

Modellering en Eksperimentele ondersoek van Sb-oppervlak segregasie in Cu-enkelkristalle

deur

Jacobus Johannes Terblans

M.Sc. (Fisika)

*'n verhandeling aangebied ter
vervulling van die vereistes vir die graad*

PHILOSOPHIAE DOCTOR

*in die
Departement Fisika
van die
Fakulteit Natuur- en Landbouwetenskappe
aan die
Universiteit van die Vrystaat*

Studieleier: Prof. GN van Wyk

Mei 2001

Hierdie verhandeling word opgedra aan my vrou
Judi.

BEDANKINGS

Hiermee wil ek graag my opregte dank uitspreek teenoor:

- *Ons Hemelse Vader*, dit is Sy genade en krag wat hierdie studie moontlik gemaak het.
- *Prof. GN van Wyk*, as promotor, vir sy ondersteuning, hulp en leiding.
- *Judi en Elizna* vir hulle ondersteuning, hulp en opofferings.
- *Prof. J du Plessis* vir die baie gesprekke, hulp en leiding.
- *Prof. GLP Berning* vir sy ondersteuning en hulp met die deurlees van die verhandeling.
- *Prof. HC Swart* vir sy ondersteuning en hulp met die deurlees van die verhandeling.
- *Dr. WD Roos* vir sy ondersteuning en hulp met die apparaat.
- *Dr. MF Maritz* vir sy ondersteuning en hulp met wiskundige berekeninge.
- *Mnr. AB Hugo* en die personeel van die Afdeling Elektronika vir die ontwerp, bou, en instandhouding van die elektroniese toerusting.
- *Mnr. RH Veltman* en die personeel van die Afdeling Instrumentasie vir hul tegniese bystand.
- *Mnr. P van der List* van die Glasblasersafdeling vir die maak van die kwartsbuis.
- *My ouers, Frans en Hannie Terblans*, vir hulle onontbeerlike hulp en bystand.
- *My skoonouers, Pieter en Koba Wentzel*, vir hulle onontbeerlike hulp en bystand.
- *Die personeel van die Departement Fisika*, vir hulle hulp, raad en belangstelling.

SLEUTELWOORDE / KEY WORDS

Antimony

Auger Electron Spectroscopy

Copper

Cu(111)

Cu(110)

Cu(100)

Darken model

Diffusion

Fick's model

Linear heating

Low Energy Electron Diffraction

Migration energy

Segregation

Segregation energy

Single crystals

Vacancy diffusion

Vacancy formation energy

OPSOMMING

In hierdie studie is die segregasie van Sb na 'n Cu(111)- en 'n Cu(110)-oppervlak bestudeer deur die proses (i) teoreties te modelleer en (ii) eksperimenteel te meet. Die doel van hierdie studie was om vas te stel wat die invloed van die oppervlakoriëntasie op die segregasiekinetika is.

Teoreties is die segregasie van Sb uit die bulk na die oppervlak gemodelleer met behulp van 'n verbeterde Darken-model, aangesien die huidige segregasiemodel van Darken nie voorsiening maak vir die diffusie van leemtes nie. Die Darken-model is verbeter deur die diffusie van leemtes in te bou en die aktiveringsenergie (E) te herskryf in terme van die migrasie-energie (E_m) en die leemtevormingsenergie (E_v). Uit die literatuur is dit duidelik dat die energie (E^S) van 'n oppervlak afhanklik is van die oppervlakoriëntasie. Tydens die studie is die oppervlakenergie met die leemtevormingsenergie gekoppel en 'n verbeterde Darken-model is ontwikkel. Hierdie verbeterde Darken-model is gebruik en die segregasiekinetika na verskillende oppervlakoriëntasies is gemodelleer.

Die resultate van die berekening het aangetoon dat die tempo van segregasie na die (110)-oppervlak hoër is as in die geval van die (111)-oppervlak en dat die aktiveringsenergie vir diffusie in die bulk net onder die (111)-oppervlak ongeveer 15% groter is as onder die (110)-oppervlak.

Eksperimenteel is die segregasie van Sb uit die bulk na die oppervlak van twee Cu-enkelkristalle gemeet. Die twee Cu-enkelkristalle se oppervlakoriëntasies was (110) en (111) en die bulkkonsentrasies van Sb was ≈ 0.09 at% . Die Sb-oppervlakkonsentrasie is met Auger-elektron-spektroskopie (AES) gemonitor terwyl die kristal se temperatuur lineêr verhoog is. Beide die AES data en die temperatuur van die kristal is met 'n rekenaar beheer en opgeneem.

Die oorstrukture wat die gesegregeerde Sb op die Cu(111)- en Cu(110)-oppervlakke gevorm het, is met behulp van Lae Energie Elektron Diffraksie (LEED) bepaal ten einde die maksimum Sb-konsentrasie op die oppervlakke te bereken. Op die Cu(111)-oppervlak het die Sb 'n $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° Sb-struktuur gevorm en op Cu(110), 'n

C(2×2) Sb-struktuur. Uit die literatuur het dit gevolg dat die maksimum Sb-konsentrasie op die Cu(111)-oppervlak met 'n $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° struktuur 33.3 at% is en op die Cu(110)-oppervlak met die C(2×2) struktuur is die maksimum Sb-konsentrasie 50 at%. Hierdie maksimum konsentrasies is gebruik om die AES-data te normaliseer.

Die eksperimentele segregasiekrommes is met die verbeterde Darken-model vir lineêre verhitting gepas en die segregasieparameters is bepaal as $D_{0(111)} = 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $E_{(111)} = 183.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en $\Delta G_{(111)} = 81.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ vir die Cu(111)-kristal en $D_{0(110)} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $E_{(110)} = 154.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en $\Delta G_{(110)} = 79.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ vir die Cu(110)-kristal. Uit die eksperimentele data was dit duidelik dat die Sb-segregasie na die (110)-oppervlak teen 'n hoër tempo plaasvind as die Sb-segregasie na die (111)-oppervlak en dat die aktiveringsenergie vir diffusie onder die (111)-oppervlak ongeveer 18% groter is as onder die (110)-oppervlak.

Aangesien die aktiveringsenergie vir bulkdifusie onder die verskillende oppervlakoriëntasies, wat eksperimenteel bepaal is ($E_{110}^E = 154.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en $E_{111}^E = 183.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ooreenstem met die teoreties berekende aktiveringsenergieë ($E_{110}^T = 164.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en $E_{111}^T = 188.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) en dieselfde tendens toon, kan die gevolgtrekking gemaak word dat die oppervlakoriëntasie die bulkdifusiekoëffisiënt beïnvloed. *(Die oppervlak met die hoogste oppervlakenergie, met ander woorde die meeste ongebonde bindings, het die kleinste aktiveringsenergie.)*

Die gevolgtrekking wat uit hierdie studie gemaak word, is dat die bulkdifusiekoëffisiënt in 'n kristal posisie-afhanklik is en dat dit bepaal word deur die oppervlakoriëntasies van die kristal.

ABSTRACT

In this study, the segregation of Sb to a Cu(111) and a Cu(110) surface was studied by (i) modelling the segregation process theoretically and (ii) measuring it experimentally. The aim of this study was to determine the influence of surface orientation on the segregation kinetics.

Theoretically, the segregation of Sb from the bulk to the surface was modelled by an improved Darken model, since Darken's current segregation model does not include vacancy diffusion. Darken's model was improved by adding vacancy diffusion and rewriting the activation energy (E) in terms of the energy of migration (E_m) and the vacancy formation energy (E_v). From the literature, it is clear that the energy (E^S) of a surface depends on the surface orientation and in this study, the surface energy was linked to the vacancy formation energy and an improved Darken model was developed. This improved Darken model was used and the segregation kinetics to different surface orientations were modelled.

The results of these calculations showed that the rate of segregation to the (110)-surface is higher than segregation to the (111)-surface and that the activation energy for diffusion in the bulk just under the (111)-surface is approximately 15% higher than under the (110)-surface.

Experimentally, the segregation of Sb from the bulk to the surface of two Cu single crystals were measured. The surface orientations of the two Cu single crystals were (110) and (111) and the bulk concentrations of Sb were ≈ 0.09 at%. The Sb surface concentration was monitored with Auger Electron Spectroscopy (AES) while the temperature of the crystal was increased linearly. Both the AES data and the temperature of the crystal were controlled and recorded by a computer.

The overstructures, formed by the segregated Sb on the Cu(111) and Cu(110) surfaces, were determined by Low Electron Diffraction (LEED) in order to determine the maximum Sb concentration on these surfaces. On the Cu(111) surface, Sb formed a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure and on Cu(110) a $C(2 \times 2)$ structure. From the literature it was found that the maximum Sb-concentration on the (111) surface

with a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure is 33.3 at%, and on the Cu(110) surface with the $C(2 \times 2)$ structure, the maximum Sb concentration is 50 at%. These maximum concentrations were used to quantify the AES data.

The segregation curves obtained experimentally were fitted with the improved Darken's model for linear heating and the segregation parameters were determined to be $D_{0(111)} = 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $E_{(111)} = 183.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $\Delta G_{(111)} = 81.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for the Cu(111) crystal and $D_{0(110)} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $E_{(110)} = 154.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $\Delta G_{(110)} = 79.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for the Cu(110) crystal. From the experimental data it was clear that the Sb-segregation rate to the (110)-surface is higher than the Sb-segregation rate to the (111)-surface and that the activation energy for diffusion under the (111)-surface is approximately 18% higher than under the (110)-surface.

The activation energies for bulk diffusion under different surface orientations, experimentally determine as $E_{110}^E = 154.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $E_{111}^E = 183.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, agree with the theoretically calculated activation energies $E_{110}^T = 164.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $E_{111}^T = 188.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and show the same trend. Therefore it may be concluded that the surface orientation does have an influence on the bulk diffusion coefficient. *(The surface with the highest surface energy, in other words the surface with the highest number of dangling bonds, have the smallest activation energy.)*

The conclusion is that the bulk diffusion coefficient in a crystal is position dependent and it is determined by the surface orientation of the crystal.

Inhoudsopgawe

1	Inleiding	19
1.1	Doelwitte van hierdie studie	21
1.2	Die samestelling van die verhandeling	21
I	Teorie	23
2	Inleidende teorie - diffusie	24
2.1	Inleiding	24
2.2	Diffusievergelykings	25
2.3	Die diffusiekoëffisiënt en atomiese beweging	26
2.4	Diffusiemeganismes	29
2.4.1	Tussenruimtelike Diffusie	30

<i>INHOUDSOPGAWE</i>	14
2.4.2 Ringdiffusie	30
2.4.3 Leemtediffusie	32
2.5 Temperatuurafhanklikheid van D	32
3 Inleidende teorie - segregasie	34
3.1 Inleiding	34
3.2 Segregasie ewewig	35
3.2.1 Voorwaarde vir segregasie-ewewig (Oppervlak-bulk ewewig)	36
3.2.2 Langmuir-McLean vergelyking	39
3.3 Segregasiekinetika	40
3.3.1 Fick se semi-oneindige model	42
3.3.2 Die gemodifiseerde Darken-model	45
3.4 Bepaling van segregasieparameters	51
3.4.1 Konstante temperatuur	52
3.4.2 Lineêre verhitting	55
4 Segregasie en leemtediffusie - (modifikasies)	61

<i>INHOUDSOPGAWE</i>	15
4.1 Inleiding	61
4.2 Die vorming van leemtes in 'n kristal	62
4.2.1 Die invloed van die oppervlakoriëntasie op die leemtevormingsenergie	64
4.2.2 Leemtekonsentrasie in 'n Cu-kristal (Konstante Temperatuur)	70
4.3 Die invloed van leemtes op die diffusiekoëffisiënt	75
4.3.1 Die diffusiekoëffisiënt in 'n Cu-kristal (Konstante Temperatuur)	79
4.3.2 Bepaling van die leemtediffusiekoëffisiënt	80
4.4 Darken se model met leemtes	81
4.4.1 Die huidige model van Darken	81
4.4.2 Die verbeterde Darken-model met leemtes	82
II Eksperimenteel	89
5 Eksperimentele opstellings en prosedures	90
5.1 Inleiding	90
5.2 Voorbereiding van die Cu(0.1 at% Sb)-kristalle	91

<i>INHOUDSOPGAWE</i>	16
5.2.1 Opdamping van 'n lagie Sb	92
5.2.2 Uitgloeïing van Cu-kristalle	96
5.3 Auger-Elektronspektroskopie	99
5.4 Kwantifisering van AES	102
5.5 Die nuwe doelgemaakte verhitter	107
5.6 Temperatuurmeting	108
5.7 Geprogrammeerde verhitting	111
5.8 Die prosedure vir die opneem van die segregasiedata.	113
 III Resultate en besprekings	 115
 6 Segregasie resultate	 116
6.1 Inleiding	116
6.2 AES-kwantifisering met LEED	117
6.3 Passings met die Langmuir-McLean model	123
6.4 Passings met die Fick model	127
6.5 Opsomming: Langmuir-McLean- en Fick-passings	131

<i>INHOUDSOPGAWE</i>	17
6.6 Passings met die verbeterde Darken-model	133
6.7 Opsomming: Darken-passings	138
IV Samevatting en gevolgtrekking	140
7 Samevatting	141
8 Gevolgtrekking	144
V Bylae	146
A Numeriese metodes	147
A.1 Die numeriese oplossing van Fick se tweede wet	147
A.2 Die numeriese oplossing van Darken se model	149
A.2.1 Die integrasiestappe	150
A.2.2 Die aantal vergelykings	151
B Berekening van uitgloeyd	155
B.1 Die semi-oneindige model met 'n onbeperkte diffusiebron	157
B.2 Die eindige model met 'n onbeperkte diffusiebron	158

<i>INHOUDSOPGAWE</i>	18
B.3 Die semi-oneindige model met 'n beperkte diffusiebron	160
B.4 Die eindige model met 'n beperkte diffusiebron	162
B.5 Berekening van uitgloeityd	164
C Termokoppels	166
C.1 Empiriese termokoppelreëls	168
C.2 Temperatuurmeting met 'n termokoppel	169
C.3 Elektroniese temperatuurmeting	172
D Publikasies en konferensie bydraes	178
VI Verwysings	180

Hoofstuk 1

Inleiding

Die verandering in die chemiese samestelling van 'n oppervlak en of korrelgrense is uiters belangrik vir die vervaardigingsindustrieë, aangesien dit probleme kan veroorsaak met sweislaste, katalisators, geplateerde of verharde oppervlakke en ook die giet van metaal komponente (onderdele) om net 'n paar voorbeelde te noem [1, 2, 3, 4, 5]. In die vervaardigingsproses of selfs die omgewing waar die komponente gebruik word, word die metale (alloeie) vir lang tye aan hoë temperature blootgestel. By hierdie temperature is die onsuier elemente gewoonlik redelik mobiel en kan dit met die verloop van tyd byvoorbeeld na die oppervlak diffundeer. Dit veroorsaak dat die oppervlak se chemiese samestelling met tyd verander.

Hierdie proses waar die atome van die onsuier element uit die bulk na die oppervlak diffundeer en veroorsaak dat die konsentrasie van die onsuier element op die oppervlak verhoog, word segregasie genoem.

Dit is belangrik om te weet teen watter tempo segregasie en diffusie plaasvind, aangesien dit gebruik kan word om die vervaardigingsproses (temperatuur, tyd en metode) aan te pas om sodoende die segregasie te beperk of te bevorder.

Die dryfkrag agter segregasie is die vermindering (minimering) van die kristal se totale energie en is anders as die normale siening van diffusie waar die konsen-

trasiegradiënt as die dryfkrag gesien word.

Daar is 'n paar redes waarom die energie van 'n kristal tydens segregasie verminder en van die rede is[6]:

1. **Die verlaging van die vervormingspanning in die kristal.** Indien die atome van die onsuiver element, wat in 'n kristal opgelos is, groter is as die kristal se atome, veroorsaak die opgeloste atome dat die kristalrooster vervorm word. Hierdie vervorming van die kristalrooster verhoog die spanning (energie) in die kristal. Tydens segregasie beweeg hierdie opgeloste atome, wat die vervorming veroorsaak, na die oppervlak en word die kristalrooster minder vervorm en verlaag die kristal se totale energie [7, 8].
2. **Die oppervlakenergie.** Hier volgens sal die spesie waarvan die oppervlak-energie die laagste is na die oppervlak segregeer en sodoende die kristal se energie verlaag. In die geval word die oppervlakenergie gesien as die energie per area wat benodig word om 'n nuwe oppervlak te skep deur die breek van bindings [9, 10, 11, 12].

Laguës [13] en Shell [14] het aangetoon dat die tempo van segregasie gekoppel is aan die bulkmobiliteit van die segregerende atome en dat segregasiekinetika gebruik kan word om die bulkdifusiekoëffisiënte te bepaal.

'n Soortgelyke studie is dié van Viljoen en Du Plessis [15] waarmee die bulkdifusiekoëffisiënt van Sn in Cu met segregasiekinetika bepaal is. Tydens dié studie is die lineêre verhittingstegniek ontwikkel waarmee die segregasieparameters (D_0 , E en ΔG) uit 'n enkele segregasiekromme bepaal word.

In hierdie studie word hierdie metode vir die bepaling van diffusiekoëffisiënte volledig bespreek, gebruik en verder uitgebou, deur dit te koppel met leemtedifusie.

1.1 Doelwitte van hierdie studie

1. Die opstel van 'n teoretiese model waarmee aangetoon word dat die oriëntasie van 'n kristal-oppervlak die bulkdifusiekoëffisiënte beïnvloed.
2. Die verkryging van eksperimentele data waarmee die teoretiese model bevestig kan word.

1.2 Die samestelling van die verhandeling

Hoofstuk 2 bespreek die algemene teorie rakende diffusie en handel hoofsaaklik oor Fick se diffusiewette en die beweging van atome in die bulk.

Hoofstuk 3 bespreek die algemene teorie van segregasie en daar word aangetoon hoe Fick se diffusiewette gebruik kan word om die segregasiekinetika te beskryf. Die probleem is egter dat segregasie 'n opwaartse diffusieproses is en dat atome van 'n lae konsentrasie gebied na 'n hoë konsentrasie gebied beweeg. Die dryfkrag agter segregasie is die vermindering van die kristal se totale energie (minimering van energie) en Darken se segregasiemodel, wat energie as dryfkrag gebruik, word in hierdie hoofstuk bespreek.

Hoofstuk 4 hier word die invloed wat leemtes op die diffusiekoëffisiënt het bespreek en ook watter invloed die oppervlakoriëntasie op die leemte konsentrasie het. Die bestaande model van Darken word in die hoofstuk aangepas sodat dit leemtediffusie in sluit.

Hoofstuk 5 en 6 handel oor die eksperimentele opstellings en die resultate wat in die studie verkry is.

Hoofstuk 7 gee 'n kort samevatting van die teoretiese model, sowel as 'n samevatting van die eksperimentele data.

Hoofstuk 8 is die gevolgtrekkings.

Deel I

Teorie

Hoofstuk 2

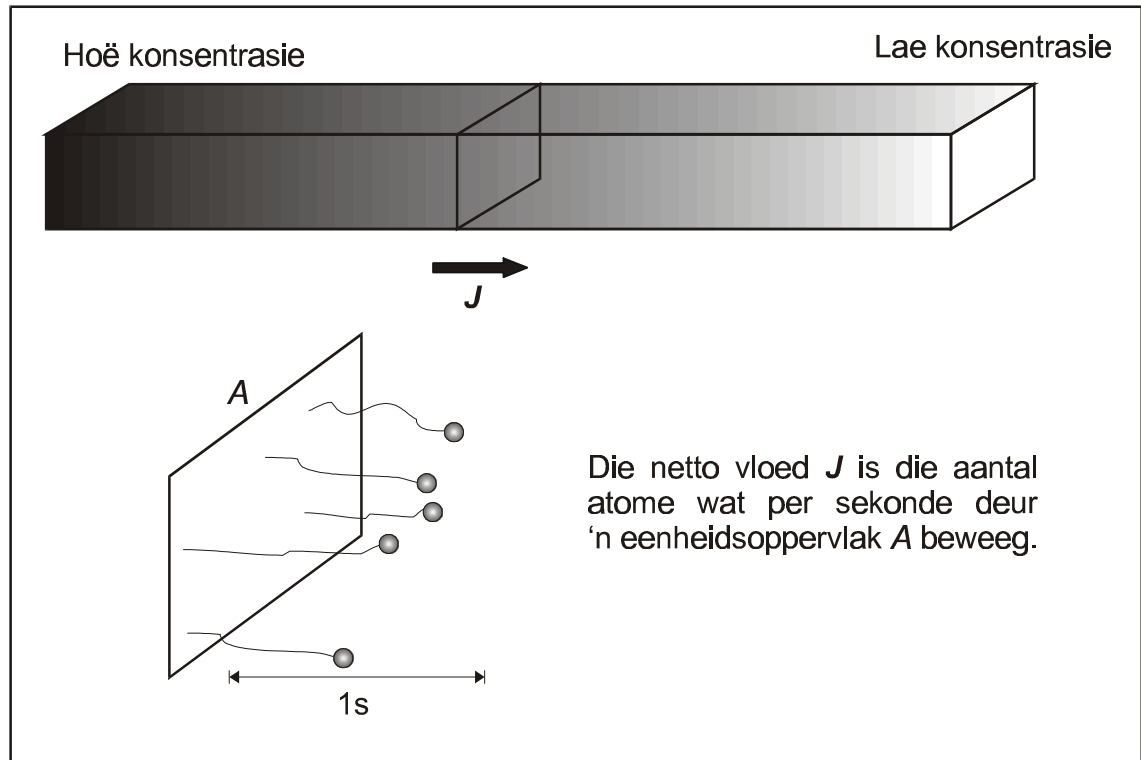
Inleidende teorie - diffusie

2.1 Inleiding

Indien die konsentrasie opgeloste atome in 'n kristal nie homogeen is nie, sal die opgeloste atome van die hoë konsentrasiegebied na die lae konsentrasiegebied migreer. Hierdie migrasie van atome sal plaasvind totdat die opgeloste atome homogeen in die kristal versprei is en staan bekend as diffusie.

Die diffusie van atome in 'n kristalrooster is uiters belangrik vir die vervaardiging van allooie met spesifieke eienskappe. Voorbeelde hiervan is die verharding van staal deur koolstofdifusie [4, 5] en die vervaardiging van halfgeleier allooie vir elektroniese komponente [16].

Die doel van hierdie hoofstuk en hoofstuk 3 is om agtergrondkennis te gee oor diffusie, diffusiemeganismes en oppervlak segregasie. Dit mag onnodig lyk, maar hierdie agtergrond is van belang vir die ontwikkeling van die verbeterde Darken-model wat in hoofstuk 4 bespreek word.



Figuur 2.1: Atome wat van 'n hoë konsentrasiegebied na 'n lae konsentrasiegebied beweeg word hier grafies voorgestel. Die rigting van vektor $\mathbf{J}$ dui die netto vloedrigting aan.

2.2 Diffusievergelykings

Fick se wette

Die diffusievloed (J_x) van atome, wat van 'n hoë konsentrasiegebied na 'n lae konsentrasiegebied beweeg, kan in terme van die konsentrasiegradiënt ($\frac{\partial C}{\partial x}$) en 'n diffusiekoëffisiënt (D) geskryf word as [17]:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

(Die negatiewe teken forseer die vloed langs die afnemende konsentrasie gradiënt en verseker sodoende dat die diffusiekoëffisiënt D 'n positiewe waarde het.)

Fick se eerste wet, vergelyking 2.1, is nie in 'n prakties bruikbare vorm nie, aangesien baie van die praktiese probleme vereis dat die konsentrasie met tyd beskryf word. Deur Fick se eerste wet met die kontinuïteitsvergelyking 2.2 te kombineer, kan dit in 'n meer bruikbare vorm, vergelyking 2.3, geskryf word en staan bekend as Fick se tweede wet.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Fick se tweede wet is 'n differensiaalvergelyking waarvoor daar verskeie oplossings moontlik is. Die oplossings word deur die begin- en randvoorwaardes van die probleem bepaal.

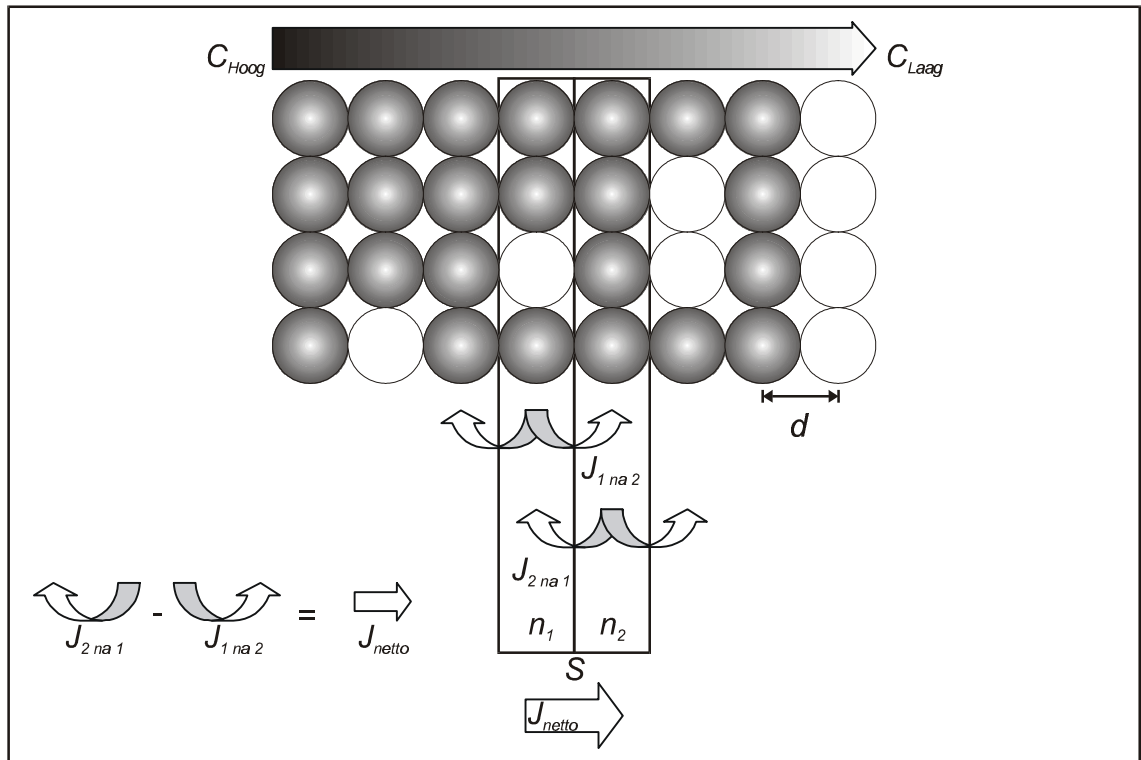
In bylaag A word die numeriese oplossings van Fick se tweede wet bespreek.

2.3 Die diffusiekoëffisiënt en atomiese beweging

In hierdie gedeelte word die mikroskopiese bewegings van atome in 'n kristal gebruik om Fick se eerste diffusiewet af te lei. Die afleiding [17, 18] bring die fisiese betekenis van die diffusiekoëffisiënt D na vore.

Beskou 'n kristal waarin die konsentrasie opgeloste atome afneem in die positiewe x -rigting, soos in figuur 2.2. Atome in die kristal word nou toegelaat om willekeurig na ander roosterposisies te spring. Daar is egter die beperking dat 'n atoom slegs na links of na regs mag spring. Die sprongafstand is d .

Beskou nou twee aangrensende vlakke in die kristal wat loodreg is op die rigting waarin die konsentrasie afneem, soos in figuur 2.2. Gestel nou daar is n_1 diffun-



Figuur 2.2: 'n Grafiese voorstelling van 'n kristalrooster met 'n konsentrasie gradiënt en die verskillende sprongrigtings wat aanleiding gee tot diffusie.

derende atome per area in vlak 1 en n_2 in vlak 2. Veronderstel 'n diffunderende atoom spring Γ keer per sekonde. Dan kan die totale aantal atome wat uit vlak 1, in 'n tyd δt spring, bereken word as:

$$n_1 \Gamma \delta t \quad (2.4)$$

Aangesien die atome toegelaat word om in twee rigtings te spring (na links of na regs), sal die helfte van die atome na links spring en die ander helfte na regs. Die aantal atome wat dus van vlak 1 na vlak 2 spring kan bereken word met:

$$\frac{1}{2} n_1 \Gamma \delta t \quad (2.5)$$

Op 'n soortgelyke wyse kan die aantal atome wat van vlak 2 na vlak 1 spring bereken word as:

$$\frac{1}{2}n_2\Gamma\delta t \quad (2.6)$$

Die netto vloed van atome deur 'n oppervlak S, tussen vlak 1 en vlak 2, kan nou geskryf word as:

$$J_{netto} = \frac{\left(\frac{1}{2}n_1\Gamma\delta t - \frac{1}{2}n_2\Gamma\delta t\right)}{\delta t} \quad (2.7)$$

$$J_{netto} = \frac{1}{2}\Gamma (n_1 - n_2) \quad (2.8)$$

Die aantal atome per area (n_i) kan as konsentrasie geskryf word, deur van die volgende verband gebruik te maak:

$$C = \frac{n}{d} \quad (2.9)$$

Deur vergelyking 2.8 en 2.9 te kombineer kan die netto vloed tussen vlak 1 en vlak 2 in terme van die konsentrasie geskryf word.

$$J_{netto} = \frac{1}{2}\Gamma d (C_1 - C_2) \quad (2.10)$$

Indien die konsentrasie van die twee vlakke nie vinnig verander nie, wat meestal die geval met diffusie is, kan die konsentrasieverskil tussen die twee vlakke met die volgende vergelyking benader word:

$$C_1 - C_2 = -d \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.11)$$

Deur vergelyking 2.10 en 2.11 te kombineer kan die netto vloed herskryf word na:

$$J_{netto} = -\frac{\Gamma d^2}{2} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.12)$$

Die vergelyking vir die netto vloed het dieselfde vorm as Fick se eerste wet, vergelyking 2.1. Deur inspeksie kan die diffusiekoëffisiënt D geskryf word as:

$$D = \frac{\Gamma d^2}{2} \quad (2.13)$$

Vergelyking 2.13 is slegs geldig waar atome beperk is tot twee sprongrigtings. In die geval van 'n werklike kristal kan 'n atoom egter in 6 verskillende rigtings spring en vergelyking 2.13 verander dus na:

$$D = \frac{\Gamma d^2}{6} \quad (2.14)$$

2.4 Diffusiemeganismes

In die algemeen is die diffusiekoëffisiënt afhanklik van die sprongfrekwensie en die sprongafstand. Beide die sprongfrekwensie en sprongafstand is 'n eienskap wat deur die materiaal bepaal word.

Verder word die diffusiekoëffisiënt ook beïnvloed deur die meganisme waarmee 'n atoom in 'n kristal beweeg. Die beweging word beïnvloed deur faktore soos die relatiewe grootte van die diffunderende atome en of die diffusieproses gekoppel is aan defekte.

Van die belangrikste diffusiemeganismes wat in metale gevind word, is tussenruimtelike-, ring- en leemtediffusie.

2.4.1 Tussenruimtelike Diffusie

Volgens die tussenruimtelike diffusiemeganisme [18] spring 'n diffunderende atoom van een tussenruimtelike posisie na 'n ander tussenruimtelike posisie. In die proses word die kristalrooster vervorm soos in figuur 2.3 A getoon word. Die maksimum vervormingsenergie word die aktiveringsenergie Q genoem. 'n Atoom kan slegs na 'n ander posisie beweeg indien dit voldoende energie het.

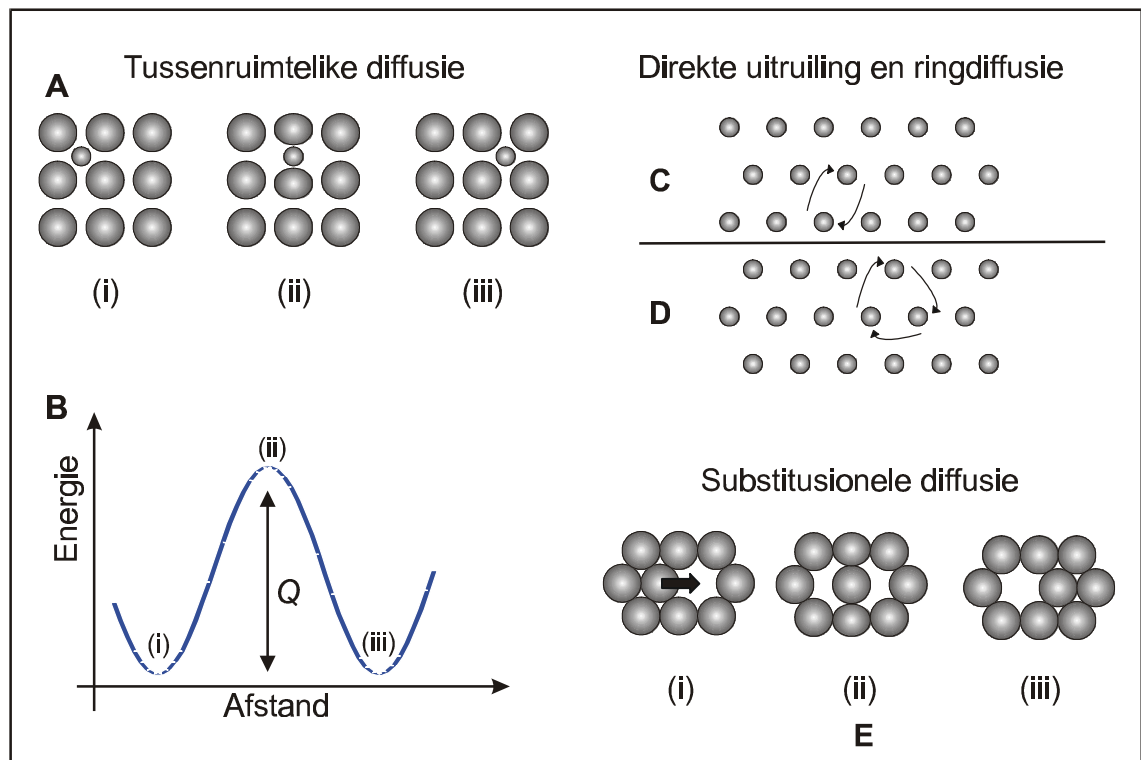
Voorbeelde van tussenruimtelike diffusie is: C in Fe, N in Fe, H in Fe ens. [17].

Kristal	Q ($kJ.mol^{-1}$)	D_0 ($m^2.s^{-1}$)
C	137.7	2.3×10^{-5}
N	144.9	3.4×10^{-7}
H	43.1	1.2×10^{-7}

Tabel 2.1: In die tabel word die diffusieparameters vir die elemente C, N en H, wat tussenruimtelik in FCC Fe diffundeer getoon.

2.4.2 Ringdiffusie

Vir 'n diffunderende atoom wat groter is as 'n kritiese grootte, is die rooster vervormingsenergie vir 'n tussenruimtelike posisie groter as vir 'n substitusionele posisie. Dus sal die diffunderende atome hoofsaaklik in substitusionele posisies sit.



Figuur 2.3: In die skets word die verskillende diffusie meganismes, asook die aktiverings-energie grafies voorgestel.

In die 1930's [18] is daar geglo dat selfdiffusie geskied deur die direkte uitruiling van twee naburige atome, soos in figuur 2.3 C. In 1940 na die Kirkendall-effek gepostuleer is, is daar egter besef dat die vervormingsenergie vir 'n direkte uitruiling baie groot is en daarom is die waarskynlikheid dat dit sal plaasvind baie klein.

In 1950 het Zener [18] aangetoon dat die vervormingsenergie aansienlik verminder kan word indien die direkte uitruiling deur middel van 'n ringmeganisme geskied. Die ringmeganisme word gesien as die rotasie van drie of meer atome wat as 'n eenheid roteer soos aangetoon in figuur 2.3 D. Alhoewel die energie vir die ringmeganisme laag is, is die waarskynlikheid dat drie atome gelyktydig beweeg, baie klein.

2.4.3 Leemtediffusie

Vroeg in die 1940's het J Frenkel leemtes as hipotetiese puntdefekte in 'n kristalrooster voorgestel [18]. Met die ontwikkeling van kennis in vaste toestand, het die aanvaarbaarheid van leemtes in 'n kristalrooster ook toegeneem. Tans word leemtes as een van die belangrikste termiese defekte beskou en die aantal leemtes in 'n kristalrooster, by 'n temperatuur T , kan met vergelyking 2.15 bereken word [17].

$$N_v = N_0 \exp\left(\frac{-E_v}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Waar N_0 die aantal roosterposisies is en E_v die leemtevormingsenergie en R die universiële gaskonsante. Met die teenwoordigheid van leemtes in 'n kristal kan van die atome wat genoeg energie het na die leemtes spring (figuur 2.3 E). In die proses beweeg die atome deur middel van leemtes.

2.5 Temperatuurafhanklikheid van D

Uit diffusie eksperimente is dit duidelik dat die diffusiekoëffisiënt dramaties deur temperatuur beïnvloed word. 'n Empiriese vergelyking is gevind wat die temperatuurafhanklikheid van die diffusiekoëffisiënt beskryf. Die vergelyking word die sogenaamde Arrheniusvergelyking genoem [17].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.16)$$

waar D_0 die pre-eksponensiële faktor is en (E/kT) die eksponensiële faktor is met E wat bekend staan as die aktiveringsenergie vir diffusie.

In hoofstuk 4 word die temperatuurafhanklikheid van die diffusiekoëffisiënt in meer besonderhede bespreek en word dit gebruik om aan te toon dat die diffusiekoëffisiënt

ook afhanklik is van die oppervlakoriëntasie.

In die volgende hoofstuk word segregasie bespreek.

Hoofstuk 3

Inleidende teorie - segregasie

3.1 Inleiding

Segregasie is die beweging van opgeloste atome vanuit die bulk na die oppervlak van 'n kristal. In die proses verhoog die konsentrasie van die oppervlaklaag, sodat die atome van 'n lae konsentrasiegebied (bulk) na 'n hoë konsentrasiegebied (oppervlak) diffundeer. Hierdie beweging van atome is strydig met Fick se diffusiemodel (sien hoofstuk 2), waar die konsentrasiegradiënt as dryfkrag vir diffusie gebruik word.

Volgens 'n artikel deur Hofmann [19], word segregasie beskryf as die uitruiling van opgeloste atome in die bulk met atome in die oppervlak van 'n kristal. Die uitruiling vind sodanig plaas, dat die kristal se totale energie in die proses verminder word. Die dryfkrag agter segregasie, volgens die artikel van Hoffmann, is dus die vermindering van kristal se totale energie.

In hierdie hoofstuk word die vereistes vir segregasie-ewewig in terme van die Gibbs vrye-energie geskryf. Hierdie ewewigsvoorwaardes word gebruik om die Langmuir-McLean vergelyking af te lei. Verder word die segregasiekinetika ook in terme van die Gibbs vrye-energie geskryf, waaruit Darken se segregasiemodel volg. Laastens word die metodes wat gebruik word om die segregasieparameters ($D_0, E, \Delta G$) te

bepaal, bespreek.

3.2 Segregasie ewewig

Die ewewigstoestand vir 'n geslote sisteem met p fases, kan in terme van die verandering in die totale energie van die sisteem geskryf word. 'n Volledige afleiding hiervan word in die boek *Chemical Thermodynamics of Materials* van Lupis [20] gegee, wat lei tot vergelyking 3.1.

$$(\delta E)_{S,V,n_i} = \sum_{\nu=1}^p \delta E^\nu \geq 0 \quad (3.1)$$

Die term δE^ν kan herskryf word as:

$$\delta E^\nu = T^\nu \delta S - P^\nu \delta V + \delta G^\nu \quad (3.2)$$

waar T^ν die temperatuur is, δS^ν die entropie verandering, P^ν die druk, δV^ν die volume verandering en δG^ν die verandering in die Gibbs vrye-energie van fase ν . As die temperatuur en druk vir al die fases dieselfde is, kan vergelyking 3.1 gereduseer word na vergelyking 3.3.

$$(\delta E)_{n_i} = (\delta G)_{n_i} \geq 0 \quad (3.3)$$

Volgens vergelyking 3.3 kan die verandering in die Gibbs vrye-energie gebruik word om die ewewigstoestand (minimum energie toestand) van die sisteem te beskryf. Die voordeel hiervan is dat die Gibbs vrye-energie in terme van die chemiese potensiaal μ geskryf kan word, soos in vergelyking 3.4:

$$G^\nu = \sum_{i=1}^m n_i^\nu \mu_i^\nu \quad (3.4)$$

waar n_i die aantal mol van spesie i in fase ν en μ_i^ν die chemiese potensiaal van spesie i in fase ν is.

Dus kan die totale Gibbs vrye-energie van 'n sisteem wat uit p fases bestaan, met behulp van vergelyking 3.5 bereken word.

$$G_{\text{Totaal}} = \sum_{\nu=1}^p G^\nu = \sum_{\nu=1}^p \sum_{i=1}^m (n_i^\nu \mu_i^\nu) \quad (3.5)$$

Met vergelyking 3.5 kan die verandering in die Gibbs vrye-energie bereken word (vergelting 3.6) as:

$$\delta G = \sum_{\nu=1}^p \left[\sum_{i=1}^m (\delta n_i^\nu \mu_i^\nu) + \sum_{i=1}^m (n_i^\nu \delta \mu_i^\nu) \right] \quad (3.6)$$

Die ewewigstoestand van 'n geslote sisteem kan dus in terme van die chemiese potensiaal geskryf word as:

$$\sum_{\nu=1}^p \left[\sum_{i=1}^m (\delta n_i^\nu \mu_i^\nu) + \sum_{i=1}^m (n_i^\nu \delta \mu_i^\nu) \right] \geq 0 \quad (3.7)$$

3.2.1 Voorwaarde vir segregasie-ewewig (Oppervlak-bulk ewewig)

Vir die doel van hierdie afleiding word 'n kristal as 'n geslote sisteem gesien wat uit twee fases, naamlik die oppervlak (ϕ) en die bulk (B), bestaan en verder word die volgende aannames gemaak [21]:

1. Die oppervlakfase is eindig in grootte met 'n eindige aantal atome n^ϕ .
($n^\phi = \text{konstant}$)
2. Die bulkfase is oneindig in grootte met 'n oneindige aantal atome n^B .
($n^B = \infty$)
3. Atome kan willekeurig tussen die twee fases beweeg.

