

**KERPELY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK
ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA**



Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet

Cu-alapú nano-multiréteges rendszer fejlesztése és vizsgálata

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Szerző:

Czagány Máté

Okl. kohómérnök

Tudományos vezetőik:

Prof. Dr. Baumli Péter, egyetemi tanár

Prof. Dr. Kaptay György, egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

Miskolc

2022

Tartalomjegyzék

A dolgozatban használt rövidítések jegyzéke.....	iv
A dolgozatban használt jelölések jegyzéke.....	iv
1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1 Fém-kerámia rendszerek nedvesítési viselkedése.....	3
2.1.1 A nedvesítés értelmezése	3
2.1.2 Fém-kerámia rendszerekre jellemző nedvesítés	5
2.2 Fázis inverzió jelensége felületi oxidréteggel borított szilárd fém felületén elhelyezkedő fémolvadék esetén.....	7
2.3 Nano-multirétegek fejlesztése, stabilitásának jellemzői.....	12
2.4 Nano-multirétegek termikus viselkedése.....	14
2.4.1 Cu-alapú nano-multirétegek viselkedése.....	14
2.4.2 Egyéb, nem szín-Cu-alapú nano-multirétegek viselkedése.....	18
2.5 Olvadáspont-csökkenés lehetősége nano-multiréteges szerkezetekben.....	20
2.5.1 Az olvadáspont-csökkenés jelensége	20
2.5.2 Olvadáspont-csökkenés a gyakorlatban	22
3. Célkitűzések.....	26
4. Elvégzett kísérletek és vizsgálatok bemutatása	27
4.1 Az Al-O-N kerámiabevonat, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakítása.....	27
4.2 Az elvégzett kísérletek körülményeinek, illetve a vizsgálati módszerek bemutatása.....	31
4.2.1 Párolgási és nedvesítési kísérletek.....	31
4.2.2 Cu/Al-O-N nano-multiréteg hőntartási kísérletei.....	34
4.2.3 Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének vizsgálata DSC módszerrel	34
4.2.4 Mikroszerkezet-vizsgálat elektronmikroszkópia alkalmazásával.....	35
4.2.5 Fázisszerkezet-vizsgálat röntgendiffrakció (XRD) alkalmazásával.....	35
5. Kísérleti eredmények ismertetése	36
5.1 Cu/Al-O-N/42CrMo4 acél rendszer nedvesítési viselkedése.....	36
5.1.1 A kialakított Al-O-N kerámia réteg vizsgálata	36
5.1.2 Cu-csepp párolgási sebessége	37
5.1.3 A Cu-csepp peremszögének, illetve látható térfogatának időbeli változása.....	38
5.1.4 A Cu nedvesítési folyamatát jellemző mikroszerkezeti jellemzők	45
5.1.5 A nedvesítés vizsgálat során megfigyelt jelenségek	49
5.1.6 A fázis inverzió termodinamikai hajtóereje.....	49
5.2 A nedvesítési viselkedés mögött álló mechanizmusok.....	51

5.2.1 A fázisinverziót létrehozó mechanizmusok felvázolása	51
5.2.2 A Cu-olvadék repedésekbe történő penetrációjának feltétele	53
5.2.3 A Cu-olvadék acél felületének eléréséhez szükséges feltétel	55
5.2.4 A nagyobb vastagságú kerámia rétegek esetén érvényes mechanizmus.....	56
5.2.5 A kerámia réteg elválasztása az acél felületétől.....	56
5.2.6 A kerámialemezek Cu-olvadék felületére történő felúszásához szükséges idő.....	57
5.2.7 A kerámialemezek agglomerációja a Cu-olvadék felületén	59
5.2.8 Kerámialemezekkel borított Cu-olvadék nedvesítési tulajdonsága.....	60
5.3 Cu/Al-O-N nano-multiréteg szerkezete, termikus vizsgálata	61
5.3.1 Cu/Al-O-N nano-multiréteg morfológiai és mikroszerkezeti jellemzői	61
5.3.2 A multiréteg fázisszerkezetének hevítés közbeni változása	64
5.3.3 A nano-multiréteg mikroszerkezeti változása 750°C alatt	66
5.4 A nano-multiréteg 750°C feletti termikus viselkedése	73
5.5 Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedését jellemző hőeffektusok	78
6. TÉZISEK	82
7. ÖSSZEFOGLALÁS	90
8. SUMMARY.....	92
9. PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG.....	94
9.1 A kutatási témában megjelent publikációk.....	94
9.2 Egyéb, nem a PhD témához kapcsolódó publikációk.....	94
10. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS.....	102
11. FELHASZNÁLT IRODALOM	103
12. MELLÉKLET	111
12.1 Melléklet: Cu-O rendszer fázisdiagramjának számítása.....	111
12.2 Melléklet: AlN és Al ₂ O ₃ fázisok stabilitási diagramja.....	114

A dolgozatban használt rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Megnevezés
Al-O-N	alumínium-oxinitrid (aluminum-oxynitride)
PVD	Fizikai gőzfázisú leválasztás (Physical vapor deposition)
CVD	Kémiai gőzfázisú leválasztás (Chemical vapor deposition)
ECR	Elektron-ciklotron rezonancia (Electron cyclotron resonance)
MPD	olvadáspont-csökkenés (melting point depression)
NML	nano-multiréteg (nano-multilayer)

A dolgozatban használt jelölések jegyzéke

Jelölés	Megnevezés	Mértékegység
σ_{sg}	szilárd fázis felületi energiája	J/m ²
σ_{lg}	olvadékfázis felületi feszültsége	J/m ²
σ_{sl}	szilárd/olvadék fázis közötti határfelületi energia	J/m ²
θ	peremszög	°
W_a	adhéziós energia	J/m ²
V_{csepp}	részecsepp látható térfogata	m ³
$A_{csepp/g}$	részecsepp szabad felülete	m ²
V_0	a réz kiinduló térfogata	m ³
$\sigma_{ker/g}$	kerámia réteg felületi energiája	J/m ²
$\sigma_{Cu/ker}$	réz/kerámia határfelület határfelületi energiája	J/m ²
$\sigma_{acél/Cu}$	acél/réz határfelület határfelületi energiája	J/m ²
$\sigma_{Cu/g}$	rézolvadék felületi feszültsége	J/m ²
$\sigma_{acél/ker}$	acél/kerámia határfelület határfelületi energiája	J/m ²
$\sigma_{acél/g}$	az acél felületi energiája	J/m ²

p_g	részecpre ható gravitációs erőből eredő nyomás	Pa
$\rho_{Cu\ o.p}$	rézolvadék sűrűsége az olvadáspontján	kg/m ³
g	nehézségi gyorsulás	m/s ²
h	részecsepp kerámiaréteg síkja felett mérhető magassága	mm
p_{kap}	rézolvadéokra merőlegesen ható határfelületi kapilláris nyomás az olvadék/kerámia/gáz(gőz) hármass vonal mentén	Pa
$\Theta_{Cu/ker}$	részecsepp kerámiaréteg felületén mérhető peremszöge	°
Δh	rézolvadék belógási mélysége a kerámiaréteg repedéseibe	m
F_a	adhéziós erő	N
$W_{acél/ker}$	acél/kerámiaréteg közötti adhéziós energia	J/m ²
K_{lemez}	kerámialemezek acél szubsztráttal érintkező kerülete	μm
F_g	kerámialemezekre ható gravitációs erő	N
F_{fel}	kerámialemezekre ható felhajtóerő a rézolvadékban	N
$F_{súrl}$	kerámialemezekre ható súrlódási fékezőerő a rézolvadékban	N
V_{lemez}	kerámialemezek térfogata	μm ³
l_p (μm)	kerámialemezek hossza	μm
w_p (μm)	kerámialemezek szélessége	μm
ρ_{lemez}	kerámialemezke sűrűsége	kg/m ³
η	rézolvadék dinamikai viszkozitása	mPas
v_{rel}	kerámialemezke és a rézolvadék közötti relatív sebesség	μm/s
d_s	azon gömb átmérője, melynek ugyanakkora a fajlagos felülete, mint az ülepedő/felúszó kerámialemeznek	μm

d_n	azon gömb átmérője, melynek vetített területe megegyezik a kerámialemez mozgásirányára merőlegesen vetített területével	μm
$A_{Cu\ fel.}$	a nano-multiréteg felületére kijutott Cu területaránya	-
$A_{Cu\ durv.}$	a nano-multirétegben kialakult rézdúsulások területaránya	-

1. Bevezetés

A nanoszerkezetű anyagok napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak mind az anyagtudománnyal foglalkozó kutatók körében, mind a különböző ipari alkalmazások területén. Ezt elsősorban a hagyományos, durvaszemcsés mikroszerkezettel rendelkező anyagoktól eltérő tulajdonságaiknak köszönhetik, így például a nagyobb szakítószilárdság, alacsonyabb vagy akár magasabb olvadáspont. Ezen eltérő tulajdonságokat az anyag szerkezetében nagy mennyiségben jelenlévő belső határfelületek (fázis-, szemcsehatárok) eredményezik, mely határfelületeken lévő atomok, molekulák eltérően viselkednek a szerkezet belsejében elhelyezkedő atomokhoz, molekulákhoz képest.

A nanoszerkezetű anyagok egy nagy csoportját adják a nanovastagságú rétegek (filmek), melyek vastagsága jellemzően 100 nm alatti. Különböző anyagminőségű rétegek egymásra építésével pedig nano-multiréteges szerkezetet kapunk. Az eltérő anyagtípusú, így például fém/kerámia rétegekből felépülő nano-multirétegek határfelületei nanoszerkezeti gátakat állíthatnak a rétegeket felépítő atomok, elektronok számára, ami pedig különleges elektronikai, optikai, mágneses, illetve mechanikai tulajdonságokat eredményezhet. Ezen tulajdonságok elsősorban az egyes rétegek vastagságától, periodicitásától, hibaszerkezetétől, illetve a kialakuló határfelületek jellegétől függenek. A nano-multiréteget több különböző területen is előszeretettel alkalmazzák, így legismertebben a kopással szembeni felületvédelemben, a mikroelektronika, illetve az optika területén. A rétegek egymást követő felépítésének egyik leghatékonyabb módszere a Fizikai Gőzfázisú Leválasztás (angolul: Physical Vapor Deposition: PVD). A PVD módszerrel előállított nano-multirétegek egyik fő jellemzője a nem-egyensúlyi, metastabil szerkezet. A multirétegek megbízható, hosszútávú alkalmazása számára ugyanakkor fontos a rétegszerkezet termikus stabilitási határainak ismerete.

A közelmúlta tehető a nano-multirétegek alkalmazásának egy újszerű megközelítése a kötéstechológia területén. Ezen multirétegek néhány nm vastag fém rétegekből állnak, melyeket valamilyen, a fém számára inert, többnyire kerámia rétegekkel választanak el egymástól. Az így előállított nano-multirétegek tehát egyfajta speciális nanokompozitnak tekinthetők, melyek szerkezete két eltérő anyagminőségű, periodikusan váltakozó kettős rétegből épül fel. Az elválasztó rétegek szerepe a fém nano-vastagságának megőrzése. Ez a koncepció magában foglalja a különböző nano-effektusok fellépésének lehetőségét, így a csökkentett olvadáspontot, illetve a megnövekedett atomi mobilitást a belső határfelületek mentén. Az olvadáspont-csökkenés eléréséhez a kerámia rétegnek kémiaiailag inertnek kell lennie a fém számára, illetve fontos, hogy a fém ne nedvesítse a kerámiát. A szakirodalom alapján erre

a célra fejlesztett, illetve vizsgált fém/kerámia rendszerek jellemzően az Ag [1, 2], Cu [3–5], Ag-Cu [6, 7] és Al-Si [8] alapú nano-multirétegeket foglalják magukban.

A kutatómunkám során rézalapú (Cu) nano-multiréteg fejlesztését tűztem ki célul, figyelembe véve, hogy a Cu az ipari alkalmazások során előszeretettel alkalmazott forrasztóanyag. A Cu számára elválasztó réteggént egy amorf szerkezetű alumínium-oxinitrid (Al-O-N) kerámia szolgált, a multiréteget pedig 42CrMo4 minőségű acél felületén hoztam létre. Az irodalom alapján ismert [9, 10], hogy a nano-effektusok fellépése, megfigyelhetősége minél kisebb rétegvastagság kialakításával valószínűsíthető, ugyanakkor a PVD módszerrel kialakítható rétegek esetében van egy már éppen elégségesen vastag bevonat, mely vastagság esetén egy kompakt, oldalirányban összefüggő rétegről lehet beszélni. Az irodalom alapján AlN rétegek esetében ez a feltétel 4 nm-es vastagság esetén már teljesül [7], melyre alapozva a multiréteg kialakítása során ~5-5 nm vastagságban hoztam létre az egyes rétegeket.

Figyelembe véve, hogy az irodalomban nem található információ a Cu/Al-O-N rendszert jellemző nedvesítésről, így első lépésként vizsgáltam a Cu/Al-O-N/42CrMo4 acél rendszer nedvesítési viselkedését. Az ezt követő céлом pedig a kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus stabilitásának, viselkedésének a vizsgálata volt, amit korszerű anyagvizsgáló technikák segítségével végeztem, így fókuszált ionsugaras pásztázó elektronmikroszkópia (PFIB-SEM), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), nagyhőmérsékletű röntgendiffrakciós analízis (HT-XRD) illetve pásztázó differenciál kalorimetria (DSC) alkalmazásával. A vizsgálatok célja a nano-multiréteg mikro-, illetve fázisszerkezeti változásainak tanulmányozása, a nano-vastagságra korlátozott Cu-rétegek viselkedésének a feltérképezése volt, szem előtt tartva az olvadáspont-csökkenés lehetőségének a vizsgálatát is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Fém-kerámia rendszerek nedvesítési viselkedése

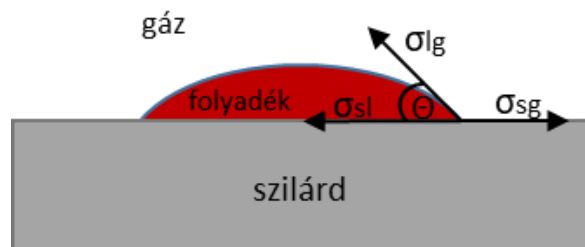
2.1.1 A nedvesítés értelmezése

Egy szilárd felülettel érintkező folyadék/olvadék fázis nedvesítésének, a nedvesítés mértékének jellemzése legegyszerűbben és ebből adódóan a legelterjedtebben az olvadékcsepp profiljának elemzésével történik (2.1 ábra) [11, 12]. A módszer alkalmas a szilárd felületek egyes fizikai/kémiai tulajdonságainak tanulmányozására, illetve a szilárd és a folyadék/olvadék fázis közötti kölcsönhatások vizsgálatára. Maga a nedvesítés fogalmának bevezetése Young nevéhez fűződik [13]. A nedvesítés mértékének a jellemzésére szolgál az egyensúlyi peremszög (Θ), ami a gáz/olvadék/szilárd fázis hármasonvonalának egy pontjában, a sík szilárd felület és az olvadék/gáz határfelülethez húzott érintő által bezárt szög az olvadékfázis irányában. A peremszög összefüggést teremt a rendszert jellemző 3 határfelületi energia között. Ez az összefüggés a Young egyenlettel fejezhető ki, mely tulajdonképpen a 3 határfelületi energiából származtatott határfelületi erők mechanikai egyensúlyát írja le:

$$\sigma_{sg} = \cos \theta \cdot \sigma_{lg} + \sigma_{sl} \quad (2.1)$$

ahol σ_{lg} az olvadék felületi feszültsége, σ_{sl} a szilárd/olvadék fázis határfelületi energiája, σ_{sg} pedig a szilárd fázis felületi energiája.

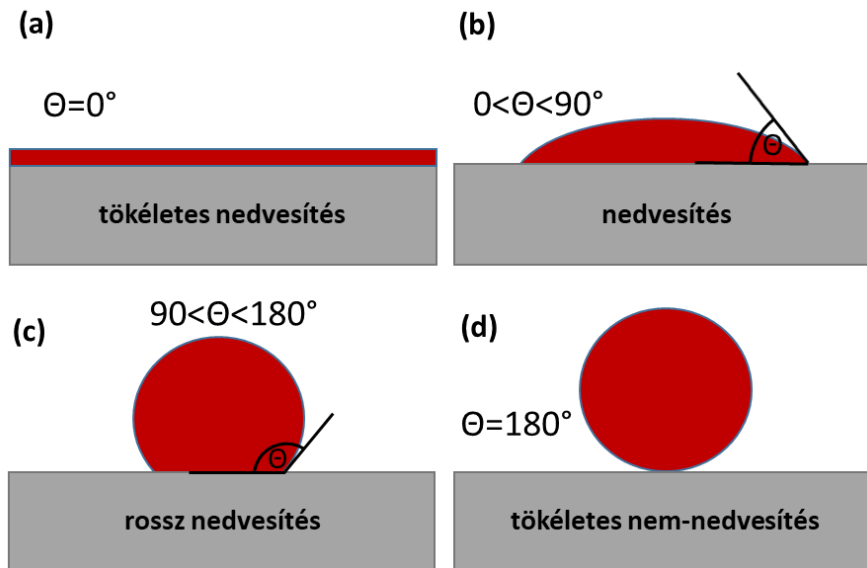
A fémolvadékok közös jellemzője, hogy meglehetősen nagy felületi feszültséggel rendelkeznek. A kis olvadáspontú fémek (Sn, Pb, Hg) esetén a σ_{lg} értéke kb. $0,5 \frac{J}{m^2}$, a közepes olvadáspontú fémeknél (Cu, Ag, Au) már kb. $1 \frac{J}{m^2}$, míg a nagy olvadáspontú fémek esetén (Fe, Ni, Ti) ez az érték közel $2 \frac{J}{m^2}$ [14].



2.1 ábra Szilárd felületen nyugvó olvadékcsepp határfelületi energiáit reprezentáló sematikus ábra

A peremszög függvényében 4 nedvesítési állapot különböztethető meg: $\theta=0^\circ$ a tökéletes nedvesítés, $0 < \theta < 90^\circ$ esetén nedvesítés, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ -nál rossz nedvesítés, $\theta=180^\circ$ esetén

pedig egyáltalán nincs nedvesítés (2.2 ábra). A peremszög habár makroszkópikus szinten jellemzi a szilárd/olvadék határfelületet, a kialakuló peremszögértéket a molekuláris szinten lejátszódó interakciók, kémiai kölcsönhatások alapvetően befolyásolják [12,15].



2.2 ábra A különböző nedvesítési állapotok jellemzése

A nedvesítés mértékének egy másik mérőszáma a termodinamikai adhéziós energia, ami a szilárd/olvadék határfelület megszüntetéséhez szükséges egységnyi felületre vonatkoztatott munka értéke, az alábbi egyenlet (Dupré) szerint:

$$W_a = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl} \quad (2.2)$$

A két egyenlet (2.1 és 2.2) kombinációja adja a Young-Dupré egyenletet:

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\sigma_{lg}} - 1 \quad (2.3)$$

Az egyenlet értelmében a kialakuló peremszöget két egymással szemben fellépő erő határozza meg: az olvadék és szilárd fázis közötti adhéziós energia (W_a) mögött álló adhéziós erő, ami a nedvesítés mértékének növekedését eredményezi, illetve az olvadékfázisban fellépő kohéziós erő, amit az olvadékfázis felületi feszültsége foglal magában (σ_{lg}) és a nedvesítés ellenében dolgozik. A 2.3 egyenlet alapján tökéletes nedvesítés abban az esetben érhető el, ha az adhéziós energia értéke az olvadék felületi feszültségének közel kétszerese, így $\cos \theta \simeq 1$. Ezt a feltételt a szilárd fém felületén elhelyezkedő fémolvadékok jól teljesítik, a határfelületen kialakuló erős fémes kötés következtében. A fémolvadékok mellett jól nedvesítik még a félvezetőket is, melyek a fázistérfogaton belül kovalens kötésűek, a felületük közelében viszont fémes jellegű kötéssel rendelkeznek [14].

2.1.2 Fém-kerámia rendszerekre jellemző nedvesítés

Ismert, hogy a legtöbb kerámia felületét a fémolvadékok nem nedvesítik jól ($\cos\Theta < 0$) az eltérő kötészerkezet következtében, így az ionokovalens oxidokat, illetve a kovalens kötésű kerámiákat, pl. AlN, BN. Ezen rendszerekben ugyanis a határfelületen csak gyenge van-der-Waals kölcsönhatások jellemzőek. Jól nedvesítik viszont a jellegükben részben fémes kötésű kerámiákat, így a legtöbb karbidot, boridot, illetve egyes nitrideket is. Előfordulhat ugyanakkor, hogy az olvadékok által alapvetően jól nedvesíthető anyagok felületén nem nedvesítésre jellemző $\Theta > 90^\circ$ -os peremszög alakul ki. Ennek oka főként a szilárd fázis felületén kialakuló oxidréteg, ami gátolja a nedvesítést, így például az említett fémes jellegű kerámiaszubsztrátok esetében [14, 16]. Emellett a fémolvadékok nedvesítését a környezetben jelenlévő oxigén már akár 10^{-10} - 10^{-15} bar parciális oxigénnyomás esetén is befolyásolhatja. A fémolvadékban (M) feloldódott oxigén (O) interakcióba lépve a fématomokkal OM klasztereket képezhet, ami ionos jellegű kötésének köszönhetően a fém/kerámia határfelületre adszorbeálódva az adhéziós energia értékének növekedését eredményezheti [17, 18].

Fémolvadék-kerámia rendszerekben a nedvesítés folyamatát segítheti az olvadék/szilárd fázis határfelületén keletkezett összefüggő vegyületréteg is, melyet a fémolvadék jobban nedvesít a kerámia felületénél. Ez a folyamat a reaktív nedvesítés, melynek egyik fő jellemzője a kiinduló peremszög nagyobb mértékű változása az idő előrehaladtával. Reaktív nedvesítés előfordulhat fém/fém rendszerekben is, illetve eredményezheti akár a nedvesítési tulajdonságok romlását is. Míg a nem-reaktív nedvesítés során a csepp szétterülésének ideje $\approx 10^{-2}$ s, addig a reaktív nedvesítés esetén ez az idő akár 10 - 10^4 s is lehet [17, 19].

2.1.3 Cu-olvadék/AlN, Al₂O₃, Al-O-N rendszerre jellemző nedvesítés

A Cu-olvadék vákuum környezetben nem nedvesíti jól sem az AlN kerámia felületét, sem pedig az Al₂O₃ kerámiát, az alábbiak szerint:

Rhee és társai [20] vizsgálata alapján, a Cu-olvadék a polikristályos AlN kerámia felületét $\Theta \approx 153^\circ$ -kal nedvesíti a Cu olvadáspontján (1085°C), vákuum atmoszférában ($1,3 \times 10^{-9}$ bar). A vizsgálat során nem figyeltek meg kémiai reakcióra utaló jelet az olvadék/AlN határfelületen. Egy másik tanulmányban 1100°C -on, $< 9 \times 10^{-9}$ bar nyomáson, előzőleg izostatikus sajtolással előállított AlN kerámia felületén lévő Cu-olvadék esetében 131° -os peremszöget mértek, mely peremszög nem változott az idő előrehaladtával [21].

Eustathopoulos és társai Al_2O_3 egykristály felületén 1100°C -on, vákuum illetve inert atmoszférában vizsgálták a Cu-olvadék nedvesítését, mely megállapításuk szerint $\Theta = 128\text{--}130^\circ$ -os peremszöget alakít ki, a nedvesítési folyamat során az adhéziós energia értéke pedig $450\text{--}490 \text{ mJ/m}^2$ volt [19,22].

Darrell és társai [23] Al_2O_3 egykristály (zafirüveg) felületén elvégzett nedvesítésvizsgálat során megfigyelték, hogy mind az oxigén jelenléte (parciális O_2 nyomás), mind az Al_2O_3 egykristály orientációja, tehát a felület kristálytani síkja befolyással van a Cu-olvadék nedvesítésének a mértékére. Meglátásuk szerint az Al_2O_3 orientációtól függő nedvesítési hatását az egyes kristálytani síkok eltérő felületi energiáinak a függvényében fejtette ki. Megfigyelték, hogy a parciális oxigénnyomás hatása a Cu-olvadék felületi feszültségére a Gibbs-Langmuir görbének megfelelően történik, tehát az oxigénnyomás növekedése (10^{-20} - 10^{-2} bar nyomástartományban) a felületi feszültség csökkenését eredményezte. A parciális oxigénnyomás emellett a Cu-olvadék/ Al_2O_3 határfelületre is hatással volt, ami a Cu-olvadék peremszögének csökkenését eredményezte. A hatásmechanizmust ugyanakkor nem fejtették ki részletesebben.

Chaklader és társai [24] szintén az oxigén hatását vizsgálták Al_2O_3 egykristály (zafir) felületével érintkező Cu-olvadék esetében. A vákuumban ($p = 1,3 \times 10^{-8}$ bar), 1230°C -on végzett nedvesítési kísérletet megelőzően a Cu-be réz-oxid (CuO) formájában oxigént juttattak, és megfigyelték, hogy a hozzáadott oxigén nélküli Cu 163° -os peremszöge, 50 tömeg% CuO hozzáadásával (így 6,68 tömeg% O tartalom) 27° -ra csökkenthető. A megfigyelt jelenséget a reaktív nedvesítés mechanizmusával magyarázták, a Cu-olvadék/ Al_2O_3 határfelületen CuAlO_2 vegyület képződését figyelték meg. Véleményük szerint az alkalmazott kísérleti körülményen instabil CuO a Cu-csepp határfelületén Cu_2O -vá redukálódott, majd az Al_2O_3 -dal reagálva CuAlO_2 vegyületet képzett. Fém-tiszta olvadék esetében nem található ugyanakkor utalás az általam fellelhető irodalomban arra, hogy a Cu reaktívan nedvesítené az Al_2O_3 felületét.

Az amorf szerkezetű alumínium-oxinitrid (Al-O-N) kerámia főként vékonyréteggént hozható létre különböző gázfázisú módszerek segítségével, így pl. kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD), fizikai gőzfázisú leválasztás (PVD), elektron-ciklotron rezonancia (ECR) alkalmazásával, illetve további utólagos nitridáló, vagy oxidáló hőkezelések kombinálásával [25–27]. Az előállított Al-O-N vékonyrétegek összetételüktől függően AlN, Al_2O_3 , illetve AlO_xN_y fázisokból állhatnak [25,28]. A vékonyrétegek ezen fázisokra jellemző tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek az oxigén- illetve nitrogéntartalom szabályozásával változtathatóak [27].

Tudáshiány: Az általam fellelhető irodalomban szereplő tanulmányok elsősorban tömbi AlN, illetve Al₂O₃ kerámiák Cu-olvadék általi nedvesítésének eredményeit ismertetik. Nem található információ ugyanakkor az amorf szerkezetű Al-O-N kerámiarétegek felületén fémolvadékokkal végzett nedvesítési kísérletek eredményeiről.

2.2 Fázis inverzió jelensége felületi oxidréteggel borított szilárd fém felületén elhelyezkedő fémolvadék esetén

A fázis inverzió nevéből adódóan egy olyan folyamatot jelent, melynek során két (vagy több) fázis elhelyezkedésüket tekintve egymással felcserélődik. Ezt a fogalmat többnyire az emulziókkal foglalkozó területeken használják [29], a fémolvadékok nedvesítésvizsgálata során, illetve a forrasztással foglalkozó tudományterületeken ugyanakkor ez egy kevésbé előforduló jelenség. A forrasztási technológiákkal kapcsolatos kutatások során ugyanakkor megfigyeltek olyan érdekes jelenségeket, melynek során az oxidréteggel borított szilárd fémek felületén megolvasztott forrasztanyag (fémolvadék) az oxidréteg/szilárd fém határfelület mentén indult terjedésnek, az oxidréteg külső felülete (oxidréteg/atmoszféra határfelület) helyett.

Cohen és társai [30] Au-Ni forrasztótvözet esetében figyelték meg, hogy a megolvadt ötvözet a vizsgált korrózióálló krómacél felületi oxidrétege (Cr₂O₃) alá áramlik. A kísérlet előtt a krómacél felületére helyezték a porállagú ($d < 76 \mu\text{m}$) Au-Ni ötvözetet, majd egy fűthető pásztázó elektronmikroszkópban, $p < 1,3 \times 10^{-7}$ bar nyomáson ráolvasztották az ötvözetport. A jelenséget alapvetően két egymást követő részfolyamatra bontották: az olvadék penetrációjára, illetve ezt követő szétterülésére. A penetrációs folyamat alatt az oxidréteg áttörését, majd ezt követően az olvadék oxidréteg alatti megjelenését értették. Megfigyelték, hogy az olvadék elterülésének kezdetéhez bizonyos inkubációs időre volt szükség. Az oxidréteg áttörése véleményük szerint az oxidrétegben keletkezett szerkezeti hibák mentén történt, mely hibák meglátásuk szerint az Au-Ni olvadék fluxáló hatásának következtében jöttek létre. Ez a hatás abban nyilvánult meg, hogy az olvadékcseppek elzárták az alattuk elhelyezkedő Cr₂O₃ réteget a vákuumban még jelenlévő oxigéntől, ezáltal lecsökkentve az oxigénpotenciál értékét az oxidréteg felületén. Ennek következtében az acél felületén feldúsult Si ötvözőatomok reakcióba léptek a króm-oxid réteggel, és áttörték a kb. 100 nm vastagnak meghatározott oxidréteget. Említést tesznek egy vékonyabb Cr₂O₃ réteg felületén elvégzett kísérletről is, ugyanakkor nem hasonlítják össze az egyes rétegek áttöréséhez szükséges inkubációs időt. Az oxidréteg áttörését követően a fémolvadék szétterülése meglátásuk szerint egy spontán végbemenő folyamat,

melynek során a fémolvadék az oxidréteg belső felületével, illetve az acél felületével alakít ki új határfelületeket. A spontán végbemenő folyamat véleményük szerint arra utal, hogy a jelenséget kísérő Gibbs-energia változás negatív.

Egy ezt követő tanulmányukban megfigyelték ugyanakkor [31], hogy a szétterülés folyamata egy adott idő után megáll, és csak magasabb hőmérsékletre történő hevítés hatására folytatódik. Megállapították, hogy a jelenség mögött a fémolvadék beötvöződése áll. Az Au-Ni olvadék érintkezve az acél felületével Fe atomokat oldott be, ami az eutektikus összetétel megváltozása miatt az Au-Ni ötvözet likvidusz hőmérsékletének növekedését eredményezte, melynek következtében az olvadék megszilárdult. Fontos szempont esetükben, hogy az egyes szétterülő olvadékcsseppek mikroszkópikus méretűek (néhány mikrométer átmérőjű cseppek), melyek összetétele így viszonylag rövid időn belül meg tudott változni.

A szakirodalom említést tesz olyan esetről is, melynek során a fémolvadék szétterülése időben nem folytonosan ment végbe, hanem több egymást követő lépésben. Ennek legfőbb okát a szilárd fém felületén lévő oxidréteg lokális hiányának, nagyobb méretű repedéseinek tulajdonítják, mely repedések az olvadék terjedésének lelassulását/megszakadását eredményezik. Gale és társai [32] a Ni-P olvadék Ni, illetve Ni-Cr (5, 10, 15, 20 tömeg% Cr) szubsztráton való terjedésének időszakos megszűnését, majd újraindulását két egymással versengő folyamatnak tulajdonították. Az egyik folyamat az olvadéknak a szubsztrát oxidmentes, szabad felületén történő terjedése az oxidréteg repedése mentén, a másik folyamat pedig az olvadék felületi oxidréteg alatti terjedésének folytatódása a repedés másik oldalán. Megállapításuk szerint az oxidmentes felületen történő elterülés sokkal kedvezőbb a fémolvadék számára, viszont a szubsztráttal érintkező fémolvadék beötvöződése miatt, a terjedési frontvonal megszilárdulása következtében ez a folyamat megszakadhat, így a makroszkópikus csepp ismét csak az oxidréteg alá áramlás útján tud tovább terjedni. Véleményük szerint egyes rendszerek esetében a szakaszos szétterülés folyamata a fémolvadék és a felületi oxidréteg között végbemenő reakció eredményeként keletkező gáztermékkel is kapcsolatba hozható. A keletkező gáz megemelheti a szétterülő fémolvadék feletti oxidréteget, ezáltal segítve a csepp előrehaladását, a gáz a felületi repedésekhez érve azonban kiszökhet a rendszerből, így ez a hatása megszűnik.

A szerzők [33] Ni-Si-B forrasanyag nedvesítésvizsgálata során ($p=2 \times 10^{-9}$ bar) is megfigyelték a forrasolvadék Ni-48 at% Al szubsztrát felületi oxidrétege (Al_2O_3) alá történő áramlását. Két különböző esetet vizsgáltak, egy előzetes oxidáló kezelésnek kitett, illetve egy előzetesen nem

oxidált NiAl szubsztrát esetét. Megfigyelték, hogy a nem-oxidált felületű szubsztráton a Ni-Si-B olvadék szétterülése már az olvadás pillanatában elkezdődött, ezzel szemben az oxidált szubsztrát felületén az olvadék elsőként egy nem nedvesítő cseppalakot vett fel, majd ezt követően indult csak terjedésnek. A szétterülés folyamata időben folytonos volt, nem találtak a szubsztrát szemcsehatárai mentén kialakuló anyagiányt a felületi Al_2O_3 réteg szerkezetében, ami összhangban van a korábbi megfigyelésükkel [32]. A szétterülés esetükben is csak egy meghatározott idő elteltével indult el, mely idő megállapításuk szerint a forraszolvadék és a felületi oxidréteg közötti kémiai reakció lezajlásához szükséges idő volt. Azon területeken ugyanis, ahol az olvadék a szétterülése előtt elhelyezkedett, a lehűlés után már nem találtak az oxidréteget. Véleményük szerint az olvadékcsepp felületén a környező oxigénnel történő reakció útján bór-oxid (B_2O_3) vagy boroszilikát olvadékfilm alakult ki, mely oxidban a szubsztrát Al_2O_3 rétege könnyedén feloldódhatott, ami megmagyarázza az oxidréteg eltűnését. Meglátásuk szerint ez a reakció segítette a szubsztrát oxidrétege fölött elhelyezkedő olvadékokat, hogy az oxidréteg repedésein keresztül a NiAl szubsztrát felületével kapcsolatba léphessen, majd ezt követően az oxidréteg alatt szétterülhessen. Az olvadékcsepp eredeti pozíciója alatti területtől eltekintve az oxidréteget sértetlennek találták, tehát az olvadék nem okozott jelentősebb változást benne miközben felemelte a szubsztrát felületéről.

Shen és társai [34] Al, Cu és Ag fémtiszta olvadékok nedvesítési viselkedését vizsgálták TiAl ötvözet (Ti- 48 at% Al- 2 at% Cr- 2 at% Nb) felületén, 1000, illetve 1150°C-on történő hőntartással, 10^{-8} bar nyomáson. A TiAl szubsztrátot előzetesen 800, illetve 1000°C-on eloxidálták, így egy vékony (1-2 μm) és egy vastag (10-12 μm) TiO_2 és Al_2O_3 fázisokból álló felületi oxidréteget alakítottak ki rajta. Alapvetően két különböző nedvesítési viselkedést figyeltek meg a kísérletek során: a felületi oxidréteg alá áramlás és szétterülés folyamatát, illetve az oxidréteg külső felületén (oxidréteg/atmoszféra határfelület) történő elterülést. Megállapításuk szerint a nedvesítési viselkedést elsősorban az oxidréteg vastagsága, illetve az egyes fémolvadékok és az oxidréteg közötti reakciók határozták meg. Az Al a vastag oxidréteg esetében a réteg külső felületén (oxidréteg/atmoszféra határfelület) terült el, míg a Cu és Ag olvadékok egyáltalán nem nedvesítették a felületet. A vékony felületi oxidréteg esetében viszont az Al az oxidréteg alá áramlott, és az oxid/TiAl határfelület mentén terült el már 1000°C alatti hőmérsékleten. Ezzel szemben a Cu és az Ag a vékony oxidréteg esetében az oxidréteg külső felületén indult terjedésnek.

Ezen érdekes, és első megközelítésben ellentmondásosnak tűnő megfigyeléseket a következőképpen magyarázták: az Al-olvadék a vastag oxidréteg felületét reaktívan

nedvesítette, 1000°C feletti hőmérsékleten ugyanis reakcióba lépett a szubsztrát TiO_2 felületi rétegével Al_2O_3 reakcióterméket eredményezve. A 10-12 μm vastag oxidréteg viszont túl vastag volt ahhoz, hogy a réteg alá áramolhasson, és ott terülhessen el, így az oxidréteg külső felületén indult terjedésnek. A vékony felületi oxidréteg esetén viszont az Al már hamarabb kapcsolatba tudott kerülni az oxidréteg alatti TiAl szubsztráttal (<1000°C), mintsem hogy reakcióba tudjon lépni a réteggel, mely reakció meglátásuk szerint csak 1000°C felett mehetett volna végbe, így az oxidréteg szerkezeti hibáin, repedésein keresztül a réteg alá áramolva tudott a szubsztrát felületén szétterülni nem-reaktív módon.

Véleményük szerint a Cu és Ag olvadék a vékony oxidréteg esetében szintén be tudott penetrálni az oxidréteg repedéseibe, ahol kapcsolatba került a TiAl szubsztrát felületével. Ennek következtében viszont Al-t kezdett beoldani magába. Az olvadékcseppbe beoldódott Al ezt követően az alumínium olvadékhoz hasonlóan reakcióba lépett az oxidréteggel (esetükben az olvadáspont már >1000°C), melynek következménye egy indirekt reaktív nedvesítés (szemben az Al-olvadék direkt reaktív nedvesítésével) az oxidréteg külső felületén. A felmerülő kérdést, miszerint a Cu és az Ag miért nem az oxidréteg alá áramolva terült el a TiAl felületén azzal indokolták, hogy az oxidréteggel történő reakció, tehát a réteg redukciója a külső határfelület mentén gyorsabban tud végbemenni, mint az oxidréteg/TiAl határfelület mentén. A vastagabb felületi oxidréteg esetében viszont a Cu- és az Ag-olvadék már nem tudott kapcsolatban kerülni a TiAl szubsztrát felületével, így nem tudott Al-t beoldani magába, melynek következtében változatlanul nem-nedvesítő csepp alakban maradt jelen az oxidréteg felületén.

Xu és társai [35, 36] Zn-Al forraszolvadék nedvesítési tulajdonságait vizsgálták Al_2O_3 részecskékkel erősített Al szubsztrát felületén, 420-480°C közötti hőmérsékleten, levegő atmoszférán. Esetükben az olvadék oxidréteg alá áramlásának inicializálásához szükség volt az olvadékcseppet borító Al_2O_3 oxidréteg megbontására egy tűvel történő megszúrással (pinpricking). Ezt követően azonban az olvadék szétterülése folyamatosan, időben lineárisan zajlott, ami véleményük szerint elsősorban a reaktív nedvesítésre jellemző, azonban nem figyeltek meg, és számításaik szerint a kísérleti körülmények között nem mehet végbe kémiai reakció az oxidréteg és a fémolvadék között. A megfigyelt jelenséget így egy másik mechanizmussal, a forraszolvadék makroszkópiusan megfigyelhető terjedési frontja előtt haladó, a forraszolvadékhoz hasonló összetételű vékony (oxidréteg vastagságától kisebb vastagságú) prekursor film jelenlétével magyarázták, ami egyfajta kenést biztosított a fémolvadék előrehaladásának. Arra azonban nem tértek ki, pontosan milyen mechanizmussal

juthat az olvadék az oxidréteg alá. Megfigyelték továbbá, hogy mind a hőmérséklet, mind a szubsztrát felületi érdességének növelése az olvadék terjedésének a sebességét növelte. A felületi érdesség hatásmechanizmusa meglátásuk szerint az Al kompozit és a felületi oxidréteg közötti kötés gyengülése, illetve az oxidrétegben lokális feszültséggyűjtő helyek kialakulása, melyek a szétterülő olvadék számára mind az oxidréteg felemelését könnyítik meg. A kísérleteket követően megfigyelték továbbá a kompozitban visszamaradt gázok felszabadulásának nyomait is. Megállapították, hogy a gáztalanított szubsztrát felületén sokkal lassabb az olvadék terjedési sebessége, mint az adszorbeálódott gázokat még tartalmazó felületé. Az olvadék terjedési frontvonala mentén az Al szubsztrátból felszabaduló gázok meglátásuk szerint szintén az oxidréteg felemelésének megkönnyítését eredményezik.

Tudáshiány: Az ismertett szakirodalmi tanulmányok alapján megállapítható, hogy habár a megfigyelt nedvesítési jelenségek eredménye megegyezik, a mögötte álló mechanizmusok a vizsgált rendszer sajátosságai, illetve a kísérleti körülmények alapján eltérhetnek. A legtöbb tanulmány viszont nem foglalkozik teljeskörűen azzal a kérdéssel, hogy milyen módon tud az oxidréteg felületén elhelyezkedő fémolvadék az oxidrétegben már kialakult repedéseken keresztül az alatta elhelyezkedő fémes szubsztrát felületével kapcsolatba kerülni.

2.3 Nano-multirétegek fejlesztése, stabilitásának jellemzői

Ebben a fejezetben rátérek a nano-multirétegek tématerületére, középpontban a multirétegek fejlesztési perspektíváival, illetve az előállítási módszerből, valamint a nanoszerkezetből adódó stabilitási nehézségekkel.

A nano-multirétegek 100 nm-nél kisebb vastagságú rétegekből felépülő szerkezetek, melyek kialakításának egyik leghatékonyabb módszere a gázfázisú bevonattechnológiák alkalmazása, így a Fizikai Gőzfázisú Leválasztás (PVD), illetve a Kémiai Gőzfázisú Leválasztás (CVD) módszere. A PVD módszer egyik legelterjedtebb fajtája a katódporlasztás, melynek segítségével jellemzően nem-egyensúlyi szerkezetű, szerkezeti hibákat tartalmazó bevonatok hozhatóak létre akár szobahőmérsékleten is. A módszerrel kialakíthatóak szobahőmérsékleten nem stabil fázisszerkezetek, illetve egymásban oldhatatlan fémekből álló ötvözetek is. A nanoszerkezetű multirétegek esetében különösen jelentős szerepe van a kialakított határfelületeknek, a határfelületi energiáknak. A nagy mennyiségben jelenlévő belső határfelületek ugyanis nagymértékben növelik a rendszer Gibbs energiáját [37]. Emellett a kis krisztallitméretből adódó meglehetősen rövid diffúziós távolságok, illetve az atomok szemcse-, valamint fázishatár menti nagyobb diffúziós sebessége jelentősen csökkentik a termodinamikai egyensúly eléréséhez szükséges időt, ami az instabil szerkezet átalakulásának kedvez [38, 39].

A nano-multiréteges szerkezetű anyagok több különböző innovatív alkalmazási lehetőséget is magukban foglalnak, így például a kopással szembeni felületvédelmet [40], optikai bevonatként történő felhasználást [41], a mikroelektronika [42] illetve az alacsony hőmérsékletű kötéstechológiai fejlesztések területén történő alkalmazást [43]. Az egyes eszközök folyamatos miniaturizációja felé támasztott igényekből eredően, az említett területeken alkalmazott funkcionális nano-multirétegek is egyre inkább metastabillá válnak, ezáltal hajlamosabbak az alkalmazás közbeni tönkremenetelre is. Egyes alkalmazások területén, így pl. nagyteljesítményű elektronikai eszközök esetében a metastabil szerkezetből adódó növelt mobilitású elektronok, ionok előnyösen kihasználhatók [44]. Ugyanakkor más területeken szükség van stabil állapotú multirétegekre az egyenletes, folyamatos optikai/elektronikai válaszok érdekében [45]. Belátható tehát, hogy szükség van a nano-multirétegek stabilitásának, termikus viselkedésének a feltérképezésére, a rétegben esetlegesen lejátszódó anyagi transzportfolyamatok pontosabb megismerésére.

Egy kerámiahordozó felületén elhelyezkedő fém nanoréteg esetében már jóval a fém olvadáspontja alatti hőmérsékleten is megfigyelhető egy olyan szilárdfázisban végbemenő folyamat, melynek következtében a fémréteg különálló részecskékké, szigetekké ugrik össze (angolul: dewetting) [46, 47]. Ezt a folyamatot a fém/kerámia határfelület szerkezete, az itt fellépő kémiai hatások (pl. eltérő kötés szerkezet), illetve a felületi atomok nagysebességű diffuzivitása teszi lehetővé. Abban az esetben, ha a fém nanoréteg mindkét felületét egy kerámia réteg határolja, tehát a fém szabad felületét felváltja egy újabb fém/kerámia határfelület, úgy a kerámia rétegek közé zárt fémréteg atomjainak mobilitását a [48] szerzői szerint csak a fém/kerámia határfelület jellemzői határozzák meg. Amennyiben ez a határfelület koherens, illetve a határfelületen meghatározó kémiai kölcsönhatások lépnek fel, úgy a fém atomok határfelületi mobilitása visszaszorítható [49]. Ezzel szemben az inkohérens, gyenge kölcsönhatásokkal jellemezhető felület meglehetősen gyors atomi mobilitást eredményezhet, amit a fémrétegben kialakuló vakanciaképződéshez szükséges aktivációs energia csökkentésével ér el [50].

A nano-multirétegek alkalmazási lehetőségei közül az egyik a kötéstechológia területe, melynek koncepciója az ezredforduló környékén merült fel a kapcsolódó tudományokban. A kiindulópont a hőre érzékeny alkatrészek biztonságosabb kötéstechológiai megoldásainak keresése volt, melynek köszönhetően elkerülhetőek lehetnek a nem kívánt mikroszerkezeti változások (szemcsedurulás, irreverzibilis változások, maradó feszültségek az anyagban). Az első megközelítést a reaktív nano-multirétegek adták, melyek két egymással reakcióképes, néhány nanométer (<100 nm) vastagságú fémréteg (leggyakrabban: Ti-Al, Ni-Al, Pd-Al) periodikus ismétlődéséből állnak [51–53]. Az így létrehozott bevonatokban termikus aktiválás (hőközlés) hatására intermetallikus vegyületek képződését eredményező exoterm reakciók indulnak meg, melyet intenzív hőenergia-felszabadulás kísér, melynek köszönhetően alacsonyabb hőmérsékleten hozható létre kötés a hőre érzékeny alkatrészek között [54,55].

A nanostrukturált forrasztóanyag kialakításának egy újszerű megközelítése az elmúlt néhány évre tehető, ami a különböző nano-effektusok (magnövekedett atomi mobilitás a kristallit/fázishatárok mentén, olvadáspont-csökkenés) kihasználására építve alacsonyabb hőmérsékleten megvalósítható kötéskialakítást eredményezhet [43]. Ez a típusú multiréteg néhány nanométer vastagságú fém- (vagy ötvözet) rétegek, illetve a fémréteg számára kémiailag inert elválasztó rétegek (így különböző oxidok, nitridek, magasabb olvadáspontú fémek) periodikus ismétlődéséből áll. Az elválasztó rétegek szerepe a fémrétegek nano-vastagságának megőrzése az olvadás pillanatáig. A nano-vastagságra korlátozás pedig magában

rejti a fémréteg alacsonyabb hőmérsékleten bekövetkező olvadását, szemben a hagyományos mikroszerkezetű fém standard olvadáspontjával. A forrasztóanyag különböző hőtágulási együtthatóval rendelkező fém/kerámia rétegekből történő kialakítása továbbá elősegítheti az eltérő anyagminőségű, fém illetve kerámia felületek közötti kötés kialakítás alapvető nehézségeinek kiküszöbölését. Ezen rétegek alkalmazhatóak az összekötendő alkatrészek felületén kialakított bevonatként, vagy akár különálló fóliaként is [43, 56].

A szakirodalomban szereplő tanulmányok elsősorban az ipari jelentőségű fémrétegeket (forrasztóanyagként előszeretettel alkalmazott fémek) tartalmazó rendszerek előállításával, illetve vizsgálatával foglalkoznak, így az Ag [1, 2], Cu [3–5], Ag-Cu [6, 7], illetve Al-Si-alapú [8] nano-multirétegekkel.

Tudáshiány: A Cu-alapú nano-multirétegek közül az általam fellelhető irodalomban a Cu/W, illetve Cu/AlN rendszerek fejlesztésével, illetve vizsgálatával foglalkoznak. A tématerületen fellelhető tanulmányok ugyanakkor nem vizsgálják részletesen a nagyobb rétegszámú (>100) Cu/kerámia multirétegek hevítése során lejátszódó folyamatokat.

2.4 Nano-multirétegek termikus viselkedése

Ebben a fejezetben a szakirodalomban fellelhető nano-multirétegeknek a kutatásom szempontjából releváns termikus stabilitásához kapcsolódó vizsgálati eredményeit ismertetem.

