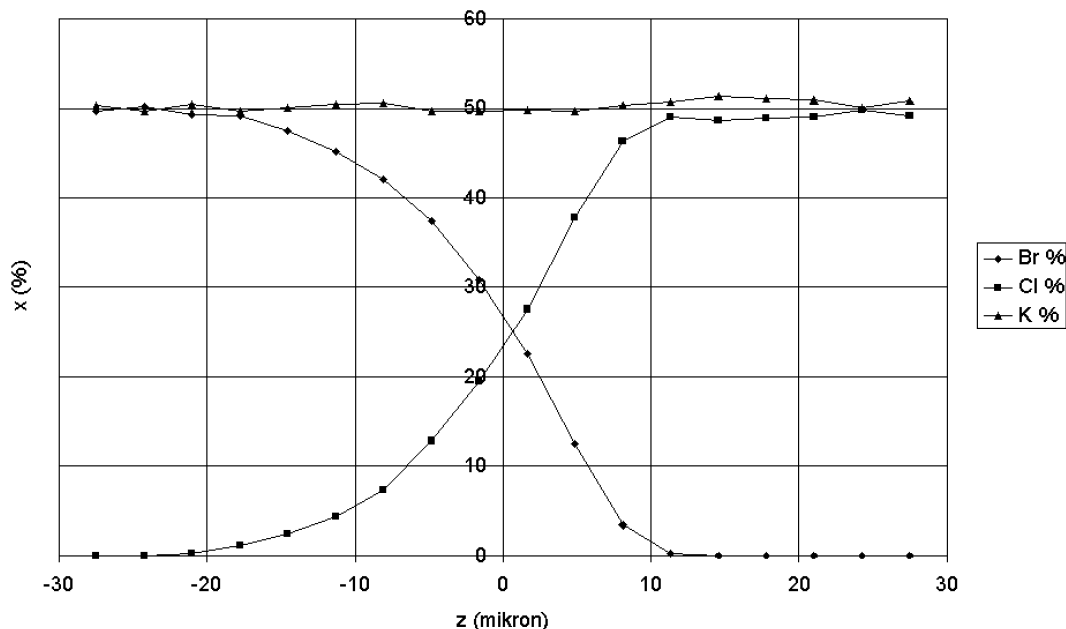
9. ábra: mért Kirkendall-eltolódások a NaCl-KCl rendszerben (a NaCl irányába)

rendjébe esnek, illetve a diffúziós zóna hosszához képest elenyészően kicsik, vagyis hiba-

határon belül nullának tekinthetők. Ez a várakozásnak megfelel, mert itt a koncentrációk kiegyenlítődése a várhatóan gyorsabb alrácsen történik, a Kirkendall-eltolódáshoz pedig a lassú alrács elmozdulása is kellene.

2. A KCl-KBr rendszer

A 10. ábrán egy tipikus KCl-KBr koncentrációmérés eredménye látható.



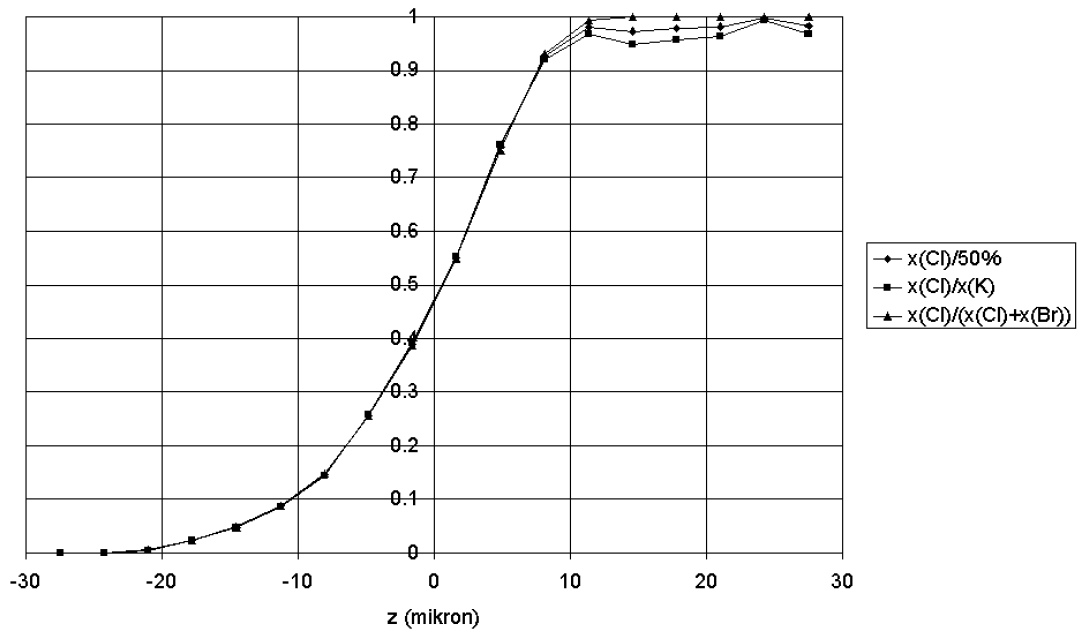
10. ábra: mért atomtörtek a hely függvényében a KCl-KBr rendszerben, 7h 600°C -os hőkezelés után

A mérések pontosabbak, mint a NaCl-KCl rendszerben, különösen kis koncentrációk esetén. Ennek oka a Na-koncentráció mérésének már említett nehézsége. Mint a 11. ábrán látható, a három lehetséges módon normált Cl-atomtört között itt még kisebb a különbség.