Vir 'n sisteem met twee fases naamlik die oppervlak (ϕ) en die bulk (B) kan die verandering in die Gibbs vrye-energie volgens vergelyking 3.6 geskryf word as:

$$\delta G = \left[\sum_{i=1}^m \delta n_i^\phi \mu_i^\phi + \sum_{i=1}^m \delta n_i^B \mu_i^B \right] + \left[\sum_{i=1}^m n_i^\phi \delta \mu_i^\phi + \sum_{i=1}^m n_i^B \delta \mu_i^B \right] \quad (3.8)$$

met n_i^ϕ die aantal atome van spesie i in die oppervlak, μ_i^ϕ die chemiese potensiaal van spesie i in die oppervlak, n_i^B die aantal atome van spesie i in die bulk en μ_i^B die chemiese potensiaal van spesie i in die bulk.

Die term in die tweede stel vierkantige hakies van vergelyking 3.8 is die bekende Gibbs-Duhem uitdrukking wat gelyk is aan nul [20]. Vergelyking 3.8 reduceer dus na:

$$\delta G = \sum_{i=1}^m \delta n_i^\phi \mu_i^\phi + \sum_{i=1}^m \delta n_i^B \mu_i^B \quad (3.9)$$

Uit die aannames wat gemaak is, het fase ϕ 'n beperkte grootte en kan daar net n^ϕ atome in die oppervlak geakkommodeer word. Die voorwaarde kan wiskundig geskryf word as:

$$\sum_{i=1}^m n_i^\phi = n^\phi \quad (3.10)$$

Aangesien die aantal atome in die oppervlak konstant bly, beteken dit dat vir elke atoom wat uit die oppervlak spring, daar 'n ander atoom in die oppervlak inspring. Dus is die som van die verandering in die aantal atome in die oppervlak nul.

$$\delta n_1^\phi + \delta n_2^\phi + \cdots + \delta n_m^\phi = 0 \quad (3.11)$$

Die m -de term van vergelyking 3.11 word nou in terme van die vorige $(m-1)$ terme geskryf.

$$-\delta n_m^\phi = \delta n_1^\phi + \delta n_2^\phi + \cdots + \delta n_{m-1}^\phi \quad (3.12)$$

Deur vergelyking 3.12 in vergelyking 3.9 te stel en enkele manipulasies uit te voer, is dit moontlik om die verandering in die Gibbs vrye-energie vir 'n kristal te skryf as:

$$\left[\sum_{i=1}^{m-1} \left(\mu_i^\phi - \mu_i^B - \mu_m^\phi + \mu_m^B \right) \delta n_i^\phi \right] \geq 0 \quad (3.13)$$

Aangesien die $(m-1)$ terme van δn_i^ϕ onafhanklik is, kan vergelyking 3.13 slegs waar wees indien:

$$\left(\mu_i^\phi - \mu_i^B - \mu_m^\phi + \mu_m^B \right) = 0 \quad (3.14)$$

Vergelyking 3.14 is dus die ewewigsvoorwaarde vir atome wat uit die bulk na die oppervlak segregeer, in terme van die chemiese potensiaal [21].

3.2.2 Langmuir-McLean vergelyking

Vergelyking 3.14 kan herskryf word om die ewewigsvoorwaarde vir 'n binêre oplossing in terme van die chemiese potensiaal te gee:

$$\mu_1^\phi - \mu_1^B - \mu_2^\phi + \mu_2^B = 0 \quad (3.15)$$

Volgens die reëlmatige-oplossingsmodel [20] kan die chemiese potensiaal van 'n spesie in 'n binêre oplossing geskryf word in terme van die konsentrasie, standaard chemiese potensiaal en die interaksieparameter:

$$\begin{aligned} \mu_1^\nu &= \mu_1^{0,\nu} + -_{12} (X_2^\nu) + RT \ln (X_1^\nu) \\ \mu_2^\nu &= \mu_2^{0,\nu} + -_{12} (X_1^\nu) + RT \ln (X_2^\nu) \end{aligned} \quad (3.16)$$

waar μ_1^ν die chemiese potensiaal van spesie 1 in fase ν is, $\mu_1^{0,\nu}$ die standaard chemiese potensiaal van spesie 1 in fase ν , μ_2^ν is die chemiese potensiaal van spesie 2 in fase ν , $\mu_2^{0,\nu}$ die standaard chemiese potensiaal van spesie 2 in fase ν , X_1 die konsentrasie van spesie 1, X_2 die konsentrasie van spesie 2 en $-_{12}$ is die chemiese interaksieparameter tussen spesie 1 en 2.

Met vergelyking 3.16 is dit moontlik om die chemiese potensiaal van die verskillende spesies in die bulk sowel as die oppervlak te skryf as:

$$\begin{aligned} \mu_1^\phi &= \mu_1^{0,\phi} + -_{12} (X_2^\phi) + RT \ln (X_1^\phi) \\ \mu_2^\phi &= \mu_2^{0,\phi} + -_{12} (X_1^\phi) + RT \ln (X_2^\phi) \\ \mu_1^B &= \mu_1^{0,B} + -_{12} (X_2^B) + RT \ln (X_1^B) \\ \mu_2^B &= \mu_2^{0,B} + -_{12} (X_1^B) + RT \ln (X_2^B) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Deur vergelykings 3.17 in vergelyking 3.15 te stel, volg die bekende Bragg-Williams vergelyking [20, 21, 22].

$$\frac{X_1^\phi}{1 - X_1^\phi} = \frac{X_1^B}{1 - X_1^B} \exp \left(\frac{\Delta G + 2 \cdot {}_{12} (X_1^\phi - X_1^B)}{RT} \right) \quad (3.18)$$

waar X_1^ϕ die oppervlakkonsentrasie van spesie 1 is, X_1^B die bulkkonsentrasie van spesie 1, $\Delta G = \mu_1^{0,B} - \mu_1^{0,\phi} - \mu_2^{0,B} + \mu_2^{0,\phi}$ die segregasie-energie en ${}_{12}$ die chemiese interaksieparameter tussen spesie 1 en 2.

Deur die interaksieparameter gelyk aan nul te stel, vereenvoudig die Bragg-Williams vergelyking na die bekende Langmuir-McLean vergelyking.

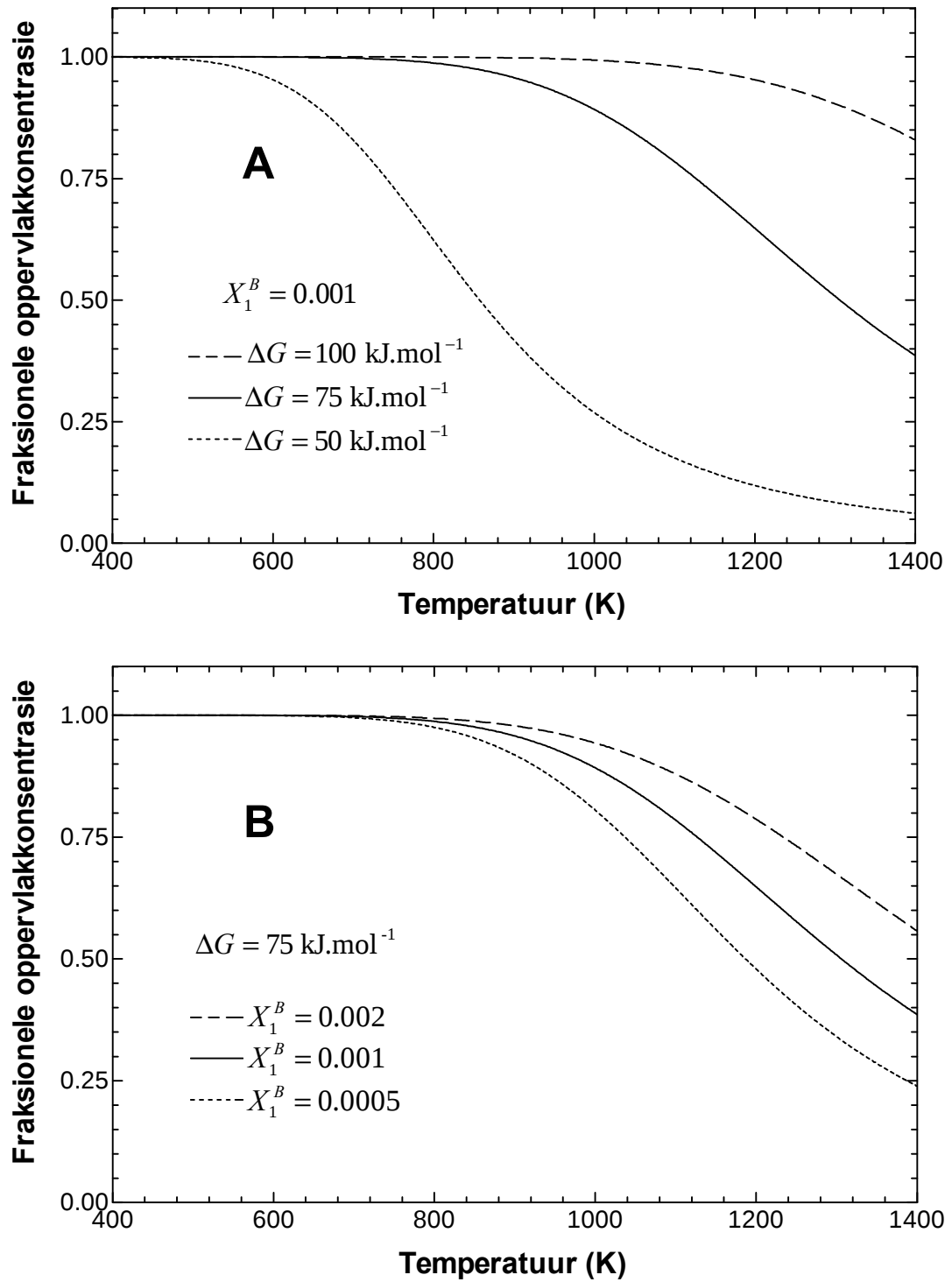
$$\frac{X_1^\phi}{1 - X_1^\phi} = \frac{X_1^B}{1 - X_1^B} \exp \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (3.19)$$

Figuur 3.1 toon die ewewigskonsentrasie op die oppervlak wat met vergelyking 3.19 bereken is.

3.3 Segregasiekinetika

In hierdie gedeelte word daar gekyk na die tempo waarteen atome in 'n kristal beweeg. Dit is 'n baie belangrike aspek, aangesien die vervaardigingskoste in die nywerheid direk deur diffusie beïnvloed word. Ander eienskappe soos die verwagte leeftyd van 'n elektroniese komponent word ook deur diffusie beïnvloed.

Daar word nou spesifiek na segregasiekinetika gekyk, aangesien dit 'n eenvoudige metode is waarmee die bulk diffusieparameters bepaal kan word [19, 23, 24, 25, 26, 27].



Figuur 3.1: Beide grafieke A en B toon die ewewigskonsentrasie van die oppervlak soos dit met die Langmuir-McLean vergelyking bereken is. In grafiek A is slegs die segregasie-energie ΔG verander. In Grafiek B is slegs die bulkkonsentrasie verander.

3.3.1 Fick se semi-oneindige model

Vir die afleiding word aangeneem dat die segregerende atome geen interaksie met mekaar het nie. Dit kan gesien word asof die segregerende atome met aankoms op die oppervlak verwyder word, sodat die konsentrasie op die oppervlak altyd nul is. Wiskundig kan dit geskryf word as:

$$C^{(x)} = 0 \quad \text{vir} \quad x = 0 \quad \text{en} \quad t \geq 0$$

Daar word ook aangeneem dat die bulkkonsentrasie van die segregerende atome aanvanklik uniform is.

$$C^{(x)} = C^{(B)} \quad \text{vir} \quad x > 0 \quad \text{en} \quad t = 0$$

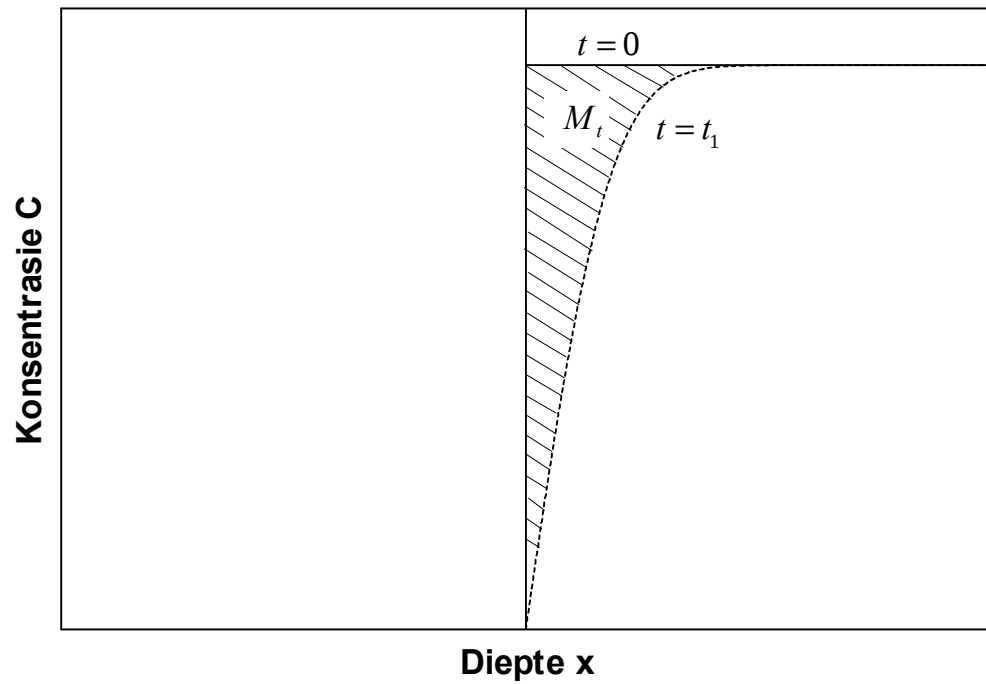
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.20)$$

Bogenoemde voorwaardes kan nou gebruik word om Fick se eerste wet (vergelyking 3.20) op te los deur van Laplace transformasies gebruik te maak. Dit word volledig in Crank se boek "*The Mathematics of Diffusion*" [28] beskryf. Die oplossing wat die bulkkonsentrasie beskryf word gegee deur die volgende vergelyking:

$$C^{(x)} = C^{(B)} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.21)$$

waar $C^{(x)}$ die bulkkonsentrasie by x na 'n tyd t is, $C^{(B)}$ die aanvanklike bulkkonsentrasie en D die diffusiekoëffisiënt.

Bogenoemde vergelyking kan gebruik word om 'n uitdrukking vir die vloed deur 'n area A by $x = 0$ af te lei.



Figuur 3.2: Die begin- en randvoorwaardes vir Fick se semi-oneindige model.

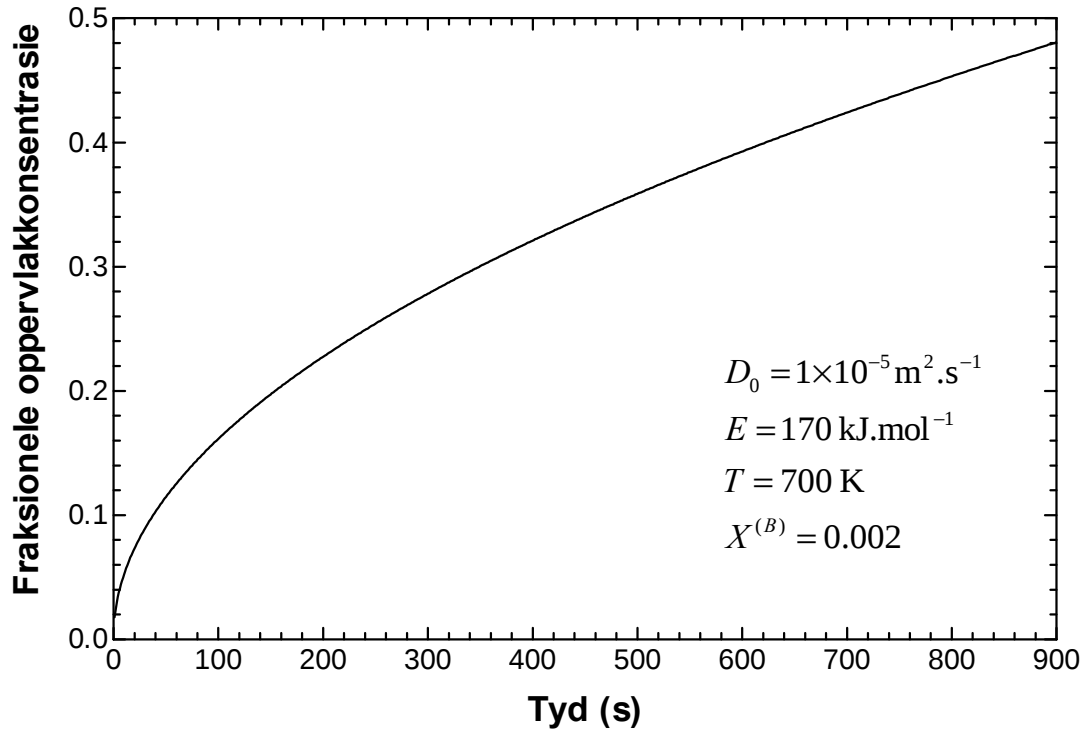
$$J_{x=0} = \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{DC^{(B)}}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (3.22)$$

Met die vloed by $x = 0$ bekend, kan die totale aantal atome (M_t), wat in die tyd $t = t_1$ deur die oppervlak A by $x = 0$ beweeg, bereken word deur die vloed te integreer.

$$M_t = A \int_0^{t_1} J dt \quad (3.23)$$

$$M_t = 2AC^{(B)} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

Verder word daar aangeneem dat die atome wat deur die vlak beweeg, in die oppervlaklaag gaan sit. Die konsentrasie van die segregerende atome in die oppervlaklaag kan bereken word deur die totale aantal atome in die oppervlaklaag te deel deur die volume van die oppervlaklaag:



Figuur 3.3: Die verandering in die oppervlakkonsentrasie soos dit deur Fick se semi-oneindige model voorspel word. Die model verrek nie die ewewigskonsentrasie nie.

$$C^{(\phi)} = \left[2AC^{(B)} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] / Ad \quad (3.25)$$

met d die intervlakafstand.

Aangesien die oppervlaklaag aan die begin dieselfde konsentrasie as die res van die bulk het, moet $C^{(B)}$ by vergelyking 3.25 bygetel word:

$$C^{(\phi)} = C^{(B)} \left[1 + \frac{2}{d} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.26)$$

met $C^{(\phi)}$ die oppervlakkonsentrasie en $C^{(B)}$ die aanvanklike bulkkonsentrasie.

Die vergelyking is baie bekend en word dikwels gebruik om die oppervlakkonsentrasie tydens segregasie te bereken [15, 21, 29, 30, 31, 32, 33]. Figuur 3.3 toon 'n tipiese oppervlakkonsentrasie-kromme wat met die vergelyking bereken is. Die grootste nadeel van die vergelyking is dat dit nie ewewig kan beskryf nie.

3.3.2 Die gemodifiseerde Darken-model

Darken het 'n model daar gestel waarmee segregasiekinetika sowel as segregasie ewewig beskryf kan word [34]. In die model word die vloed van 'n spesie i deur 'n vlak by $x = b$, in terme van die chemiese potensiaal geskryf:

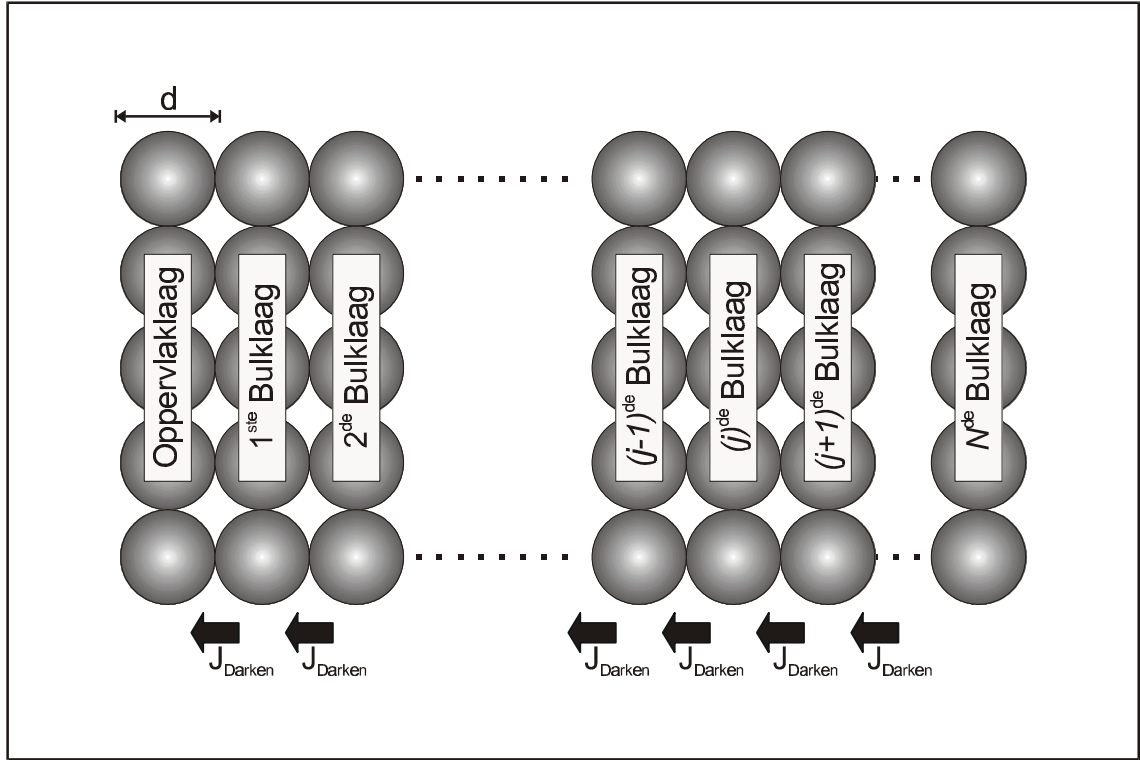
$$J_i = -M_i C_i^{(b)} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{x=b} \quad (3.27)$$

waar $C_i^{(b)}$ die konsentrasie van spesie i in die vlak is, μ_i die chemiese potensiaal van spesie i en M_i die mobiliteit van spesie i .

Die groot verskil tussen Darken en Fick se beskrywings is die dryfkrag wat diffusie laat plaasvind. In Fick se geval word die konsentrasiegradiënt as dryfkrag gebruik. Darken daarenteen sien die minimering van energie as dryfkrag vir diffusie.

Du Plessis [21] het Darken se model aangepas om 'n fisies meer korrekte model te verkry. Hiervolgens word 'n kristal in $(N+1)$ diskrete lagies verdeel wat parallel aan die oppervlak is. Die dikte d van die lagies is dieselfde as die intervlakafstand van die vlakke wat parallel aan die oppervlak lê. Figuur 3.4 is 'n grafiese voorstelling van 'n kristal wat in diskrete lagies verdeel is.

Die tweede verandering wat deur Du Plessis aangebring is, is die herskrywing van die term $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)$ in 'n diskrete vorm.



Figuur 3.4: 'n Skematiese voorstelling van 'n kristal wat in $(N+1)$ lagies verdeel is.

$$-\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)}}{d} \quad (3.28)$$

Verder het du Plessis aangetoon dat die verandering in chemiese potensiaal geskryf kan word as:

$$\Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)} = (\mu_i^{(j+1)} - \mu_i^{(j)}) - (\mu_m^{(j+1)} - \mu_m^{(j)}) \quad (3.29)$$

met $\mu_i^{(j+1)}$ die chemiese potensiaal van spesie i in die $(j+1)$ -de lagie, $\mu_i^{(j)}$ die chemiese potensiaal van spesie i in die (j) -de lagie, $\mu_m^{(j+1)}$ die chemiese potensiaal van spesie m in die $(j+1)$ -de lagie en $\mu_m^{(j)}$ die chemiese potensiaal van spesie m in die (j) -de lagie.

Derdens het Du Plessis die konsentrasie $C_i^{(b)}$ wat volgens Darken se oorspronklike

model gedefinieer word, as die konsentrasie in die vlak by $x = b$ verander, aangesien dit geen fisiese betekenis het nie. Du Plessis het geargumenteer dat die konsentrasie van die lagie waaruit die atome diffundeer, die vloed van atome bepaal, aangesien dit die bron van atome is. Indien atome dus van die $(j + 1)$ -de lagie na j -de lagie beweeg (in die rigting van die oppervlak), is die $(j + 1)$ -de lagie die bron van atome en word die vloed van atome geskryf as:

$$J_i^{(j+1 \rightarrow j)} = M_i C_i^{(j+1)} \frac{\Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)}}{d} \quad (3.30)$$

Indien die vloed egter van die j -de lagie na die $(j + 1)$ -de lagie is, is die j -de lagie nou die bron van atome en moet die j -de lagie se konsentrasie gebruik word om die vloed te bereken.

$$J_i^{(j \rightarrow j+1)} = M_i C_i^{(j)} \frac{\Delta \mu_i^{(j \rightarrow j+1)}}{d} \quad (3.31)$$

Die vloed van atome tussen twee aangrensende lagies word dus deur twee vergelykings bereken. Slegs een van die twee vergelykings is egter op 'n spesifiek tyd geldig.

Indien $\Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)} > 0$ is, beteken dit dat die Gibbs vrye-energie afneem wanneer atome van spesie i van die $(j + 1)$ -de lagie na die (j) -de lagie beweeg en dus is $C_i^{(j+1)}$ die konsentrasiebron. As $\Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)} < 0$ is, beteken dit dat die Gibbs vrye-energie afneem wanneer atome van spesie i van die (j) -de lagie na die $(j + 1)$ -de lagie beweeg en is $C_i^{(j)}$ die konsentrasiebron. Wiskundig kan dit geskryf word as:

$$J_i^{(j+1 \rightarrow j)} = M_i C_i^{(j+1)} \left| \frac{\Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)}}{d} \right| \quad \text{as} \quad \Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)} > 0 \quad (3.32)$$

$$J_i^{(j \rightarrow j+1)} = M_i C_i^{(j)} \left| \frac{\Delta \mu_i^{(j \rightarrow j+1)}}{d} \right| \quad \text{as} \quad \Delta \mu_i^{(j \rightarrow j+1)} < 0 \quad (3.33)$$

(Slegs een van bogenoemde vergelykings is op 'n bepaalde tydstop geldig.)

Die tempo waarmee spesie i se konsentrasie in die j -de lagie verander, kan met behulp van die vloed vergelykings 3.32 en 3.33 bereken word.

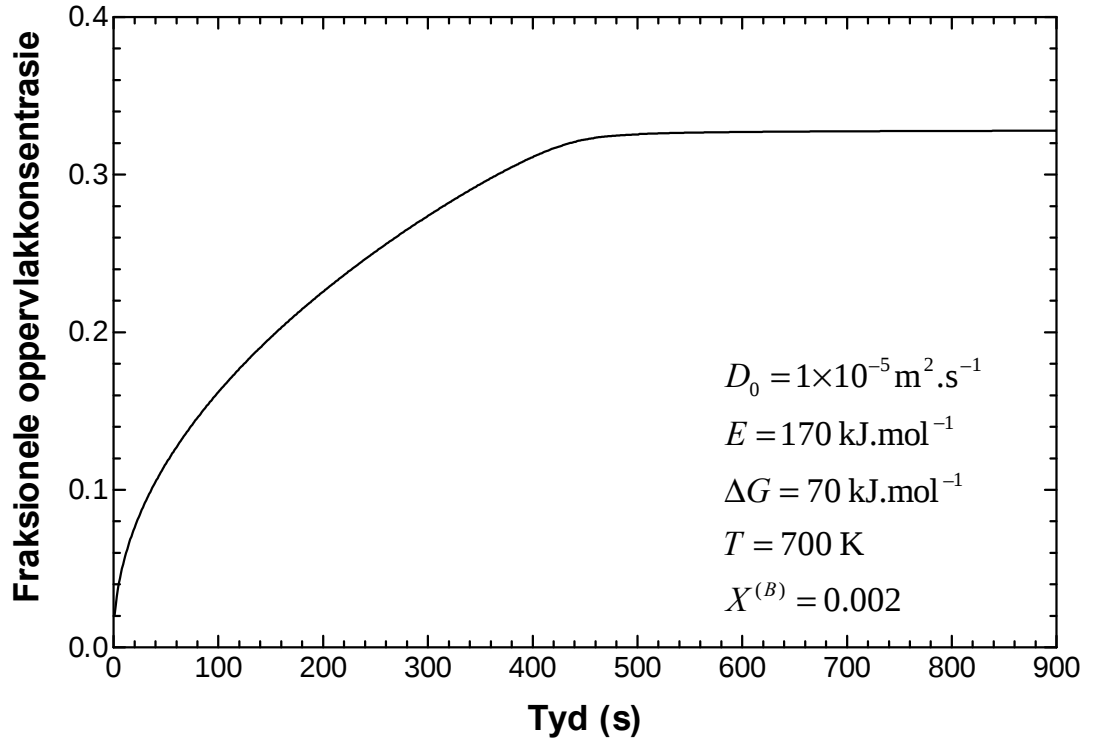
$$\frac{\partial C_i^{(j)}}{\partial t} = \frac{(J_i^{(j+1 \rightarrow j)} - J_i^{(j \rightarrow j-1)})}{d} \quad (3.34)$$

Vergelyking 3.34 kan uitgebrei word na 'n stelsel van $(m-1)(N+1)$ vergelykings. Met die stelsel van vergelykings kan die tempo waarmee spesie i se konsentrasie in die j -de lagie toeneem, bereken word [35].

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_i^{(\phi)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_i^{(B_1 \rightarrow \phi)} X_i^{(B_1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_1 \rightarrow \phi)} \right) \\ \frac{\partial X_i^{(B_1)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_i^{(B)} X_i^{(B_2)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_2 \rightarrow B_1)} - \frac{M_i^{(B_1 \rightarrow \phi)} X_i^{(B_1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_1 \rightarrow \phi)} \right) \\ &\vdots \\ \frac{\partial X_i^{(j)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_i^{(B)} X_i^{(j+1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)} - \frac{M_i^{(B)} X_i^{(j)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j \rightarrow j-1)} \right) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.35)$$

Die stelsel van differensiaalvergelykings kan numeries opgelos word, soos daar in bylaag A verduidelik word. Die oplossing van die stelsel maak dit moontlik om die konsentrasie van spesie i in enige lagie as 'n funksie van tyd te bereken.

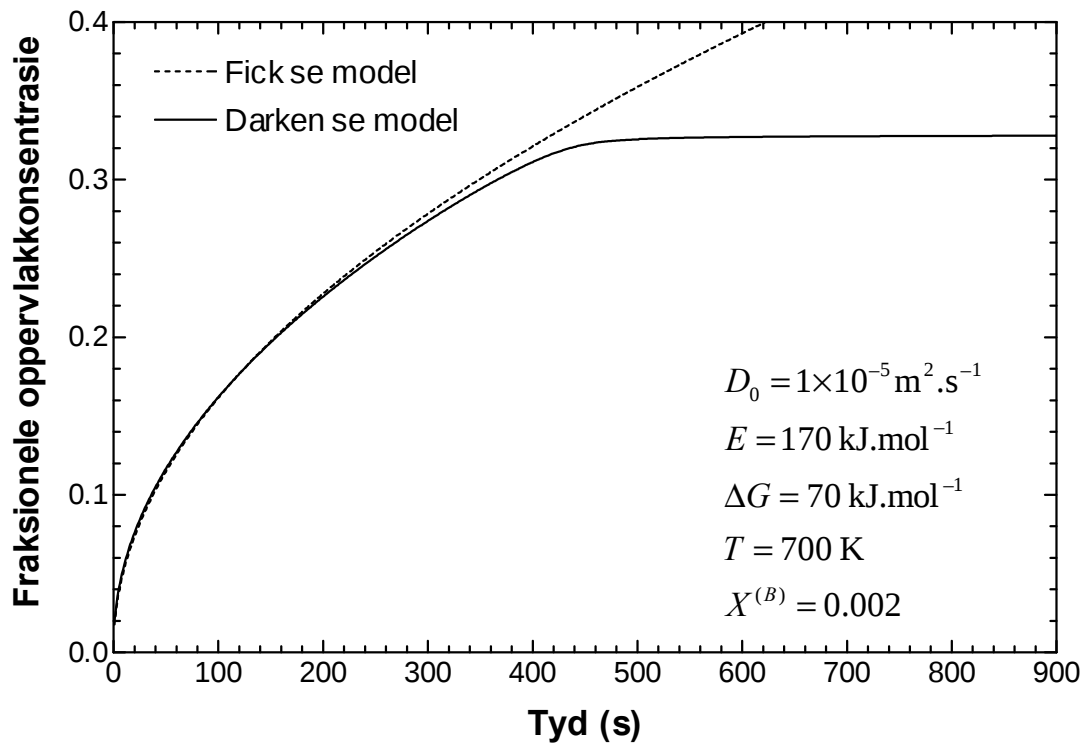
Deur vergelyking 3.17 en vergelyking 3.14 te gebruik, kan die stelsel van tempo-vergelykings herskryf word om spesifiek 'n binêre oplossing te beskryf. Die stel tempo-vergelykings hieronder is afgelei vir 'n binêre oplossing waar daar geen interaksie is nie.



Figuur 3.5: Die grafiek toon die verandering van die oppervlakkonsentrasie as 'n funksie van tyd, soos Darken se model dit vir 'n binêre allooi voorspel.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial X_1^{(\phi)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_1^{(B_1 \rightarrow \phi)} X_1^{(B_1)}}{d^2} \right) \left[\Delta G + RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_1)} X_2^{(\phi)}}{X_1^{(\phi)} X_2^{(B_1)}} \right) \right] \\
 \frac{\partial X_1^{(B_1)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_1^{(B)} X_1^{(B_2)}}{d^2} \right) \left[RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_2)} X_2^{(B_1)}}{X_1^{(B_1)} X_2^{(B_2)}} \right) - RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_1)} X_2^{(\phi)}}{X_1^{(\phi)} X_2^{(B_1)}} \right) \right] \\
 &\vdots \\
 \frac{\partial X_1^{(B_j)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_1^{(B)} X_1^{(B_{j+1})}}{d^2} \right) \left[RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_{j+1})} X_2^{(B_j)}}{X_1^{(B_j)} X_2^{(B_{j+1})}} \right) - RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_j)} X_2^{(B_{j-1})}}{X_1^{(B_{j-1})} X_2^{(B_j)}} \right) \right] \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

Tydens die afleiding van bostaande vergelykings is daar aanvaar dat die binêre oplossing 'n ideale oplossing is en dus geld die voorwaarde dat:



Figuur 3.6: Die grafiek vergelyk die oppervlakkonsentrasie as 'n funksie van tyd soos dit deur Darken en Fick se modelle voorspel word. Beide die modelle voorspel die kinetika gedeelte dieselfde. Fick se model kan nie die ewewig voorspel nie. Darken se model kan egter die ewewig ook voorspel.

$$X_1^{(j)} + X_2^{(j)} = 1 \quad (3.37)$$

waar $X_i^{(j)}$ die fraksionele konsentrasie van spesie i in die j -de lagie is, met $i = 1$ of 2 .

Die stel tempovergelykings is in staat om beide segregasiekinetika, sowel as segregasie ewewig te beskryf. Figuur 3.5 toon 'n tipiese segregasiekromme wat met die model bereken is vir 'n konstante temperatuur.

In die model van Darken word mobiliteit M gebruik. Dit is 'n soortgelyke term as die diffusiekoëffisiënt D , wat in Fick se model voorkom. Aangesien die begrip van 'n diffusiekoëffisiënt baie goed gevestig is, het Darken die mobiliteit in terme die

diffusiekoëffisiënt geskryf [34].

$$M = \frac{D}{RT} \quad (3.38)$$

Dit kan egter net vir 'n ideale oplossing gedoen word en is slegs geldigkorrek vir 'n baie verdunde oplossing, wat as 'n ideale oplossing gesien kan word.

Indien daar aan die voorwaarde voldoen word dat vergelyking 3.38 geldig is, kan daar aangetoon word dat vir kort tye toon die oppervlakkonsentrasie, 'n $t^{1/2}$ verloop, vir beide die gemodifiseerde Darken-model en die Fick-model (die sogenaamde swak segregasie) soos in figuur 3.6 getoon word [36, 37].

In die volgende gedeelte word daar gekyk na die bepaling van die segregasieparameters, deur van Fick en Darken se modelle gebruik te maak.

3.4 Bepaling van segregasieparameters

Die bepaling van die segregasieparameters beteken dat die Arrhenius-vergelyking opgelos word. Arrhenius se vergelyking is 'n empiriese vergelyking wat die verband tussen die diffusiekoëffisiënt en temperatuur beskryf [16]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.39)$$

waar D_0 die pre-eksponensiële faktor, E die aktiveringsenergie, R die universele gaskonstante en T die temperatuur is.

Indien D_0 en E vir 'n spesifieke sisteem bekend is, kan die diffusiekoëffisiënt D vir enige temperatuur bereken word. Hieruit volg dit dat die segregasiegedrag vir 'n sisteem by enige temperatuur gesimuleer kan word.

In die res van hierdie gedeelte word twee metodes bespreek wat gebruik word in die bepaling van die segregasieparameters, naamlik konstante temperatuur en lineêre verhitting.

3.4.1 Konstante temperatuur

Die doel van die metode is om die onbekendes D_0 en E in die Arrhenius vergelyking te bepaal [16]. Hiervoor word die Arrhenius vergelyking in die volgende vorm geskryf:

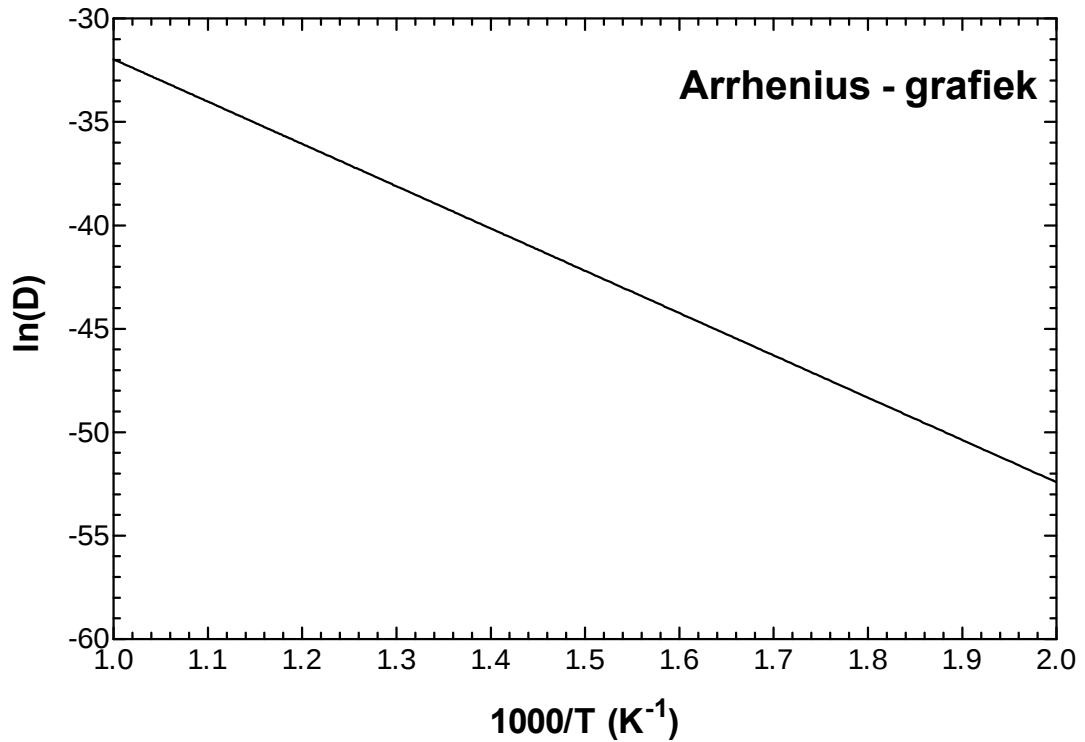
$$\ln(D) = \left(\frac{-E}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(D_0) \quad (3.40)$$

Uit bogenoemde vergelyking is dit duidelik dat 'n reguitlyn verkry word indien $\ln(D)$ teen $(1/T)$ getrek word. Die helling van die lyn word gegee deur $(-E/R)$ en die afsnit met die y -as is $\ln(D_0)$. Die grafiek van $\ln(D)$ teen $(1/T)$ word die Arrhenius-grafiek genoem en word in figuur 3.7 getoon.

Ten einde 'n Arrhenius-grafiek te trek moet daar 'n aantal diffusiekoëffisiënte by verskillende temperature bekend wees. Hiervoor word die oppervlakkonsentrasie van die segregant as 'n funksie van tyd by 'n konstante temperatuur gemeet. Deur Fick of Darken se model op die segregasiekrommes te pas, kan die diffusiekoëffisiënte vir die segregasiekrommes (temperature) bepaal word.

Fick se semi-oneindige model

In paragraaf 3.3 is 'n vergelyking wat uit Fick se model afgelei is en die oppervlakkonsentrasie as 'n funksie van tyd beskryf. Die nadeel van die vergelyking is egter dat dit nie ewewigskonsentrasie beskryf nie. Dit beskryf wel die verloop van die oppervlakkonsentrasie vir kort tye.