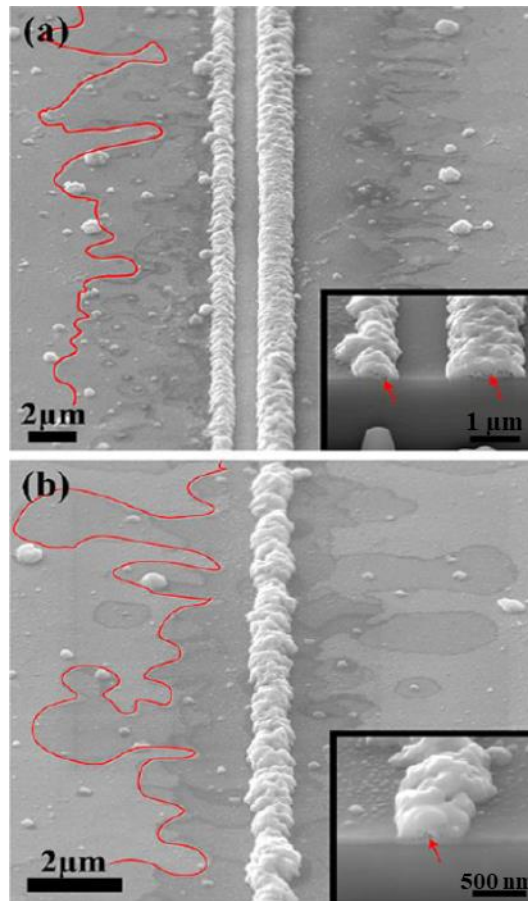
2.4.1 Cu-alapú nano-multirétegek viselkedése

Lin és társai [4] AlN/Cu/AlN nanorétegekből álló szendvicsszerkezetet hoztak létre Si₃N₄ membránok (TEM ablakok) felületén, mely szerkezetekben a középső Cu-réteg vastagságát változtatták 4 - 32 nm között. Ezen szendvicsszerkezeteket hevítették 5 perces hőntartással 350, illetve 400°C-on levegő környezetben. A 400°C-os hőkezelés után a szendvicsszerkezet felső AlN rétegének felületén különböző szerkezetű Cu képződményeket figyeltek meg elszórtan elhelyezkedve, melyek mennyisége a Cu-réteg vastagságának növelésével nőtt. 350°C-on viszont alig tapasztaltak Cu kiáramlásra utaló nyomokat a felületen, különösen a nagyobb Cu-vastagság esetében (≥16 nm). Megfigyeléseik alapján megállapították, hogy a 350°C még túl alacsony hőmérséklet ahhoz, hogy aktiválja a Cu gyors kiáramlásának folyamatát, a metastabil kristályos szerkezetű anyagokban ugyanis meghatározott mértékű termikus aktivációra van szükség a határfelület-menti atomi transzportot akadályozó energiagát legyőzéséhez. Ezzel szemben a legkisebb vastagság esetén a réteg porózusabb szerkezete újabb diffúziós útvonalakat biztosított a Cu számára, ezzel magyarázták a felületen megjelenő Cu részecskéket. Véleményük szerint a Cu kerámiafelületre történő áramlását egyrészt a Cu nanoréteg metastabil

szerkezete, másrészt a hevítés során a rétegekben lokálisan keletkező termikus feszültségek relaxációjára való törekvés eredményezte.

Ezt követően AFM tű segítségével a szendvicsszerkezetek felületén karcnyomokat, lenyomatokat hoztak létre, mellyel lokális képlékeny alakváltozást eredményeztek a Cu, illetve az AlN réteg szerkezetében. Megfigyelték, hogy ebben az esetben a lenyomatok mentén már 350°C-on is jelentős mennyiségben jelent meg a Cu, a lenyomatok közelében lévő érintetlen felületen azonban egyáltalán nem láttak Cu részecskéket. Megállapították, hogy a helyi képlékeny alakváltozással kristálytani hibákat, feszültséggradienseket eredményeztek a Cu-kristallitokban, illetve a Cu/AlN határfelület mentén. Ennek köszönhetően sikerült lokálisan lecsökkenteniük a Cu nanokristallitok határfelület-menti diffúziójának megindulásához szükséges aktivációs energiát, ami lehetővé tette a Cu gyors kiáramlását a felületre. Ugyanezen kísérleteket vákuumban (10^{-6} bar) is elvégezve azonban azt tapasztalták, hogy a felületen megjelent Cu mennyisége jelentősen kevesebb, még magasabb, 500°C-os hőntartást követően is. Megállapították, hogy a képlékeny alakváltozás mellett a felső kerámiaréteg lenyomata mentén kialakuló oxigén kémiai potenciál-gradiens is hozzájárul a Cu gyors, irányított kiáramlásához.

Egy másik tanulmányukban [50] α -Al₂O₃ egykristály felületén kialakított Cu/AlN nanomultiréteg (10-10 ismétlődő réteg) femtoszekundumos lézerbesugárzásával, majd ezt követő alacsony hőmérsékletű (360-500°C) 5 perces hőkezelés alkalmazásával vizsgálták a rétegben fellépő szilárdfázisú fémtranszport jelenségét. A lézer hasonlóan a mechanikai behatás által okozott jelenségekhez, szerkezeti változások, jelen esetben nyomófeszültségek lokális felgyülemelését eredményezte a lenyomata mentén. 360°C, illetve afeletti hőmérsékleten a besugárzott területen megfigyelték a multirétegben lévő Cu felületre történő migrációját (2.3 ábra).



2.3 ábra $10\times(\text{Cu}_{5\text{nm}}/\text{AlN}_{5\text{nm}})$ nano-multiréteg felülete és keresztmetszete lézeres besugárzást, illetve 400°C -on végzett 5 perces hőntartást követően, (a) 55 J/cm^2 , (b) 33 J/cm^2 lézer teljesítmény mellett, a piros vonal a felületre kijutott Cu melletti sötétebb kontrasztú, a rétegszerkezeten belül Cu-ben elszegényedett területet jelöli [50]

Megállapították, hogy a lézer energiájának, illetve a pásztázás sebességének változtatásával befolyásolhatják a létrejövő mikroszerkezeti változások, illetve kialakuló feszültségek mélységét, ezáltal szabályozhatják, hogy milyen mélységű rétegekből induljon meg a Cu felületre történő áramlása. Sikerült elérniük, hogy az anyagtranszport csak a legfelső Cu-rétegből induljon meg a felületre, miközben az alatta lévő Cu rétegek érintetlenek maradtak. Megfigyelték továbbá, hogy a Cu kiáramlását a kerámierétegek szinterelődése, összezáródása jellemzi, melynek okát a kapilláris erővel magyarázták. Ez a kapilláris erő meglátásuk szerint tovább segíti a Cu síkbeli, Cu/AlN határfelület menti diffúzióját.

Raghavan és társai [57] Cu/TiN nano-multirétegekből készített mikrooszlopok (micropillar) in-situ SEM mikrokompressziós vizsgálata során figyelték meg, hogy a Cu a 200°C -on elvégzett nyomóvizsgálatot követően a mikrooszlopok oldalfalán facettált megjelenésű nano-, illetve mikrokristályokat képez. Ezen kristályok mérete jellemzően nagyobb volt, mint a multirétegben lévő Cu-rétegek vastagsága, melynek alapján arra a megállapításra jutottak, hogy az egyes Cu-

rétegek a nyomás okozta feszültség, és/vagy a hőmérséklet által megnövekedett diffúzió révén áramoltak az oszlopok széléhez, majd nano/mikrokristályokká egyesültek.

A Cu-alapú nano-multirétegek termikus stabilitásának vizsgálatáról Cu/W nano-multirétegek esetében található még leírás az irodalomban. A W bár szintén fém, a réznél sokkal magasabb olvadásponttal rendelkezik, és kémiai szintén inert a Cu számára [58, 59].

Moszner és társai Cu/W nano-multiréteg termikus viselkedését vizsgálták [58] 400-800°C közötti tartományban, vákuumban ($<10^{-5}$ mbar) 100 perces izoterm hőntartás alkalmazásával. 400°C-on vonalszerű képződmények megjelenését figyelték meg a felületen, melyek facettált megjelenésű Cu kristályokból épültek fel, mely kristályok mennyisége a hőmérséklet növelésével nőtt. A Cu migrációjának hajtóereje meglátásuk szerint a rétegben kialakult termikus feszültségek csökkentése. A Cu-kristályok szabályos egyenesek menti rendeződésének okát kutatva nem találtak a felületen repedéseket, ami ezt a fajta megjelenést megmagyarázta volna. A multiréteges szerkezet megszűnésének kezdetét 700°C-tól kezdődően figyelték meg, melynek következtében a nano-multiréteges szerkezet szferoidizált nanokompozit jellegűvé vált, a Cu mátrixban elszórtan elhelyezkedő W részecskék alakultak ki. A szerkezet megváltozását jelezte a multiréteg XRD spektrumán látható, a multiréteg periodicitását jelző szuperrács reflexiók egyre karakterisztikusabb Cu és W reflexiókká alakulása is.

Egy későbbi tanulmányukban [60] megállapították, hogy a Cu felületre történő migrációját, illetve a multiréteg degradációját részben az egyes rétegek bevonatképzése során kialakult maradófeszültségek relaxációja vezérli. A Cu-rétegekben mért, kezdeti -1,5 GPa nyomófeszültség 500°C környékén relaxálódott, mely egybeesett a Cu megjelenésével a réteg felületén. A W rétegek maradófeszültségének (-3,5 GPa) jelentősebb relaxációja azonban csak később, 750-900°C közötti tartományban ment végbe, amikor a rétegszerkezet is megszűnt.

Összegzésül azt a következtetést vonták le, hogy a Cu atomok felületre történő diffundálásának jelensége egy termikusan aktivált folyamat, melyet elősegít a bevonat rétegeiben tárolt nyomófeszültségek jelenléte.

Látható, hogy a szerkezetátalakulás mechanizmusa a fém/kerámia multirétegek és a fém/fém rendszerek esetében eltér. Az előbbi esetet a Cu kiterjedt, nagy sebességű multirétegen belüli migrációja jellemzi, míg a fém/fém rendszerben a kisebb határfelületi energiával rendelkező fém a másik fémréteg feldarabolódását eredményezi más irodalmi tanulmány eredményével összhangban [61].

2.4.2 Egyéb, nem szín-Cu-alapú nano-multirétegek viselkedése

Az irodalomban fellelhetőek a Cu-en kívül más féme(ke)t tartalmazó nano-multirétegek termikus stabilitását vizsgáló tanulmányok is. Chiodi és társai [1] α - Al_2O_3 szubsztráton kialakított $\text{Ag}_{5\text{nm}}/\text{AlN}_{10\text{nm}}$ nano-multiréteg mikroszerkezeti átalakulását vizsgálták 420°C -ig történő hevítés során vákuum környezetben, illetve levegőn. 420°C -on, levegőn történő hőkezelést követően jelentős mennyiségű homogéne elhelyezkedő $1\ \mu\text{m}$ átmérő alatti gömbszerű Ag részecskéket figyeltek meg a bevonat felszínén. A jelenség mögötti okok keresése során, 200 - 280°C közötti tartományban nagyobb mértékű nyomófeszültség felgyülemelését figyeltek meg az Ag rétegekben, melynek fellépését az Ag és az Al_2O_3 szubsztrát eltérő hőtágulási együtthatójának tulajdonították. Ez a nyomófeszültség továbbhevítés hatására 280°C - 400°C közötti tartományban viszont teljes mértékben relaxálódott, az Ag-nek a multiréteg felületére történő áramlásával párhuzamosan.

Összehasonlításképpen, oxigén szegény környezetben, vákuumban történő hőkezelést is alkalmaztak. Ebben az esetben jelentősen kisebb mennyiségű Ag részecskét figyeltek meg a bevonat felületén. XPS mélységi profilanalízissel megfigyelték, hogy az oxigén meglehetősen mélyen bejutott a multiréteg szerkezetébe, a hőmérséklet növelésével egyre nagyobb oxigénkoncentrációt mértek. További vizsgálataik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy az oxigén a hőkezelés során az Ag/AlN multiréteg lokális hibahelyein keresztül behatol a multiréteg szerkezetébe, majd reakcióba lép az AlN-el és reakcióba lép az Ag felületével is. Az Ag és O közötti kémiai reakció csökkenti az Ag rétegen belüli vakancia képződéshez szükséges aktivációs energiát, ezáltal növelve az Ag atomok mobilitását, és elősegítve a kijutását a multiréteg határfelületére. Összegezve azt a megállapítást tették, hogy az Ag atomok felületre történő migrációját alapvetően a multiréteges rendszer belső határfelületeiből adódó nagymértékű határfelületi energiának a csökkentése vezérli, ami mellett egy adott hőmérséklettartományban (280 - 400°C között) a felépült feszültségek relaxációja, illetve az oxigénben gazdag környezet is közrejátszik.

Siozios és társai [62] Ag/AlN, illetve Ag/ Y_2O_3 nano-multiréteg levegőn, illetve Ar védőgázban végzett lézeres hőkezelése során figyeltek meg az Ag multirétegen belüli diffúziójára utaló folyamatot. A besugárzás hatására az Ag nanorétegekből homogéne eloszló nanorészecskék jöttek létre a multiréteg szerkezetében, melyek mérete és eloszlása elsősorban a kialakított multiréteg szerkezetétől (kerámia réteg típusa, fázisszerkezete, vastagsága) függték. A multiréteg lassabb, kemencében végzett 600°C -ig történő hevítése során pedig Ag nanoszemcséket (40 - $310\ \text{nm}$) figyeltek meg a multiréteg felületén [63].

Fémötvözet és kerámia rétegekből felépülő nano-multirétegek termikus stabilitásának vizsgálatára is található példa az irodalomban. J. Janczak-Rusch és társai [6] $\text{Ag}_{60}\text{-Cu}_{40}/\text{AlN}$ nano-multiréteget hoztak létre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ egykristály felületén, melyben az ötvözetrétegek eutektikus összetételűnek feleltek meg. Tanulmányuk során elsősorban a multiréteg hőkezelés hatására végbemenő fázisszerkezeti változására voltak kíváncsiak. A hőkezelést 420°C -ig történő hevítéssel végezték Ar védőgázban. A nano-ötvözetrétegek kiinduló szerkezete XRD vizsgálat alapján Cu-ben túltelített Ag nanokrisztallitokból (≈ 6 nm méretű), illetve Cu-ben gazdag nanokrisztallitokból (≈ 4 nm) állt. 420°C -on az Ag krisztallitok már 7 nm, a Cu krisztallitok pedig 26 nm átlagos krisztallitmérettel rendelkeztek, a Cu tehát nagyobb mértékű durvuláson ment keresztül.

A bevonat hevítése 265°C -tól kezdődően a túltelített Ag-krisztallitokban lévő Cu szegregációját eredményezte, emellett pedig megfigyelték a Cu-nek a felületközeli nanorétegekből a bevonat külső felületére történő migrációját, miközben az Ag továbbra is a rétegekben maradt. A migráció egyik hajtóereje véleményük szerint az egyes rétegekben kialakult nyomófeszültség, ami a Cu és az Ag, illetve az Al_2O_3 szubsztrát és az AlN rétegek hőtágulási együtthatóinak különbségeként alakult ki, egy nyomófeszültségi állapotot eredményezve a fémrétegek számára. A Cu atomok felületi migrációja lehetővé tette az Ag illetve a visszamaradt Cu-krisztallitok nanorétegeken belüli, illetve a felületre kijutott Cu-krisztallitok szabad durvulását. Figyelembe véve, hogy a Cu-krisztallitok nagyobb határfelületi energiával rendelkeznek, mint az Ag, a Cu durvulásának a hajtóereje nagyobb, mint az Ag-krisztallitoké, ami meglátásuk szerint magyarázatot ad arra, miért a Cu migrációja indult meg a multiréteg felületére. A Cu áramlása mögött két lehetséges mechanizmust vázoltak fel: a Cu-rétegek felületének részleges megolvadását, és/vagy az AlN réteg 265°C feletti lehetséges fázisátalakulását, ami hirtelen a kerámia-réteg Cu általi nedvesítését eredményezte.

Egy későbbi tanulmányukban [7] az AlN rétegek vastagságának hatását vizsgálták az $\text{Ag}_{60}\text{-Cu}_{40}/\text{AlN}$ nano-multiréteg termikus viselkedésére. $200\text{-}500^\circ\text{C}$ között, levegőn végzett hőntartásokkal megállapították, hogy a kerámia-réteg vastagsága alapvetően meghatározza a nano-vastag fémötvözet felületre irányuló migrációját, melynek mechanizmusa meglátásuk szerint már egyértelműen szilárd fázisú diffúzió. A nagyobb kerámia-réteg-vastagság esetén a felső AlN rétegek felrepedezése szabályos egyenesekből álló mintázatot eredményezett a felületnek, a Cu pedig ezen repedések felé irányulva, majd a repedéseken keresztül jelent meg a multiréteg felületén, Cu(O) képződményekből álló vonalhálózatot létrehozva. Ezzel szemben a vékonyabb 4 nm vastag AlN rétegek egyfajta nanopórusos membránként működtek, mely

pórusokon keresztül a Cu és Ag közvetlenül a multiréteg felületére áramolhatott, homogéнен eloszló CuO és Ag kristályokat eredményezve a felületen. Mindkét esetben megfigyelték, hogy az 5, illetve 20 perces hőntartás nem eredményezett jelentősebb változást a multiréteg felületén megjelent kristályok mennyiségében, meglátásuk szerint tehát a fém felületre történő migrációja meglehetősen gyorsan ment végbe.

Tudáshiány: Az ismertetett tanulmányok többségében egyetértenek abban, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten ($\leq 500^\circ\text{C}$) végzett hőntartások eredményeként a multiréteg fémrétegeiből kiinduló fématomok migrációja szilárd fázisú diffúzió mechanizmusával megy végbe. A magasabb hőmérsékleteken végbemenő folyamatokat viszont jellemzően nem vizsgálták.

2.5 Olvadáspont-csökkenés lehetősége nano-multiréteges szerkezetekben

Az eddig ismertetett tanulmányok a multiréteges szerkezeten belüli olvadáspont-csökkenés lehetőségét alapvetően nem vizsgálták, így ezen fejezet célja a tématerület szakirodalmának áttekintése.

2.5.1 Az olvadáspont-csökkenés jelensége

A nanoméretű anyagok esetén az olvadáspont csökkenésének (angolul: melting point depression: MPD) jelenségét már régóta megfigyelték a kutatók [64, 65]. A klasszikus termodinamika értelmében az olvadás jelensége egy elsődrendű, heterogén fázisátalakulási folyamat, mely azon hőmérsékleten megy végbe, amelyen a szilárd és az olvadékfázis Gibbs szabadenergiái megegyeznek [10]. Az olvadás folyamatával kapcsolatban több elméleti megközelítés, modell született az évek során. Lindemann [66] szerint az olvadás folyamata akkor kezdődik, amikor az atomok termikus rezgésének amplitúdója elér egy kritikus értéket, melynek során a szomszédos atomok már egymásnak ütköznek és a rács instabilitását okozzák. Az olvadás során jelentős szerepe van a határfelületeknek, ahol az olvadékképződés nukleációja már szabadon végbemehet, szemben a fázisok térfogaton belüli elrendeződésével [67]. Ezt támasztják alá azon megfigyelések, melyek különböző, az olvadékuk által tökéletesen nedvesíthető fém és félvezető egykristály esetén megállapították, hogy a határfelület egy bizonyos vastagságú rétegének olvadáspontja körülbelül a tömbi anyag olvadáspontjának a fele [68]. Az olvadás folyamata előtt tehát a szilárd fázis felületén egy folyadék/olvadékréteg alakul ki már a tömbi anyag olvadáspontja alatti hőmérsékleten, ami a hőmérséklettől függő vastagságával egyensúlyt tart a szilárd kristályos fázissal [69]. Ez a folyamat még nagyobb jelentőséggel bír vékonyrétegek esetében, amikor a kialakult olvadékréteg vastagsága

összemérhetővé válik a vékonyréteg vastagságával. A vékonyréteg vastagságának csökkentése tehát az olvadáspont jelentős csökkenését eredményezi a tömbi anyag olvadáspontjához viszonyítva.

Az olvadás folyamatának elemi mechanizmusa több modell szerint is a szilárd fázisban fellépő vakanciaképződéssel hozható kapcsolatba. Gorecki [70] több különböző kristályszerkezetű fém (fkk, tkk, hex) esetében megállapította, hogy az egyensúlyi vakanciakonzentráció az olvadás kezdetén elér egy kritikus 0,37%-ot, majd a folyadékfázis megjelenésével hirtelen 10% körüli értékre nő.

Kaptay és társai szerint a színelemek standard körülményekhez viszonyított olvadáspontjának változását több különböző tényező is befolyásolhatja. Egy V térfogatú szilárd fém Gibbs energiája az alábbi módon írható fel [9]:

$$G_s = V(G_s^0 + \Delta p_s + E_s) + \sum_i A_{s/i} \sigma_{s/i} \quad (2.4)$$

ahol G_s^0 (J/m³) a szilárd fém egységnyi térfogatára vonatkoztatott standard Gibbs-energiája, $\Delta p_s = p_s - p^0$ (Pa) a szilárd fém körül a standard $p^0=0,1$ MPa feletti többlet gáznyomás, E_s (J/m³) a szilárd fémen belüli deformációs energiasűrűség, $A_{s/i}$ (m²) illetve $\sigma_{s/i}$ (J/m²) pedig (a rendszer bármely, a szilárd fémmel érintkező i határfelülete esetén) a határfelület nagysága illetve a határfelület energiája. Ugyanezen elven írható fel a folyadékfázisra vonatkozó G_l energia értéke is. Az olvadáspont-csökkenés mértéke (MPD) legegyszerűbben a következő egyenlettel definiálható:

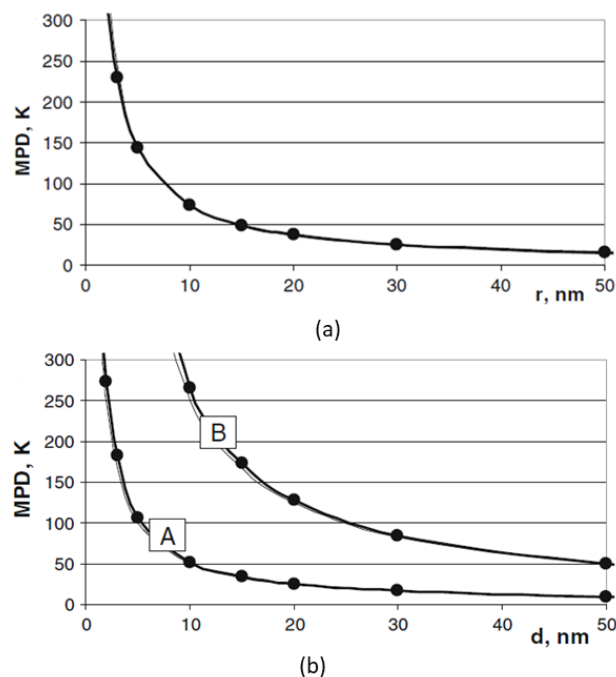
$$MPD \equiv T_m^0 - T_m \quad (2.5)$$

ahol T_m^0 (K) a fém standard olvadáspontja, T_m pedig ugyanazon anyagnak valamely tényező által befolyásolt olvadáspontja. Felhasználva az olvadást kísérő Gibbs energia változás definícióját ($\Delta_m G$) [9] az olvadáspont-csökkenés mértéke a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$MPD = \frac{\Delta p_s - \Delta p_l}{V \Delta_m S^0} + \frac{E_s - E_l}{V \Delta_m S^0} + \frac{\sum_i (A_{s/i}^{spec} \sigma_{s/i} - A_{l/i}^{spec} \sigma_{l/i})}{V \Delta_m S^0} \quad (2.6)$$

ahol A^{spec} (1/m) a fajlagos felület, V pedig a szilárd és folyadékfázis ugyanazon mennyiségének átlagos térfogata. A 2.6 egyenlet alapján az olvadáspont-csökkenés értéke 4 fő tényezőtől függ: a gáznyomás változásától, a deformációs energiasűrűség változásától valamint a határfelületi energiák, illetve a fajlagos felület (méret) változásától.

A méret csökkentésének, tehát a fajlagos felület változtatásának hatását szemlélteti a 2.4 ábra, ami egy lebegő állapotban lévő, gömb alakú szilárd Cu szemcse (2.4 a ábra) olvadáspontjának a csökkenését ábrázolja a méretcsökkenés függvényében. A 2.4 b ábrán pedig egy szintén lebegő állapotú, szilárd Cu vékonyréteg olvadáspontjának csökkenése figyelhető meg két különböző olvadási útvonalat feltételezve (A eset: a szilárd és folyadék állapotú fázis is vékonyréteget alkot; B eset: a szilárd fázis vékonyréteget, az olvadékfázis pedig gömb alakú cseppet alkot). Látható, hogy a gömb alakú szilárd szemcse méretének csökkenése valamelyest nagyobb olvadáspont-csökkenést eredményez, mint az „A” útvonalon megolvadt vékonyréteg vastagságának csökkenése. Jelentősen nagyobb mértékű olvadáspont-csökkenést eredményez azonban az olvadást követően gömb alakot felvett vékonyréteg (B eset) vastagságának a csökkenése [9].



2.4 ábra: (a) Lebegő állapotban lévő gömb alakú szilárd Cu szemcse olvadáspont-csökkenésének a mértéke (MPD) a szemcse sugarának függvényében; (b) lebegő állapotú, szilárd Cu vékonyréteg olvadáspontjának a csökkenése a réteg vastagságának függvényében, két eltérő olvadási útvonalat feltételezve: (A) szilárd és olvadékhalmazállapotú fázis is vékonyréteget alkot, (B) a szilárd halmazállapotú vékonyréteg olvadást követően gömb alakot vesz fel [9]

2.5.2 Olvadáspont-csökkenés a gyakorlatban

Az évek során számos tanulmány született a nanoméretű anyagok olvadáspont-csökkenését vizsgálva, melyek közül néhányat a 2.1 táblázatban foglalok össze. Ahogy a táblázatból is látható, az esetek jelentős részében különálló, illetve valamilyen mátrixba ágyazott

nanorészecskék olvadáspontjának változását vizsgálták. Erre a célra kezdetben az elektrondiffrakció módszerét alkalmazták, és a hőmérséklet növelése mellett a diffrakciós gyűrűk, reflexiók amorf gyűrűvé alakulásával határozták meg az olvadás kezdetét. Voltak, akik a nanoszemcsék alakjának változását tanulmányozták a mikroszkópban, és így határozták meg az olvadáspontot. Később jelentek meg az in-situ XRD vizsgálatra épülő módszerek, mely esetben a reflexiók intenzitásának változását tanulmányozták, illetve a pásztázó kalorimetriás mérések, melyek segítségével az olvadás folyamata alatt kvantitatív információkhoz is juthattak (olvadáshő).

2.1 táblázat Az olvadáspont méretfüggését vizsgáló kísérletek eredményeinek összegzése nanoméretű fémrészecskék esetén

Vizsgált fém	Dimenzió (átmérő, rétegvastagság)	Vizsgálati módszer	Megállapítás	Hivatkozás
Pb, Sn, Bi vékonyréteg különálló szigetei	5 ill. 50 nm	Elektrondiffrakció	MPD: 7-41°C, a méret csökkenésével nő	[64]
In, Pb nanoszemcsék	3-50 nm	Elektrondiffrakció	MPD: 2-190°C, a méret csökkenésével nem-lineárisan nő	[71]
Sn nanoszemcsék	4-20 nm	Elektrondiffrakció	MPD: 4-92°C, a méret csökkenésével nem- lineárisan nő	[72]
Pb nanoszemcsék	18-300 nm	Fűthető elektronmikroszkóp, részecskealak változásából	MPD: 2-38°C, a méret csökkenésével nem- lineárisan nő	[73]
Sn nanoszemcsék	5-50 nm	Pásztázó nanokaloriméter	MPD: 2-70 °C	[74]
Pb nanoszemcse	20-60 nm	In-situ XRD	megkülönböztethető volt a felületi olvadás a nanoszemcsék méretéből adódó olvadásától	[75]
Sn nanoszemcsék amorf SiO ₂ mátrixban	10-200 nm	DSC	MPD: 22-64°C, újrahevítés során a már agglomerálódott Sn szemcsék o.p-ját mérték	[76]
Sn ₃ ,5Ag nanoszemcsék	50-250 nm	DSC	MPD: 50 nm esetén 7°C, 100 nm felett nem lép fel	[77]

Speciális esetekben megfigyelték a nanoméretű fémrészecskék olvadáspontjának a növekedését is [78, 79]. Ezek többnyire bevonatolt nanoszemcsék, illetve valamilyen mátrixanyagba helyezett nanoszemcsék voltak [80, 81], melyek koherens, vagy szemikoherens módon kapcsolódtak a vele érintkező fázishoz. Ez a jelenség a kvázi 2D-s nanorétegek esetében, az irodalom alapján nagyon ritka esetekben fordult csak elő. Abban az esetben is, ha a fém vékonyréteg két másik réteg közé zárva egy szendvicsszerkezetet alkot, az olvadék heterogén nukleációjának meggátlása a vékonyrétegekben lévő különböző hibahelyek (fázishatárok, pórusok) jelenléte miatt jelentősen nehezebb [78, 82, 83].

A fém nanorétegek olvadáspont-változásával kapcsolatban jelentősen kevesebb tanulmány lelhető fel az irodalomban. Lehmert és társai [3] Cu/AlN nano-multiréteget alakítottak ki Ti-6Al-4V hordozók felületén. A réteg 10-10 nm vastag Cu és AlN rétegekből állt, melyet 750°C-on 30 percig hőkezelték Ar védőgázban. A hőkezelt bevonatok felületén, sűrűn elhelyezkedő megszilárdult Cu-cseppeket ($d < 3 \mu\text{m}$), illetve repedéseket is megfigyeltek, ami véleményük szerint a Cu megolvadását támasztotta alá, melynek felszínre jutását az AlN réteg repedései könnyítették meg. A DSC vizsgálat eredményeként két endoterm csúcsot figyeltek meg 450 °C és 750 °C közötti hőmérséklet-tartományban, ami véleményük szerint az egymástól elszigetelt Cu-rétegek olvadására utalt. A megfigyelt jelenséget két lehetséges magyarázattal támasztották alá. Egyrészt úgy gondolták, hogy az első csúcs a bevonat nagyobb mértékben hibás, felületközeli rétegeinek a megolvadását jelzi, a második csúcs pedig a kevésbé hibás szerkezetű alsó tartományhoz tartozó Cu-rétegek határfelületén meginduló olvadásra utal. A másik elképzelésük szerint, az első csúcs a Cu határfelületén beinduló olvadásnak tulajdonítható, ami viszont összekapcsolódik a felgyülemlett termikus feszültségek hirtelen felszabadulásával, lassítva az olvadás folyamatát. A második csúcs pedig az olvadás újraaktiválásához szükséges továbbfűtés eredményeként jelent meg véleményük szerint.

Ezen eredmények mélyebb megértése érdekében Kaptay és társai [84] egy termodinamikai modellt dolgoztak ki, melynek alkalmazásával a nano-multiréteges szerkezetű Cu olvadáspontjának közelítő értéke meghatározhatóvá válik. Kiindulási pontként a multiréteges szerkezetben lévő szilárd Cu Gibbs-energiáját határozták meg, ami az olvadáspont-csökkenés 3 lehetséges tényezője közül [9] csak a határfelület szerepét veszi figyelembe:

$$G_s = n * G_{m,s}^0 + 2 * N * A * \sigma_{Cu/AlN}, \quad (2.4)$$

ahol G_s [J] a Cu teljes Gibbs-energiája, n a nanoréteges szerkezetben lévő Cu anyagmennyisége, $G_{m,s}^0$ [J/mol] a Cu standard moláris Gibbs energiája, N [-] a multiréteges

szerkezetben lévő fémrétegek darabszáma, A [m^2] a multiréteg felületének nagysága, $\sigma_{s/b}$ [J/m^2] pedig a Cu és AlN rétegek közötti határfelületi energia. A modell 3 különböző olvadási útvonalat feltételezve a következő olvadáspont-csökkenés lehetőségeit határozta meg:

1. Abban az esetben, ha az AlN rétegekkel körülhatárolt Cu az olvadását követően is nanoszerkezetben marad (nem jut ki a bevonat felszínére), úgy $\text{MPD}=651/d$ (K) érték adódik, ahol d (nm) egyetlen Cu-réteg vastagsága.
2. Abban az esetben ha a Cu-olvadék kijut a multiréteg felületére, ugyanakkor az ezáltal porózussá vált multiréteges szerkezet megmarad $\text{MPD}=2580/d$ értéket határoztak meg.
3. Akkor, amikor a Cu-olvadék felületre történő kijutása mellett a multiréteges szerkezet is összeroskad, $\text{MPD}=6060/d$ érték adódott.

A felületen megjelent Cu olvadékcseppek [3] az első lehetőséget kizárták, az egyenlet paramétereit tovább pontosítva pedig: $238\text{-}609^\circ\text{C}$ közötti olvadáspont-csökkenést feltételeztek. Ez a tartomány lefedte a kísérletben megfigyelt $450\text{-}750^\circ\text{C}$ közötti olvadás jelenségét. Az olvadáspont-csökkenés mellett azonban a Cu szilárdfázisú diffúziójának szerepét is racionális lehetőségnek tartották.

Tudáshiány: Az általam fellelhető irodalomban az esetek többségében fém nanoszemcsék olvadáspontjának a változását vizsgálták, és meglehetősen kevés tanulmány foglalkozik a fém/kerámia nano-multiréteges szerkezetekben elérhető olvadáspont-csökkenés lehetőségével, ami így szintén tudáshiánynak számít.

3. Célkitűzések

Az előző fejezetben ismertetett irodalmi áttekintés alapján az alábbi pontokban foglalom össze az általam fellelhető szakirodalomban felfedezett, a kutatási témámat érintő tudáshiányt, mely tudáshiány új tudással való kitöltése a disszertációm célkitűzéseit jelenti:

1. A Cu/kerámia rendszereket illetően az irodalom foglalkozik a Cu/AlN, illetve Cu/Al₂O₃ rendszerek nedvesítési viselkedésének jellemzésével, ugyanakkor az alumínium-oxinitrid (Al-O-N) kerámia esetében nem található ezzel kapcsolatos információ az irodalomban. Az irodalomban vizsgált kerámiák ezenfelül mindegyik esetben tömbi anyagok, így érdemes lehet megvizsgálni azt az esetet, melynek során a kerámia szubmikron vastagságú réteggé kerül kialakításra.
2. A szakirodalom több példát is említ felületi oxidréteggel borított szilárd fémek felületén megolvasztott másik fém/fémötvözet nedvesítésvizsgálatával kapcsolatban, mely esetekben a fémolvadék és az oxidréteg fázis inverzió megy keresztül. Az eredmények alapján a fázis inverzió mögött álló mechanizmusok, a rendszer sajátosságai miatt azonban eltérőek, illetve a fellelt tanulmányok sok esetben nem vizsgálják teljeskörűen, pontosan milyen mechanizmussal juthat a fémolvadék az oxidréteg alá, így célszerű a saját rendszerem nedvesítési viselkedése mögötti mechanizmusok feltárása.
3. A fém/kerámia nano-multirétegek fejlesztésével foglalkozó irodalom kitér a Cu-alapú multirétegek szerkezetének, termikus stabilitásának, illetve a multirétegen belül végbemenő változások vizsgálatára. Ezen rendszerek között viszont nem vizsgálták az Al-O-N elválasztó réteg lehetőségét, illetve a nagyobb rétegszámú (>100) Cu/kerámia multiréteg termikus viselkedését.
4. A fém/kerámia nano-multirétegeket vizsgáló tanulmányok jellemzően alacsonyabb (≤500-750°C) hőmérsékleteken vizsgálják a multiréteg stabilitásának változását, célszerű tehát a magasabb hőmérséklet-tartományban végbemenő folyamatokat is felderíteni.
5. A szakirodalomban fellelhető nanoszerkezetek olvadáspontjának változását vizsgáló tanulmányok jellemzően a különálló, vagy valamilyen mátrixanyagba ágyazott nanoszemcsék esetével foglalkoznak. Az általam kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteges rendszerben elérhető olvadáspont-csökkenés lehetőségének vizsgálata így újszerű eredményeket jelenthet a tudomány számára.

4. Elvégzett kísérletek és vizsgálatok bemutatása

Ebben a fejezetben a kísérletekhez használt anyagokat, az elvégzett kísérleteim menetét, körülményeit, illetve az alkalmazott vizsgálati módszereket ismertetem.

4.1 Az Al-O-N kerámiabevonat, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakítása

A nedvesítési kísérletekhez alkalmazott kerámiaréteg kialakítása, illetve a nano-multiréteg leválasztása is 42CrMo4-es jelű (1.7225) acél hordozó (szubsztrát) felületére történt, melynek összetétele a 4.1 táblázatban látható összefoglalva. A hordozó 7×5×3,5 mm (h×sz×m) méretű lapkákra lett előzetesen feldarabolva, majd ezt követően a lapkák élei síkköszörűvel lettek megmunkálva. A nano-multiréteget ezen kívül α -Al₂O₃ lapkák (Leitz Wetzlar) felületére is leválasztottam, melyek 10×10×0,2 mm kiinduló mérettel rendelkeztek. Ezen lapkákat a DSC vizsgálat mintatartó téglényének méreteihez igazítva kisebb darabokra is feltördeltem (kb. 3×4×0,2 mm), és így kerültek bevonásra.

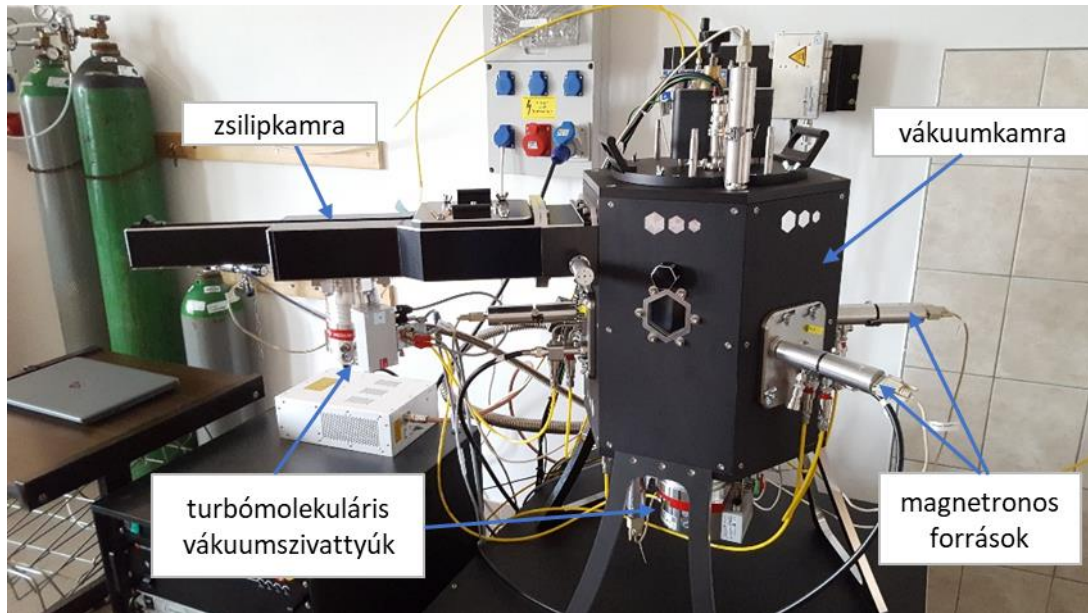
A bevonatkialakítást megelőzően szükség volt még további felületelőkészítő eljárásokra, melyek az alábbi műveleteket foglalták magukban:

- SiC papírral történő mechanikai csiszolás (500-as, illetve 800-as finomsági jelölésű csiszolópapíron)
- Polírozás 0,5 μ m részecskeméretű gyémánt paszta alkalmazásával 3, 1 illetve 0,5 μ m finomságú polírozó posztón
- Desztillált vizes öblítés
- Etil-alkoholos (96%) öblítés
- 5 perces ultrahangos tisztítás acetonban, illetve petroléterben

4.1 táblázat 42CrMo4-es jelű acél szabvány szerinti, valamint XRF és EDS módszerrel meghatározott kémiai összetétele

Kémiai összetétel (tömeg%)								
	C	Si	Mn	Mo	P	S	Cr	Fe
Szabvány szerint	0,38-0,45	max 0,4	0,6-0,9	0,15-0,3	max. 0,025	max 0,035	0,9-1,2	fennmaradó
XRF	-	-	0,78	0,15	-	-	0,98	fennmaradó
EDS	-	0,2	0,7	0,2	-	-	0,9	fennmaradó

Az Al-O-N kerámiaréteg, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakítása magnetron porlasztás (PVD) módszerével történt a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet laboratóriumában található PVD (Korvus Ltd.) berendezésben (4.1 ábra).



4.1 ábra Az Al-O-N kerámiaréteg, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakításához alkalmazott PVD berendezés

A katódporlasztás elvén működő berendezés különböző vékonyrétegek kialakítására alkalmazható. A porlasztás során a bevonat alapanyagaként szolgáló, katódnak kapcsolt target felületéről fizikai (nem termikus) elgőzöléssel juttatjuk el a leválasztandó atomokat, részecskéket a szubsztrát felületére. A porlasztáshoz nagy energiájú Ar^+ ionokat használunk, melyeket elektromos mezőben gyorsítunk fel. Az ütközés során a forrás felületéből atomok, atom klaszterek, iontörzsek válnak le, majd kondenzálnak a bevonandó szubsztrát felületén.

A PVD berendezésünkben 4 konfokálisan elrendezett magnetronos forrás található, melyekhez két egyenáramú (DC), illetve egy rádiófrekvenciás (RF) áramforrás csatlakoztatható egyidejűleg. A berendezés így alkalmas különböző fém-, illetve ötvözetbevonatok, továbbá különböző kerámiarétegek kialakítására is. Ez utóbbi rétegek kerámia targetek közvetlen porlasztásával, illetve a vákuumkamrába vezethető gázok segítségével (O_2 , N_2) reaktív porlasztás módszerével is előállíthatóak.

A rétegek kialakítása a berendezés vákuumkamrájában történt, $p < 5 \times 10^{-5}$ mbar kiinduló nyomáson. Az Al-O-N réteg kialakítása nagy tisztaságú Al target (99,999%, SRC Metals Co., Ltd) alkalmazásával, reaktív porlasztás módszerével történt 4 különböző vastagságban: 50, 170, 340 illetve 680 nm. A bevonat kialakításához az Ar munkagáz mellett N_2 illetve O_2 reaktív

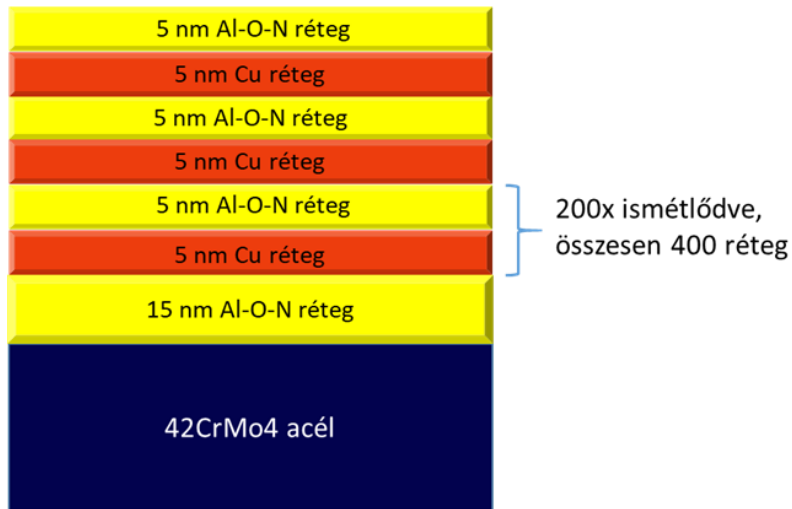
gázokat is bevezettem a rendszerbe. Az Al target felületi feltöltődésének elkerülése érdekében rádiófrekvenciás áramforrást (RF) alkalmaztam.

A nano-multiréteg Al-O-N kerámiarétegeinek kialakítása ugyanezen paraméterek alkalmazásával történt, a Cu-rétegek pedig nagy tisztaságú Cu (99,999%, SRC Metals Co., Ltd) target alkalmazásával lettek kialakítva. A rétegek előállításánál alkalmazott kísérleti paraméterek értékei a 4.2 táblázatban láthatóak összefoglalva. A Cu-rétegek kialakításához egyenáramú áramforrást alkalmaztam (DC), míg a kerámiarétegek esetében rádiófrekvenciás áramforrást. A rétegek kialakításánál a mintatartó hőmérséklete 30-40°C között volt, így a bevonandó minták hőmérséklete is.

4.2 táblázat Az Al-O-N kerámiaréteg, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakításához használt kísérleti paraméterek

Kísérleti paraméterek	Megfelelő bevonatra vonatkozó értékek		
	Al-O-N réteg	Cu/Al-O-N nano-multiréteg	
		Cu	Al-O-N
Áramforrás	RF	DC	RF
Üzemi nyomás (mbar)	$7,6 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	$7,5 \times 10^{-3}$
Ar gázáram (s-cm ³ /perc)	90	90	90
N ₂ és O ₂ gázáram (s-cm ³ /perc)	20	-	20
Áramerősség (mA)	-	110	-
Feszültség (V)	-	620	-
Teljesítmény (W)	150	68	150

A multiréteg szerkezeti kialakítását tekintve az alábbi módon épült fel: első lépésként egy 15 nm vastag Al-O-N kerámia védőréteget hoztam létre a hordozók felületén, melynek célja az acél szubsztrát és az első Cu réteg közötti esetleges kölcsönhatások elkerülése volt. Ezt követte a 200-szor ismétlődő ~5-5 nm vastag Cu illetve Al-O-N kerámiaréteg, melyek egymás után periodikusan ismétlődtek, ahogyan a 4.2 ábra is szemlélteti. A legfelső réteg így tehát egy 5 nm vastag kerámiaréteg volt.

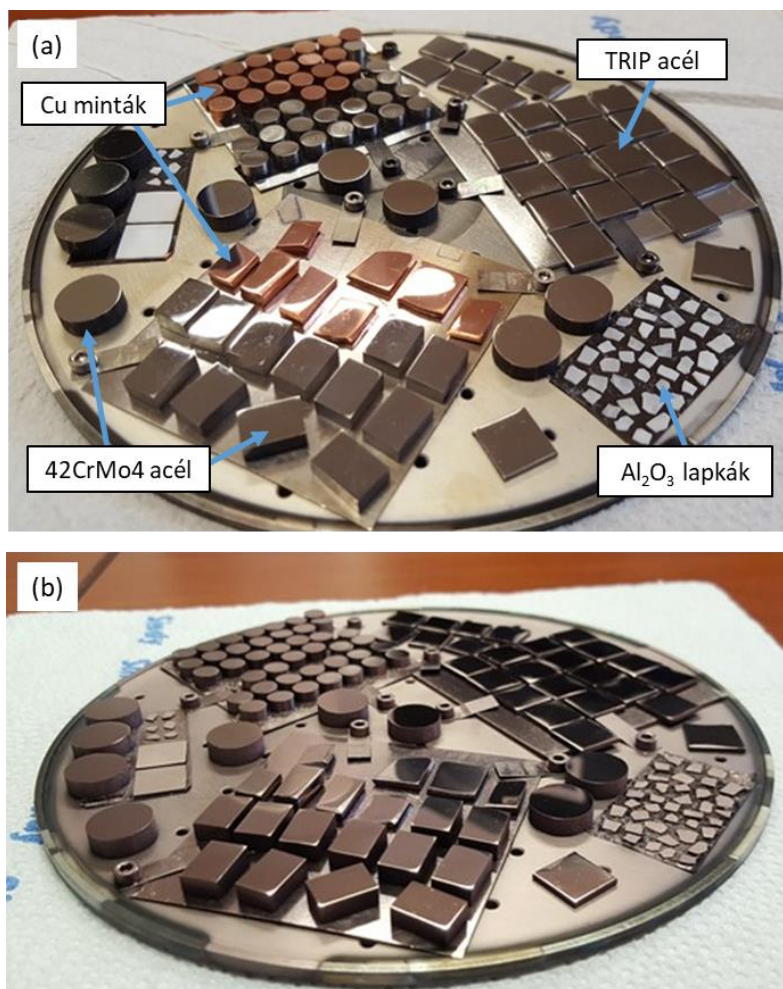


4.2 ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteg szerkezeti felépítésének sematikus ábrája

A rétegek egymást követő, időben folyamatos kialakíthatóságának érdekében egy több lépésből álló programot írtam a PVD berendezés Niobium szoftverében, melynek köszönhetően automatizált rétegekialakítás volt biztosítható (4.3 ábra). Az alkalmazott szubsztrátokról készített felvételek láthatóak a 4.4 ábrán a multiréteggel történő bevonás előtt (4.4 a ábra), illetve a bevonást követően (4.4 b ábra), melyek közül a már említett hordozókat használtam fel a saját kísérleteimhez.