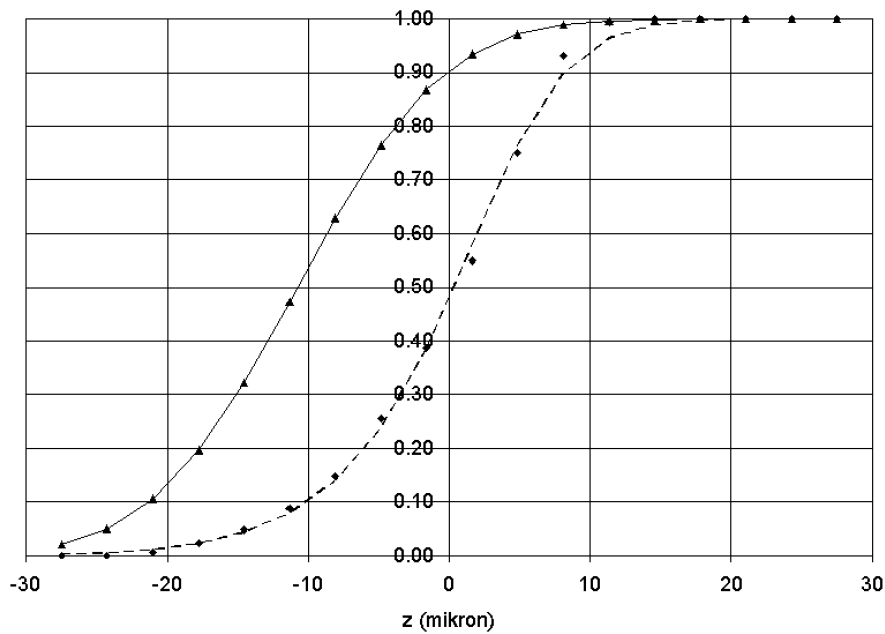
Az előző esethez hasonlóan normált Cl-atomtört-profil itt is jól illeszthető a Fick II-es egyenlet megoldásával, ha az iontérfogatokat illesztési paraméterként kezeljük (lásd 12. ábra), de az illesztési paraméterekre itt is irreális eredmények jönnek ki: $\frac{\Omega_2^*}{\Omega_1^*} = 0.096$ az irodalmi 1.18 helyett, illetve $k = 10.8 \mu m$, ami nagyon nagy. Ezért a koncentrációt az atomtörtekből itt is az irodalmi ionsugár-adatok segítségével számolom.

Az így számolt Cl-koncentráció-profilra itt sem illik a hibafüggvény (lásd 13. ábra), tehát a diffúziós együttható itt is koncentrációfüggő. A Matano-analízis eredményét a 14. ábra mutatja, a Boltzmann-transzformált koncentrációprofilok a 15. ábrán láthatók.

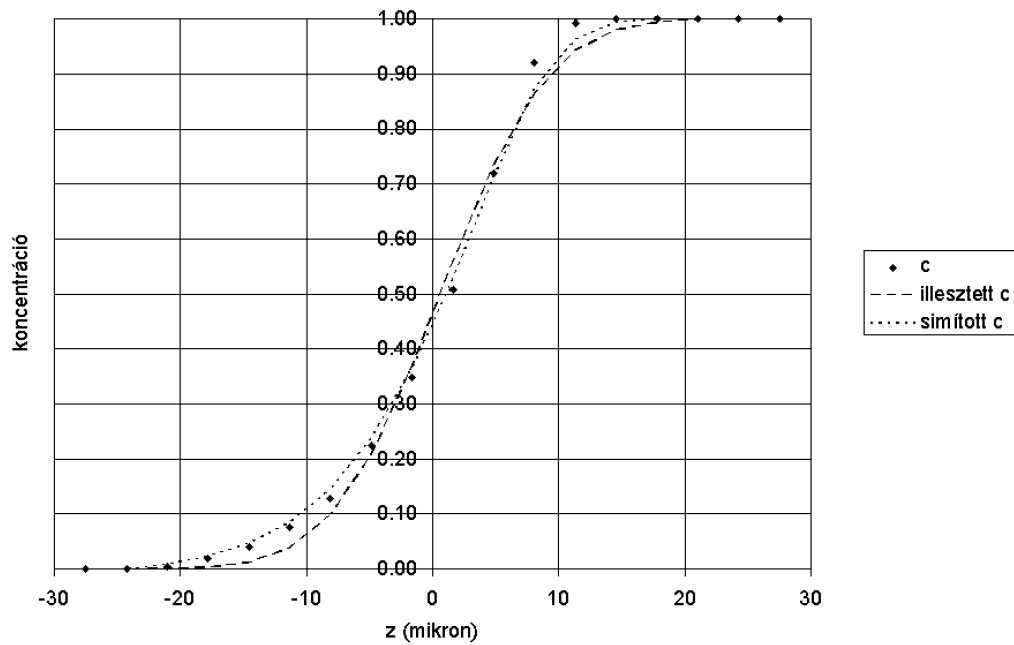
Szembevetendő, hogy azonos koncentrációkhoz sokkal kisebb $\frac{z}{\sqrt{t}}$ értékek tartoznak, mint a NaCl-KCl rendszerben, vagyis jóval többet kell várni ugyanolyan széles diffúziós zóna kialakulására, a keveredés lényegesen lassabb, mint a NaCl-KCl rendszerben, azonos hőmérsékleten. A profilok itt sem skálázódnak össze a Boltzmann-transzformációval, tehát a



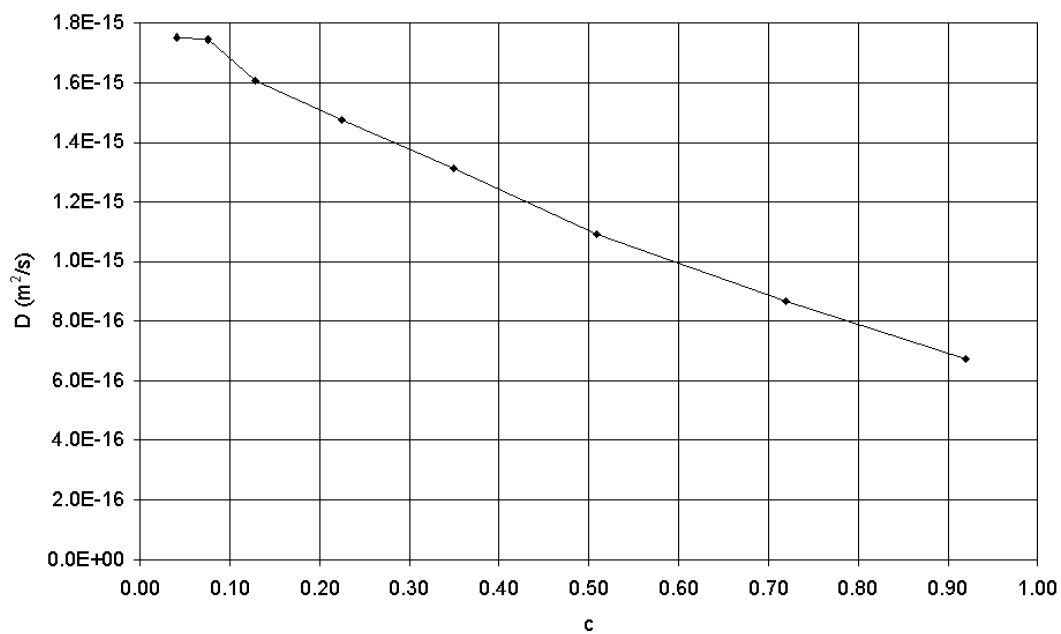
11. ábra: különbözőképpen normált Cl-atomtörtek a hely függvényében 7h 600°C -os hőkezelés után



