

SEGREGACIJA

Barbara Šetina¹, Monika Jenko¹, Igor Muševič²

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

²Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Termin segregacija označuje prerazporeditev atomov trdne raztopine med mejno površino in volumenskim delom kristala, tako da je skupna prosta energija minimalna. Za metalurgijo je preučevanje segregacije ključnega pomena. S segregacijo na proste površine in na meje zrn elementi močno vplivajo na kemijske in fizikalne lastnosti materiala. V tem prispevku opisujemo fizikalne osnove segregacije.

Segregation

ABSTRACT

The term segregation denotes the migration of solutes in a solid solution to the surface of a sample, which is caused by an attempt to minimise the total free energy of the crystal. It is of crucial importance in metallurgy, where segregated elements have an effect on the physical and chemical properties of the material. The aim of this paper is to present a physical basis for segregation phenomena.

1 UVOD

Na mejni površini med dvema snovema se lahko fizikalne in kemijske lastnosti znatno razlikujejo od lastnosti snovi na obeh straneh meje. Na mejni površini se tridimenzionalna periodičnost iz volumenskega dela kristala prekine. Atomi na površini imajo tako drugačno okolico od atomov v volumenskem delu materiala ter med njimi obstajajo drugačne interakcije. To vpliva na kemijske, elektronske, elektromagnetne in mehanske lastnosti snovi, ki jih ne moremo predvideti le iz poznanja lastnosti volumenskega dela kristala⁽¹⁾. Eksperimentalne študije površin so postale možne šele z razvojem ultravisokovakuumske tehnike, ki zagotavlja zadostno čistost površin, ter površinsko občutljivih elektronskih spektroskopij⁽²⁾.

Fizika in kemija površin je v zadnjem času postala pomembna zaradi možnih novih aplikacij, kot so tanke plasti, optične plasti, nove nanotehnologije in podobno. Raziskave s področja kemije in fizike površin so pomembne tudi v metalurgiji. S segregacijo na mejne površine tiste primesi, ki se jim pri izdelavi ni mogoče izogniti, vplivajo na mehanske in elektromagnetne lastnosti, inducirajo rekristalizacijo, rast zrn ali rekonstrukcijo površin.

2 FIZIKALNI OPIS SEGREGACIJE

V najbolj osnovni definiciji lahko pojem segregacije opredelimo kot prerazporeditev atomov raztopine med površino in volumenskim delom kristala, tako da je skupna energija kristala minimalna⁽⁴⁾. Da se

izognemo dvoumnostim, upoštevamo še dodatne predpostavke, in sicer:

- kristal obravnavamo kot zaprt sistem z dvema fazama: površino in volumenskim delom, ki sta oba odprta sistema;
- površina ima končno velikost, volumenski del kristala obravnavamo kot neskončnega;
- površinska in volumenska faza si lahko izmenjujeta atome, dokler ne dosežemo ravnovesnega stanja, v katerem je prosta energija celotnega kristala minimalna.

V splošnem so atomi segreganta zaradi deformacijske energije stabilnejši na mejnih površinah, po drugi strani pa se s kopičenjem atomov segregantov na mejnih površinah zmanjša konfiguracijska entropija. Zato obstaja neka ravnotežna koncentracija segregirajočih elementov na mejnih površinah.

2.1 Termodinamika segregacije

Prvi je teoretično opisal segregacijo na mejah zrn McLean leta 1957⁽⁵⁾, ti rezultati pa veljajo tudi za segregacijo na proste površine. McLean je predpostavil binarno raztopino, kjer med atomi oziroma molekulami ni nobene interakcije.

Vzemimo enodimenzionalni model, kot je prikazan na sliki 1. Mesta so zapolnjena z atomi segreganta ali pa z atomi osnove. N atomov segreganta lahko razporedimo na skupno M mest.



Slika 1: Enodimenzionalni model za opis segregacije na površini. Kvadrati pomenijo atome osnove, krogi pa atome segreganta.

Spremembo Gibbsove proste energije površine tako zapišemo z naslednjim izrazom⁽⁶⁾:

$$dG^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum \mu dN \quad (1)$$

Pri tem je S^s površinska entropija, γ površinska napetost, μ kemijski potencial na molekulo in A ploščina površine. V primeru površinske faze sta Gibbsova in Helmholtzova prosta energija enaki ter velja termodinamska zveza

$$G^s = -kT \ln Z^s \quad (2)$$

Tu je Z^s particijska funkcija, ki jo izračunamo iz števila možnih razporeditev N atomov segreganta na M površinskih mest, $Z^s = Z^N M! / N!(M-N)!$. Ko Gibbs-

vo prosto energijo parcialno odvajamo po številu atomov segreganta N pri konstantni temperaturi in konstantnem številu razpoložljivih mest, dobimo zvezo:

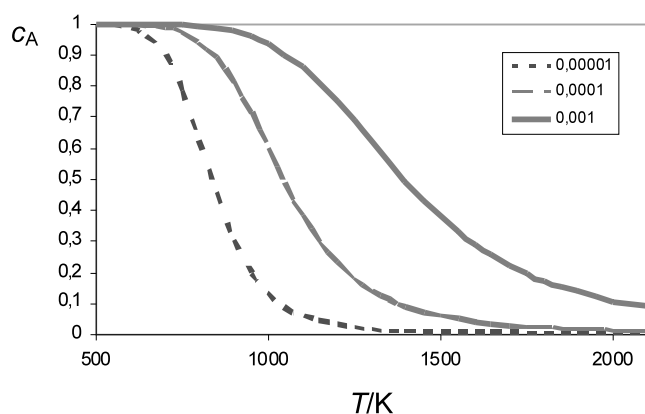
$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial N}\right)_{T,M} = \mu = -kT \left(\frac{\partial \ln(Z^s)}{\partial N}\right) \quad (3)$$

Za izračun $\partial \ln(Z^s)/\partial N$ uporabimo Stirlingovo formulo, $\ln A! \approx A \ln A - A$. Ob predpostavki termodinamskega ravnovesja med površinsko in volumensko fazo dobimo Langmuir-McLeanovo izotermo, ki jo tradicionalno zapišemo v obliki ⁽⁶⁾

$$\frac{X_s}{X_s^0 - X_s} = X_b \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (4)$$

Pri tem je X_s^0 delež površine, prekrte s segregantom v nasičenju, X_s delež površine, prekrte s segregantom pri temperaturi T , X_b pa molski delež atomov topljenca v trdni raztopini. Z naraščajočo temperaturo ravnovesna koncentracija segreganta na površini pada. Na sliki 2 je prikazana odvisnost ravnovesne atomske koncentracije segreganta na površini v odvisnosti od temperature za tri različne vrednosti koncentracije segregirajočega elementa v trdni raztopini.

Veljavnost Langmuir-McLeanove enačbe za pokritost površine v odvisnosti od temperature so potrdili z meritvami tako za meje kristalnih zrn kot tudi za proste površine v zelo širokem temperaturnem območju ^(7,8,9). Vendar se je pri tem treba zavedati, da McLeanova teorija predpostavlja močno razredčene binarne trdne raztopine. Privzeto je tudi, da je prosta energija segregacije ΔG neodvisna od stopnje pokritosti s segregantom ter da med elementoma raztopine ne obstaja nikakršna interakcija. Zaradi opisanih pomanjkljivosti McLeanovega modela so izpeljali še druge segregacijske modele, ki upoštevajo



Slika 2: Odvisnost atomske koncentracije segreganta c_A na površini, kot napoveduje Langmuir-McLeanov model za različne vrednosti koncentracije atomov segreganta v osnovi (X_b).

tudi interakcije med elementi (Fowler-Guggenheimov model ⁽¹⁰⁾).

2.2 Segregacija v večkomponentnih sistemih

V sistemu z dvema ali več topljenci, ki lahko zasedajo ista mesta na prosti površini ali na mejah zrn, poteka tekmovanje za mesta. Vsak od segregantov se vede v skladu z ustrezno izotermo, pri tem pa je število razpoložljivih segregacijskih mest zmanjšano zaradi segregacije drugih elementov.

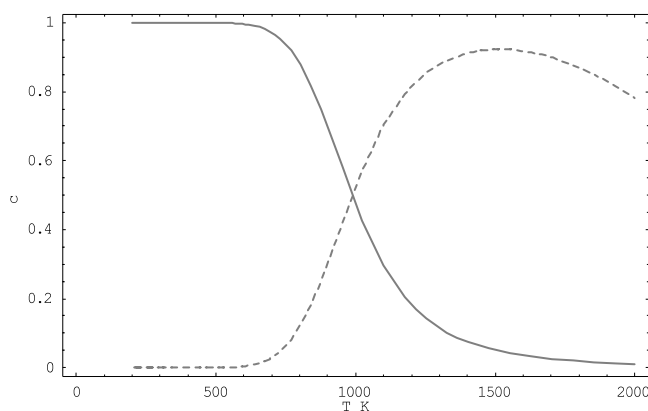
Rezultat takega tekmovanja za mesta je lahko zelo kompleksen. Kadar med različnimi segreganti ne prihaja do interakcij, lahko modificiramo Langmuir-McLeanovo enačbo tako, da vključuje tekmovanje za segregacijska mesta ⁽¹¹⁾. Pri določenem številu segregacijskih mest je količina prvega segreganta na prosti površini zmanjšana zaradi segregacije drugega elementa in nasprotno. Na sliki 3 je prikazan rezultat takega tekmovanja za mesta v skladu z modificirano Langmuir-McLeanovo enačbo.