Step	Time Delay	Event	Parameter	Equals	If Device	Parameter	Condition	Equals	Delete
1	1	Gas flow	Setpoint 3 set	90	None	None	None	None	X
2	1	QCM Thin Film M...	Density set	8.96	None	None	None	None	X
3	1	QCM Thin Film M...	Tooling factor set	151	None	None	None	None	X
4	1	Shutter Controller	Fiss 1	OPN	None	None	None	None	X
5	1	DC 2	Voltage set	630	None	None	None	None	X
6	1	DC 2	Current set	110	None	None	None	None	X
7	1	Shutter Controller	Throttle	CLD	Gas flow	N2	Equals	0	X
8	1	DC 2	Enabled	On	Gas flow	Ar	Is greater than	80	X
9	10	Shutter Controller	Sample	OPN	None	None	None	None	X
10	1	QCM Thin Film M...	Reset Thickness	On	None	None	None	None	X

4.3 ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakításához a PVD berendezés Niobium szoftverében készített program első 10 lépése

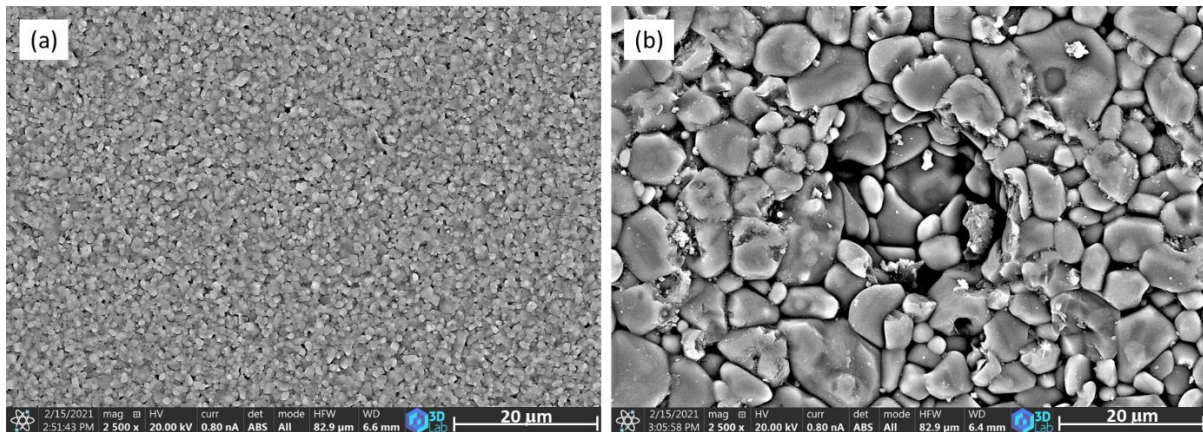


4.4 ábra Különböző anyagminőségű szubsztrátok Cu/Al-O-N nano-multiréteggel történő bevonás előtt (a), illetve után (b)

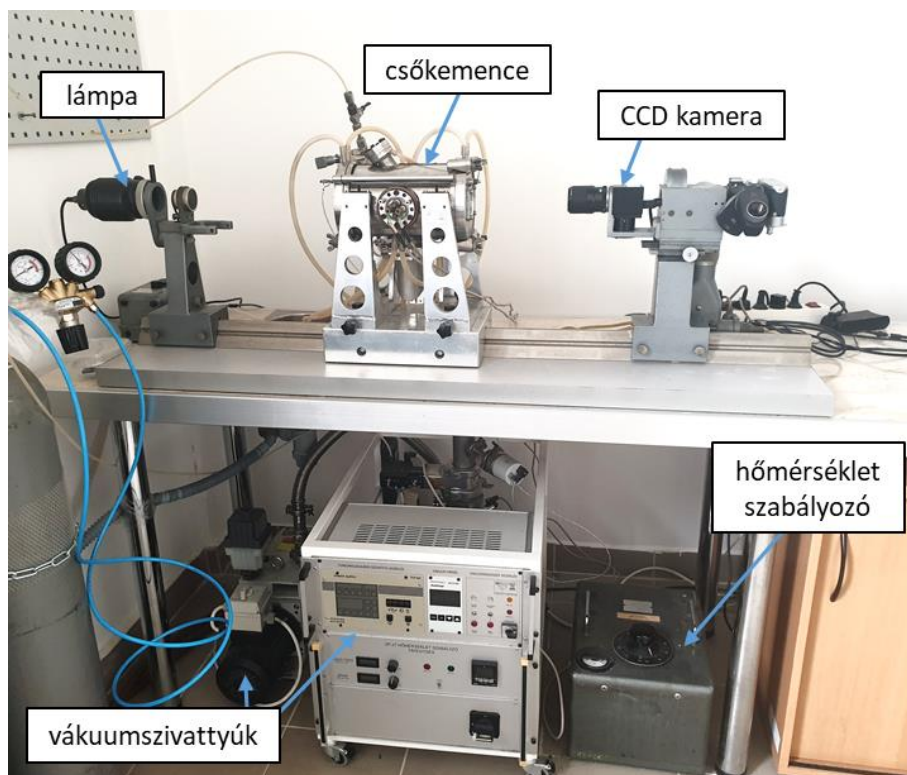
4.2 Az elvégzett kísérletek körülményeinek, illetve a vizsgálati módszerek bemutatása

4.2.1 Párolgási és nedvesítési kísérletek

A Cu-olvadék párolgási sebességének meghatározása két különböző részecskeméretű α - Al_2O_3 lapkák felületén történt (4.5 ábra). A kisebb részecskeméretű ($0,5 \dots 2,4 \mu\text{m}$) kerámialapka $10,25 \times 10,25 \times 1,4 \text{ mm}$, a nagyobb részecskeméretű ($2,4 \dots 14,8 \mu\text{m}$) pedig $10 \times 8 \times 1 \text{ mm}$ mérettel rendelkezett. A kísérletet megelőzően a kerámialapkákat, illetve a lemért $5 \pm 0,5 \text{ mg}$ tömegű Cu darabkákat 5 percig etanolba merítve ultrahangos fürdőben tisztítottam. A párolgási kísérletek a Fémteni, Képlékenylakítási és Nanotechnológiai Intézet Nanotechnológiai laboratóriumában található CCD kamerával felszerelt vízszintes vákuumozható csökemencében (olvadékmikroszkóp) történtek $1090 \pm 5^\circ\text{C}$ -ra történő hevítéssel, majd 15 percen keresztüli hőntartás alkalmazásával $(8 \pm 3) \times 10^{-8} \text{ bar}$ nyomáson (4.6 ábra).

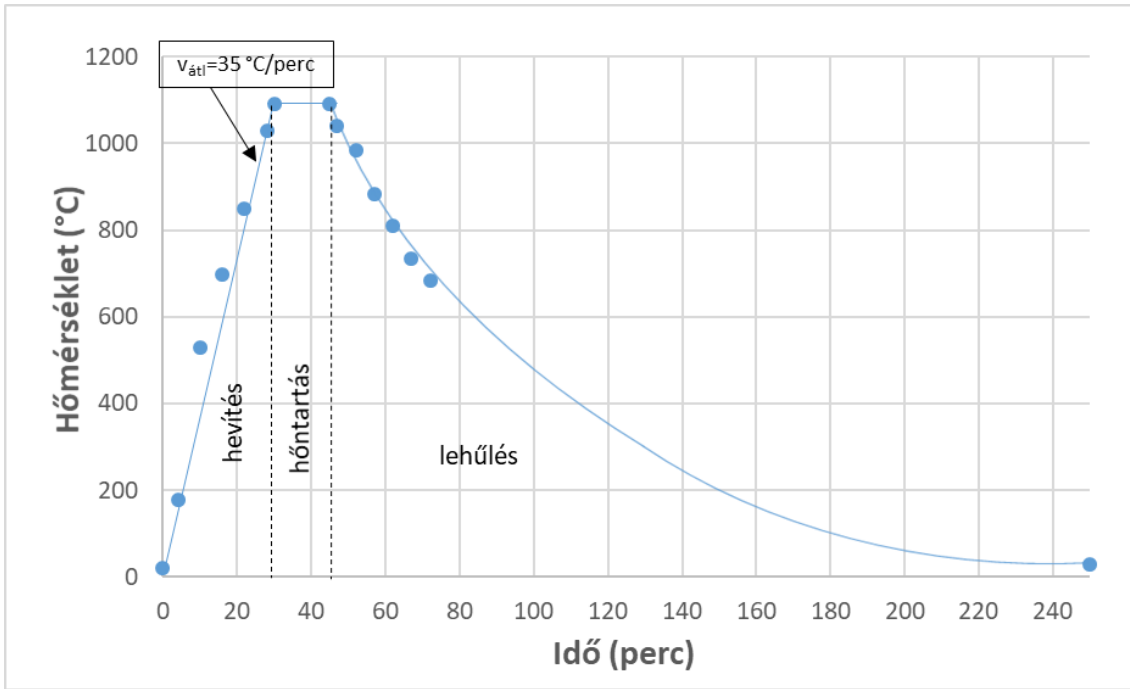


4.5 ábra A réz párolgási vizsgálata során alkalmazott (a) kisebb részecskeméretű, (b) nagyobb részecskeméretű szinterelt Al_2O_3 szubsztrátok



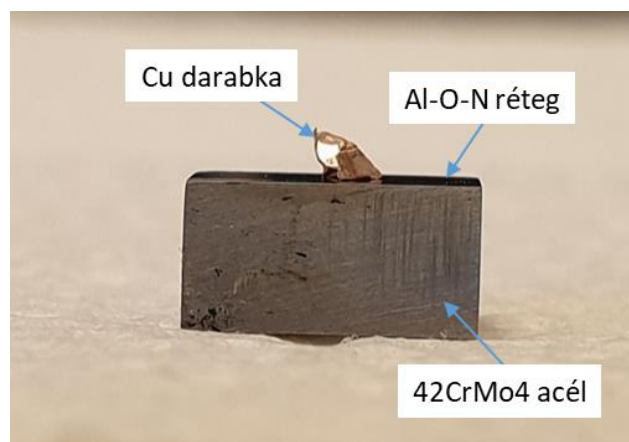
4.6 ábra A párolgási, nedvesítési, illetve a hőntartási kísérletekhez használt CCD kamerával ellátott vízszintes vákuumozható csőkemence (peremszögmérő berendezés)

A kísérletet jellemző hőkezelési diagram a 4.7 ábrán látható. A nedvesítési kísérlet, illetve a nano-multiréteg hőntartási kísérletei is ezen diagramnak megfelelően történtek, a különbség az alkalmazott hőntartás idejében volt. A lemért tömegű Cu darabkát a kerámialap felületére helyeztem, majd a csőkemencébe helyezve őket elsőként levákuumoztam a rendszert, majd ezt követően hevítettem fel őket a szükséges hőmérsékletre.



4.7 ábra A Cu-párolgási kísérlet hőkezelési diagramja, a pontok az adott időpillanatban mért aktuális hőmérsékletet jelzik

A nedvesítési kísérletekhez ugyancsak $5 \pm 0,5$ mg tömegű Cu darabkákat helyeztem a különböző vastagságú (50, 170, 340, 680 nm) Al-O-N kerámiaréteggel bevont 42CrMo4 jelű acélok felületére, melyek előállítási paramétereit a 4.1 fejezetben ismertettem. Ezen kísérletek mellett kontrollvizsgálatot is végeztem egy bevonatlan 42CrMo4-es acél felületén. A nedvesítési kísérletek a már említett csökemencében lettek elvégezve $1090 \pm 5^\circ\text{C}$ -on, 2 perces hőntartás alkalmazásával $(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-7}$ bar nyomástartományban. A kísérleti összeállításról készített felvétel a 4.8 ábrán látható.



4.8 ábra Nedvesítési kísérlet összeállítása: Cu darabka a 170 nm vastag Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4-es acél felületén

4.2.1.1 Kísérleti eredmények kiértékelése

A Cu-olvadék nedvesítési viselkedését, illetve párolgásának folyamatát a csökemence CCD kamerájával rögzítettem 1 képkocka/mp sebességgel. A Cu-olvadék peremszögének, szabad felületének illetve látható térfogatának meghatározása ImageJ képelemző szoftver segítségével történt a készített felvételeken. Az olvadék szabad felülete alatt a csepp vákuum közeggel érintkező felületét értem, nem számítva a csepp hordozóval alkotott felületét. A Cu térfogatának (V_{csepp} , m³) illetve felületének ($A_{o/g}$, m²) meghatározása az alábbi képletek alkalmazásával történt az olvadékcseppet szabályos gömbsüvegnek tekintve:

$$V_{csepp} = \frac{h\pi}{6} (3r^2 + h^2) \quad (4.1a)$$

$$A_{csepp/g} = \pi(r^2 + h^2) \quad (4.1b)$$

ahol r (m) a Cu-csepp bázissugara, h (m) pedig a Cu-csepp magassága. A meghatározott peremszögek 5-5 mérés eredményének átlagolásával születtek, míg a számított felület, illetve térfogat értékek 3-3 mérés átlagolásának eredményei.

4.2.2 Cu/Al-O-N nano-multiréteg hőntartási kísérletei

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének vizsgálata első lépésben 200...1000°C közötti tartományban végzett hőntartási kísérletek segítségével történt. A kísérleteket a már említett vákuumkemencében végeztem, melynek során a szükséges hőmérsékletre hevítettem a mintákat, majd $\pm 5^\circ\text{C}$ -os tartományban, 10 perces hőntartást alkalmaztam $(7 \pm 2) \times 10^{-8}$ bar nyomáson. A minták ezt követően a kemencében lettek szobahőmérsékletre lehűtve.

4.2.3 Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének vizsgálata DSC módszerrel

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének további vizsgálata differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) alkalmazásával történt. A mérés a feldarabolt, multiréteggel bevont $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lapkák alkalmazásával történt a szubsztrátból eredő esetleges zavaró jelek minimalizálása érdekében. A mérés vákuumban történt (10^{-7} bar nagyságrend) $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel 1250°C -ig történő hevítéssel. A vákuumozást megelőzően a berendezés 6.0 (99,9999%) tisztaságú Ar gázzal többször is átöblítésre került.

4.2.4 Mikroszerkezet-vizsgálat elektronmikroszkópia alkalmazásával

A nedvesítésvizsgálat után a minták felületi morfológiájának, illetve keresztmetszetének vizsgálata EDAX Octane Elect EDS rendszerrel felszerelt Helios G4 PFIB CXe plazma fókuszált ionsugaras pásztázó elektronmikroszkópia (PFIB-SEM) alkalmazásával történt.

A nano-multiréteggel bevont minták felületét, illetve keresztmetszetét Bruker AXS energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (EDS) felszerelt Hitachi S4800 téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp, illetve az említett PFIB-SEM berendezés segítségével vizsgáltam. A nedvesítésvizsgálat mintáinak valamint a multirétegek nagyobb felbontásban történő tanulmányozása, az MTA-ME anyagtudományi kutatócsoport FEI Tecnai G2 20 X-TWIN transzmissziós elektronmikroszkópjának (TEM) segítségével történt, melynek köszönhetően elektrondiffrakciós felvételek is készülhettek.

A minták vizsgálandó keresztmetszetének kialakítása egyrészt mechanikai csiszolat készítésével történt, illetve a nagyobb felbontás, valamint a mechanikai előkészítésből eredő sérülések elkerülése érdekében a PFIB-SEM berendezés Xe ionsugaras mintaelőkészítő funkciójának alkalmazásával történt.

4.2.5 Fázisszerkezet-vizsgálat röntgendiffrakció (XRD) alkalmazásával

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg fázisszerkezetének vizsgálata, illetve a fázisszerkezet hevítés hatására végbemenő változásának vizsgálata röntgendiffrakció (XRD), illetve nagy hőmérsékletű in-situ röntgendiffrakció (HT-XRD) alkalmazásával történt Bruker D8 Discover röntgendiffraktométer segítségével. A mérés Cu K-alfa sugárzás alkalmazásával, 40 kV és 40 mA generátor beállítással történt, $0,007^\circ(2\theta)/24$ mp sebességgel. Az in-situ nagyhőmérsékletű vizsgálatok Anton Paar HTK 1200N hevítőkamrában történtek $60^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel, Ar atmoszférában. A röntgendiffrakciós spektrumok $100\text{-}600^\circ\text{C}$ között 100°C -onként lettek felvéve, $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ között pedig 50°C -onként. Egy-egy mérés ideje 16,5 percet vett igénybe, melynek során a minta izotermikusan volt hőntartva. A kristályos fázisok beazonosítása Bruker DiffracPLUS EVA Search/Match algoritmusával történt ICDD PDF2 adatbázis alkalmazásával.

5. Kísérleti eredmények ismertetése

Ebben a fejezetben elsőként a makroszkópikus Cu-olvadék és az Al-O-N kerámiaréteggel bevont 42CrMo4 acélminta között megfigyelt nedvesítési jelenségekről adok egy részletes áttekintést. Ezt követően a vizsgálati eredmények alapján modellezés segítségével felvázolom a megfigyelt jelenségek mögött álló lehetséges mechanizmusokat.

A nedvesítésvizsgálat után áttérek a kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg fejlesztési eredményeire, melyek magukban foglalják a multiréteg mikroszerkezeti, illetve morfológiai jellemzőit, a multiréteg fázisszerkeztének hevítés hatására végbemenő változását, illetve a multiréteg termikus viselkedésének vizsgálatát. Ez utóbbit hőntartási kísérletek elvégzésével, illetve differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) módszerének segítségével vizsgáltam.

5.1 Cu/Al-O-N/42CrMo4 acél rendszer nedvesítési viselkedése

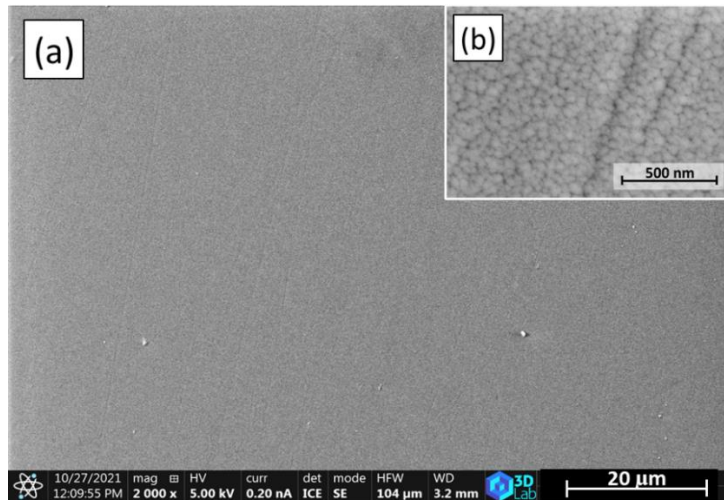
5.1.1 A kialakított Al-O-N kerámiaréteg vizsgálata

A 42CrMo4 acél felületén kialakított Al-O-N kerámiaréteg elemösszetételének eredménye az 5.1 táblázatban látható összefoglalva. A mérés a kerámiaréteg felületén történt, így a réteg szubmikronos vastagsága miatt az acél szubsztrát összetétele is mérhető volt. A táblázat adatai alapján a kerámiaréteg Al, O, illetve N elemekből áll, tehát egy Al-O-N kerámiaréteg, melynek elemösszetétele megegyezett az egyes kerámiavastagságok esetén.

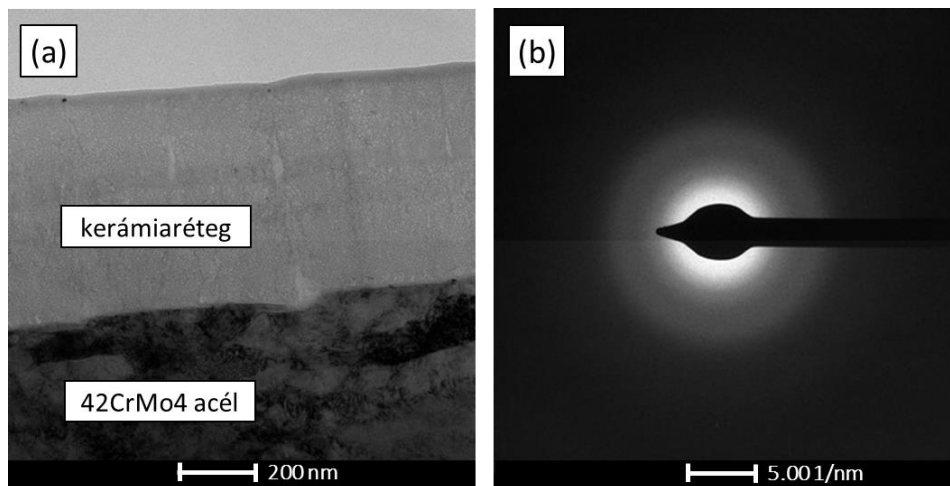
5.1 táblázat 42CrMo4 acél felületére leválasztott 340 nm vastag Al-O-N réteg EDS módszerrel meghatározott elemösszetétele

Elem		N	O	Al	Si	Mo	Cr	Mn	Fe
Összetétel	tömeg%	2	10,2	9,4	0,1	0,2	0,7	0,5	76,9
	atom%	5,7	25,2	13,7	0,2	0,1	0,5	0,4	54,3

Az acél felületére leválasztott 340 nm vastag Al-O-N kerámiaréteg felületi morfológiája az 5.1 ábrán látható. 2000x-es nagyításban az acél polírozási nyomai figyelhetők meg csak helyenként, nagyobb nagyításban viszont már láthatóvá vált a kerámiaréteg félgömbszerű részecskékből felépülő szerkezete, ami a PVD bevonatok jellegzetes morfológiája. A réteg keresztmetszetének vizsgálata TEM lamella kialakítással történt, melynek eredménye az 5.2 ábrán látható. A réteg keresztmetszetében mért elektrondiffrakciós felvételén (5.2 b ábra) amorf diffrakciós gyűrűk figyelhetők meg, mely alapján a kerámiaréteg amorf szerkezetű.



5.1 ábra 42CrMo4 acél felületén lévő 340 nm vastag Al-O-N kerámiaréteg felületéről készített PFIB-SEM felvételek: (a) kisebb, illetve (b) nagyobb nagyításban

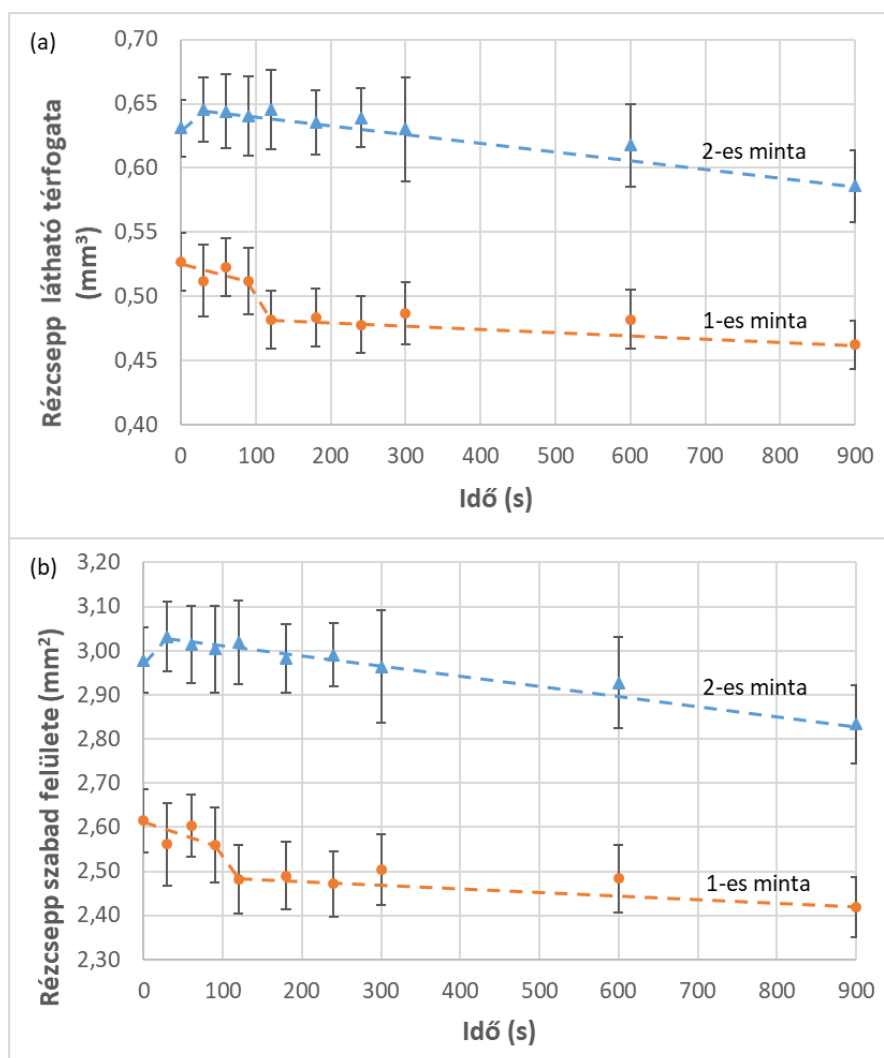


5.2 ábra 42CrMo4 acél felületén kialakított 680 nm vastag Al-O-N kerámiaréteg (a) keresztmetszetéről készített TEM felvétel, (b) a kerámiaréteg elektrondiffrakciós felvétele

5.1.2 Cu-csepp párolgási sebessége

A két különböző részecskeméretű Al_2O_3 lapka felületén mért Cu olvadékcsepp látható térfogatának, illetve szabad felületének időbeli változását az 5.3 ábra szemlélteti. A kisebb részecskeméretű kerámiát az 1-es minta, a nagyobb részecskeméretűt pedig a 2-es minta elnevezés jelöli. A 15 perces hőntartási idő alatt (900 s) az 1-es minta esetén a Cu térfogata $0,53 \pm 0,01 \text{ mm}^3$ -ről $0,47 \pm 0,01 \text{ mm}^3$ -re csökken, mialatt a csepp szabad felülete $2,60 \text{ mm}^2$ -ről $2,42 \text{ mm}^2$ -re csökken. Ezen értékekből számolható a Cu-csepp egységnyi felületére eső párolgási sebessége az alábbiak szerint: $(0,53 \pm 0,01 - 0,47 \pm 0,01) / (900 \cdot (2,51 \pm 0,1)) = - (2,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ mm/s} = - 27 \pm 10 \text{ nm/s}$. A második minta esetében a térfogat $0,64 \pm 0,01 \text{ mm}^3$ -ről $0,58 \pm 0,01 \text{ mm}^3$ -re csökken a szabad felület pedig $3,04 \text{ mm}^2$ -ről $2,84 \text{ mm}^2$ -re változik. Ugyanígy az

egységnyi felületre eső párolgási sebesség: $(0,64 \pm 0,01 - 0,58 \pm 0,01) / (900 * (2,94 \pm 0,1)) = - (2,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ mm/s} = - 22 \pm 8 \text{ nm/s}$. Látható, hogy a két számolt párolgási sebesség átfedésben van egymással, így ezen két érték átlagolásával meghatározható a Cu-csepp párolgási sebessége, ami: $- 25 \pm 11 \text{ nm/s}$.

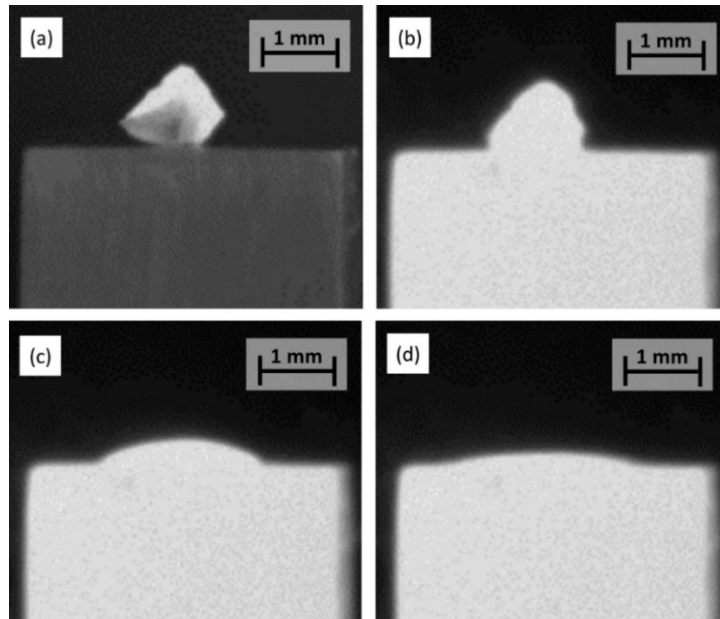


5.3 ábra A Cu olvadékcsepp (a) látható térfogatának, illetve (b) szabad felületének változása az idő függvényében a Cu olvadásának kezdetétől mérve, 1-es minta nagyobb részecskeméretű, 2-es minta kisebb részecskeméretű Al_2O_3 lapka felületén meghatározva

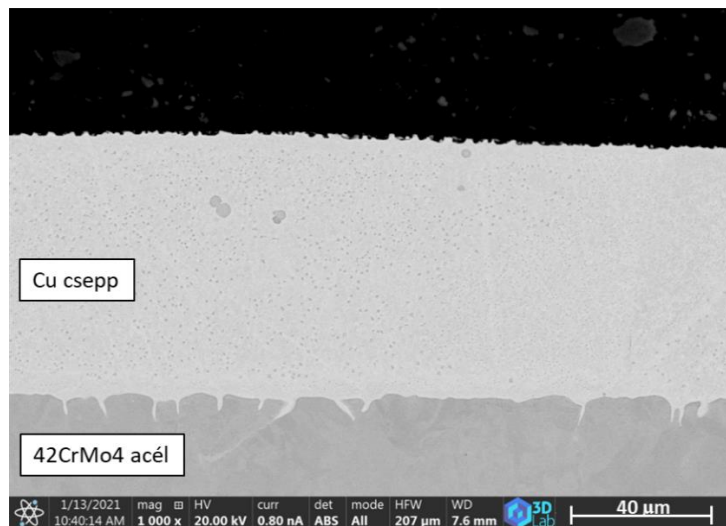
5.1.3 A Cu-csepp peremszögének, illetve látható térfogatának időbeli változása

A bevonat nélküli acél felületén elvégzett nedvesítési kísérletek felvételei az 5.4 ábrán láthatóak. Közvetlenül az olvadás pillanata előtt megfigyelhető a Cu darabka éleinek lekerekedése (5.4 b ábra), majd az olvadás pillanatában (5.4 c ábra) a Cu-olvadék elterül az acél minta felületén $35 \pm 2^\circ$ -os peremszöget kialakítva. Az idő előrehaladtával a Cu-csepp tovább terül a felületen, 30 mp-et követően $16 \pm 2^\circ$ -os peremszöget elérve (5.4 d ábra, 5.2 táblázat). Ugyanezen idő alatt a Cu-csepp térfogata az eredeti térfogat 83%-ára csökkent (5.3 táblázat),

melynek egyik oka valószínűleg az acél szubsztrát szemcsehatárainak nedvesítése (5.5 ábra) [85, 86], emellett pedig a szabályos gömbsüveg geometriától történő eltérést is magában foglalhatja.



5.4 ábra A Cu-csepp olvadási folyamata a bevonat nélküli 42CrMo4 acél felületén: (a) kiinduló állapot, (b) közvetlenül olvadás előtt, (c) az olvadás pillanatában, (d) az olvadást követő 30. mp-ben



5.5 ábra 42CrMo4-es jelű acél felületén lévő Cu-csepp keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvétel, a határfelületen megfigyelhető a szemcsehatár-nedvesítés

A Cu-csepp adott időpillanatokban mért peremszögének értékét az 5.2 táblázatban foglalom össze, a Cu látható térfogatának időbeli változása pedig az 5.3 táblázatban látható. Az összehasonlíthatóság érdekében az abszolút térfogattértek helyett az olvadás pillanatában mért térfogatra vonatkoztatott relatív térfogatszázalék értékeket adtam meg. A mért

térfogatértékeket továbbá korrigáltam az 5.3 ábra alapján számolt Cu párolgási sebességével, tehát az elpárolgott térfogatot hozzáadtam a mért értékekhez. A Cu-csepp kiinduló térfogatát a Cu sűrűségének (8,00 g/cm³ [87, 88]), illetve tömegének ismeretében határoztam meg. A táblázat adataiból látható, hogy az 50, illetve 170 nm vastag kerámiaréteg esetében a Cu-csepp kiinduló térfogata már 100% alatti, ami alapján feltételezhető a Cu-csepp kerámiarétegbe történő penetrációja.

5.2 táblázat Bevonat nélküli, illetve Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4 acél felületén megolvasztott Cu peremszögének értéke az adott időpillanatban

Idő (s)	Rézolvadék peremszöge (°)				
	nincs bevonat	50 nm vastagság	170 nm vastagság	340 nm vastagság	680 nm vastagság
0	35±2	41±2	69±8	116±3	111±3
1	32±3	31±3	36±2	115±4	109±3
5	32±3	24±3	31±1	116±4	109±4
8	31±2	16±3	18±1	115±4	108±4
9	31±2	16±4	14±3	19±2	109±4
12	31±2	11±1	9±3	12±2	108±3
15	19±2	8±1	9±2	11±3	107±3
23	18±2	6±1	6±2	9±4	107±3
24	18±2	6±1	6±2	9±4	29±2
30	16±2	6±1	6±3	10±2	10±2

5.3 táblázat Bevonat nélküli, illetve Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4 acél felületén megolvasztott Cu látható térfogatszázaléka

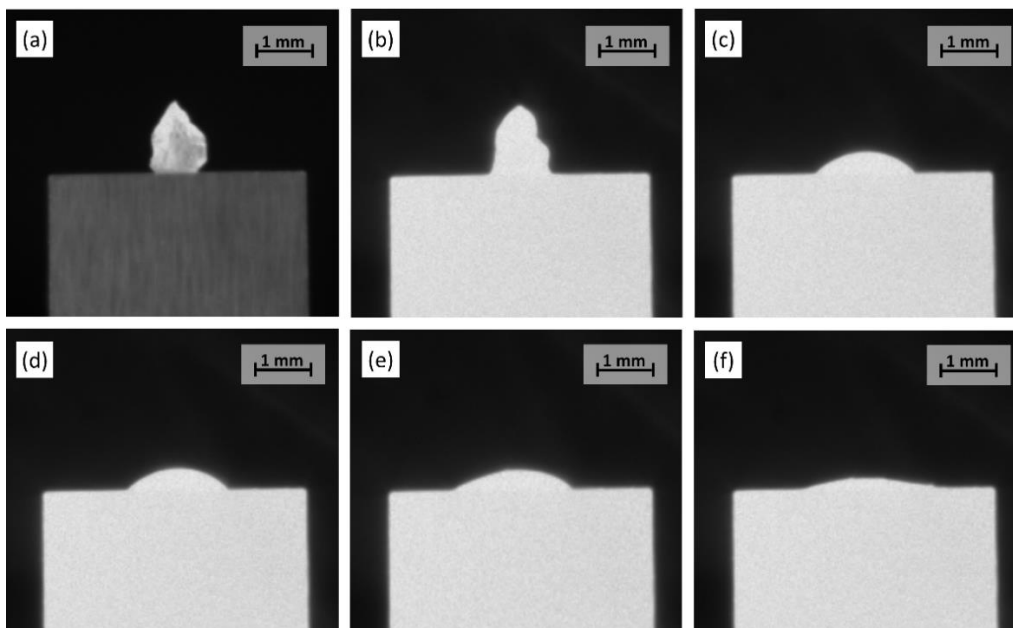
Idő (s)	$\frac{V_{lát}}{V_0} \cdot 100 (\%)*$				
	nincs bevonat	50 nm vastagság	170 nm vastagság	340 nm vastagság	680 nm vastagság
0	100	79±5	72±5	100	100
1	96±7	79±2	59±4	98±2	98±7
5	98±7	59±5	56±4	101±4	99±7
8	97±8	56±9	33±4	100±4	101±5
9	97±5	55±8	21±5	59±4	102±6
12	97±7	50±5	19±4	42±8	102±7
15	97±6	21±5	13±4	29±7	100±6
23	93±6	-	-	-	98±6
24	91±7	-	-	-	59±3
30	82±7	-	-	-	42±7

* $V_{lát}$: a Cu adott pillanatban mért látható térfogata, V_0 : a Cu kiinduló térfogata

A vastagabb, 340 illetve 680 nm vastagságú kerámiarétegek esetében a Cu-csepp $116 \pm 3^\circ$ illetve $111 \pm 3^\circ$ -os peremszöget alakított ki az olvadás pillanatában (5.2 táblázat). Ezen értékek valamelyest kisebbek az irodalomban szereplő AlN (131 - 153°) [16, 21], illetve Al₂O₃ kerámia

hordozók (123-163°) felületén mért eredményeknél [19, 22, 24], melyek kristályos tömbi anyagok, a vizsgált Al_2O_3 pedig jellemzően egykristály. A nedvesítés eredményében ugyanakkor megegyeznek, a rossz nedvesítés oka valószínűleg abban rejlik, hogy a fémes kötéseket tartalmazó Cu-olvadék, illetve az ionos/kovalens kötéseket tartalmazó kerámiaréteg között kialakuló adhéziót csak gyenge van der Waals erők tudják biztosítani [14, 89]. Az 5.2 táblázat adataiból az is látszik, hogy az 50, illetve 170 nm vastag kerámiarétegek felületén az olvadás pillanatában mért peremszög az acél szubsztrát felületén mérhető, illetve a vastagabb kerámiarétegek felületén mért értékek között helyezkedik el. Ennek oka nagy valószínűség szerint a Cu-nek a kerámiaréteg repedéseibe történő penetrációja.

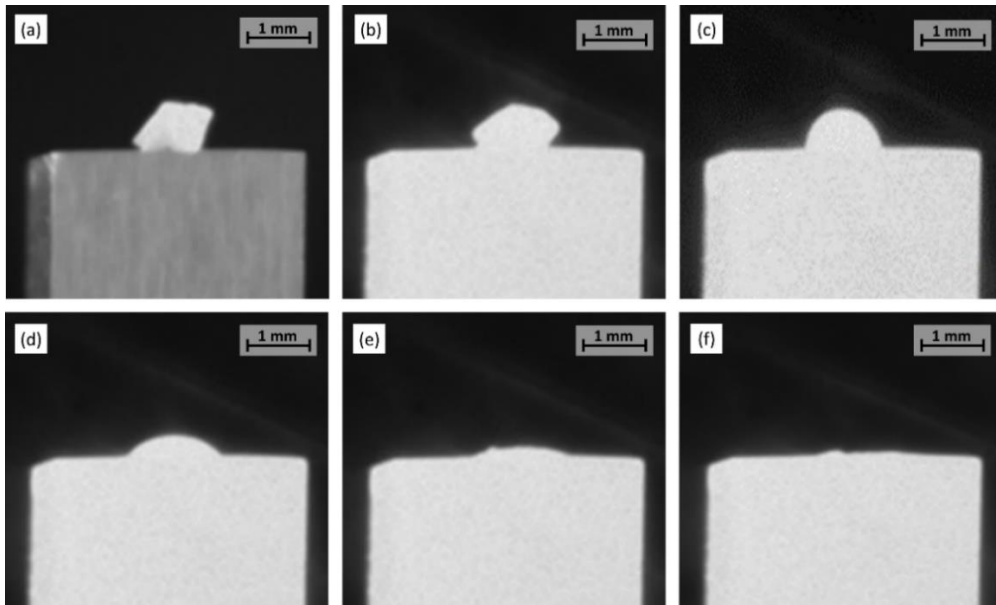
Az 5.6 ábra illetve az 5.2 táblázat alapján az 50 nm vastag Al-O-N kerámiaréteg esetében a Cu $41 \pm 2^\circ$ -os peremszöget alakít ki az olvadás pillanatában (5.6 c ábra). 1 mp után a peremszög lecsökken $31 \pm 3^\circ$ -ra (5.6 d ábra), majd az 5. mp-ben tovább csökken $24 \pm 3^\circ$ -ra (5.6 e ábra). Ezzel párhuzamosan a Cu térfogata is lecsökken az 5. mp-re 59%-ra. A 15. másodpercben a peremszög már $8 \pm 1^\circ$, illetve a felvételen (5.6 ábra f) szilárd részecskék is megfigyelhetők a csepp felületén, ami arra enged következtetni, hogy a kerámiaréteg felúszhatott a Cu-csepp tetejére.



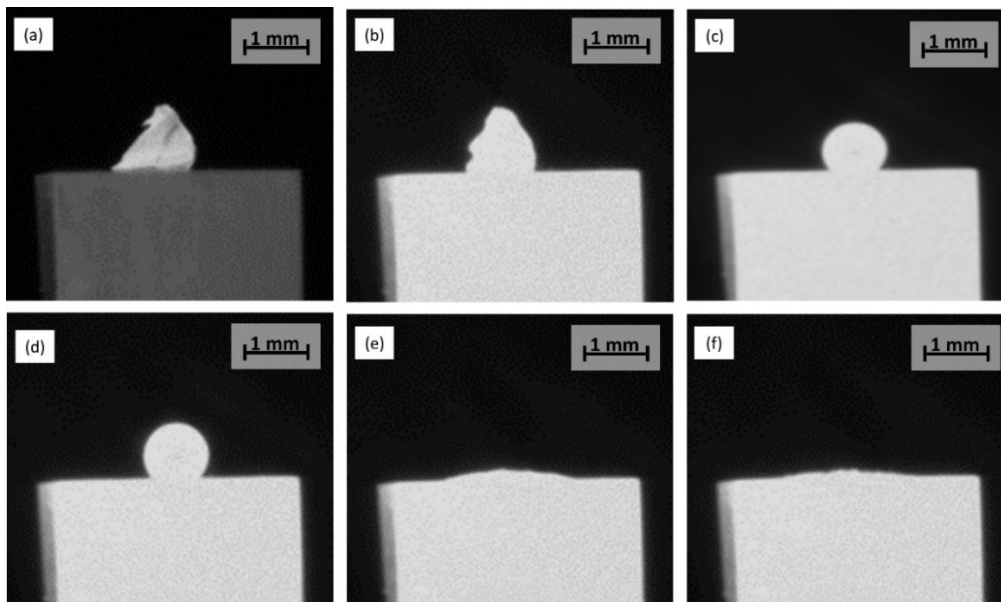
5.6 ábra A Cu-csepp olvadási folyamata 50 nm vastag Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4 acél felületén, (a) kiinduló állapot, (b) közvetlenül olvadás előtt, (c) az olvadás pillanatában, (d) olvadás után 1 mp-el, (e) olvadás után 5 mp-el, (f) olvadás után 15 mp-el

A többi kerámiaréteg vastagság esetében is hasonló jelenség figyelhető meg, az olvadás pillanatában kialakult peremszög vagy rögtön az olvadást követően (170 nm vastag kerámia:

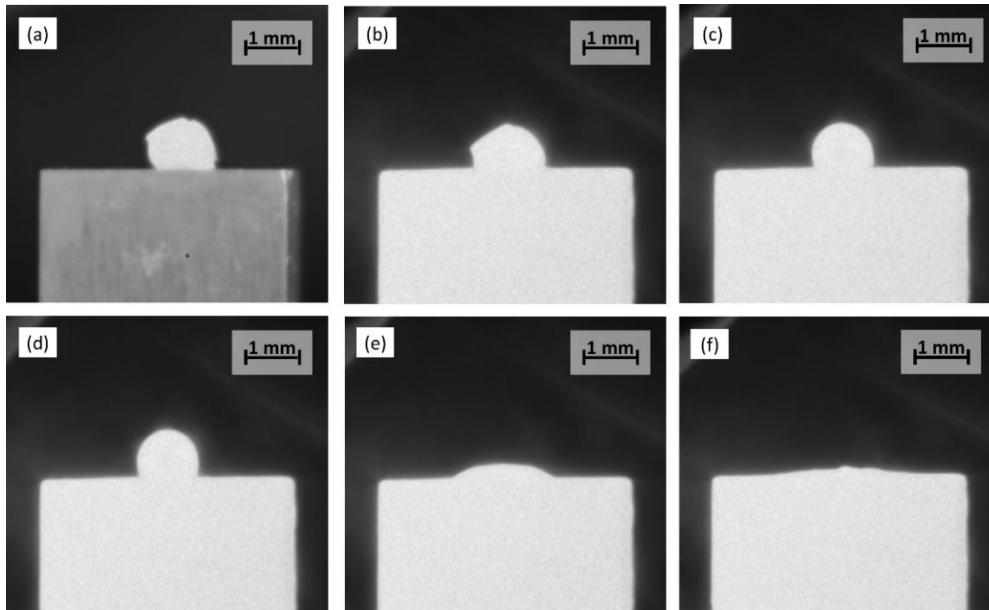
5.7 ábra), vagy pedig egy adott idő eltelte után (340, illetve 680 nm: 5.8 ábra, 5.9 ábra) hirtelen csökkenésnek indul. Az 5.2 táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a 30. mp-re a Cu-csepp peremszöge mindegyik minta esetében $7\pm 4^\circ$ körüli értékre csökken, ami kisebb érték, mint az acél felületén 30 mp alatt kialakított $16\pm 2^\circ$.



5.7 ábra A Cu-csepp olvadási folyamata 170 nm vastag Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4 acél felületén, (a) kiinduló állapot, (b) közvetlenül olvadás előtt, (c) az olvadás pillanatában, (d) olvadás után 1 mp-el, (e) olvadás után 8 mp-el, (f) olvadás után 12 mp-el

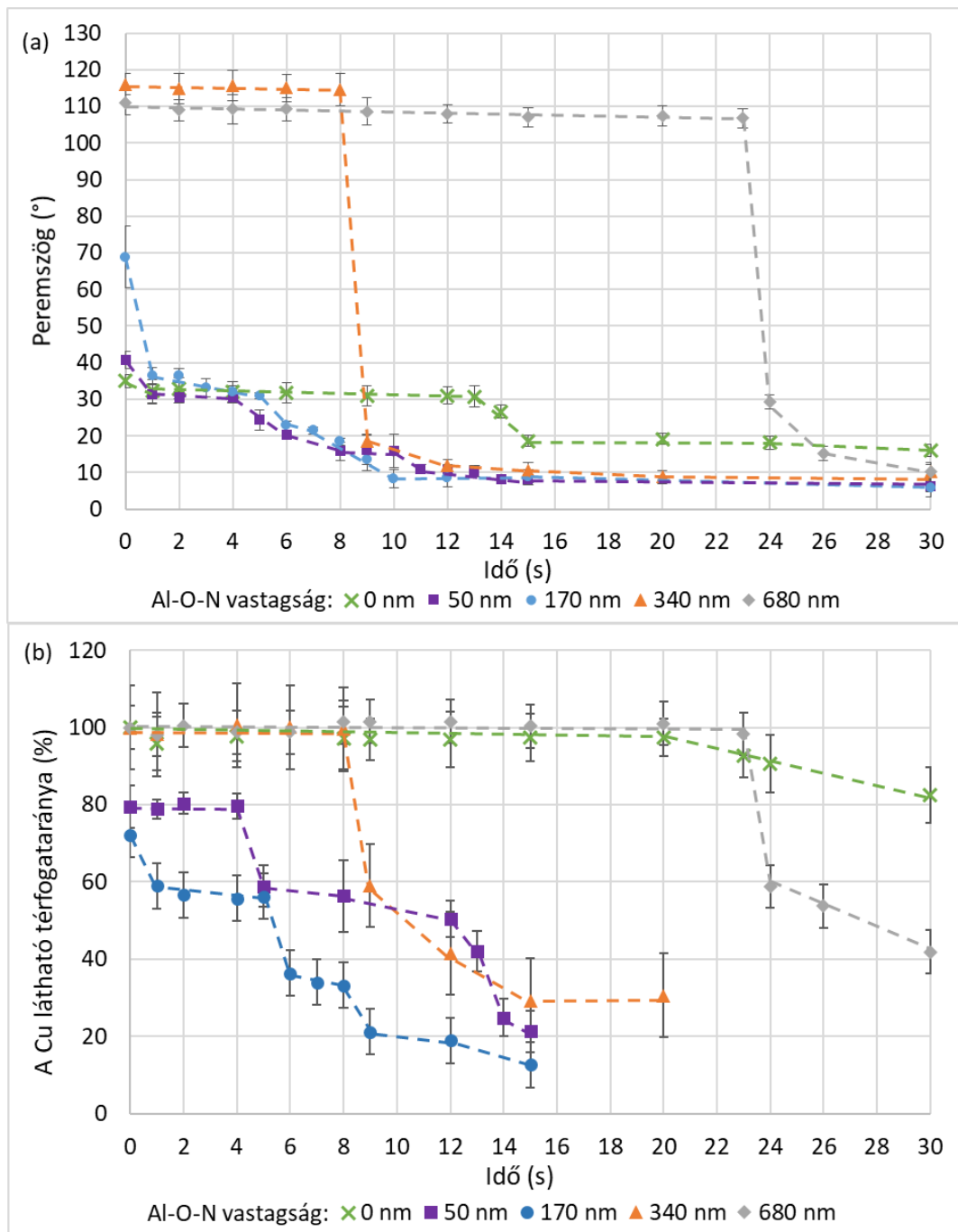


5.8 ábra A Cu-csepp olvadási folyamata 340 nm vastag Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4 acél felületén, (a) kiinduló állapot, (b) közvetlenül olvadás előtt, (c) az olvadás pillanatában, (d) olvadás után 8 mp-el, (e) olvadás után 9 mp-el, (f) olvadás után 12 mp-el



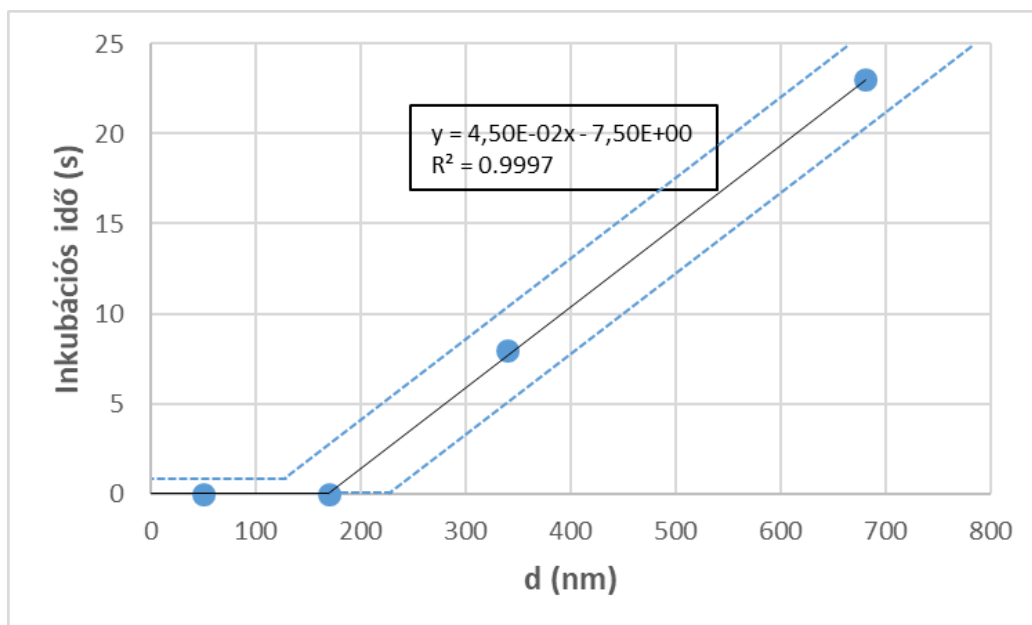
5.9 ábra A Cu-csepp olvadási folyamata 680 nm vastag Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4 acél felületén, (a) kiinduló állapot, (b) közvetlenül olvadás előtt, (c) az olvadás pillanatában, (d) olvadás után 23 mp-el, (e) olvadás után 24 mp-el, (f) olvadás után 30 mp-el

A Cu-csepp peremszögének, illetve látható térfogatának időbeli változását az 5.10 ábra szemlélteti. Az 5.10 a ábra alapján definiálható a nem-nedvesítés/nedvesítés átmenetéhez kapcsolódó inkubációs idő, tehát az az időtartam, ami a Cu-csepp peremszögének 90° alá csökkenéséhez szükséges [90]. Az 5.11 ábra alapján látható, hogy az inkubációs idő értéke egy kritikus kerámiaréteg vastagság (a görbe egyenletéből számítva: $7,5/0,045 = 170 \pm 60$ nm) alatt nulla, míg ezen érték fölött az inkubációs idő lineárisan függ a réteg vastagságától. Ez arra enged következtetni, hogy a 340, illetve 680 nm rétegvastagság esetén valamilyen konstans lineáris sebességgel rendelkező folyamat vezet a nem-nedvesítés/nedvesítés átmenethez, miközben az 50, illetve 170 nm vastag kerámiaréteg esetén erre nincs szükség.