12. ábra: 1-re normált Cl-atomtörtek az iontérfogatok paraméterként kezelő illesztés eredményével és a belőle számolt koncentrációval

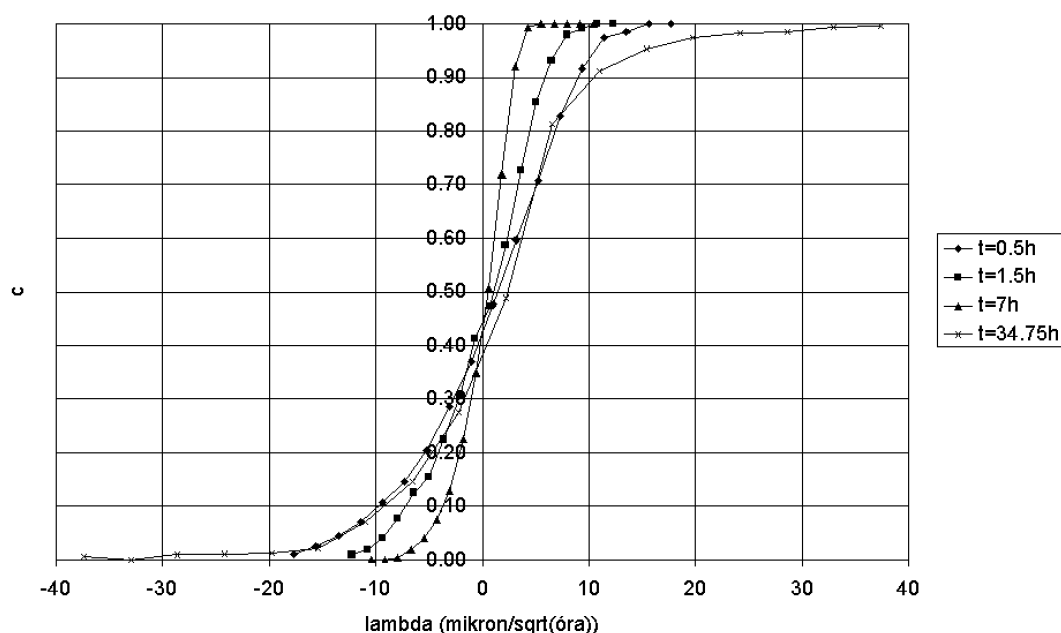


13. ábra: Cl-koncentráció a rá illesztett hibafüggvénnyel, illetve simítva



14. ábra: diffúziós együttható a Cl-koncentráció függvényében 7h 600°C -os hőkezelés után, a KCl-KBr rendszerben

diffúziós együttható itt is időfüggő. Már ezen az ábrán is látszik, hogy kezdetben a diffúzió



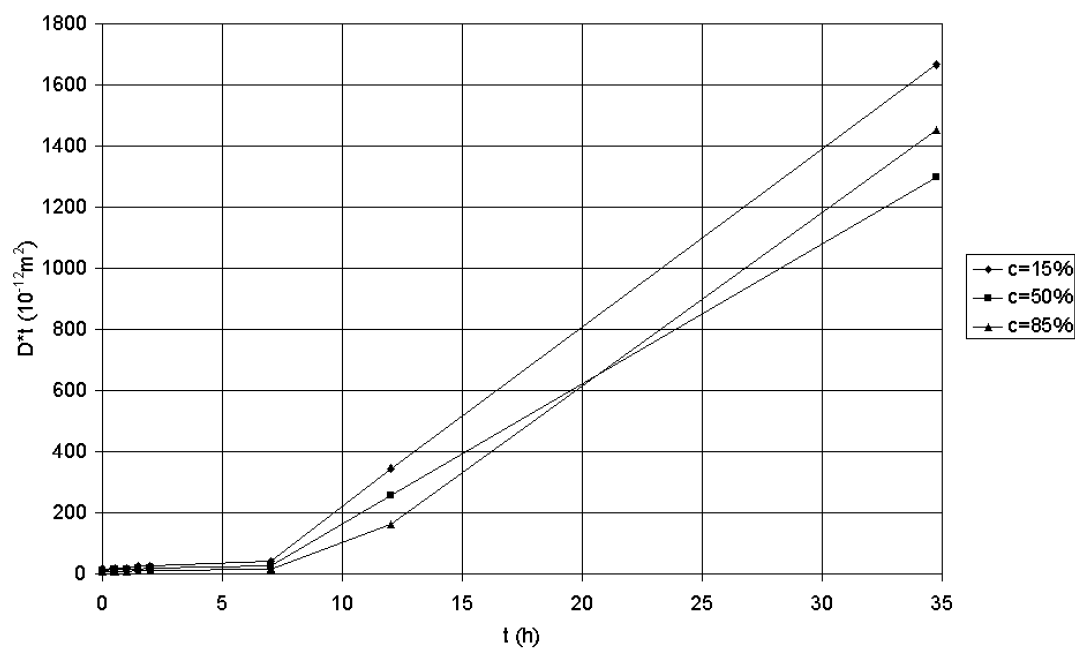
15. ábra: Boltzmann-transzformált Cl-koncentráció-profilok

egyre lassul, de hosszú hőkezelés után ismét felgyorsul. Ezt mutatja a 16. ábra is, ahol a Matano-analízisből nyert diffúziós együtthatók időfüggése látható. A diffúzió lelassulásának, majd újbóli felgyorsulásának legvalószínűbb magyarázata, hogy a folyamat elején gyorsan felépülő, a keveredést lassító feszültségek lassan relaxálnak.