V primeru kosegregacije vsak segregant zaseda različna mesta na površini. V tem primeru ne prihaja do tekmovanja med dvema segregantoma ⁽¹¹⁾.

2.3 Kinetika segregacije

Transport segreganta na prosto površino ali na meje zrn je termično aktiviran proces, ki poteka z volumensko difuzijo. Problem je prvi obravnaval McLean, ki je predpostavil segregacijo elementov na prosto površino iz polneskončnega kristala. Rezultat, ki podaja časovno odvisnost atomske koncentracije segreganta na mejah zrn, je podan z enačbo ⁽¹²⁾:

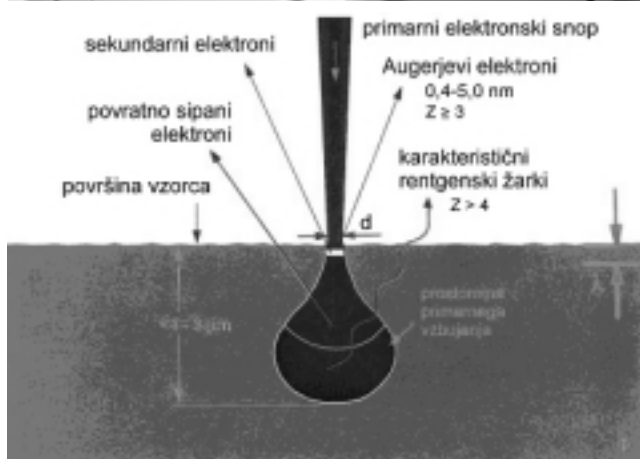
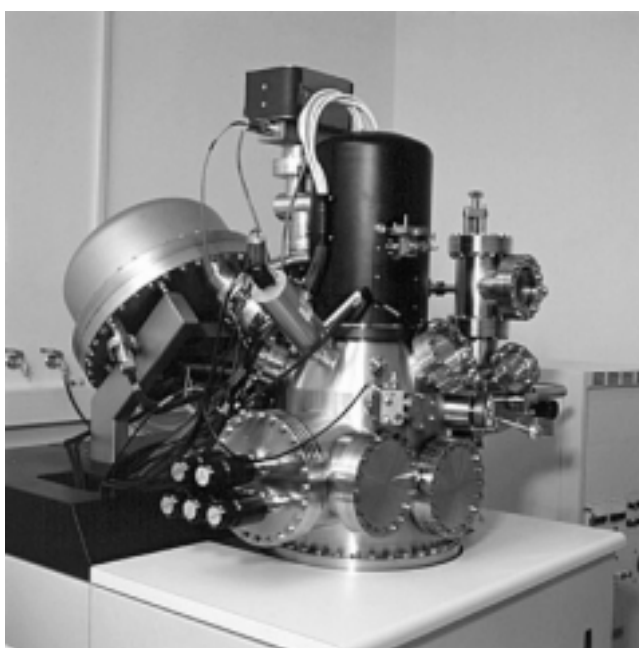
$$\frac{c_s(t)}{c_s^{\max}} = 1 - \exp\left(-\frac{FDc_0^2}{c_s^{\max 2}}\right) \operatorname{erfc}\sqrt{\left(\frac{FDc_0^2}{c_s^{\max 2}}\right)} \quad (5)$$



Slika 3: Teoretična napoved prekrivosti površine s segreganti v primeru dveh segregirajočih elementov, med katerima ni interakcije in tekmujeja za mesta na površini. Črtna krivulja: $X_b = 0,005$, $\Delta G = -80$ kJ/mol; polna krivulja: $X_b = 0,0001$, $\Delta G = -110$ kJ/mol.

Pri tem je F geometrijski faktor in je enak 4 za meje zrn in 1 za proste površine, D je difuzijska konstanta (eksponentno odvisna od temperature), c_s atomska koncentracija segreganta na površini (število atomov deljeno s ploščino), c_0 koncentracija segreganta v volumenskem delu materiala (število atomov deljeno s prostornino) ter c_s^{\max} maksimalna prekritost površine s segregantom (število atomov deljeno s ploščino). V limiti majhnih časov lahko zgornjo enačbo razvijemo in tako dobimo korensko odvisnost:

$$\frac{c_s(t)}{c_s^{\max}} = \frac{2c_0}{c_s^{\max}} \sqrt{\frac{FDt}{\pi}} \quad (6)$$



Slika 4: Zgoraj: MICROLAB 310-F na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije, ki omogoča eksperimentalne tehnike Augerjeve elektronske spektroskopije ter rentgenske fotoelektronske spektroskopije. Spodaj: Interakcija vpadnega elektronskega curka energije nekaj kiloelektronvoltov z vzorcem. Augerjeve elektrone dobimo samo iz prvih nekaj atomskih plasti.