5.10. ábra 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Al-O-N kerámiaréteg felületén lévő Cu (a) peremszögének változása az idő függvényében, (b) a Cu olvadékcsepp látható térfogatának változása az idő függvényében, az olvadás pillanatától kezdődően

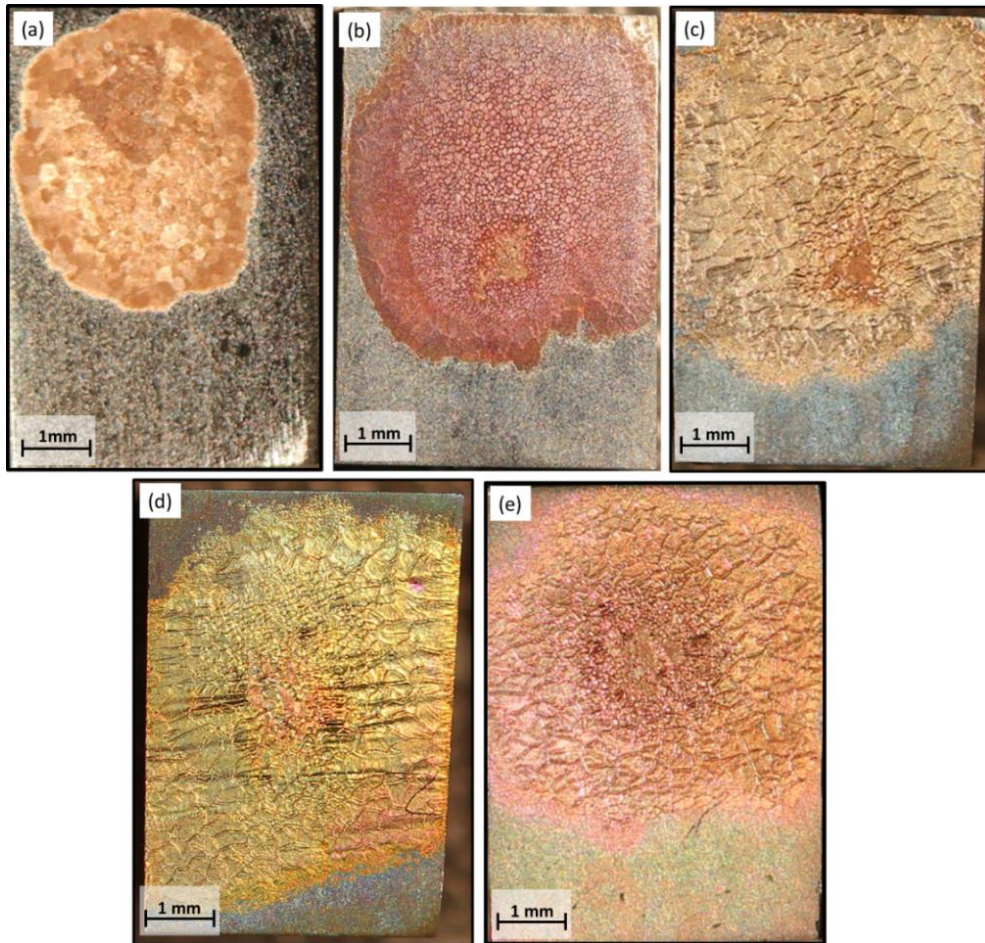
Az 50, illetve 170 nm-es kerámiavastagság esetében megfigyelhető továbbá egy második inkubációs idő is (5.10 ábra), további 4 mp-re van szükség, a látható térfogat, illetve a peremszög újabb csökkenéséhez. Feltételezhető, hogy ez a második inkubációs idő a vastagabb kerámiarétegek esetében is jelen van, csak nem látható az első inkubációs idő hossza miatt, ami azt jelenti, hogy még a nem-nedvesítés/nedvesítés átmenete előtt végbemehetett.



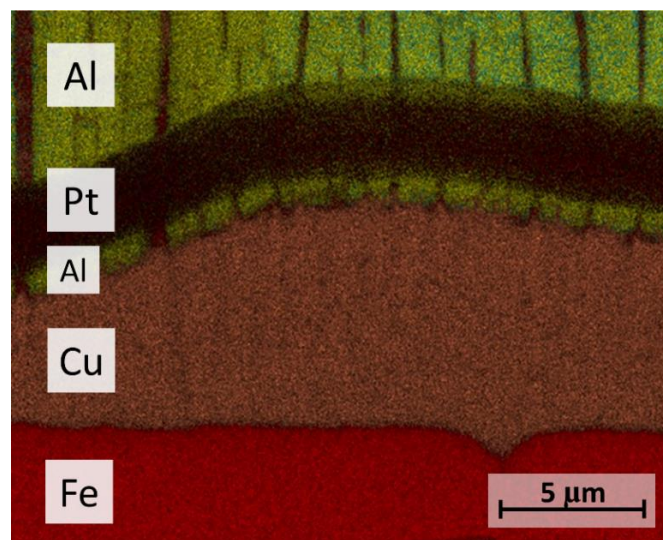
5.11 ábra A nem-nedvesítés/nedvesítés átmenet mért inkubációs ideje az Al-O-N kerámiaréteg vastagságának függvényében

5.1.4 A Cu nedvesítési folyamatát jellemző mikroszerkezeti jellemzők

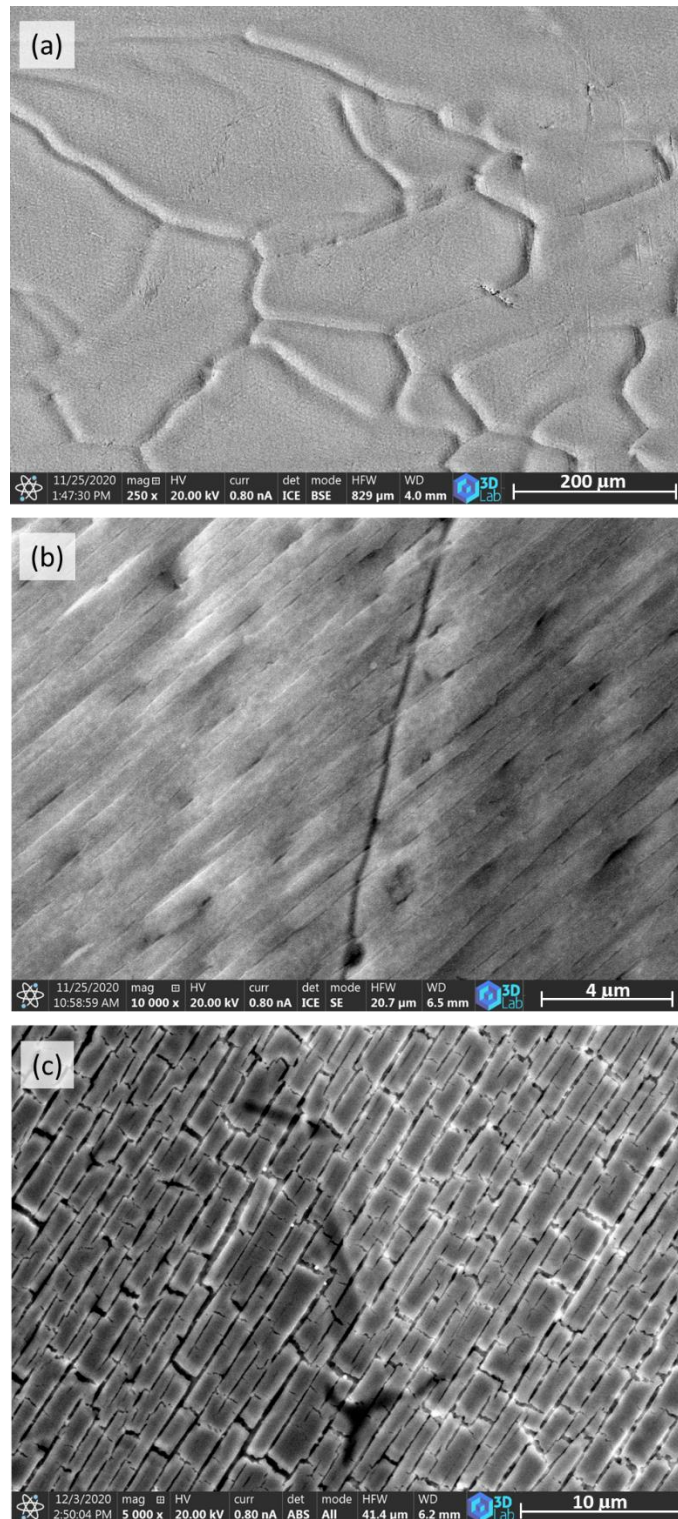
Az egyes minták felületéről a nedvesítésvizsgálatot követően készült felvételek az 5.12 ábrán láthatóak. Megfigyelhető, hogy a kerámiaréteggel bevont acél minták felületén (5.12 b-e) nagyobb mértékben terült el a Cu, mint a bevonatlan acél esetében (5.12 a ábra). Ez a megfigyelés összhangban van a peremszögmérés eredményeivel (5.2 táblázat). A bevonat nélküli acél felületén a megszilárdult Cu-csepp szemcseszerkezete figyelhető meg, a bevont minták esetén pedig a felgyűrődött, feltöredezett kerámiaréteg látható, megerősítve azt a feltételezést, mely szerint a Cu a kerámiaréteg alá áramolhatott, vagy pedig a kerámiaréteg a Cu-csepp felületére úszhatott fel. Ez a megfigyelés nagyon hasonló az irodalomban is említett esetekhez [30, 33, 35, 36], melynek során a szilárd fém felületén megolvasztott fémolvadék a szilárd fém felületi oxidrétege alá áramlott. Ezt a megfigyelést bizonyítja az 5.13 ábrán látható keresztmetszeti elem térképes vizsgálati eredménye, melyen megfigyelhető, hogy a Cu valóban a kerámiaréteg alatt, az acél és a kerámiaréteg között helyezkedik el. Megállapíthatom tehát, hogy a Cu olvadását követő 30 mp alatt a kiinduló acél/kerámia/Cu rendszer fázis inverzió útján acél/Cu/kerámia rendszerré alakult 680 nm, illetve az alatti kerámiavastagság esetén.



5.12 ábra Különböző vastagságú Al-O-N kerámiaréteggel bevont 42CrMo4 acél minták felületéről készített felvételek a nedvesítésvizsgálatot követően: (a) bevonat nélküli, (b) 50 nm, (c) 170 nm, (d) 340 nm, (e) 680 nm vastag bevonat



5.13 ábra 680 nm vastag Al-O-N kerámiaréteggel bevont 42CrMo4 acél minta keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvétel a nedvesítésvizsgálatot követően (a minta 52°-os döntési pozícióban helyezkedett el a mérés ideje alatt, ez magyarázza a kerámiaréteg felületének, illetve keresztmetszetének egyidejű láthatóságát)

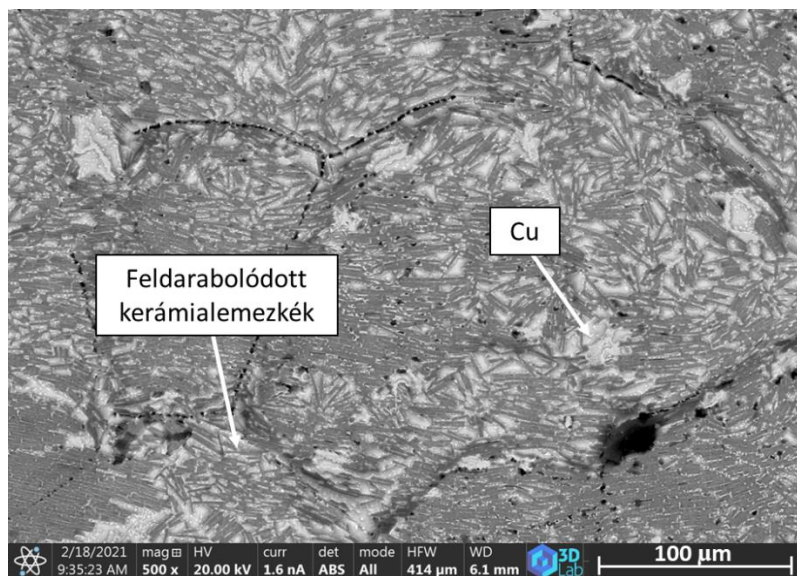


5.14 ábra 42CrMo4 acél felületére leválasztott (a-b) 170 nm vastag, (c) 680 nm vastag Al-O-N kerámia rétegről készített PFIB-SEM felvételek a nedvesítésvizsgálatot követően

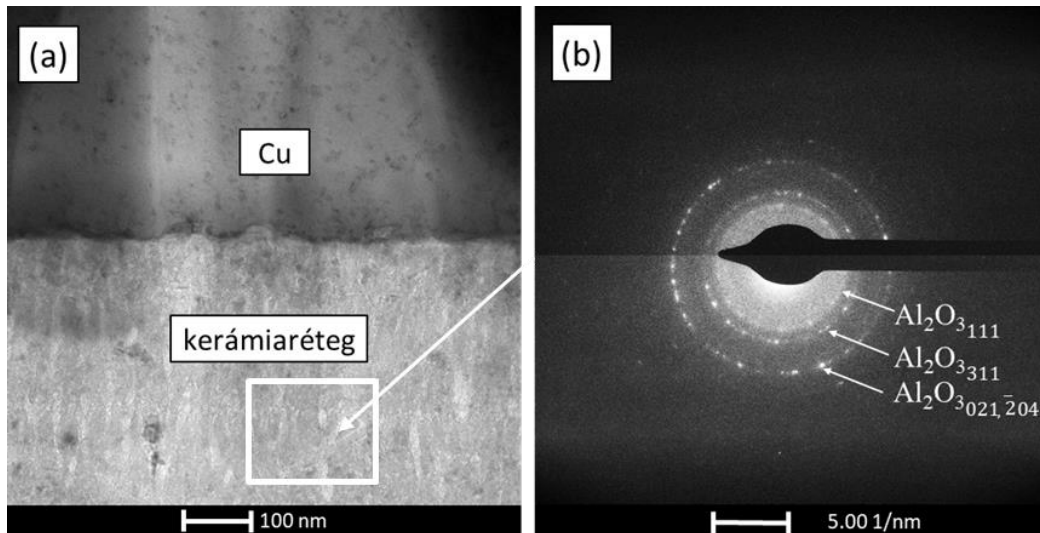
Az 5.14 a ábrán megfigyelhető, hogy a kerámia réteg nagyobb méretű (kb. 100-500 μm átmérőjű) lemezekre darabolódott fel, mely lemezek a Cu jelenléte nélkül elvégzett kontrollvizsgálat eredményeként nem voltak megfigyelhetőek. Nagyobb nagyításban látható (5.14 b,c ábra), hogy ezen lemezek szerkezetében párhuzamos repedések is jelen vannak, mely

repedésekben helyenként látható a kerámiaréteg alatt elhelyezkedő világosabb színű Cu is. Ez alapján feltételezhető, hogy a Cu ezen repedéseken keresztül áramlott a kerámiaréteg alá. A repedések párhuzamos megjelenésére a polírozott acélfelület adhat magyarázatot, a kerámiaréteg repedései az acélfelület polírozási nyomai mentén jelenhettek meg, illetve terjedhettek.

Megfigyeltem továbbá, hogy azon a területen, ahol a Cu az olvadás pillanatában elhelyezkedett, a kerámiaréteg kisebb egységekre (fragmentekre) töredezett (5.15 ábra), ami mindegyik kerámiavastagság esetében megfigyelhető volt. A kerámiaréteg méretéhez (vastagság) képest jelentősen nagyobb kiterjedésű Cu valószínűleg a réteg alá áramlása közben kisebb darabokra tördelte a már repedésekkel teli réteget. A kerámiaréteg és az alá áramlott Cu keresztmetszetének vizsgálata ismét TEM lamella kialakítással történt. A Cu/kerámia határfelületen nem látható vegyületképződésre utaló réteg (5.16 a ábra), ugyanakkor a kerámiaréteg elektrondiffrakciós felvételén (5.16 b ábra) Al_2O_3 fázisként beazonosítható diffrakciós gyűrűk jelentek meg, melyek az Al-O-N réteg teljes keresztmetszetében megfigyelhetőek voltak. A kerámiaréteg tehát az $1090\pm 5^\circ$ -os hőntartás hatására nanokristályos szerkezetűvé alakult.



5.15 ábra 42CrMo4 acél felületére leválasztott 680 nm vastag Al-O-N kerámiaréteg felülete a Cu-csepp eredeti pozíciója alatti területen, a nedvesítésvizsgálatot követően (PFIB-SEM felvétel)



5.16 ábra (a) 680 nm vastag kerámiaréteg, illetve a réteg alá áramlott Cu keresztmetszetéről készített TEM felvétel, (b) a kerámiaréteg elektrondiffrakciós felvétele

5.1.5 A nedvesítésvizsgálat során megfigyelt jelenségek

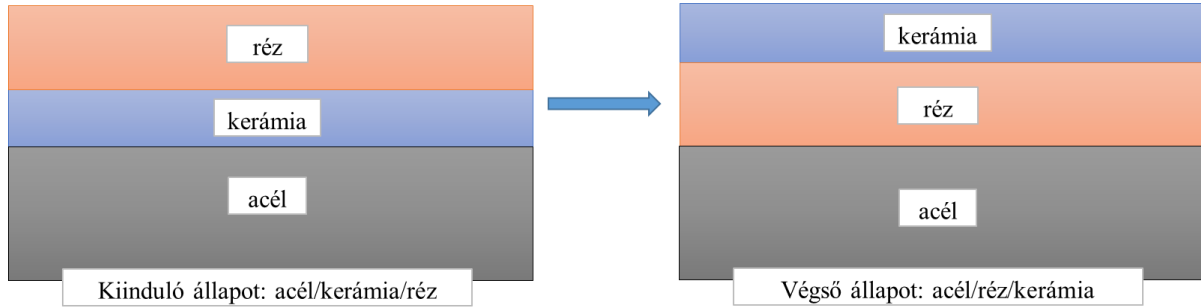
Az előző alfejezetekben megfigyelt jelenségeket a következőképp foglalhatom össze. A kiinduló állapot egy 50-680 nm vastag Al-O-N kerámiaréteggel bevont 42CrMo4 jelű acél, melynek felületére $5 \pm 0,5$ mg tömegű Cu darabkát helyeztem. A rendszer Cu fázisát szobahőmérsékletéről hevítve vákuum környezetben megolvasztottam, melynek következtében az acél/kerámia/Cu rendszer két felső fázisa helyet cserélt egymással, tehát fázis inverzió ment keresztül, és acél/Cu/kerámia rendszerré alakult az olvadás kezdetétől számított 30 mp alatt. Megfigyeltem, hogy minél vastagabb a kerámiaréteg, annál több időbe telik a fázis inverzió kezdete: 50 illetve 170 nm esetén nincs inkubációs idő, míg 340, illetve 680 nm vastagság esetén ez az idő 8 mp, illetve 23 mp. A fázis inverziót követően a rendszer fázisai a fizika törvényének megfelelően sűrűségük nagyságának sorrendjében helyezkednek el egymás felett, ugyanakkor ismert, hogy a nanoméretű fázisok pozícionálását illetően a gravitációnak kevésbé van szerepe. Ebben az esetben sokkal valószínűbb a különféle határfelületi erők fellépése.

5.1.6 A fázis inverzió termodinamikai hajtóereje

A vizsgált rendszer fázis elrendezése a kiinduló állapotban, illetve a nedvesítésvizsgálatot követően az 5.17 ábrán látható. A fázis inverziót kísérő Gibbs-energia változás az alábbi egyenlettel határozható meg:

$$\frac{\Delta G}{A} = (\sigma_{ker/g} + \sigma_{Cu/ker} + \sigma_{acél/Cu}) - (\sigma_{Cu/g} + \sigma_{Cu/ker} + \sigma_{acél/ker}) \quad (5.1a)$$

ahol $\sigma_{ker/g}$ (J/m²) a kerámia réteg felületi energiája, $\sigma_{Cu/ker}$ (J/m²) a Cu/kerámia határfelület határfelületi energiája, $\sigma_{acél/Cu}$ (J/m²) az acél/Cu határfelület közötti határfelületi energia, $\sigma_{Cu/g}$ (J/m²) a Cu-olvadék felületi feszültsége, $\sigma_{acél/ker}$ (J/m²) pedig az acél/kerámia határfelület határfelületi energiája.



5.17 ábra A vizsgált rendszer fáziselrendezése a kiinduló-, illetve végző állapotban

Az acél kerámia réteggel, illetve Cu-zel alkotott határfelületére felírható az adhéziós energia értéke is (W , J/m²), az alábbi egyenletek alapján:

$$W_{acél/ker} = \sigma_{acél/g} + \sigma_{ker/g} - \sigma_{acél/ker} \quad (5.1b)$$

$$W_{acél/Cu} = \sigma_{acél/g} + \sigma_{Cu/g} - \sigma_{acél/Cu} \quad (5.1c)$$

ahol $\sigma_{acél/g}$ (J/m²) az acél felületi energiája. Az egyenletekből kifejezhető $\sigma_{acél/ker}$, illetve $\sigma_{acél/Cu}$, melyeket behelyettesítve az 5.1 egyenletbe a következő eredményt kapom:

$$\frac{\Delta G}{A} = W_{acél/ker} - W_{acél/Cu} \quad (5.1d)$$

Egy adott határfelületet jellemző adhéziós energia értéke annál nagyobb, minél erősebb a határfelületek közötti kötés. Az acél/kerámia réteg között csak gyenge van der Waals kötés alakulhat ki a fázisok eltérő kötéstípusai miatt, melynek eredménye egy gyenge $\approx 0,1$ J/m² nagyságrendű [89] adhéziós energia. Ezzel szemben a dezoxidált acél//Cu fázisok közötti fémes kötés jelentősen nagyobb $W_{acél/Cu}$ energiaértéket tud eredményezni, ami már 1 J/m² nagyságrendű [91]. Ennek értelmében az 5.1d egyenlet megközelítő eredménye ≈ -1 J/m².

Az adhéziós energia ugyanakkor a mért peremszögértékek alapján is meghatározható, a Young-Dupré egyenlet segítségével:

$$W = \sigma_{lg} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (5.1e)$$

ahol $\sigma_{lg} = 1,29$ J/m² [91, 92] a Cu-olvadék felületi feszültsége az alkalmazott hőmérsékleten. A kerámia réteg (115°), illetve az acél felületén mért (16°) peremszöget alkalmazva a két

adhéziós energia közötti különbség $W_{Cu/ker} - W_{Cu/acél} = -1,78 \text{ J/m}^2$. Ez tehát a fázis inverzió mögött álló hajtóerő.

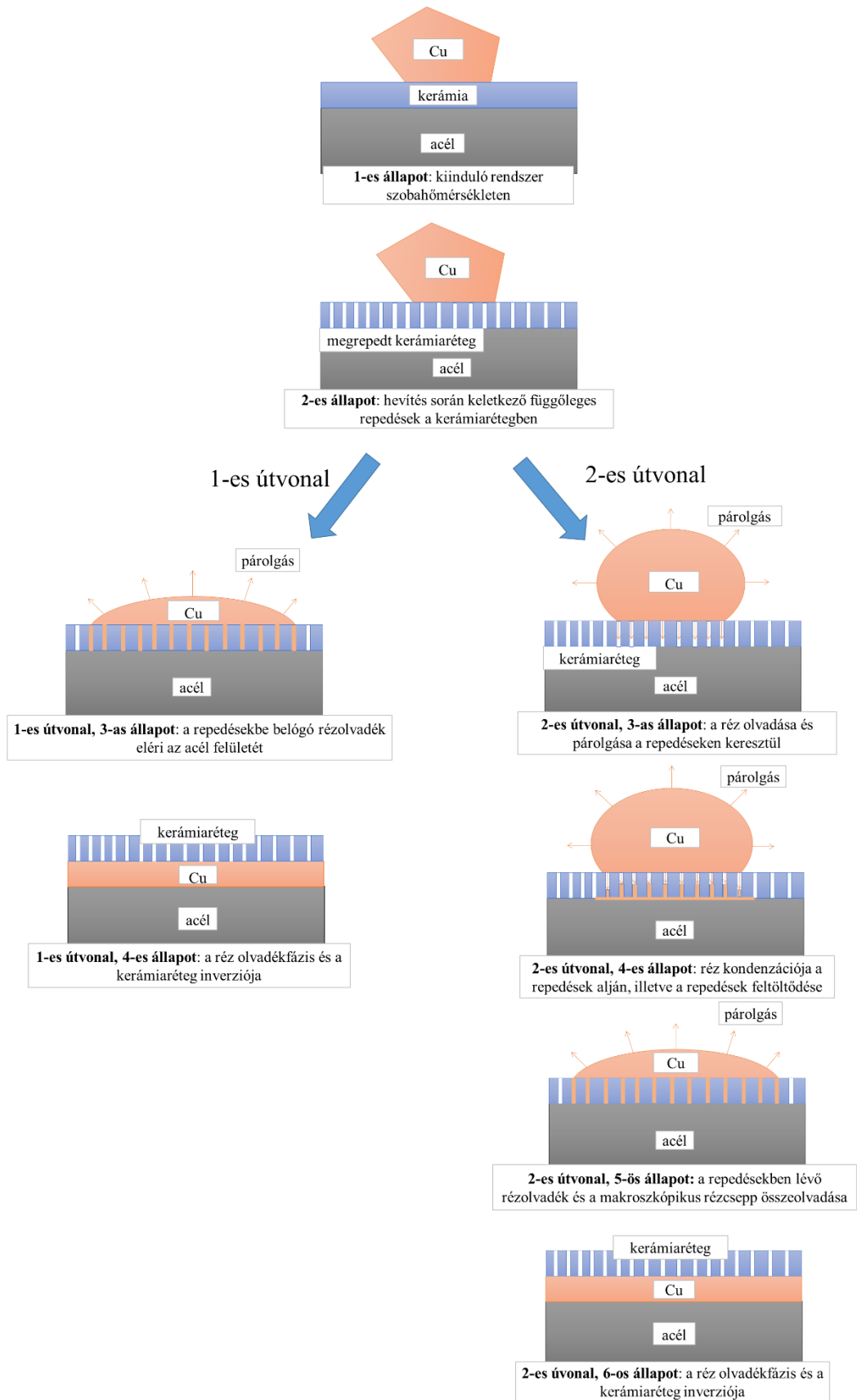
5.2 A nedvesítési viselkedés mögött álló mechanizmusok

5.2.1 A fázis inverziót létrehozó mechanizmusok felvázolása

A megfigyeléseim alapján a végbement fázis inverzió legelső lépése repedések keletkezése a kerámia réteg szkezetében. A repedések kialakulásának oka nagy valószínűség szerint az acél szubsztrát, illetve az Al-O-N kerámia réteg fázisainak eltérő hőtágulási együtthatója: $\alpha_{acél} \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [93], $\alpha_{AlON} \approx 4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [94], $\alpha_{AlN} \approx 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [95], $\alpha_{Al_2O_3} \approx 8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [96]. A hevítés során az acél tehát nagyobb mértékben tágul, mint a kerámia réteg, melynek eredményeképp függőleges repedésekből álló hálózat alakult ki a réteg szerkezetében, mely repedések összekötik az acél felületét a kerámia rétegen elhelyezkedő Cu-fázissal.

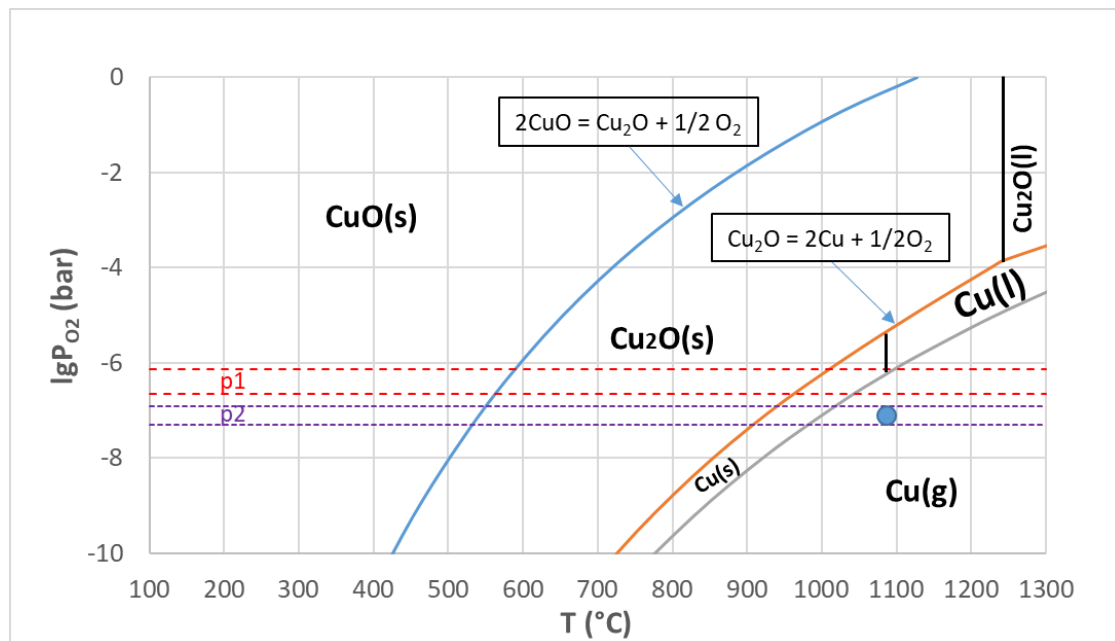
A Cu olvadásának kezdetére az acél felülete a magas hőmérséklet, az alkalmazott vákuum illetve az acél korbontartalma következtében dezoxidálódik [90]. A Cu olvadását követően egy rosszul nedvesítő csepp alakot ($\Theta > 90^\circ$) vesz fel a kerámia réteg felületén (5.2 táblázat). A rossz nedvesítés következtében nem valószínű, hogy a csepp a kerámia réteg repedéseibe be tudna penetrálni, ugyanakkor az egyes repedésekbe belógva elérheti a dezoxidált acél felületét, melyet jól nedvesít (5.18 ábra, 1-es útvonal, 3-as állapot). Ez a mechanizmus magyarázatot adhat arra, hogyan tud a Cu rendkívül rövid idő alatt nedvesítő csepp alakot felvenni, illetve a kerámia réteg alatt megjelenni az 50, illetve 170 nm-es kerámia vastagság esetén, ugyanakkor nem magyarázza az ennél nagyobb vastagság esetén megfigyelt viselkedést.

A Cu-olvadék a szerkesztett fázisdiagram alapján (5.19 ábra) a magas hőmérséklet ($1090 \pm 5^\circ\text{C}$), illetve az alkalmazott vákuum hatására párologni kezd a felülete mentén, beleértve a kerámia réteggel alkotott határfelületét is. (A fázisdiagram szerkesztését a 12.1 mellékletben foglalom össze.) Ahogy a kísérleteim is megerősítették, a Cu az acél felületét jobban nedvesíti, mint a kerámia réteget (5.2 táblázat), a megfigyelt fázis inverzió folyamatát tehát negatív Gibbs-energia változás kíséri, ami egyben az inverzió hajtóereje is. Feltételezésem szerint ez a folyamat a vastagabb (340, 680 nm) kerámia rétegek esetében párologás-kondenzáció útján mehet végbe (5.18 ábra, 2-es útvonal, 4-es állapot). A feltételezett mechanizmus két párhuzamos folyamatból áll, egyrészt a Cu párolog lefelé a repedéseken keresztül, majd az acél felületén lekondenzál, másrészt a lekondenzált Cu-olvadék magassága folyamatosan nő a repedéseken belül (5.18 ábra, 2-es útvonal, 5-ös állapot).



5.18 ábra A nedvesítési kísérlet során végbemenő feltételezett folyamatok. Az 1-es útvonala a megfelelően nagy repedésvastagság és/vagy megfelelően kis kerámiaréteg vastagságra vonatkozik, míg a 2-es útvonala a megfelelően kis repedésvastagság és/vagy megfelelően nagy kerámiavastagság esetén érvényes

Mihelyst eléri a Cu-olvadék a repedés tetejét, az acél felületéhez nagyobb adhéziós erővel kötődő Cu összeköttetésbe kerül a kerámiaréteg felületén nyugvó makroszkópikus Cu-cseppel. Az így kialakult Cu-olvadék-csatornán keresztül a makroszkópikus Cu-csepp pedig már szabadon a kerámiaréteg alá áramolhat, az említett hajtóerő által vezérelve. Ennek eredményeképpen a Cu-csepp látható térfogata folyamatosan csökken, akár csak a mérhető peremszög is, végül a rendszer két felső fázisa helyet cserél egymással (5.18 ábra, 2-es útvonal, 6-os állapot).



5.19 ábra Cu-O rendszer számított fázisdiagramja Barin adatai alapján [97], a p1 tartomány a Cu/Al-O-N nano-multiréteg DSC vizsgálata alatt alkalmazott nyomás tartományát jelöli, a p2 tartomány a nedvesítési kísérlet, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg hűntartási kísérletei alatt alkalmazott nyomástartományt szemlélteti, a kékkel jelölt pont pedig a nedvesítési kísérlet munkapontja

5.2.2 A Cu-olvadék repedésekbe történő penetrációjának feltétele

A kerámiarétegen elhelyezkedő Cu-cseppre az olvadás pillanatától kezdve két egymással ellentétes erő hat. A gravitáció a cseppet a kerámiaréteg repedéseinek belseje felé húzza, miközben a rossz nedvesítés következtében a határfelületi kapilláris erő a cseppet kifelé tolja a repedésekből [98–101]. Szükséges tehát megvizsgálni, hogy a két ellentétes erő eredőjeként a Cu képes-e bepenetrálni a kerámiaréteg repedéseibe. A gravitációs erő következtében a Cu-csepp alsó felületén, a repedések felé ható nyomás a következőképp írható fel:

$$p_g = \rho_{Cu\ o.p} \cdot g \cdot h \quad (5.2a)$$

ahol $\rho_{Cu\ o.p.} = 8000\text{ kg/m}^3$ a Cu-olvadék sűrűsége az olvadáspontján [87, 88], $g = 9,81\text{ m/s}^2$ a nehézségi gyorsulás, h (m) pedig a Cu-csepp kerámiaréteg felületétől mérhető maximális magassága $h = 0,90\text{ mm}$, ami a 340 nm vastag kerámia felületén volt mérhető. Ezen értékeket behelyettesítve az 5.2a egyenletbe $p_g \leq 71\text{ Pa}$.

Ezzel szemben a Cu-olvadéokra merőlegesen ható határfelületi kapilláris nyomás az olvadék/kerámia/gáz(gőz) hármass vonal mentén [98–100]:

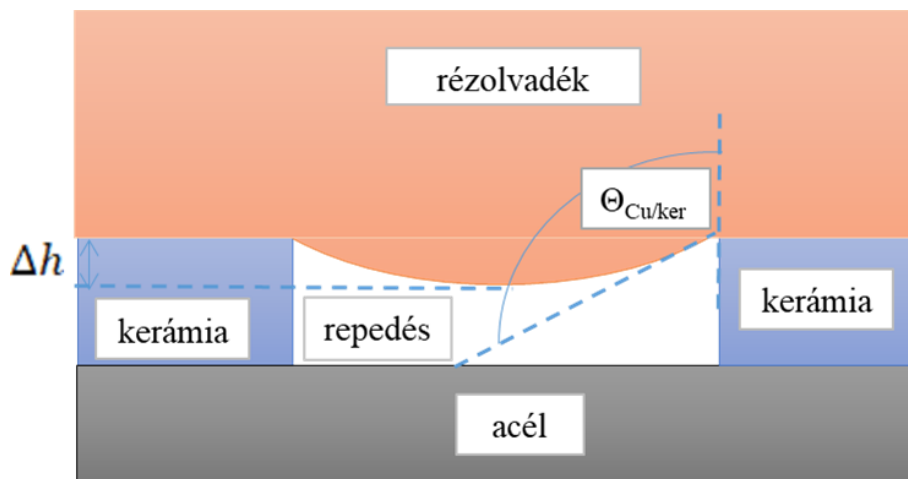
$$p_{kap} = \frac{2}{d} \cdot \sigma_{l/g} \cdot \cos\Theta_{Cu/ker} \quad (5.2b)$$

ahol $\Theta_{Cu/ker} = 115^\circ$, a Cu-olvadék peremszöge a kerámiaréteg felületén (5.2 táblázat), d (m) pedig a repedés szélessége, tehát az egymástól elválasztott merőleges kerámiafalak közötti távolság. Az 5.4 táblázatban foglalom össze az adott vastagságú kerámiarétegekben keletkezett repedések szélességét, melyek 40...2100 nm közötti tartományban helyezkednek el. Behelyettesítve ezen paramétereket az 5.2b egyenletbe $p_{kap} = -(0,5...27)\text{ MPa}$. A negatív előjel arra utal, hogy a határfelületi kapilláris erő kifelé tolja magából a Cu-olvadékot.

A gravitáció következtében fellépő nyomás értékét ($p_g \leq 71\text{ Pa}$) és a határfelületi kapilláris nyomás értékét összeadva ($p_{kap} = -(0,5...27)\text{ MPa}$) az eredmény egyértelműen negatív, ami azt jelenti, hogy a Cu-olvadék nem lesz képes behatolni a kerámiaréteg repedéseibe. Ugyanakkor ez azt is jelenti, hogy a Cu-csepp a kerámiarétegek repedéseibe bizonyos mértékig belógva van jelen, ahogy az 5.20 ábrán is látható.

5.4 táblázat A 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Al-O-N kerámiarétegekben kialakult repedések mért szélessége, ImageJ képelemző szoftver segítségével meghatározva

Al-O-N kerámiaréteg vastagság (nm)	Repedések mért szélessége (nm)	Δh (nm), 5.3 egyenlet
50	90...1010	10...112
170	40...1930	4,4...214
340	40...1990	4,4...221
680	50...2100	5,6...233



5.20 ábra A kerámiaréteg repedésébe belógó Cu-olvadék. A kerámiaréteg repedésfalainak megfelelően nagy távolsága, illetve a réteg megfelelően kis vastagsága esetében a belógó Cu-olvadék elérheti a repedés alján található acél felületét

5.2.3 A Cu-olvadék acél felületének eléréséhez szükséges feltétel

Az a mélység, amelyet a Cu-olvadék a repedésekbe belógva elérhet a következőképpen számolható:

$$\Delta h = \frac{d}{2} \cdot \left[\frac{1}{\sin(\Theta_{Cu/ker}-90)} - \sqrt{\frac{1}{\sin^2(\Theta_{Cu/ker}-90)} - 1} \right] \quad (5.3)$$

Az egyenletbe behelyettesítve $\Theta_{Cu/ker} = 115^\circ$ értékét, $\Delta h = 0,111 \cdot d$ kifejezést eredményez, ahol d a repedések szélessége. Az egyenletet használva, az egyes kerámiavastagság esetén elérhető maximális belógási mélység értékét az 5.4 táblázat utolsó oszlopában tüntetem fel. Látható, hogy az 50, illetve 170 nm-es kerámiavastagság beleesik a hozzátartozó Δh tartományba, ami megmagyarázza, hogy ezen vastagságok esetén miért vesz fel a Cu nedvesítő cseppalakot már az olvadás pillanatában. A Cu-csepp tehát ezen vastagságok esetén a repedésekbe belógva eléri az acél felületét, így nincs szükség inkubációs időre a nedvesítés állapotának eléréséhez (5.10 ábra).

A nagyobb vastagsággal rendelkező kerámiarétegek (340 nm, 680 nm) esetében azonban a vastagság értéke nem esik bele a Δh értékének tartományába, ez az oka annak, hogy inkubációs időre van szükség a nem-nedvesítés/nedvesítés átmenetéhez (5.10, 5.11 ábra). Az 5.11 ábra alapján megadott egyenlet szerinti kritikus kerámiaréteg vastagság értéke 170 ± 60 nm, ahol az inkubációs idő értéke még 0. Ez a kritikus vastagságérték átfedésben van az 5.3 táblázatban megadott $\Delta h = 4,4 \dots 233$ nm tartománnyal, ami alátámasztja a felvázolt mechanizmus érvényességét.

5.2.4 A nagyobb vastagságú kerámiarétegek esetén érvényes mechanizmus

A 340, illetve a 680 nm vastag kerámiarétegek esetében jelenlévő inkubációs idő arra utal, hogy az 50 és 170 nm vastag kerámiákat jellemző mechanizmustól valamilyen eltérő folyamat zajlik. Az 5.11 ábra lineárisan növekvő szakaszának meredekségéből (0,045 s/nm), meghatározható a 340, illetve 680 nm vastag kerámiarétegek repedéseinek Cu-olvadék által történő feltöltődési sebessége, ami: 22 ± 8 nm/s. Ez az empirikus módon meghatározott feltöltődési sebességérték egybeesik a meghatározott Cu párolgási sebességével, ami 25 ± 11 nm/s. A két érték közeli egyezése arra utal, hogy a vastagabb kerámiarétegek esetében a mért inkubációs idő alatt a kerámiarétegek repedéseinek feltöltődése zajlik a Cu-olvadék párolgási-kondenzációs mechanizmusával.

5.2.5 A kerámiaréteg elválasztása az acél felületétől

Ahogy a Cu megjelenik a kerámiaréteg repedéseiben (mechanizmustól függetlenül), a feldarabolódott kerámialemezeket körbeveszi a rézolvadék. Ettől kezdve három különböző erő hat a kerámialemezekre: a gravitációs erő (F_g), illetve a kerámiát az acél felületéhez rögzítő adhéziós erő (F_a), mely erők iránya lefelé hat, valamint a felhajtóerő (F_{fel}), ami a kerámiát igyekszik az acél felületéről felemelni. Ez a három erő a következőképpen fejezhető ki:

$$F_g = \rho_{lemez} \cdot V_{lemez} \cdot g \quad (5.4a)$$

$$F_a = W_{acél/ker} \cdot K_{lemez} \quad (5.4b)$$

$$F_{fel} = -\rho_{Cu\ o.p} \cdot V_{lemez} \cdot g \quad (5.4c)$$

ahol ρ_{lemez} az Al-O-N kerámialemez sűrűsége: $\rho_{AlON} = 3690$ kg/m³ [102] ami megközelítőleg az AlN, illetve az Al₂O₃ fázisok sűrűségének átlaga: $\rho_{AlN} = 3250$ kg/m³, $\rho_{Al_2O_3} = 3950$ kg/m³ [103, 104]. Továbbá V_{lemez} a kerámialemezek térfogata, K_{lemez} a lemezek acél szubsztráttal érintkező kerülete, $W_{acél/ker} \cong 0,1$ J/m² az acél és kerámia közötti adhéziós energia [89], $\rho_{Cu\ o.p} = 8000$ kg/m³ pedig a Cu-olvadék sűrűsége [87, 88]. A Cu-csepp eredeti pozíciója alatt elhelyezkedő feltöredezett kerámialemezek (5.15 ábra) méreteit az 5.5 táblázatban foglalom össze. Ezen értékeket az 5.4a, 5.4b, illetve 5.4c egyenletekbe helyettesítve: $F_g = (3,6 \dots 5662) \times 10^{-14}$ N, $F_a = (2,4 \dots 23,4) \times 10^{-6}$ N, $F_{fel} = -(7,9 \dots 12274) \times 10^{-14}$ N. Látható tehát, hogy a felhajtóerő nem tudja leküzdeni az ellentétes irányba ható gravitációs illetve adhéziós erőt, viszont ahogy korábban említettem, a kerámia/acél határfelület energetikailag kevésbé stabil, mint a réz/acél határfelület. Ahhoz tehát, hogy a Cu-olvadék el tudja választani a kerámiaréteget az acél felületétől szükséges a kerámiaréteg alá, a kerámia/acél határfelületre

penetrálnia. Az 5.10 ábra alapján az 50 illetve 170 nm vastag kerámialemezek esetén megfigyelhető volt egy 4 mp időtartamú második inkubációs idő is. Nagy valószínűség szerint tehát ez a második inkubációs idő, a kerámialemezek acél felületétől történő elválásához szükséges időt takarja. A vastagabb kerámialemezek esetén ez a folyamat párhuzamosan zajlik a repedések feltöltődésével, így érthető, miért nem különíthető el esetükben a nedvesítés/nedvesítés átmenetéhez, illetve a kerámialemegek acél felületétől történő elválásához szükséges inkubációs idő.