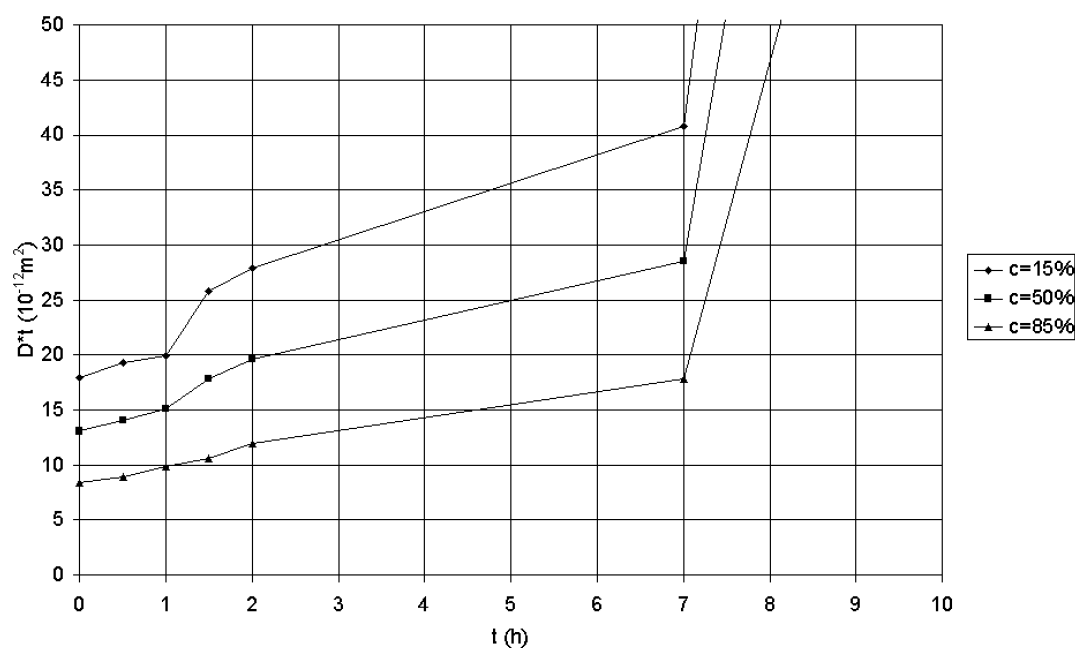
A 16. ábráról olvasható le az is, hogy egészen a 12 órás hőkezelésig – a NaCl-KCl rendszer esetéhez hasonlóan – jogos a diffúziós együttható koncentráció- és időfüggésének szétválaszthatóságát feltenni. A közel 35 órás hőkezelés utáni profil kilóg a sorból, itt a Matano-analízis eredménye is fenntartásokkal kezelendő.

A KCl-KBr rendszerben meghatározott Kirkendall-eltolódás látható a 17. ábrán az idő függvényében. Az eltolódás itt is hibahatáron belül nulla, mert bár az utolsó mérésekből kapott $-9 - 10 \mu m$ a hely-mérés hibájához képest jelentős, a diffúziós zóna kb $400 \mu m$ -es szélességéhez képest kicsi, két szomszédos mérési pont távolságának is csak kb. $\frac{1}{3}$ -a, így származhat a numerikus integrálás hibájából. Ekkora Kirkendall-eltolódások megbízható kimutatásához jóval sűrűbben kellene mérni, ami a mérőrendszer nem tökéletes stabilitása és nem teljes automatizációja miatt nehéz.

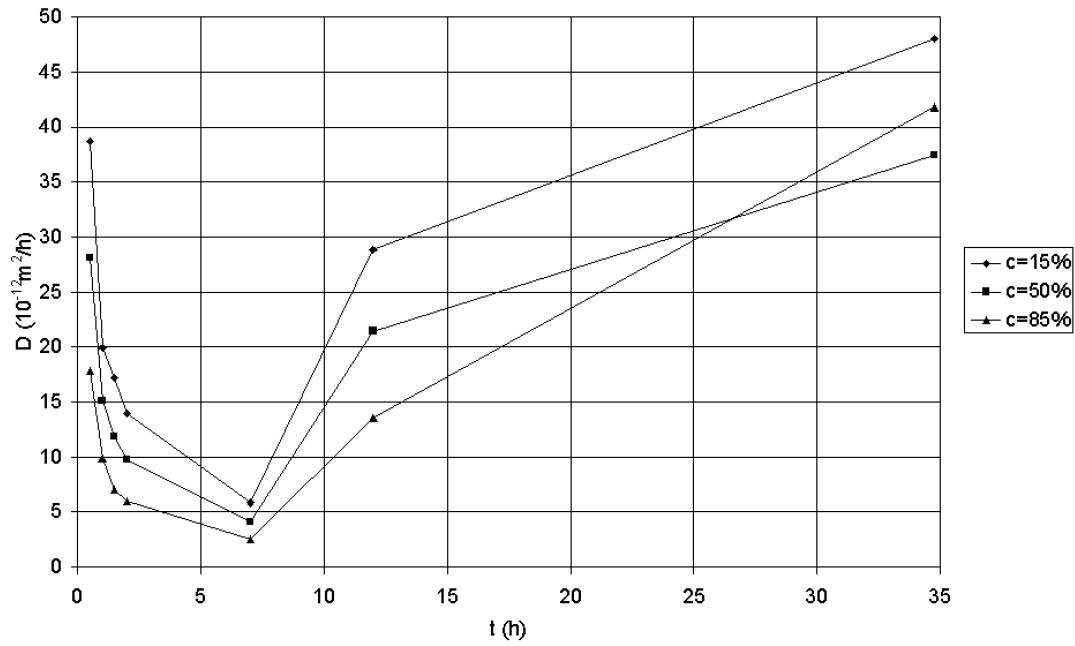
A Kirkendall-eltolódás hiánya fontos információ a diffúziót befolyásoló feszültségekről. Mivel itt a keveredés a lassabb alrácsra történik – amit sejteni lehet abból, hogy a halogenid-ionok lényegesen nagyobbak a K-ionoknál, illetve tudni lehet abból, hogy a keveredés most lassabb, mint a NaCl-KCl rendszerben –, az esetleg fellépő jelentős mechanikai feszültség könnyen deformálhatná a homogén (kálium) alrácsot, és nagy Kirkendall-eltolódást okozna, ahogy azt az elméleti megfontolásoknál láttuk. Az eltolódás hiányából az a következtetés vonható le, hogy a diffúzió lefékezésében itt nem a mechanikai, hanem az elektromos feszültségnek jut a meghatározó szerep.