Na začetku segregacija poteka dokaj hitro, nato se počasi približuje ravnovesni vrednosti c_s^{\max} .

3 MERITVE SEGREGACIJE

Pri segregaciji nas zanimata dva pojavi: ravnovesna segregacija, ki jo karakterizira stopnja pokritosti površine s segregantom, ter kinetika segregacije, torej časovna odvisnost pokritosti površine. Segregacijo večinoma proučujemo z metodo Augerjeve elektronske spektroskopije. Pred drugimi metodami ima to prednost, da je izredno površinsko občutljiva. Analizni volumen zavzame le prvih nekaj atomskih slojev, kot je prikazano na sliki 4. Poleg tega je v sistemih, ki imajo elektronsko puško po principu poljske emisije, možno doseči lateralno ločljivost okrog 10 nm.

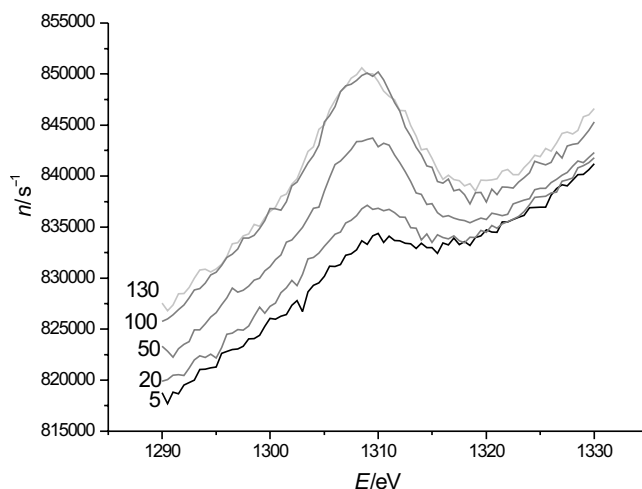
Pojav segregacije spremljamo na notranjih mejah kristalnih zrn ali na prostih površinah:

- Za študij notranjih mej vzorec najprej žarimo na izbrani temperaturi. Nato ga na hitro ohladimo ter prelomimo v okolju ultravisokega vakuumu, da preprečimo kontaminacijo površine.
- Segregacijo na prostih površinah opazujemo *in situ* z žarjenjem vzorca na izbrani temperaturi v okolju ultravisokega vakuumu.

4 SKLEP

Študij segregacije je ključnega pomena v metalurgiji, saj vpliva na kemijske in fizikalne lastnosti materiala. Segregacijo je prvi obravnaval McLean leta 1957, ki je tudi postavil fizikalno teorijo segregacije na osnovi termodinamike raztopin.

Danes za preučevanje segregacije v kompleksnih sistemih z več komponentami uporabljamo predvsem tehniko Augerjeve elektronske spektroskopije. Da



Slika 5: Meritve kinetike segregacije selen. Prikazani so AES-spektri karakterističnega vrha selenovih Augerjevih elektronov v odvisnosti od časa žarjenja elektropljučevine. Čas žarjenja v minutah je napisan ob vsaki krivulji.

dobimo celotno sliko, merimo temperaturno odvisnost ravnovesne segregacije ter kinetiko segregacije elementov pri izbrani temperaturi.

VIRI

¹M. Prutton, *Introduction to Surface Physics*, Oxford: Clarendon Press, 1998

²S. Južnič, *Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik*, DVTS, 2004

³F. Vodopivec, *Kovine in zlitine: kristalna zgradba, mikrostruktura, procesi, sestava in lastnosti*, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2002

⁴J. du Plessis, *Surface Segregation*, Sci-Tech Publications

⁵D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford University Press, 1957

⁶W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Longman Scientific and Technical, 1990

⁷E. D. Hondros, M. P. Seah, S. Hoffmann, P. Lejček, *Interfacial and Surface Microchemistry*, v R. W. Cahn, P. Haasen, *Physical Metallurgy*, Elsevier, 1996

⁸H. J. Grabke, R. Moeller, H. Erhart, S. S. Brenner, *Surf. Inter. Anal.* 10 (1987), 202–209

⁹H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, H. Viefhaus, *Surf. Sci.* 63 (1977), 377–389

¹⁰V. Marinković, *Mejne površine*, NTF, 1999

¹¹Ed. H. P. Bronzel, *Physics of covered solid surfaces*, Subvolume A, *Adsorbed Layers on surfaces*, Part 3: *Surface Segregation*

¹²D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Volume 1 (*Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*), John Wiley and Sons, 1990