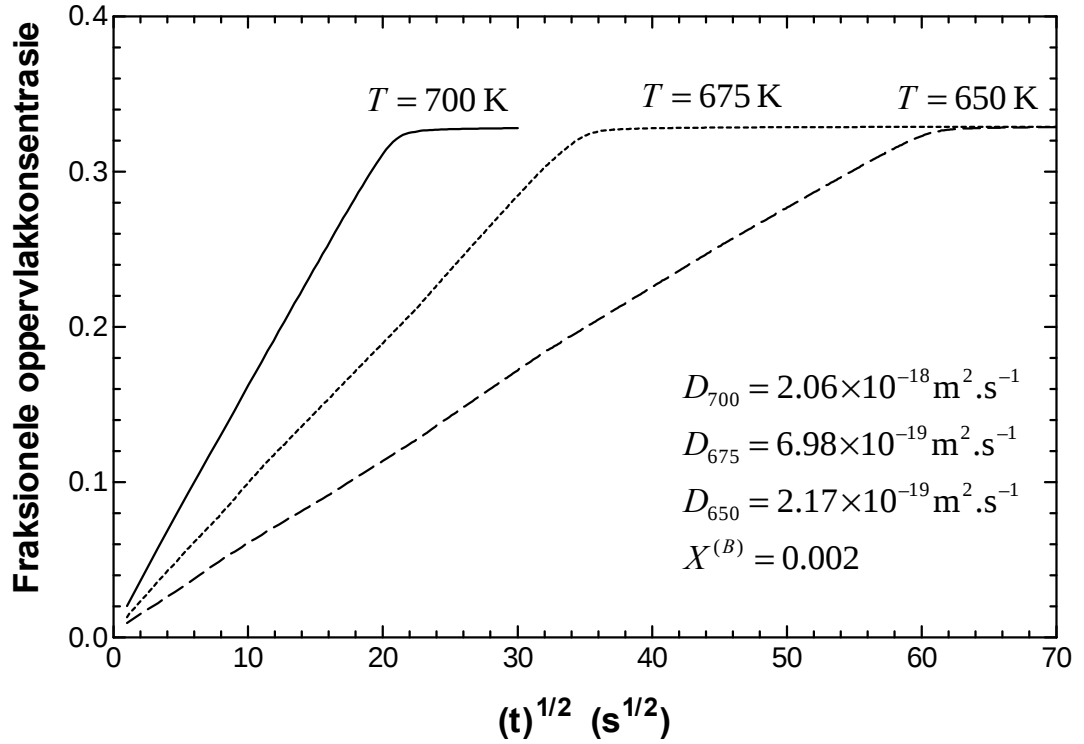
Figuur 3.7: 'n Voorbeeld van die Arrhenius-grafiek waaruit die pre-eksponensiële faktor D_0 en die aktiveringsenergie E bereken word.

$$C^\phi = C^B + \left[\frac{2C^B}{d} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.41)$$

Uit die vergelyking is dit duidelik dat 'n grafiek van C^ϕ teen $\sqrt{t}$ 'n reguitlyn is soos in figuur 3.8. Die helling van die lyn is eweredig aan die diffusiekoëffisiënt en dus kan die diffusiekoëffisiënt daaruit bereken word [38].

Die gemodifiseerde Darken-model

Die passing van 'n segregasiekromme met Darken se model kan in die volgende stappe verdeel word:



Figuur 3.8: In die grafiek word die oppervlakkonsentrasie teen $t^{\frac{1}{2}}$ getoon, waaruit die diffusiekoëffisiënt by 'n bepaalde temperatuur bereken word.

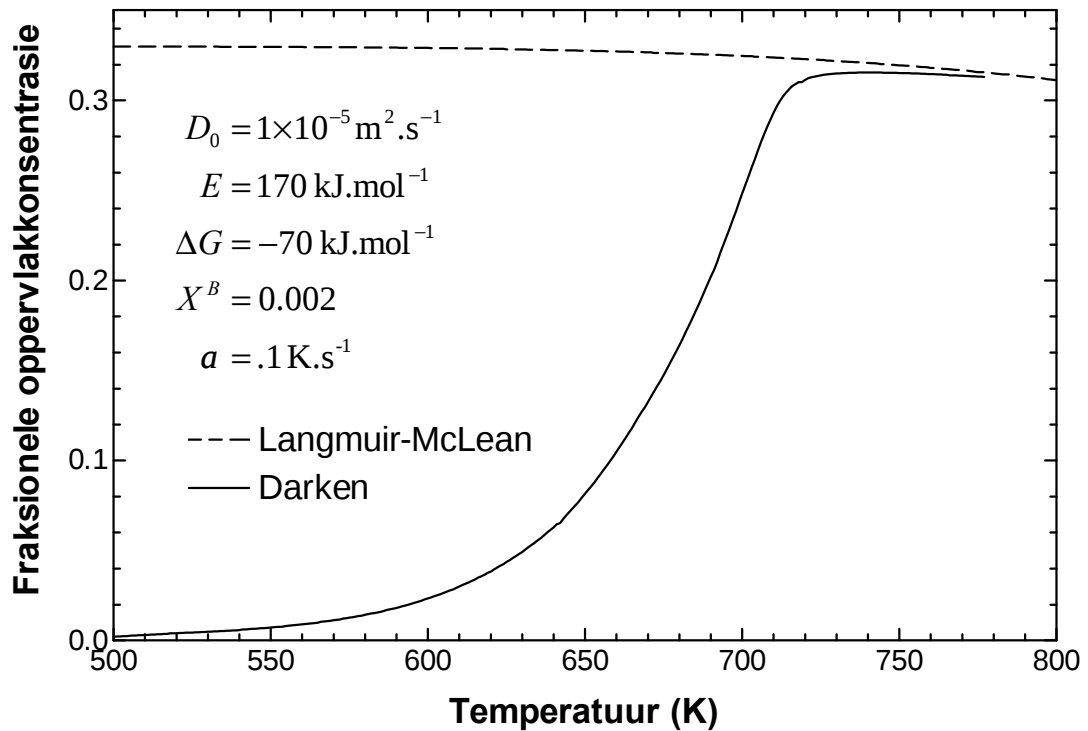
1. 'n Segregasiekromme vir 'n bepaalde stel parameters word bereken.
2. Die berekende segregasiekromme word daarna met die eksperimentele kromme vergelyk, deur vergelyking 3.42 te gebruik.

$$r_i = \sum_{t=0}^{t=n} \left(X(t)_i^{(\phi), \text{Data}} - X(t)_i^{(\phi), \text{Bereken}} \right)^2 \quad (3.42)$$

3. Stap 1 word herhaal totdat die kleinste r -waarde verkry word.

Die proses staan bekend as die kleinste kwadraat passingsmetode.

Die berekening van een segregasiekromme neem ongelukkig baie rekenartyd in beslag en dit veroorsaak dat die passingsmetode baie stadig is. Die voordeel van die metode is dat D en ΔG bereken word. Die D -waardes word daarna op die



Figuur 3.9: Hierdie is 'n tipiese segregasiekromme vir 'n binêre allooi wat lineêr verhit is. Die stippellyn toon die ewewigskonsentrasie op die oppervlak so dit met die Langmuir-McLean vergelyking bereken is.

Arrhenius-grafiek gestip, waaruit die aktiveringsenergie E en diffusiekoëffisiënt D_0 bereken word.

3.4.2 Lineêre verhitting

Lineêre verhitting is 'n tegniek waarmee die segregasieparameters (D_0 , E en ΔG) vinnig en akkuraat uit 'n enkele segregasiekromme bepaal kan word [15, 29, 30, 32, 39]. In teenstelling met die konstante temperatuur metode waar 'n reeks segregasiekrommes by verskillende temperature gemeet word, word daar slegs een segregasiekromme met die lineêre verhittingsmetode gemeet. Uit die kromme kan al die segregasieparameters (D_0 , E en ΔG) gelyktydig bereken word.

In die metode word die kristal se oppervlak by 'n lae temperatuur (T_0) skoongemaak. Daarna word die kristal se temperatuur lineêr verhoog:

$$T = T_0 + \alpha t \quad (3.43)$$

waar T_0 die begintemperatuur is en α die verhittingstempo.

Terwyl die kristal se temperatuur verhoog word, word die oppervlakkonsentrasie gemonitor. 'n Tipiese oppervlakkonsentrasie-teen-temperatuur-kromme word in figuur 3.9 getoon.

In die volgende gedeelte word die oppervlakkonsentrasie gesimuleer deur eerstens Fick se model en tweedens Darken se model te gebruik.

Fick se semi-oneindige model

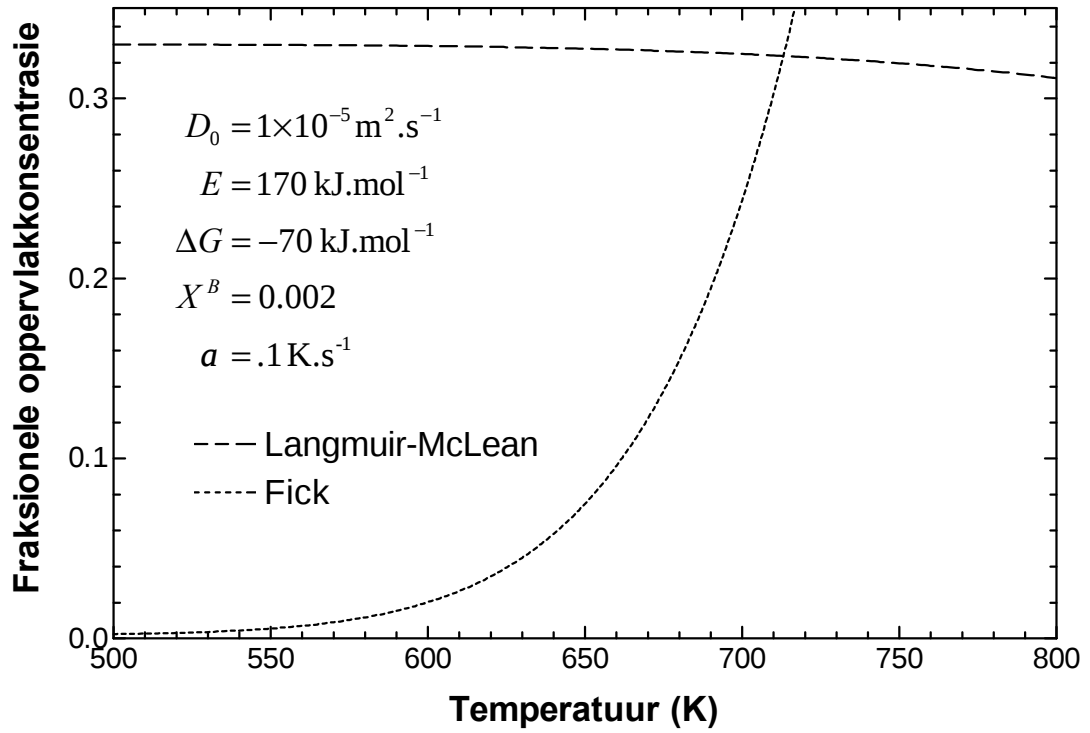
In paragraaf 3.3 is daar reeds aangetoon dat die oppervlakkonsentrasie by 'n konstante temperatuur T , met die volgende vergelyking bereken kan word.

$$C^\phi = C^B + \left[\frac{2C^B}{d} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.44)$$

'n Oppervlakverrykingsfaktor β word nou gedefinieer as [39]:

$$\beta = \frac{(C^\phi - C^B)}{C^B} \quad (3.45)$$

Met die oppervlakverrykingsfaktor kan vergelyking 3.44 herskryf word as:



Figuur 3.10: Die grafiek toon die oppervlakkonsentrasie teen temperatuur soos dit met vergelyking 3.47 bereken is. Die stippellyn toon die ewewigskonsentrasie soos dit met die Langmuir-McLean vergelyking bereken is.

$$\beta = \frac{2}{d} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.46)$$

Bogenoemde vergelyking kan gebruik word om die oppervlakverrykings tempo te bereken.

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{d} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \quad (3.47)$$

Viljoen en Du Plessis [15, 32, 39] het vergelyking 3.47 gebruik en aangetoon dat die verrykingsfaktor vir lineêre verhitting bereken kan word met:

$$\frac{\beta^2}{2} = \frac{2D_0}{\pi\alpha d^2} \int_{T_0}^{T_E} e^{-E/RT} dT \quad (3.48)$$

Ter illustrasie is vergelyking 3.48 gebruik om die oppervlakkonsentrasie tydens lineêre verhitting te bereken en word in figuur 3.10 getoon. Soos verwag word kan Fick se model nie die ewewigskonsentrasie beskryf nie, maar dit beskryf slegs die kinetika gedeelte.

Daar bestaan verskeie metodes waarmee vergelyking 3.48 op eksperimentele data gepas kan word. Erasmus [30, 32] het egter 'n baie vinnige metode voorgestel wat goeie resultate lewer.

Hy het voorgestel dat die integraal term in vergelyking 3.48 benader word met:

$$\int_{T_0}^{T_E} e^{-E/RT} dT \approx \left[\frac{RT^2}{E} e^{-E/RT} \right] \quad (3.49)$$

Hiermee kan vergelyking 3.48 herskryf word as:

$$\beta^2 = \frac{4D_0}{\pi\alpha d^2} \left[\frac{RT^2}{E} e^{-E/RT} \right] \quad (3.50)$$

Bogenoemde vergelyking kan in die volgende vorm herskryf word.

$$\ln \left(\frac{\beta^2}{T^2} \right) = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln \left(\frac{4D_0 R}{\pi\alpha d^2 E} \right) \quad (3.51)$$

Deur 'n grafiek van $\ln(\beta^2/T^2)$ teen $1/T$ te trek, word 'n reguitlyn verkry. Uit die helling van die lyn word E bepaal. Die afsnit van die lyn lewer D_0 .

Die gemodifiseerde Darken-model

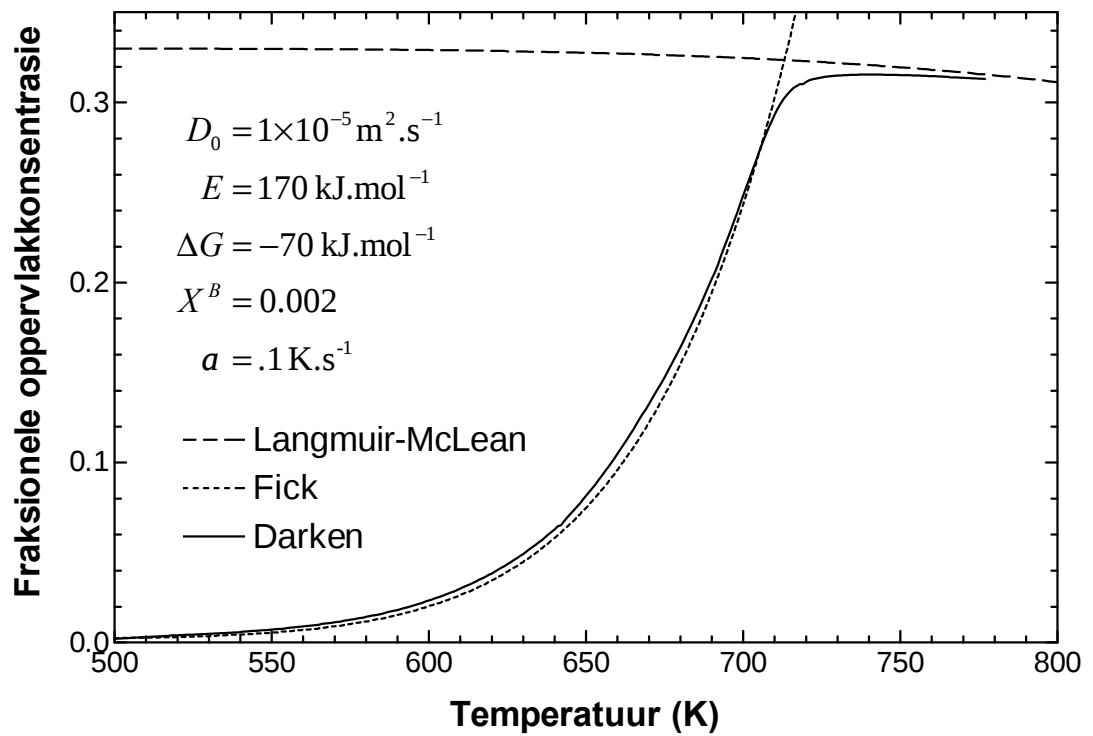
Darken se model is reeds in paragraaf 3.3.2 bespreek, waar die volgende stelsel van vergelykings afgelei is:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial X_1^{(\phi)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_1^{(B_1 \rightarrow \phi)} X_1^{(B_1)}}{d^2} \right) \left[\Delta G + RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_1)} X_2^{(\phi)}}{X_1^{(\phi)} X_2^{(B_1)}} \right) \right] \\
 \frac{\partial X_1^{(B_1)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_1^{(B)} X_1^{(B_2)}}{d^2} \right) \left[RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_2)} X_2^{(B_1)}}{X_1^{(B_1)} X_2^{(B_2)}} \right) - RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_1)} X_2^{(\phi)}}{X_1^{(\phi)} X_2^{(B_1)}} \right) \right] \\
 &\vdots \\
 \frac{\partial X_1^{(B_j)}}{\partial t} &= \left(\frac{M_1^{(B)} X_1^{(B_{j+1})}}{d^2} \right) \left[RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_{j+1})} X_2^{(B_j)}}{X_1^{(B_j)} X_2^{(B_{j+1})}} \right) - RT \ln \left(\frac{X_1^{(B_j)} X_2^{(B_{j-1})}}{X_1^{(B_{j-1})} X_2^{(B_j)}} \right) \right] \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

Die stelsel word nou numeries opgelos terwyl die temperatuur T lineêr verhoog word.

Die oplossing wat verkry is, word in figuur 3.11 getoon. In die figuur is dit duidelik dat die model beide kinetika en ewewig beskryf.

Die passing van die eksperimentele data, gemeet met lineêre verhitting, kan met die kleinste kwadraat passings metode gepas word soos op bladsy 48 getoon word.



Figuur 3.11: Die grafiek toon die oppervlakkonsentrasie as funksie van temperatuur vir lineêre verhitting, soos dit met Darken sowel as Fick se modelle bereken is. Die ewewigskonsentrasie wat met die Langmuir-McLean vergelyking bereken is, word ook getoon.

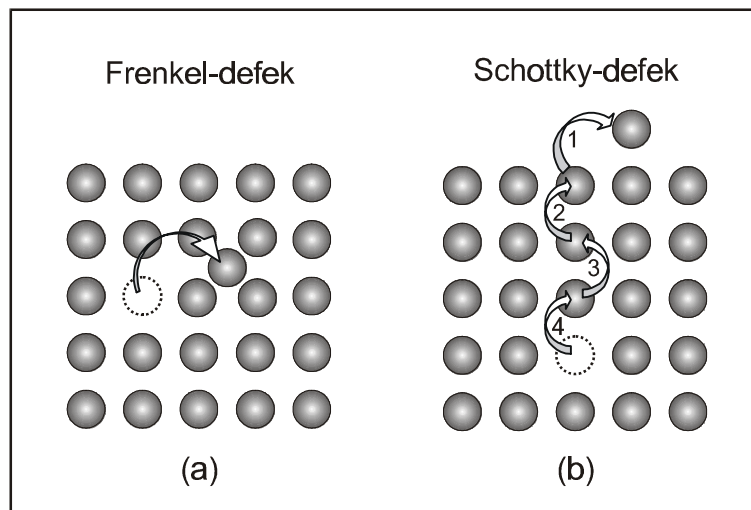
Hoofstuk 4

Segregasie en leemtediffusie - (modifikasies)

4.1 Inleiding

Hierdie hoofstuk handel hoofsaaklik oor die invloed van die oppervlakoriëntasie (waarna atome segregeer) op die diffusiekoëffisiënt. In die literatuur is 'n groot aantal artikels [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48] waarin daar aangetoon word dat die energie van 'n oppervlak afhanklik is van die oppervlakoriëntasie. Daar is egter geen literatuur beskikbaar wat die invloed van die oppervlakoriëntasie op die diffusiekoëffisiënt in die bulk beskryf nie.

In hierdie hoofstuk word daar 'n verband tussen die leemteformingsenergie en die oppervlakoriëntasie afgelei. Die leemteformingsenergie word daarna gebruik om die diffusiekoëffisiënt af te lei [17, 18, 49, 50] en uit hierdie afleidings word daar aangetoon dat die oppervlakoriëntasie die bulkdifusiekoëffisiënt onder die oppervlak beïnvloed.



Figuur 4.1: Grafiese voorstellings van (a) die Frenkel-defek en (b) die Schottky-defek (leemte).

4.2 Die vorming van leemtes in 'n kristal

Daar is twee meganismes hoe leemtes in 'n kristal kan vorm. Die eerste meganisme is die sogenaamde Frenkel-defek meganisme (leemte) [17, 18, 49]. Volgens dié meganisme word 'n leemte in 'n kristal gevorm deur 'n atoom wat uit sy roosterposisie na 'n tussenruimtelike posisie spring, sien figuur 4.1 (a). Aangesien die atoom wat tussenruimtelik sit, die kristalrooster vervorm, is daar 'n groot hoeveelheid energie nodig om 'n Frenkel-defek te vorm. 'n Frenkel-defek word dus selde in metale gevorm.

Die tweede meganisme is die sogenaamde Schottky-leemtevormingsmeganisme [17, 18, 49]. In dié geval word 'n leemte in die oppervlaklaag gevorm deurdat 'n atoom wat uit die oppervlaklaag spring en *bo-op* die oppervlaklaag gaan sit, sien figuur 4.1 (b). 'n Atoom in die bulk onder die oppervlaklaag spring dan in die leemte in die oppervlaklaag in. In die proses beweeg die leemte in die bulk in en kan dit gesien word asof 'n atoom uit die bulk geneem is en *bo-op* die oppervlaklaag geplaas is om 'n leemte in die bulk te vorm. Die energie om 'n leemte op hierdie wyse te vorm is heelwat laer as die ander meganismes en word as die primêre leemtevormingsmeganisme in 'n kristal gesien.

Statisties kan dit aangetoon word dat die ewewigskonsentrasie van leemtes in 'n kristal bereken kan word met [18, 20, 49]:

$$X_v = e^{-E_v/RT} \quad (4.1)$$

waar E_v die leemtevormingsenergie is, en X_v die ewewigskonsentrasie van leemtes by temperatuur T .

Vergelyking 4.1 kan ook in terme van die chemiese potensiaal geskryf word [20, 51]. Die afleiding word hier getoon, aangesien dit die fisiese betekenis van die leemtevormingsenergie E_v uitlig.

Die chemiese potensiaal vir 'n leemte bo-op die oppervlaklaag en in die bulk kan geskryf word as:

$$\mu_v^{(\phi)} = \mu_v^{0,(\phi)} + RT \ln (X_v^{(\phi)}) \quad (4.2)$$

$$\mu_v^{(B)} = \mu_v^{0,(B)} + RT \ln (X_v^{(B)}) \quad (4.3)$$

met $\mu_v^{0,(\phi)}$ die standaard chemiese potensiaal van 'n leemte bo-op die oppervlaklaag, $X_v^{(\phi)}$ die konsentrasie van leemtes bo-op die oppervlak, $\mu_v^{0,(B)}$ die standaard chemiese potensiaal van 'n leemte in die bulk en $X_v^{(B)}$ die konsentrasie van leemtes in die bulk.

Vir die doel van hierdie afleiding word daar aanvaar dat leemtes slegs volgens die Schottky-meganisme vorm. Leemtes word dus in die oppervlaklaag gevorm en diffundeer in die kristal in. Die oppervlaklaag tree dus op as die bron van leemtes en daar word aangeneem dat die bron van leemtes oneindig groot is. Aangesien die fraksionele konsentrasie van leemtes *bo-op* die oppervlaklaag ongeveer 1 is, kan vergelyking 4.2 vereenvoudig word na:

$$\mu_v^{(\phi)} = \mu_v^{0,(\phi)} \quad (4.4)$$

Daar word nou die aanname gemaak dat ewewig bereik word as die chemiese potensiaal van 'n leemte in die bulk gelyk is aan die chemiese potensiaal van 'n leemte bo-op die oppervlak.

$$\mu_v^{(\phi)} = \mu_v^{(B)} \quad (4.5)$$

Met bogenoemde voorwaardes kan vergelykings 4.4 en 4.3 gekombineer word, waaruit vergelyking 4.6 volg. Die vergelyking beskryf die konsentrasie leemtes in 'n kristal in terme van die chemiese potensiaal.

$$X_v = e^{-\left(\mu_v^{0,(B)} - \mu_v^{0,(\phi)}\right)/RT} \quad (4.6)$$

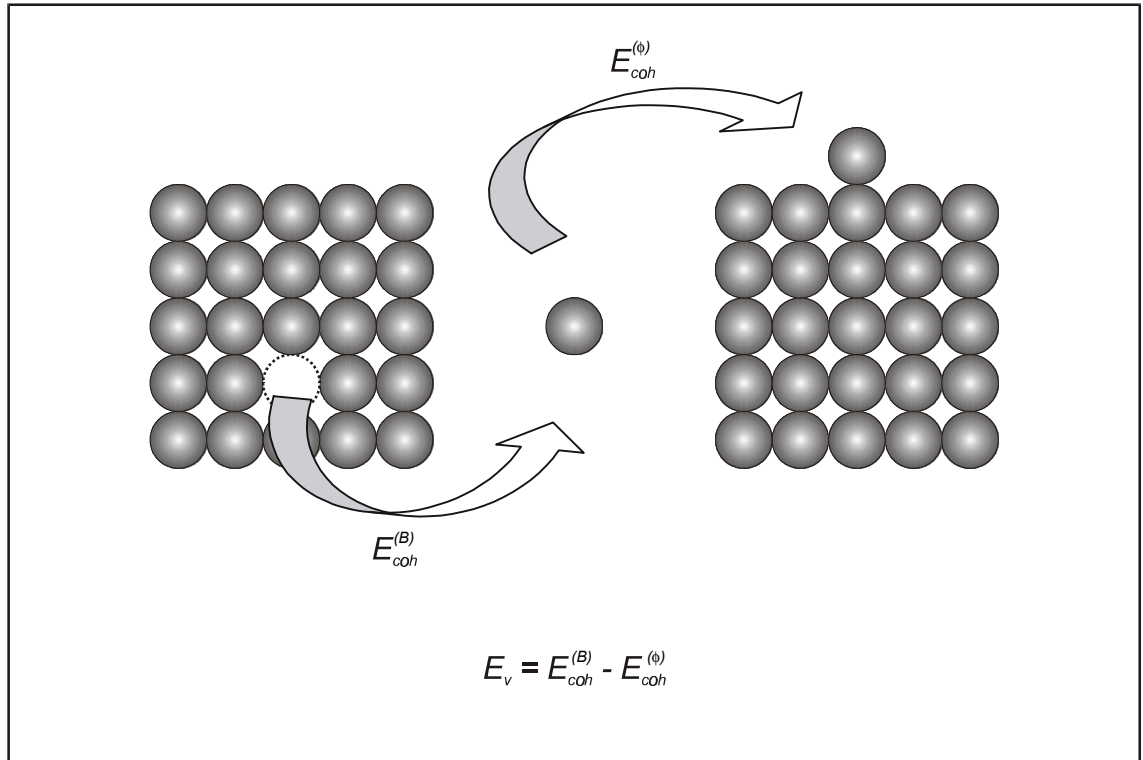
Deur inspeksie van vergelyking 4.1 en 4.6 is dit duidelik dat die leemtevormingsenergie in terme van die chemiese potensiaal geskryf kan word. Aangesien die chemiese potensiaal die energie per deeltjie is, is die leemtevormingsenergie dus die energie wat nodig is om 'n atoom uit die bulk te neem, minus die energie wat gewen word as die atoom op die oppervlak geplaas word [51, 52].

$$E_v = \mu_v^{0,(B)} - \mu_v^{0,(\phi)} \quad (4.7)$$

In die volgende paragraaf word die invloed van die oppervlakenergie op die leemtekonsentrasie bespreek.

4.2.1 Die invloed van die oppervlakoriëntasie op die leemtevormingsenergie

Volgens die Frenkel-meganisme word 'n leemte in 'n kristal gevorm deur 'n atoom uit die bulk te neem en dit op die oppervlak te plaas. As 'n atoom uit die bulk



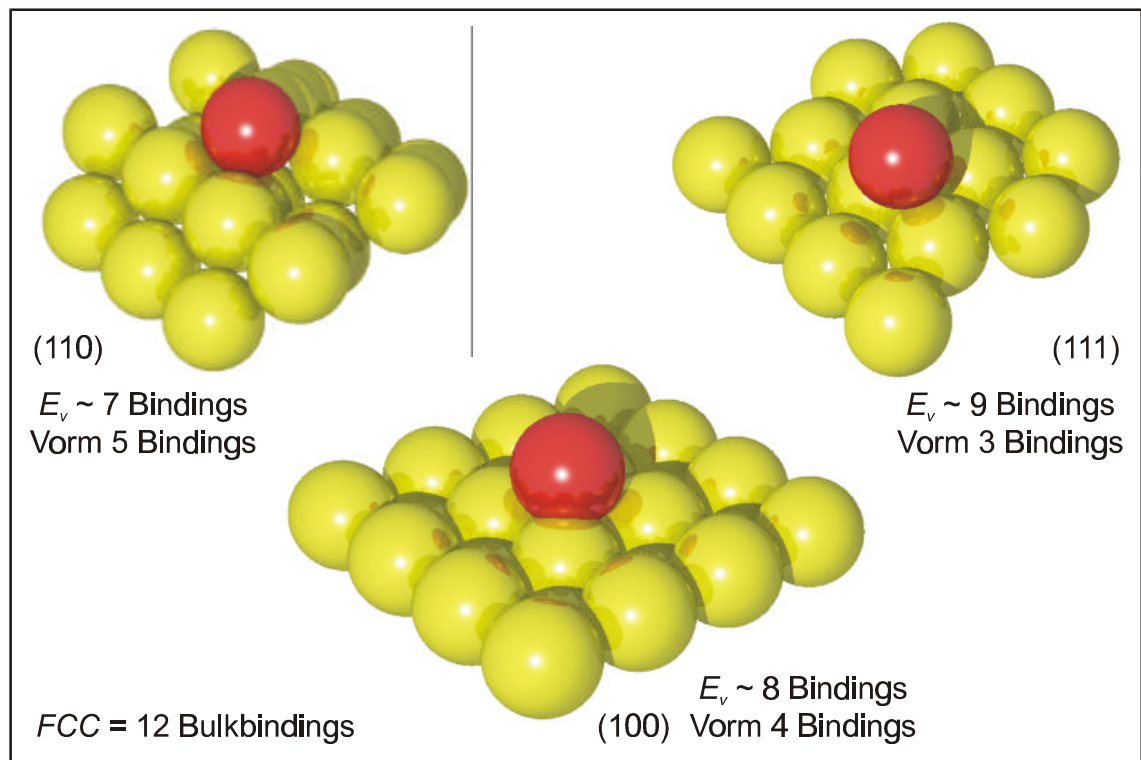
Figuur 4.2: 'n Grafiese voorstelling van die energieë wat betrokke is by die vorming van 'n leemte in die bulk van 'n kristal.

geneem word, moet daar energie verskaf word om die bindings van die atoom in die bulk te breek. Indien hierdie atoom nou op die oppervlak geplaas word, word daar weer bindings met die atoom gevorm wat energie vrystel. Die leemtevormingsenergie (E_v) is dus die netto energie wat benodig word om 'n atoom uit die bulk te neem en dit op die oppervlak te plaas en kan bereken word met:

$$E_v = E_{coh}^{(B)} - E_{coh}^{Ad,(\phi)} \quad (4.8)$$

waar $E_{coh}^{(B)}$ die kohesie-energie (bindingsenergie) van 'n atoom in die bulk is en $E_{coh}^{Ad,(\phi)}$ die bindingsenergie van 'n atoom wat op die oppervlak geplaas word ("Adatom") [41, 53].

$E_{coh}^{(B)}$ kan baie eenvoudig benader word, deur die aantal bindings van 'n atoom in die bulk te tel en dit met 'n bindingsenergie faktor f te vermenigvuldig ($f_{Cu} \approx -0.29$



Figuur 4.3: In die skets word die verskillende oppervlakke van 'n FCC-kristal getoon. Die maksimum aantal naaste bure wat 'n atoom op die oppervlak kan hê, word ook getoon.

eV [40, 54, 55, 56]). Op 'n soortgelyke wyse kan $E_{coh}^{Ad,(\phi)}$ ook benader word, deur die aantal bindings te tel wat 'n atoom vorm as dit op die oppervlak geplaas word.

Die bindingsenergie faktor (f): In 'n metaal vorm 'n atoom 'n binding met elke naaste buuratom. Vir 'n metaal met 'n FCC-kristalstruktuur, het 'n atoom in die bulk 12 naaste bure en vorm die atoom dus 12 bindings. Die kohesie-energie van 'n atoom in die bulk van 'n FCC-metaal kan dus geskryf word as $12f$. Uit die literatuur is dit egter bekend dat die kohesie-energie ($E_{coh}^{(B)}$) vir Cu -3.48 eV is [40, 54, 55, 56]. Die bindingsenergie faktor vir Cu is dus ongeveer -0.29 eV ($f_{Cu} \approx -0.29$ eV).

Bogenoemde benadering word nou gebruik om die invloed wat die oppervlakoriëntasie op die bulk leemtevormingsenergie het, te bepaal.

Indien 'n atoom op die (111)-oppervlak van 'n FCC-kristal geplaas word, kan die

atoom 'n maksimum van 3 naaste buuratome hê en kan dit dus 'n maksimum van 3 bindings vorm. Dus is $E_{coh(111)}^{Ab,(\phi)} = 3f$ vir 'n atoom op die (111)-oppervlak. Met vergelyking 4.8 kan die leemtevormingsenergie vir 'n leemte onder die (111)-oppervlak bereken word as $9f$. Op 'n soortgelyke wyse kan leemtevormingsenergie onder die (100)- en (110)-oppervlak onderskeidelik bereken word as $8f$ en $7f$.

Oppervlak oriëntasie	Bindings gebreek	Fraksie $E_{v_{(xxx)}}/E_{v_{(110)}}$	E_v (eV/leemte)
(111)	9	1.29	2.61
(100)	8	1.14	2.32
(110)	7	1.00	2.03

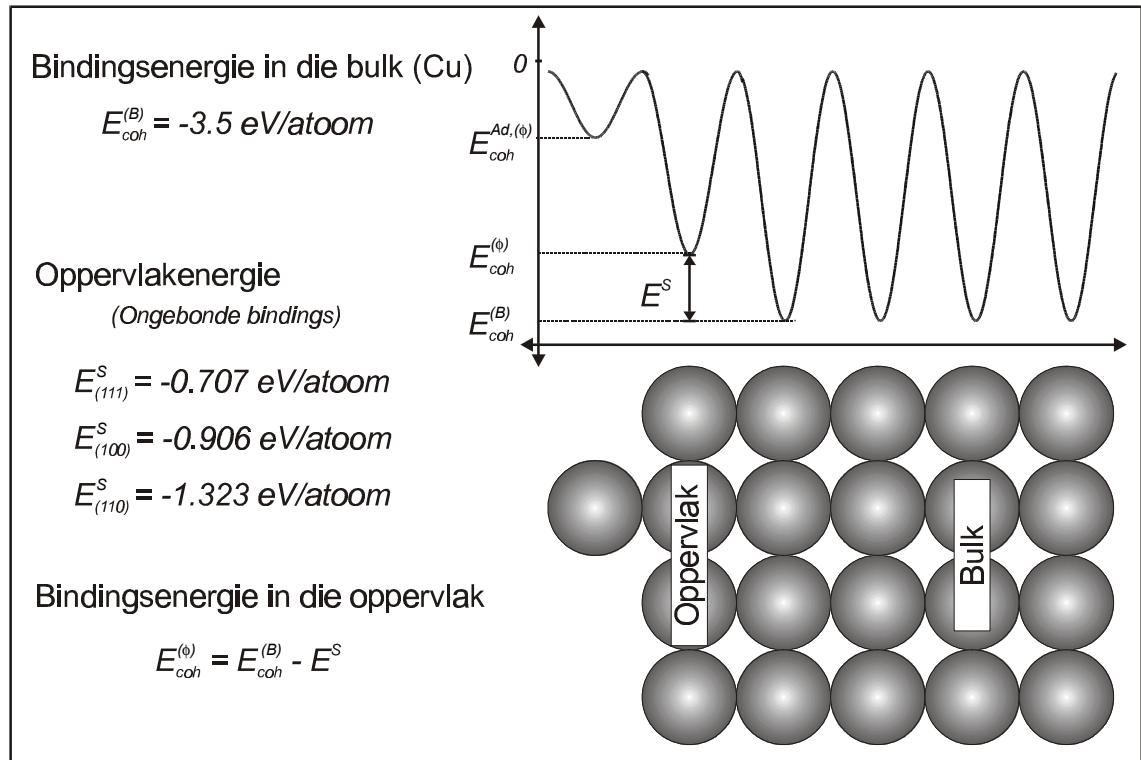
Tabel 4.1: Die tabel toon die berekende leemtevormingsenergie wat nodig is om 'n leemte in die bulk onder die Cu(111)-, Cu(100)- en Cu(110)-oppervlak te vorm.

In figuur 4.3 word die verskillende oppervlakke grafies voorgestel en in tabel 4.1 word die berekende leemtevormingsenergie onder die verskillende oppervlakke gelys.

Volgens die berekende waardes wat in tabel 4.1 gelys word, is die leemtevormingsenergie onder die (111)-oppervlak ongeveer 29% hoër as onder die (110)-oppervlak. Dit beteken dat die konsentrasie leemtes in die bulk onder 'n (111)-oppervlak laer is as onder 'n (110)-oppervlak.

In 'n poging om die geloofwaardigheid van bogenoemde berekeninge te bevestig, is daar na literatuur gesoek wat handel oor die leemtevormingsenergie in die bulk vir verskillende oppervlakoriëntasies, maar daar kon geen artikels verkry word nie. Wat wel verkry is, is 'n aantal artikels [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48] waar die oppervlakenergie ($E_{(xxx)}^S$) vir verskillende oppervlakoriëntasies bereken is.

In die artikels is die oppervlakenergie meestal met die "Embedded Atom Model" [57, 56] of met die empiriese potensiaal model [40, 41, 58] bereken, deur van die volgende vergelyking gebruik te maak:



Figuur 4.4: In die skets word die bindingsenergie van 'n atoom op verskillende posisies in 'n kristal voorgestel.

$$E^S = \frac{E_{kristal} - N E_{coh}^{(B)}}{2A} \quad (4.9)$$

waar $E_{kristal}$ die totale energie van die gesimuleerde kristal is nadat dit 'n minimum energie bereik het, N die aantal atome in die gesimuleerde kristal, $E_{coh}^{(B)}$ die kohesie-energie van 'n atoom in die bulk en A die area van die gesimuleerde kristal se oppervlak. Volgens die vergelyking is dit duidelik dat die oppervlakenergie 'n maatstaf is van die aantal ongebonde bindings op die oppervlak.

In tabel 4.2 word die aantal ongebonde bindings en die berekende oppervlakenergieë vir verskillende oppervlakke van 'n FCC Cu-kristal gegee. Uit die tabel is dit duidelik dat daar 'n verband tussen die aantal ongebonde bindings bo-op 'n oppervlaklaag en die oppervlakenergie is. Figuur 4.4 is 'n grafiese voorstelling van die bindingsenergie van 'n atoom in die verskillende posisies in 'n kristal. Uit die voorstelling is dit duidelik dat die oppervlakenergie (E^S) die verskil in die bindingsenergieë tussen 'n

atoom in die bulk en 'n atoom in die oppervlaklaag is.

Oppervlak oriëntasie	Bindings op die oppervlak	Oppervlakenergie bereken $E^S(eV/atoom)$	Oppervlakenergie $E^S(eV/atoom)$ [46]	Verskil %
(111)	3	-0.870	-0.707	19
(100)	4	-1.160	-0.906	22
(110)	5	-1.450	-1.323	9

Tabel 4.2: Die tabel toon die berekende oppervlakenergie vir die Cu(111)-, Cu(100)- en Cu(110)-oppervlak.

Aangesien die aantal bindings wat 'n atoom bo-op die oppervlaklaag vorm, dieselfde is as die aantal ongebonde bindings per atoom (oppervlakenergie), kan die bindingsenergie $E_{coh}^{\phi, Ad}$ van 'n atoom op die oppervlak benader word met die oppervlakenergie $E_{(xxx)}^S$.

$$E_{coh}^{Ad,(\phi)} \approx E^S \quad (4.10)$$

Die benadering kan gebruik word om vergelyking 4.9 te herskryf na:

$$E_v \approx E_{coh}^B - E^S \quad (4.11)$$

Bogenoemde vergelyking is gebruik om die leemtevormingsenergie onder die (111)-, (100)- en (110)-oppervlakke te bereken vir Cu en word in tabel 4.3 gelys.

Die doel van die berekening is nie om die leemtevormingsenergie akkuraat te bepaal nie, maar om te bepaal wat die invloed van die oppervlakoriëntasie op die leemtevormingsenergie is. Uit die berekeninge is daar gevind dat die leemtevormingsenergie onder die (111)-oppervlak ongeveer 29% groter is as die leemtevormingsenergie on-

der die (110)-oppervlak en dat die leemtevormingsenergie onder die (100)-oppervlak ongeveer 14% groter is as die leemtevormingsenergie onder die (110)-oppervlak.

Oppervlak oriëntasie	E_v bereken met vgl. 4.8 (eV/atoom)	Fraksie $E_{v_{xxx}}/E_{v_{110}}$	E_v bereken met vgl. 4.11 (eV/atoom)	Fraksie $E_{v_{xxx}}/E_{v_{110}}$
(111)	-2.61	1.29	-2.77	1.28
(100)	-2.32	1.14	-2.57	1.19
(110)	-2.03	1.00	-2.16	1.00

Tabel 4.3: Die tabel toon die berekende leemtevormingsenergie vir 'n leemte onder die Cu(100)-, Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak.

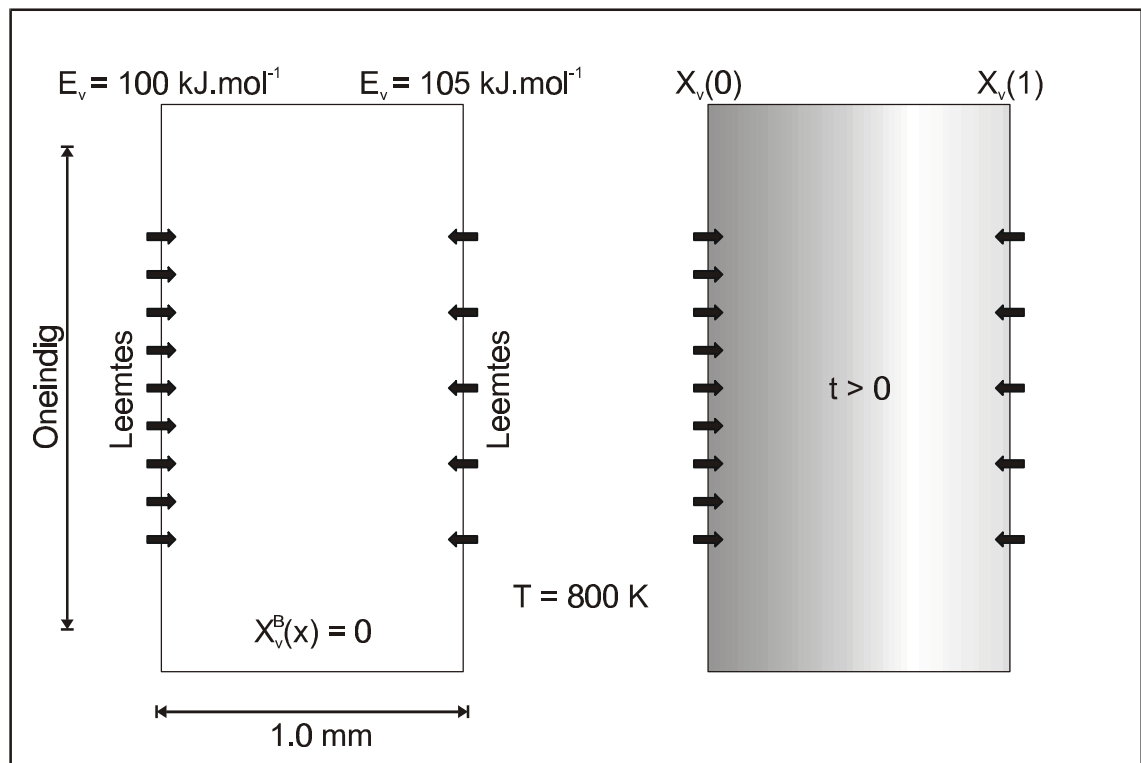
4.2.2 Leemtekonsentrasie in 'n Cu-kristal (Konstante Temperatuur)

NOTA: In hierdie gedeelte word die leemtekonsentrasie in 'n Cu-kristal by verskillende verhittingstye en temperature bereken deur van Fick se tweede diffusievergelyking gebruik te maak.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.12)$$

Die vergelyking word numeries opgelos soos dit in Bylae A bespreek word. Vir die oplossings van vergelyking 4.12 word die diffusiekoëffisiënt D vir leemtes in Cu benodig. In paragraaf 4.3 word daar verduidelik hoe die selfdiffusiekoëffisiënt gebruik kan word om die leemtediffusiekoëffisiënt te bereken. Volgens die berekeninge kan die leemtediffusiekoëffisiënt vir Cu bereken word met:

$$D_0 = 7.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{en} \quad Q = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Figuur 4.5: 'n Grafiese voorstelling van 'n oneindig groot Cu-kristal wat 1mm dik is. Die leemtevormingsenergie (E_v) net onder die linkerkantste oppervlak is 100 kJ.mol^{-1} en onder die regterkantste oppervlak is dit 105 kJ.mol^{-1} .