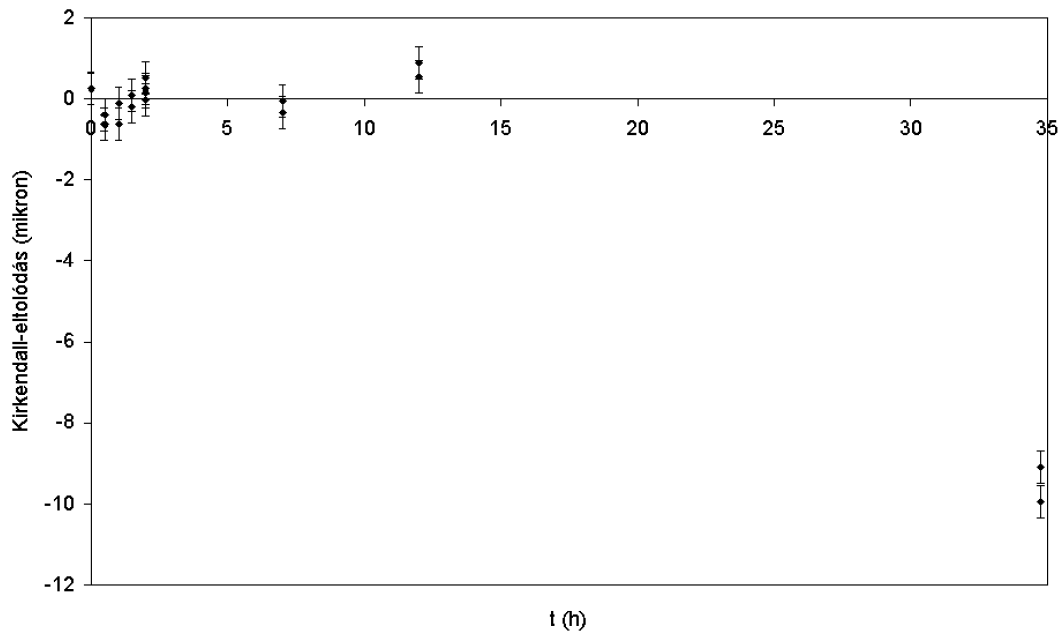
16./a ábra: Matano-analízisből nyert Dt (pontosabban $\int_0^t D(\tau) d\tau$) értékek az idő függvényében, különböző Cl-koncentrációkra, a KCl-KBr rendszerben



16./b ábra: a 16./a görbék első szakasza kinagyítva



16./c ábra: Matano-analízisből nyert időátlagolt diffúziós együtthatók az idő függvényében, különböző Cl-koncentrációkra, a KCl-KBr rendszerben



17. ábra: mért Kirkendall-eltolódások a KCl-KBr rendszerben (a KCl irányába)

VII. Következtetés

A kísérletek egyértelműen mutatják, hogy a vizsgált ionkristályok kölcsönös diffúziója jóval gazdagabb viselkedést mutat, mint amit a diffúzió hagyományos elmélete leírni képes. Megjelenik a diffúziós együtthatók koncentráció- és időfüggése egyaránt. A két rendszerben ennek a függvénynek számos pontját sikerült megmérni. Az időfüggés révén meggyőződhattünk arról, hogy a feszültségeknek ezen rendszerek keveredésében fontos szerep jut. A kezdeti gyors diffúzió hamar lelassul, majd csak hosszú idő után gyorsul fel újra. Fontos kvalitatív eredmény, hogy a KCl-KBr rendszerben az elektromos feszültség játssza a meghatározó szerepet.

VIII. Függelék

A : A profil-mérést irányító job

A következő lista a pásztázó elektronmikroszkóp mérőprogramját vezérlő meresk.job file tartalma. A job végrehajtásánál annyszori ismétlést kell beállítani, ahány pontban a koncentrációt mérni akarjuk (ez esetben mindig 18 volt). A mérések eredménye a spek01.eds , spek02.eds , stb file-okba kerül, ezeket fogja majd a kiértékelő program feldolgozni. A job végrehajtása előtt be kell állítani a mintavétel időtartamát (ez esetben mindig 1 perc élő idő volt). A meresk.job -hoz hasonló meresl.job , meresm.job , meresn.job , mereso.job és meres.p.job csak annyiban különböznek ettől, hogy nem a spek??.eds file-okba dolgoznak, hanem a spel??.eds .. spep??.eds -be, értelemszerűen. Ez akkor hasznos, ha több profil megmérése közben nem akarjuk az időt a kiértékeléssel tölteni. A kiértékelésnél ugyanis nem kell jelen lenni, illetve nem kell az elektronmikroszkópnak bekapcsolva lenni, csak a számítógépnek.

A job "programlistája":

Spek01.eds -sel kezdve spektrumokat vesz fel	két sor megjegyzés
az előre beallított ideig.	
0 1 12NWOP	
0 100 PVEDAX	mérőprogram indítása
0 1 8NWOP	
0 1 9NWOP	régi spektrum törlése
0 1 1NWOP	mérés indítása
0 1 1NWOP	mérés befejezése
0 1 4NWOP	spektrum mentése
0 1 1NWOP	.eds formátumban
0 6 +SPEK	spek??.eds néven
0 1 11NWOP	
0 1 12NWOP	kilépés a mérőprogramból
0 100 PVJOB	befejezés
0 1 1NWOP	
0 255 END OF JOB FILE	

B : Adatátviteli program PC-ről a DEC-re

Az alábbi Turbo C program neve dostoffp.c, PC-s file-okat másol egy szabvány 5 $\frac{1}{4}$ inch-es HD-s floppy lemezre a DEC-RT11 által olvasható formában [11]. A program a standard inputról olvassa be a másolandó file-ok nevét, és folytonosan írja őket a lemezre, majd elkészíti a megfelelő könyvtár-bejegyzéseket. Célszerű tehát a standard inputot átirányítani. A file-név max. 6 karakter, a kiterjesztés max. 3 karakter lehet, a névnek kötelezően tartalmazni kell a nevet a kiterjesztéstől elválasztó pontot. A névben és a kiterjesztésben csak betűk és számok szerepelhetnek. A felhasznált lemeznek hibátlanak kell lenni, mert a program a hibás szektorok kezelésével nem foglalkozik. A lemezen előzőleg lévő minden adat elvész. A program nem kezeli a file-ok létrehozásának idejét (mivel nem ismerjük az RT11 dátum-formátumát), helyette minden átmásolt file-nak azonos dátuma lesz.