5.5 táblázat A feltöredezett kerámialemezek ImageJ szoftver segítségével meghatározott méretei

Kerámialemezek paraméterei	Érték
l_{lemez} (μm)	10...92
w_{lemez} (μm)	2...25
K_{lemez} (μm)	24...234
V_{lemez} (μm^3)	1...1564
d_s (μm)	0,15... 1,97
d_n (μm)	0,36 ... 4,65

5.2.6 A kerámialemezek Cu-olvadék felületére történő felúszásához szükséges idő

Miután a kerámialemegek repedései feltöltődtek a Cu-olvadékkal, illetve a feltöredezett kerámialemezeket a Cu elválasztotta az acél felületétől, a sűrűségkülönbség következtében a kerámialemezek elkezdnek a Cu-olvadék felületére felúszni. A felúszás sebességének közelítő értékét a módosított Stokes-egyenlet segítségével célszerű meghatározni. Nyugalmi állapotban a kerámialemezekre ható 3 erő egyensúlyt tart egymással:

$$F_g + F_{fel} + F_{súrl} = 0 \quad (5.5a)$$

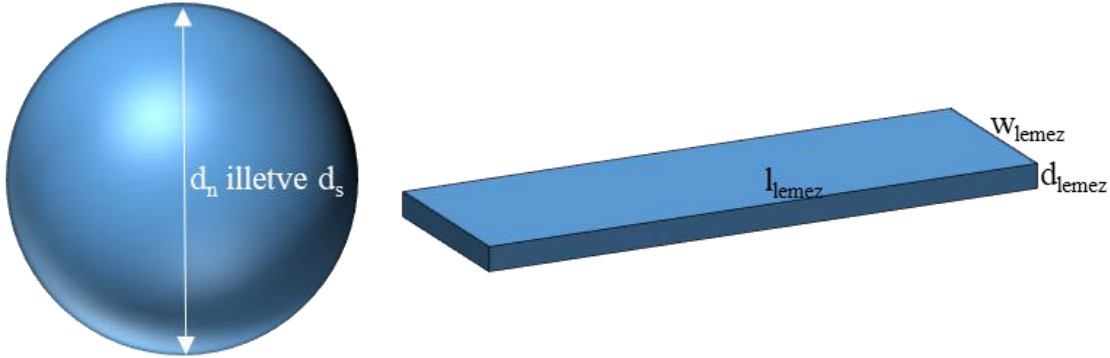
ahol F_g (N) illetve F_{fel} (N) a már említett gravitációs erő, illetve felhajtóerő, $F_{súrl}$ pedig a felhajtóerő ellenében fellépő súrlódási fékezőerő. A súrlódási erő a nem gömbszerű objektumokra kiterjesztett módosított Stokes törvény segítségével írható fel [105, 106]:

$$F_{súrl} = \pi \cdot \eta \cdot v_{rel} \cdot (d_n + 2 \cdot d_s) \quad (5.5b)$$

ahol $\eta = 4,0$ mPas a Cu-olvadék dinamikai viszkozitása [87, 88], v_{rel} (m/s) a kerámialemezek és a Cu-olvadék közötti relatív sebesség, d_s (m) azon gömb átmérője, melynek ugyanakkora a fajlagos felülete, mint az ülepedő/felúszó kerámialemezeknek, d_n (m) pedig azon gömb átmérője, melynek vetített területe megegyezik a kerámialemegek mozgásirányára merőlegesen vetített területével (5.21 ábra). Ez utóbbi két mennyiség az alábbi módon modellezhető, fejezhető ki:

$$d_s = \frac{3 \cdot l_{lemez} \cdot w_{lemez} \cdot d_{lemez}}{l_{lemez} \cdot w_{lemez} + l_{lemez} \cdot d_{lemez} + w_{lemez} \cdot d_{lemez}} \quad (5.5c)$$

$$d_n = 2 \sqrt{\frac{w_{lemez} \cdot d_{lemez}}{\pi}} \quad (5.5d)$$



5.21 ábra A d_s , illetve d_n paraméterek kifejezésében szereplő értékek értelmezését segítő sematikus ábra

A két egyenlet alapján meghatározott mennyiségek értékei az 5.5 táblázatban is megtalálhatóak: $d_s = 0,15 \dots 1,97 \mu\text{m}$ és $d_n = 0,36 \dots 4,65 \mu\text{m}$. Az 5.4a, 5.4c illetve 5.5b egyenleteket az 5.5a egyenletbe helyettesítve kifejezhető a kerámialemezkék felúszási sebessége:

$$v_{rel} = \frac{(\rho_{lemez} - \rho_{Cu\ o.p.}) \cdot V_{lemez} \cdot g}{\pi \cdot \eta \cdot (d_n + 2 \cdot d_s)} \quad (5.5e)$$

Behelyettesítve a szükséges értékeket az 5.5e egyenletbe $v_{rel} = -(5,1 \dots 613) \mu\text{m/s}$. A negatív előjel a kerámialemezkék felúszására utal, az ülepedés helyett. A nedvesítésvizsgálat során készített felvételek alapján megfigyelhető volt az agglomerálódott kerámialemezkék megjelenése a Cu-csepp felületén. A lemezkék megjelenéséig eltelt időtartamot (az olvadás pillanatától számítva), illetve a Cu-cseppek ezen időpillanatokban mért aktuális magasságát az 5.6 táblázatban foglalom össze. A Cu-cseppek magassága $190 \dots 319 \mu\text{m}$ tartományba esik, a kerámialemezkék tehát $0,31 \dots 63$ s alatt tudnak a meghatározott sebességértékek alapján felúszni a Cu-csepp tetejére. Látható továbbá, hogy a kerámialemezkék megjelenése a csepp felületén az inkubációs időt követő legkésőbb 1 mp után megtörténik. A számított felúszási sebesség tehát összhangban van a gyakorlatban megfigyelt jelenséggel. Az 50 illetve 170 nm vastagság esetén a 2. inkubációs idő tehát a kerámialemezkék acél felületétől történő elválásztása után, a nagyobb vastagság esetén pedig az első inkubációs idő, tehát a kerámialemezkék repedéseinek feltöltődése után váltak megfigyelhetővé a kerámialemezkék (mely inkubációs idő végére a kerámialemezkék elválásztása az acél felületétől már valószínűleg végbement). Ez érthető is, hiszen az esetek többségében ekkor indult meg hirtelen a Cu-csepp a kerámialemezkék alá, tehát ekkor csökkent le hirtelen a magassága, lerövidítve a lemezkék által megteendő úthosszat.

5.6 táblázat A Cu-csepp felületén megfigyelhető Al-O-N kerámialemezkék megjelenéséig eltelt időtartam (az olvadás pillanatától, illetve az inkubációs idő elteltétől számítva), illetve a Cu-csepp ezen időpillanatokban mért aktuális magassága

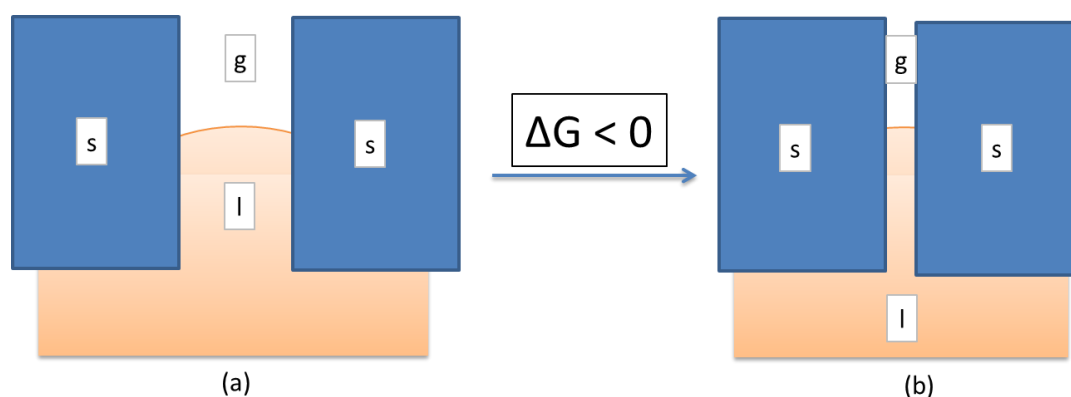
Kerámia réteg vastagság (nm)	Cu-csepp felszínén agglomerálódott kerámialemezkék megjelenéséig eltelt idő* (s)	A kerámialemezkék megjelenéséig eltelt idő az inkubációs idő eltelte után** (s)	Cu-csepp adott időpillanatban mért magassága (μm)
50	5	1	245
170	5	0	319
340	9	1	190
680	24	1	270

*az olvadás pillanatától számítva

** az 50, illetve 170 nm vastagság esetén a 2. inkubációs idő értendő az 1. inkubációs idő hiánya miatt, a 340, illetve 680 nm vastagság esetén az 1. inkubációs idő értendő

5.2.7 A kerámialemezkék agglomerációja a Cu-olvadék felületén

Az 5.22 ábrán két szomszédos kerámialemezke látható a Cu-olvadék felületén elhelyezkedve, két különböző helyzetben: viszonylag nagyobb, illetve kisebb távolságban. Ahogy ismertettem, a Cu-olvadék a kerámia felületét nem nedvesíti jól ($\Theta=115^\circ$), melynek következtében görbülettel rendelkező meniszkusz alakul ki a két kerámialemez között. Abban az esetben viszont, ha a két kerámialemez közelebb kerül egymáshoz, a meniszkusz görbületéből adódó többlet felület lecsökken. Ez az agglomeráció egy spontán lejátszódó, negatív Gibbs-energia változással járó folyamat, ami a Cu-olvadék fajlagos felületének csökkentése érdekében történik [99]. Ez tehát a magyarázata a Cu-csepp felületén szabad szemmel megfigyelhető kerámialemezkék agglomerálódásának.



5.22 ábra A rézolvadék felületén elhelyezkedő kerámialemezkék agglomerációjának szemléltető ábrája (a) a két kerámialemez viszonylag távol helyezkedik el egymástól, (b) a kerámialemezek közelebb kerültek egymáshoz

5.2.8 Kerámialemezekkel borított Cu-olvadék nedvesítési tulajdonsága

Ahogy korábban már említettem, az acél felületén elterült Cu-csepp peremszöge $16 \pm 2^\circ$ -ról $7 \pm 4^\circ$ -ra csökken abban az esetben, ha a felületén kerámialemezek helyezkednek el (5.2 táblázat). Az 5.1e egyenlethől kifejezhető a peremszög értéke a következőképpen:

$$\cos \theta = \frac{W}{\sigma_{lg}} - 1 \quad (5.6)$$

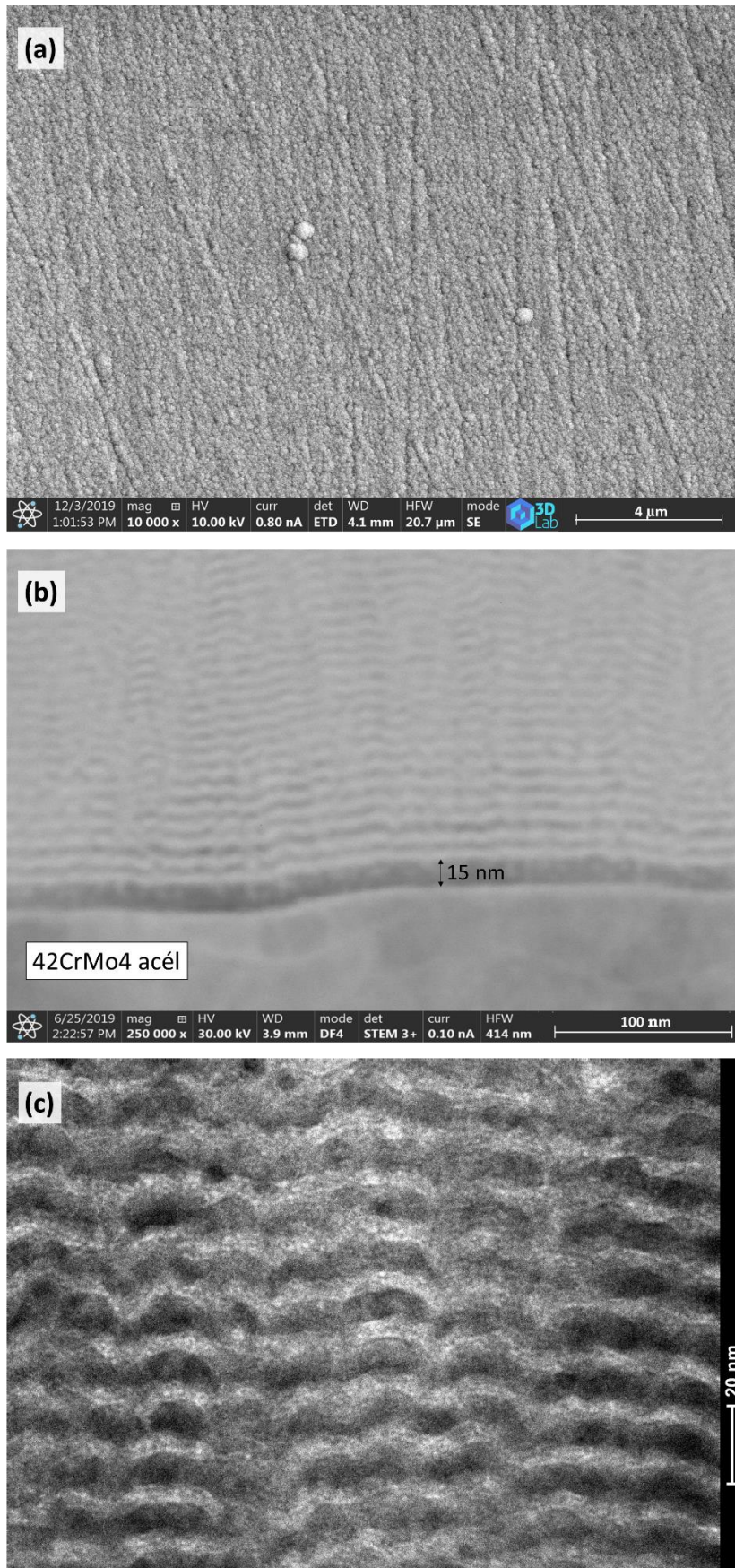
A Cu-olvadék/acél szubsztrát közötti adhéziós energia értékét az 5.1e egyenlet segítségével tudom meghatározni, behelyettesítve a Cu-olvadék felületi feszültségét ($1,29 \text{ J/m}^2$) [91, 92], illetve az acél felületén mért peremszögét (16°): $W = 2,53 \text{ J/m}^2$. Abban az esetben, ha a Cu-olvadék felülete legalább részben kerámialemezekkel borított, a Cu-olvadék felületi feszültsége lecsökken. Az Al_2O_3 felületi energiája a kísérleti hőmérsékletre extrapolálva kb. $0,95 \text{ J/m}^2$, míg az AlN esetén ez az érték kb. $2,5 \text{ J/m}^2$ [107]. Ennek következtében az Al_2O_3 felületaktív lesz, és a kerámia réteg felületi energiája kb. $1,1 \pm 0,1 \text{ J/m}^2$ lesz. Feltételezve, hogy a Cu-olvadék teljes felületét ezen kerámialemezek vonják be, a peremszög értéke $W = 2,53 \text{ J/m}^2$ és $\sigma_{lg} = 1,1 \text{ J/m}^2$ értékek behelyettesítésével számolható: $\cos \theta = 1,3$. Matematikailag ez az eredmény ugyan értelmetlen, viszont fizikailag ez azt jelenti, hogy $\theta=0^\circ$. Látható volt ugyanakkor, hogy a Cu felületét csak részben borítják be a kerámialemezek, így a Cu-olvadék peremszöge az acél felületén a $0 \dots 16^\circ$ közötti tartományban várható. Az 5.1 táblázatban szereplő $7 \pm 4^\circ$ -os peremszög tehát beleesik ebbe a tartományba.

5.3 Cu/Al-O-N nano-multiréteg szerkezete, termikus vizsgálata

A Cu/Al-O-N/42CrMo4 acél rendszer nedvesítési jellemzését követően rátértek a Cu/Al-O-N nano-multiréteg fejlesztéséhez kapcsolódó vizsgálati eredmények ismertetésére.

5.3.1 Cu/Al-O-N nano-multiréteg morfológiai és mikroszerkezeti jellemzői

A 42CrMo4 acél szubsztráton kialakított multiréteg felületéről készített felvétel az 5.23 a ábrán látható. A felület egységes megjelenésű, nagyobb üregek, repedések nem láthatóak rajta. Megfigyelhető továbbá a PVD bevonatokra jellemző félgömbszerű szerkezet, mely azonban nem utal valódi szemcse/kristallit szerkezetre, hanem többnyire az egyes leválasztott rétegek hullámosságának a következménye, melyet megfigyeltek fém [108], illetve kerámia [109, 110] alapú multirétegek esetében is. A felületen láthatóak továbbá a mintaelőkészítésből eredő polírozási nyomok is, melyet a bevonat az acél felületén lekövetett. A multirétegről nagyfelbontású PFIB-SEM módszerrel készített keresztmetszeti felvétel az 5.23 b ábrán látható. A világosabb rétegek a Cu-t jelölik, a sötétebbek pedig a kerámia rétegeket. A keresztmetszetről TEM felvétel is készült (5.23 c ábra), melyen a sötétebb rétegek jelölik a Cu-t, a világosak pedig az Al-O-N kerámia rétegeket. Látható, hogy a rétegek síkban folytonosak, összefüggőek. A felvételeken mérhetővé vált az egyes rétegek valódi vastagsága is, a Cu rétegek 6,7 nm, míg a kerámia rétegek 4,8 nm átlagvastagsággal rendelkeznek, az első kerámia réteg pedig 15 nm vastagságú. A multiréteg teljes vastagsága 2250 nm-nek volt mérhető. Megfigyelhető ugyanakkor az egyes rétegek hullámos szerkezete, ami nagy valószínűség szerint egyrészt az acél szubsztrát egyenetlenségének (5.23 b ábra), másrészt pedig a PVD módszerrel kialakított rétegek 3D-s növekedési módjának a következménye (a bevonatképzés során kialakuló még különálló szigetek kiterjedése nem csak a síkban nő, hanem a z tengely irányában is, de nem azonos sebességgel) [58, 111]. A rétegek hullámosságának egyik mérőszáma a csúcs-völgy távolság, ami 6,8...12,27 nm közötti tartományban van a Cu rétegek esetében illetve 4,9...10,6 nm között az Al-O-N kerámia rétegek esetén.



5.23 ábra 42CrMo4 acél felületén kialakított Cu/Al-O-N multiréteg (a) felületéről, (b) keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvétel, (c) a keresztmetszet TEM felvétele

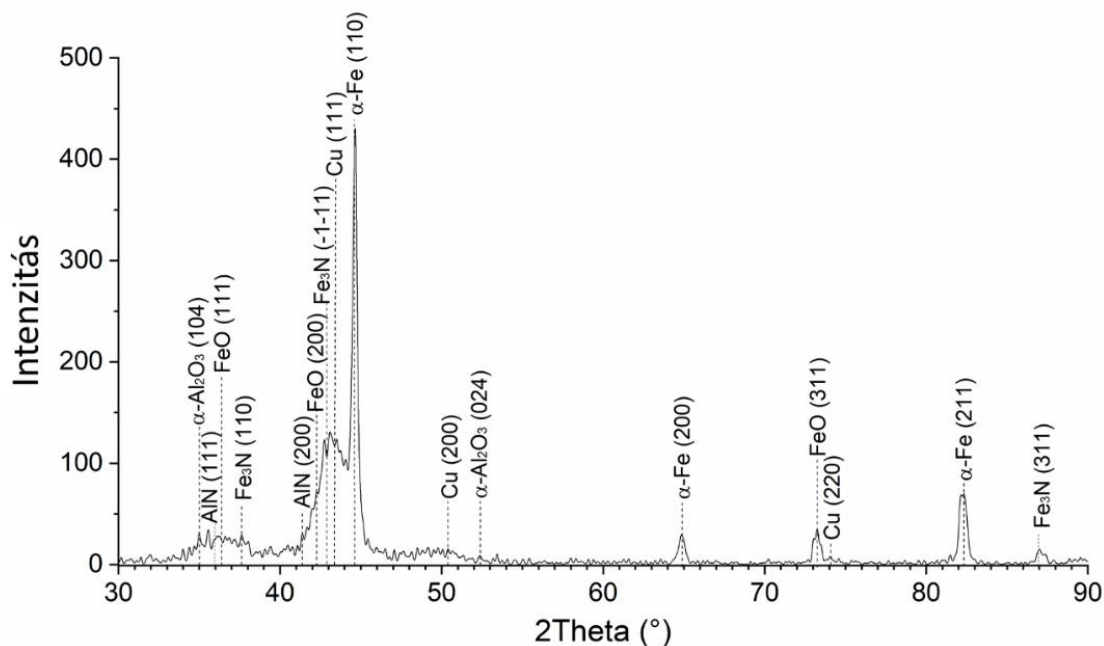
A multiréteg felületén meghatározott elemösszetétel eredménye az 5.7 táblázatban látható. A Fe jelenléte valószínűleg az acél szubsztrátból ered, ami arra utal, hogy az elektronsugár behatolási mélysége meghaladja a 2250 nm-es vastagságot. Az acél szubsztrát felületi Fe atomjainak multirétegbe történő diffúziója a bevonatkialakítás hőmérsékletén (30-40°C) ugyanis nem túl valószínű. A kialakított Al-O-N rétegek fő funkciója a Cu nanorétegek egymástól történő elválasztása, illetve a két fázis közötti rossz nedvesítés biztosítása, amit az elvégzett nedvesítési kísérletek alátámasztottak. Az alumínium-oxid, illetve alumínium-nitrid fázisok továbbá termodinamikailag stabilabbak, mint a Cu oxigénnel és nitrogénnel alkotott vegyületei, így kémiaiailag inertek a Cu számára [97, 112].

5.7 táblázat 42CrMo4 acél felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg EDS összetétele

Elem		Cu	Al	O	N	Fe
Összetétel	tömeg%	72,2	10,7	6,6	6,4	4,1
	atom%	45,9	16,1	16,7	18,5	2,9

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg szobahőmérsékleten felvett XRD diffraktogramja az 5.24 ábrán látható. Az α -Fe (ferrit) reflexiói az acél szubsztrátból származnak, ami mellett a $2\Theta = 41 \dots 44,5^\circ$ közötti tartományban egymásba átlapolódott reflexiók is beazonosíthatóak voltak: Cu (111), AlN (200) illetve FeO (200) és Fe₃N ($\bar{1}\bar{1}1$).). Érdekes ugyanakkor megjegyezni, hogy a nano-multiréteg periodicitásából eredően a rétegből származó karakterisztikus csúcsok mellett szuperrács reflexiók (más néven szatellit reflexiók) is jelentkezhetnek [58, 113, 114], és ez a jelenség is eredményezheti az egymásba átlapolódott reflexiók megjelenését.

Megfigyelhető továbbá a Cu (111) csúcs meglehetősen széles jellege, ami a Cu nanokristályos szerkezetére utal, emellett a rétegeképzés során kialakuló maradó feszültségekre is utalhat [6]. A FeO illetve Fe₃N fázisnak több reflexiója is megfigyelhető, mely fázisok valószínűleg az első kerámia réteg kialakítása során az acél szubsztrát felületi atomjai, illetve a plazma által aktivált N illetve O atomjai közötti reakció eredményeként jöhettek létre. A $2\Theta = 33 \dots 38^\circ$ közötti tartományban alacsonyabb intenzitású csúcsok láthatóak egymás mellett, melyek közül beazonosíthatóak az AlN (111) illetve az α -Al₂O₃ (104) reflexiói. Úgy tűnik tehát, hogy a néhány nm vastag Al-O-N réteg az egyes Cu rétegekre leválasztva kristályos fázisokat tud kialakítani. A szatellit csúcsok emellett ezen szögterületen is felléphetnek.



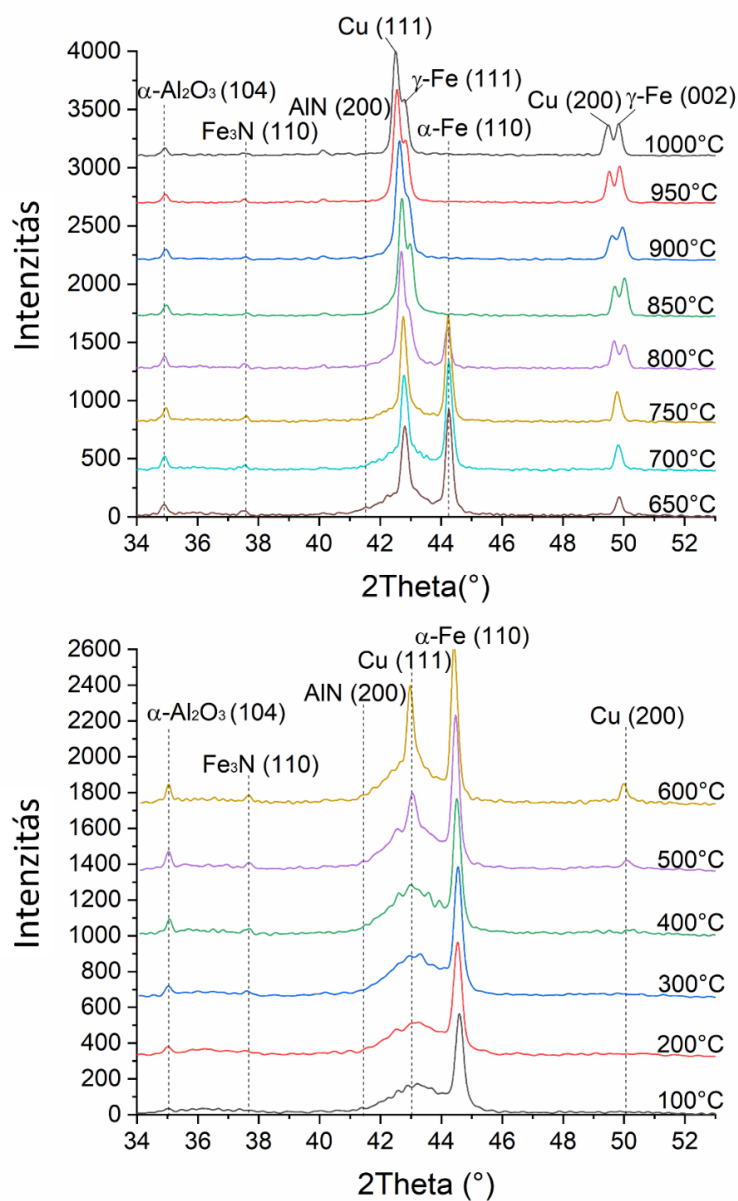
5.24 ábra 42CrMo4 acél felületén kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg szobahőmérsékleten felvett XRD diffraktogramja

5.3.2 A multiréteg fázisszerkezetének hevítés közbeni változása

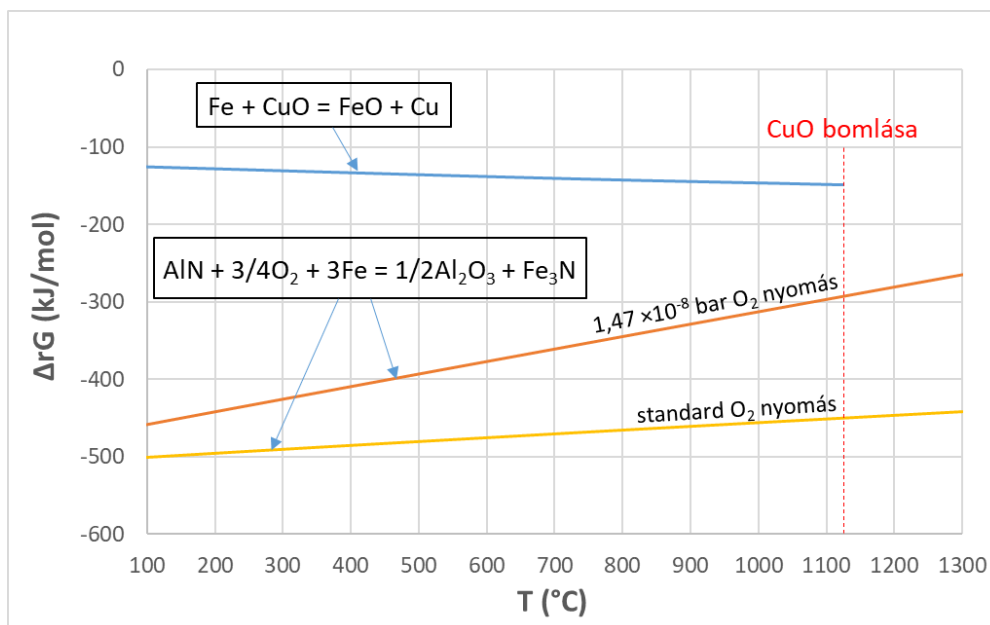
A nano-multiréteg fázisszerkezetének hevítés hatására végbemenő változását az 5.25 ábrán látható HT-XRD diffraktogramok szemléltetik. A 41...44,5° közötti tartományban jelentkező reflexiók változása már 200-300°C-tól megfigyelhető, ami a multiréteg szerkezeti átalakulásának kezdetét jelzi. A Cu (111) csúcs intenzitása 400°C-tól kezd el láthatóan nőni, a reflexió tehát egyre karakterisztikusabb jelleget ölt. A reflexió karakterisztikussá válása a kristallitméret növekedésére, tehát a Cu nanokristallitok durvulására utal. Megfigyelhető ugyanakkor továbbra is a csúcs melletti görbe kiszélesedett jellege (váll) is, ami azt jelzi, hogy a Cu része továbbra is nanokristályos szerkezetű.

A hőmérséklet növelésével megfigyelhető az α -Al₂O₃ (104) csúcs intenzitásának növekedése is, miközben az AlN (200) reflexió intenzitása csökken. Ennek legkézenfekvőbb magyarázata az AlN átalakulása Al₂O₃ fázissá, a hőmérséklet növekedésének következtében. Ez a folyamat termodinamikailag kedvező, ahogy az 5.26 ábrán is látható. A mérés Ar védőgázban történt, ugyanakkor a rendszerben valószínűsíthető az oxigén jelenléte is. Az AlN átalakulása során nitrogén szabadul fel, ami Fe₃N fázis kialakulását eredményezi, amit a Fe₃N (110) csúcs intenzitás növekedése is megerősít (5.25 ábra). 800°C-on megfigyelhető továbbá az ausztenit reflexió megjelenése is, ami az acél szusztrát allotróp átalakulását jelzi. Emellett a Cu reflexióhoz ($2\theta = 43,2^\circ$) tartozó kiszélesedett váll intenzitása folyamatosan csökken, ami a nano-vastagságban maradt Cu mennyiségének csökkenésére utal. A Cu kristallitméretének

vizsgálata Rietveld-analízis segítségével történt, a Scherrer-összefüggés alkalmazásával. A Cu-kristallitok egyes hőmérsékleten meghatározott méretei az 5.8 táblázatban láthatóak. Szobahőmérsékleten a Cu-rétegek 5 ± 1 nm méretű kristallitokból álltak, ami jó egyezést mutat a keresztmetszeti felvételeken (5.23 b,c) meghatározott Cu-rétegek 6,7 nm-es átlagvastagságával. A hőmérséklet növelésével megjelent a durvulásnak indult Cu fázis is (az 5.25 ábrán megjelenő karakterisztikus reflexió), 500°C-on 25 ± 5 nm, 800°C-on pedig 210 ± 50 nm-es kristallitméretek voltak mérhetőek, melyek mellett továbbra is jelen volt a kiinduló kristallitméretű Cu is, valószínűleg a kerámirétegek között nano-multiréteges szerkezetben maradván.



5.25 ábra 42CrMo4 acél felületén kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg HT-XRD spektruma



5.26 ábra A feltüntetett reakciókat kísérő Gibbs-energia változások [97, 115], az alsó reakciót kísérő Gibbs-energia változás a standard O₂ nyomás mellett a multiréteg hőntartási kísérleteit jellemző nyomásértéknek megfelelően is fel van tüntetve, az XRD mérés körülményének megfelelő energiaváltozás a két görbe közötti területre esik

5.8 táblázat A Cu Rietveld-analízis segítségével meghatározott krisztallitméretének változása a hőmérséklet függvényében

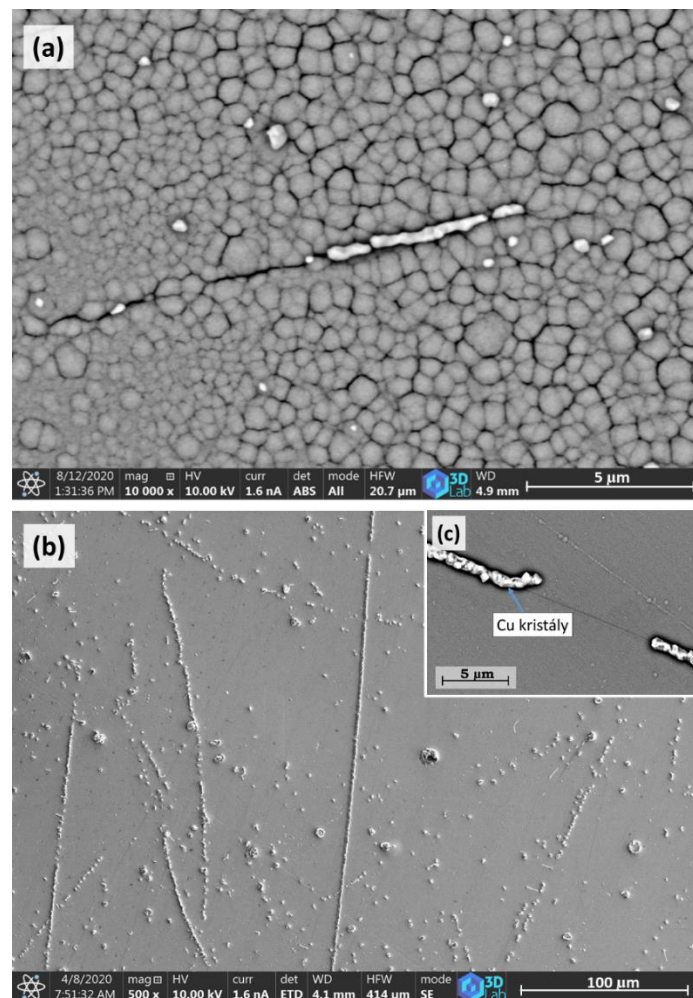
T (°C)	Krisztallitméret (nm)	
	Nanokristályos Cu	Durvult Cu
25	5±1	-
500	5±1	25±5
800	4±1	210±50

5.3.3 A nano-multiréteg mikroszerkezeti változása 750°C alatt

A nano-multiréteg termikus viselkedésének további vizsgálata hőntartási kísérletek elvégzésével történt 200, 250, 350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 és 1000°C-on, 10 perces hőntartással. Ebben az alfejezetben a 750°C alatti viselkedést vizsgálom elsősorban.

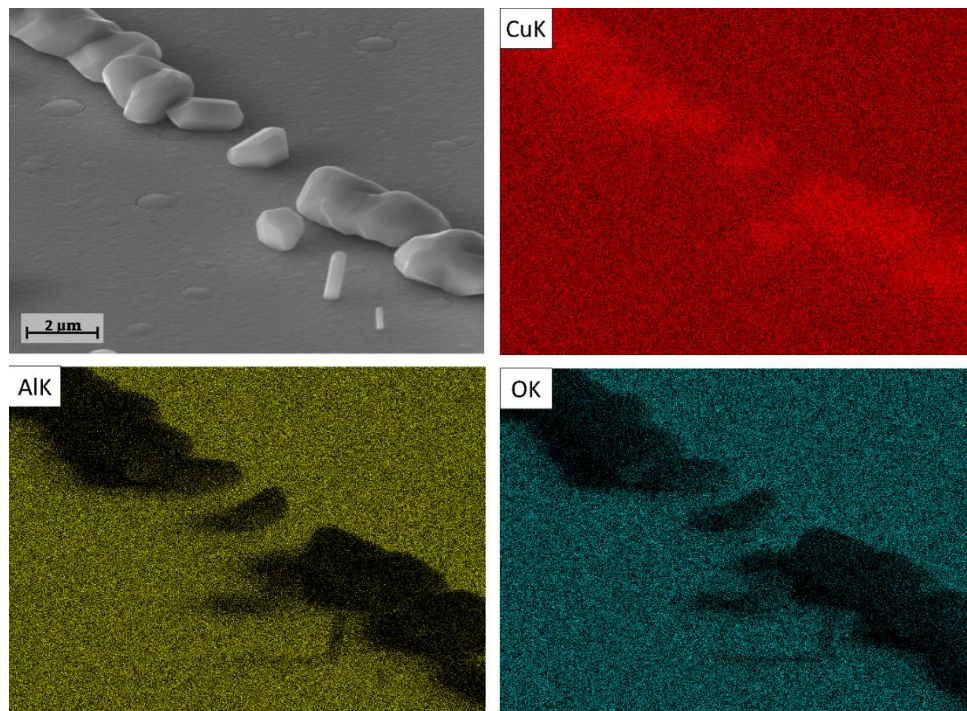
250°C-on a multiréteg felületén kialakult repedésekben (a legfelső kerámiaréteg repedéseiben) megfigyelhető volt a világosabb árnyalatú Cu (5.27 a ábra), ami alacsonyabb hőmérsékleten még nem volt jellemző. 450°C-os hőntartást követően pedig már különböző vonalszerű képződmények láthatóak a multiréteg felületén, valamint egyes helyeken a multiréteg kiemelkedése is megfigyelhető (5.27 b ábra). Az elemtérképes vizsgálatok alapján a lineárisan rendeződött képződmények Cu-kristályokként azonosíthatóak be (5.28 ábra).

Lehmert és társai hasonló észrevételt tettek 750°C-on, viszont a kutatásom eredményeként már alacsonyabb hőmérsékleten is megfigyelhetőek a Cu-kristályok a felületen. Érdeemes megjegyezni, hogy a Cu megjelenése a multiréteg felületén egy későbbi kötéstechológiai alkalmazás szempontjából alapvető feltétel. A nagyobb nagyítású felvételeken (5.27 c ábra, 5.28 ábra) megfigyelhető, hogy a vonalszerűen rendeződött Cu szabálytalan geometriájú, de facettált kristályokból épül fel, melyek mérete nagyobb, mint 1 μm . Megállapítható tehát, hogy a Cu nanorétegek egy része a multiréteg felületén jelent meg, és mikroméretű kristályokká alakult. A Cu-kristályok szabályos egyenes vonalakba rendeződése figyelemreméltó, ami a multiréteg felületén kialakult repedésekkel magyarázható. Az 5.27 c ábrán egy ilyen repedés látható, a benne elhelyezkedő Cu-kristályokkal, a Cu tehát valószínűleg ezen a repedésen keresztül jutott a multiréteg felületére. A repedések a kerámierétegekben alakultak ki a Cu, illetve a kerámieréteg eltérő mértékű hőtágulásának következtében ($\alpha_{\text{Cu}}=16,5\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [93], $\alpha_{\text{AlON}}\approx 4,7\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [94], $\alpha_{\text{AlN}}\approx 5,3\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [95], $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}\approx 8,1\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [96]).



5.27 ábra 42CrMo4 acél felületére leválasztott Cu/Al-O-N NML felületéről készített PFIB-SEM felvételek: (a) 250°C-os hőtartás után, (b) (c) 450°C-os hőtartást követően, különböző nagyításban

Az elemtérképes vizsgálat (5.28 ábra), illetve a vonal menti pásztázó vizsgálat (line-scan) eredményei (5.29 ábra) alapján látható, hogy a felületen lévő kristályok tiszta Cu-kristályok, csak kis mértékben oxidálódott el a felületük. Feltételezhető tehát, hogy a Cu addig ameddig nano-vastag rétegek formájában van jelen a multiréteg szerkezetében, az oxidációtól védve van, viszont miután megjelenik a multiréteg felületén, a felülete elkezd oxidálni. Ezt erősíti meg az 5.19 ábrán látható Cu-O fázisdiagram is, melyen megfigyelhető, hogy az alkalmazott p2 nyomástartományban 900°C alatt a CuO a stabil fázis. Az irodalomban is hasonlóan Cu(O) jelenlétét figyelték meg az Ag₆₀-Cu₄₀/AlN nano-multiréteg felületén, levegő atmoszférán történő hevítés során [7]. Az 5.19 ábra alapján az általam alkalmazott $7 \pm 2 \times 10^{-8}$ bar nyomástartományban csak 900°C felett biztosítható oxidmentes Cu a multiréteg felületén. Másrészt viszont miután kialakul a Cu-kristályok felületén egy bizonyos vastagságú oxidréteg (kb. 10 nm), a Cu további oxidációját az oxigén szilárd fázisú diffúziója lelassítja.



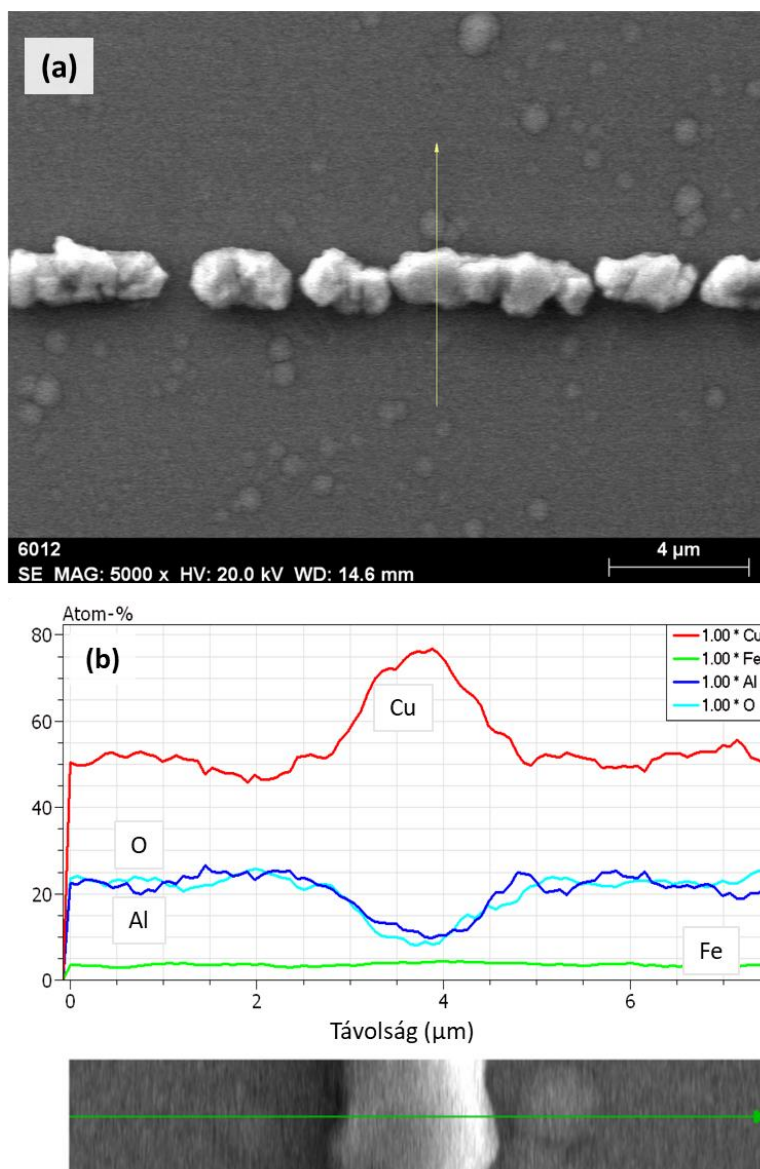
5.28 ábra A Cu/Al-O-N NML felületén 550°C-os, 10 perces hőntartás után megfigyelhető Cu-kristályokról készített elemtérkép

Az 5.30 ábrán látható, hogy a hőkezelést követően a multiréteggel bevont acélminta optikai megjelenése világosabb árnyalatúvá vált, a kísérlet vörös rézszínt eredményezett a bevonatnak. Tovább vizsgálódva, a fénymikroszkópos felvételek alapján (5.31 ábra) a multiréteg felületén megjelent Cu-kristályok természetes fémszínűnek látszanak. A szobahőmérsékleten stabil CuO színe fekete, ez tehát megerősíti, hogy a Cu-kristályok felületén nem alakult ki vastagabb oxidréteg. Ismert, hogy a felületi oxidréteg megváltoztathatja a fém

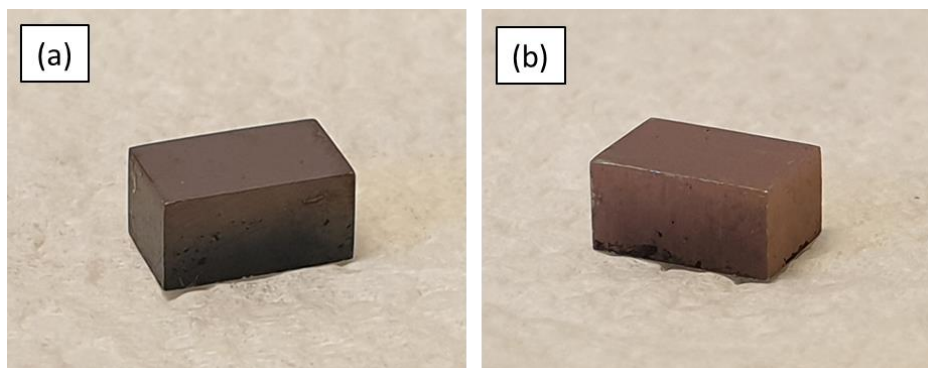
látható színét [116], viszont csak egy adott kritikus vastagságérték felett [117]. A következő egyenlettel [117] meghatározható az a minimum rézoxid rétegvastagság, amely a CuO/Cu₂O törésmutatójának értékét $2,7 \pm 0,1$ -nek tekintve [96] biztosítja a minimum 400 nm destruktív interferencia értékét:

$$\lambda_{dest} = \frac{2 \times n_{CuO/Cu_2O} \times d_{CuO/Cu_2O}}{m - 0,5} \quad (5.7)$$

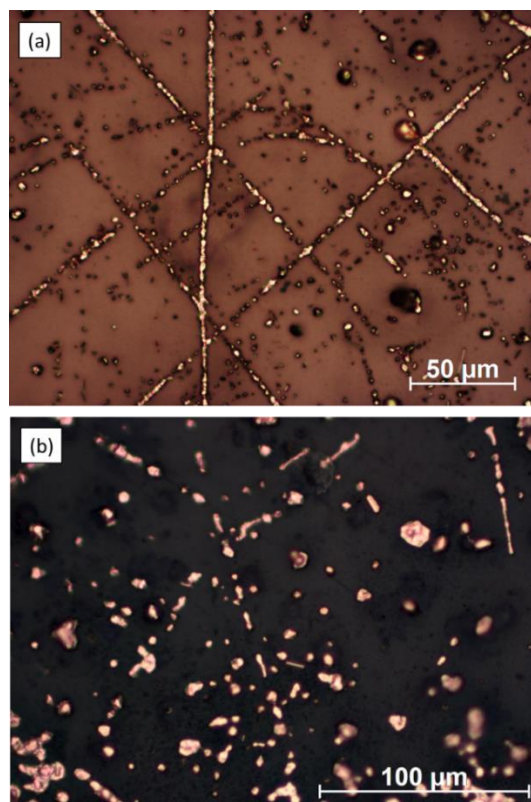
ahol λ_{dest} (m) a destruktív interferencia hullámhossza, d_{CuO/Cu_2O} (m) a Cu-oxid rétegvastagsága, n_{CuO/Cu_2O} (dimenzió nélküli) a Cu-oxid törésmutatója, m (dimenzió nélküli) pedig az interferencia sorrendje ($m=1, 2, \dots$). A 400 nm az emberi szem által látható fény minimális hullámhossza, tehát érdemes ezt a minimumértéket vizsgálni. Behelyettesítve a paramétereket, a Cu-oxid réteg vastagsága 37 nm, ami azt jelenti, hogy a Cu-kristályok felületén kialakult oxidréteg vastagsága biztos, hogy 37 nm alatti, ami a kristályok méretének kisebb, mint 2%-a. Az oxidréteg maximális vastagságából (37 nm), illetve a Cu ($7,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$), CuO ($12,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) illetve Cu₂O ($23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) moláris térfogatának értékeiből meghatározható, hogy a Cu-kristály eloxidált rétegének eredeti vastagsága 11 nm alatti. Megállapíthatom tehát, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények mellett a Cu oxidációjának mértéke elhanyagolható.