Bogenoemde parameters is in al die leemtediffusie-berekeninge gebruik.

In hierdie gedeelte word leemtekonsentrasie eerstens in 'n tweedimensionele kristal en daarna in 'n driedimensionele kristal bereken.

Die leemtekonsentrasie in 'n dun Cu-kristal.

In figuur 4.5 word 'n Cu-kristal wat oneindig groot is, maar slegs 1 mm dik is, grafies voorgestel. Daar word aangeneem dat die leemtevormingsenergie aan die voorkant ($x = 0$) van die kristal 100 kJ.mol^{-1} is en 105 kJ.mol^{-1} aan die agterkant ($x = 1 \text{ mm}$) van die kristal. Dit beteken dat daar aan die voorkant 'n hoër konsentrasie leemtes sal wees as wat daar aan die agterkant is. Vir die doel van die berekening word daar

aangeneem dat daar aanvanklik geen leemtes in die kristal is nie. Wiskundig kan die begin- en randvoorwaardes geskryf word as:

$$C(0) = 1 \quad \text{by} \quad x = 0 \quad \text{vir} \quad t \geq 0 \quad (4.13)$$

$$C(1) = 0.47 \quad \text{by} \quad x = 1 \quad \text{vir} \quad t \geq 0 \quad (4.14)$$

$$C(x) = 0 \quad \text{by} \quad 0 < x < 1 \quad \text{vir} \quad t = 0 \quad (4.15)$$

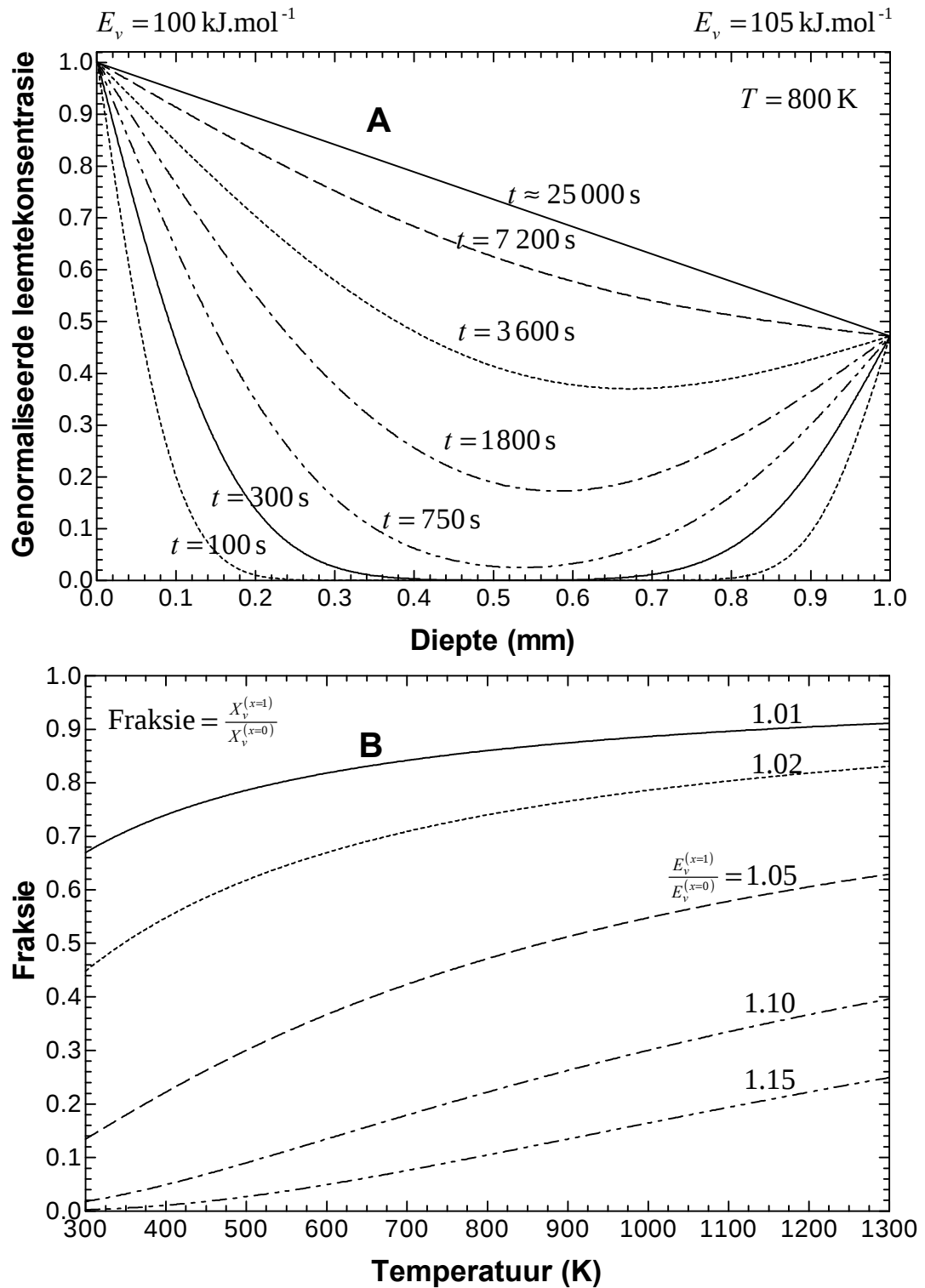
Let daarop dat die leemtekonsentrasie genormaliseer is sodat $C(0) = 1$.

In figuur 4.6 word die berekende leemtekonsentrasieprofiel getoon. Die profiel is bereken vir 'n kristal wat by 800 K verhit is. Uit die berekening is dit duidelik dat die leemtekonsentrasie ewewig bereik na ongeveer 7 ure en dat die ewewigskonsentrasieprofiel 'n reguitlyn is. Die gradiënt van die lyn word bepaal deur die dikte van die kristal en die verskil in leemteformingsenergie tussen die voorste- en die agterste oppervlak. In figuur 4.6 word die verhouding van die voorste- en agterste oppervlak leemtekonsentrasie as 'n funksie van temperatuur getoon.

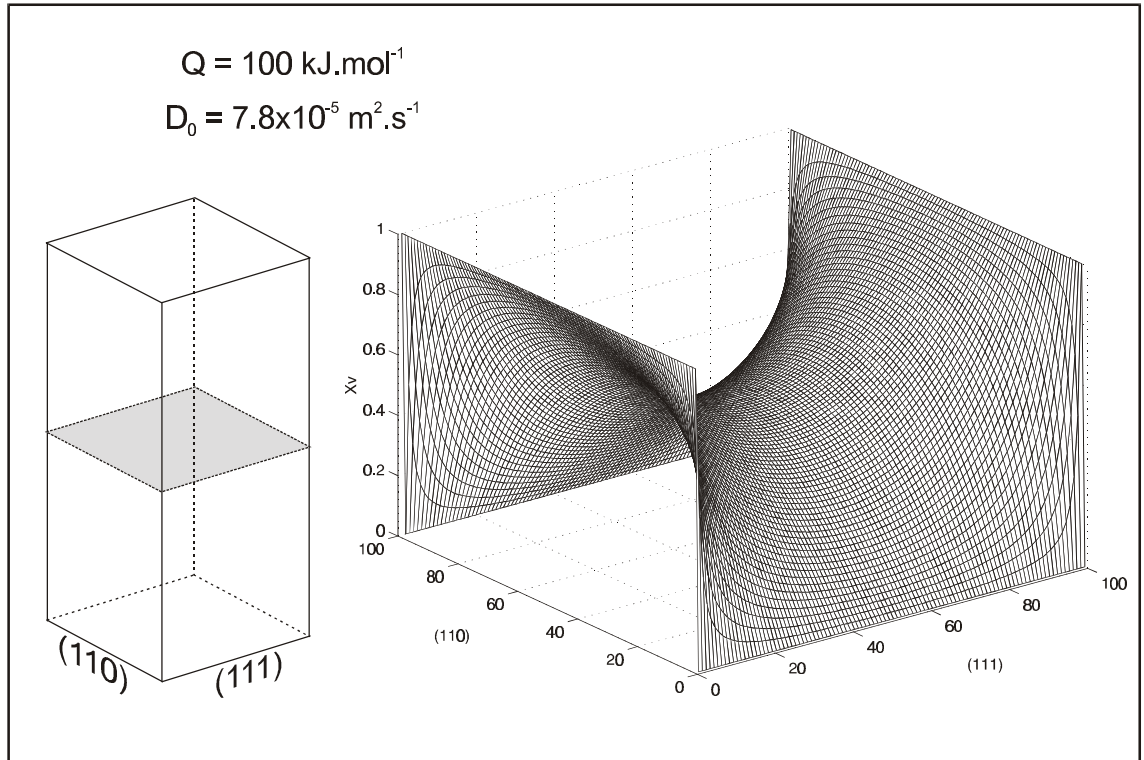
Leemtekonsentrasie in 'n driedimensionele Cu-kristal

In die geval word die ewewigskonsentrasieverspreiding in 'n driedimensionele Cu-kristal bereken. Die Cu-kristal is sodanig gesny dat die sykante van die kristaloriëntasies (110) en (111) is (figuur 4.7).

In paragraaf 4.2.1 is dit aangetoon dat die leemteformingsenergie onder die (111)-oppervlak ongeveer 29% hoër is as onder die (110)-oppervlak. As die leemteformingsenergie vir die (110)-oppervlak ongeveer 100 kJ.mol^{-1} is, dan is die konsentrasie leemtes net onder die (110)-oppervlak by 800 K ongeveer 2.95×10^{-7} leemtes per m^3 en vir die (111)-oppervlak is die leemteformingsenergie ongeveer 129 kJ.mol^{-1} wat beteken dat die konsentrasie van leemtes onder die oppervlak ongeveer 3.77×10^{-9} leemtes per m^3 is. Indien die konsentrasie genormaliseer is, sodat die genormaliseerde



Figuur 4.6: Grafiek A toon die leemtekonsentrasieprofile in die Cu-kristal wat by 800 K verhit is. Grafiek B toon die leemtekonsentrasie verhouding $\left(X_v^{(x=1)}/X_v^{(x=0)}\right)$ vir verskillende leemtevoormingsenergie verhoudings $\left(E_v^{(x=1)}/E_v^{(x=0)}\right)$ by verskillende temperature.



Figuur 4.7: 'n Grafiese voorstelling van die ewewigskonsentrasie van leemtes in 'n Cu-kristal by 800 K.

konsentrasie onder die (110)-oppervlak 1 is, dan is die genormaliseerde konsentrasie onder die (111)-oppervlak 0.013.

Die leemtekonsentrasieverspreiding in die driedimensionele kristal na ewewig bereik is, is bereken met die volgende vergelyking [28]:

$$\mathbf{C}^{t+1} = \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^{m-1} \left[\frac{C_{(i-1,j)}^t + C_{(i+1,j)}^t + C_{(i,j-1)}^t + C_{(i,j+1)}^t}{4} \right] \quad (4.16)$$

waar $\mathbf{C}^{t+1}$ 'n matriks is wat die berekende konsentrasie op tydstep $t + 1$ bevat en $C_{(i,j)}^t$ is die konsentrasie in die i -de ry en j -de kolom van konsentrasiematriks op tydstep t .

Die konsentrasieverspreiding in die kristal is bereken en na $\approx 10\,000$ iterasies is

daar gevind dat die konsentrasieverspreiding konstant bly. Die laaste konsentrasieverspreiding wat met die iterasie-proses bereken is, word as die ewewigskonsentrasieverspreiding beskou. In figuur 4.7 word die genormaliseerde konsentrasieverspreiding in die driedimensionele Cu-kristal getoon.

4.3 Die invloed van leemtes op die diffusiekoëffisiënt

In paragraaf 2.5 is daar reeds genoem dat die diffusiekoëffisiënt baie vinnig groter word met 'n toename in temperatuur. Die temperatuurafhanklikheid van die diffusiekoëffisiënt word baie goed deur die Arrhenius-vergelyking beskryf:

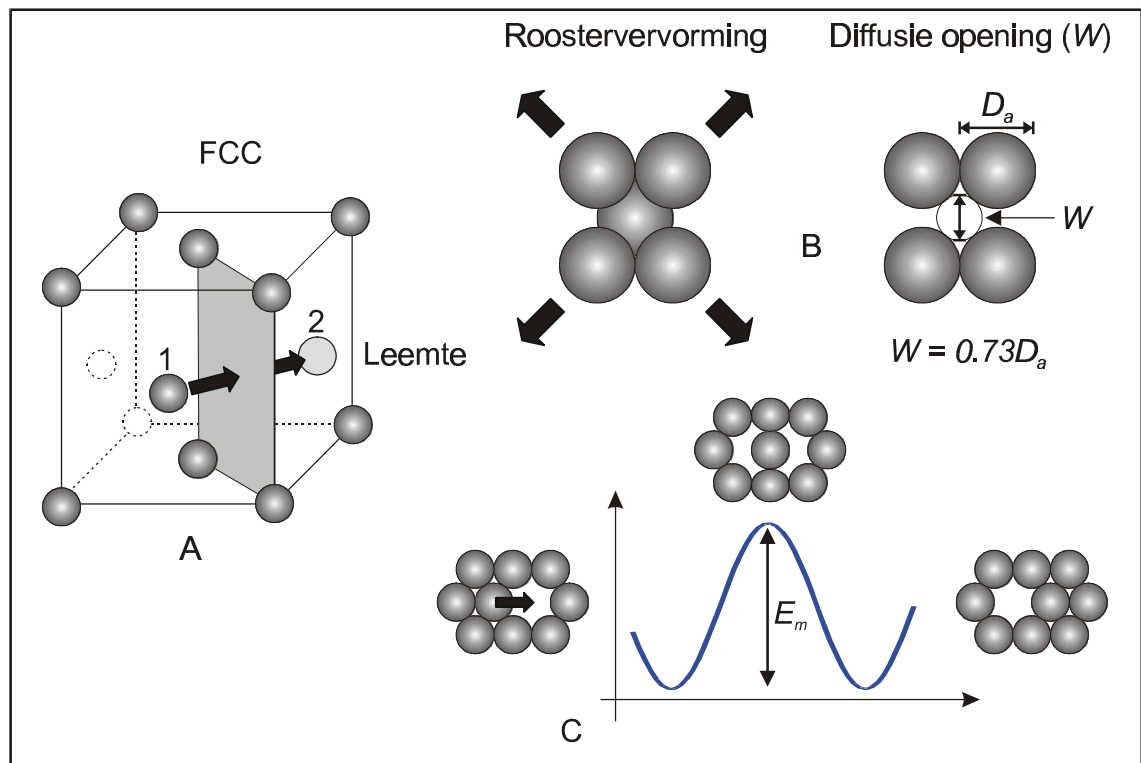
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (4.17)$$

waar D_0 die pre-eksponensiële faktor is en $-Q/kT$ die eksponensiële faktor met Q wat algemeen bekend staan as die aktiveringsenergie vir diffusie.

Die temperatuurafhanklikheid van die diffusiekoëffisiënt (vergelyking 4.17) kan beter begryp word deur die volgende afleiding te beskou, waar die mikroskopiese bewegings van die atome gebruik word om die Arrhenius-vergelyking af te lei [17, 18, 49]. (Hierdie afleiding is slegs geldig vir leemtediffusie.)

Volgens die leemtediffusie meganisme sit die diffunderende atome in roosterposisies en kan dit slegs na 'n ander roosterposisie spring indien dit genoeg energie het en die roosterposisie leeg is.

In figuur 4.8 A word 'n FCC-kristal grafies voorgestel met 'n leemte (2) op een van die sykante. Atoom 1 op die voorkant kan slegs na die leë posisie (2) beweeg, indien dit genoeg energie het om die rooster sodanig te vervorm dat dit deur die opening na die leë posisie kan spring. Die opening word in figuur 4.8 B voorgestel. Die deursnit (W) van die opening is ongeveer 27% kleiner as die deursnit D_a van 'n atoom.



Figuur 4.8: In die figuur word die oorsprong van die migrasie-energie grafies voorgestel.

Die energie wat 'n atoom nodig om die rooster sodanig te vervorm dat dit na 'n naburige leemte kan spring, word die migrasie-energie (E_m) genoem. In figuur 4.8 C word die migrasie-energie vir 'n atoom wat na 'n leë posisie spring, grafies voorgestel. Die migrasie-energie is 'n maksimum wanneer die roostervervorming 'n maksimum is.

'n Atoom in 'n vaste stof ossilleer om sy roosterposisie met 'n frekwensie ν_0 . By normale temperature is die energie (vibrasie amplitude) van 'n atoom baie klein en kan dit nie na 'n leë roosterposisie spring nie. Vir 'n fraksie van die tyd, wat deur Boltzmann se verdelingsfaktor gegee word, is die atoom se energie gelyk aan die migrasie-energie (E_m) en kan die atoom beweeg. Dus, vir 'n atoom wat ν_0 keer per sekonde teen die potensiaalwal (E_m) bots, kan die atoom dus $\nu_0 e^{-E_m/RT}$ keer per sekonde deur die potensiaalwal spring. Die suksesvolle sprongfrekwensie ν word dus gegee deur:

$$\nu = \nu_0 e^{-E_m/kT} \quad (4.18)$$

Die suksesvolle sprongfrekwensie wat deur vergelyking 4.18 gegee word, moet egter nog aangepas word om voorsiening te maak vir 'n leë roosterposisie, aangesien 'n atoom slegs kan spring indien daar 'n leë posisie is waarnatoe dit kan spring. Die waarskynlikheid (P_v) dat daar 'n leemte langs 'n atoom met z naburige atome is, word gegee deur:

$$P_v = z e^{-E_v/kT} \quad (4.19)$$

Deur vergelyking 4.18 en 4.19 te kombineer, kan die werklike suksesvolle sprongfrekwensie bereken word as:

$$\nu = z\nu_0 e^{-(E_m+E_v)/kT} \quad (4.20)$$

Deur die suksesvolle sprongfrekwensie in vergelyking 2.14, wat reeds in hoofstuk 2 afgelei is, te stel kan die Arrhenius-vergelyking verkry word.

$$D = \left(\frac{z\nu_0 d^2}{6} \right) e^{-(E_m+E_v)/kT} \quad (4.21)$$

Met d die afstand tussen twee naburige atome.

Uit die afgeleide Arrhenius-vergelyking hierbo volg dit dat:

$$D_0 = \frac{z\nu_0 d^2}{6} \quad \text{en} \quad Q = E_m + E_v \quad (4.22)$$

Volgens die afleidings in paragraaf 4.2 is E_v in die bulk afhanklik van die oppervlakoriëntasie en dus moet die aktiveringsenergie Q ook deur die oppervlakoriëntasie beïnvloed word.

Die migrasie-energie vir 'n atoom in die bulk kan met die Flynn [18] model bereken word. In tabel 4.4 word die berekende migrasie-energieë vir 'n paar FCC-kristalle gelys.

Element (FCC)	E_m -bereken (eV/atoom)	E_m -eksperimenteel (eV/atoom)
Cu	0.84	0.80 - 1.10
Ag	0.83	0.83 - 0.88
Au	0.82	0.68 - 0.87
Ni	1.42	1.25 - 1.50
Al	0.83	0.40 - 0.65
Pb	0.48	0.56

Tabel 4.4: 'n Tabel van die migrasie-energieë in FCC-kristalle [18].

Volgens die berekening van Flynn, is die migrasie-energie vir Cu in 'n Cu-matriks ongeveer 0.84 eV. Aangesien 'n Sb-atoom effens groter is as 'n Cu-atoom, behoort die migrasie-energie van Sb in 'n Cu-matriks hoër te wees. Gestel die migrasie-energie vir 'n Sb-atoom in 'n Cu-kristal is ongeveer 0.9 eV. Aangesien die aktiveringsenergie (Q) vir diffusie van Sb in Cu ongeveer 1.8 eV [18] is, is die leemtevormingsenergie ongeveer 0.9 eV. Volgens paragraaf 4.2 kan die leemtevormingsenergie tussen die (110)- en (111)-oppervlak met ongeveer 29% verskil. Dit beteken dat die aktiveringsenergie (Q) vir diffusie onder die (110)- en (111)-oppervlak met ongeveer 17% verskil.

4.3.1 Die diffusiekoëffisiënt in 'n Cu-kristal (Konstante Temperatuur)

Uit die voorafgaande gedeeltes is dit duidelik dat die diffusiekoëffisiënt in die bulk van 'n kristal geskryf kan word as:

$$\begin{aligned}
 D &= D_0 e^{-(E_m + E_v)/RT} \\
 &= D_0 \left[e^{-E_m/RT} \right] \left[e^{-E_v/RT} \right] \\
 &= D_0 \left[e^{-E_m/RT} \right] X_v
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

waar X_v die leemtekonsentrasie in die bulk van die kristal is.

Dit beteken dat die bulkdifusiekoëffisiënt onder andere bepaal word deur die leemtekonsentrasie in die bulk van 'n kristal en in die voorafgaande gedeeltes is daar aangetoon dat die leemtekonsentrasie in die bulk van 'n kristal beïnvloed word deur die oppervlakoriëntasie. Dit is dus duidelik dat die bulkdifusiekoëffisiënt deur die oppervlakoriëntasie beïnvloed word.

Verder beteken dit dat die bulkdifusiekoëffisiënt by 'n konstante temperatuur verskillende waardes in die bulk van 'n kristal kan hê, aangesien die leemte-ewewigskonsentrasie in die bulk van 'n kristal nie 'n konstante verspreiding het nie, soos in figuur 4.7 getoon word. Uit die grafiek is dit duidelik dat die bulkdifusiekoëffisiënt onder die oppervlak die meeste beïnvloed word deur die oppervlakoriëntasie en sal dit ook die segregasie van atome uit die bulk, onder die oppervlak, beïnvloed. Dit maak segregasiemetings 'n uiters geskikte metode om die invloed van die oppervlakoriëntasie op die bulkdifusiekoëffisiënt eksperimenteel te bepaal.

4.3.2 Bepaling van die leemtediffusiekoëffisiënt

Uit die voorafgaande gedeeltes is dit duidelik dat die selfdiffusiekoëffisiënt D vir 'n atoom geskryf kan word as [17, 18, 48, 49, 59, 60, 61, 62]:

$$D = D_0 e^{-E_m/RT} P_v \quad (4.24)$$

waar $e^{-E_m/RT}$ die waarskynlikheid is dat 'n atoom by 'n temperatuur T genoeg energie het om te beweeg en P_v is die waarskynlikheid dat daar 'n leemte is waarheen die atoom kan beweeg.

Op 'n soortgelyke wyse kan die diffusiekoëffisiënt D_v vir leemtes geskryf word as:

$$D_v = D_{0_v} e^{-E_{m_A}/RT} P_A \quad (4.25)$$

waar $e^{-E_{m_A}/RT}$ die waarskynlikheid is dat 'n leemte by 'n temperatuur T genoeg energie het om te beweeg en P_A is die waarskynlikheid dat daar 'n atoom is waarheen die leemte kan beweeg.

Tydens die diffusie van leemtes, is dit onmoontlik om te onderskei tussen die beweging van 'n leemte en die beweging van 'n atoom. Die migrasie-energie van 'n leemte (E_{m_A}) is dus gelyk aan die migrasie-energie van 'n atoom (E_m). Dieselfde argument kan gebruik word om aan te toon dat D_{0_v} gelyk is aan D_0 . Aangesien die konsentrasie leemtes in 'n kristal baie laag is, is daar altyd 'n atoom in die posisie waarheen 'n leemte wil spring en dus is die waarskynlikheid P_A ongeveer 1. Hiermee is dit dus moontlik om vergelyking 4.25 te vereenvoudig na:

$$D_v = D_0 e^{-E_m/RT} \quad (4.26)$$

Deur die selfdiffusieparameters te gebruik kan die diffusiekoëffisiënt van leemtes

bereken word. (In die geval van 'n Cu kristal is: $D_0 = 7.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ en $E_m = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

4.4 Darken se model met leemtes

In hierdie paragraaf word daar bepaal waar leemtes in die huidige Darken-model inpas en watter eksperimentele opstelling en prosedure die beste deur die huidige model beskryf word. Darken se model word tweedens gewysig om voorsiening te maak vir leemtediffusie.

4.4.1 Die huidige model van Darken

In Darken se huidige model, wat in hoofstuk 3 bespreek is, word die vloed van atome tussen twee aangrensende lagies geskryf as:

$$J_i^{(j+1,j)} = M_i C_i^{j+1} \frac{\Delta \mu_i^{(j+1,j)}}{d} \quad (4.27)$$

Die diffusiekoëffisiënt D is deel van die mobiliteit M_i , aangesien die mobiliteit vir 'n ideale oplossing geskryf word as:

$$M = \frac{D}{RT} = \frac{D_0 e^{-(E_m + E_v)/RT}}{RT} \quad (4.28)$$

Dit is dus duidelik uit vergelyking 4.28 dat die huidige Darken-model reeds die leemtekonsentrasie bevat. Die probleem is egter dat die model aanvaar dat die leemtekonsentrasie in die kristal konstant is en daar word geen voorsiening gemaak dat leemtes op die oppervlak vorm en in die kristal in diffundeer nie.

Dit beteken dat die huidige model van Darken slegs geldig is indien die leemtekonsentrasie in die bulk by ewewig is en konstant is met diepte. Die huidige segregasiemodel van Darken kan dus slegs vir segregasie by 'n konstante temperatuur in relatiewe dik kristalle gebruik word.

4.4.2 Die verbeterde Darken-model met leemtes

In hierdie gedeelte word voorgestel dat die leemtekonsentrasie wat deel van die mobiliteit M_i in die huidige Darken-model is, geskei word deur 'n nuwe mobiliteit m_i te definieer as:

$$m_i = \frac{D_0 e^{-E_m/RT}}{RT} \quad \text{sodat} \quad M_i = m_i X_v \quad (4.29)$$

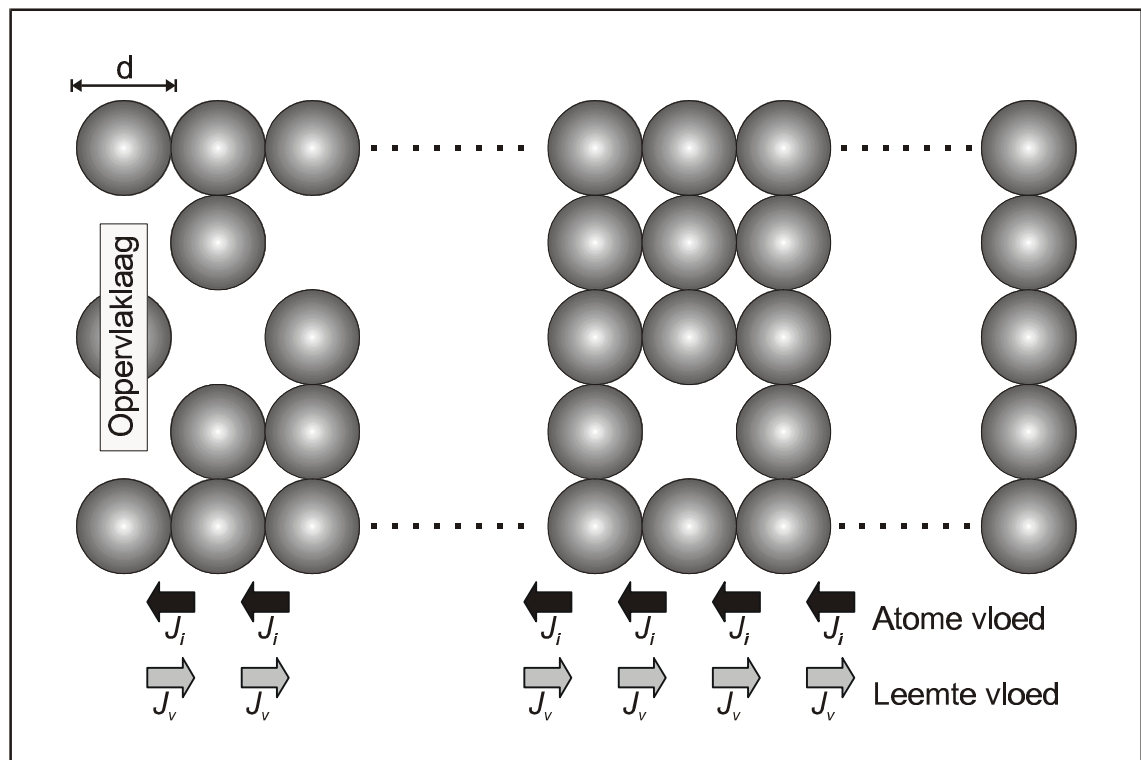
en X_v is die ewewigskonsentrasie van leemtes soos gedefinieer in vergelyking 4.1. Met die nuwe mobiliteit kan die vloed van atome tussen twee aangrensende lagies geskryf word as:

$$J_i^{(j+1 \rightarrow j)} = m_i X_v^{(j)} C_i^{(j+1)} \frac{\Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)}}{d} \quad (4.30)$$

Daar word verder voorgestel dat die vloed van leemtes wat vanaf die oppervlak in die kristal in diffundeer met die volgende vergelyking geskryf word [51, 52, 63, 64, 65]:

$$J_v^{(j \rightarrow j+1)} = m_v X_v^{(j)} \frac{\Delta \mu_v^{(j \rightarrow j+1)}}{d} \quad (4.31)$$

Hierdie twee vloedvergelykings is gekoppel, aangesien vergelyking 4.31 die leemtekonsentrasie bereken wat in vergelyking 4.30 gebruik word. 'n Grafiese voorstelling van die leemtevloed en die gekoppelde segregasievloed word in figuur 4.9 getoon.



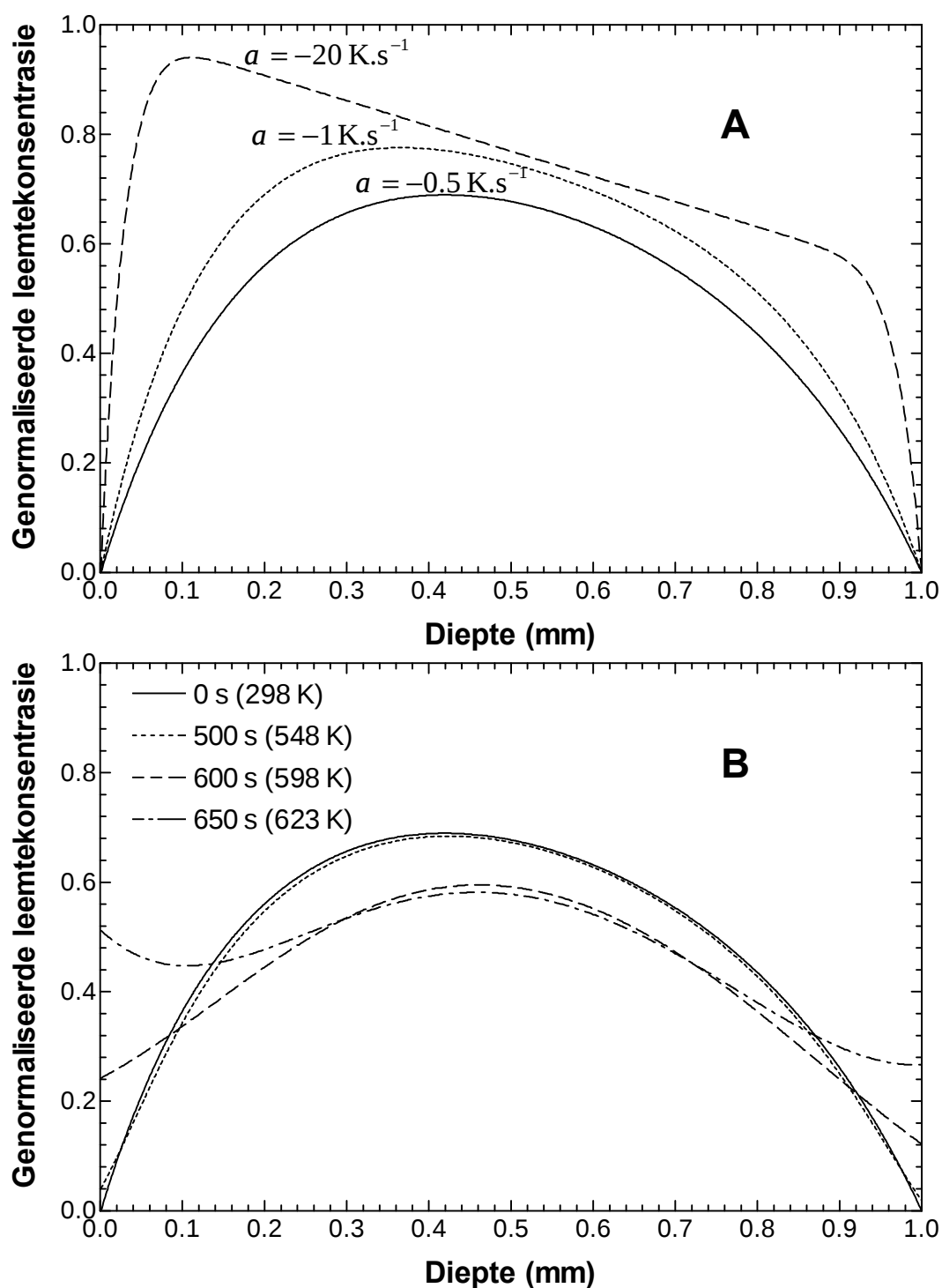
Figuur 4.9: In die figuur word die verbeterde Darken-model grafies voorgestel. Die model koppel die vloed van leemtes met die vloed van die segregerende atome.

Met die nuwe model kan die segregasie in 'n kristal, waarvan die temperatuur verander, meer akkuraat bereken word. Dus gee die nuwe model 'n beter beskrywing van segregasie tydens lineêre verhitting.

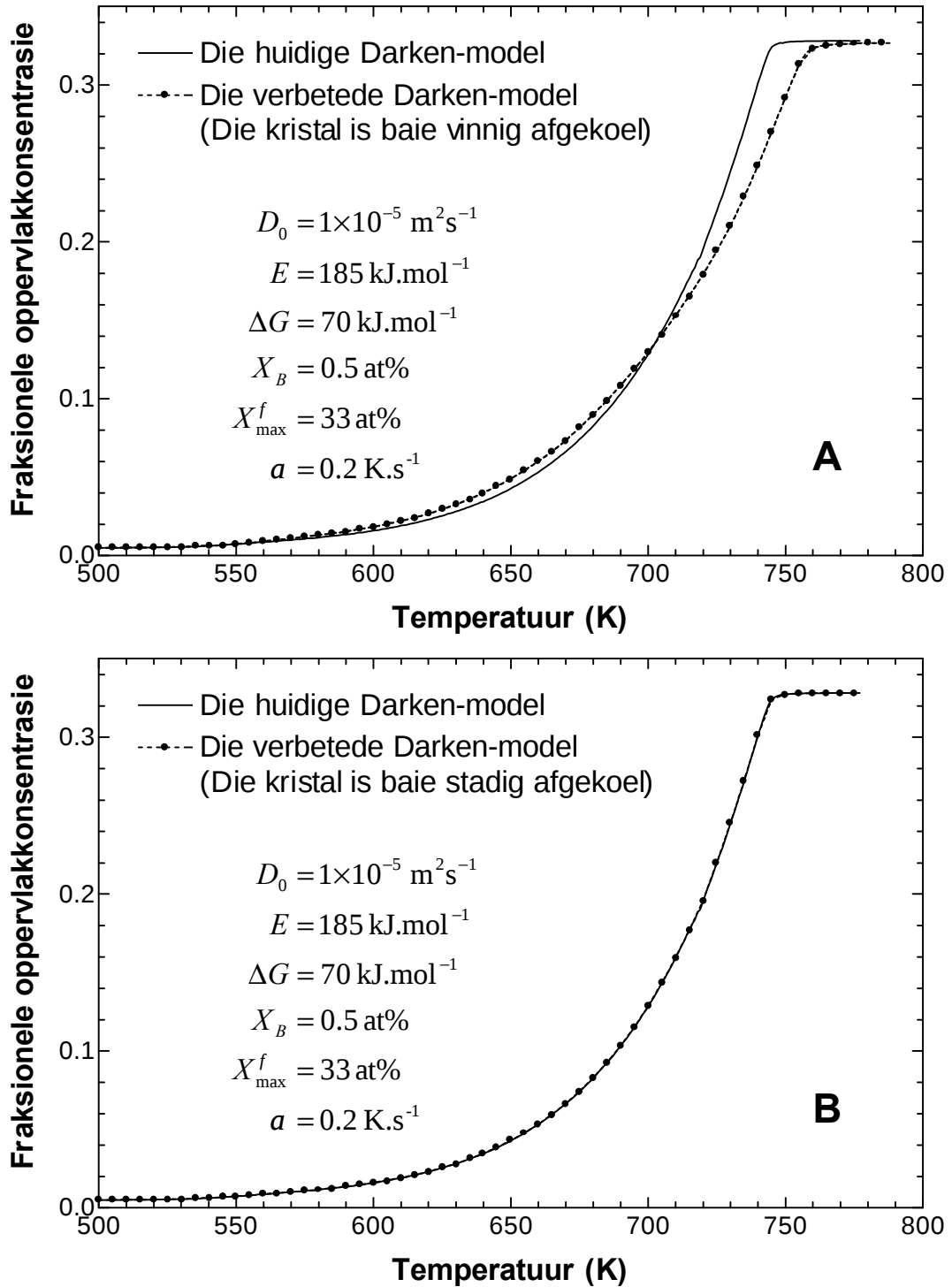
Die verbeterde Darken-model word nou gebruik om te bepaal wat die invloed van leemtediffusie op die segregasiekromme is, deur die segregasiekrommes vir die volgende gevalle te bereken.

'n Kristal wat baie vinnig afgekoel is.

Gestel 'n Cu-kristal met $E_v^{x=0} = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en $E_v^{x=1} = 105 \text{ kJ.mol}^{-1}$ word by 973 K uitgegloeit totdat die leemtekonsentrasie in die kristal by ewewig is. Indien die kristal nou baie vinnig afgekoel kry die leemtes nie genoeg tyd om uit die kristal te diffundeer nie en word daar 'n oormaat leemtes in die bulk van die kristal vasgevang. Figuur 4.10 A toon die leemtekonsentrasie in die bulk van hierdie Cu-kristal wat teen



Figuur 4.10: Grafiek A toon die leemtekonsentrasieprofile in 'n Cu-kristal wat by 973 K uitgeloë is en teen verskillende tempo's afgekoel is. Grafiek B toon die leemtekonsentrasieprofile vir 'n afgekoelde Cu-kristal wat lineêr verhit word teen 0.5 K.s^{-1} .



Figuur 4.11: Grafiek A toon die segregasiekromme wat met die huidige Darken-model bereken is en die segregasiekromme wat die verbeterde Darken-model bereken is, vir 'n kristal wat by 973 K uitgegloeï is en baie vinnig afgekoel is. Grafiek B toon dieselfde segregasiekrommes, behalwe dat die kristal wat by 973 K uitgegloeï is, baie stadig afgekoel is

verskillende tempo's afgekoel is. (Hierdie profiel is numeries bereken soos in bylaag A getoon word.)

Figuur 4.10 B toon die leemtekonsentrasie in die bulk van die Cu-kristal wat eerstens lineêre afgekoel is teen 0.5 K.s^{-1} tot by 298 K, waarna dit teen 0.5 K.s^{-1} verhit word. Terwyl die kristal se temperatuur laag is, is die leemte ewewigskonsentrasie op die oppervlak ook laag en diffundeer die leemtes van die bulk na die oppervlak. Soos die temperatuur van die kristal verhoog, word daar 'n punt bereik waar die leemte ewewigskonsentrasie op die oppervlak van die kristal groter is as die leemte konsentrasie in bulk en begin die leemtes in die kristal in diffundeer.