A program:

```
#include <string.h>
#include <fcntl.h>
#include <io.h>
#include <stdio.h>
main()
{
int log,sect,sav,fej,exth,nevh,i,j,k,l,
    n,most,mosth,ures,uresh,fh,hiba,hosszok[200];
unsigned radix;
struct ftime idok[200];
char *pont,sor[30],nev[12],nevek[200][6],extek[200][3],buf[511];
long hossz;
hiba=0;
log=38;
/*lemezegyseg inicializalasa*/
biosdisk(3,0,0,1,9,1,buf);
/*a fileok masolasa a floppyra a 38-as logikai szektorral kezdve,
folytonosan*/
for(i=0;j;i++){
    strcpy(nevek[i],"@@@@@");strcpy(extek[i],"@@@");
/*file-nev beolvasasa a standard inputrol */
    gets(sor);
    if (j=strlen(sor)){
        pont=strchr(sor,'.');
/*ha a file-nev nem jo, az hiba*/
        if((pont==NULL)((nevh=pont-sor)>6)|((exth=j-nevh-1)>3)
            |((fh=open(sor,O_RDONLY+O_BINARY))===-1)){hiba=1;i--;}
/*egyebkent a file adatainak eltarolasa a megfelelo tombokban*/
        else{
            strncpy(nevek[i],sor,nevh);
            strncpy(extek[i],pont+1,exth);
```

```

        printf("%s.%s\n",nevek[i],extek[i]);
        hossz=filelength(fh);
        getftime(fh,&idok[i]);
        hosszok[i]=1+1+(hossz-1)/512;
/*a file masolasa a floppyra szektoronkent*/
        if(l>1)for(k=1;k<l;k++){
                read(fh,&buf,512);
/*a logikai szektor abszolut cimenek szamitasa*/
                sav=log/30;fej=(log-30*sav)/15;
                sect=log-30*sav-15*fej+1;
/*iras a lemezre*/
                biosdisk(3,0,fej,sav,sect,1,buf);
                log++;hossz=hossz-512;
        }
        read(fh,&buf,hossz);
/*az utolso szektor veget feltoltjuk nullakkal*/
        if(hossz<512)for(k=hossz;k<512;k++)buf[k]=0;
/*a logikai szektor abszolut cimenek szamitasa*/
        sav=log/30;fej=(log-30*sav)/15;
        sect=log-30*sav-15*fej+1;
/*iras a lemezre*/
        biosdisk(3,0,fej,sav,sect,1,buf);
        log++;
        close(fh);
    }

}

i--;
/*a konyvtar letrehozasa a floppyn, a 6-os logikai szektorral kezdve, egy
blokkban (2 szektor) max. 37 file-bejegyzessel*/
n=i/37+1;most=38;log=6;
/*annyi blokk teleirasa, ahanszor 37 file megvan*/
if(n>1)for(l=1;l<n;l++){
    mosth=most/256;
/*szektor fejlecenek irasa*/
    sprintf(buf,"%c%c%c%c%c%c%c%c%c%c"
            ,16,0,l+1,0,n,0,0,0,most-256*mosth,mosth);
    pont=buf+10;
    for(j=(l-1)*37;j<l*37;j++){
/*feljegyzendo adatok konverzioja a megfelelo formatumba,
es beirasuk a konyvtar-bejegyzesbe*/
        pont[0]=0;pont[1]=4;pont+=2;
        strupr(nevek[j]);strupr(extek[j]);
        for(k=0;k<=5;k++){if(nevek[j][k]<64)nevek[j][k]+=46;
                            nevek[j][k]-=64;}
        for(k=0;k<=2;k++){if(extek[j][k]<64)extek[j][k]+=46;

```

```

                                extek[j][k] -= 64;}
radix=1600*nevek[j][0]+40*nevek[j][1]+nevek[j][2];
pont[1]=radix/256;pont[0]=radix-256*pont[1];pont+=2;
radix=1600*nevek[j][3]+40*nevek[j][4]+nevek[j][5];
pont[1]=radix/256;pont[0]=radix-256*pont[1];pont+=2;
radix=1600*extek[j][0]+40*extek[j][1]+extek[j][2];
pont[1]=radix/256;pont[0]=radix-256*pont[1];pont+=2;
pont[1]=hosszok[j]/256;pont[0]=hosszok[j]-256*pont[1];pont+=2;
most+=hosszok[j];
pont[0]=0;pont[1]=0;pont+=2;
pont[0]=218;pont[1]=12;pont+=2;
}
pont[0]=0;pont[1]=8;
/*a logikai szektorok abszolút címenek számítása; írás a lemezre*/
sav=log/18;fej=(log-18*sav)/15;
sect=log-18*sav-9*fej+1;
biosdisk(3,0,fej,sav,sect,1,buf);
log++;
sav=log/18;fej=(log-18*sav)/15;
sect=log-18*sav-9*fej+1;
biosdisk(3,0,fej,sav,sect,1,buf+512);
log++;
}
mosth=most/256;
sprintf(buf,"%c%c%c%c%c%c%c%c%c",16,0,0,0,n,0,0,0,most-256*mosth,mosth);
pont=buf+10;
/*a maradék file-bejegyzések beírása az utolsó blokkba, ugyanígy*/
if(i>(n-1)*37)for(j=(n-1)*37;j<i;j++){
    pont[0]=0;pont[1]=4;pont+=2;
   strupr(nevek[j]);strupr(extek[j]);
    for(k=0;k<=5;k++){if(nevek[j][k]<64)nevek[j][k]+=46;
                                nevek[j][k] -= 64;}
    for(k=0;k<=2;k++){if(extek[j][k]<64)extek[j][k]+=46;
                                extek[j][k] -= 64;}
    radix=1600*nevek[j][0]+40*nevek[j][1]+nevek[j][2];
    pont[1]=radix/256;pont[0]=radix-256*pont[1];pont+=2;
    radix=1600*nevek[j][3]+40*nevek[j][4]+nevek[j][5];
    pont[1]=radix/256;pont[0]=radix-256*pont[1];pont+=2;
    radix=1600*extek[j][0]+40*extek[j][1]+extek[j][2];
    pont[1]=radix/256;pont[0]=radix-256*pont[1];pont+=2;
    pont[1]=hosszok[j]/256;pont[0]=hosszok[j]-256*pont[1];pont+=2;
    most+=hosszok[j];
    pont[0]=0;pont[1]=0;pont+=2;
    pont[0]=218;pont[1]=12;pont+=2;
}