5.29 ábra (a) Cu-kristályok a nano-multiréteg felületén 450°C-os, 10 perces hőntartást követően, (b) a jelzett vonal mentén felvett pásztázó vizsgálat (line-scan) eredménye

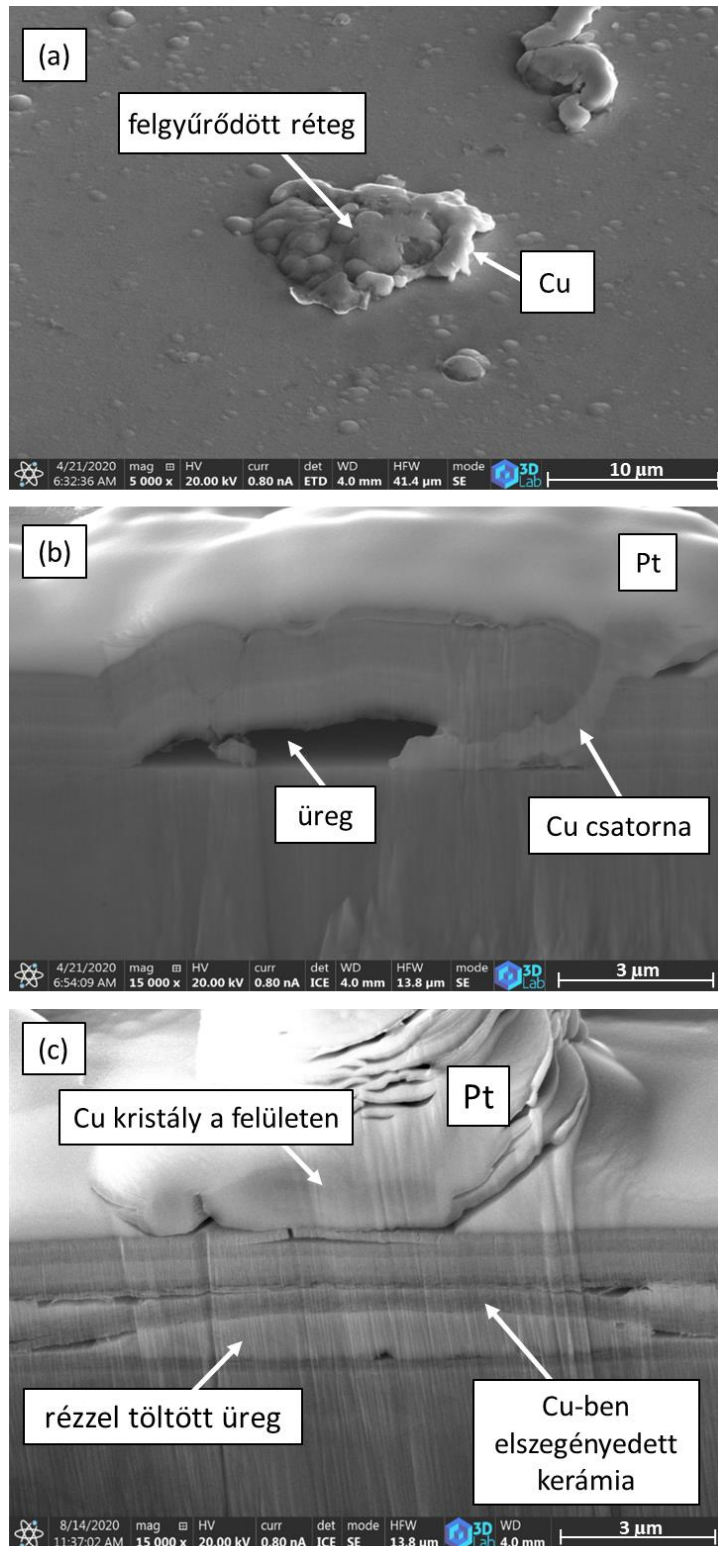


5.30 ábra Cu/Al-O-N NML-el bevont 42CrMo4 acél minta (a) hőntartás előtti állapotban, (b) 650°C-os hőntartást követően



5.31 ábra 42CrMo4 acél felületére leválasztott Cu/Al-O-N NML felületéről készített fénymikroszkópos felvételek (a) 650°C-os, 10 perces hűtőtartás után, (b) 850°C-os, 10 perces hűtőtartást követően

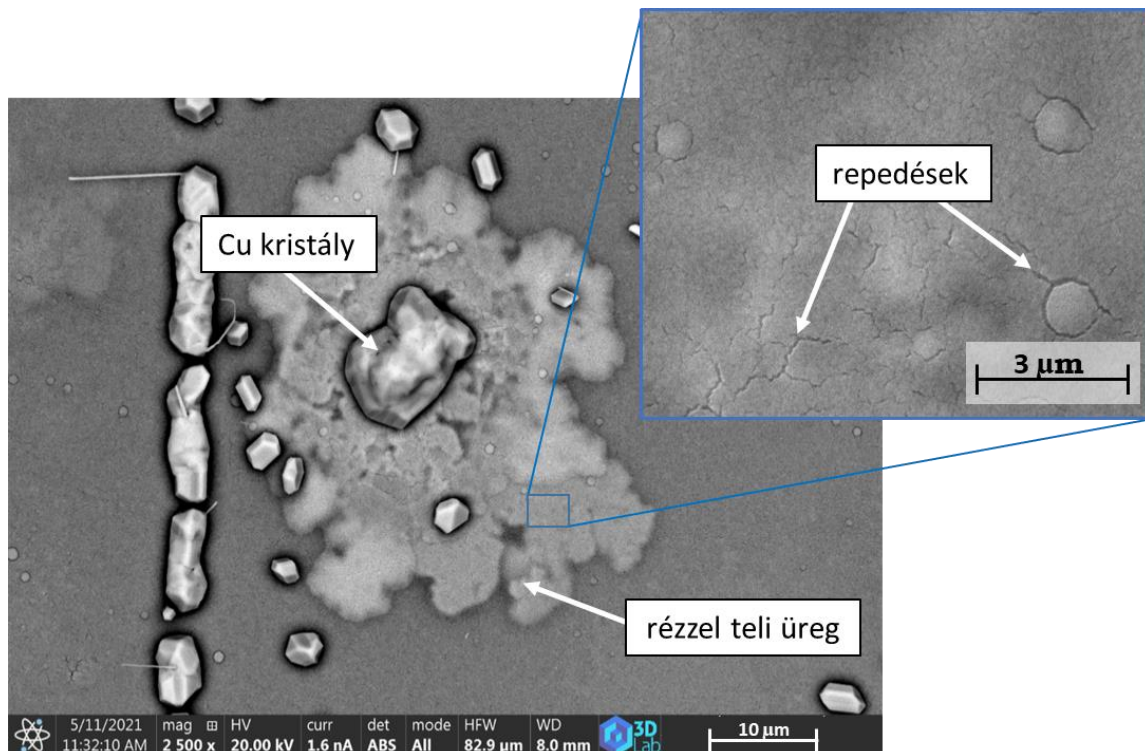
A lineárisan rendeződött Cu-kristályok mellett, különálló felületi kiemelkedések is megfigyelhetők voltak a multiréteg felületén (5.27 b ábra), mely kiemelkedések mellett szintén megfigyelhető a Cu. Egy ilyen kiemelkedésnél (5.32 a ábra) a multiréteg felületébe történő bemetszés után láthatóvá vált a vizsgálandó terület keresztmetszete (5.32 b ábra). Egy kb. 1 μm magas és 6,5 μm hosszú üreg keresztmetszete látható a felületi kiemelkedés alatt, mely üregben Cu-dúsulás alakult ki (továbbiakban: rézzel teli üreg). A rézzel teli üreg kialakulása tehát a felette található multiréteg lokális megemelkedését eredményezi (5.32 a ábra). A rézzel teli üreg képződése mögötti hajtóerő nagy valószínűség szerint az eredendően nano-vastagságú Cu-rétegek (6,7 nm) határfelületi energiájának csökkentése a durvulás által [100], illetve a Cu és az Al-O-N kerámia fázis közötti rossz nedvesítés, ahogyan azt saját kísérletekkel is igazoltam (5.2 táblázat). Ezen rézzel teli üregek jellemzően 450°C-tól kezdődően voltak megfigyelhetők a multiréteg szerkezetében, és magasabb hőmérsékleteken is jelen voltak (5.32c ábra). Az 5.32 b ábrán egy olyan pillanatot sikerült megörökíteni, amikor az üregben összegyűlt Cu részben már a multiréteg felületére áramlott, a Cu-ben elszegényedett kerámia rétegekben képződött csatornán keresztül.



5.32 ábra Cu/Al-O-N NML-ről készített PFIB-SEM felvételek (a) 450°C-os hűtést követően egy felületi kiemelkedés, amit körbevesz a Cu (b) Xe ionsugaras bemetszéssel kialakított keresztmetszet a kiemelkedésnél, (c) Cu/Al-O-N NML szerkezetében kialakult rézzel teli üreg 650°C-os hűtést követően

5.4 A nano-multiréteg 750°C feletti termikus viselkedése

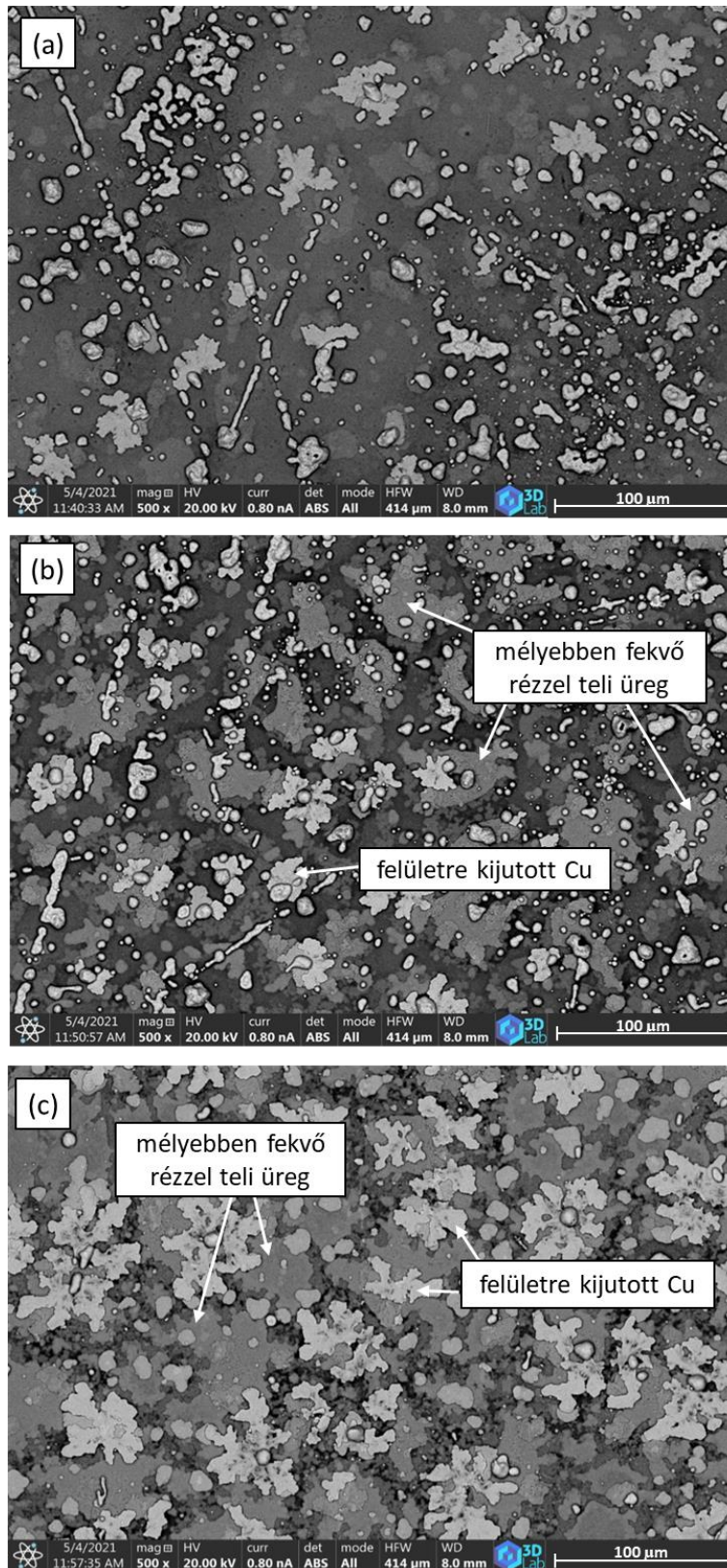
A Cu/Al-O-N nano-multiréteget továbbhevítve 750, 850, 950, illetve 1000°C-ra különböző mikroszerkezeti változások voltak megfigyelhetőek. 750°C-on, a multiréteg felületére kijutott egyik Cu-kristály alatt laposabb, „virágszerű” alakzat formájában is megfigyelhető a réz (5.33 ábra), melynek felületén nagyobb nagyításban repedések is láthatóak. Ezek a repedések tipikusan a kerámiaréteg szerkezetére jellemzőek, tehát itt egy rézzel teli üreg figyelhető meg a BSE képalkotó módnak köszönhetően.



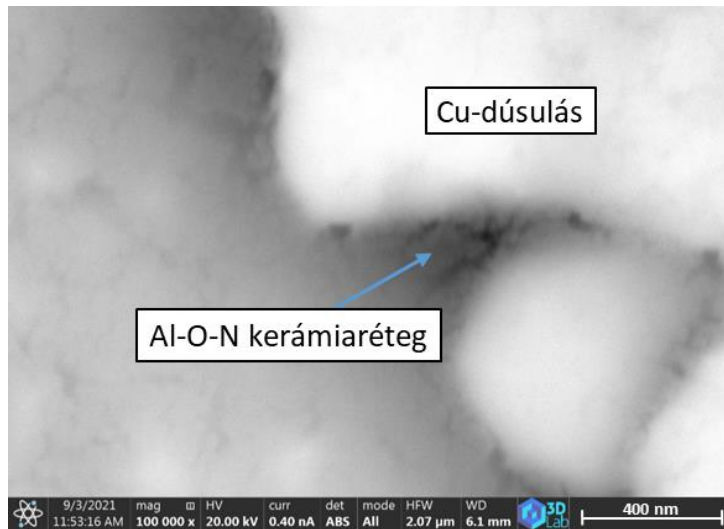
5.33 ábra Cu/Al-O-N NML felületéről készített PFIB-SEM felvétel 750°C-os, 10 perces hűtést követően

Tovább hevítve a multiréteget (850-1000°C) megfigyelhető, hogy egyre nő a rézzel teli üregek aránya a multiréteg szerkezetében (5.34 a,b,c ábra). A világosabb árnyalatú Cu a legtöbb esetben már ki is jutott a felületre, vagy pedig csak egy vékony kerámiaréteg választja el a felülettől (5.35 ábra), miközben egyre jobban láthatóak a mélyebben fekvő rézzel teli üregek is (5.34 b ábra). 1000°C-on már alig látható a kisebb hőmérsékleteken jellemző facettált megjelenésű Cu, döntően a rézzel teli üregek figyelhetőek meg. A szomszédos üregek a keresztmetszeti felvétel alapján (5.36 ábra) összenőttek, nagyobb méretű Cu-dúsulásokat hoztak létre a multiréteg felületén, vagy pedig a réteg szerkezetében maradvak. Képelemzés segítségével meghatároztam a multiréteg felületére kijutott Cu arányát a kialakult Cu-dúsulások teljes mennyiségéhez viszonyítva (5.9 táblázat). A táblázat adatai 850°C-tól kezdődnek,

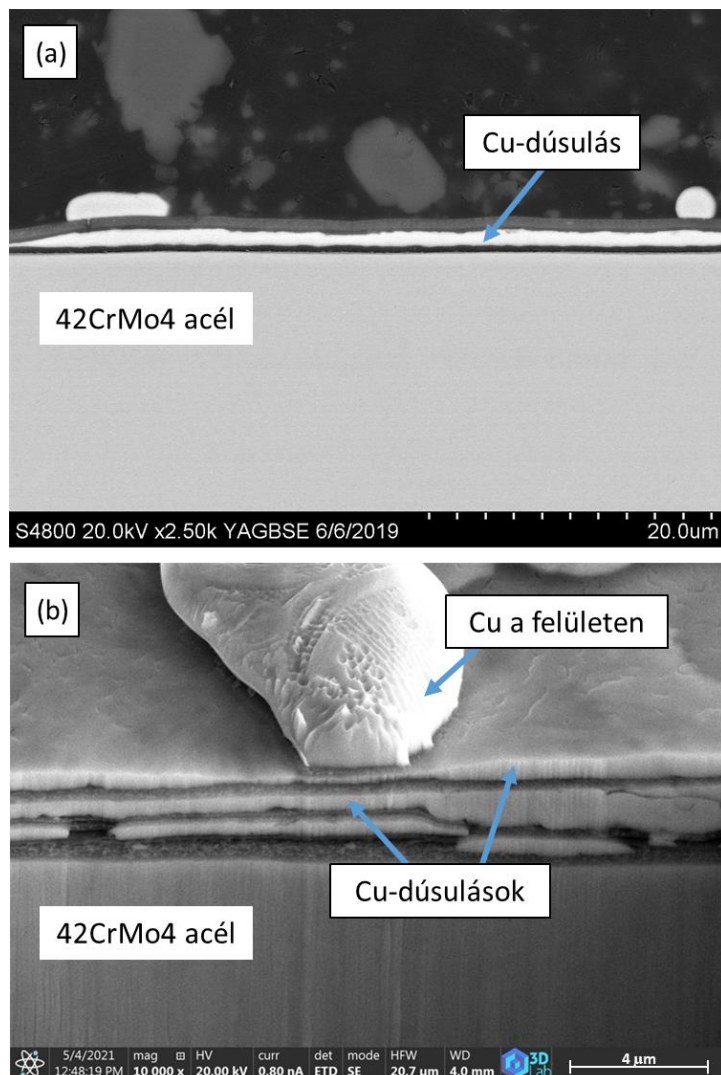
melynek oka, hogy a multirétegen belül csak 850°C-tól kezdődően figyelhetőek meg a kialakult rézzel teli üregek. Látható, hogy a durvult Cu mennyiségének 32-38%-a jutott ki a felületre.



5.34 ábra Cu/Al-O-N NML felületéről készített PFIB-SEM felvételek (a) 850°C, (b) 950°C, (c) 1000°C-os hőntartást követően



5.35 ábra 1000°C-on hőntartott Cu/Al-O-N NML felületén elhelyezkedő Cu, felette egy 4,8 nm vastag kerámia réteg



5.36 ábra Cu/Al-O-N NML keresztmetszetről (a) 950°C-os hőntartást követően készített SEM felvétel, (b) 1000°C-os hőntartást követően készített PFIB-SEM felvétel

5.9 táblázat Cu/Al-O-N NML felületére kijutott Cu százalékos aránya a durvult Cu teljes mennyiségéhez viszonyítva, ImageJ képelemző szoftver segítségével meghatározva

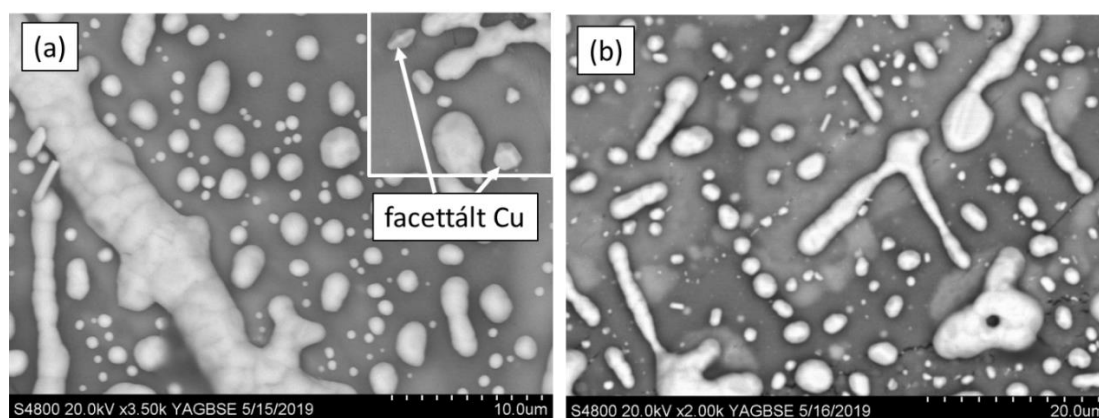
	Hőmérséklet (°C)		
	850	950	1000
$\frac{A_{Cu\,fel.}^*}{A_{Cu\,durv.}^{**}} \cdot 100$ (%)	38±6	32±1	35±3

*a nano-multiréteg felületére kijutott Cu területaránya

**a nano-multirétegben kialakult rézdúsulások területaránya

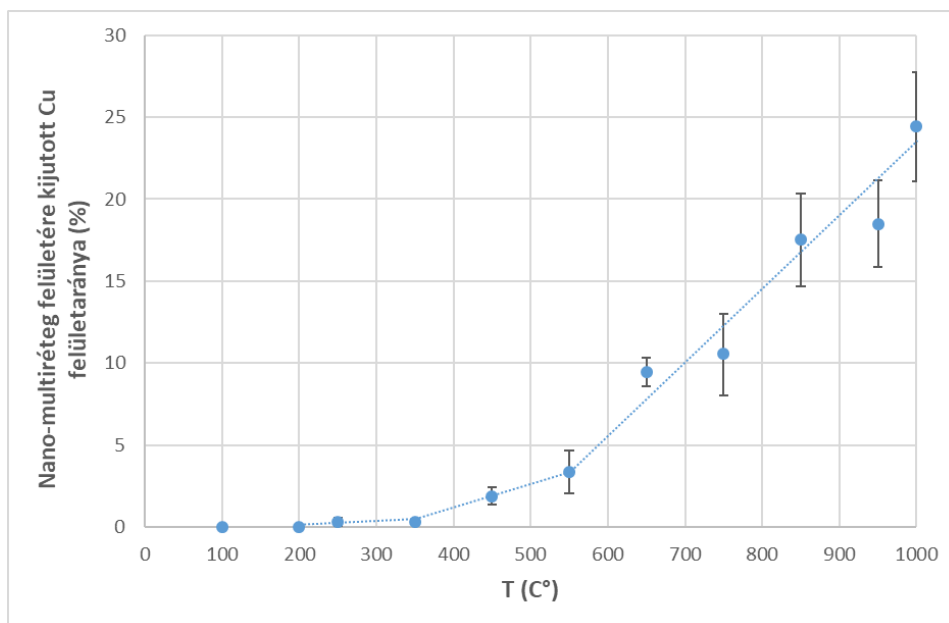
Magasabb hőmérsékleten tehát ($\geq 750^\circ\text{C}$) a multiréteg szerkezetében egyre több helyen, egyre nagyobb mennyiségben alakulnak ki rézzel teli üregek. A hőmérséklet növelésével ezen üregek mérete is folyamatosan nő, melyek összeolvadva nagyobb méretű Cu-dúsulásokat hoznak létre. A kialakult mikroméretű dúsulások már jelentősen kisebb fajlagos felülettel rendelkeznek, mint a nano-vastag Cu-rétegek, így egy részük a Cu-ben elszegényedett, összetömörödött kerámia-rétegek között tud maradni.

Magasabb hőmérsékleten megfigyelhető továbbá, hogy a 250-750°C között keletkezett facettált megjelenésű Cu-kristályok 850°C-ot elérve kezdenek egyre inkább lekerekedni (5.37 ábra). Ennek alapján a 750-850°C közötti tartományban lehetne a Cu olvadását feltételezni, viszont ismert, hogy a mikroméretű Cu-kristályok a Cu standard olvadáspontja alatt (1085°C) még nem olvadhatnak meg. Az olvadáspont-csökkenés csak a nano-vastagságban maradt Cu-rétegekben mehetne végbe [10, 84]. A Cu-kristályok facettált \rightarrow lekerekedett átalakulása ugyanakkor szilárd fázisú diffúzió útján is végbemehet, a kristály fajlagos felületének csökkentése érdekében [100].



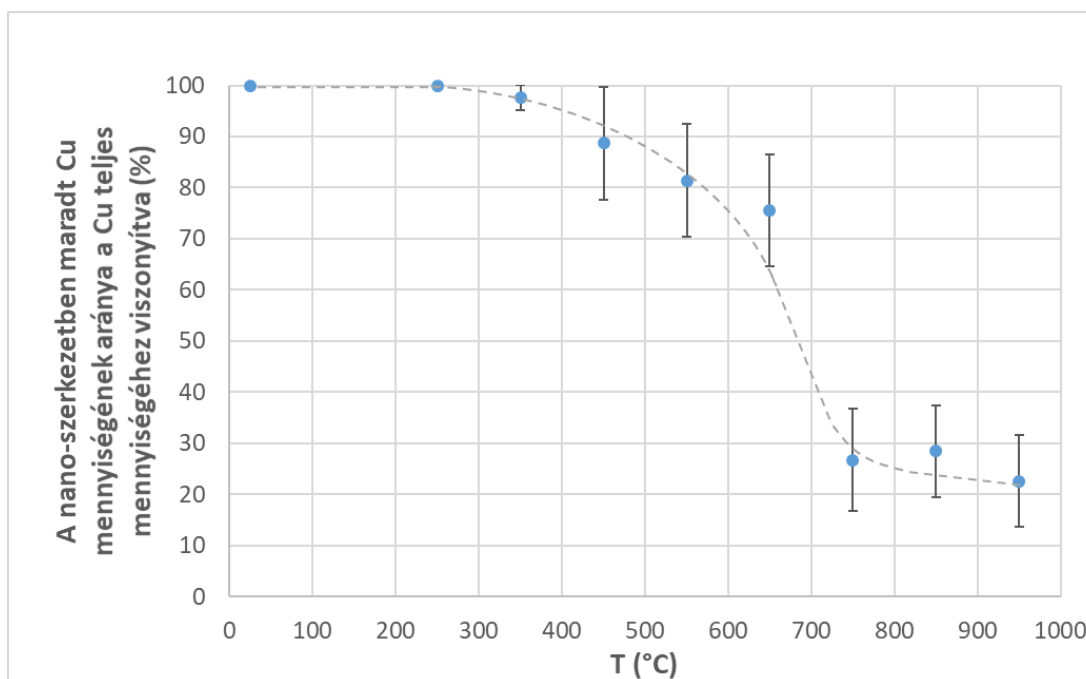
5.37 ábra Cu/Al-O-N NML felületéről készített SEM felvételek (a) 850°C, (b) 950°C-os hőntartást követően

Az 5.38 ábrán a multiréteg felületére kijutott Cu felületarányát, tehát a multiréteg felületének rézzel való borítottságát ábrázolom. Jól látható, hogy a Cu felületaránya a hőmérséklet növelésével folyamatosan nő, tehát egyre nagyobb mennyiségben jut ki a Cu a multiréteg felületére.



5.38 ábra A Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületére kijutott Cu felületarányának hőmérsékletfüggése, ImageJ képelemző szoftver segítségével meghatározva

Ezenkívül megfigyeltem, hogy a Cu egy része továbbra is a kerámierétegek között maradt, valószínűleg nanoszerkezetben (5.39 ábra) az XRD mérés eredményével összhangban (5.25 ábra). A mérés során a kisebb, mint 1 μm átmérőjű elektronsugár által megvilágított területből érkezett az információ, megfelelő távolságra a rézzel teli üregektől, és a Cu-dúsulásoktól. Látható, hogy a Cu kb. 20-25%-a maradt nano-multiréteges szerkezetben, még 950°C-on is.

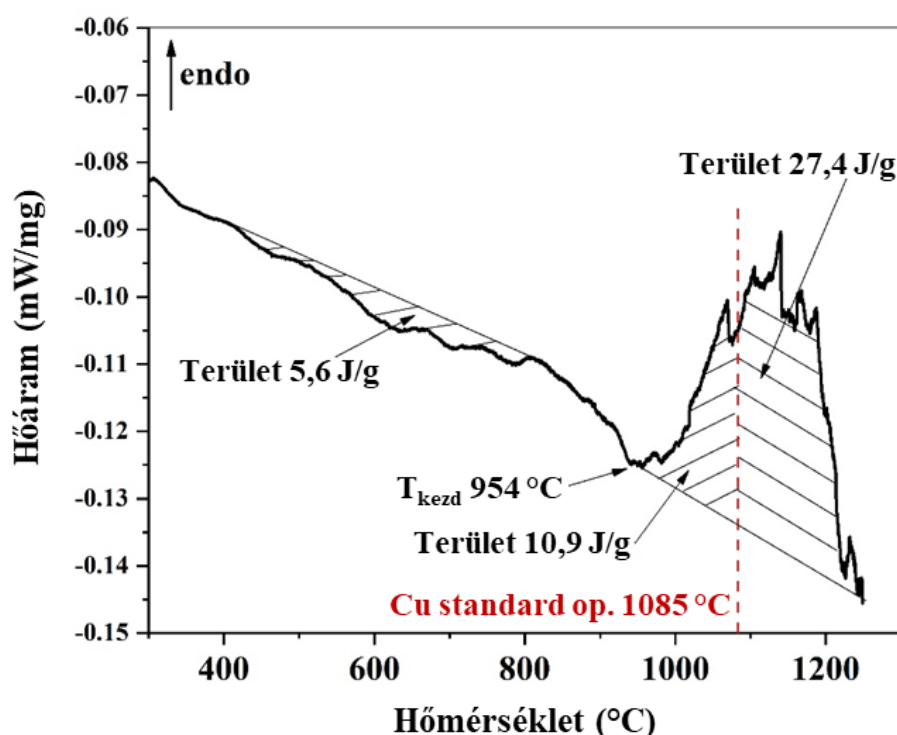


5.39 ábra A multirétegen belül maradt nanoszerkezetű Cu mennyiségének aránya a Cu teljes mennyiségéhez képest

5.5 Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedését jellemző hőeffektusok

Ebben a fejezetben a Cu-Al-O-N nano-multiréteg hevítése során megfigyelt, az előző két fejezetben tárgyalt folyamatokat összegzem egy másik szempontból, a folyamatokat kísérő hőeffektusok segítségével.

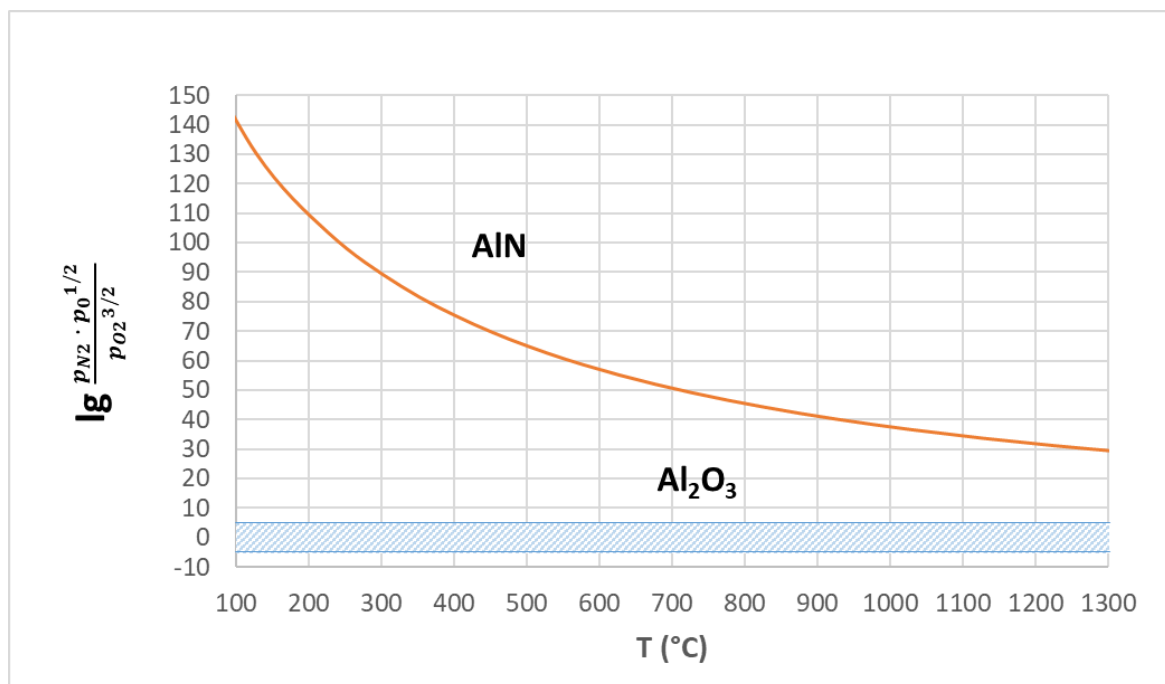
Az α -Al₂O₃ lapka felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg vákuumban végzett DSC vizsgálatának eredményét az 5.40 ábra szemlélteti. A 400-800°C közötti tartományban egy meglehetősen széles, kis intenzitású exoterm folyamat volt mérhető, melyet egy szintén szélesebb, de nagyobb intenzitású endoterm csúcs követ a 954...1250°C közötti hőmérséklettartományban. Az exoterm folyamat kezdete (400°C körül) egybeesik a röntgendiffrakciós mérés során megfigyelt (5.25 ábra) Cu nanokristallitok durvulásának kezdetével. Érdekes összefüggés, hogy Ohnuma és társai hasonló lefutású exoterm folyamatot mértek FINEMET típusú amorf ötvözet vizsgálatakor, amit a Cu klaszterképződésének tulajdonítottak [118]. Érdekes tehát megvizsgálni, hogy a Cu klaszterképződéssel-durvulással magyarázható-e a -5,6 J/g hőfelszabadulással járó exoterm folyamat. A mért minta össztömege 0,153 g volt az α -Al₂O₃ szubsztráttal együtt, amelyből a felszabaduló hőeffektus átszámítható -0,857 J-ra. Első lépésként célszerű meghatározni, mennyi energiafelszabadulással jár a Cu teljes mennyiségének legalább 2 nagyságrenddel történő durvulása, ahol már a fajlagos felület elhanyagolhatóvá válik az eredeti fajlagos felületéhez képest [100]. A multiréteges szerkezetben lévő Cu fajlagos felülete a következőképp számolható. A méréshez használt Al₂O₃ minták bevont oldalának összfelülete kb. 132 mm² volt. Ezt az értéket megszorozva a Cu rétegek számával (200), 2-vel az egyes Cu-rétegek alsó és felső felülete miatt, további 2-vel a rétegek hullámos szerkezetét figyelembe véve, és végül 0,75-tel a Cu ténylegesen duvult arányával (5.39 ábra alapján), eredményül 0,0792 m²-t kapok, ami tehát a durvulásra átesett Cu kiindulási felülete. Ezt követően szükséges meghatározni a szilárd Cu felületi energiájának az entalpia tagját (ami a lehetséges maximális hőveszteség a durvulás során), amit Yakymovych és társaihoz [119] hasonlóan, a fém felületi energiáját T=0 K-re extrapolálva 2,50 J/m² eredményhez jutok (a [91] 10b egyenletet felhasználva, [97] és [88] adatai alapján). Ezt a felületi energia értéket beszorozva a Cu kiindulási felületével a durvulásból származó maximális exoterm hőmennyiség: 0,198 J. Ez az érték a mérés során felszabadult -0,857 J-nak csak kb. 23%-a, így feltételezhetően további folyamat/folyamatok is lehetnek még a mért exoterm effektus mögött.



5.40 ábra α - Al_2O_3 lapka felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg DSC vizsgálatának eredménye ($10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebesség, függőleges szaggatott vonal a makroszkópikus Cu olvadáspontja)

Az 5.28 és 5.29 ábrák alapján említettem, hogy a multiréteg felületére kijutott Cu-kristályok felülete eloxidált (már 450°C -on is). Az 5.40 ábrán látható exoterm csúcs hőmérséklet-tartományában az oxidációs hő a CuO esetén $-127 \pm 10 \text{ kJ/mol-Cu}$, a Cu_2O esetében pedig $-61 \pm 3 \text{ kJ/mol-Cu}$ [97]. A multiréteg felületére kijutott Cu teljes mennyisége a következőképp számolható: 132 mm^2 megszorozva $6,4 \text{ nm}$ -rel, ami a Cu rétegek átlagos vastagsága, 200 -zal a Cu rétegek számával, valamint $0,75 \cdot 0,38$ -cal (5.39 ábra, illetve 5.9 táblázat alapján), illetve elosztva $7,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ -lal [93] a Cu moláris térfogatával az eredmény: $6,79 \times 10^{-6} \text{ mol}$. Megszorozva a Cu mennyiségét az oxidációs hő lehetséges tartományával: $-137 \dots -58 \text{ kJ/mol-Cu}$ -zel, az eredmény $-0,39 \dots -0,93 \text{ J}$. A durvulásból származó hőmennyiség mellett a még hiányzó hőmennyiség: $-0,857 + 0,198 = -0,659 \text{ J}$, ami az oxidációs hő $71 \dots 169 \%$ -a. Az 5.26 c ábra alapján a Cu-kristály megközelítőleg kocka alakú, melynek átlagos oldalhossza $1 \mu\text{m}$. Egy ilyen kockaalakú kristály anyagmennyiségének 71% -a kb. 400 nm vastag felületi oxidrétegnek felel meg, viszont korábban ismertettem, hogy a felületi oxidréteg vastagsága 11 nm alatti kell legyen. Így tehát a Cu oxidációs hője maximum $0,02 \text{ J}$, ami $-0,857 + 0,198 + 0,02 = -0,639 \text{ J}$ további fennmaradó hőmennyiséget eredményez, így tehát a durvulás és az oxidáció folyamata még nem elégíti ki a mért exoterm hőmennyiséget.

A multiréteg hevítése során lejátszódó exoterm folyamat még az AlN fázis Al₂O₃-dá alakulása, amit a HT-XRD vizsgálat is megerősített. Ezt a folyamatot támasztja alá az 5.41 ábra is, mely szerint az alkalmazott kísérleti körülmények mellett (hőmérséklet, oxigén/nitrogén parciális nyomás) a $2\text{AlN} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$ reakcióegyenlet a jobb oldala felé tolódik, tehát az Al₂O₃ képződés irányába. (A diagram számításának részletezése a 12.2 mellékletben található). A reakciót kísérő standard hőmennyiség az exoterm folyamat hőmérséklet-tartományában kb. -490 ± 10 kJ/mol-AlN. Azt feltételezve, hogy a kerámiarétegek teljes mértékben AlN fázisból állnak, az AlN kezdeti mennyisége a következőképp számolható: 132 mm² (az NML egyik oldalának felülete) szorozva 200-zal, a kerámiarétegek számával, illetve 4,2 nm-rel a kerámiarétegek átlagos vastagságával majd elosztva 12,8 cm³/mol-lal [120] az AlN moláris térfogatával az eredmény: $8,66 \times 10^{-6}$ mol. Az AlN számolt mennyiségét megszorozva a fentebb megadott reakciót kísérő hőmennyiséggel (-490 kJ/mol), az AlN oxidációjából származó exoterm effektus -4,24 J. Látható, hogy ez az érték jelentősen nagyobb, mint a még hiányzó -0,639 J, mely alapján már az AlN 15%-ának oxidációja is elegendő az exoterm folyamat még hiányzó mennyiségének biztosítására, ugyanakkor ismert, hogy a kiinduló állapotú réteg nem teljesen AlN fázisból áll (5.24 ábra). Összefoglalva tehát, a mért exoterm csúcs (-0,857 J) a Cu durvulása során felszabaduló hőből -0,198 J (23%), a Cu mikrokristályok felületének oxidációjából -0,02 J (2%) illetve az AlN oxidációjából -0,639 J (75%) tevődik össze.



5.41 ábra AlN és Al₂O₃ fázisok stabilitási diagramja ($2\text{AlN} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$ egyenlet alapján) a hőmérséklet és a parciális nyomások függvényében ([97] adatai alapján számolva), a kísérleti körülményeknek megfelelő lehetséges tartományt a sraffozott terület jelöli

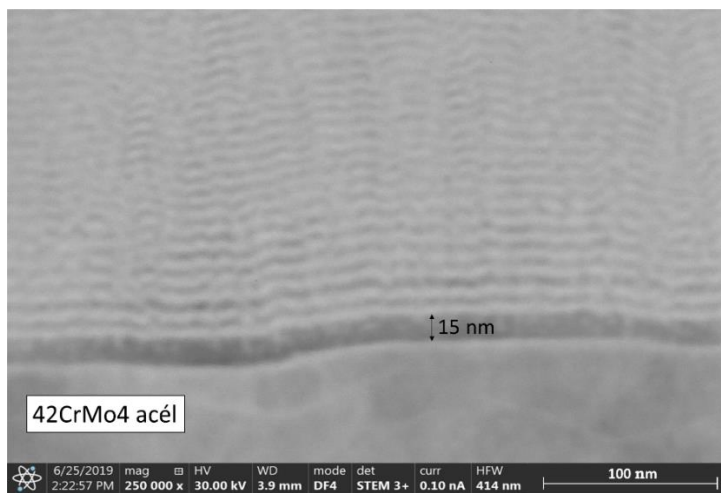
A nagyobb intenzitású endoterm csúcsot (5.40 ábra) a makroszkópikus Cu olvadáspontja által két részre osztottam, a Cu olvadáspontja előtti szakaszra ($10,9 \text{ J/g} * 0,153 \text{ g} = 1,67 \text{ J}$), illetve a Cu olvadáspontja feletti szakaszra ($27,4 \text{ J/g} * 0,153 \text{ g} = 4,19 \text{ J}$). Az endoterm folyamat kezdete 954°C , ami alacsonyabb hőmérséklet, mint a Cu-kristályok felületi oxidrétegének a disszociációjának kezdete (az 5.19 ábra alapján a p1 nyomástartomány a $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu(s)}$ fázis határvonalat 980°C -nál metszi el). Továbbá alacsonyabb hőmérséklet, mint a Cu szublimációjának kezdete (5.19 ábrán a p1 nyomástartomány a $\text{Cu(s)}/\text{Cu(g)}$ határvonalat 1060°C -on metszi el). Ebből adódóan véleményem szerint az endoterm folyamat $954\dots 980^\circ\text{C}$ közötti tartományban mért kisebb csúcsa a még nanoszerkezetben, a kerámiarétegek között maradt Cu olvadását jelzi, a Cu olvadáspont-csökkenésének (MPD) következtében [84]. A Cu olvadáshője $9,68 \text{ kJ/mol}$ [97], mely értéket ha megszorozom a még továbbra is nanoszerkezetben maradt Cu mennyiségével, ami $1,79 \times 10^{-5} \text{ mol} * 0,25 = 4,48 * 10^{-6} \text{ mol}$, az eredmény $0,04 \text{ J}$.

A második endoterm folyamat, a multiréteg felületére kijuttott Cu felületi oxidrétegének a disszociációja 980°C -tól kezdődik. A Cu oxidációja során felszabaduló hőmennyiség $-0,02 \text{ J}$ volt, tehát a Cu_2O disszociációs hője $0,02 \text{ J}$. Ez a két folyamat $0,04 + 0,02 = 0,06 \text{ J}$ elnyelődött hőmennyiségért felelős. Az $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 = 2\text{AlN} + 1,5\text{O}_2$ reakció visszafelé nem játszódhat már le (5.41 ábra), viszont a Cu szublimációja (olvadás/párolgás útján) igen (5.19 ábra). Az endoterm folyamat első szakaszában a Cu szublimációs hője kb. 330 kJ/mol [97], amit a multiréteg felületére kijuttott Cu mennyiségével megszorozva ($1,79 \times 10^{-5} \text{ mol}$), az eredmény $5,91 \text{ J}$. Ez a hőmennyiség fedezi a még fennmaradó hőmennyiséget: $5,86 - 0,06 = 5,8 \text{ J}$.

6. TÉZISEK

Bevezetés

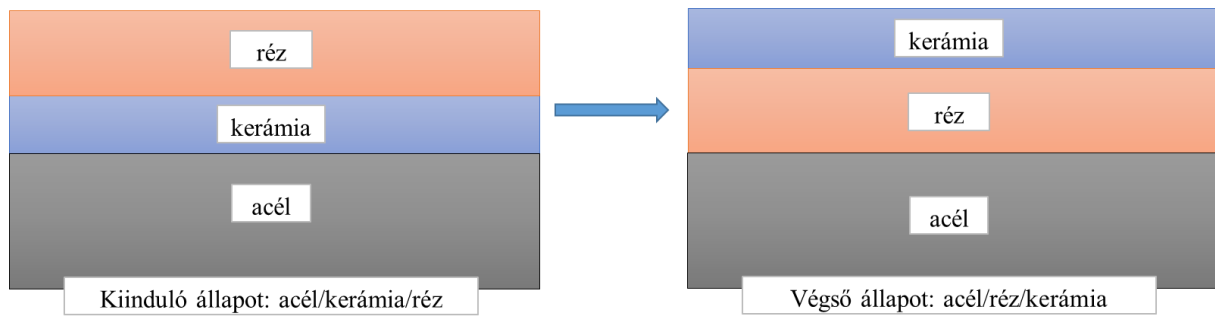
A téziseim 42CrMo4-es jelű acél mintadarabok, illetve α -Al₂O₃ lapkák felületén magnetron porlasztással kialakított szubmikron vastagságú Al-O-N kerámia réteg, illetve Cu/Al-O-N nano-multiréteg alkalmazásával végzett kísérletek eredményeit foglalják össze. Mindkét esetben Ar munkagáz alkalmazásával, $p < 5 \times 10^{-8}$ bar kiinduló nyomáson történt a rétegek előállítása. Az egyedülálló kerámia rétegek, illetve a nano-multiréteg kerámia rétegeinek kialakítása Al target (99,999%) használatával, N₂ illetve O₂ reaktív gázok bevezetésével, rádiófrekvenciás áramforrást alkalmazva történt. A multiréteg Cu rétegeinek kialakítása pedig Cu target (99,999%) használatával, egyenáramú áramforrást (DC) alkalmazva ment végbe. A Cu/Al-O-N nano-multiréteg szerkezeti kialakítását tekintve az alábbi módon épült fel: első lépésként egy 15 nm vastag Al-O-N kerámia réteg lett a hordozók felületén kialakítva, majd 200-szor ismétlődő ~5-5 nm vastagságú Cu, illetve Al-O-N kerámia rétegek váltakoztak egymást követően periodikusan ismétlődve egy Al-O-N réteggel bezáróan (A. ábra). Az Al-O-N kerámia réteggel bevont 42CrMo4-es acél felületén elvégzett nedvesítés vizsgálatok kísérleti paramétereinek hatására (magas hőmérséklet: $1090 \pm 5^\circ\text{C}$, alkalmazott vákuum: $1,4 \pm 0,6 \times 10^{-7}$ bar, illetve az acél karbontartalma) az acél felülete dezoxidálódott [90].



A. ábra 42CrMo4 acél felületén kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvétel, világos rétegek: Cu, sötét rétegek: Al-O-N

1. Tézis

A különböző vastagságú (50, 170, 340, 680 nm) Al-O-N kerámia réteggel bevont 42CrMo4-es acél felületére helyezett $5 \pm 0,5$ mg tömegű Cu ($1,4 \pm 0,6$) $\times 10^{-7}$ bar nyomáson, $1090 \pm 5^\circ\text{C}$ -ig történő hevítésével, majd 2 perces hűtő tartásával végzett nedvesítés vizsgálata után az alábbi megállapításokat teszem:



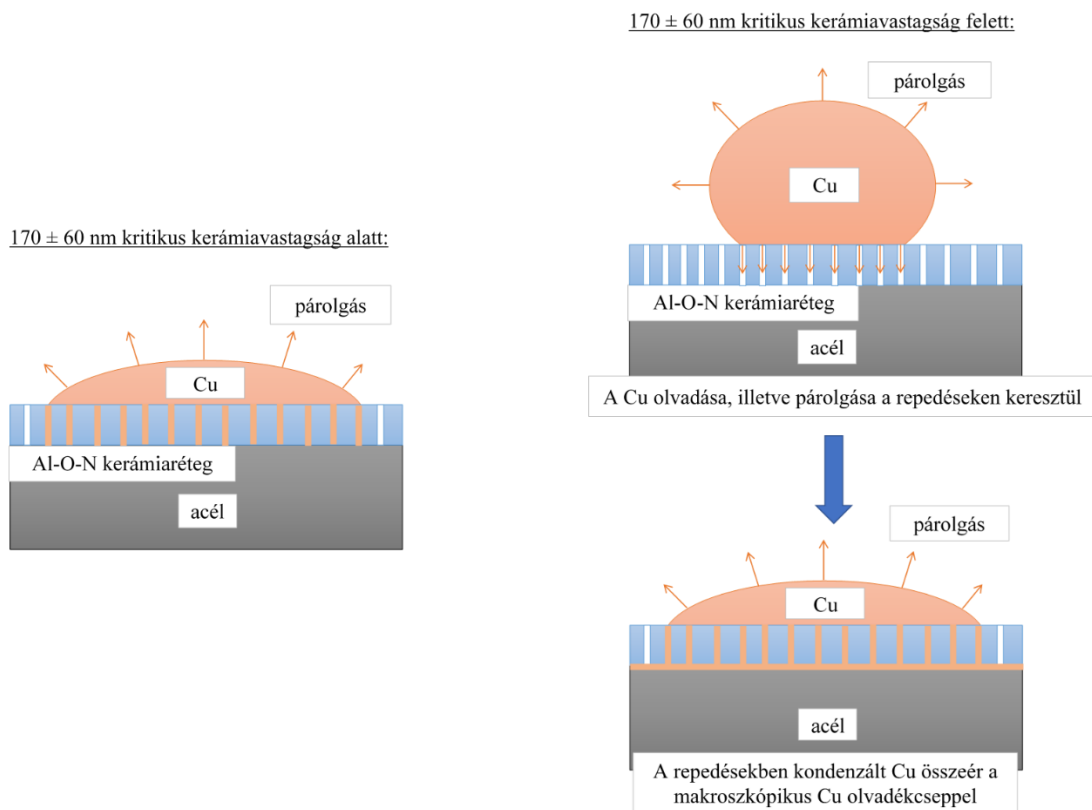
B. ábra A vizsgált rendszer fáziselrendezése a kiinduló-, illetve végső állapotban

1.a A kiinduló acél/kerámia/réz konfigurációjú rendszer a Cu olvadását követő 30 mp-en belül acél/réz/kerámia konfigurációjúvá alakult fázis inverzió útján (B. ábra). Modellezéssel meghatároztam, hogy a fázis inverziót kísérő Gibbs-energia változás, tehát a folyamat hajtóereje $-1,78 \text{ J/m}^2$. Ennek oka a spontán dezoxidálódott acél felület Cu-olvadék általi jó nedvesíthetősége ($\Theta = 16 \pm 2^\circ$), szemben a kerámia felület rossz nedvesíthetőségével ($\Theta = 113 \pm 5^\circ$).

1.b A nedvesítési kísérlet után megfigyeltem, hogy az Al-O-N kerámia réteg $100 \dots 500 \text{ }\mu\text{m}$ átmérőjű lemezekre töredezett, mely lemezekben belül $0,04 \dots 2,1 \text{ }\mu\text{m}$ vastag repedések találhatóak. A repedések megjelenésének oka az acélhordozó kerámia rétegtől nagyobb mértékű hőtágulása ($\alpha_{\text{acél}} \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{AlON}} \approx 4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{AlN}} \approx 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), melynek következtében a kerámia rétegben húzófeszültség ébred, ami a repedések megjelenését eredményezi.