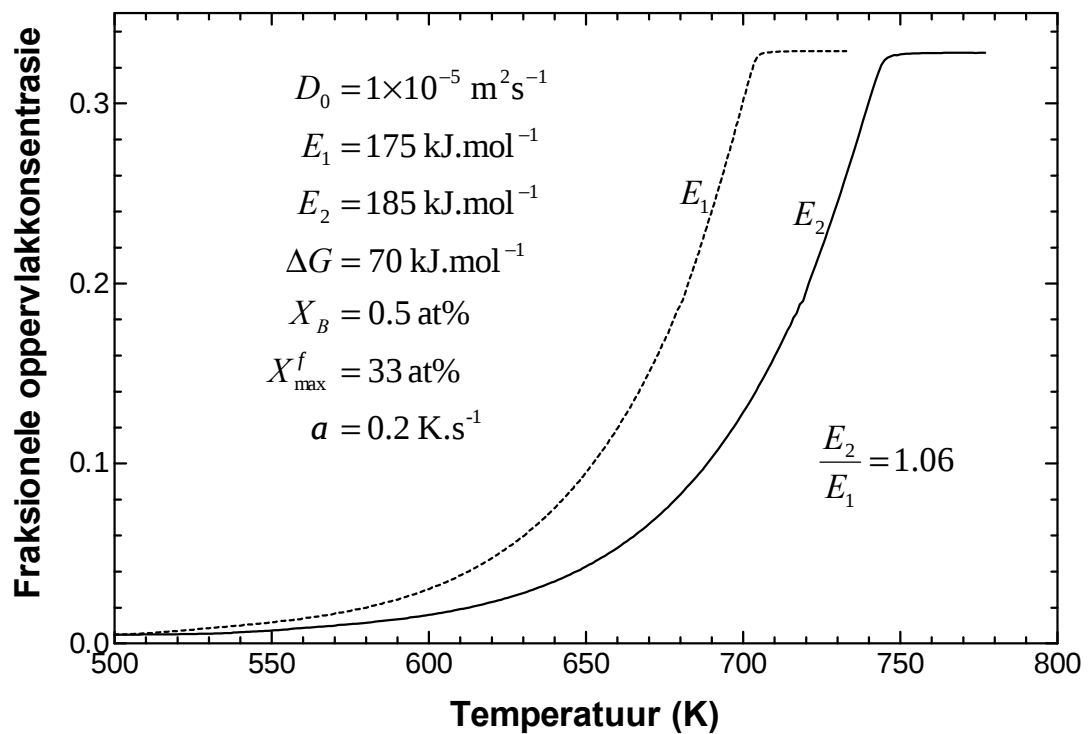
In figuur 4.11 A word die berekende segregasiekromme vir die Cu-kristal getoon, nadat dit so vinnig afgekoel is dat al die leemtes in die kristal vasgevang is. Uit die gesimuleerde segregasiekromme is dit duidelik dat die diffusiekoëffisiënt aanvanklik baie hoër is as wat deur die vorige Darken-model voorspel word. Dit is te wagte, aangesien die konsentrasie van die leemtes in die bulk die diffusiekoëffisiënt beïnvloed. Soos die temperatuur toeneem word daar 'n punt bereik waar die leemtekonsentrasie nie meer in oormaas is nie en veronderstel die segregasiekrommes van die vorige Darken-model en die verbeterde Darken-model dieselfde te wees. In figuur 4.11 A is dit egter duidelik dat die segregasiekrommes by die hoër temperature nie saamval nie. Die rede hiervoor is die geweldige verarming van die bulkkonsentrasie by lae temperature.

Die effek wat in figuur 4.11 A aangedui is, word vergroot deur die diffusiekoëffisiënt van die leemtes te verklein. Met die normale diffusiekoëffisiënt van leemtes is die afwyking so klein dat dit skaars sigbaar is.

'n Kristal wat baie stadig afgekoel is.

Gestel die Cu-kristal wat by 973 K uitgegloe is, word so stadig afgekoel dat daar by 0 K geen leemtes in die kristal is nie.

Tydens lineêre verhitting moet die leemtes eers vanaf die oppervlak in die kristal in diffundeer. Die diffusiekoëffisiënt in die bulk van die kristal is aanvanklik baie kleiner as wat verwag word en daar word verwag dat die segregasiekromme aanvanklik stadiger sal toeneem. Die berekende segregasiekromme vir die kristal word in figuur



Figuur 4.12: Die grafiek toon die verskuiwing van die segregasiekromme weens die verskil in die aktiveringsenergieë. Hierdie verskil in die aktiveringsenergieë word veroorsaak deur die verskil in oppervlakoriëntasie.

4.11 B getoon. In die grafiek kan gesien word dat die verskil in die segregasiekrommes wat met die verbeterde Darken-model en die vorige Darken-model bereken word, so klein is dat dit nie waarneembaar is nie. (Selfs al is die effek vergroot soos in die eerste ekstreme geval.)

Twee kristalle waarvan slegs die oppervlakoriëntasies verskillend is.

Gestel die twee Cu-kristalle is by 973 K uitgegloe en stadig afgekoel sodat daar geen leemtes by 0 K in die kristalle is nie. Verder word daar veronderstel dat die twee kristalle identies is, behalwe vir die oppervlakenergieë wat ongeveer met 12% verskil, weens die verskil in oppervlakoriëntasies.

Volgens die afleidings wat in hierdie hoofstuk gemaak is, sal die leemtevormingsenergieë vir die twee kristalle verskillend wees. Dit beteken dat die aktiveringsenergie E verskillend sal wees. Aangesien die leemtevormingsenergie ongeveer die helfte

van die aktiveringsenergie is, sal die aktiveringsenergie van die twee kristalle met ongeveer 6% verskil.

Indien die twee kristalle teen dieselfde tempo lineêr verhit word, sal die segregasiekromme van die kristal met die kleiner aktiveringsenergie na 'n laer temperatuur verskuif, soos in figuur 4.12 getoon word. Die verskuiwing word veroorsaak deur die verskil in die bulkdifusiekoëffisiënte by dieselfde temperatuur [51, 52, 63, 64, 65, 66].

Uit hierdie berekening is dit duidelik dat die afkoelingstempo van die kristalle, voordat daar met lineêre segregasiemetings begin word, belangrik is en dat 'n stadige afkoelingstempo baie van die effekte van leemtes uitskakel. Verder is dit ook duidelik dat die oppervlakoriëntasie die bulkdifusiekoëffisiënt onder die oppervlak beïnvloed wat die segregasiekromme verskuif.

In die volgende hoofstuk word die eksperimentele opstelling en prosedures beskryf wat gebruik is om eksperimenteel aan te toon dat die oriëntasie van 'n oppervlak 'n invloed op die segregasiekinetika het.

Deel II

Eksperimenteel

Hoofstuk 5

Eksperimentele opstellings en prosedures

5.1 Inleiding

In hierdie hoofstuk word van die eksperimentele tegnieke en prosedures wat tydens die studie gebruik is, bespreek. Baie van die tegnieke is bekend en daar word net kortliks 'n oorsig daarvan gegee. Die lineêre verhittingstegniek word egter in meer besonderhede bespreek, aangesien dit die belangrike gedeelte van die studie is.

Die volgorde waarin die prosedures en tegnieke bespreek word, is sover moontlik ook die volgorde waarin dit gebruik is vir die versameling van eksperimentele data in hierdie studie.

Tydens die studie is drie verskillende Cu-enkelkristalle bestudeer. Die prosedures en apparaatverstelling is deurgaans dieselfde gehou, om te verseker dat die data van die verskillende kristalle met mekaar vergelyk kan word. Dit is belangrik om die data van die verskillende kristalle te vergelyk, aangesien dit die doel van die studie is om te bepaal of die oppervlakoriëntasie 'n invloed op die gemete diffusiekoëffisiënt het.

In die volgende paragraaf word daar gekyk na die voorbereiding van die Cu-kristalle.

5.2 Voorbereiding van die Cu(0.1 at% Sb)-kristalle

Die doel van hierdie studie is om die segregasiekinetika vir verskillende oppervlakoriëntasies te bestudeer. Hiervoor is drie Cu-enkelkristalle (5N) van *MaTecK* in Duitsland aangekoop [67], waarvan die oppervlakoriëntasies binne 0.1° van die (111)-, (110)- en (100)-oppervlakke gesny is.

Die Cu-kristalle is met Sb gedoteer, aangesien dit uit die literatuur [68, 69, 70, 71] bekend is dat Sb na die oppervlak van 'n Cu-kristal segregeer. Die Sb-konsentrasie moes aan die volgende voorwaardes voldoen ten einde 'n Cu/Sb-sisteem te verkry waarvan die Sb na die oppervlak sal segregeer.

1. Die Sb-konsentrasie moes minder as die maksimum oplosbaarheid van Sb in Cu wees.
2. Die Sb-konsentrasie moes sodanig wees dat die segregasie binne 'n gerieflike tyd plaasvind.
3. Die Sb-konsentrasie moes so laag wees dat die oplossing as 'n ideale oplossing gesien kan word. (Sien hoofstuk 3)
4. Die Sb-konsentrasie moes homogeen deur die Cu-enkelkristalle versprei wees.

Dit is belangrik dat die Cu/Sb-kristalle aan bogenoemde vereistes voldoen, aangesien dit die aannames is waarop die wiskundige modelle gebaseer is. Om aan bostaande vereiste te voldoen, is die Cu-enkelkristalle met 0.1 at% Sb gedoteer deur dit vir 55 dae uit te gloei by 1173 K.

In die res van die paragraaf word daar verduidelik hoe die Cu-kristalle met 0.1 at% Sb gedoteer is.

5.2.1 Opdamping van 'n lagie Sb

'n Dun lagie Sb is op die agterkant van elke Cu-kristal opgedamp. Die massa van die opgedampte lagie is sodanig dat die Sb-konsentrasie in die kristal na uitgloeïing 0,1 at% is. Die agterkante van die Cu-kristalle is gebruik om te verseker dat die hoogs geordende oppervlakke nie beskadig nie.

Die massa Sb wat opgedamp moes word.

Die massa Sb wat op 'n Cu-kristal opgedamp moes word om 'n konsentrasie van 0.1 at% Sb te gee, is met die volgende vergelyking bereken:

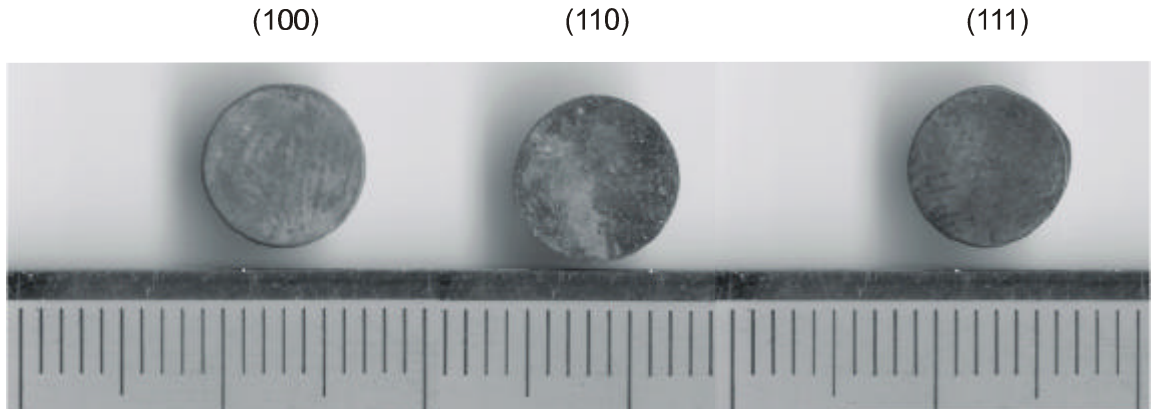
$$m_{Sb} = \frac{m_{Cu} X_{Sb} M_{Asb}}{(1 - X_{Sb}) M_{ACu}} \quad (5.1)$$

waar m_{Sb} die massa Sb is wat opgedamp moet word, m_{Cu} is die Cu-kristal se massa, M_{Asb} is die atoommassa van Sb, M_{ACu} is die atoommassa van Cu en X_{Sb} is die fraksionele konsentrasie van die Sb in die Cu/Sb-kristal.

Die massa Sb wat op die verskillende Cu-kristalle opgedamp moet word, soos dit met vergelyking 5.1 bereken is, word in tabel 5.1 getoon.

Kristal	Massa Cu (mg)	Massa Sb (mg)
(111)	477.860 ± 0.017	0.916
(110)	446.350 ± 0.015	0.856
(100)	429.586 ± 0.012	0.824

Tabel 5.1: Die tabel toon die berekende massa Sb wat op die Cu-kristalle opgedamp moet word vir 'n bulkkonsentrasie van 0.1 at% Sb.



Figuur 5.1: Die geskandeerde beelde van drie Cu-enkelkristalle waarmee die grootte van die area bereken is.

Tydens opdamping word die dikte van die Sb-lagie gemeet. Die dikte kan gebruik word om die Sb-lagie se massa te bereken indien die Sb-lagie se basis-area bekend is. Aangesien die Sb-lagie op die Cu-kristal groei, is die Cu-kristal se area gelyk aan die Sb-lagie se basis-area. Die Cu-kristal se area kan dus gebruik word om die dikte van die Sb-lagie te bereken met:

$$d_{Sb} = \frac{m_{Sb}}{A_{Cu}\rho_{Sb}} \quad (5.2)$$

met d_{Sb} die dikte van die Sb-lagie, A_{Cu} die area van die Cu-kristal waarop die Sb-lagie groei en ρ_{Sb} die digtheid van Sb.

Die area van 'n Cu-kristal is bepaal deur 'n beeld van die oppervlak te skandeer. (*HP*-platbed skandeerder, sien figuur 5.1). 'n Program is geskryf waarmee die Cu-kleurige beeldsegmente ("pikself") in die geskandeerde beeld getel is. Die oppervlak van die Cu-kristal is daarna bereken deur die aantal Cu-kleurige beeldsegmente te vermenigvuldig met die oppervlak van een beeldsegment. Die area van een beeldsegment is uit die resolusie van die skandeerder bereken as $4.4067 \times 10^{-9} \text{m}^{-2}$. Die area van die Cu-kristalle wat bereken is, word in tabel 5.2 getoon.

Kristal	Aantal beeldsegmente	Oppervlak (m^2)	d_{sb} ($k\text{\AA}$)
(111)	11 805	5.2056×10^{-5}	26.34
(110)	11 350	5.0050×10^{-5}	25.60
(100)	11 986	5.2855×10^{-5}	23.34

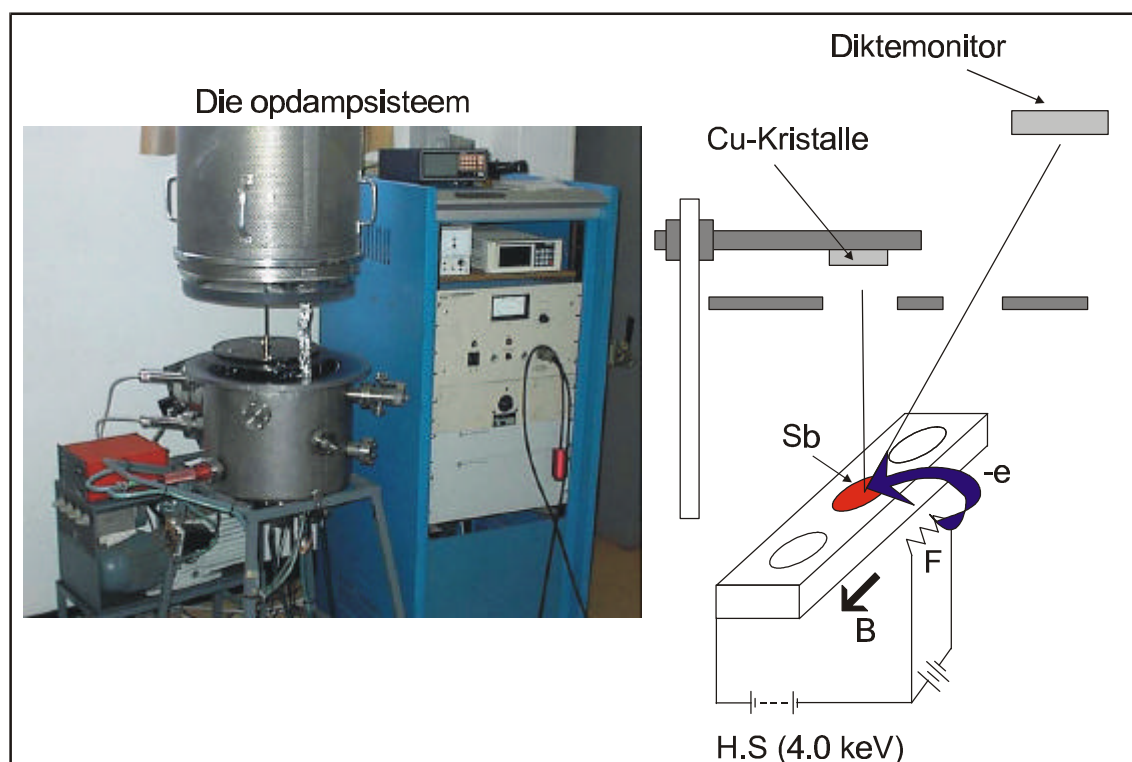
Tabel 5.2: In die tabel word die area van die drie kristalle getoon, soos dit bereken is uit die geskandeerde beeld. Die tabel toon ook die dikte van die Sb wat opgedamp moet word vir 'n bulkkonsentrasie van 0,1at%.

Die opdampsisteem

'n Foto en 'n grafiese voorstelling van die opdampapparaat word in figuur 5.2 getoon. 'n Stroom word deur die wolfram filament F gestuur, met die doel om dit te verhit, sodat dit elektrone kan vrystel. Die elektrone word met 'n spanning van 4 keV versnel en met 'n magneetveld B gebuig sodat dit op die kroesie waarin die Sb is, val. Hierdie invallende elektrone verhit die Sb sodat dit smelt en Sb-dampe vorm wat op die Cu-kristal neerslaan.

Die dikte van die Sb-lagie word gemeet met 'n kwartskristal wat sodanig in die sisteem geplaas is, dat die Sb op beide die Cu-kristal en kwartskristal neerslaan. Soos die Sb op die kwartskristal neerslaan, verander die natuurlike vibrasie frekwensie van die kwartskristal en uit die verandering in die vibrasie frekwensie kan die dikte van die Sb-lagie bepaal word.

Voordat die Cu-kristalle in die opdampsisteem geplaas is, is die kristalle se agterkante meganies gepoleer tot $1\mu\text{m}$. Die kristalle is daarna in 'n ultrasoniese bad met aseton gewas. Die aseton is daarna met gedistilleerde water afgespoel en die Cu-kristalle is met stikstof drooggeblaas. Daarna is die Cu-kristalle saam met 'n aantal kontrolekristalle in die opdampsisteem geplaas en die vakuumpompe is aangeskakel. Die sisteem is afgepomp tot 'n druk van 2×10^{-6} torr voordat daar met die opdamping begin is.

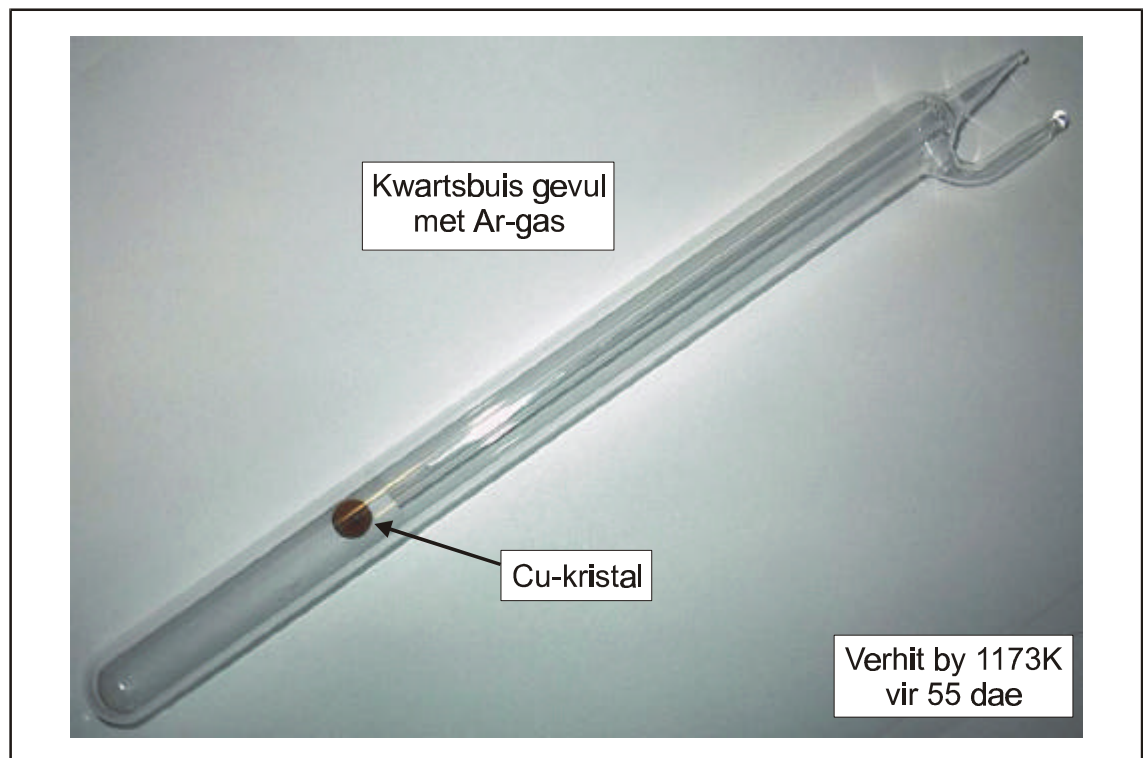


Figuur 5.2: 'n Foto en 'n skematiese voorstelling van die opdampsisteem wat gebruik is vir die opdamming van 'n 25.0 kÅ Sb-lagie.

Die Cu-kristalle is saam in die Sb-damp geplaas en 'n lagie van 25.0 kÅ Sb is op die Cu-kristalle gegroei. Na opdamming is die Cu-kristalle geweeg om die massa van die opgedampte Sb-lagie te bepaal. Die resultate van die opdamming word in tabel 5.3 getoon.

Kristal	Massa Sb opgedamp (mg)	Verwagte Sb-konsentrasie ($at\%$)
(111)	0.759	0.0828
(110)	0.762	0.0890
(100)	0.809	0.0982

Tabel 5.3: In die tabel word die massa van die opgedampte Sb op die kristalle getoon, asook die verwagte Sb-konsentrasie in die kristalle.

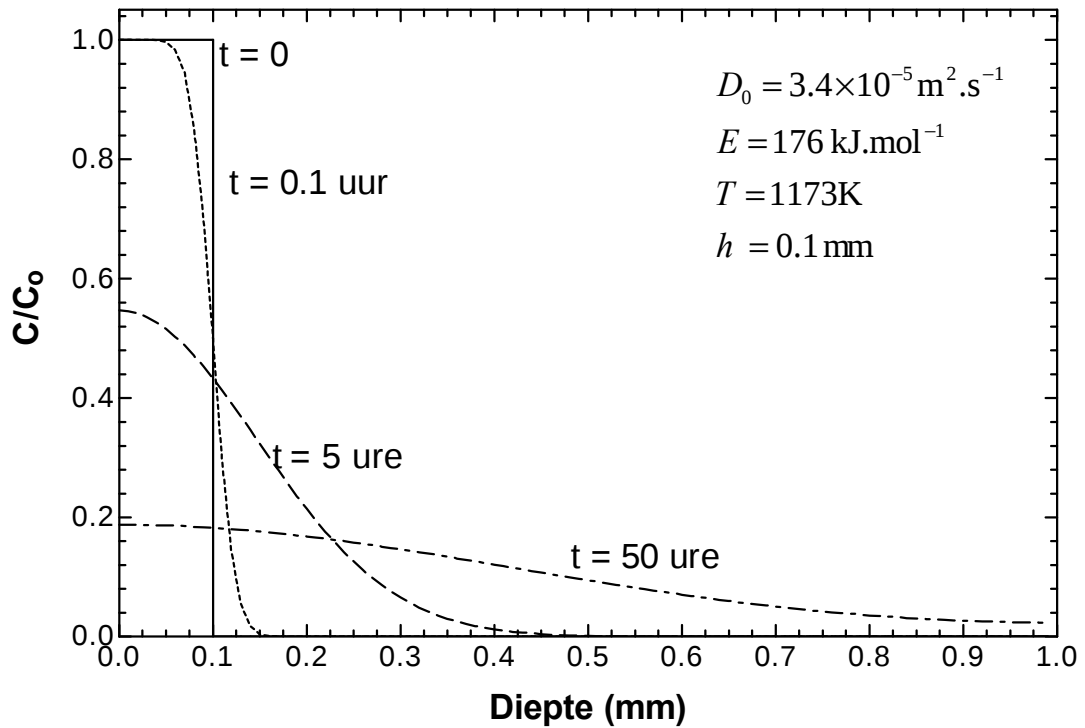


Figuur 5.3: 'n Foto van die kwartsbuis waarin die Cu-kristalle onder 'n Ar-atmosfeer verseël is en vir 55 dae by 1173 K (900°C) uitgegloeï is.

5.2.2 Uitgloeïing van Cu-kristalle

Die Cu-kristalle, met die opgedamppte Sb-lagie, is in 'n kwartsbuis onder 'n Ar-atmosfeer verseël om te verhoed dat die kristalle oksideer tydens verhitting. 'n Foto van die kwartsbuis word in figuur 5.3 getoon. Die kwartsbuis met die Cu-kristalle in, is vir 55 dae by 1173 K uitgegloeï, om te verseker dat die Sb egalig in 'n Cu-kristal versprei is.

Die verhittingstyd, om te verseker dat die Sb egalig in die Cu-kristal versprei is, is bereken deur die konsentrasieprofiel van Sb te bereken deur van vergelyking 5.3 gebruik te maak. Die verskillende modelle wat gebruik kan word om die konsentrasieprofiel te bereken, word in bylaag A bespreek. Die Sb-konsentrasieprofiel wat met vergelyking 5.3 bereken is vir verskillende verhittingstye, word in figuur 5.4 getoon:



Figuur 5.4: In die figuur word die Sb-konsentrasieprofiel vir verskillende uitglouetye getoon. Die profiel is met vergelyking 5.3 bereken.

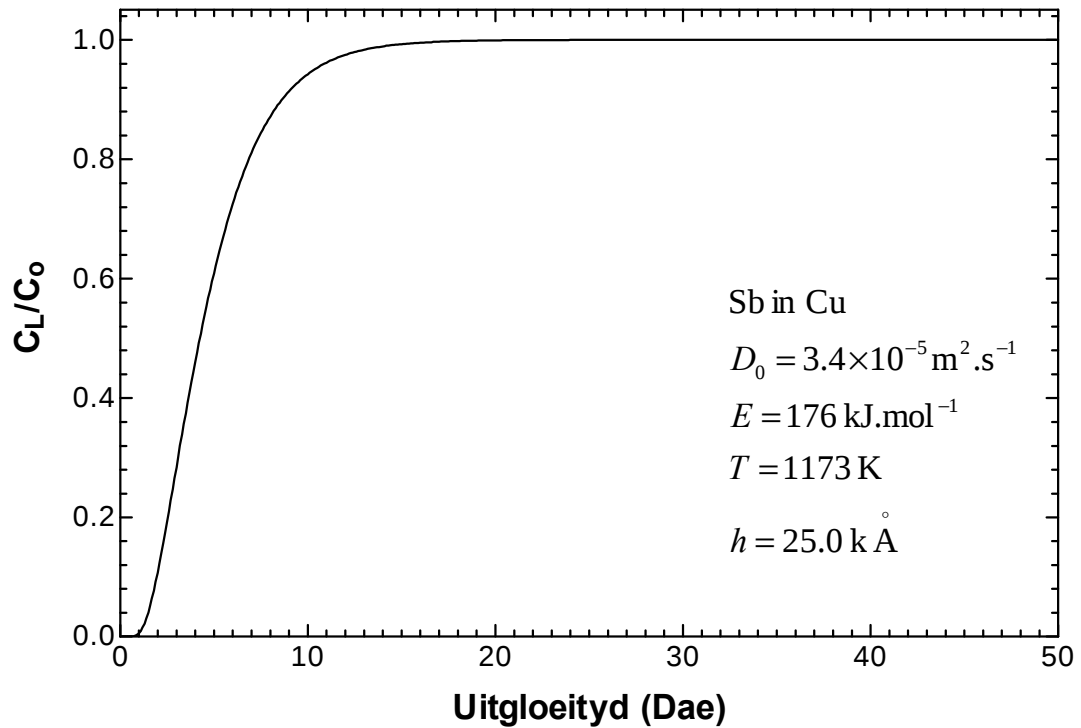
$$C = C_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h + 2nL - x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h - 2nL + x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5.3)$$

waar C_0 die aanvangskonsentrasie, D die diffusiekoëffisiënt, t die uitglouetyd, h die dikte van die opgedampte laag en L die dikte van die Cu-kristal is.

As 'n maatstaf vir die egaligheid van die Sb-konsentrasie is die verhouding van die Sb-konsentrasie by $x = L$ en $x = 0$ gebruik.

$$\text{Egaligheid} = \frac{C_{x=L}}{C_{x=0}} \quad (5.4)$$

'n Grafiek van die egaligheid as 'n funksie van verhittingstyd word in figuur 5.5 getoon. Hieruit is dit bepaal dat die Cu-kristalle vir 38 dae by 1173 K verhit moet



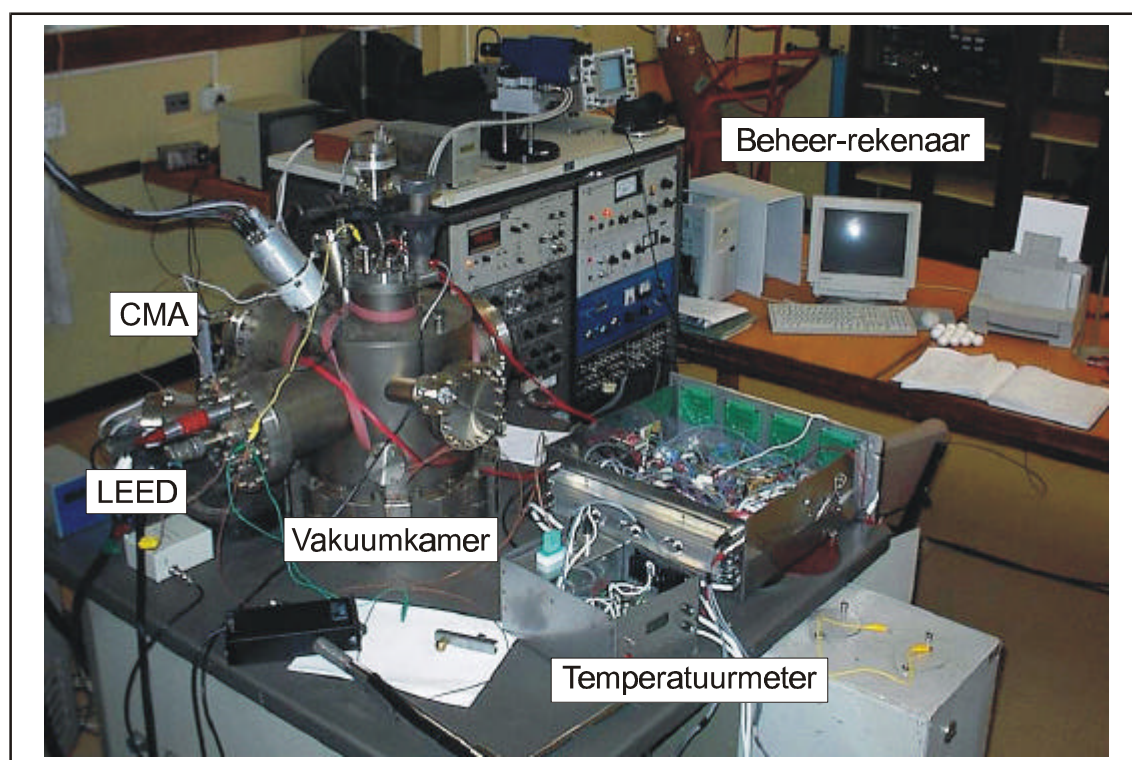
Figuur 5.5: Die grafiek toon die egaligheid van die Sb-bulkkonsentrasie in 'n Cu-kristal as 'n funksie van die uitgloeidingstyd by 900 °C.

word om 'n egaligheid van 0.9999 te verkry. As voorsorgmaatreël is die kristalle vir 55 dae verhit.

Na verhitting is die kristalle geweeg om die toename in die massa as gevolg van die Sb te bepaal. Die resultate word in tabel 5.4 getoon.

Kristal	Massa Sb (mg)	Sb-konsentrasie (at%)
(111)	0.748	0.0816
(110)	0.750	0.0876
(100)	0.801	0.0972

Tabel 5.4: Die massa en die konsentrasie Sb in die Cu-kristalle nadat dit uitgloeie is, word hier getoon.



Figuur 5.6: 'n Foto van die AES-sisteem wat tydens die studie gebruik is om die segregasie van Sb in Cu te bestudeer.

5.3 Auger-Elektronspektroskopie

Die basiese beginsels van AES word volledig in die volgende boeke en artikels bespreek [72, 73, 74]. In hierdie gedeelte word slegs die apparaat en die verstellings wat tydens die studie gebruik is, gedokumenteer.

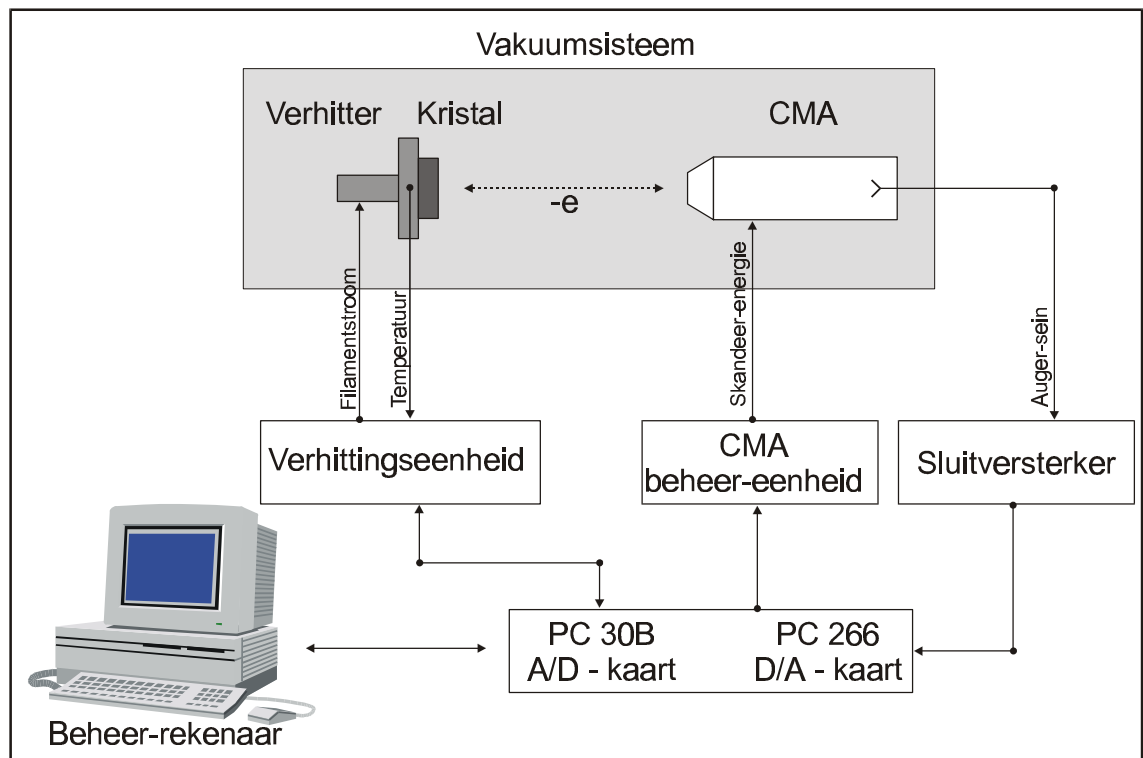
'n Foto van die AES-sisteem wat tydens die studie gebruik is, word in figuur 5.6 getoon. Die sisteem het uit die volgende komponente bestaan:

1. 'n Varian ultra-hoë vakuumsisteem met 'n ionpomp (240 liter/s) waarmee 'n druk van ongeveer 1×10^{-9} torr bereik is.
2. 'n Analooë AES-elektrongeewer, modelnommer 20-320A, van Perkin Elmer. Die primêre energie van die elektronbundel is op 3 keV gestel vir die opneem

van Auger-spektra en op 2 keV vir die elastiese piek. Die filamentstroom is konstant gehou op 3.2 A en die emmisiestroom is konstant gehou op 1.5 mA. Die Auger-spektra is met 'n bundelstroom van $4.9 \mu\text{A}$ verkry.

3. 'n Perkin Elmer 20-070 skandeereenheid. Die eenheid kan die elektronbundel oor die kristal se oppervlak skandeer, waarmee 'n geabsorbeerde-stroombeeld (ABS) van die oppervlak verkry kan word. Die eenheid is aangepas sodat die elektronbundel ekstern met 'n rekenaar beheer kan word. Die verandering het dit moontlik gemaak dat die ABS-beeld met 'n rekenaar opgeneem kan word en dat die beeld digitaal gestoor kan word. Dit het verder ook nog die voordeel dat die elektronbundel op enige posisie in die beeld geplaas kan word om 'n Auger-spektrum van die betrokke posisie op die kristal te neem.
4. 'n Enkeldeurlaat Perkin Elmer 15-110B silindriese spieëlanaliseerder(CMA). Die analiseerder se openinge is tydens die studie op die medium verstelling gestel.
5. 'n Perkin Elmer 11-500A *Auger System Control*. Die eenheid beheer die spannings op die CMA se silinders, sodat slegs elektrone met 'n spesifieke energie deur die CMA kan beweeg na die elektronvermenigvuldiger. Die eenheid is in die eksterne modus gebruik, sodat die CMA se deurlaatenergie met 'n rekenaar beheer kan word. Auger-spektra kon dus digitaal opgeneem word.
6. 'n PHI 415B hoogspanningsbron vir die elektronvermenigvuldiger. Die vermenigvuldigerspanning vir die opneem van 'n Auger spektrum is op 2250 V gestel en vir die elastiese piek is dit op 1250 V gestel.
7. 'n PHI model 122 sluitversterker is as volg gestel: die sensitiwiteit op 0.2 mV; die modulasie-amplitude op 4 eV en die tydkonstante op 0.3 sekondes.
8. 'n PHI 04-177 ioongeweer is gebruik met die emmisiestroom gestel op 25 mA en 'n rastergrootte van 4 mm^2 .
9. Daar is ook 'n LEED-eenheid met 'n Varian 981-2148 LEED-beheereenheid. Die LEED-eenheid se elektrongeweer word met Varian 981-0127 eenheid beheer en LEED-foto's is met 'n HP 30C digitale kamera geneem.

Die AES-apparaat is gerekenariseer deur *JJ Terblans* en 'n volledig beskrywing van die sagteware word gegee in die volgende artikels [29, 75] gegee.



Figuur 5.7: 'n Grafiese voorstelling van die rekenaarbeheerde AES-sisteem wat gebruik is om die segregasiedata te versamel.

'n Grafiese voorstelling van die beheerstelsel word in figuur 5.7 getoon. Vir die opneem van Auger-spektra word die CMA se deurlaatenergie met 'n rekenaar beheer, terwyl die intensiteit van die Auger-sein met die rekenaar gemeet en gestoor word. Die monster-verhittingseenheid word ook met die rekenaar beheer, wat dit moontlik maak om die kristal op 'n geprogrammeerde wyse te verhit om byvoorbeeld die temperatuur lineêr met tyd te laat toeneem of afneem. Aangesien beide die monster-verhittingseenheid en die opneem van Auger-spektra met dieselfde rekenaar beheer word, kan die Auger-spektra opgeneem word terwyl die kristal verhit word.

Tydens die studie is die volgende rekenaar en beheerkaarte gebruik:

1. Pentium I - 200MHz met 64MB geheue en 4.1 GB hardeskyf. Die bedryfstelsel van die rekenaar was Windows 98.
2. 'n PC-266 digitaal-na-analoog (D/A) kaart van Eagle Electronics [76]. Die

kaart het 4 kanale elk met 'n 16-bis digitaal-na-analoog omsetter wat 'n spanning tussen -10 en $+10$ volt kan uitsit. Die kaart het 'n stabiliseringstyd van $2 \mu s$.

3. 'n PC30B kaart van Eagle Electronics [77] wat 16, 12-bis, analoog-na-digitaal (A/D) kanale het. Elke kanaal kan 'n spanning tussen -10 en $+10$ volt lees en die akkuraatheid is ± 1 -bis. Die kaart kan maksimum teen 30kHz lees.

5.4 Kwantifisering van AES

'n Elektronbundel met 'n primêre energie E_0 en 'n bundelstroom I_0 val in op 'n matriks M met 'n invalshoek α , tussen die normaal op die oppervlak en die elektronbundel. Die Auger-elektrone wat deur die elektronbundel opgewek word, word met 'n spektrometer (CMA) waargeneem by 'n hoek θ ten opsigte van die normaal. Gestel die spektrometer het 'n transmissiedoeltreffendheid $T(E_A)$ en die elektronvermenigvuldiger se doeltreffendheid is $D(E_A)$. Dan kan die totale stroom Auger-elektrone vanaf element A in matriks M , bereken word met [15, 21, 30, 78, 79]:

$$I_A = I_0 \varepsilon \sigma_A(E_0) \text{Sec}(\alpha) R_A^{(M)} T(E_A) D(E_A) \int_0^\infty N_A(z) e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz \quad (5.5)$$

waar ε die waarskynlikheid vir 'n Auger-oorgang, $\sigma_A(E_0)$ die waarskynlikheidsdeursnee van element A vir 'n elektron met 'n energie E_0 , $R_A^{(M)} = [1 + r_M(E_A)]$ met $r_M(E_A)$ die terugverstrooiingsfaktor wat afhanklik is van die matriks M_A en die bindingsenergie van die kernvlakelektrone wat betrokke is by die Auger-oorgang. $N_A(z)$ is die konsentrasie van A op 'n diepte z vanaf die oppervlak en $\lambda_A^{(M)}$ is die onelastiese vrye padlengte van 'n Auger-elektron van element A in matriks M .

Die meeste onbekende terme in vergelyking 5.5 kan uitgeskakel word, deur die Auger-stroom van element A in die matriks M te deel met die Auger-stroom van 'n suiwer standaard van element A wat op dieselfde sisteem onder dieselfde toestande geneem is.

$$\frac{I_A^{(M)}}{I_A^{(\infty)}} = \frac{R_A^{(M)} \int_0^\infty N_A^{(M)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz}{R_A^{(\infty)} \int_0^\infty N_A^{(\infty)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(\infty)} \cos(\theta)} dz} \quad (5.6)$$

$$I_A^{(M)} = \frac{I_A^{(\infty)} R_A^{(M)} \int_0^\infty N_A^{(M)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz}{R_A^{(\infty)} \int_0^\infty N_A^{(\infty)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(\infty)} \cos(\theta)} dz} \quad (5.7)$$

Bogenoemde vergelyking kan vereenvoudig word deur die terme $N_A(z)$ te herskryf en die integraal terme te bereken. Uit die atomiese digtheid volg dit dat:

$$N_A^{(\infty)} = \left(a_A^{(\infty)}\right)^{-3} \quad \text{en} \quad N_A^{(M)} = X_A \left(a_A^{(M)}\right)^{-3} \quad (5.8)$$

met $N_A^{(\infty)}$ die atomiese digtheid van suiwer A , $N_A^{(M)}$ die atomiese digtheid van die A in die matriks M , $a_A^{(\infty)}$ die atoomgrootte van element A in suiwer A , $a_A^{(M)}$ die atoomgrootte van A in matriks M en X_A is die fraksionele konsentrasie van element A in die matriks M .