```

```

    }
    /*bejegyzések a maradék üres helyről és a könyvtár végeről*/
    ures=2400-most;uresh=ures/256;
    sprintf(pont,"%c%c%c%c%c%c%c%c%c%c%c%c%c%c%c"
        ,0,2,213,0,57,103,244,38,ures-256*uresh,uresh,0,0,250,7,0,8);
    /*utolsó blokk két szektorának lemezre írása*/
    sav=log/18;fej=(log-18*sav)/15;
    sect=log-18*sav-9*fej+1;
    biosdisk(3,0,fej,sav,sect,1,buf);
    log++;
    sav=log/18;fej=(log-18*sav)/15;
    sect=log-18*sav-9*fej+1;
    biosdisk(3,0,fej,sav,sect,1,buf+512);
    /*Ha valamelyik filetet nem találta meg, most ad hibauzenetet*/
    if (hiba)fprintf(stderr,"Hiba.\n");
    exit(hiba);
}

```

C : Adatátvitel a DEC-ről PC-re

A DEC-ről PC-re az adatátvitel a DEC gép soros printer-kimenetén történik. A printer-kimenet lábkiosztása eltér a szokványostól: csak a 2-es és 3-as lábát használja adatátvitelre: a 2-est olvasásra, a 3-ast írásra. A PC-n ez éppen fordítva van, ezért a szokásos soros kábel – ami az egyik oldal 2-es lábát a másik oldal 3-as lábával köti össze és viszont – nem használható a két gép közötti adatátvitelre. Ezért, hogy a szabvány kábel mégis használható legyen, és hogy a PC-t a DEC nyomtatójával is össze lehessen kötni a DEC nyomtató-kábelével, egy PC-portot alakítottunk át a 2-es és 3-as láb kivezetésének felcserélésével. A soros csatlakozó többi lábát – a vezérlő- és visszajelző jeleket – a DEC egyáltalán nem használja, ehelyett “XON/XOFF handshaking”-et használ: ha a printer puffere betelt, egy XOFF jelet (ascii 19) küld a gépnek, mire az addig vár, amíg a puffer kiürülését jelző XON jelet (ascii 17) meg nem kapja. Az ilyen adatátvitelhez a PC soros portját közvetlenül kell programozni [12], ezt végzi a következő QuickBasic program, a ment.bas . Mielőtt a DEC-en nyomtatnánk, össze kell kötni a PC átalakított csatlakozójával, és ezt a programot elindítani. Fontos, hogy az átalakított csatlakozó *második* soros portnak legyen bekötve. Az egyszerűség kedvéért a program 30 kbyte-ban korlátozza egy-egy nyomtatás méretét. Addig ugyanis nem végezhető lemezművelet, amíg a DEC a soros vonalon ír, mert ez adatvesztéssel járna. A program kivárja, amíg a nyomtatás befejeződik (vagyis legalább egy másodpercig nem jön adat), és csak ezután kezd menteni, tehát az összes adatnak egyben kell a pufferbe beleférni.

A program:

```
PRINT "Ez a program a DEC-en nyomtatott adatokat menti el."
PRINT "Az egymast koveto nyomtatások a"
PRINT "nev1.prn, nev2.prn, ... file-okba kerülnek."
PRINT "Kilepes az F1 gombbal."
PRINT "Egy nyomtatás legfeljebb 30 kbyte lehet."
PRINT
REM  A program úgy veszi, hogy vége egy nyomtatásnak, ha legalább
REM  1 másodpercig nem jön adat.
KEY(1) ON: ON KEY(1) GOSUB vege
REM  A soros vezérlo felprogramozása: 9600 baud, 8 bit
REM  + 1 stop bit, nincs paritásellenorzes, nincs interrupt
OUT &H2FB, 128: OUT &H2F8, 12: OUT &H2F9, 0
OUT &H2FB, 3: OUT &H2F9, 0
DIM a(30720) AS INTEGER
i = 1: j# = 1: dt1 = 1: dt2 = .05
INPUT "File-nev eleje: ", nev$
REM XON kikuldese, amint a vonal szabad
DO: LOOP UNTIL INP(&H2FD) AND 32: OUT &H2F8, 17
DO: LOOP UNTIL INP(&H2FD) AND 1
hibak = 0
DO
hiba = 0
REM Statusz-byte vizsgalata
```

```

IF INP(&H2FD) AND 1 THEN
IF INP(&H2FD) AND 14 THEN hiba = 1
REM ha van adat, olvasas es idomeres ujrakezdese
a(j#) = INP(&H2F8): j# = j# + 1: t = TIMER + dt1
ELSEIF TIMER > t AND (INP(&H2FD) AND 32) THEN
REM ha letelt az ido, XOFF kuldesse
OUT &H2F8, 19: t = TIMER + dt2
REM meg egy ideig folytatjuk a vonal figyeleset
DO: IF INP(&H2FD) AND 1 THEN a(j#) = INP(&H2F8): j# = j# + 1
LOOP UNTIL TIMER > t
REM Az adatok mentese, esetleg hibauzenet
sz$ = STR$(i): neve$ = nev$ + RIGHT$(sz$, LEN(sz$) - 1) + ".prn"
PRINT neve$; " mentese";
IF hiba <> 0 THEN hibak = hibak + 1: PRINT " ADATVESZTES VAGY HIBAS ADAT!!!";
PRINT
OPEN neve$ FOR BINARY AS 1
FOR k# = 1 TO j#: PUT 1, k#, a(k#): NEXT k#
CLOSE 1: j# = 1: i = i + 1
REM Varakozas, hogy a lemezmuveletek biztosan befejezodjenek
t = TIMER + dt1: DO: LOOP UNTIL TIMER > t
REM aztan XON kuldesse, amint a vonal szabad,
DO: LOOP UNTIL INP(&H2FD) AND 32: OUT &H2F8, 17
DO: LOOP UNTIL INP(&H2FD) AND 1
END IF
REM aztan minden az elejerol
LOOP
vege:
PRINT hibak; " db file-ban tortent adathiba."
END