2. Tézis

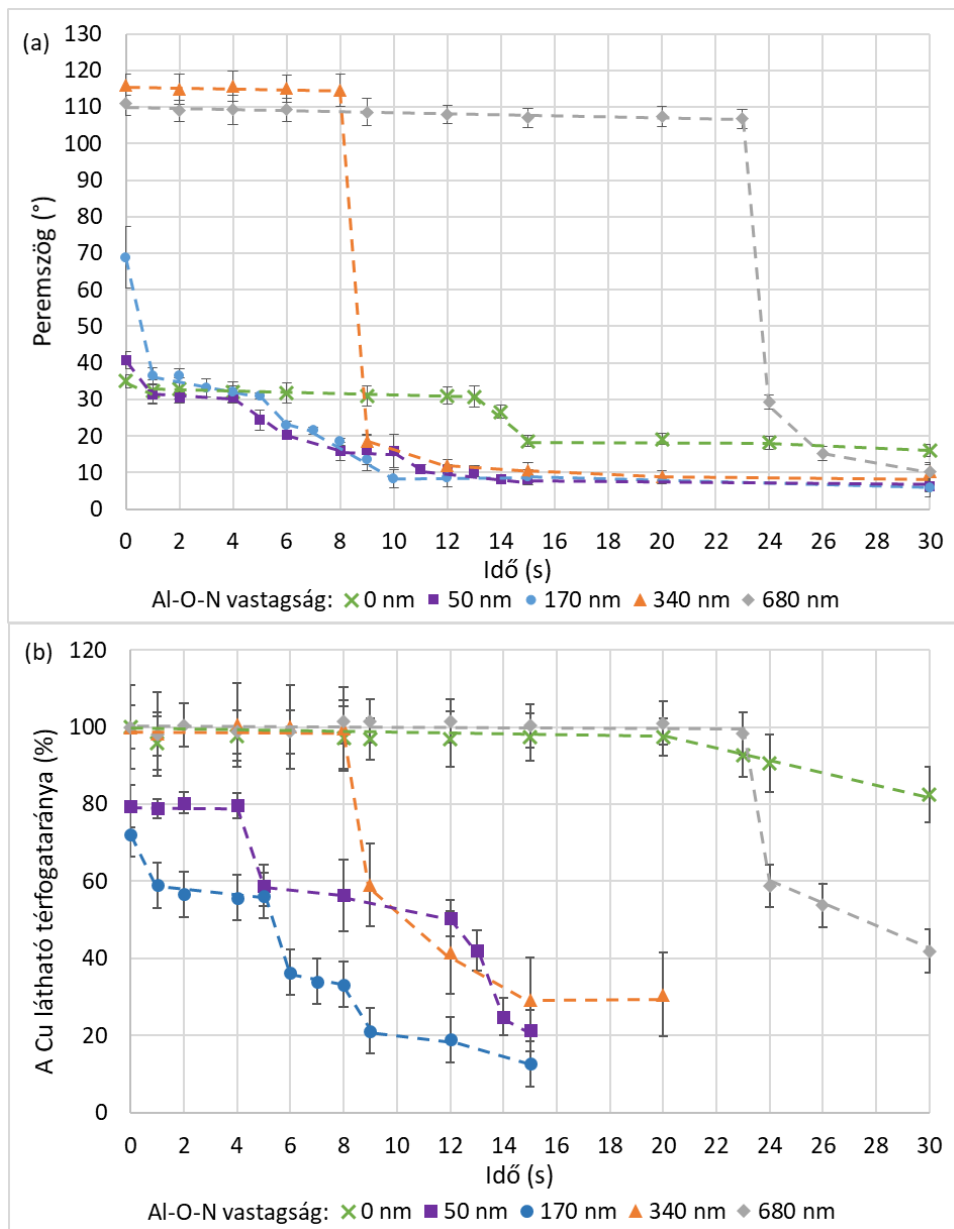
Modellezés alapján meghatároztam a 42CrMo4-es acél felületére leválasztott különböző vastagságú ($50, 170, 340, 680 \text{ nm}$) Al-O-N kerámia réteg felületére helyezett $5 \pm 0,5 \text{ mg}$ tömegű Cu ($1,4 \pm 0,6 \times 10^{-7} \text{ bar}$ nyomáson elvégzett olvasztása során megfigyelt fázis inverzió mögött álló mechanizmusokat, melyek a következők:



C. ábra A vizsgált rendszer nedvesítési viselkedése a kritikus kerámiaréteg-vastagság függvényében

2.a Abban az esetben, ha az Al-O-N kerámiaréteg vastagsága 170 ± 60 nm kritikus vastagságérték alatti, úgy a kerámiaréteg felületén elhelyezkedő Cu látszólagos peremszöge az olvadás pillanatában: $\Theta < 90^\circ$. Ennek oka, hogy a Cu-olvadék a kerámiaréteg megfelelően széles repedéseibe belógva eléri a dezoxidálódott acél felületét (C. ábra), ezáltal egy nedvesítő cseppalakot öltve.

2.b A 170 ± 60 nm-nél nagyobb kerámiavastagság esetében a Cu az olvadás pillanatában nem nedvesíti a kerámiaréteg felületét, majd egy meghatározott inkubációs idő eltelte után szétterül a felületen (D. ábra). Meghatároztam, hogy ez az inkubációs idő a Cu-csepp felületéről elpárolgó, majd a repedések alján, a dezoxidálódott acél felületén kondenzáló Cu atomok által a repedések feltöltéséhez szükséges idő. A meghatározott repedésfeltöltési sebesség 22 ± 8 nm/s, mely jó egyezést mutat az általam kísérletileg meghatározott Cu párolgási sebességével (25 ± 11 nm/s) ezáltal bizonyítva, hogy a Cu-olvadék a kerámiaréteg repedéseit a párolgás-kondenzáció mechanizmusával tölti fel ezen kerámiavastagságok esetében.

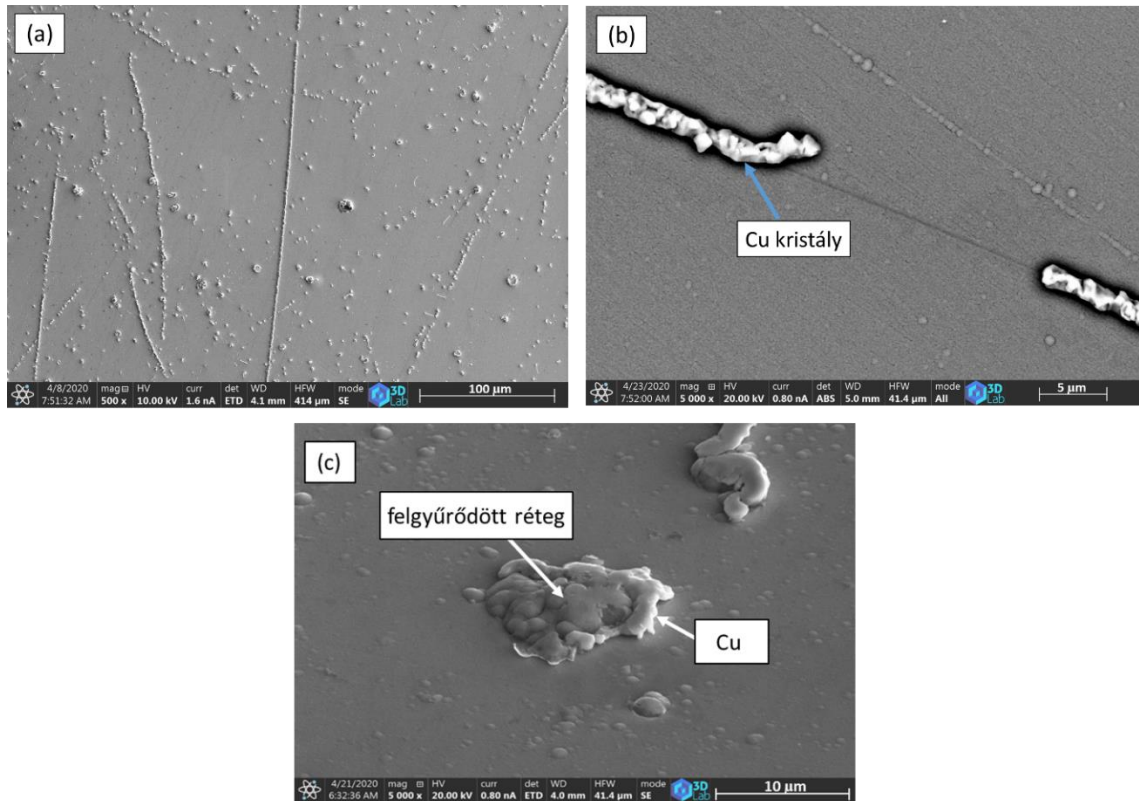


D. ábra 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Al-O-N kerámiaréteg felületén lévő Cu (a) peremszögének változása az idő függvényében, (b) a Cu olvadékcsepp látható térfogatának változása az idő függvényében, az olvadás pillanatától kezdődően

2.c Meghatároztam, hogy az Al-O-N kerámiaréteg repedéseiben megjelenő Cu-olvadék felhajtóereje nem tudja legyőzni a vele szemben fellépő, a kerámiaréteget az acél felületéhez rögzítő adhéziós erőt. Ennek következtében a kerámiaréteg acél felülettől történő elválásához a Cu-olvadék kerámia/acél határfelületre történő penetrációjára van szükség, ami egy második inkubációs idő megjelenését eredményezi. Ez az inkubációs idő a 170 ± 60 nm feletti vastagsággal rendelkező kerámiaréteg esetében egybeesik (időben átlapolódik) a nála hosszabb ideig tartó, nem-nedvesítés/nedvesítés átmenethez szükséges inkubációs idővel, így a két idő esetükben nem különíthető el egymástól (D. ábra).

3. Tézis

A 42CrMo4-es acélok felületén előállított Cu/Al-O-N nano-multiréteg $(7 \pm 2) \times 10^{-8}$ bar nyomáson, 200...650 °C közötti tartományban történő hevítése, illetve az adott hőmérsékleten 10 percig alkalmazott hűntartás hatására az alábbiakat figyeltem meg:

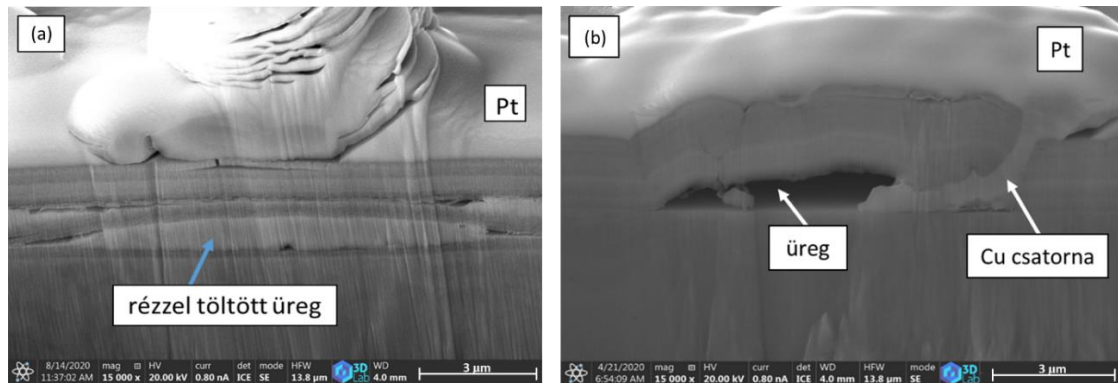


E. ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületéről készített PFIB-SEM felvételek 450°C-os hűntartást követően

3.a A Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületén, melynek legfelső rétege egy Al-O-N kerámia réteg, 250°C-tól kezdődően facettált kristályok formájában megjelenik a Cu, melyek mérete néhány 100 nanométertől néhány mikrométeres nagyságrendig változik. Alapvetően kétféle formációban figyelhető meg a Cu a felületen: egyrészt szabályos egyenes vonalakba rendeződve, illetve a felületen rendezetlenül elszórtan (E. ábra, a).

3.b A Cu vonalszerű megjelenésének magyarázatát a multiréteg felületén megfigyelhető szabályos egyenes repedések adják, melyek a kerámia rétegekben alakultak ki a Cu, illetve a kerámia réteg eltérő mértékű hőtágulásának következtében ($\alpha_{Cu} = 16,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{AlON} \approx 4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{AlN} \approx 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{Al_2O_3} \approx 8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). A nagyobb mértékben táguló Cu a kerámia rétegek megrepedését, valamint a Cu-nek a multiréteg felületére történő áramlását eredményezte a repedéseken keresztül. (E. ábra, b).

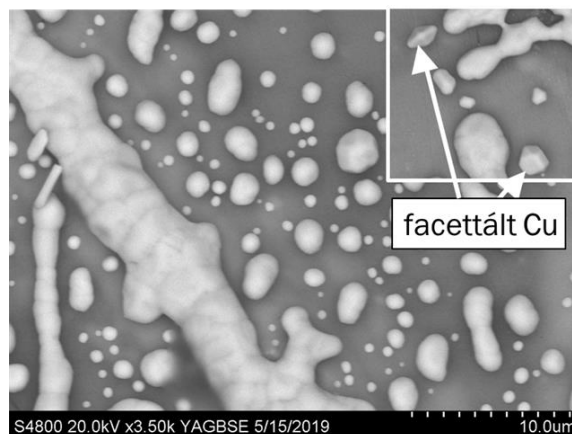
3.c A multiréteg felületén elszórtan megjelent Cu a multiréteg felgyűrődéseinek közelében volt megfigyelhető (E. ábra, c). Megállapítottam, hogy a felgyűrődést az alatta található, a rétegszerkezeten belül kialakult néhány mikrométer nagyságú, rézzel töltött üreg megjelenése okozza (F. ábra, a). Az üregekben található rézdúsulások kialakulásának oka, az eredendően 6,7 nm vastagságú Cu-rétegek nagy határfelületi energiával rendelkező Cu/kerámia határfelületének a csökkentése. A Cu-nak a kialakult üregekből a multiréteg felületére történő áramlása az üreget határoló kerámia-rétegek repedésein keresztül történt (E. ábra, b).



F. ábra 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvételek: (a) 650°C-os hűntartás után, (b) 450°C-os hűntartást követően

4. Tézis

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg $(7 \pm 2) \times 10^{-8}$ bar nyomáson, 750...1000 °C közötti tartományban történő hűntartási kísérletei alapján a következő megállapításokat teszem:

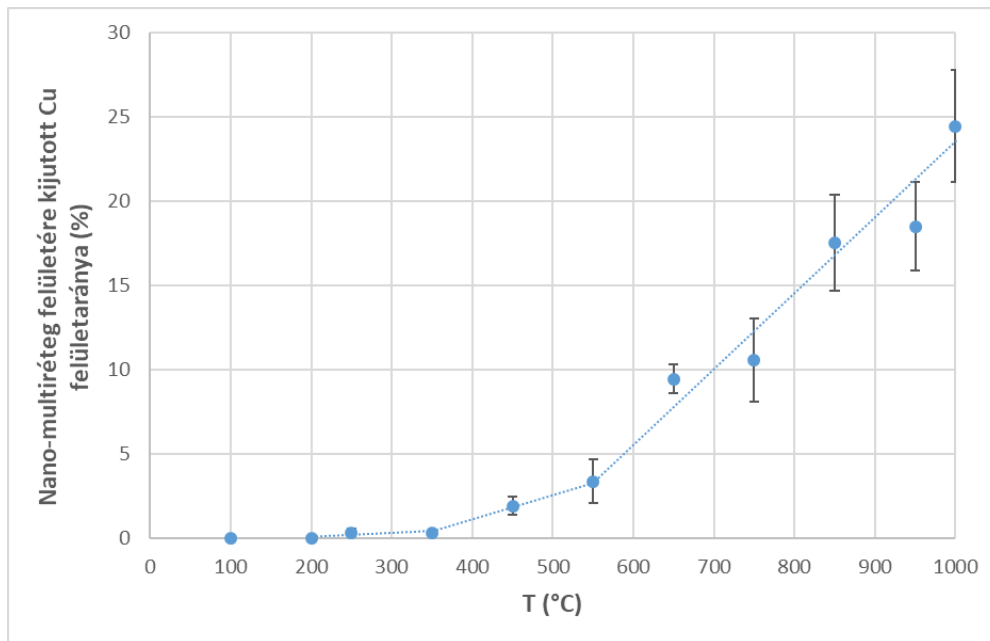


G. ábra Cu/Al-O-N NML felületéről készített SEM felvétel 850°C-os hűntartást követően

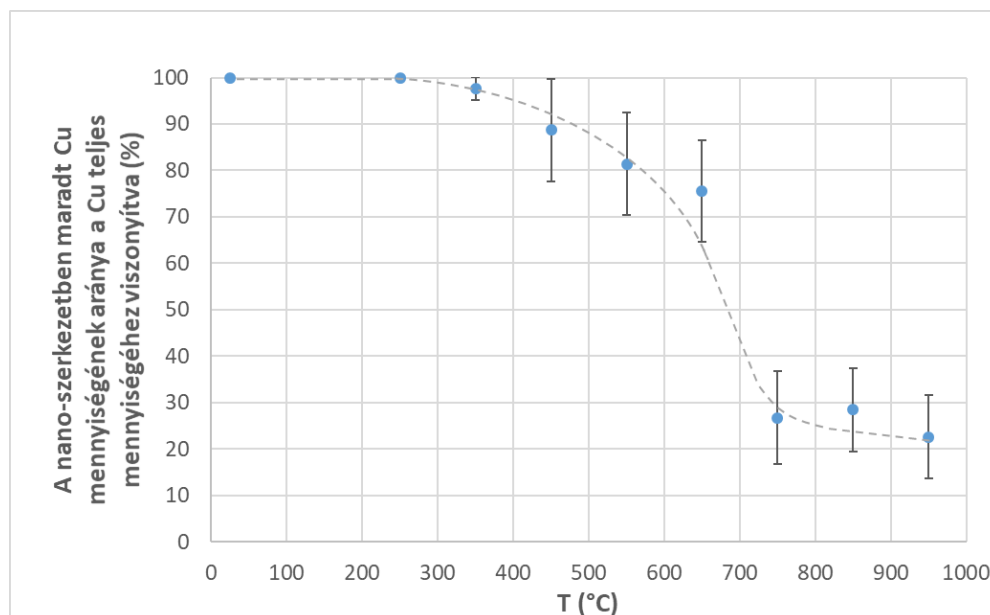
4.a A multiréteg felületén 250°C-tól megfigyelhető facettált Cu-kristályok 850°C-tól kezdődően egyre inkább lekerekednek, gömbsüveg alakot vesznek fel (G. ábra), melyek olvadása méretükből adódóan (>100 nm) a vizsgált hőmérséklet-tartományban még nem mehet végbe. Ennek alapján megállapítom, hogy a megfigyelt folyamat szilárd fázisú diffúzió

mechanizmusával történik a Cu-kristályok fajlagos felületének csökkentésére irányuló hajtóerő következtében.

4.b A hőntartás hőmérsékletének növelésével nő a Cu/Al-O-N nano-multiréteg Cu-kristályokkal lefedett felületaránya (H. ábra), melynek oka a felületen megjelenő Cu mennyiségének a növekedése. A hőmérséklet növelésének egy másik következménye a multirétegen belül maradt nanoszerkezetű Cu mennyiségének a csökkenése (I. ábra).



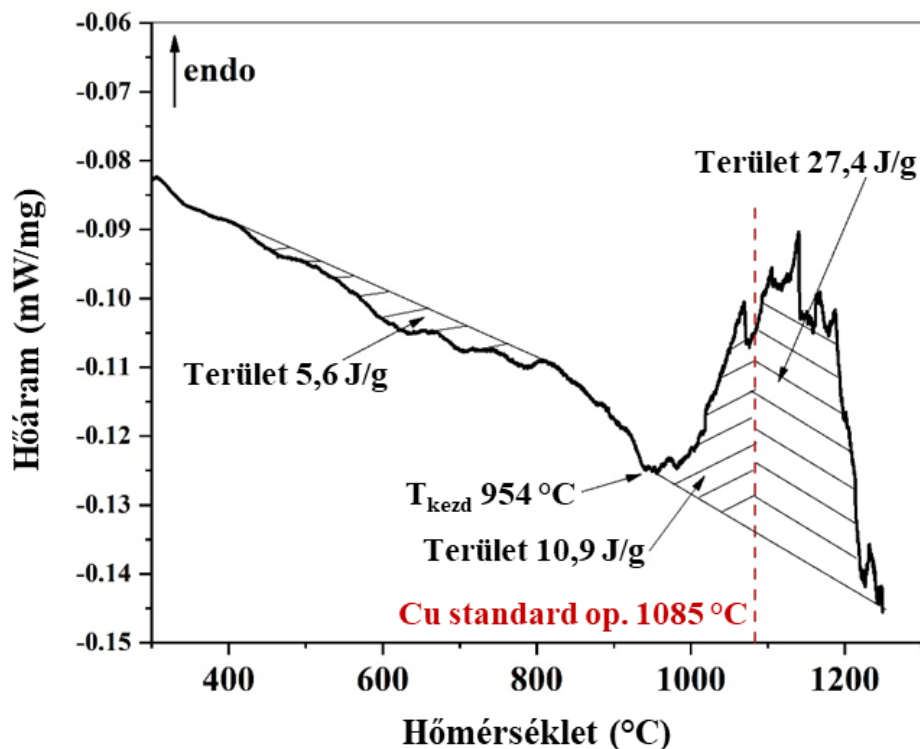
H. ábra A Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületére kijutott Cu felületarányának hőmérsékletfüggése, ImageJ képelemző szoftver segítségével meghatározva



I. ábra A Cu/Al-O-N nano-multirétegen belül maradt Cu mennyiségének aránya a Cu teljes mennyiségéhez képest

5. Tézis

DSC vizsgálat alapján, 10^{-7} bar nagyságrendű nyomáson, $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebesség alkalmazásával meghatároztam az $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ szubsztrát felületére leválasztott Cu/Al-O-N nanomultiréteg hevítését jellemző hőmennyiségeket, illetve a mögötte álló folyamatokat (J. ábra) az alábbiak szerint:



J. ábra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ minta felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg DSC görbéje

5.a Megfigyeltem, hogy a $400\text{-}800^\circ\text{C}$ között mért exoterm folyamat kezdete egybeesik az XRD mérés során beazonosított Cu kiterjedt durvulásának kezdetével. Modellezés segítségével meghatároztam, hogy a Cu durvulása mellett párhuzamosan zajlik a felületre kijutott Cu-kristályok felületi oxidációja, illetve a kerámierétegek AlN fázisainak átalakulása Al_2O_3 fázissá.

5.b A $954\text{-}1250^\circ\text{C}$ között mért nagyobb intenzitású endoterm folyamat kezdőhőmérséklete a vizsgált nyomástartományban alacsonyabb, mint a felületi Cu-oxid (Cu_2O) disszociációjának kezdete (980°C), illetve alacsonyabb, mint a Cu szublimációjának kezdő hőmérséklete (1060°C). Ennek alapján megállapítom, hogy a $954\text{-}980^\circ\text{C}$ közötti tartományban a még nanoszerkezetben maradt Cu olvadása mérhető, a nano-vastagságból eredő olvadáspont-csökkenés eredményeként. A $980\text{-}1250^\circ\text{C}$ között mért endoterm változás pedig kiegészül a Cu_2O disszociációjából, illetve a Cu szublimációjából származó hőmennyiségekkel.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

A Disszertációm első felében 42CrMo4 acél felületén kialakított szubmikron vastagságú amorf Al-O-N kerámiarétegre helyezett Cu nedvesítési viselkedését vizsgáltam, melynek eredményeként az acél/kerámia/Cu rendszer két felső fázisa fázis inverzió útján acél/Cu/kerámia rendszerré alakult. A kísérletek során az alábbiakat figyeltem meg:

- Vákuum környezetben $1090 \pm 5^\circ\text{C}$ -ra hevítés hatására a kerámiarétegben repedések alakulnak ki, melynek oka az acél és a kerámiaréteg eltérő hőtágulási együtthatója. A kísérleti paraméterek mellett az acél felülete a kerámiaréteg repedéseinek alján dezoxidálódik, és a Cu számára jól nedvesíthetővé válik.
- Meghatároztam, hogy a fázis inverziót kísérő Gibbs-energia változás kb. $-1,78 \text{ J/m}^2$, melynek hajtóereje a dezoxidált acél felületének jó nedvesítése a Cu-olvadék által, szemben a Cu és a kerámiaréteg közötti rossz nedvesítéssel.
- Abban az esetben, ha a kerámiaréteg vastagsága $170 \pm 60 \text{ nm}$ kritikus vastagságérték alatti, úgy a felületén megolvasztott Cu látható peremszöge $\Theta < 90^\circ$. Ennek oka a kerámiaréteg repedéseibe belógó Cu-olvadék, ami egyes repedések esetén elérheti az acél felületét, ezáltal nedvesítő cseppalakot öltve.
- Abban az esetben, ha a kerámiaréteg vastagsága $170 \pm 60 \text{ nm}$ -nél nagyobb, úgy a Cu-olvadék elsőként egy nem-nedvesítő cseppalakot ölt a réteg felületén, és csak egy meghatározott inkubációs idő eltelte után kezd a réteg alá áramolni. Meghatároztam, hogy az inkubációs idő lineárisan függ a kerámiaréteg vastagságától, a repedések feltöltési sebessége a Cu-olvadék által $22 \pm 8 \text{ nm/s}$. Ez az érték meglehetősen jó egyezést mutat a meghatározott Cu párolgási sebességével, ami alátámasztja, hogy $170 \pm 60 \text{ nm}$ -nél nagyobb kerámiavastagság esetén a Cu a párolgás-kondenzáció mechanizmusával tölti fel a kerámiaréteg repedéseit.
- Megállapítottam, hogy a kerámiaréteg alá áramlás mechanizmusától függetlenül a Cu teljes mennyisége a kerámiaréteg/acél határfelülete mentén terül szét, felemelve a kerámiát az acél felületéről. Megfigyeléseim alapján a fázis inverzió 680 nm illetve ez alatti kerámiaréteg vastagság esetén kevesebb, mint 30 mp alatt végbemegy.

A Disszertációm második felében pedig az általam magnetron porlasztás alkalmazásával kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének vizsgálatát végeztem el, melynek során a következőket sikerült megállapítanom:

- 400°C-tól kezdődően a Cu nanokristallitok kiterjedt durvulási folyamata volt megfigyelhető az XRD mérés alapján. A folyamat mögött a Cu multirétegen belüli migrációja áll, ami az eredmények alapján a Cu szilárd állapotában történik, köszönhetően a Cu és az Al-O-N kerámia réteg közötti rossz nedvesítésnek. Megfigyeltem, hogy a migráció eredményeként mikrométerű rézzel teli üregek képződnek a multirétegen belül.
- Megfigyeltem, hogy a növekvő hőmérséklet, illetve a Cu és a kerámia rétegek hőtágulási együtthatóinak különbsége következtében a kerámia rétegek megrepednek, melynek köszönhetően a Cu 250°C-tól kezdődően megjelenik a multiréteg felületén, mikrométerű facettált kristályok formájában.
- 850°C-tól kezdődően megfigyelhető a multiréteg felületére kijutott Cu-kristályok lekerekedése, ami méretükből adódóan ($> 1\mu\text{m}$) nem olvadáspont-csökkenés eredményeként, hanem a kristályfelület menti szilárd fázisú diffúzió útján megy végbe, a Cu-kristályok fajlagos felületének csökkentése érdekében.
- DSC mérés segítségével meghatározhatóak voltak a hevítés hatására végbemenő exoterm folyamatok is: a nanoszerkezetű Cu-rétegek durvulása, valamint a felületre kijutott Cu-kristályok, illetve a kerámia réteg AlN fázisának oxidációja, a vákuumkamrában visszamaradó oxigén jelenlétének következtében.
- Meghatározhatóak továbbá a multirétegben zajló endoterm változások is: 980°C-tól kezdődően a Cu-kristályok felületén kialakult Cu_2O disszociációja, 1060°C-tól kezdődően pedig a Cu szublimációja. Az ettől alacsonyabb hőmérsékleten (954-980°C) mért endoterm hőváltozás mögött pedig nagy valószínűség szerint a még nanoszerkezetben maradt Cu olvadása áll, egy 131°C-os olvadáspont-csökkenés eredményeként.

A vizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy a Cu/Al-O-N nano-multiréteges rendszerben elérhető a Cu olvadáspontjának csökkenése, ugyanakkor a multirétegen belül, illetve a multiréteg felületén zajló durvulási folyamatok az olvadáspont-csökkenés visszaszorítását eredményezik.

8. SUMMARY

In the first part of my thesis, the wetting behaviour of Cu, placed on 42CrMo4 steel coated with a submicron thick amorphous Al-O-N ceramic layer was investigated. As a result, phase inversion of the two top phases of steel/ceramic/Cu system took place. The following observations were made during the experiments:

- When heating the steel/ceramic/Cu system to $1090 \pm 5^\circ\text{C}$ in vacuum atmosphere, cracks were formed within the ceramic layer as a consequence of the heat expansion coefficient mismatch between the steel and the ceramic. Under the applied experimental conditions, the surface of steel is deoxidized at the bottom of the cracks, thus becomes well wettable by liquid Cu.
- The phase inversion is accompanied by a Gibb-energy change of about -1.78 J/m^2 , driven by good wettability of the deoxidized steel surface by liquid Cu, in contrary to poor wetting between Cu and the ceramic layer.
- In the case when the thickness of the ceramic layer is below a critical thickness value of $170 \pm 60 \text{ nm}$, the visible contact angle of liquid Cu is $\Theta < 90^\circ$. The reason for this is that the Cu-droplet hanging down into the cracks of the ceramic can reach the solid steel surface at the bottom of at least some of the cracks, thus forming a wetting shape.
- In the case when the thickness of the ceramic layer is larger than $170 \pm 60 \text{ nm}$, liquid Cu first forms a non-wetting droplet on the surface of the ceramic layer and only after a certain incubation time starts to flow down under the layer. It was found that the incubation time depends linearly on the thickness of the ceramic layer, the filling rate of the cracks by the Cu melt was determined to be $22 \pm 8 \text{ nm/s}$. This value is in good agreement with the determined evaporation rate of Cu, which confirms that at ceramic thicknesses larger than $170 \pm 60 \text{ nm}$, Cu fills the cracks of the ceramic layer by the evaporation-condensation mechanism.
- It was found that regardless of the mechanism of undermining the ceramic layer, the total amount of Cu spreads along the ceramic layer/steel interface, lifting the ceramic from the surface of steel. Based on my observations, the phase inversion occurs in less than 30 seconds at and below the ceramic thickness of 680 nm.

In the second part of my thesis, the investigation of the thermal behaviour of Cu/Al-O-N nano-multilayer, deposited by magnetron sputtering method was described. As a result, the following observations were made:

- Starting from 400°C, extensive coarsening of Cu nanocrystallites was observed by XRD measurement. The underlying process was the solid-state migration of Cu within the multilayer due to poor wetting between Cu and the Al-O-N ceramic layers. As a result of the migration, Cu formed micron-sized reservoirs within the multilayer.
- It was found that due to the increasing temperature and the mismatch between the thermal expansion coefficient of Cu and the ceramic layers, the ceramic layer cracked. As a result, Cu appeared on the surface of the multilayer at and above 250°C, in the form of faceted micron-sized crystals.
- Starting from 850°C, the rounding of Cu crystals situated on the surface of the multilayer could be observed. Due to their size ($> 1\mu\text{m}$), the underlying mechanism is not melting point depression, rather solid-state diffusion along the surface of the crystals, in order to reduce the specific surface area of the crystals.
- With the use of DSC measurement, the following exothermic processes were determined during heating: the coarsening of the nano-confined Cu layers, the oxidation of Cu crystals situated on the top surface of the multilayer and the oxidation of the AlN phase of the ceramic layer due to the presence of residual oxygen in the vacuum chamber.
- Endothermic changes of the multilayer were also determined: starting from 980°C the dissociation of Cu_2O formed on the surface of the Cu crystals, and from 1060°C the sublimation of Cu. While the endothermic heat-change measured at lower temperatures (954-980 ° C) is most likely due to the melting of the still nano-confined Cu as a result of a melting point depression of 131 ° C.

Based on the experimental results, it can be concluded that the melting point depression of Cu within the Cu/Al-O-N nano-multilayer system can be achieved, however coarsening processes within and on the surface of the multilayer are working on to hinder its occurrence.

9. PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

Független idézetek száma: 87

h-index: 3

(Forrás: MTMT)

9.1 A kutatási témában megjelent publikációk

P1. M. Czagány, D. Varanasi, A. Sycheva, D. Janovszky, D. Koncz-Horváth, F. Kristaly, P. Baumli, G. Kaptay. Synthesis, characterisation and thermal behaviour of Cu-based nano-multilayer. *J Mater Sci* 56, 7823–7839 (2021).

P1.c1 Berczeli M; Weltsch Z. Enhanced Wetting and Adhesive Properties by Atmospheric Pressure Plasma Surface Treatment Methods and Investigation Processes on the Influencing Parameters on HIPS Polymer. *POLYMERS* 13: 6 p. 901 (2021)

P1.c2 Wu, Manyu; Zhang, Jiayi; Zhu, Jingtao; Zhu, Hangyu; Guo, Sheng; Huang, Shuiping. Stabilization of Nb/Si nano-multilayers by B4C diffusion barriers. *SURFACES AND INTERFACES* 24 Paper: 101108 (2021)

P2. Czagány Máté, Koncz-Horváth Dániel, Baumli Péter. Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg mikroszerkezetének vizsgálata. *Anyagok Világa, (Materials Word)* 1, 6-11 (2021).

P3. M. Czagány, D. Koncz-Horváth, P. Baumli, G. Kaptay. Spontaneous inversion of the submicron ceramic layer deposited on steel and the copper droplet positioned on their top (case of ceramic poorly wetted by liquid Cu). *J Mater Sci* 57, 1648–1668 (2022).

9.2 Egyéb, nem a PhD témához kapcsolódó publikációk

P4. V. Rontó, F. Tranta, M. Kissné Svéda, P. Baumli, M. Czagány. Ólommentes forrasanyagok vizsgálata: Sn-Bi ötvözetek. *BÁNYÁSZATI KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT* 147 (2), 7-12. (2014)

P4.c1 Dezső, A; Kaptay, G. Vertical sections in the calculated ternary phase diagrams between four tin-silver-copper soldering alloys and pure copper. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC* 40: 1 pp. 50-55., (2015)

P5. M. Czagány, P. Baumli, G. Kaptay. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-microstructure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel. *Appl Surf Sci*, 423, 160-169. (2017)

P5.c1 Wang, Q-Y; Xi, Y-C; Xu, J; Liu, S; Lin, Y-H; Zhao, Y-H; Bai, S-L. Study on properties of double-layered Ni-P-Cr composite coating prepared by the combination of electroless plating and pack cementation. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 729 pp. 787-795., 9 p. (2017)

P5.c2 Bilalç, Oğuzhan. Akımsız nikel-bor-fosfor kaplamalarda sodyum hipofosfit miktarının etkisi. Sakarya Üniversitesi, Megjelenés/Fokozatszerzés éve: 2018.

P5.c3 Akyol, A; Algul, H; Uysal, M; Akbulut, H; Alp, A. A novel approach for wear and corrosion resistance in the electroless Ni-P-W alloy with CNFs co-depositions. *APPLIED SURFACE SCIENCE* 453 pp. 482-492., 11 p. (2018)

- P5.c4 Nascimentoa, Dayanna DR; Cunhab, Ricardo S; Santosc, Francisco JN; Silva, Gecilio P. Caracterização e Resistência à Corrosão da Metalização Direta de Níquel Sobre Aço 1020 Via Processo Autocatalítico. (2018)
- P5.c5 Hashemi, SH; Ashrafi, A. Characterisations of low phosphorus electroless Ni and composite electroless Ni-P-SiC coatings on A356 aluminium alloy. *TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING* 96: 1 pp. 52-56., 5 p. (2018)
- P5.c6 Kumar, K; Davim, JP. Design and optimization of mechanical engineering products. Hershey (PA), Amerikai Egyesült Államok: IGI Global (2018) DOI ISBN: 9781522534020 ISBN: 9781522534013
- P5.c7 S. Kumar. Effect of heat treatment on some properties of electroless nickel-phosphorous coating: MSc Thesis, National Institute of Technology Jamshedpur, 2018.
- P5.c8 Du, Y.; Wang, D.; Si, P.; Wei, L.; Wang, Y.; Yu, B.; Zhang, X.; Ye, S. Electrodeposition of a Ni-P-Ti₃C₂T_x/MoS₂ coating incorporating MoS₂ intercalated Ti₃C₂T_x particles. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 354 pp. 119-125., 7 p. (2018)
- P5.c9 Gholizadeh-Gheshlaghi, M.; Seifzadeh, D.; Shoghi, P.; Habibi-Yangjeh, A. Electroless Ni-P/nano-WO₃ coating and its mechanical and corrosion protection properties. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 769 pp. 149-160., 12 p. (2018)
- P5.c10 Larumbe, Aguirre Eneko. Incorporación de nanopartículas de diamante sobre níquel químico como alternativa al cromo duro (2018)
- P5.c11 Laszczyńska, A.; Tylus, W.; Szczygieł, B.; Szczygieł, I. Influence of post-deposition heat treatment on the properties of electrodeposited Ni-Mo alloy coatings. *APPLIED SURFACE SCIENCE* 462 pp. 432-443., 12 p. (2018)
- P5.c12 Anijdan, SHM; Sabzi, M; Zadeh, MR; Farzam, M. The influence of pH, rotating speed and Cu content reinforcement nano-particles on wear/corrosion response of Ni-P-Cu nano-composite coatings. *TRIBOLOGY INTERNATIONAL* 127 pp. 108-121., 14 p. (2018)
- P5.c13 Duari, S; Mukhopadhyay, A; Barman, TK; Sahoo, P. Tribological performance optimization of electroless nickel coatings under lubricated condition. In: Kumar, K; Davim, JP Design and optimization of mechanical engineering products. Hershey (PA), Amerikai Egyesült Államok: IGI Global (2018) pp. 250-280., 31 p.
- P5.c14 Correa, Esteban; Gil, Alejandro Alberto Zuleta; Castaño, Juan G; Echeverría, Félix. Activation, Initiation, and Growth of Electroless Nickel Coatings. In: Bonin, Luiza; Vitry, Véronique; Delaunois, Fabienne (szerk.) *Electroless Nickel Plating*. CRC Press (2019) pp. 31-86., 56 p.
- P5.c15 Fu, A.; Li, F.; Yang, Y.; Zhang, H.; Li, L.; Miao, J.; Fan, L.; Guo, C.; Yin, C.; Yuan, J. Corrosion mechanism of electroless Ni-Sn-P coating in multi thermal fluid. *MATERIALS RESEARCH EXPRESS* 6: 12 Paper: 126424 (2019)
- P5.c16 MacLean, Marissa. Development and Characterization of Electroless Ni-P Composite Coatings with Superelastic nano-NiTi Additions (2019)
- P5.c17 MacLean, Marissa; Farhat, Zoheir; Jarjoura, George; Fayyad, Eman; Abdullah, Aboubakr; Hassan, Mohammad. Effects of superelastic nano-NiTi additions on electroless Ni – P coating properties under bending. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 378 Paper: 125064 (2019)

- P5.c18 Sun, Zhenmin; Yang, Hemei; Xiao, Maohua; Fu, Yuwei; Wu, Dan; Gao, Nong. Effects of the CNT Content and Plating Solution pH After Purification on the Performance of Ni-P/CNT Composite Coating. *ARABIAN JOURNAL FOR SCIENCE AND ENGINEERING* 45: 2 pp. 1229-1236., 8 p. (2019)
- P5.c19 Du, Y.; Zhang, X.; Wei, L.; Yu, B.; Ma, D.; Ye., S. Electrodeposition of a Ni-P-TiO₂/Ti₃C₂T_x Coating with in situ Grown Nanoparticles TiO₂ on Ti₃C₂T_x Sheets. *COATINGS* 9: 11 p. 750 (2019)
- P5.c20 Jothi, Sudagar; Muraliraja, R.; Tamilarasan, T. R.; Udayakumar, Sanjith; Selvakumar, A. Electroless Composite Coatings: Chapter 8 in *Electroless Nickel Plating* (2020). In: Bonin, Luiza; Vitry, Véronique; Delaunois, Fabienne (szerk.) *Electroless Nickel Plating*. CRC Press (2019) pp. 359-409. , 51 p.
- P5.c21 Surya, Deepak Kumar; Rabindra, Kumar. Experimental Studies of Hardness Value and Corrosion Behavior of Coated Steel Bar. *INTERNATIONAL JOURNAL FOR RESEARCH IN APPLIED SCIENCE & ENGINEERING TECHNOLOGY* 7: 11 pp. 911-920. , 10 p. (2019)
- P5.c22 MacLean, M.; Farhat, Z.; Jarjoura, G.; Fayyad, E.; Abdullah, A.; Hassan, M. Fabrication and investigation of the scratch and indentation behaviour of new generation Ni-P-nano-NiTi composite coating for oil and gas pipelines. *WEAR* 426-427 pp. 265-276. , 12 p. (2019)
- P5.c23 Sun, K.; Wang, K.; Yu, T.; Liu, X.; Wang, G.; Jiang, L.; Bu, Y.; Xie, G. High-performance Fe-Co-P alloy catalysts by electroless deposition for overall water splitting. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* 44: 3 pp. 1328-1335. , 8 p. (2019)
- P5.c24 Liu, X.-J.; Sun, W.-C.; Dong, Y.-R.; Ma, M.; Zhang, Y.-G.; Yang, F.; Ruan, Y.-Y. Microstructure and corrosion resistance of Ni-P gradient coating/stannate conversion film on magnesium alloy. *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH* 34: 6 pp. 1064-1072., 9 p. (2019)
- P5.c25 Salicio-Paz, A.; Grande, H.; Pellicer, E.; Sort, J.; Fornell, J.; Offoiaich, R.; Lekka, M.; García-Lecina, E. Monolayered versus multilayered electroless NiP coatings: Impact of the plating approach on the microstructure, mechanical and corrosion properties of the coatings. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 368 pp. 138-146. , 9 p. (2019)
- P5.c26 Baranwal, Rishav Kumar; Hassan, Tarik; Agarwal, Gopal; Sarkar, Subhasish; Majumdar, Gautam. Optimization of the stress discontinuity value at the interface of a cylindrical stainless steel substrate and electroless Ni-P coating. *MATERIALS RESEARCH EXPRESS* 6: 11 Paper: 116421, 11 p. (2019)
- P5.c27 Liu, C.; Jin, L.; Yang, F.-Z.; Tian, Z.-Q. Phase transformation sequence of amorphous ferrochrome alloy electrodeposit. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 780 pp. 743-748. 6 p. (2019)
- P5.c28 Sarkar, Subhasish; Mukherjee, Arghya; Kumar Baranwal, Rishav; De, Jhumpa; Biswas, Chanchal; Majumdar, Gautam. Prediction and parametric optimization of surface roughness of electroless Ni-Co-P coating using Box-Behnken design. *JOURNAL OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF MATERIALS* 28: 1 pp. 153-161., 9 p. (2019)
- P5.c29 Kiran, K. Uday Venkat; Arora, Abhishek; Sunil, B. Ratna; Dumpala, Ravikumar. Sliding wear characteristics of as-deposited and heat-treated electroless Ni-P coatings against AISI E52100 steel ball. *MATERIALS RESEARCH EXPRESS* 6: 3 Paper: 036401, 11 p. (2019)

- P5.c30 León-Patiño, C.A.; García-Guerra, J.; Aguilar-Reyes, E.A. Tribological characterization of heat-treated Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ composite coatings by reciprocating sliding tests. *WEAR* 426-427 pp. 330-340., 11 p. (2019)
- P5.c31 Li, Jiankuan; Sun, Chong; Roostaei, Morteza; Mahmoudi, Mahdi; Fattahpour, Vahidoddin; Zeng, Hongbo; Luo, Jing-Li. Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-Mo-P/Ni-P composite coating in CO₂/H₂S/Cl⁻ brine: Effects of Mo addition and heat treatment. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 403 Paper: 126416, 12 p. (2020)
- P5.c32 Shahzad, Khuram; Fayyad, Eman M.; Nawaz, Muddasir; Fayyaz, Osama; Shakoor, R. A.; Hassan, Mohammad K.; Umer, Malik Adeel; Baig, M. N.; Raza, A.; Abdullah, Aboubakr M. Corrosion and Heat Treatment Study of Electroless NiP-Ti Nanocomposite Coatings Deposited on HSLA Steel. *NANOMATERIALS* 10: 10 Paper: 1932, 19 p. (2020)
- P5.c33 Li, S.; Pu, S.; You, Z.; Sun, C.; Li, S.; Zhang, J. Effect of heat treatment on microstructure and tribology behaviour of electroless Ni-P/BN(h) composite coating. *TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING* 98: 1 pp. 21-29., 9 p. (2020)
- P5.c34 Liu, J.H.; Yan, J.X.; Pei, Z.L.; Gong, J.; Sun, C. Effects of Mo content on the grain size, hardness and anti-wear performance of electrodeposited nanocrystalline and amorphous Ni-Mo alloys. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 404 Paper: 126476 (2020)
- P5.c35 Du, Y.; Zhang, X.; Wei, L.; Yu, B.; Wang, Y.; Wang, Y.; Ye, S. Electrodeposition of a Ni-P composite coating reinforced with Ti₃C₂T_x@TiO₂/MoS₂ particles. *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS* 241 Paper: 122448 (2020)
- P5.c36 Sliem, Mostafa H.; Shahzad, Khuram; Sivaprasad, V.N.; Shakoor, R.A.; Abdullah, Aboubakr M.; Fayyaz, Osama; Kahraman, Ramazan; Umer, Malik Adeel. Enhanced mechanical and corrosion protection properties of pulse electrodeposited NiP-ZrO₂ nanocomposite coatings. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 403 p. 126340 (2020)
- P5.c37 Touri, S.; Monirvaghefi, S.M. Fabrication and characterization of functionally graded Ni-P electroless coating with variable properties along the surface of the coating. *MATERIALS TODAY COMMUNICATIONS* 24 Paper: 101203 (2020)
- P5.c38 Salicio-Paz, A.; Dalmau, A.; Grande, H.; Iriarte, A.; Sort, J.; Pellicer, E.; Fornell, J.; García-Lecina, E. Impact of the multilayer approach on the tribocorrosion behaviour of nanocrystalline electroless nickel coatings obtained by different plating modes. *WEAR* 456-457 Paper: 203384 (2020)
- P5.c39 Li, Jiankuan; Sun, Chong; Roostaei, Morteza; Mahmoudi, Mandi; Fattahpour, Vahidoddin; Zeng, Hongbo; Luo, Jing-Li. Insights into the Electrochemical Corrosion Behavior and Mechanism of Electroless Ni-P Coating in the CO₂/H₂S/Cl⁻ Environment. *CORROSION* 76: 6 pp. 578-590., 13 p. (2020)
- P5.c40 Li, Jiankuan. Investigation and Optimization of Corrosion-resistant Electroless Ni-P Coating in Steam-assisted Gravity Drainage System 269 p. *Megjelenés/Fokozatszerzés éve: 2020*
- P5.c41 Vinokurov, E. G.; Mukhametova, G. M.; Burukhina, T. F.; Skopintsev, V. D.; Meshalkin, V. P. Physicochemical Model of Selection of Complex Compounds for

Electroless Metal Plating. THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING 54: 3 pp. 474-481., 8 p. (2020)

P5.c42 Zou, X. F.; Hu, Y. J.; Long, X. B.; Huang, L. Y. Prediction and optimization of phosphorus content in electroless plating of Cr12MoV die steel based on PSO-BP model. SURFACES AND INTERFACES 18 Paper: UNSP 100443, 6 p. (2020)

P5.c43 Barati Darband, Ghasem; Aliofkhaezrai, Mahmood; Hyun, Suyeon; Shanmugam, Sangaraju. Pulse Electrodeposition of a Superhydrophilic and Binder-Free Ni-Fe-P Nanostructure as Highly Active and Durable Electrocatalyst for Both Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 12: 48 pp. 53719-53730., 12 p. (2020)

P5.c44 Kathavate, V.S.; Deshpande, P.P. Role of nano TiO₂ and nano ZnO particles on enhancing the electrochemical and mechanical properties of electrochemically deposited phosphate coatings. SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY 394 Paper: 125902 (2020)

P5.c45 Cieślak, G.; Trzaska, M. Structure and Properties of Ni-B/Graphene Oxide Composite Coatings Produced by Chemical Reduction Method. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE 29: 3 pp. 1550-1557., 8 p. (2020)

P5.c46 Jung, Moo Young; Nam, Chang Su; Lee, Byung-Sik; Choi, Yong. Study on the Effect of the Thiourea on Nano-Mechanical Properties and Microstructures of the Electroformed Thin Ni-P Foil. DAEHAN GEUMSOG JAE'LYO HAGHOEJI / KOREAN JOURNAL OF METALS AND MATERIALS 58: 1 pp. 1-6., 6 p. (2020)

P5.c47 Tantawy, N.S.; El-Taib, Heakal F.; Ahmed, S.Y. Synthesis of worm-like binary metallic active material by electroless deposition approach for high-performance supercapacitor. JOURNAL OF ENERGY STORAGE 31 Paper: 101625 (2020)

P5.c48 Hlinka, József; Fogarassy, Zsolt; Cziráki, Ágnes; Weltsch, Zoltán. Wetting Properties, Recrystallization Phenomena and Interfacial Reactions between Laser Treated Cu Substrate and SAC305 Solder. APPLIED SURFACE SCIENCE 501 Paper: 144127, 12 p. (2020)

P5.c49 Винокуров, ЕГ; Мухаметова, ГМ; Бурухина, ТФ; Скопинцев, ВД; Мешалкин, ВП. Физико-химическая модель выбора комплексных соединений при химическом осаждении металлических покрытий. TEORETICSESZKIE OSZNOVŰ HIMICSESZKOJ TEHNOLOGII 54: 3 pp. 354-361., 8 p. (2020)

P.c50 Mindivan, Ferda. AISI 316L paslanmaz çeliğin yüzey özelliklerine akımsız Ni-B, Ni-P/Ni-B VE Ni-B/Ni-P kaplamaların etkisi. Bursa Uludağ Üniversitesi. MSc Thesis. (2021)

P.c51 Shakoor, RA. Corrosion and Heat Treatment Study of Electroless NiP-Ti Nanocomposite Coatings Deposited on HSLA Steel. In: Tenderwealth Clement Jackson, editor. Prime Archives in Nanotechnology. Hyderabad, India: Vide Leaf. 2021.