Vir die geval van *oppervlaksegregasie* is dit slegs die oppervlaklaag se samestelling wat verander. Deur die integraal term bo die lyn in vergelyking 5.7 op te deel in twee integrale, kan die gedeelte van die Auger-sein wat van die atome van element A in die oppervlaklaag afkom, bepaal word.

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty N_A^{(M)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz \\ &= \int_0^d N_A^{(M)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz + \int_d^\infty N_A^{(M)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz \\ &= \frac{X_A^{(\phi)}}{\left(a_A^{(M)}\right)^3} \int_0^d e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz + \frac{X_A^{(B)}}{\left(a_A^{(M)}\right)^3} \int_d^\infty e^{-z/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} dz \\ & \vdots \\ &= \frac{\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)}{\left(a_A^{(M)}\right)^3} \left[X_A^{(\phi)} - X_A^{(\phi)} e^{-d/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} + X_A^{(B)} e^{-d/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} \right] \quad (5.9) \end{aligned}$$

Met $X_A^{(\phi)}$ die fraksionele konsentrasie van element A in die oppervlaklaag is, $X_A^{(B)}$ die fraksionele konsentrasie in die bulk, $a_A^{(M)}$ die atoomgrootte van element A in die matriks M en d die intervlakafstand.

Vir die suiwer element kan die integraal term onder die lyn in vergelyking 5.7 vereenvoudig word na:

$$\int_0^\infty N_A^{(\infty)}(z) e^{-z/\lambda_A^{(\infty)} \cos(\theta)} dz = \frac{\lambda_A^{(\infty)} \cos(\theta)}{(a_A^{(\infty)})^3} \quad (5.10)$$

met $a_A^{(\infty)}$ die atoomgrootte van element A in suiwer A .

Deur nou vergelykings 5.9 en 5.10 in vergelyking 5.7 te stel volg:

$$I_A^{(M)} = \frac{I_A^{(\infty)} R_A^{(M)} \lambda_A^{(M)} (a_A^{(\infty)})^3 \left[X_A^{(\phi)} - X_A^{(\phi)} e^{-d/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} + X_A^{(B)} e^{-d/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} \right]}{R_A^{(\infty)} \lambda_A^{(\infty)} (a_A^{(M)})^3} \quad (5.11)$$

Met die vergelyking kan die oppervlakkonsentrasie van element A bereken word. Dit is egter beter om van die verhouding $[I_A^{(M)}/I_B^{(M)}]$ gebruik te maak en sodoende ander faktore, soos byvoorbeeld 'n stadige verandering in die versterking uit te skakel.

Op 'n soortgelyke wyse as wat vergelyking 5.11 afgelei is, kan vergelyking 5.12 afgelei word wat $I_B^{(M)}$ beskryf.

$$I_B^{(M)} = \frac{I_B^{(\infty)} R_B^{(M)} \lambda_B^{(M)} (a_B^{(\infty)})^3 \left[X_B^{(\phi)} - X_B^{(\phi)} e^{-d/\lambda_B^{(M)} \cos(\theta)} + X_B^{(B)} e^{-d/\lambda_B^{(M)} \cos(\theta)} \right]}{R_B^{(\infty)} \lambda_B^{(\infty)} (a_B^{(M)})^3} \quad (5.12)$$

Deur nou vergelykings 5.11 en 5.12 te gebruik kan 'n uitdrukking vir $[I_A^{(M)}/I_B^{(M)}]$ verkry word. Met dié uitdrukking en die aanname dat $X_A^{(\phi)} + X_B^{(\phi)} = 1$, kan vergelyking 5.13 afgelei word. Die vergelyking kan gebruik word om die oppervlakkonsentrasie van element A te bereken.

$$X_A^{(\phi)} = \frac{\left[\frac{I_A^{(M)}}{I_B^{(M)}} \right] X_B^{(B)} e^{-d/\lambda_B^{(M)} \cos(\theta)} - e^{-d/\lambda_B^{(M)} \cos(\theta)} + 1 - X_A^{(B)} e^{-d/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)}}{\left(1 - e^{-d/\lambda_A^{(M)} \cos(\theta)} \right) - \left[\frac{I_A^{(M)}}{I_B^{(M)}} \right] \left(1 - e^{-d/\lambda_B^{(M)} \cos(\theta)} \right)} \quad (5.13)$$

met

$$= \frac{I_A^{(\infty)} R_B^{(\infty)} \lambda_B^{(\infty)} (a_A^{(\infty)})^3 R_A^{(M)} \lambda_A^{(M)} (a_B^{(M)})^3}{I_B^{(\infty)} R_A^{(\infty)} \lambda_A^{(\infty)} (a_B^{(\infty)})^3 R_B^{(M)} \lambda_B^{(M)} (a_A^{(M)})^3}$$

Die terugverstrooiingsfaktor: $r_M(E_b)$ is 'n funksie van die matriks M en die bindingsenergie van die elektrone wat betrokke is by die Auger-oorgang gee aanleiding tot 'n Auger-elektron met 'n energie E_b . In hierdie studie is $r_M(E_b)$ bereken met Shimizu [80, 81, 82] se vergelyking 5.14.

$$r_M = (2.34 - 2.10Z^{0.14}) \left(\frac{E_0}{E_b} \right)^{-0.35} + (2.58Z^{0.14} - 2.98) \quad (5.14)$$

waar Z die atoomgetal is, E_0 die primêre energie van die invallende elektrone (3 keV) en E_b die ionisasie-energie van die Auger-elektrone. ($E_b = 938$ vir Cu en $E_b = 533$ vir Sb)

Die onelastiese vrye padlengte: λ van die Auger-elektrone in die matriks is met Tanuma, Powell en Penn [81, 83, 84] se vergelyking bereken.

$$\lambda = E / \left\{ E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2) \right] \right\} \quad (5.15)$$

waar

E die elektron-energie is,

$E_p = 28.8 (N_V \rho / M)^{1/2}$ die vry-elektron plasmonenergie is

met N_V die aantal valenselektrone (11 vir Cu en 15 vir Sb), ρ die bulkdigtheid en M die atoommassa

$$\beta = -0.0216 + 0.944/E_p + 7.39 \times 10^{-4} \rho,$$

$$\gamma = 0.191 \rho,$$

$$C = 1.97 - 0.91 N_V \rho / M$$

$$D = 53.4 - 20.8 N_V \rho / M$$

Die bulkdigtheid van die matriks ($\rho^{(M)}$) is bereken met:

$$\rho^{(M)} = \rho_A^{(\infty)} X_A^{(B)} + \rho_B^{(\infty)} X_B^{(B)}$$

waar $\rho_A^{(\infty)}$ die bulkdigtheid van suiwer A is, $X_A^{(B)}$ die fraksionele konsentrasie van A in die matriks M , $\rho_B^{(\infty)}$ die bulkdigtheid van suiwer B en $X_B^{(B)}$ die fraksionele konsentrasie van B in die matriks M .

$$(\rho_{Sb}^{\infty} = 6.68 \text{ g.cm}^{-3} \text{ en } \rho_{Cu}^{\infty} = 8.96 \text{ g.cm}^{-3})$$

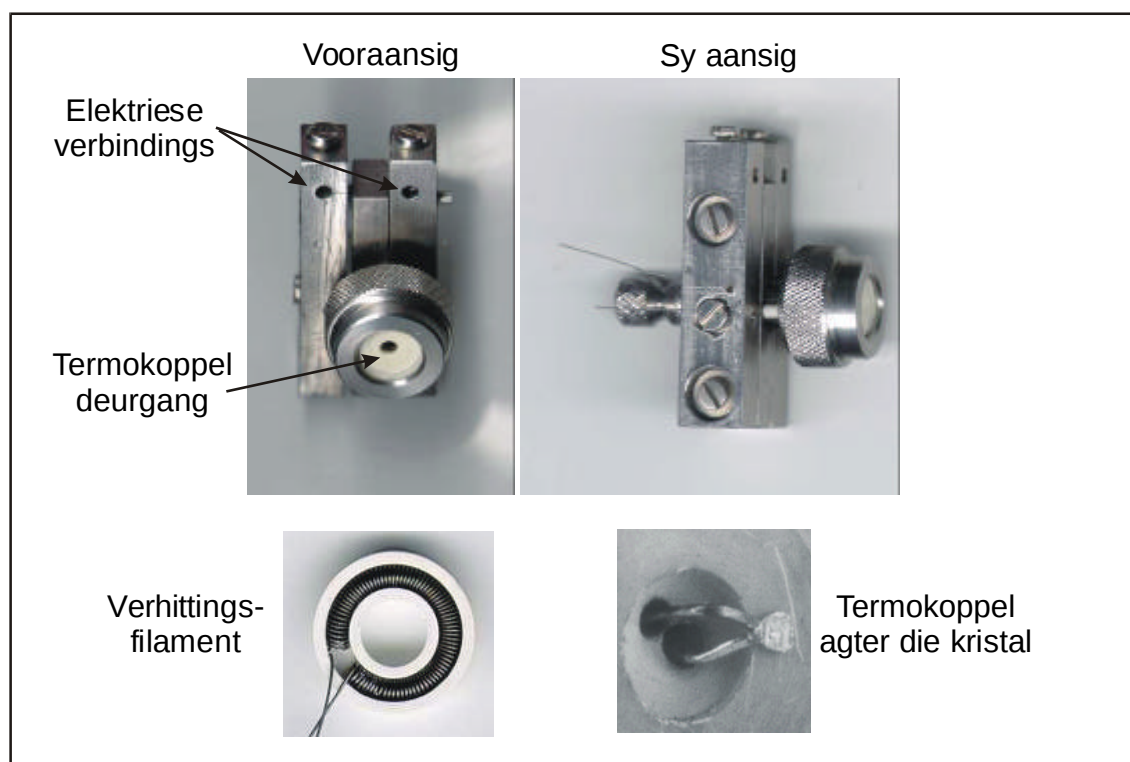
Die atoomgrootte: ($a_A^{(M)}$) van element A in die matriks M is bereken met:

$$a_A^{(M)} = a_B^{(M)} = a_A^{(\infty)} X_A^{(B)} + a_B^{(\infty)} X_B^{(B)}$$

waar $a_A^{(\infty)}$ die atoomgrootte van suiwer A is, $X_A^{(B)}$ die fraksionele konsentrasie van A in die matriks M , $a_B^{(\infty)}$ die atoomgrootte van suiwer B en $X_B^{(B)}$ die fraksionele konsentrasie van B in die matriks M .

$$(a_{Cu}^{(\infty)} = 2.28 \text{ \AA} \text{ en } a_{Sb}^{(\infty)} = 3.11 \text{ \AA})$$

Die intervlakafstand: d is bereken met:



Figuur 5.8: Foto's van die nuwe verhitter wat tydens die studie ontwikkel is. 'n Groot voordeel van die verhitter is die termokoppel wat direk teen die kristal se agterkant druk.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

waar a die roosterkonstante is en hkl die Miller-indekse van die vlak is.

(a , die roosterkonstante vir Cu is $3.61 \text{ \AA}$)

5.5 Die nuwe doelgemaakte verhitter

Die hoofdoel van hierdie studie, die bestudering van die oppervlakafhanklikheid van segregasie, het vereis dat 'n nuwe verhitter gebou moes word, om te verseker dat

segregasiemetings van verskillende kristalle vergelykbaar is. Ten einde hierdie doel te bereik, is die volgende vereistes gestel vir die ontwerp en bou van 'n nuwe verhitter.

1. Die termokoppel moet direk teen die kristal se agterkant vasdruk.
2. Die termokoppel moet nie vervang word as die kristalle omgeruil word nie. (Al die kristalle se temperatuur moet met dieselfde termokoppel gemeet word.)
3. 'n Kristal moet maklik en vinnig omgeruil kan word.
4. Die verhitter se filament moet ook behoue bly as die kristalle geruil word.

In kort kom dit daarop neer dat alles dieselfde moet bly as die kristalle geruil word, dit moet slegs die kristal se oriëntasie wees wat verander het.

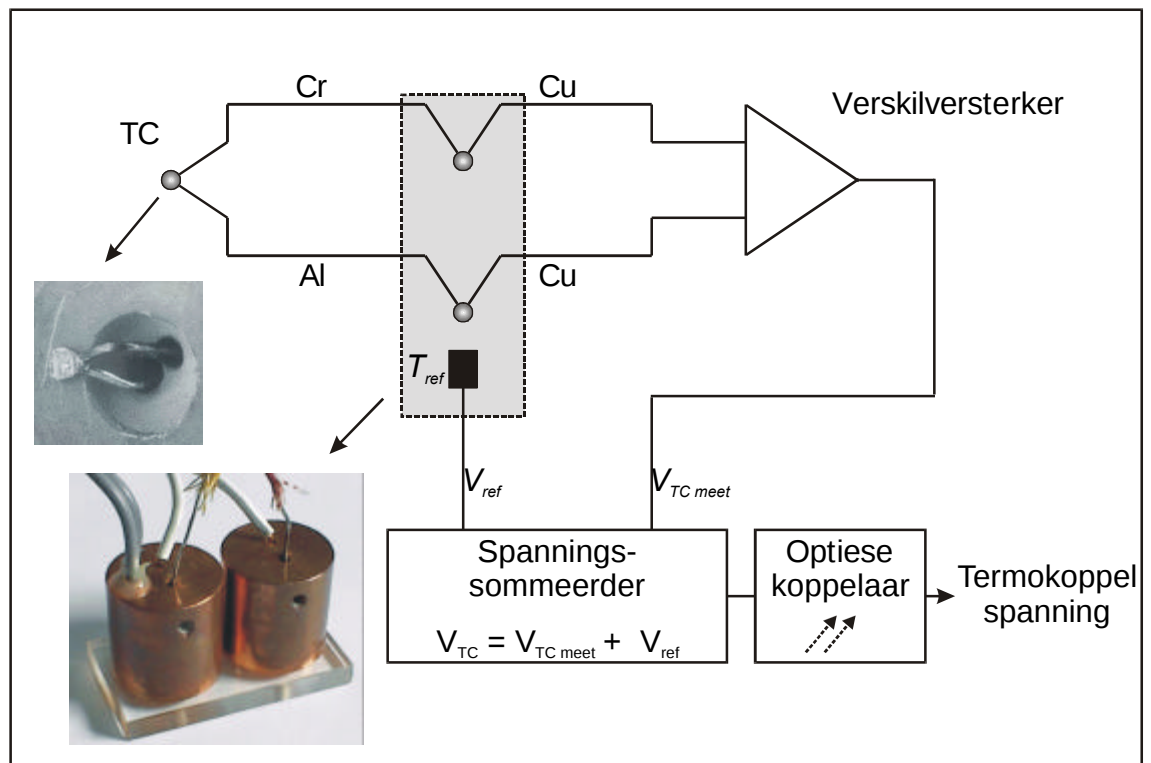
Hierdie vereistes is gebruik en 'n nuwe verhitter is ontwerp en gebou [85]. 'n Foto van dié nuwe verhitter word in figuur 5.8 getoon. Die nuwe verhitter is in die studie gebruik om die kristalle te verhit, terwyl die segregasie met AES gemonitor is.

5.6 Temperatuurmeting

Aangesien die temperatuurgebied waarin segregasie gemeet word baie groot is, word die kristal se temperatuur met 'n K-tipe termokoppel gemeet. In bylaag B word die verskillende termokoppels bespreek.

Een van die groot vereistes van die studie is dat alle metings herhaalbaar moet wees en dat die metings met mekaar vergelyk kan word. Daar is gevind dat die bestaande temperatuur-meeteenheid nie aan die vereiste voldoen nie en daar is besluit om 'n nuwe temperatuur-meeteenheid te bou.

Voordat daar met die ontwerp van die nuwe eenheid begin is, is daar eers 'n studie van termokoppels gemaak. In die studie is daar gekyk na die meettegnieke. 'n Kort opsomming van hierdie studie word in bylaag B gegee.

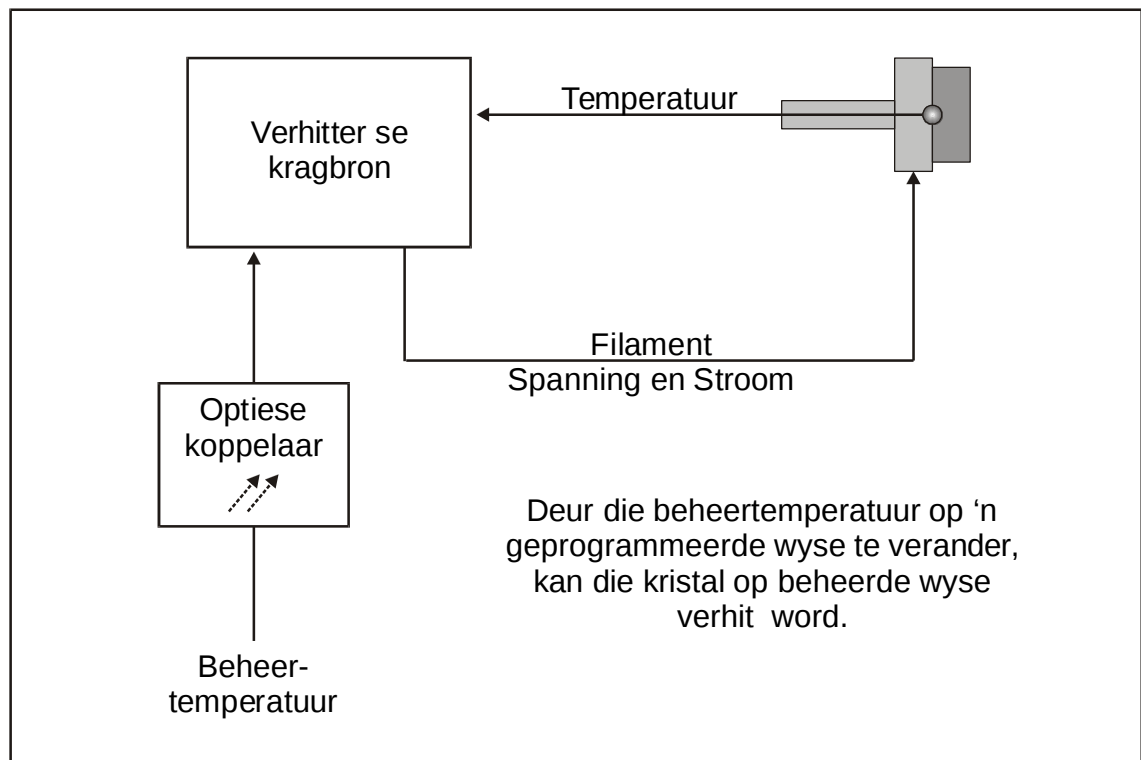


Figuur 5.9: 'n Skematiese voorstelling van die termokoppel-meeteenheid wat tydens hierdie studie gebou is.

Daar is besluit om 'n temperatuur-meeteenheid te bou wat aan die volgende vereistes voldoen:

1. Die eenheid moet 'n goeie verwysingstemperatuur hê wat verkieslik konstant bly.
2. Daar moet voorsiening gemaak word vir 50Hz geraas, aangesien die termokoppeldrade nie beskerm is nie.
3. Die eenheid moet opties geïsoleer wees.

'n Skematiese voorstelling van die temperatuur-meeteenheid wat gebou is, word in figuur 5.9 getoon. In die skets kan gesien word dat die twee termokoppeldrade aan twee Cu-blokke verbind is. Die Cu-blokke vorm die verwysingstermokoppel en

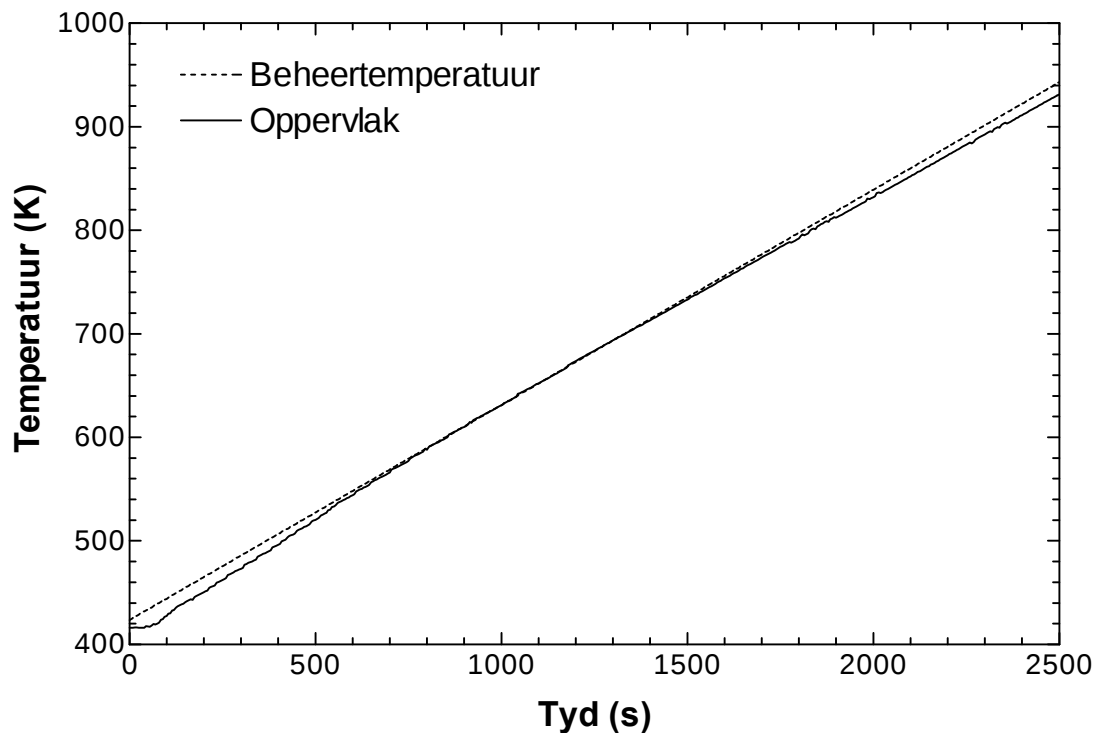


Figuur 5.10: 'n Skematiese voorstelling van die verhittingskragbron wat gebou is. Met die kragbron kan die kristal se temperatuur op 'n geprogrammeerde wyse beheer word.

is termies geïsoleer van die omgewing, sodat die temperatuur van die twee blokke konstant bly.

Die verwysingstemperatuur van die Cu-blokke, word met 'n LM35 temperatuursensor gemeet. Die verwysingstemperatuur word elektronies by die termokoppel se temperatuur getel, om die absolute temperatuur te verkry.

Die 50 Hz geraas word geëlimineer deur die spanning van die termokoppel met 'n differensiaalversterker te versterk, aangesien dit slegs die spanningsverskil tussen die twee termokoppeldrade versterk. Die eenheid se uitsetspanning wat eweredig aan die temperatuur van die termokoppel is, is opties geïsoleer om probleme met die grondverwysingspunt uit te skakel.



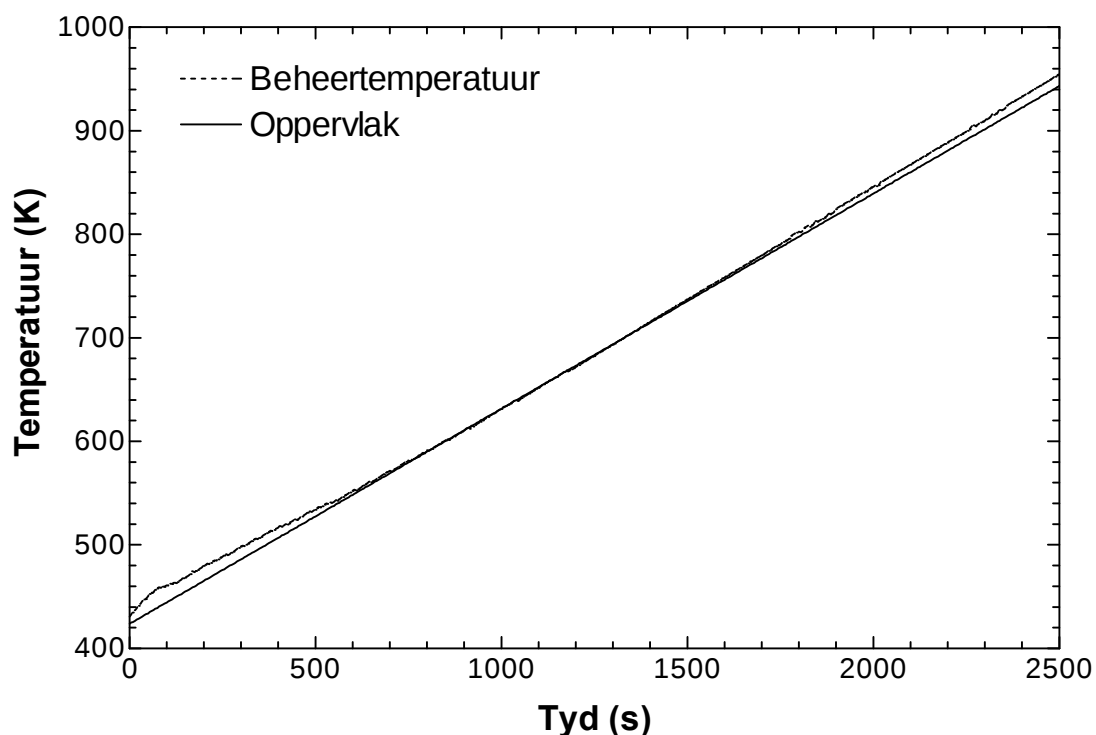
Figuur 5.11: 'n Grafiek van die gemete oppervlaktemperatuur vir 'n verhittingstempo van 0.2 K s^{-1} , met die beheertermokoppel aan die kristal se agterkant.

5.7 Geprogrammeerde verhitting

Die segregasieparameters van Sb in 'n Cu-kristal is met behulp van die lineêre verhittingstegniek bepaal. Met die tegniek word die kristal se temperatuur lineêr verhoog, terwyl die oppervlakkonsentrasie van die Sb gemonitor word.

Weens die hoë eise wat daar aan die eksperimentele data gestel word, is daar weereens gekyk na metodes waarmee die lineêre verhittingstegniek verbeter kan word. Die lineêre verhitting van die kristal is in 'n groot mate verbeter deur die bou van die nuwe verhitter en die verskuiwing van die termokoppel sodat dit reg agter teen die Cu-kristal sit.

'n Verhittingskragbron (figuur 5.10) is gebou, wat die kristal se gemete temperatuur met die gevraagde temperatuur vergelyk. Die verskil tussen die twee temperature



Figuur 5.12: 'n Grafiek van die gemete oppervlaktemperatuur vir 'n verhitings tempo van 0.2 K s^{-1} . Die beheertermokoppel sit agter die kristal en die gevraagde temperatuur word op geprogrammeerde wyse aangepas, sodat die oppervlaktemperatuur lineêr toeneem.

word gebruik om die spanning en die stroom deur die verhitterfilament te beheer. Die ingang van die gevraagde temperatuur is aan 'n rekenaar gekoppel, wat beheerde verhitting moontlik maak.

Aangesien die beheertermokoppel agter die kristal sit, is 'n proefkristal met 'n tweede termokoppel op die oppervlak gebruik, om die temperatuurverloop van die oppervlak te monitor, terwyl die kristal se temperatuur lineêr met tyd verhoog is. Soos in figuur 5.11 getoon word, is daar gevind dat die oppervlaktemperatuur nie lineêr met tyd verhoog nie.

Daar is besluit om die gevraagde temperatuur op 'n beheerde wyse aan te pas, sodat die oppervlaktemperatuur lineêr met tyd verhoog kan word. In figuur 5.12 word hierdie gewysigde verhittingskromme aangetoon. Met dié metode is dit moontlik

om die oppervlaktemperatuur op 'n geprogrammeerde wyse lineêr te laat verloop. Die nadeel van die metode is egter dat die gewysigde verhittingskromme vir elke verhittingstempo bepaal moet word.

5.8 Die prosedure vir die opneem van die segregasiedata.

Die prosedures met die opneem van die segregasiedata van die drie Cu-kristalle is sover moontlik dieselfde gehou, om te verseker dat die verskillende kristalle se data vergelykbaar is.

Met die opname van die data is die volgende stappe gevolg:

1. 'n Cu-kristal is in die sisteem gemonteer en die vakuumkamer is afgepomp tot 'n basis druk van 1×10^{-9} torr.
2. Die kristal is daarna vir 24 uur by 973 K (700°C) uitgegloi.
3. Na die uitgloeïing is die kristal teen 0.05 Ks^{-1} afgekoel tot by 473 K (200°C), waarna die kristal toegelaat is om vinnig na kamertemperatuur af te koel.
4. Die kristal is verhit tot 423 K (150°C) en die oppervlak is skoongemaak deur dit vir 4 min met 2.0 keV Ar ione te verstuiw. (Ar druk 1×10^{-5} torr.)
5. Na die verstuiwing is die Ar uitgepomp en daar is dadelik met die lineêre segregasiemeting begin.
6. Nadat die segregasiemeting voltooi is, is die kristal vir 12 ure by 973 K (700°C) uitgegloi. Na die uitgloeïing is die kristal teen 0.05 Ks^{-1} afgekoel tot by 473 K (200°C), waarna die kristal toegelaat is om vinnig na kamertemperatuur af te koel.
7. 'n Volgende segregasiekromme is opgeneem deur weer by stap 4 te begin.

Daar is vyf segregasiekrommes van 'n verhittingstempo geneem en al die Auger-pieke is gestoor. Die vyf segregasiekrommes se Auger-pieke is bymekaar getel en 'n nuwe segregasiekromme is gekonstrueer. Met die metode is die sein-tot-geraas verhouding aansienlik verbeter.

In die volgende hoofstuk word die eksperimentele data bespreek.

Deel III

Resultate en besprekings

Hoofstuk 6

Segregasie resultate

6.1 Inleiding

Die resultate in hierdie hoofstuk handel oor die segregasie van Sb na die oppervlak van 'n Cu(111)- en 'n Cu(110)-kristal. In hoofstuk 4 is daar teoreties aangetoon dat die diffusiekoëffisiënt in die bulk, onder die oppervlak vanwaar die Sb diffundeer, deur die oppervlakoriëntasie beïnvloed word. Die doel met die eksperimentele resultate is dus om te bepaal watter invloed die oppervlakoriëntasie op die segregasieparameters het en ook om eksperimentele bewyse te verkry om die geldigheid van die teorie in hoofstuk 4 aan te toon. Die segregasiedata wat in hierdie hoofstuk getoon word, is met die lineêre verhittingstegniek gemeet. Die metode maak dit moontlik om die segregasieparameters vinnig en akkuraat te bepaal.

Die eksperimentele data is as volg verwerk:

1. Die AES-data is gekwantifiseer deur met LEED die maksimum oppervlakbedekking te bepaal.
2. Deur die segregasiekrommes met die Langmuir-McLean vergelyking te pas, is die segregasie-energie (ΔG) bepaal. Hierdie segregasie-energie is as die begin-

waarde vir die Darken-passingsprogram gebruik.

3. Die segregasiekrommes is ook met Fick se diffusiemodel gepas, waarmee D_0 en E bepaal is. Die waardes is ook as beginwaardes vir die Darken-passingsprogram gebruik.
4. Die segregasiedata is laastens met die Darken-passingsprogram gepas, waarmee die diffusiekoëffisiënt (D_0), die aktiveringsenergie ($E = E_m + E_v$) en die segregasie-energie (ΔG) bepaal is.

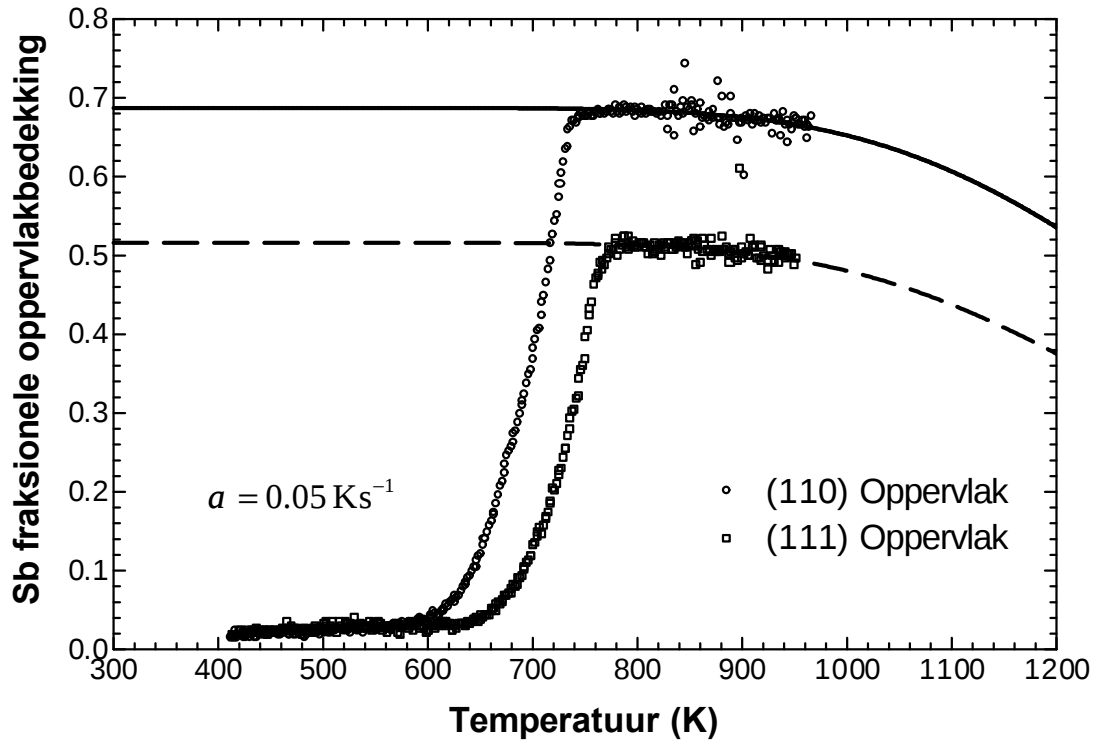
Al die passingsprogramme gebruik die kleinste kwadraat passingsmetode met die Nelder-Mead-optimaliseringsmetode [86].

6.2 AES-kwantifisering met LEED

Die AES-kwantifiseringsmetode wat in hoofstuk 5 bespreek is, is gebruik om die AES-segregasiekromme te kwantifiseer. Een van die gekwantifiseerde krommes word in figuur 6.1 getoon. Uit die grafiek is dit duidelik dat die maksimum Sb-konsentrasie op die Cu(110)-oppervlak ongeveer 69 at% is en op die Cu(111)-oppervlak ongeveer 52 at%. Die oppervlakkonsentrasie is aansienlik hoër as wat meestal in die literatuur verkry is, naamlik: (i) 50 at% vir die Cu(110)-oppervlak en (ii) 33 at% vir die Cu(111)-oppervlak.

Aangesien die oppervlakkonsentrasies wat met AES-kwantifisering bepaal is so dramaties verskil van die literatuurwaardes [15, 30, 68, 69, 70, 87], is LEED gebruik om die oppervlak-struktuur en -konsentrasie te bepaal. Hiervoor is LEED-foto's van (i) die skoon Cu-oppervlakke en (ii) die gesegregeerde oppervlakke geneem soos in figuur 6.2 en 6.3 getoon word. Die negatiewe LEED-beelde met die gesimuleerde LEED-patrone daarop gesuperponeer, word ook in die figure getoon vir meer duidelikheid.

Die skoon Cu-oppervlak: Die Cu-kristalle is by kamertemperatuur met 2 keV Ar-ione verstuif, om alle onsuiverhede en Sb wat op die oppervlak is, te verwyder.



Figuur 6.1: Twee van die gekwantifiseerde Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlakke soos bereken met die AES-kwantifiseringsmetode wat in hoofstuk 5 bespreek is. In die grafiek word die Langmuir-McLean-passings, wat deur die ewewigsgedeelte van die segregasiekromme gepas is om die maksimum Sb-bedekking by kamertemperatuur te bepaal, ook getoon. ($X_{Sb(110)}^\phi = 0.69$ en $X_{Sb(111)}^\phi = 0.52$)

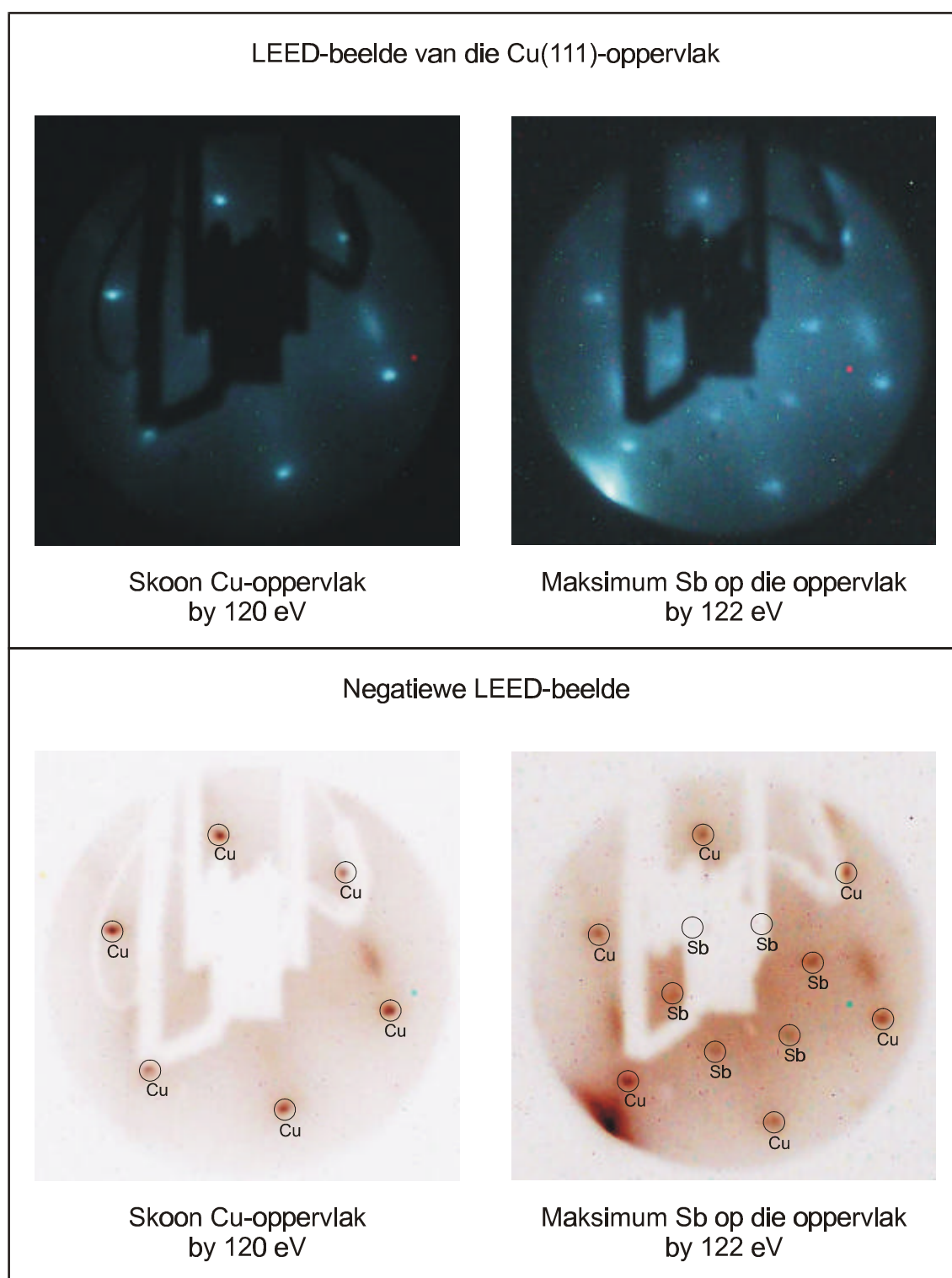
Na die verstuiwing is die kristalle vir 30 minute by 523 K uitgegloeï, sodat die oppervlakskade wat deur die verstuiwing veroorsaak is, herstel kan word. Die uitgloeitemperatuur is baie laag gekies en die kristal is vir 'n kort tyd uitgegloeï om te verhoed dat daar weer Sb na die oppervlak segregeer. Die kristalle is afgekoel tot by kamertemperatuur en LEED-foto's is van die skoon Cu-oppervlakke geneem. (figuur 6.2 en 6.3)

Die Sb-gesegregeerde Cu-oppervlak: Die Cu-kristalle is lineêr verhit teen 0.2 K.s^{-1} tot by 900 K, waar die Sb-konsentrasie op die oppervlak 'n maksimum is. Daarna is die kristalle afgekoel tot by kamertemperatuur en LEED-foto's is geneem. Hierdie foto's, met die maksimum Sb-konsentrasie op die Cu-oppervlak, word ook

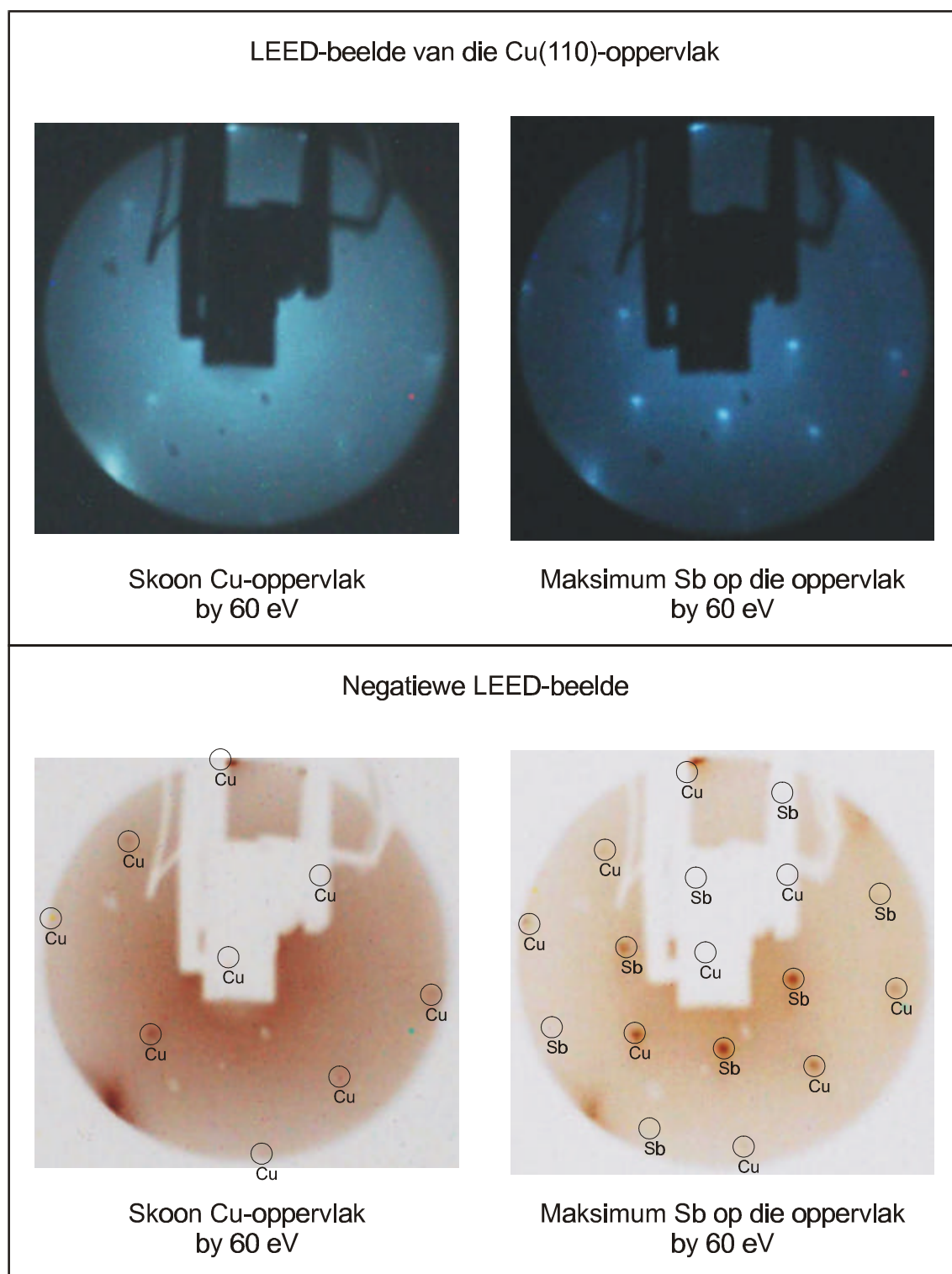
in figure 6.2 en 6.3 getoon.