```

D : Röntgenspektrumok kiértékelése

Ennek a függeléknek a végén a spek01.eds , spek02.eds , stb file-okban tárolt spektrumok kiértékelését végző kiertk.job listája található. A spel???.eds .. spep???.eds file-ok kiértékelését a hasonló kiertl.job .. kiertp.job végzik. Ha egy utasítással több profilt akarunk kiértékelni, célszerű egy indirekt parancs-filet létrehozni és lefuttatni. Pl. ha a kiert.com file tartalma

```
pvjob
kiertk
18
pvjob
kiertl
18
pvjob
kiertm
18
```

, akkor @kiert hatására a gép kiértékeli a spek01.eds .. spek18.eds, majd a spel01.eds .. spel18.eds, végül a spem01.eds .. spem18.eds file-okat. A job elindítása előtt be kell állítani, hogy az összetétel meghatározásánál a program mely elemek mely csúcsait vegye figyelembe – ezeket a csúcsokat ki kell jelölni, elemenként legfeljebb egyet. Be kell állítani az intenzitás-meghatározás és a háttér-illesztés módját is. Automatikus háttér-illesztés esetén a gép sokszor nagyot téved, ezért manuális illesztést kell használni. Ehhez ki kell jelölni a spektrumnak olyan pontjait, ahol karakterisztikus csúcsok nincsenek, de a háttér elég nagy ahhoz, hogy illeszteni lehessen.

Megfelelő beállítások NaCl-KCl minta esetére:

- Na K , Cl K és K K vonalak kijelölése
- háttérillesztés a 0.38 keV , 1.77 keV , 4.00 keV , 8.48 keV pontokra
- USER PEIF -ek (empirikus intenzitásfaktorok) használata

Megfelelő beállítások KCl-KBr minta esetére:

- Br L , Cl K és K K vonalak kijelölése
- háttérillesztés a 0.90 keV , 1.85 keV , 4.04 keV , 14.45 keV pontokra
- EDAX PEIF -ek használata

A spektrum-kiértékelő job listája:

Ez a job a spek???.eds file-okat ertekeles ki
a kiszokesi csucsk levonasa utan, sorban.

két sor megjegyzés

```
0 1 12NWOP
0 100 PVSUPQ
0 1 5NWOP
0 1 3NWOP
0 6 +SPEK
0 1 3NWOP
0 1 3NWOP
0 1 3NWOP
0 1 9NWOP
```

belépés a kiértékelő-programba
spektrum beolvasása

a spek???.eds file-ból
az elmentett elem-kijelölések
és ablakok nélkül

0	1	2NWOP	kiszökési csúcsok levonása
0	1	11NWOP	
0	1	11NWOP	
0	1	1NWOP	csúcs-intenzitások meghatározása
0	1	11NWOP	
0	1	1NWOP	
0	1	7NWOP	
0	1	5NWOP	ZAF-korrekcio
0	1	7NWOP	
0	1	8NWOP	az eredmény nyomtatása
0	1	11NWOP	
0	1	11NWOP	
0	1	12NWOP	kilépés a kiértékelő-programból
0	100	PVJOB	befejezés
0	1	1NWOP	
0	255	END OF JOB FILE	

IX. Felhasznált irodalom

- [1] M. Onishi, K. Miyake, Y. Wokamatsu, T. Shimozaki: Interfacial Reaction and Migration due to Binary Reaction Diffusion – Defect and Diffusion Forum Vol. 95-98 (1993) pp. 561-572
- [2] Jean Philibert: Atom Movements; Diffusion and Mass Transport in Solids – Les Éditions de Physique 1991
- [3] J. S. Kirkaldy, D. J. Joung: Diffusion in the Condensed State – The Institute of Metals, London 1987
- [4] Y. Ueshima, H. Schmalzried, J. Koepke: Interdiffusion in Oxides (A,B)O (II): Experimental Investigation of Point-defect Relaxation on Concentration Profiles for MnO - FeO – Philosophical Magazine A, 1990, Vol. 61, No. 5, 707-723
- [5] Jean Philibert: Atom Movements; Diffusion and Mass Transport in Solids p. 203-221 – Les Éditions de Physique 1991
- [6] Alfred R. Cooper Jr., James H. Hasley: Extention of Darken's Equation to Binary Diffusion in Ceramics – Journal of the American Ceramic Society Vol. 49, No. 5
- [7] Louis Bonpant, Yvette Haget: Interdiffusion A L'État Solide dans le Système KI-RbI – Journal de Chimie Physique, 1974 no 4, p. 537
- [8] Richard Ghez: A Primer of Diffusion Problems – John Wiley & Sons, 1998
- [9] L. Boltzmann – Ann. Phys., 1894, 53, 960
- [10] C. Matano – Japan Physics, 1933, 8, 109
- [11] RT-11 Mini Reference Manual, DEC 1985
- [12] Pethő Ádám: A ROM BIOS és ami mögötte van – Számalk 1988

X. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom a KLTE Szilárdtestfizikai Tanszék oktatóinak és hallgatóinak, de különösképpen Cserháti Csabának, Daróczi Lajosnak és Szabó Istvánnak, amiért munkámban mindig készségesen segítettek, és problémáimmal bármikor bizalommal fordulhattam hozzájuk. Külön köszönet Imre Árpádnak a DEC - PC adatátvitel megoldásában nyújtott segítségéért. De még inkább köszönet illeti témavezetőimet, Beke Dezsőt és Erdélyi Gábort a lelkiismeretes témavezetésért és azért a türelemért, amivel irántam viseltettek a diplomamunka elkészülte során.