P5.c52 Li, Zihan; Wang, Kaihang; Tan, Xiao; Liu, Xin; Wang, Guixue; Xie, Guangwen; Jiang, Luhua. Defect-enriched multistage skeleton morphology Ni-Fe-P-Ni₃S₂ heterogeneous catalyst on Ni foam for efficient overall water splitting. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL 424 Paper: 130390 (2021)

P5.c53 Lv, Yuzhao; Han, Ke; Wang, Ting. Effect of brazing temperature on the interfacial microstructure and mechanical properties of GH3039 joint brazed with electroless Ni-P filler metal. WELDING IN THE WORLD 65: 11 pp. 2221-2229., 9 p. (2021)

- P5.c54 Chen, Binghong; Xie, Hongli; Shen, Liguu; Xu, Yanchao; Zhang, Meijia; Yu, Haiying; Li, Renjie; Lin, Hongjun. Electroless Ni–Sn–P plating to fabricate nickel alloy coated polypropylene membrane with enhanced performance. *JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE* 640 p. 119820 (2021)
- P5.c55 Liu, J.H.; Yan, J.X.; Liu, Y.D.; Li, W.H.; Gu, W.S.; Pei, Z.L.; Gong, J.; Sun, C. Impact of annealing temperature on the microstructure, microhardness, tribological properties and corrosion resistance of Ni–Mo/diamond composites. *APPLIED SURFACE SCIENCE* 541 Paper: 148367 (2021)
- P5.c56 Biswas, Pritam; Samanta, Suprakash; Dixit, Amit Rai; Sahoo, Rashmi Ranjan. Investigation of mechanical and tribological properties of electroless Ni-PB ternary coatings on steel. *SURFACE TOPOGRAPHY: METROLOGY AND PROPERTIES* 9: 3 Paper: 035011 (2021)
- P5.c57 Gyökér, Zoltán; Gergely, Gréta; Koncz-Horváth, Dániel ; Gács, Zoltán. SiC mikro-szemcsék bevonása adszorbeált nano-szemcsékkel. *ANYAGOK VILÁGA* 6 p. 2 (2021)
- P5.c58 Buchtík, Martin; Doskočil, Leoš; Brescher, Roman; Doležal, Pavel; Másilko, Jiří; Wasserbauer, Jaromír. The Effect of Crystallization and Phase Transformation on the Mechanical and Electrochemical Corrosion Properties of Ni-P Coatings. *COATINGS* 11 Paper: 447 (2021)
- P6.** L. Somlyai-Sipos, M. Czagány, D. Janovszky, P. Baumli. Synthesis and Investigation of Nickel Nanoparticles. *Proceedings of the 5th World Congress on New Technologies (NewTech'19)* Lisbon, Portugal. Paper No. ICNFA 118. August, 2019.
- P7.** M. Czagany, P. Baumli. Effect of pH on the characteristics of electroless Ni-P coatings. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 53 (3) B, 327-332. (2017)
- P7.c1 Fayyad, Eman M.; Abdullah, Aboubakr M.; Mohamed, Adel M. A.; Jarjoura, George; Farhat, Zoheir; Hassan, Mohammad K. Effect of electroless bath composition on the mechanical, chemical, and electrochemical properties of new NiP-C3N4 nanocomposite coatings. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 362 pp. 239-251. , 13 p. (2019)
- P7.c2 Touri, S.; Monirvaghefi, S.M. Fabrication and characterization of functionally graded Ni-P electroless coating with variable properties along the surface of the coating. *MATERIALS TODAY COMMUNICATIONS* 24 Paper: 101203 (2020)
- P7.c3 Wasserbauer, Jaromír; Buchtík, Martin; Tkacz, Jakub; Fintová, Stanislava; Minda, Jozef; Doskočil, Leoš. Improvement of AZ91 Alloy Corrosion Properties by Duplex Ni-P Coating Deposition. *MATERIALS* 13: 6 p. 1357 (2020)
- P7.c4 M., Hanachi; Z. S., Seyedraouf; V., Abouei. Investigation of Microstructure, Hardness, and Corrosion Resistance of Ni-PGO Electroless Nanocomposite Coating on AZ31D Alloy Surface. *Advanced Ceramics Progress (ACERP)* 6: 3 pp. 55-62., 8 p. (2020)
- P7.c5 Lekmine, F.; Temam, H. Ben; Naoun, M.; Hadjadj, M. Mechanical Characterization of Electrodeposition of Ni-P Alloy Coating. *JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS* 12: 1 pp. 01001-1-01001-5. (2020)
- P7.c6 Dhakal, Dhani Ram; Gyawali, Gobinda; Kshetri, Yuwaraj K.; Choi, Jin-Hyuk; Lee, Soo Wahn. Microstructural and electrochemical corrosion properties of electroless Ni-P-TaC composite coating. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 381 p. 125135 Paper: 125135 (2020)

- P7.c7 Li, Yongfeng; Zhang, Kun; Zhang, Mingming; Zhang, Yaqi; Wu, Tingting; Zhao, Hongyuan; Su, Jianxiu; Wang, Zhankui; Wang, Junfeng. Preparation of Sol-Enhanced Ni–P–Al₂O₃ Nanocomposite Coating by Electrodeposition. *JOURNAL OF NANOMATERIALS* 2020 pp. 1-9., 9 p. (2020)
- P7.c8 Nahavandi, Mohsen; Monirvaghefi, Seyyed Mahmoud. The effect of electroless bath pH on the surface properties of one-dimensional Ni–P nanomaterials. *CERAMICS INTERNATIONAL* 46: 2 pp. 1916-1923., 8 p. (2020)
- P7.c9 Gyökér, Zoltán; Gergely, Gréta; Koncz-Horváth, Dániel; Gácsi, Zoltán. SiC mikro-szemcsék bevonása adszorbeált nano-szemcsékkel. *ANYAGOK VILÁGA* 6 p. 2 (2021)
- P8. M. Czagány, P. Baumli:** Effect of surfactants on the behavior of the Ni-P bath and on the formation of electroless Ni-P-TiC composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 361, 42-49. (2019)
- P8.c1 Gorji, M.R.; Sanjabi, S.; Edtmaier, C. Combination of electrophoretic and electroless depositions to fabricate Ni/TiC cladding. *SURFACE ENGINEERING* 36:9, pp. 929-935 (2019)
- P8.c2 Jothi, Sudagar; Muraliraja, R; Tamilarasan, TR; Udayakumar, Sanjith; Selvakumar, A. Electroless Composite Coatings. In: *Electroless Nickel Plating: Fundamentals to Applications*. CRC Press, (2019) pp. 359-409., 51 p.
- P8.c3 Fabienne, Delaunois; Veronique, Vitry; Luiza, Bonin. *Electroless Nickel Plating: Fundamentals to Applications*. Boca Raton (FL), Amerikai Egyesült Államok: Taylor and Francis (2019). ISBN: 9781138605800
- P8.c4 Chen, J.; Zhao, G.; Zhang, Y.; Duan, S.; Matsuda, K.; Zou, Y. Metastable phase evolution and nanoindentation behavior of amorphous Ni–Cu–P coating during heat treatment process. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 805 pp. 597-608., 12 p. (2019)
- P8.c5 Pal, Manoj Kumar; Gergely, Gréta; Koncz-Horváth, Dániel; Gácsi, Zoltán. Characterization of the interface between ceramics reinforcement and lead-free solder matrix. *SURFACES AND INTERFACES* 20 p. 100576 Paper: 100576 (2020)
- P8.c6 Azadi, Mahboobeh; Tavakoli, Hossein; Haghightakhah, Saeid; Eranegh, Freshteh Amjadi. Electrochemical Characteristics of Various Ni-P Composite Coatings in 0.6 M NaCl Solution. *TRANSACTIONS OF THE INDIAN INSTITUTE OF METALS*, 11 p. (2020)
- P8.c7 Chen, Guang; Wang, Jun; Xue, Ling; Huang, Zhaohua. Enhancement of Wear and Corrosion Resistance of M2052 Damping Alloys by Electroless Plating Ni-P Coating. *ISI INTERNATIONAL* 60: 10 pp. 2276-2284., 9 p. (2020)
- P8.c8 Dhakal, Dhani Ram; Gyawali, Gobinda; Kshetri, Yuwaraj K.; Choi, Jin-Hyuk; Lee, Soo Wahn. Influence of SiC and TiC nanoparticles reinforcement on the microstructure, tribological, and scratch resistance behavior of electroless Ni-P coatings. *NANOTECHNOLOGY* 31: 10 Paper: 104001, 15 p. (2020)
- P8.c9 Li, Zhi; Farhat, Zoheir. Microstructure development and nanoindentation behaviour of annealed Ni-P-Ti coatings. *SURFACE ENGINEERING*, 9 p. (2020)
- P8.c10 Nur, Ariffah M.S.; Nurulakma, M.S.; Anasyida, A.S.; Shiu, E.K. Surface roughness, wear and thermal conductivity of ternary electroless Ni-Ag-P coating on copper substrate. *MATERIALS RESEARCH EXPRESS* 7: 2 Paper: 026536 (2020)

- P8.c11 Pal, Manoj Kumar. Development of ceramic particle reinforced SAC305 lead-free solder composite material 100 p. University of Miskolc, Hungary, PhD thesis, 2021.
- P8.c12 Shang, Wei; Wu, Fang; Jiang, Shiquan; Wen, Yuqing; Peng, Ning; Jiang, Jiqiong. Effect of hydrophobicity on the corrosion resistance of microarc oxidation/self-assembly/nickel composite coatings on magnesium alloys. *JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS* 330 Paper: 115606, 13 p. (2021)
- P8.c13 Fayyaz, O; Khan, A; Shakoor, RA; Hasan, A; Yusuf, MM; Montemor, MF; Rasul, S; Khan, K; Faruque, MRI; Okonkwo, PC. Enhancement of mechanical and corrosion resistance properties of electrodeposited Ni-P-TiC composite coatings. *SCIENTIFIC REPORTS* 11: 1 pp. 5327-5327. , 1 p. (2021)
- P8.c14 Meenu, PC. Exploration of Ni-P-Based Catalytic Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction. In: *Hydrogen Fuel Cell Technology for Stationary Applications*. IGI Global (2021) pp. 47-69., 23 p.
- P8.c15 Gyökér, Zoltán; Gergely, Gréta; Koncz-Horváth, Dániel; Gácsi, Zoltán. SiC mikro-szemcsék bevonása adszorbeált nano-szemcsékkel. *ANYAGOK VILÁGA* 6 p. 2 (2021)
- P8.c16 Khodaei, M.; Gholizadeh, A. Mohammad. SiC nanoparticles incorporation in electroless NiP-Graphene oxide nanocomposite coatings. *CERAMICS INTERNATIONAL* 47: 18 pp. 25287-25295., 9 p. (2021)
- P8.c17 Khodaei, M; Gholizadeh, A Mohammad. Surfactant-free commercial electroless bath with low concentration of SiC nanoparticles to prepare the NiP-SiC nanocomposite coatings. *MATERIALS RESEARCH EXPRESS* 8: 5 p. 055009 (2021)
- P9.** M. Czagány, P. Baumli. Effect of tin addition on the properties of electroless Ni-P coatings. *Materials Science and Engineering*, 5, (1), 50-62. (2020)
- P10.** Á. Haimhoffer, F. Fenyvesi, I. Lekli, M. Béresová, I. Bak, M. Czagány, G. Vasvári, I. Bácskay, J. Tóth, I. Budai. Preparation of Acyclovir-Containing Solid Foam by Ultrasonic Batch Technology. *Pharmaceutics* 13, 1571. (2021)

10. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném kifejezni a köszönetemet a témavezetőmnek, Dr. Baumli Péternek a szakmai támogatásáért, a mindennapi kísérletek elvégzése során felmerülő kérdésekben nyújtott segítségéért, a rendszeres konzultációk eredményeként a kutatási irányvonal kijelöléséért, és a felmerülő nehézségek leküzdésében adott támogatásáért. Köszönettel tartozom Dr. Kaptay György témavezetőm átfogó, rendszerszemléletű szakmai támogatásáért, az egyes megfigyelések közötti kapcsolatok felismerésében nyújtott segítségéért, a közös konzultációkért, ami nélkül nem sikerült volna a kutatási témában mélyebben elmerülnöm.

Köszönöm Dr. Koncz-Horváth Dánielnek a PFIB-SEM mérések elvégzését, a vizsgálathoz szükséges speciális mintaelőkészítési folyamatok során a kitartó munkáját. Köszönöm Dr. Sycheva Annának és Kovács Árpádnak a SEM mérések elvégzésében nyújtott segítségét, Dr. Kristály Ferencnek az XRD mérések elvégzésében és kiértékelésében nyújtott szakmai segítségét.

Köszönettel tartozom Dr. Czél Györgynének a DSC vizsgálatok elvégzéséért, kiértékeléséért és a kutatómunka során felmerülő kérdésekben adott tanácsaiért. Köszönöm Karacs Gábornak a TEM mérések elvégzésében nyújtott segítségét. Továbbá köszönettel tartozom Márkus Zoltánnak, Bodnárné Nyári Napsugárnak, Márkus Zoltánnak és Boda Sándornak a mintaelőkészítések elvégzéséért.

Szeretném kifejezni a köszönetemet Dr. Svéda Máriának a biztatásáért, Somlyai-Sipos László, Gyökér Zoltán, Angel Dávid Ádám, Dr. Hlavács Adrienn, Sikora Emőke munkatársaimnak, barátaimnak a közös ötletelésekért, illetve biztatásukért az idáig vezető úton.

Köszönöm továbbá a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet minden munkatársának, akik hozzásegítettek a sikeres kutatómunkámhoz.

És végül, de nem utolsó sorban köszönöm a családomnak a támogatását.

A kutatómunka az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült.

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00027 jelű „Kristályos és amorf nanoszerkezetű anyagok kutatásával és fejlesztésével foglalkozó kiválósági műhely fenntartható működtetése” című projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával valósult meg.

11. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] M. Chiodi, C. Cancellieri, F. Moszner, M. Andrzejczuk, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, Massive Ag migration through metal/ceramic nano-multilayers: an interplay between temperature, stress-relaxation and oxygen-enhanced mass transport, *J. Mater. Chem. C*. 4 (2016) 4927–4938.
- [2] C. Cancellieri, E. Klyatskina, M. Chiodi, J. Janczak-Rusch, L. Jeurgens, The Effect of Interfacial Ge and RF-Bias on the Microstructure and Stress Evolution upon Annealing of Ag/AlN Multilayers, *Appl. Sci.* 8 (2018) 2403.
- [3] B. Lehmert, J. Janczak-Rusch, G. Pigozzi, P. Zuraw, F. La Mattina, L. Wojarski, W. Tillmann, L.P.H. Jeurgens, Copper-Based Nanostructured Coatings for Low-Temperature Brazing Applications, *Mater. Trans.* 56 (2015) 1015–1018.
- [4] L. Lin, L.P.H. Jeurgens, Local Deformation-Controlled Fast Directional Metal Outflow in Metal/Ceramic Nanolayer Sandwiches upon Low Temperature Annealing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 39046–39053.
- [5] Frank Moszner, Claudia Cancellieri, Christoph Becker, Mirco Chiodi, Jolanta Janczak-Rusch, Lars P. H. Jeurgens, Nano-Structured Cu/W Brazing Fillers for Advanced Joining Applications, *J. Mater. Sci. Eng. B*. 6 (2016).
- [6] J. Janczak-Rusch, M. Chiodi, C. Cancellieri, F. Moszner, R. Hauert, G. Pigozzi, L.P.H. Jeurgens, Structural evolution of Ag–Cu nano-alloys confined between AlN nano-layers upon fast heating, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28228–28238.
- [7] V. Araullo-Peters, C. Cancellieri, M. Chiodi, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, Tailoring Fast Directional Mass Transport of Nano-Confined Ag–Cu Alloys upon Heating: Effect of the AlN Barrier Thickness, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 6605–6614.
- [8] T. Wejrzanowski, J. Lipecka, J. Janczak-Rusch, M. Lewandowska, Al-Si/AlN nanomultilayered systems with reduced melting point: Experiments and simulations, *Appl. Surf. Sci.* 493 (2019) 261–270.
- [9] G. Kaptay, J. Janczak-Rusch, G. Pigozzi, L.P.H. Jeurgens, Theoretical Analysis of Melting Point Depression of Pure Metals in Different Initial Configurations, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 1600–1607.
- [10] Q.S. Mei, K. Lu, Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 1175–1262.
- [11] D.P. Subedi, Contact Angle Measurement for The Surface Characterization of Solids, *Himal. Phys.* 2 (2011) 1–4.
- [12] K.-Y. Law, H. Zhao, Contact Angle Measurements and Surface Characterization Techniques, in: *Surf. Wetting*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 7–34.
- [13] T. Young, III. An essay on the cohesion of fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London*. 95 (1805) 65–87.
- [14] O.K. N. Eustathopoulos, F. Hodaj, The wetting process in brazing, in: Dušan P. Sekulić (Ed.), *Adv. Brazing*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 3–30.

- [15] N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana, High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – Some methodological issues, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 9 (2005) 241–253.
- [16] S.K. Rhee, Wetting of Ceramics by Liquid Metals, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 332–334.
- [17] N. Eustathopoulos, B. Drevet, Mechanisms of Wetting in Reactive Metal/Oxide Systems, *MRS Proc.* 314 (1993) 15.
- [18] B.M. Gallois, Wetting in nonreactive liquid metal-oxide systems, *JOM.* 49 (1997) 48–51.
- [19] N. Eustathopoulos, D. Chatain, L. Coudurier, Wetting and interfacial chemistry in liquid metal-ceramic systems, *Mater. Sci. Eng. A.* 135 (1991) 83–88.
- [20] S.K. Rhee, Wetting of AlN and TiC by Liquid Ag and Liquid Cu, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 639–641.
- [21] G. Rosazza Prin, T. Baffie, M. Jeymond, N. Eustathopoulos, Contact angles and spreading kinetics of Al and Al–Cu alloys on sintered AlN, *Mater. Sci. Eng. A.* 298 (2001) 34–43.
- [22] N. Eustathopoulos, L. Coudurier, Influence of alloying elements on wettability and adhesion energy in liquid metal-ceramic systems, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 1011–1022.
- [23] P.D. Ownby, J. Liu, Surface energy of liquid copper and single-crystal sapphire and the wetting behavior of copper on sapphire, *J. Adhes. Sci. Technol.* 2 (1988) 255–269.
- [24] A.C.D. Chaklader, A.M. Armstrong, S.K. Misra, Interface Reactions Between Metals and Ceramics: IV, Wetting of Sapphire by Liquid Copper-Oxygen Alloys, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 630–633.
- [25] T. Goto, W. Zhang, T. Hirai, Preparation of Al–O–N Films by Electron Cyclotron Resonance Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 3668–3674.
- [26] K. Jang, K. Lee, J. Kim, S. Hwang, J. Lee, S. Kumar Dhungel, S. Jung, J. Yi, Effect of rapid thermal annealing of sputtered aluminium nitride film in an oxygen ambient, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 9 (2006) 1137–1141.
- [27] S. Yoshida, K. Orita, Y. Hasegawa, A. Mochida, S. Takigawa, Compositional Phase Transition of Amorphous AlON, *ECS Trans.* 16 (2009) 1–10.
- [28] C.K. Hwangbo, L.J. Lingg, J.P. Lehan, H.A. Macleod, F. Suits, Reactive ion assisted deposition of aluminum oxynitride thin films, *Appl. Opt.* 28 (1989) 2779.
- [29] I. Budai, O.Z. Nagy, G. Kaptay, Inversion of a liquid Bi/Al metallic emulsion stabilized by solid SiC particles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 377 (2011) 325–329.
- [30] J.M. Cohen, J.E. Castle, M.B. Waldron, High-temperature observations of braze alloy spreading by oxide penetration, *Met. Sci.* 15 (1981) 455–462.

- [31] A.D. Brooker, J.E. Castle, J.M. Cohen, M.B. Waldron, Influence of interdiffusion with substrate on spreading of molten Au–18Ni braze alloy, *Met. Technol.* 11 (1984) 66–70.
- [32] W.F. Gale, E.R. Wallach, Reinitiation of substrate oxide undermining by Ni-P filler metals during wetting of nickel-base alloys, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 243–248.
- [33] W.F. Gale, J.W. Fergus, W.M. Ingram, M. Koopman, Wettability of NiAl by a liquid Ni–Si–B alloy, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4931–4940.
- [34] Y. Shen, W.F. Gale, J.W. Fergus, X. Wen, Wettability of preoxidised TiAl substrates by liquid aluminium, copper, and silver, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 1293–1298.
- [35] Z. Xu, J. Yan, G. Wu, X. Kong, S. Yang, Interface structure of ultrasonic vibration aided interaction between Zn–Al alloy and Al₂O₃/6061Al composite, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 1959–1963.
- [36] Z. Xu, J. Yan, C. Wang, S. Yang, Substrate oxide undermining by a Zn–Al alloy during wetting of alumina reinforced 6061 Al matrix composite, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 831–837.
- [37] G. Kaptay, Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 8320–8335.
- [38] D. Ariosa, C. Cancellieri, V. Araullo-Peters, M. Chiodi, E. Klyatskina, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, Modeling of Interface and Internal Disorder Applied to XRD Analysis of Ag-Based Nano-Multilayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 20938–20949.
- [39] G. Kaptay, Thermodynamic Stability of Nano-grained Alloys Against Grain Coarsening and Precipitation of Macroscopic Phases, *Metall. Mater. Trans. A.* 50 (2019) 4931–4947.
- [40] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 321–333.
- [41] L. El Chaar, L.A. Lamont, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2165–2175.
- [42] J.J. Yang, M.D. Pickett, X. Li, D.A.A. Ohlberg, D.R. Stewart, R.S. Williams, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 429–433.
- [43] J. Janczak-Rusch, G. Kaptay, L.P.H. Jeurgens, Interfacial Design for Joining Technologies: An Historical Perspective, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 1608–1613.
- [44] S.M. Yang, S. Lee, J. Jian, W. Zhang, P. Lu, Q. Jia, H. Wang, T. Won Noh, S. V. Kalinin, J.L. MacManus-Driscoll, Strongly enhanced oxygen ion transport through samarium-doped CeO₂ nanopillars in nanocomposite films, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8588.
- [45] J.K. Yao, J.M. Lin, F. Ye, P. Fan, Optical and electrical properties of transparent conductive air-stable C-axis aligned crystalline InGaZnON thin films, *Opt. Mater. Express.* 8 (2018) 2991.
- [46] C. V. Thompson, Solid-State Dewetting of Thin Films, *Annu. Rev. Mater. Res.* 42 (2012) 399–434.

- [47] O. Kovalenko, S. Szabó, L. Klinger, E. Rabkin, Solid state dewetting of polycrystalline Mo film on sapphire, *Acta Mater.* 139 (2017) 51–61.
- [48] T. Wejrzanowski, M. Lewandowska, K. Sikorski, K.J. Kurzydowski, Effect of grain size on the melting point of confined thin aluminum films, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 164302.
- [49] A. Kumar, H. Barda, L. Klinger, M.W. Finnis, V. Lordi, E. Rabkin, D.J. Srolovitz, Anomalous diffusion along metal/ceramic interfaces, *Nat. Commun.* 9 (2018) 5251.
- [50] L. Lin, J. Huo, G. Zou, L. Liu, L.P.H. Jeurgens, Y.N. Zhou, Maskless Patterning of Metal Outflow in Alternating Metal/Ceramic Multiple Nanolayers by Femtosecond Laser Irradiation, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 1178–1189.
- [51] S. Sen, M. Lake, J. Wilden, P. Schaaf, Synthesis and characterization of Ti/Al reactive multilayer films with various molar ratios, *Thin Solid Films*. 631 (2017) 99–105.
- [52] F. Baras, O. Politano, Epitaxial growth of the intermetallic compound NiAl on low-index Ni surfaces in Ni/Al reactive multilayer nanofoils, *Acta Mater.* 148 (2018) 133–146.
- [53] A.S. Ramos, M.T. Vieira, Intermetallic compound formation in Pd/Al multilayer thin films, *Intermetallics*. 25 (2012) 70–74.
- [54] Y.P. Zhang, Y.Q. Yang, J.L. Yi, H.C. Hu, Diffusion Bonding of Cu-Cu with Al-Ni Nano Multilayers, *Mater. Trans.* 54 (2013) 931–933.
- [55] J. Yi, Y. Zhang, X. Wang, C. Dong, H. Hu, Characterization of Al/Ti Nano Multilayer as a Jointing Material at the Interface between Cu and Al₂O₃, *Mater. Trans.* 57 (2016) 1494–1497.
- [56] A. Passerone, M.L. Muolo, Metal-ceramic interfaces: wetting and joining processes, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 20 (2004) 420.
- [57] R. Raghavan, J.M. Wheeler, D. Esqué-de los Ojos, K. Thomas, E. Almandoz, G.G. Fuentes, J. Michler, Mechanical behavior of Cu/TiN multilayers at ambient and elevated temperatures: Stress-assisted diffusion of Cu, *Mater. Sci. Eng. A*. 620 (2015) 375–382.
- [58] F. Moszner, C. Cancellieri, M. Chiodi, S. Yoon, D. Ariosa, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, Thermal stability of Cu/W nano-multilayers, *Acta Mater.* 107 (2016) 345–353.
- [59] T.B. Massalski, H. Okamoto, Pr. Subramanian, L. Kacprzak, W.W. Scott, Binary alloy phase diagrams, American society for metals Metals Park, OH, 1986.
- [60] C. Cancellieri, F. Moszner, M. Chiodi, S. Yoon, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, The effect of thermal treatment on the stress state and evolving microstructure of Cu/W nano-multilayers, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 195107.
- [61] H. Wan, Y. Shen, J. Wang, Z. Shen, X. Jin, A predictive model for microstructure evolution in metallic multilayers with immiscible constituents, *Acta Mater.* 60 (2012) 6869–6881.
- [62] A. Siozios, N. Kalfagiannis, D. V Bellas, C. Bazioti, G.P. Dimitrakopoulos, G. Vourlias, W.M. Cranton, E. Lidorikis, D.C. Koutsogeorgis, P. Patsalas, Sub-surface laser nanostructuring in stratified metal/dielectric media: a versatile platform towards flexible, durable and large-scale plasmonic writing, *Nanotechnology*. 26 (2015) 155301.

- [63] A. Siozios, H. Zoubos, N. Pliatsikas, D.C. Koutsogeorgis, G. Vourlias, E. Pavlidou, W. Cranton, P. Patsalas, Growth and annealing strategies to control the microstructure of AlN:Ag nanocomposite films for plasmonic applications, *Surf. Coatings Technol.* 255 (2014) 28–36.
- [64] M. Takagi, Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films, *J. Phys. Soc. Japan.* 9 (1954) 359–363.
- [65] P. Buffat, J.-P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A.* 13 (1976) 2287–2298.
- [66] F.A. Lindemann, *Zeitschrift Für Phys.* 11 (1910) 609.
- [67] J.G. Dash, History of the search for continuous melting, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1737–1743.
- [68] D.G. Gromov, S.A. Gavrilov, Manifestation of the heterogeneous mechanism upon melting of low-dimensional systems, *Phys. Solid State.* 51 (2009) 2135–2144.
- [69] A. Vegh, G. Kaptay, Modelling surface melting of macro-crystals and melting of nanocrystals for the case of perfectly wetting liquids in one-component systems using lead as an example, *Calphad.* 63 (2018) 37–50.
- [70] T. Görecki, Vacancies and Changes of Physical Properties of Metals at the Melting Point, *Int. J. Mater. Res.* 65 (1974) 426–431.
- [71] C.J. Coombes, The melting of small particles of lead and indium, *J. Phys. F Met. Phys.* 2 (1972) 441–449.
- [72] C.R.M. Wronski, The size dependence of the melting point of small particles of tin, *Br. J. Appl. Phys.* 18 (1967) 1731–1737.
- [73] The melting of small particles. I. Lead, *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 345 (1975) 387–399.
- [74] S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen, Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 99–102.
- [75] K.F. Peters, Y.-W. Chung, J.B. Cohen, Surface melting on small particles, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2391–2393.
- [76] K.M. Unruh, B.M. Patterson, S.I. Shah, Melting behavior of $\text{Sn}_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ granular metal films, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 214–218.
- [77] C. Zou, Y. Gao, B. Yang, Q. Zhai, Synthesis and DSC study on Sn_{3.5}Ag alloy nanoparticles used for lower melting temperature solder, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 868–874.
- [78] K. Lu, Z.. Jin, Melting and superheating of low-dimensional materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 39–44.
- [79] R.W. Cahn, Materials science: Melting and the surface, *Nature.* 323 (1986) 668–669.
- [80] J. Zhong, Superheating of Ag nanoparticles embedded in Ni matrix, *Acta Mater.* 49 (2001) 2897–2904.

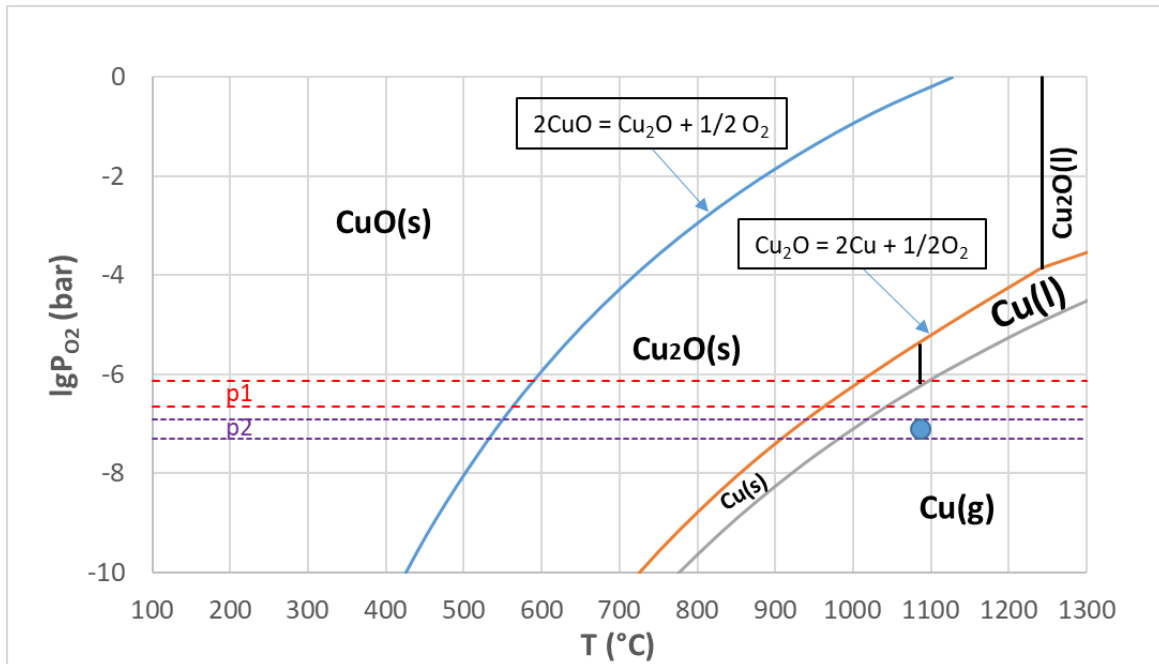
- [81] P. Bhattacharya, K. Chattopadhyay, Nano Al₂O₃-Pb AND SiO₂-Pb cermets by sol-gel technique and the phase transformation study of the embedded Pb particles, *Nanostructured Mater.* 12 (1999) 1077–1080.
- [82] R.H. Willens, A. Kornblit, L.R. Testardi, S. Nakahara, Melting of Pb as it approaches a two-dimensional solid, *Phys. Rev. B.* 25 (1982) 290–296.
- [83] Q. Jiang, Z. Zhang, J. Li, Superheating of nanocrystals embedded in matrix, *Chem. Phys. Lett.* 322 (2000) 549–552.
- [84] G. Kaptay, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, Melting Point Depression and Fast Diffusion in Nanostructured Brazing Fillers Confined Between Barrier Nanolayers, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 3275–3284.
- [85] B.B. Straumal, O. Kogtenkova, P. Zięba, Wetting transition of grain-boundary triple junctions, *Acta Mater.* 56 (2008) 925–933.
- [86] D. Varanasi, J.T. Szabo, P. Baumli, Investigation of the Copper Penetration and Joint Microstructure Observed in Low Alloyed Steels, *NanoWorld J.* 05 (2019).
- [87] M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, W.A. Wakeham, Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 39 (2010) 033105.
- [88] G. Kaptay, Approximated equations for molar volumes of pure solid fcc metals and their liquids from zero Kelvin to above their melting points at standard pressure, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 678–687.
- [89] G. Kaptay, E. Báder, Ion-dipole Adhesion Energy Model for Wettability of Oxide Ceramics by Non-reactive Liquid Metals, *Trans. JWRI (Joining Weld. Res. Institute).* 30 (2001) 55–60.
- [90] D. Varanasi, K.E. Aldawoudi, P. Baumli, D. Koncz-Horvath, G. Kaptay, Non-wetting to Wetting Transition Temperatures of Liquid Tin on Surfaces of Different Steel Samples Corresponding to their Spontaneous Deoxidation, *Arch. Metall. Mater.* 66 (2021) 469–476.
- [91] G. Kaptay, A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys, *Adv. Colloid Interface Sci.* 283 (2020) 102212.
- [92] J. Brillo, I. Egry, Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2213–2216.
- [93] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [94] Wahl, J. M., T.M. Hartnett, L.M. Goldman, R. Twedt, C. Warner, Recent advances in ALON optical ceramic., *Wind. Dome Technol. Mater.* IX. 5786 (2005) 71–82.
- [95] G. Samsonov, I. Vinickii, *Refractory compounds (in Russian)*, Moskva Metallurgija, 1976.
- [96] G. Samsonov, *Physico-chemical properties of oxides (in Russian)*, Moskva Metallurgija, 1978.

- [97] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Second edi, VCh, Weinheim, 1993.
- [98] G. Kaptay, Classification and general derivation of interfacial forces, acting on phases, situated in the bulk, or at the interface of other phases, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2125–2131.
- [99] G. Kaptay, Interfacial Forces in Dispersion Science and Technology, *J. Dispers. Sci. Technol.* 33 (2012) 130–140.
- [100] G. Kaptay, The chemical (not mechanical) paradigm of thermodynamics of colloid and interface science, *Adv. Colloid Interface Sci.* 256 (2018) 163–192.
- [101] C. Bakli, S. Chakraborty, Rapid capillary filling via ion–water interactions over the nanoscale, *Nanoscale.* 8 (2016) 6535–6541.
- [102] A. Dinesh, J. Cheng, Rustum Roy, Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (AlON) ceramics, *Ceram. Trans.* 134 (2002) 587–593.
- [103] Y. Baik, R.A.L. Drew, *Aluminum Nitride: Processing and Applications*, *Key Eng. Mater.* 122–124 (1996) 553–0.
- [104] C. Piconi, *Alumina*, in: *Compr. Biomater.*, Elsevier, 2011: pp. 73–94.
- [105] D. Leith, Drag on Nonspherical Objects, *Aerosol Sci. Technol.* 6 (1987) 153–161.
- [106] M. Gökelma, K.E. Einarsrud, G. Tranell, B. Friedrich, Shape Factor Effect on Inclusion Sedimentation in Aluminum Melts, *Metall. Mater. Trans. B.* 51 (2020) 850–860.
- [107] G. Kaptay, E. Báder, L. Bolyán, Interfacial Forces and Energies Relevant to Production of Metal Matrix Composites, *Mater. Sci. Forum.* 329–330 (2000) 151–156.
- [108] A.V. Druzhinin, D. Ariosa, S. Siol, N. Ott, B.B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, C. Cancellieri, Effect of the individual layer thickness on the transformation of Cu/W nano-multilayers into nanocomposites, *Materialia.* 7 (2019) 100400.
- [109] M. Falsafein, F. Ashrafizadeh, A. Kheirandish, Influence of thickness on adhesion of nanostructured multilayer CrN/CrAlN coatings to stainless steel substrate, *Surfaces and Interfaces.* 13 (2018) 178–185.
- [110] O. Çomaklı, Influence of CrN, TiAlN monolayers and TiAlN/CrN multilayer ceramic films on structural, mechanical and tribological behavior of β -type Ti45Nb alloys, *Ceram. Int.* 46 (2020) 8185–8191.
- [111] M.A. Monclús, M. Karlik, M. Callisti, E. Frutos, J. LLorca, T. Polcar, J.M. Molina-Aldareguía, Microstructure and mechanical properties of physical vapor deposited Cu/W nanoscale multilayers: Influence of layer thickness and temperature, *Thin Solid Films.* 571 (2014) 275–282.
- [112] Z.. Liu, W.. Wang, T.. Wang, S. Chao, S.. Zheng, Thermal stability of copper nitride films prepared by rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 325 (1998) 55–59.
- [113] B.M. Clemens, J.G. Gay, Effect of layer-thickness fluctuations on superlattice diffraction, *Phys. Rev. B.* 35 (1987) 9337–9340.
- [114] K.O. Schweitz, K. Rätzke, D. Foord, P.J. Thomas, A.L. Greer, H. Geisler, J. Chevallier, J. Bottiger, The microstructural development of Ag/Ni multilayers during annealing, *Philos. Mag. A.* 80 (2000) 1867–1877.

- [115] K. Frisk, A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems, *Calphad*. 15 (1991) 79–106.
- [116] G. Ábrahám, ed., *Optics*, McGraw-Hill, Budapest, 1998.
- [117] G. Levai, M. Godzsák, T.I. Török, J. Hakl, V. Takáts, A. Csik, K. Vad, G. Kaptay, Designing the Color of Hot-Dip Galvanized Steel Sheet Through Destructive Light Interference Using a Zn-Ti Liquid Metallic Bath, *Metall. Mater. Trans. A*. 47 (2016) 3580–3596.
- [118] M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderoth, J. Pedersen, Y. Yoshizawa, H. Onodera, Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe–Si–B–Nb–Cu nanocrystalline alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 4783–4790.
- [119] A. Yakymovych, G. Kaptay, A. Roshanghias, H. Flandorfer, H. Ipser, Enthalpy Effect of Adding Cobalt to Liquid Sn-3.8Ag-0.7Cu Lead-Free Solder Alloy: Difference between Bulk and Nanosized Cobalt, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 1881–1890.
- [120] T. Kosolapova, *Properties, synthesis and application of refractory compounds (in Russian)*, Moskva Metallurgii, 1986.
- [121] C.B. Alcock, V.P. Itkin, M.K. Horrigan, Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K, *Can. Metall. Q.* 23 (1984) 309–313.

12. MELLÉKLET

12.1 Melléklet: Cu-O rendszer fázisdiagramjának számítása



A fázisdiagramon látható CuO(s)/Cu₂O(s), illetve Cu₂O(s)/Cu(s), valamint Cu₂O(s)/Cu(l) határgörbék számítása a görbékhez tartozó reakcióegyenletek segítségével történt:

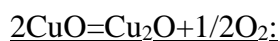


A számításhoz a reakciókat jellemző egyensúlyi állandó (K) meghatározására volt szükség, melyből meghatározható volt a reakció során keletkező oxigén parciális nyomása (p_{O_2}):

$$K = e^{-\left(\frac{\Delta_r G}{RT}\right)} \quad (\text{M1.3})$$

$$p_{\text{O}_2} = p_0 K^{\frac{1}{n}} \quad (\text{M1.4})$$

ahol $\Delta_r G$ a reakciókat kísérő Gibbs-energia változás, R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, p_0 pedig a légköri nyomás. Az adott hőmérsékleteken értelmezett $\Delta_r G$ értékeket [97] adataiból határoztam meg.



T(°C)	T(K)	$\Delta_r G$ (J/mol)	K	p_{O_2} (bar)	$\lg p_{\text{O}_2}$ (bar)
25,00	298,15	108704,00	9,01205E-20	8,22728E-39	-38,0847
26,85	300,00	108501,00	1,2812E-19	1,6628E-38	-37,7792
126,85	400,00	97666,00	1,76063E-13	3,14012E-26	-25,5031
226,85	500,00	87097,00	7,95629E-10	6,41255E-19	-18,193
326,85	600,00	76771,00	2,07133E-07	4,34618E-14	-13,3619
426,85	700,00	66652,00	1,06215E-05	1,14284E-10	-9,94202
526,85	800,00	56708,00	0,00019825	3,98141E-08	-7,39996
626,85	900,00	46918,00	0,001891698	3,62504E-06	-5,44069
726,85	1000,00	37263,00	0,011311242	0,000129607	-3,88737
826,85	1100,00	27724,00	0,048244697	0,002357809	-2,62749
926,85	1200,00	18288,00	0,159924623	0,025908371	-1,58656
1026,85	1300,00	8935,00	0,43749625	0,193891207	-0,71244
1126,85	1400,00	191,00	0,983724404	0,980293981	-0,00864



T (°C)	T (K)	$\Delta_r G$ (J/mol)	K	p_{O_2} (bar)	$\lg p_{\text{O}_2}$ (bar)
25,00	298,15	147880	1,2334E-26	1,54105E-52	-51,8121
26,85	300	147739	1,8855E-26	3,60132E-52	-51,4435
126,85	400	140084	5,08447E-19	2,6188E-37	-36,5818
226,85	500	132475	1,44521E-14	2,1158E-28	-27,6745
326,85	600	124935	1,32755E-11	1,78529E-22	-21,7482
426,85	700	117470	1,71382E-09	2,97535E-18	-17,5264
526,85	800	110078	6,49209E-08	4,26951E-15	-14,3696
626,85	900	102758	1,08609E-06	1,19492E-12	-11,9226
726,85	1000	95507	1,02576E-05	1,06586E-10	-9,97229
826,85	1100	88322	6,39421E-05	4,14174E-09	-8,38281
926,85	1200	81198	0,000292022	8,63854E-08	-7,0635
1026,85	1300	74135	0,001049812	1,11643E-06	-5,9521
1126,85	1400	66313	0,003355385	1,1405E-05	-4,9429
1226,85	1500	57430	0,010000864	0,000101318	-3,9943
1243,55	1516,7	55954	0,011827512	0,000141709	-3,8486
1326,85	1600	52190	0,019774695	0,000396122	-3,4021

A Cu(s)/Cu(g), illetve Cu(l)/Cu(g) fázisokat határoló görbe pontjai a Cu adott hőmérsékleten értelmezett parciális nyomásának értékeivel egyeznek meg, melynek számítása a következő egyenlet és paraméterek alkalmazásával történt [121]:

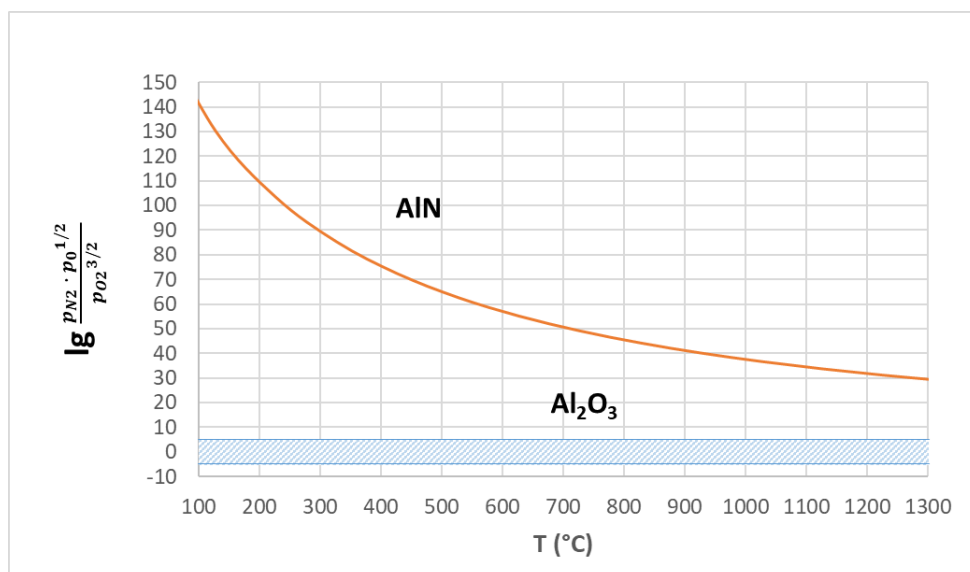
$$\log(p) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log(T) + D \cdot T \cdot 10^{-3} \text{ (atm)} \quad (\text{M1.5})$$

	Cu(s)	Cu(l)
A	7,81	11,209
B	-17687	-17427
C	-0,2638	-1,4742
D	-0,1486	-

T (°C)	T (K)	lg(p) (atm)	p (atm)	p (bar)	lg(p) (bar)
25	298,15	-52,21462764	6,1006E-53	6,18143E-53	-52,20891102
26,85	300	-51,84950962	1,41413E-52	1,43287E-52	-51,84379301
126,85	400	-37,1509273	7,06436E-38	7,15796E-38	-37,14521068
226,85	500	-28,34783635	4,48915E-29	4,54863E-29	-28,34211974
326,85	600	-22,48977327	3,23763E-23	3,28052E-23	-22,48405666
426,85	700	-18,31304395	4,86358E-19	4,92802E-19	-18,30732734
526,85	800	-15,18619094	6,51342E-16	6,59972E-16	-15,18047433
626,85	900	-12,75861924	1,74333E-13	1,76643E-13	-12,75290263
726,85	1000	-10,8201	1,51321E-11	1,53326E-11	-10,81438339
826,85	1100	-9,236932482	5,79519E-10	5,87197E-10	-9,23121587
926,85	1200	-7,920036918	1,20216E-08	1,21809E-08	-7,914320305
1026,85	1300	-6,807780043	1,55675E-07	1,57738E-07	-6,802063431
1085	1358,15	-6,237153879	5,79223E-07	5,86898E-07	-6,231437266
1126,85	1400	-5,876	1,33045E-06	1,34808E-06	-5,870283388
1226,85	1500	-5,094333333	8,04761E-06	8,15424E-06	-5,088616721
1326,85	1600	-4,410375	3,88709E-05	3,9386E-05	-4,404658388

A diagram függőleges vonalai a Cu(s) (T=1085°C), illetve Cu₂O(s) (T=1243°C) fázisok olvadását jelzik.

12.2 Melléklet: AlN és Al₂O₃ fázisok stabilitási diagramja



A stabilitási diagram meghatározása a következő reakcióegyenlet alapján történt:



A reakciót kísérő Gibbs-energia változásból ($\Delta_r G$) [97] az M1.3 egyenlet alapján kifejezhető az egyensúlyi állandó értéke (K), ami tovább egyenlő a következő kifejezéssel:

$$K = \frac{\frac{p_{\text{N}_2}}{p_0}}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}\right)^{3/2}} = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_0^{1/2}}{p_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad (\text{M2.2})$$

Az egyensúlyi állandó ismeretében meghatározható a reakció lejátszódásának iránya.

T(°C)	T (K)	ΔG_f AlN (kJ/mol)	ΔG_f Al ₂ O ₃ (kJ/mol)	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r G$ (J/mol)	K	lg K
25	298,15	-286,997	-1582,271	-1008,277	-1008277	4,4907E+176	176,652317
26,85	300	-286,805	-1581,692	-1008,082	-1008082	3,3807E+175	175,5290073
126,85	400	-276,303	-1550,221	-997,615	-997615	1,9048E+130	130,2798561
226,85	500	-265,693	-1518,712	-987,326	-987326	1,4092E+103	103,1489617
326,85	600	-255,053	-1487,306	-977,2	-977200	1,19094E+85	85,07588961
426,85	700	-244,418	-1456,034	-967,198	-967198	1,49901E+72	72,17580575
526,85	800	-233,798	-1424,887	-957,291	-957291	3,21326E+62	62,50694595
626,85	900	-223,183	-1393,839	-947,473	-947473	9,81493E+54	54,99188727
726,85	1000	-211,799	-1361,331	-937,733	-937733	9,6364E+48	48,98391477
826,85	1100	-200,036	-1328,142	-928,07	-928070	1,18021E+44	44,07195747
926,85	1200	-188,281	-1295,046	-918,484	-918484	9,59426E+39	39,98201156
1026,85	1300	-176,532	-1262,044	-908,98	-908980	3,34644E+36	36,52458302
1126,85	1400	-164,789	-1229,136	-899,558	-899558	3,66549E+33	33,56413241
1226,85	1500	-153,052	-1196,322	-890,218	-890218	1,00292E+31	31,00126414
1326,85	1600	-141,319	-1163,601	-880,963	-880963	5,7747E+28	28,76152947