Die LEED-foto's is met die gesimuleerde LEED-beelde, soos die in figuur 6.4, vergelyk en die oorstruktuur wat die Sb op die oppervlak gevorm het, is daaruit bepaal. Op die Cu(111)-oppervlak het die Sb 'n $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ oorstruktuur gevorm, waarvan die maksimum Sb-konsentrasie 33 at% of 67 at% kan wees maar, volgens die artikels [15, 30, 68, 69, 70, 87] is die oppervlakkonsentrasie 33 at%. Vir die doeleinde van hierdie studie is die 33 at% Sb op die Cu(111)-oppervlak aanvaar en in die res van die berekeninge gebruik. Op die Cu(110)-oppervlak het die Sb 'n $C(2 \times 2)$ -oorstruktuur gevorm wat 'n maksimum Sb-konsentrasie van 50 at% het.

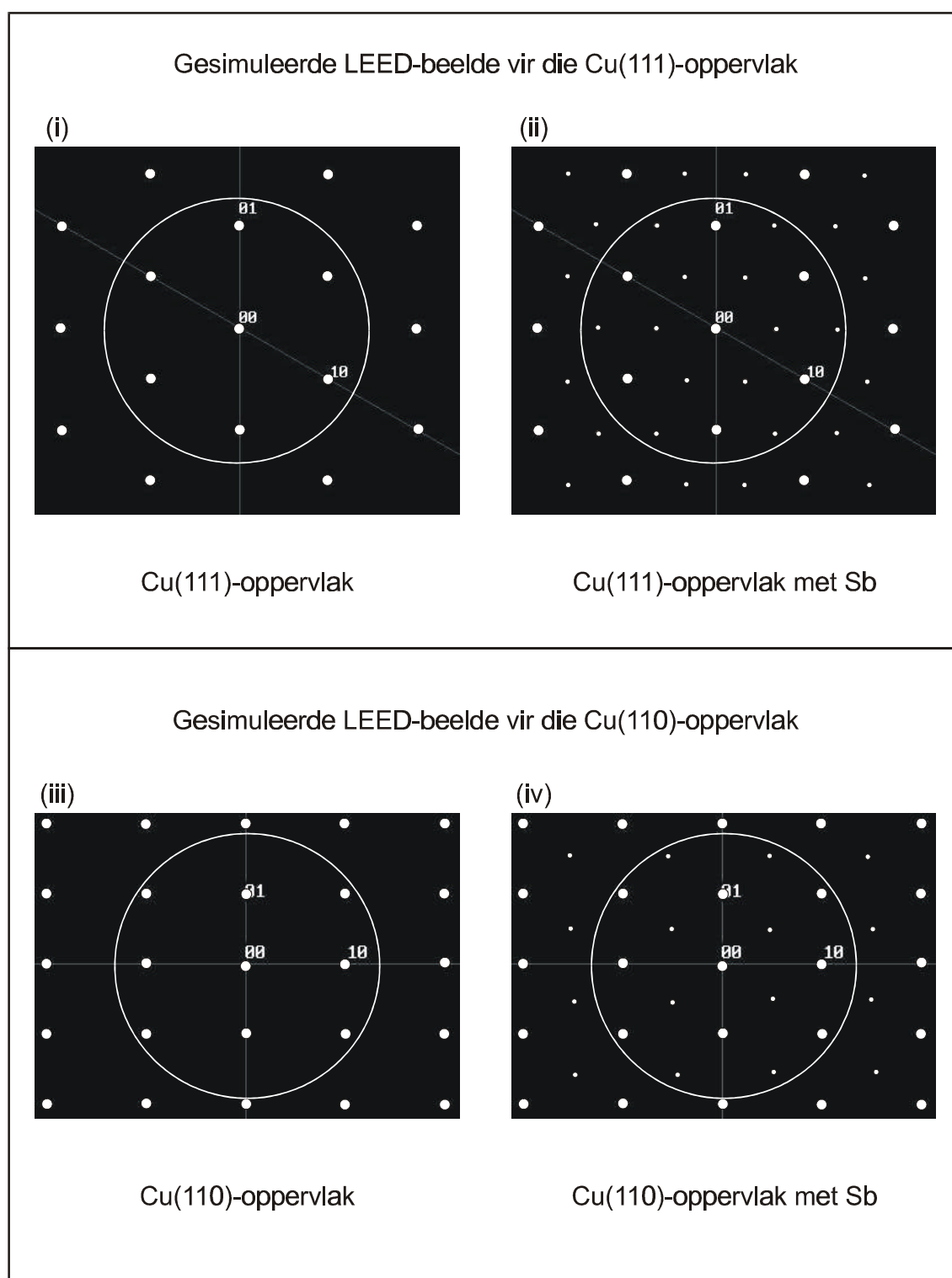
Die LEED-foto's van die Sb-oorstruktuur is by kamertemperatuur (300 K) geneem, terwyl die ewewigskonsentrasie van Sb in die segregasiekromme by 'n hoë temperatuur (750 K - 950 K) gemeet is. Die bekende Langmuir-McLean vergelyking (3.19) is op die ewewigskonsentrasiegebied van die segregasiekrommes gepas en uit die passing is die maksimum Sb-konsentrasie (AES) by kamertemperatuur bereken (figuur 6.1). Hierdie maksimum Sb-konsentrasie wat vir die AES-metings bepaal is, is gebruik om die segregasiekrommes te normaliseer sodat die maksimum Sb-konsentrasie op die Cu(111)-oppervlak, by kamertemperatuur, 33 at% is. Op dieselfde wyse is die segregasiekrommes van die Cu(110)-oppervlak genormaliseer, sodat die maksimum konsentrasie by kamertemperatuur 50 at% is.



Figuur 6.2: Die LEED-foto's van die Cu(111)-oppervlak, geneem met 'n primêre energie van 120 eV vir die skoon Cu-oppervlak en 122 eV vir die oppervlak met die maksimum Sb-bedekking. Die Sb het 'n $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ oorstruktuur op die oppervlak gevorm. Die negatiewe LEED-beelde, met die gesimuleerde LEED-patrone daarop gesuperponeer, word ook getoon.



Figuur 6.3: Die LEED-foto's van die Cu(110)-oppervlak, geneem met 'n primêre energie van 60 eV vir beide die skoon Cu-oppervlak en die oppervlak met die maksimum Sb-bedekking. Die Sb het 'n $C(2 \times 2)$ oorstruktuur op die oppervlak gevorm. Die negatiewe LEED-beelde, met die gesimuleerde LEED-patrone daarop gesuperponeer, word ook getoon.



Figuur 6.4: In die figuur word gesimuleerde LEED-patrone vir (i) die Cu(111)-oppervlak, (ii) die Cu(111)-oppervlak met 'n $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ oorstruktuur, (iii) die Cu(110)-oppervlak en (iv) die Cu(110)-oppervlak met 'n $c(2 \times 2)$ oorstruktuur getoon.

6.3 Passings met die Langmuir-McLean model

Die segregasie-energie (ΔG) is bereken deur die Langmuir-McLean vergelyking, 3.19 wat hier getoon word as vergelyking 6.1, op die segregasiekrommes te pas. Die vergelyking beskryf slegs die ewewigskonsentrasie en kan dus net op 'n gedeelte van 'n segregasiekrommes gepas word. Die gedeelte van die segregasiekromme wat gebruik is, is die gedeelte waar die oppervlakkonsentrasie by ewewig is.

$$\frac{X_{Sb}^{\phi}}{(M_{Sb}^{\phi} - X_{Sb}^{\phi})} = \frac{X_{Sb}^B}{(1 - X_{Sb}^B)} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (6.1)$$

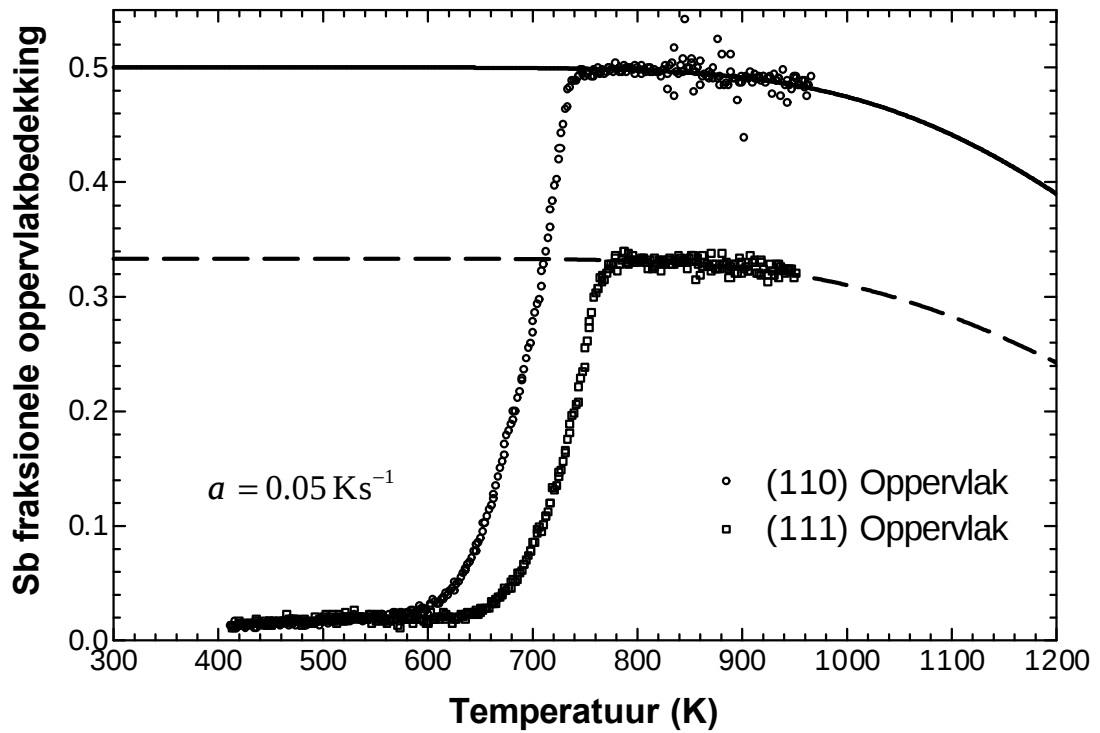
Met X_{Sb}^{ϕ} die oppervlakkonsentrasie van Sb, M_{Sb}^{ϕ} die maksimum oppervlakkonsentrasie van Sb, X_{Sb}^B die bulkkonsentrasie van Sb en ΔG die segregasie-energie.

Die Sb-segregasiedata van die verskillende Cu-kristalle en verskillende verhittings-tempo's met die Langmuir-McLean-passings daarop, word in figuur 6.5, 6.6 en 6.7 getoon. Die ΔG -waardes soos bepaal met behulp van die passings word in tabel 6.2, 6.3 en 6.4 getoon. 'n Opsomming van die ΔG -waardes wat bepaal is, word in tabel 6.9 gegee.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
M_{Sb}^{ϕ} (at%)	50.0	33.3
X_{Sb}^B (at%)	0.0877	0.0816

Tabel 6.1: Die tabel toon die maksimum oppervlakkonsentrasie van Sb en die Sb-bulkkonsentrasies vir die Cu(110)- en Cu(111)-kristalle. Hierdie konsentrasies is vir die passings gebruik.

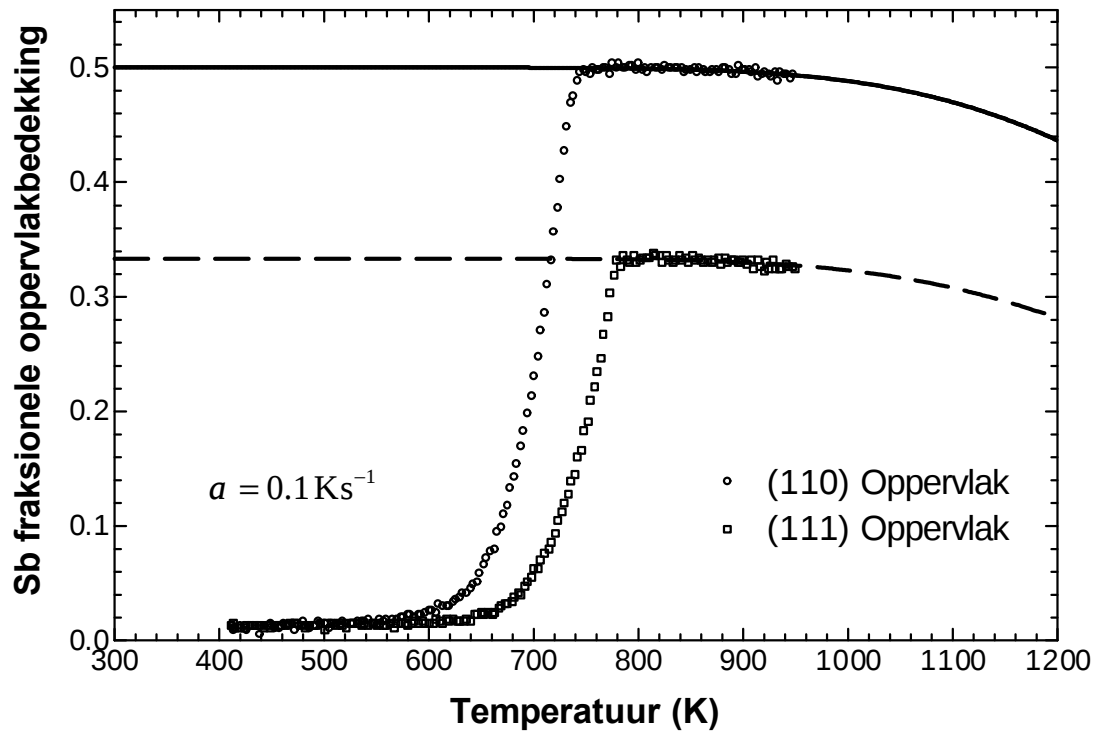
Die ΔG -waardes wat in die gedeelte bepaal is, word slegs as beginwaardes vir die Darken-passingsprogram gebruik.



Figuur 6.5: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.05 Ks^{-1} . In die grafiek word passings van die Langmuir-McLean vergelyking, wat gebruik is om ΔG te bepaal, ook getoon. Hierdie passings is slegs op die ewewigskonsentrasie gedoen.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	80.9	79.9

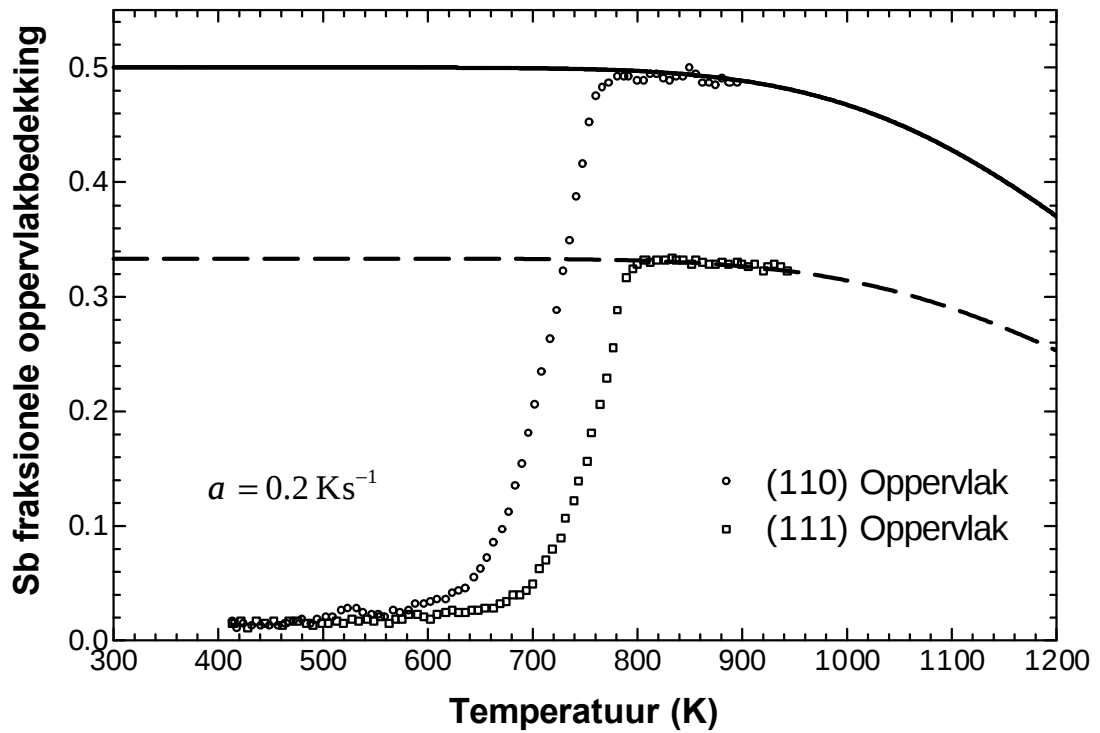
Tabel 6.2: Die tabel toon die ΔG -waardes, wat bepaal is deur die Langmuir-McLean vergelyking op die segregasiekrommes te pas. Die passings word in figuur 6.5 getoon.



Figuur 6.6: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.1 Ks^{-1} . In die grafiek word passings van die Langmuir-McLean vergelyking, wat gebruik is om ΔG te bepaal, ook getoon. Hierdie passings is slegs op die ewewigskonsentrasie gedoen.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	79.8	86.2

Tabel 6.3: Die tabel toon die ΔG -waardes, wat bepaal is deur die Langmuir-McLean vergelyking op die segregasiekrommes te pas. Die passings word in figuur 6.6 getoon.



Figuur 6.7: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.2 Ks^{-1} . In die grafiek word passings van die Langmuir-McLean vergelyking, wat gebruik is om ΔG te bepaal, ook getoon. Hierdie passings is slegs op die ewewigskonsentrasie gedoen.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
$\Delta G \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$	79.3	80.2

Tabel 6.4: Die tabel toon die ΔG -waardes, wat bepaal is deur die Langmuir-McLean vergelyking op die segregasiekrommes te pas. Die passings word in figuur 6.7 getoon.

6.4 Passings met die Fick model

In hoofstuk 3 is daar aangetoon dat die oppervlakkonsentrasie van die segregerende element tydens lineêre verhitting met vergelyking 3.48, wat hier getoon word as vergelyking 6.2, beskryf kan word. Die vergelyking is uit Fick se diffusiemodel afgelei en kan nie die ewewigskonsentrasie beskryf nie:

$$\frac{\beta^2}{2} = \frac{2D_0}{\pi\alpha d^2} \int_{T_0}^{T_E} e^{-E/RT} dT \quad (6.2)$$

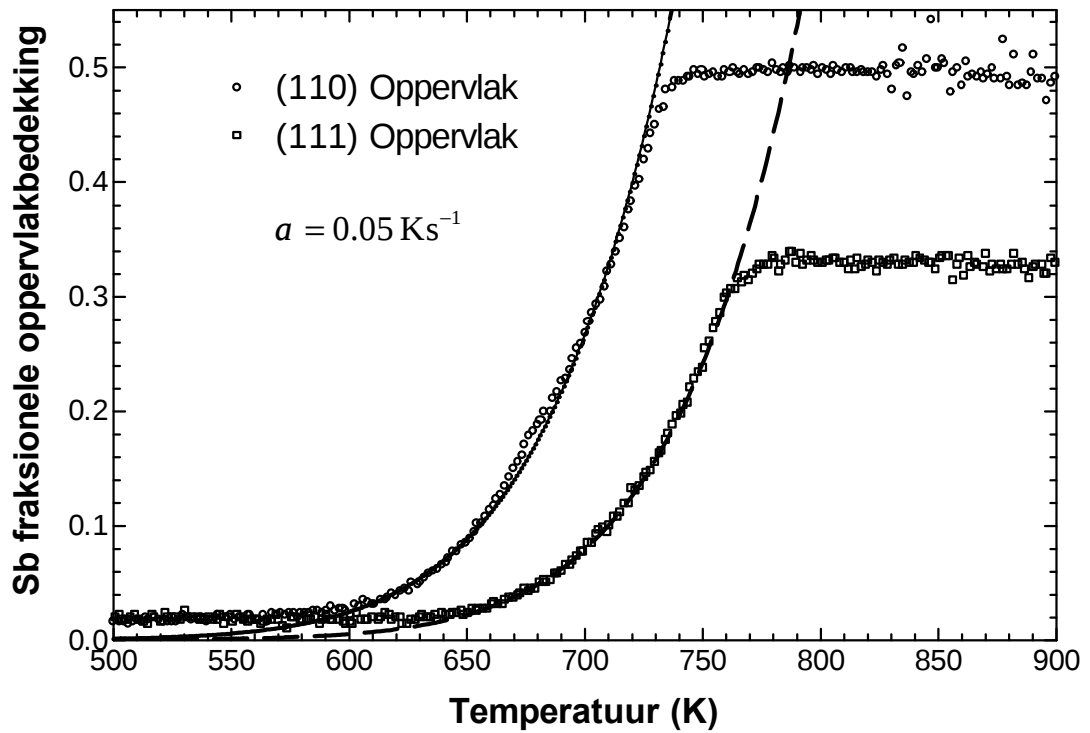
waar $\beta = (C^{(\phi)} - C^{(B)})/C^{(B)}$ met $C^{(\phi)}$ die oppervlakkonsentrasie van Sb en $C^{(B)}$ die bulkkonsentrasie van Sb is.

Vergelyking 6.2 is op die kinetikagedeelte van die gemete Sb-segregasiekrommes gepas, waaruit D_0 en E bepaal is. Die Sb-segregasiedata van die verskillende Cu-kristalle en verskillende verhittingstempo's met die passings daarop, word in figuur 6.8, 6.9 en 6.10 getoon. Die D_0 - en E -waardes soos bepaal met behulp van die passings word in tabel 6.6, 6.7 en 6.8 getoon. 'n Opsomming van die ΔG -waardes wat bepaal is word in tabel 6.9 gegee.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
X_{Sb}^B (at%)	0.0877	0.0816
d (Å)	1.28	2.08

Tabel 6.5: Die tabel toon die Sb-bulkkonsentrasies en die tussenvlakafstande vir die Cu(110)- en Cu(111)-kristalle wat vir die passings gebruik is.

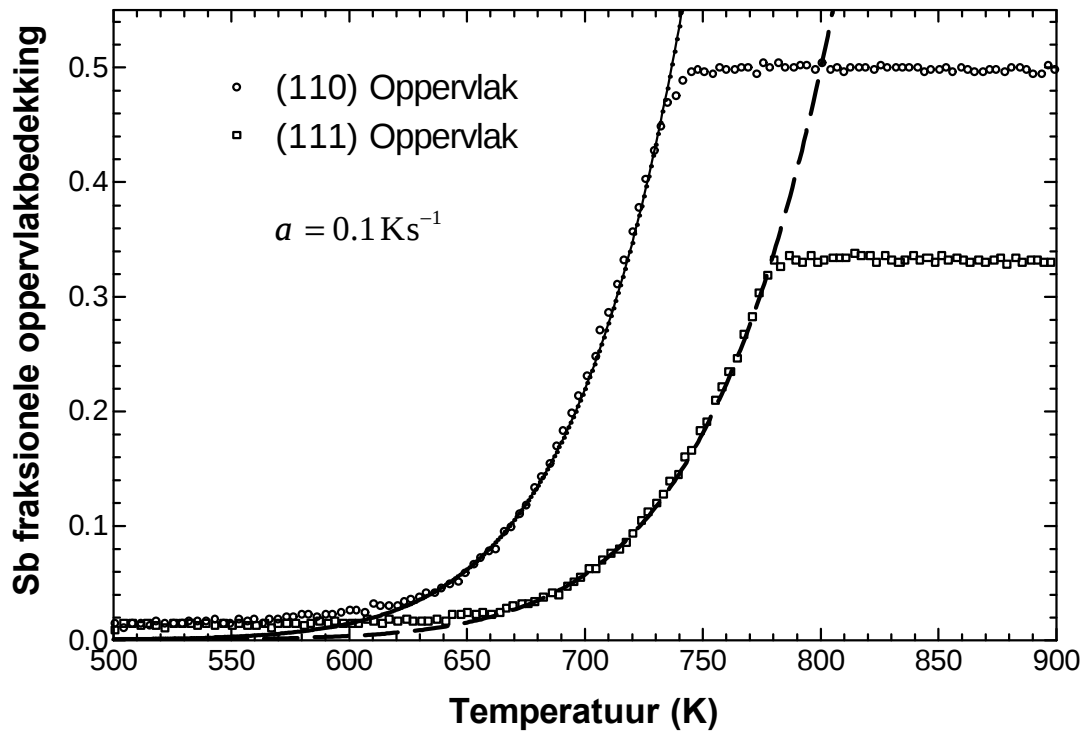
Die D_0 - en E -waardes wat in die gedeelte bepaal is, word as beginwaardes vir die Darken-passingsprogram gebruik.



Figuur 6.8: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.05 Ks^{-1} . In die grafiek word passings van vergelyking 6.2 ook getoon. Met die passings is D_0 en E bepaal.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0 (m^2s^{-1})	1.3×10^{-6}	3.7×10^{-6}
E (kJ.mol^{-1})	155.1	184.9

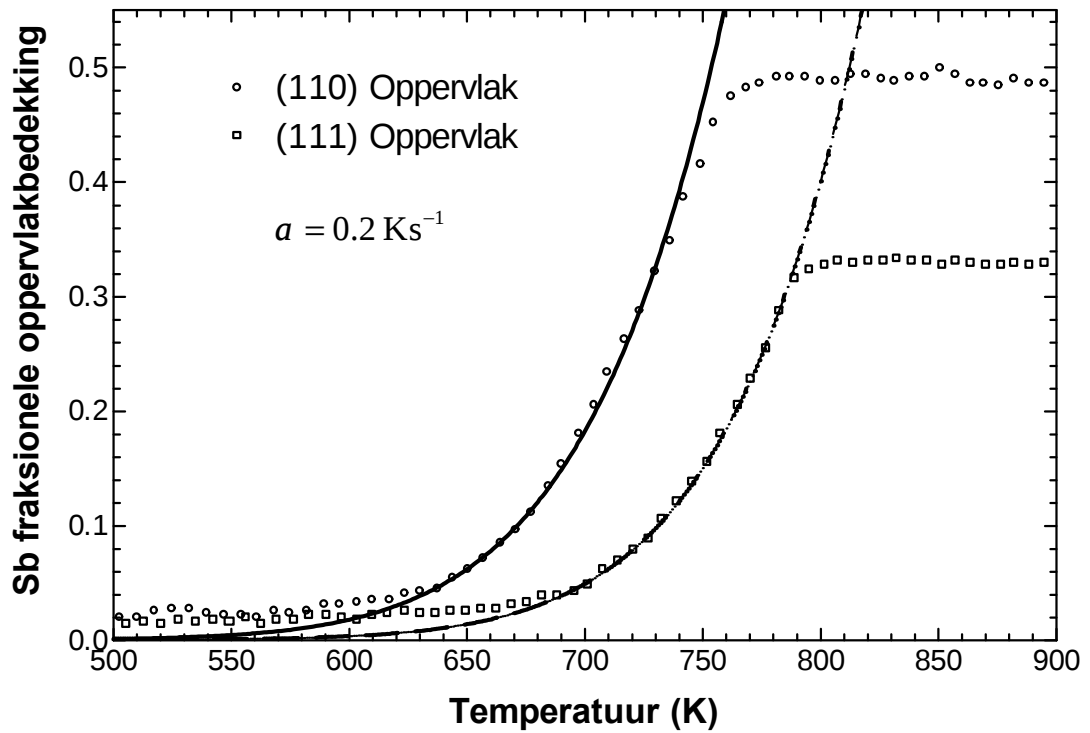
Tabel 6.6: Die tabel toon die D_0 - en E -waardes wat met vergelyking 6.2 bereken is deur dit op die kinetika gedeelte van die segregasiedata te pas. Hierdie passings word in figuur 6.8 getoon.



Figuur 6.9: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.1 Ks^{-1} . In die grafiek word passings van vergelyking 6.2 ook getoon. Met die passings is D_0 en E bepaal.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0 (m^2s^{-1})	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}
E (kJ.mol^{-1})	176.9	185.2

Tabel 6.7: Die tabel toon die D_0 - en E -waardes wat met vergelyking 6.2 bereken is deur dit op die kinetika gedeelte van die segregasiedata te pas. Hierdie passings word in figuur 6.9 getoon.



Figuur 6.10: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.2 Ks^{-1} . In die grafiek word passings van vergelyking 6.2 ook getoon. Met die passings is D_0 en E bepaal.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0 (m^2s^{-1})	1.0×10^{-6}	5.3×10^{-5}
E (kJ.mol^{-1})	150.7	181.6

Tabel 6.8: Die tabel toon die D_0 - en E -waardes wat met vergelyking 6.2 bereken is deur dit op die kinetika gedeelte van die segregasiedata te pas. Hierdie passings word in figuur 6.10 getoon.

6.5 Opsomming: Langmuir-McLean- en Fick-passings

In die voorafgaande gedeeltes is die segregasiedata gepas met (i) die Langmuir-McLean vergelyking en (ii) die Fick-vergelyking. 'n Opsomming van die segregasieparameters wat uit die passings verkry is, word in tabel 6.9 gegee.

Deur die parameters van verskillende verhittingstempo's, van dieselfde kristal, met mekaar te vergelyk, is dit duidelik dat die 0.05 K.s^{-1} en 0.2 K.s^{-1} ongeveer dieselfde parameters het. Aangesien die parameters van die 0.1 K.s^{-1} nie dieselfde tendens het nie is die segregasiekromme geïgnoreer aangesien die temperatuur metings foutief is.

Verhittingstempo	Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
0.05 K.s^{-1}	$D_0 \quad (m^2 s^{-1})$	1.3×10^{-6}	3.7×10^{-6}
	$E \quad (kJ.mol^{-1})$	155.1	184.9
	$\Delta G \quad (kJ.mol^{-1})$	80.9	79.9
0.10 K.s^{-1}	$D_0 \quad (m^2 s^{-1})$	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}
	$E \quad (kJ.mol^{-1})$	176.9	185.2
	$\Delta G \quad (kJ.mol^{-1})$	79.8	86.2
0.20 K.s^{-1}	$D_0 \quad (m^2 s^{-1})$	1.0×10^{-6}	5.3×10^{-5}
	$E \quad (kJ.mol^{-1})$	150.7	181.6
	$\Delta G \quad (kJ.mol^{-1})$	79.3	80.2

Tabel 6.9: Die tabel toon die D_0 -, E - en ΔG -waardes wat met die Fick- en Langmuir-McClean- passings vir die verskillende verhittingstempo's bepaal is.

Indien die verskillende kristalle (*slegs 0.05 K.s^{-1} en 0.2 K.s^{-1} segregasiedata*) met mekaar vergelyk word, is die aktiveringsenergie (E) onder die Cu(111)-oppervlak ongeveer 20% groter as die aktiveringsenergie onder die Cu(110)-oppervlak. Dit stem ooreen met die teoretiese berekeninge wat aangetoon het dat die aktiveringsenergie onder die Cu(111)-oppervlak ongeveer 29% groter is as die aktiveringsenergie onder die Cu(110)-oppervlak.

Die modelle wat in die gedeeltes gebruik is om die segregasieparameters te bepaal

lewer slegs benaderde waardes en word slegs gebruik as beginwaardes vir die Darken-passingsprogram. In tabel 6.10 word die beginwaardes wat vir die Darken-passingsprogram gebruik is, getoon.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0 (m^2s^{-1})	1.2×10^{-6}	2.8×10^{-5}
E ($kJ.mol^{-1}$)	152.9	183.3
ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	80.1	80.1

Tabel 6.10: In die tabel word die segregasieparameters (D_0 , E en ΔG) wat as beginwaardes vir die Darken-passingsprogram gebruik is, getoon.

6.6 Passings met die verbeterde Darken-model

Die Darken-model wat in hoofstuk 3 en 4 bespreek is, kan beide segregasiekinetika en segregasie-ewewig beskryf. Dit kan dus op die hele segregasiekromme gepas word en al die segregasieparameters (D_0 , E en ΔG) kan gelyktydig bepaal word. In hoofstuk 3 en 4 word daar ook aangetoon hoe Darken se model lei tot die stelsel van gekoppelde differensiaalvergelykings A.4, wat hier getoon word as 6.3, wat numeries opgelos kan word.

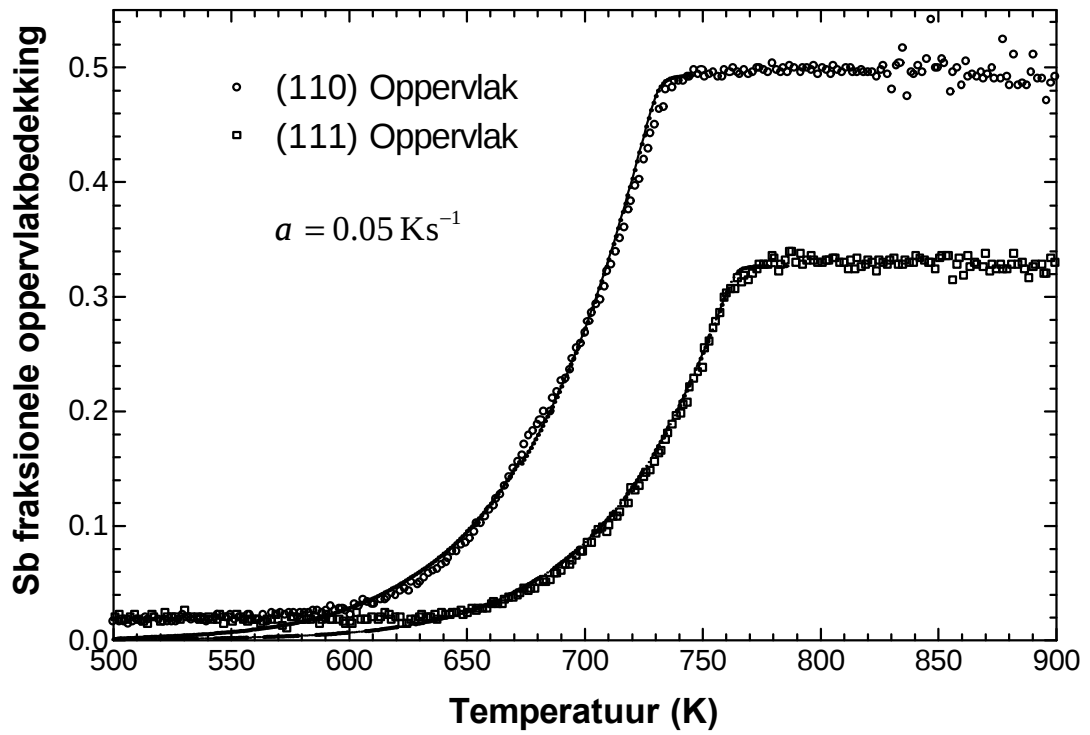
$$\begin{aligned}
 F_{(0)} &= \frac{\partial C_i^{(0)}}{\partial t} = \left(\frac{M_i^{(B \rightarrow \phi)} C_i^{(1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(1 \rightarrow 0)} \right) \\
 F_{(1)} &= \frac{\partial C_i^{(1)}}{\partial t} = \left(\frac{M_i^{(B)} C_i^{(2)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(2 \rightarrow 1)} - \frac{M_i^{(B \rightarrow \phi)} C_i^{(1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(1 \rightarrow 0)} \right) \\
 &\vdots \\
 F_{(j)} &= \frac{\partial C_i^{(j)}}{\partial t} = \left(\frac{M_i^{(B)} C_i^{(j+1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)} - \frac{M_i^{(B)} C_i^{(j)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j \rightarrow j-1)} \right) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Die numeriese oplossing van hierdie stelsel is in 'n rekenaarprogram in gebou waarmee die eksperimentele segregasiekromme gepas is.

Die passingsprogram bereken 'n segregasiekromme vir 'n bepaalde stel segregasieparameters. Die gesimuleerde segregasiekromme word daarna met die eksperimentele segregasiekromme vergelyk en die segregasieparameters word daarvolgens aangepas en 'n nuwe gesimuleerde segregasiekromme word bereken. Hierdie proses word herhaal totdat die beste passing verkry is. Die metode van optimalisering wat in die passingsprogram gebruik word, is die bekende Nelder-Meads-metode [86].

Die stelsel van vergelykings (6.2) is op die totale segregasiekrommes gepas, waaruit D_0 , E en ΔG bepaal is. Die Sb-segregasiedata van die verskillende Cu-kristalle en verskillende verhittingstempo's met die passings daarop, word in figuur 6.11, 6.12 en

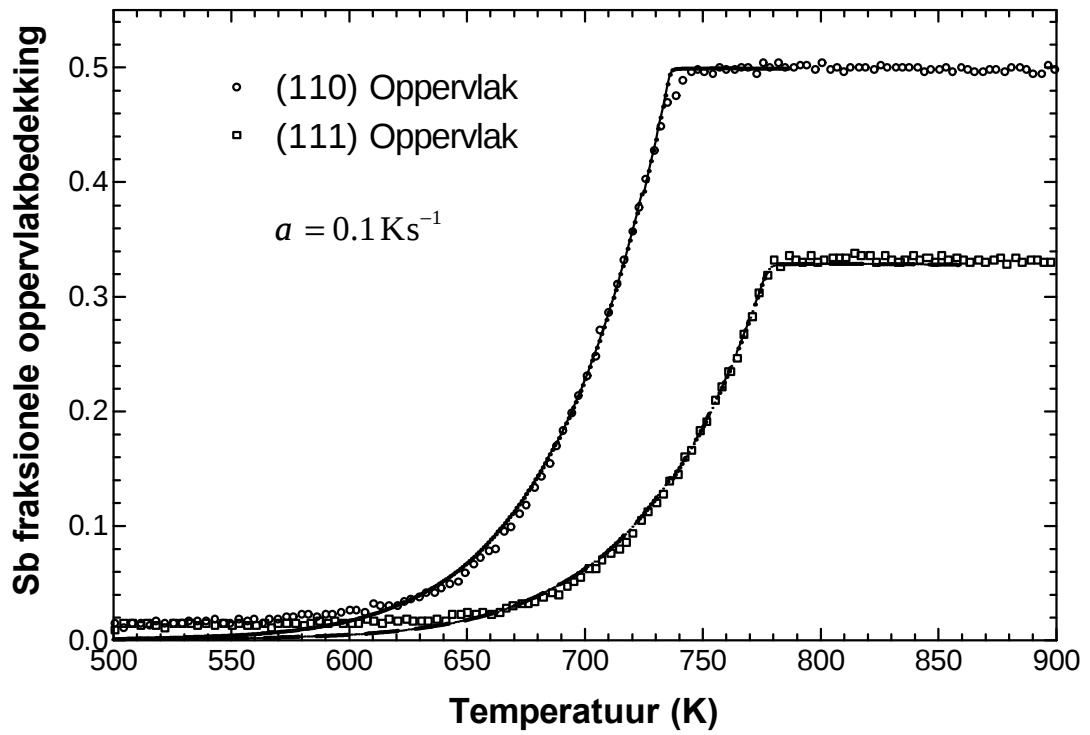
6.13 getoon. Die D_0 -, E - en ΔG -waardes soos bepaal met behulp van die passings word in tabel 6.11, 6.12 en 6.13 getoon. 'n Opsomming van die ΔG -waardes wat bepaal is word in tabel 6.14 gegee.



Figuur 6.11: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.05 Ks^{-1} . In die grafiek word die Darken-passings ook getoon waarmee D_0 , E en ΔG bepaal is.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0 (m^2s^{-1})	1.13×10^{-6}	3.49×10^{-5}
E (kJ.mol^{-1})	156.75	183.52
ΔG (kJ.mol^{-1})	82.75	80.70

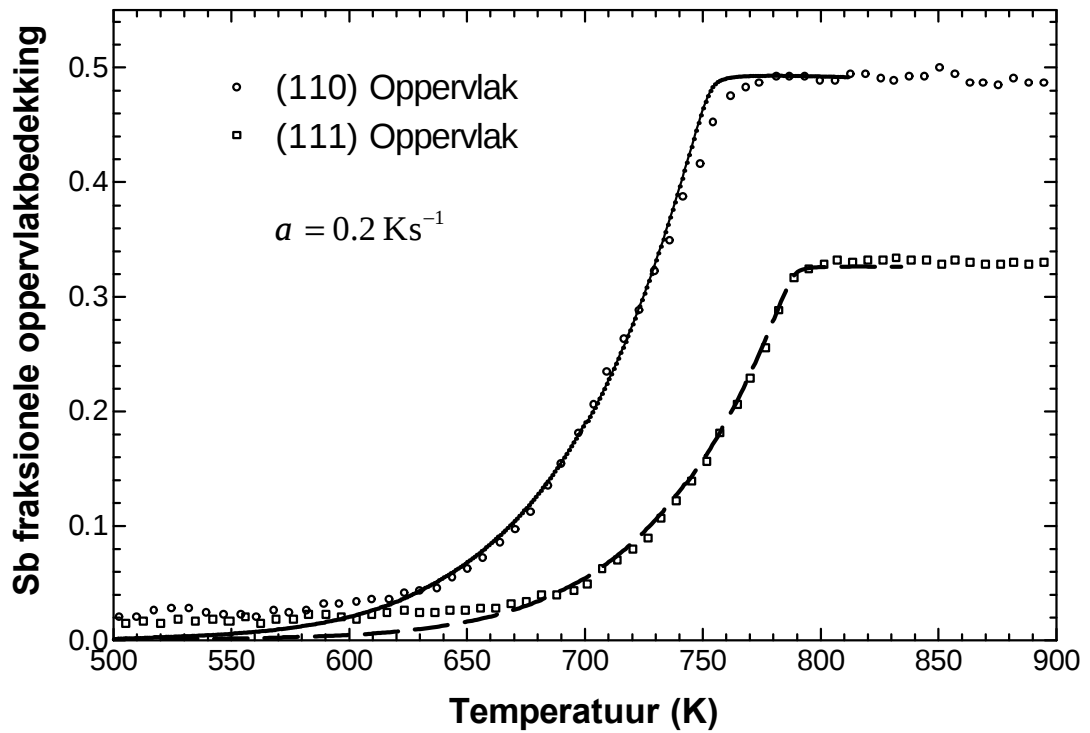
Tabel 6.11: Die tabel toon die D_0 -, E - en ΔG -waardes wat met die Darken-passings bepaal is. Die Darken-passings word in figuur 6.11 getoon.



Figuur 6.12: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.1 Ks^{-1} . In die grafiek word die Darken-passings ook getoon waarmee D_0 , E en ΔG bepaal is.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0 (m^2s^{-1})	1.10×10^{-4}	1.09×10^{-4}
E (kJ.mol^{-1})	180.83	189.72
ΔG (kJ.mol^{-1})	89.37	87.70

Tabel 6.12: Die tabel toon die D_0 -, E - en ΔG -waardes wat met die Darken-passings bepaal is. Die Darken-passings word in figuur 6.12 getoon.



Figuur 6.13: Die grafiek toon die Sb-segregasiekrommes vir die Cu(110)- en Cu(111)-oppervlak wat met lineêre verhitting gemeet is. Die tempo van die lineêre verhitting (α) was 0.2 Ks^{-1} . In die grafiek word die Darken-passings ook getoon waarmee D_0 , E en ΔG bepaal is.

Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0 (m^2s^{-1})	1.09×10^{-6}	5.09×10^{-5}
E (kJ.mol^{-1})	153.05	183.18
ΔG (kJ.mol^{-1})	76.80	82.30

Tabel 6.13: Die tabel toon die D_0 -, E - en ΔG -waardes wat met die Darken-passings bepaal is. Die Darken-passings word in figuur 6.13 getoon.

6.7 Opsomming: Darken-passings

In die voorafgaande gedeelte is die eksperimentele segregasiedata met die Darken-passingsprogram gepas en die segregasieparameters D_0 , E en ΔG is bepaal. In hierdie gedeelte word 'n opsomming en 'n kort bespreking van die segregasieparameters gegee.

Verhittingstempo	Parameters	Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
0.05 $K.s^{-1}$	D_0 (m^2s^{-1})	1.13×10^{-6}	3.49×10^{-5}
	E ($kJ.mol^{-1}$)	156.75	183.52
	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	82.75	80.70
0.10 $K.s^{-1}$	D_0 (m^2s^{-1})	1.10×10^{-4}	1.09×10^{-4}
	E ($kJ.mol^{-1}$)	180.83	189.72
	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	89.37	87.70
0.20 $K.s^{-1}$	D_0 (m^2s^{-1})	1.09×10^{-6}	5.09×10^{-5}
	E ($kJ.mol^{-1}$)	153.05	183.18
	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	76.80	82.30

Tabel 6.14: Die tabel toon die D_0 -, E - en ΔG -waardes wat met die Darken-passings vir die verskillende verhittingstempo's bepaal is.

Indien die verskillende kristalle (*slegs 0.05 $K.s^{-1}$ en 0.2 $K.s^{-1}$ segregasiedata*¹) se aktiveringsenergieë (E) met mekaar vergelyk word, is die aktiveringsenergie (E) onder die Cu(111)-oppervlak ongeveer 18% groter as die aktiveringsenergie onder die Cu(110)-oppervlak. Dit stem ooreen met die teoretiese berekeninge (sien hoofstuk 4) wat aangetoon het dat die aktiveringsenergie onder die Cu(111)-oppervlak ongeveer 29% groter is as die aktiveringsenergie onder die Cu(110)-oppervlak.

In die volgende hoofstuk word die segregasieparameters van die verskillende kristalle met mekaar vergelyk, bespreek en die leemtevormingsenergieë E_v vir 'n leemte in

¹Die 0.1 $K.s^{-1}$ -segregasiedata van die Cu(110)-oppervlak het 'n fout met die temperatuurmetings gehad.

die bulk onder die verskillende oppervlakke word bereken.

Deel IV

Samevatting en gevolgtrekking

Hoofstuk 7

Samevatting

Tydens hierdie studie is die segregasie van Sb na 'n Cu(111)- en 'n Cu(110)-oppervlak bestudeer deur die proses (i) teoreties te modelleer en (ii) eksperimenteel te meet. Die doel hiermee was om vas te stel wat die invloed van die oppervlakoriëntasie op die segregasiekinetika is.

(I) Die teoretiese model:

Die bulkdifusiekoëffisiënt is herskryf deur die aktiveringsenergie (E) op te deel in twee dele naamlik (a) die migrasie-energie (E_m) wat 'n atoom moet oorkom om te beweeg en (b) die leemtevormingsenergie (E_v) wat benodig word om 'n leemte in die bulk te skep. 'n Vereenvoudigde model is opgestel waarmee aangetoon is dat die leemtevormingsenergie beïnvloed word deur die aantal naaste bure (bindings) wat 'n atoom op 'n oppervlak kan hê. Daarna is aangetoon dat die energie van 'n oppervlak (E^S), 'n maatstaf is van die aantal bindings wat 'n atoom op die oppervlak kan vorm en volgens 'n literatuurstudie [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48] is die oppervlakenergie afhanklik van die oppervlakoriëntasie. Volgens die literatuurstudie het die (110)-oppervlak die hoogste oppervlakenergie en die (111)-oppervlak die laagste oppervlakenergie.

$$E_{111}^S < E_{100}^S < E_{110}^S \quad (7.1)$$

Tydens hierdie studie is daar ook aangetoon dat die oppervlakenergie en die bulk-kohesie-energie (E_{coh}^B) gebruik kan word om die leemtevormingsenergie te bereken. Volgens die berekening is die leemtevormingsenergie vir 'n leemte onder die (111)-oppervlak ongeveer 29% groter as onder die (110)-oppervlak soos in tabel 7.1 getoon word.

Oppervlak oriëntasie	Fraksie $E_{v_{(xxx)}}/E_{v_{(110)}}$	E_v (kJ.mol^{-1})	E $E_v(\text{kJ.mol}^{-1})$	Fraksie $E_{(xxx)}/E_{(110)}$
(111)	1.29	108.6	188.6	1.15
(100)	1.14	96.0	176.0	1.07
(110)	1.00	84.2	164.2	1.00

Tabel 7.1: Die tabel toon die berekende leemtevormingsenergieë (E_v) en die verwagte aktiveringsenergieë (E) vir die Cu(111)-, Cu(100)- en Cu(110)-oppervlakke.

Die leemtevormingsenergieë wat in tabel 7.1 getoon word, is bereken deur die leemtevormingsenergie ($E_v \approx 96 \text{ kJ.mol}^{-1}$) wat in verwysing [18] gegee is, as 'n gemiddelde waarde te neem en met die berekende fraksies, die verwagte leemtevormingsenergieë vir die verskillende oppervlakoriëntasies te bereken. Met die berekende leemtevormingsenergieë en migrasie-energie (E_m) vir Sb in 'n Cu matriks wat ongeveer 80 kJ.mol^{-1} [18] is, is die bulk-aktiveringsenergie E vir diffusie onder verskillende oppervlakoriëntasies bereken soos in tabel 7.1 getoon word.

Uit die tabel is dit duidelik dat die berekende aktiveringsenergie vir bulkdiffusie onder die (111)-oppervlak ongeveer 15% groter is as die berekende aktiveringsenergie vir bulkdiffusie onder die (110)-oppervlak.

(II) Die eksperimentele data:

Eksperimenteel is die segregasie van Sb uit die bulk na die oppervlak van twee Cu-enkelkristalle gemeet. Die oppervlakoriëntasies van die twee Cu-enkelkristalle was (111) en (110) en die bulkkonsentrasies van Sb was onderskeidelik 0.0816 at% en 0.0972 at%. Die segregasiekinetika van die Sb is gemeet deur die kristalle se temperatuur lineêr te verhoog, terwyl die Sb-oppervlakkonsentrasie met Auger-elektronspektroskopie (AES) gemonitor is. Hierdie tegniek is deur *Du Plessis et. al.* ontwikkel [15, 30].

'n Opsomming van die eksperimentele resultate wat tydens die studie verkry is, word in tabel 7.2 gegee.

Parameters		Cu(110)-oppervlak	Cu(111)-oppervlak
D_0	(m^2s^{-1})	1.1×10^{-6}	4.3×10^{-5}
E	$(kJ.mol^{-1})$	154.9	183.4
ΔG	$(kJ.mol^{-1})$	79.8	81.5
Fraksie	E_{xxx}/E_{110}	1.00	1.18

Tabel 7.2: Die tabel toon die segregasieparameters (D_0 , E en ΔG) wat eksperimenteel gemeet is.

Uit die eksperimentele data is dit duidelik dat die Sb-segregasie na die (110)-oppervlak vinniger is as die Sb-segregasie na die (111)-oppervlak, aangesien die aktiveringsenergie vir diffusie onder die (111)-oppervlak ongeveer 18% groter is as die aktiveringsenergie onder die (110)-oppervlak. Hierdie verskil stem binne eksperimentele foute ooreen met die 15% wat deur die teoretiese model voorspel word.

Verder is dit duidelik uit tabel 7.1 en 7.2 dat die eksperimenteel gemete aktiveringsenergie vir die verskillende oppervlakoriëntasies binne eksperimentele foute dieselfde is as wat deur die teoretiese model voorspel is.

Hoofstuk 8

Gevolgtrekking

Aangesien die aktiveringsenergie vir bulkdifusie onder die verskillende oppervlak-oriëntasies, wat eksperimenteel bepaal is ($E_{110}^E = 154.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en $E_{111}^E = 183.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ooreenstem met die teoreties berekende aktiveringsenergieë ($E_{110}^T = 164.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en $E_{111}^T = 188.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) en dieselfde tendens toon, kan die gevolgtrekking gemaak word dat die oppervlakoriëntasie die bulkdifusiekoëffisiënt beïnvloed. *(Die oppervlak met die hoogste oppervlakenergie, met ander woorde die meeste ongebonde bindings, het die kleinste aktiveringsenergie.)*

Volgens die berekende en gemete aktiveringsenergieë vir bulkdifusie, kan daar dus 'n verskil van tot 18% tussen die aktiveringsenergieë onder die (111)-oppervlak en onder die (110)-oppervlak wees. Aangesien die (111)-oppervlak minder ongebonde bindings op die oppervlak het, is die aktiveringsenergieë onder die (111)-oppervlak groter as die aktiveringsenergieë onder die (110)-oppervlak.

Die gevolgtrekking wat uit hierdie studie gemaak word, is dat die bulkdifusiekoëffisiënt in 'n kristal posisie-afhanklik is en dat dit bepaal word deur die oppervlakoriëntasies van die kristal.

Toekoms moontlikhede:

Tydens hierdie studie is leemtes in die bestaande Darken-program ingebou asof dit 'n addisionele element is. Met die omskrywing van die binêre Darken-program na 'n ternêre Darken-program vir die leemtes, is baie van die probleme wat met 'n multi-komponent Darken-program ondervind is, opgelos en vir die eerste keer was dit moontlik om 'n multi-komponent Darken-program te skryf. Een van die toekomstige projekte sal dus wees om 'n multi-komponent Darken-program te skryf. Die doel met so 'n program is om die bestaande segregasiekennis nader aan die industrie te bring en om segregasiestudies op industriële kristalle te doen.

Deel V

Bylae

Bylae A

Numeriese metodes

Hierdie bylaag fokus op die numeriese metodes en tegnieke wat tydens die studie gebruik is vir die oplossing van Fick- en Darken se model.

Een van die nadele met die numeriese oplossing van hierdie modelle, veral Darken se model, is die berekeningstyd. In die bylaag word daar spesifiek aandag gegee aan die tegnieke wat gebruik is om die berekeningstyd te verminder.

A.1 Die numeriese oplossing van Fick se tweede wet

Fick se tweede diffusievergelyking is in hoofstuk 2 afgelei en word hier getoon as vergelyking A.1.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A.1})$$

Deur hierdie vergelyking vir 'n sekere stel voorwaardes op te los, kan die bulkkon-

sentrasieprofiel vir 'n segregerende of diffunderende element vir 'n bepaalde hitte-behandeling bereken word. Die stel voorwaardes word bepaal deur die begintoestand van die kristal, asook die tipe hitte-behandeling.

In sommige gevalle is dit egter onmoontlik om 'n analitiese oplossing te kry en moet vergelyking A.1 numeries opgelos word. Voordat vergelyking A.1 numeries opgelos kan word moet dit in 'n diskrete vorm geskryf word deur van eindige verskille gebruik te maak en die parsieële-afgeleide te benader soos hier onder getoon word [88, 89, 86].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{(t+k)} - C_{(t)}}{k} + O(k^2) \quad \text{en} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C^{(x+h)} - 2C^{(x)} + C^{(x-h)}}{h^2} + O(h^2)$$

Met $C_{(t+k)}$ die konsentrasie op tydstip $t + k$, $C_{(t)}$ die konsentrasie op tydstip t , k is die tyd-integrasiestap, $C^{(x+h)}$ die konsentrasie op 'n afstand $x + h$, $C^{(x)}$ die konsentrasie op 'n afstand x , $C^{(x-h)}$ die konsentrasie op 'n afstand $x - h$, h ruimtelike-integrasiestap, $O(h^2)$ en $O(k^2)$ is die fout.

Indien die integrasiestappe (k en h) baie klein is, is $O(k^2)$ en $O(h^2)$ weglaatbaar klein.

$$\frac{C_{(t+1)}^{(j)} - C_{(t)}^{(j)}}{k} = D \left[\frac{(C_{(t)}^{(j+1)} - 2C_{(t)}^{(j)} + C_{(t)}^{(j-1)})}{h^2} \right] \quad (\text{A.2})$$

Met $C_{(t+1)}^{(j)}$ die konsentrasie van die j -de lagie op tydstip $t + k$ is, $C_{(t)}^{(j)}$ is die konsentrasie van die j -de lagie op tydstip t , $C_{(t)}^{(j+1)}$ is die konsentrasie van die $(j + 1)$ -de lagie op tydstip t , $C_{(t)}^{(j-1)}$ is die konsentrasie van die $(j - 1)$ -de lagie op tydstip t , k is die tyd-integrasiestap en h die ruimtelike-integrasiestap.

Deur enkele manipulasies kan vergelyking A.2 herskryf word na vergelyking A.3, waarmee die konsentrasie in die j -de lagie na een tyd-integrasiestap bereken kan word.

$$C_{(t+1)}^{(j)} = C_{(t)}^{(j)} + kD \left[\frac{(C_{(t)}^{(j+1)} - 2C_{(t)}^{(j)} + C_{(t)}^{(j-1)})}{h^2} \right] \quad (\text{A.3})$$

Met bogenoemde vergelyking kan die konsentrasieprofiel na 'n tyd $t = nk$ bereken word, deur die konsentrasieberekening n -keer te herhaal.

Die akkuraatheid van die oplossings wat met dié metode verkry word, word bepaal deur die groottes van die integrasiestappe h en k . Klein integrasiestappe lewer 'n hoë akkuraatheid, maar dit veroorsaak dat die berekeningstyd lank is. 'n Kompromie moet dus getref word tussen die berekeningstyd en die akkuraatheid van die oplossing.

A.2 Die numeriese oplossing van Darken se model

Darken se model is volledig in paragraaf 3.3.2 bespreek en daarvolgens word die kristal in $(N + 1)$ lagies verdeel, wat parallel aan die oppervlak is. Die konsentrasie verandering van elke lagie in die kristal word met 'n tempo-vergelyking beskryf. Hierdie stel tempo-vergelykings word weer hier as vergelyking A.5 getoon.

$$\begin{aligned} F^{(0)} &= \frac{\partial C_i^{(\phi)}}{\partial t} = \left(\frac{M_i^{(B \rightarrow \phi)} C_i^{(B_1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_1 \rightarrow \phi)} \right) \\ F^{(1)} &= \frac{\partial C_i^{(B_1)}}{\partial t} = \left(\frac{M_i^{(B_2 \rightarrow B_1)} C_i^{(B_2)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_2 \rightarrow B_1)} - \frac{M_i^{(B \rightarrow \phi)} C_i^{(B_1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_1 \rightarrow \phi)} \right) \\ &\vdots \\ F^{(j)} &= \frac{\partial C_i^{(B_j)}}{\partial t} = \left(\frac{M_i^{(B_{j+1} \rightarrow B_j)} C_i^{(B_{j+1})}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_{j+1} \rightarrow B_j)} - \frac{M_i^{(B_j \rightarrow B_{j-1})} C_i^{(B_j)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_j \rightarrow B_{j-1})} \right) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Die stel vergelykings is 'n gewone stelsel van $(N + 1)$ gekoppelde eerste-orde-differen-

siaalvergelykings en kan numeries met die Euler metode [86, 88, 89] opgelos word. Volgens die metode van Euler word die konsentrasie in die lagies na 'n tyd-integrasiestap k benader met die volgende stelsel van vergelykings.

$$\begin{aligned}
C_{(t+1)}^{(\phi)} &\approx C_{(t)}^{(\phi)} + k \cdot F_{(t)}^{(0)}(C_{(t)}^{(\phi)} \cdots C_{(t)}^{(B_n)}) \\
C_{(t+1)}^{(B_1)} &\approx C_{(t)}^{(B_1)} + k \cdot F_{(t)}^{(1)}(C_{(t)}^{(\phi)} \cdots C_{(t)}^{(B_n)}) \\
&\vdots \\
C_{(t+1)}^{(B_j)} &\approx C_{(t)}^{(B_j)} + k \cdot F_{(t)}^{(j)}(C_{(t)}^{(\phi)} \cdots C_{(t)}^{(B_n)}) \\
&\vdots
\end{aligned}$$

Met bogenoemde vergelykings kan die konsentrasieprofiel na 'n tyd $t = nk$ bereken word deur die berekeninge n -keer te herhaal.

Weereens word die akkuraatheid van die metode bepaal deur die grootte van die tyd-integrasiestap k . Kleiner integrasiestappe lewer akkurater antwoorde, maar dit maak die berekeningstye langer. Die berekeningstyd word ook deur die aantal vergelykings in die stelsel beïnvloed en hoe meer vergelykings daar is, hoe stadiger is die berekening.

Dit is dus duidelik dat daar twee faktore is wat die berekeningstyd (spoed) beïnvloed naamlik, die grootte van die integrasiestappe en die aantal vergelykings wat in die stelsel is. In die volgende gedeeltes word daar gewys hoe dié twee faktore oordeelkundig gebruik is om die berekeningstyd so kort as moontlik te maak.

A.2.1 Die integrasiestappe

Aangesien die grootte van die tyd-integrasiestap k die akkuraatheid en spoed van die berekening beïnvloed, is daar besluit om 'n tyd-integrasiestap met 'n veranderlike grootte te gebruik. Die grootte van die integrasiestap word beheer deur die grootte van die fout (ε) te beperk. Indien die fout baie klein is, word die integrasiestap

groter gemaak. Indien die fout egter te groot word, word die integrasiestap weer kleiner gemaak. In die proses word 'n redelike mate van akkuraatheid behou, terwyl die berekening teen die vinnigste moontlik spoed uitgevoer word.

$$\begin{array}{lll} h = h + \varphi & \text{as} & \varepsilon < \delta \\ h = h - \varphi & \text{as} & \varepsilon > \delta \end{array}$$

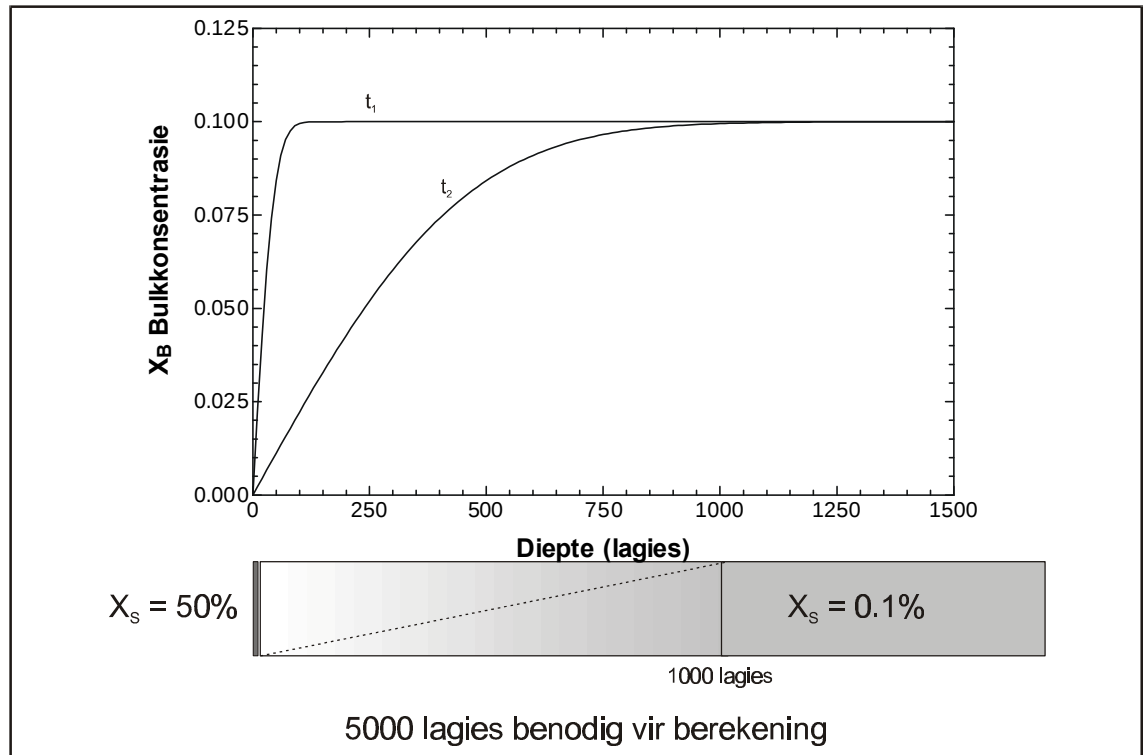
Met φ die hoeveelheid waarmee die integrasiestap aangepas word, δ die vereiste akkuraatheid en ε die grootte van die fout.

A.2.2 Die aantal vergelykings

Tydens segregasie verhoog die oppervlak konsentrasie as gevolg van atome wat uit die bulk na die oppervlak segregeer. Dit veroorsaak dat die bulkkonsentrasie onder die oppervlak verander. Indien die segregasie met Darken se model gesimuleer word, moet die verandering in die bulkkonsentrasie tot op so 'n diepte bereken word dat die bulkkonsentrasie nie meer deur die oppervlaksegregasie beïnvloed word nie. Hierdie diepte kan benader word deur te bereken hoeveel bulklagies "leeggemaak" moet word om die maksimum oppervlakkonsentrasie te kry. Omdat die bulkkonsentrasie geleidelik met diepte verander word die berekende diepte met 2 vermenigvuldig en om te verseker dat die berekende diepte korrek is, word dit weer met 5 vermenigvuldig.

$$\text{aantal lagies} = \left(\frac{X_S^{\max}}{X_B} \right) \times 2 \times 5$$

Vir 'n Cu-kristal met 'n bulkkonsentrasie van 0.1 at% Sb en 'n maksimum oppervlakbedekking van 50 at% Sb na segregasie, (sien figuur A.1) moet die bulkkonsentrasie tot op 'n diepte van 5000 lagies bereken word. Dit beteken dat stelsel A.5 uit 5000 vergelykings bestaan. Met 'n vinnige rekenaar is 'n stelsel van 5000 vergelykings hanteerbaar en 'n tipiese berekening met 'n Pentium III 600 MHz rekenaar neem

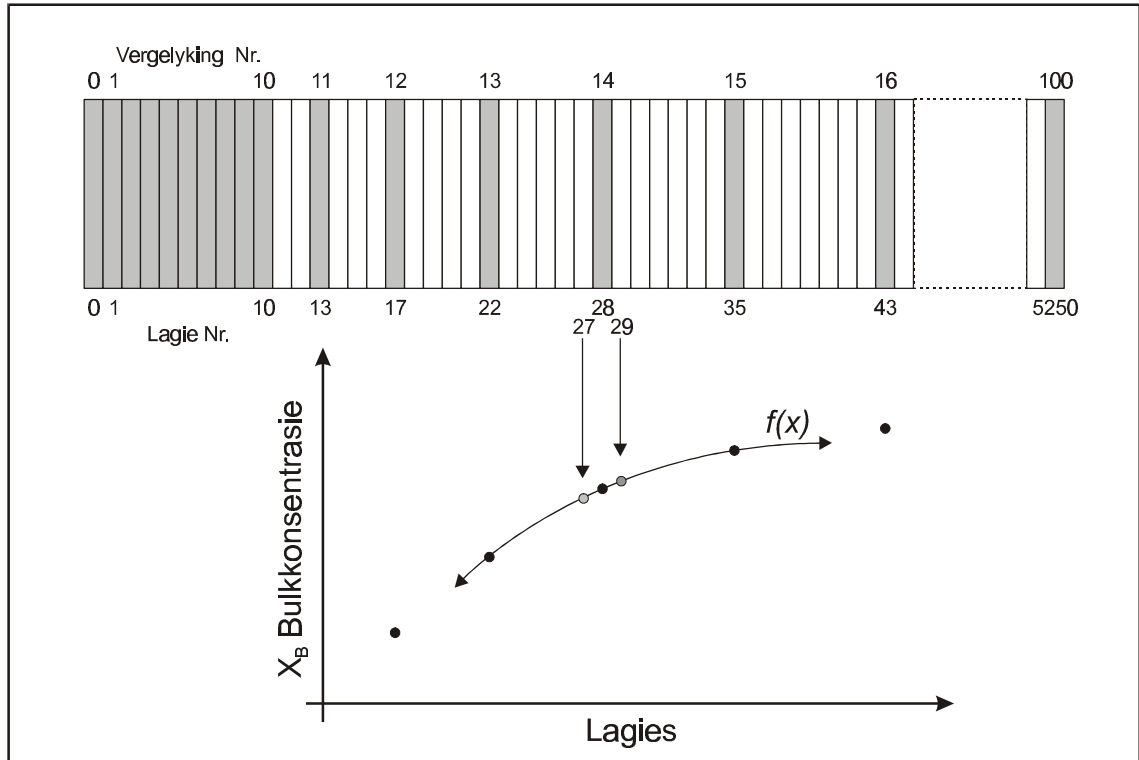


Figuur A.1: In die grafiek word die bulkkonsentrasieprofiel getoon nadat segregasie plaasgevind het.

± 24 uur. In die volgende gedeelte word daar getoon hoe die aantal vergelykings op 'n sinvolle wyse verminder kan word en steeds die korrekte diepte beskryf.

Die vermindering van die aantal vergelykings

Die wyse waarmee die aantal vergelykings verminder word en steeds die korrekte diepte beskryf, word in figuur A.2 grafies voorgestel. Die eerste 10 bulklagies word met 10 vergelykings beskryf. Na die 10^{de} lagie word 2 lagies oorgeslaan en die 13^{de} lagie word weer met 'n vergelyking beskryf. Soos wat daar nou dieper in die bulk in beweeg word, word die vergelykings al verder uitmekaar geplaas deur elke keer 'n addisionele lagie oor te slaan. Dit beteken dat die diepte (lagie) van vergelyking n met die volgende vergelyking bereken kan word:



Figuur A.2: In die grafiek word die verspreiding van die tempo-vergelyking grafies voorgestel. Die metode waarmee die bulkkonsentrasies vir 'n tempo-vergelyking bereken word, word ook getoon.

$$j = n \quad \text{vir} \quad n \cdot 10 \quad (\text{A.5})$$

$$j = 10 + \sum_{n=11}^N [(n - 10) + 2] \quad \text{vir} \quad n > 10 \quad (\text{A.6})$$

'n Probleem ontstaan egter met die berekening van die bulkkonsentrasie in die j -de lagie, aangesien die konsentrasie in die $j - 1$ -de en $j + 1$ -de lagies benodig word soos in vergelyking A.7 gesien kan word.

$$F_{(n)} = \frac{\partial C_i^{(j)}}{\partial t} = \left(\frac{M_i^{(B)} C_i^{(j+1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j+1 \rightarrow j)} - \frac{M_i^{(B)} C_i^{(j)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j \rightarrow j-1)} \right) \quad (\text{A.7})$$

Die oplossing vir die probleem is om 'n paraboliese-funksie deur die konsentrasie van drie vergelykings ($n - 1, n$ en $n + 1$) te pas. Hierdie funksie word dan gebruik om die konsentrasie in lagie ($j - 1$) en lagie ($j + 1$), aan weerskante van die middelste vergelyking (n), te bereken (figuur A.2).

Met die metode is dit moontlik om die 5000 vergelykings na 100 vergelykings te verminder, wat 'n reuse besparing van rekenaartyd is [90, 91].

Bylae B

Berekening van uitgloeityd

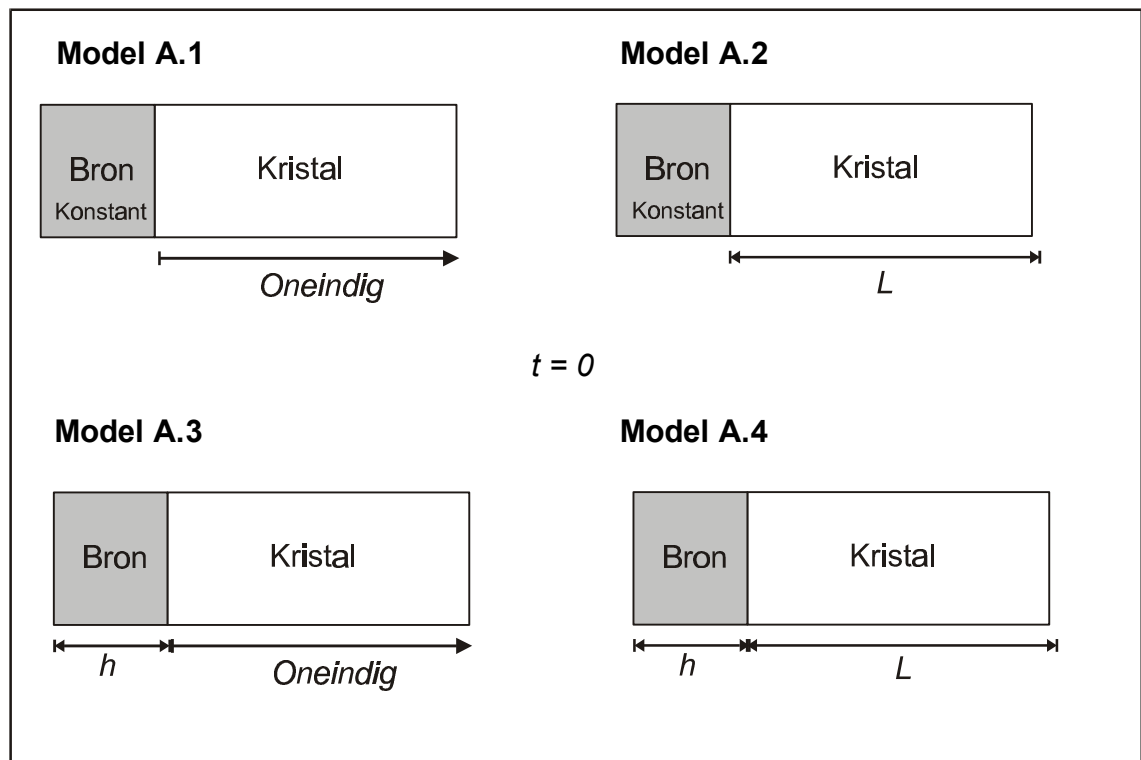
Eksperimenteel word 'n lagie Sb op die oppervlak van 'n Cu-kristal opgedamp. Die kristal word daarna uitgegloei, sodat die Sb in die Cu-kristal in diffundeer. In hierdie gedeelte word die verskillende diffusie-modelle ondersoek, met die doel om te bepaal hoeveel tyd aan uitgloeïing gespandeer moet word, ten einde die Sb eweredig deur die Cu-kristal te versprei.

Die modelle wat ondersoek word, is verskillende oplossingsmoontlikhede vir die diffusievergelyking B.1. Hierdie vergelyking word gebruik, aangesien daar aanvaar word dat die diffusie slegs in die x -rigting plaasvind en dat die diffusie isotropies is. *(Die aanname is slegs van toepassing in die spesifieke kristalopstelling en as diffusie konsentrasie gedrewe is.)*

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{B.1})$$

waar C die konsentrasie van die diffunderende spesie(Sb) is en D die diffusiekoëffisiënt van die spesie in die betrokke matriks(Cu).

In die bylaag word die volgende vier modelle bespreek.



Figuur B.1: Die vier modelle wat in hierdie bylaag bespreek word, word in die figuur getoon.

1. Die semi-oneindige model met 'n onbeperkte diffusiebron.
2. Die eindige model met 'n onbeperkte diffusiebron.
3. Die semi-oneindige model met 'n beperkte diffusiebron.
4. Die eindige model met 'n beperkte diffusiebron.

Die vierde model word in die laaste gedeelte van die bylaag gebruik om uitgloeyd te bereken.

B.1 Die semi-oneindige model met 'n onbeperkte diffusiebron

Beskou 'n kristal waarvan die oppervlak by $x = 0$ is. Gestel daar is aanvanklik geen vreemde atome in die kristal opgelos nie. Hierdie aanvangsvoorwaarde kan wiskundig geskryf word as:

$$C(x) = 0 \quad \text{vir} \quad x > 0 \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (\text{B.2})$$

Verder word veronderstel dat die diffusiebron onbeperk is en dat die kristal oneindig diep ($0 < x < \infty$) is. Die randvoorwaardes kan wiskundig geskryf word as:

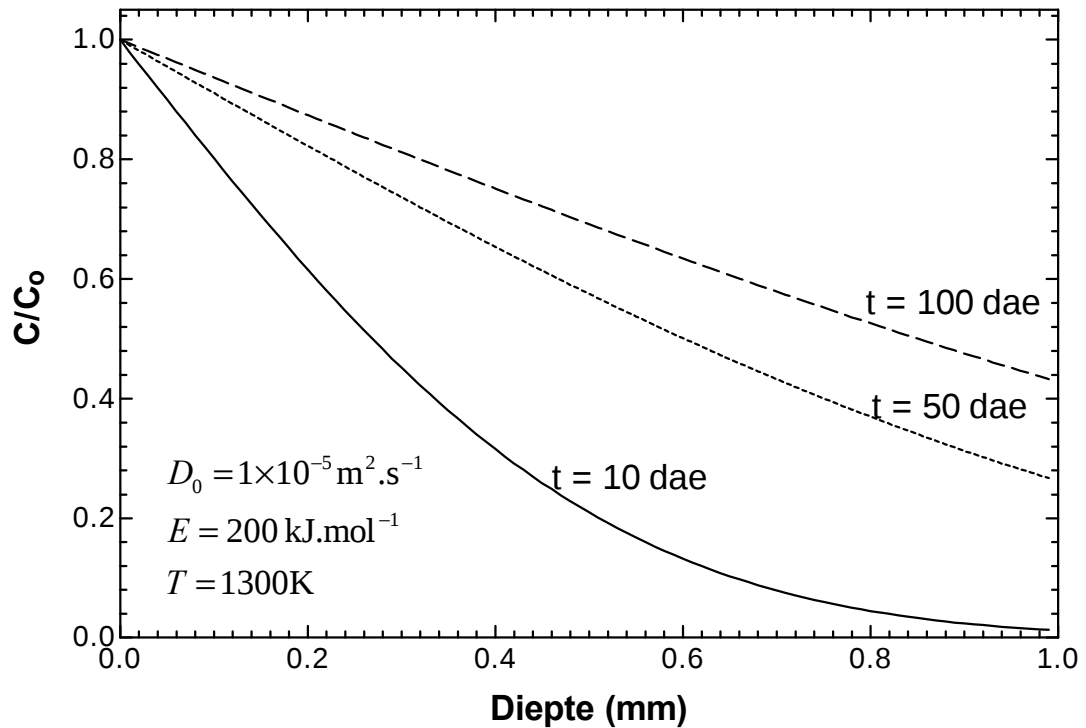
$$C(x) = C_0 \quad \text{by} \quad x = 0 \quad \text{vir} \quad t \geq 0 \quad (\text{B.3})$$

Diffusie van atome in die bulk van 'n kristal word deur Fick se tweede differensiaalvergelyking B.1 (Fick se 2^{de} wet) beskryf. Die oplossing vir Fick se 2^{de} wet met die voorwaardes B.2 en B.3 word gegee deur [28]:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{B.4})$$

waar C_0 die voorsieningskonsentrasie en D die diffusiekoëffisiënt is.

Die oplossing beskryf die konsentrasieprofiel van die vreemde atome wat in die kristal in gediffundeer het, as 'n funksie van tyd t en diepte x vir 'n bepaalde temperatuur T . In figuur B.2 word hierdie oplossing vir verskillende tye getoon. Dit is duidelik uit die figuur dat die atome dieper in die kristal in diffundeer vir langer uitgloeyte.



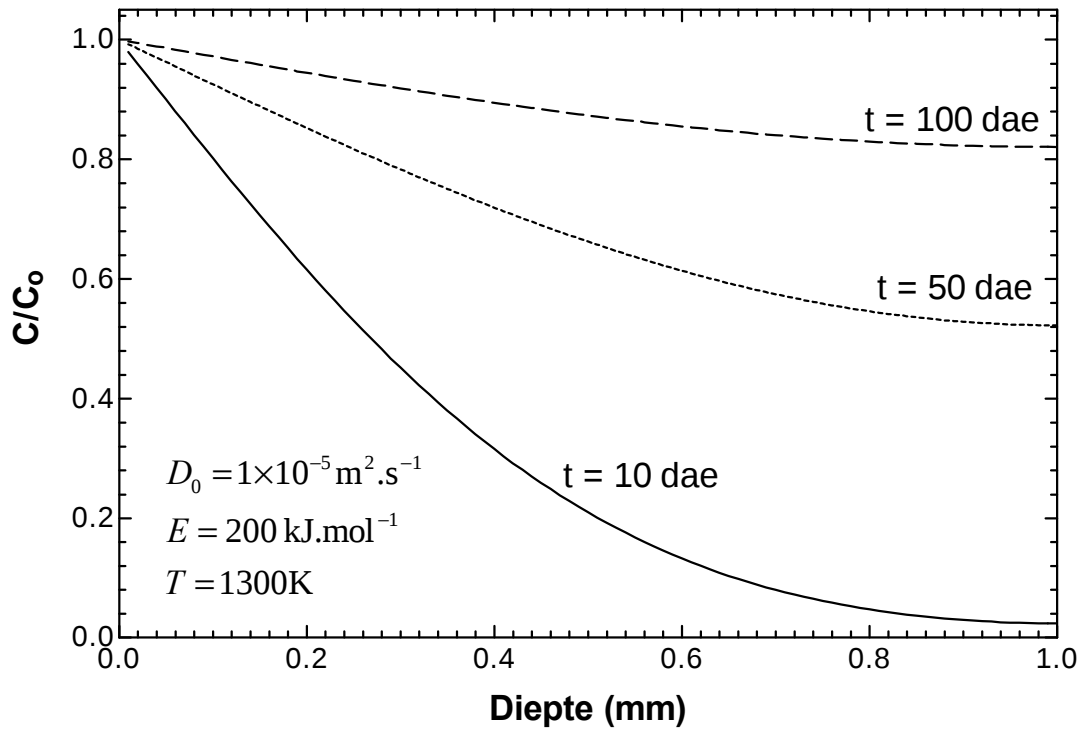
Figuur B.2: Oplossings vir die semi-oneindige model met 'n onbeperkte diffusiebron word hier aangetoon. Die oplossings is bereken vir Sb wat in Cu in diffundeer. Die berekeninge is vir drie verskillende verhittingstye, naamlik 10-, 100- en 1000 dae, by 'n temperatuur van 1300 K gedoen.

B.2 Die eindige model met 'n onbeperkte diffusiebron

Beskou 'n kristal met 'n dikte L waarvan die oppervlak by $x = 0$ is. Aanvanklik is daar geen vreemde atome in die kristal opgelos nie. Dus kan die aanvangsvoorwaardes wiskundig geskryf word as:

$$C(x) = 0 \quad \text{vir} \quad x > 0 \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (\text{B.5})$$

Verder word veronderstel dat die diffusiebron onbeperk is en dat die kristal 'n eindige diepte L het. Die randvoorwaarde kan wiskundig geskryf word as:



Figuur B.3: Oplossings vir die eindige model met 'n onbeperkte diffusiebron word hier getoon. Die oplossings is bereken vir Sb wat in Cu in diffundeer. Die berekeninge is vir drie verskillende verhittingstye, naamlik 10-, 50- en 100 dae, by 'n temperatuur van 1300 K gedoen.

$$0 \leq x \leq L \quad (B.6)$$

$$C(x) = C_0 \quad \text{by} \quad x = 0 \quad \text{vir} \quad t \geq 0 \quad (B.7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{by} \quad x = L \quad \text{vir} \quad t \geq 0 \quad (B.8)$$

Die randvoorwaarde $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ by $x = L$, beperk die vloed van atome sodat daar geen atoom verby hierdie punt L beweeg nie. Dus is die gebied waarin die atome diffundeer beperk.

Bogenoemde voorwaardes is gebruik vir die oplossing van Fick se 2^{de} wet B.1. Die volledige oplossing word in *J.Crank* se boek "*The Mathematics of Diffusion*" [28] beskryf. Die oplossing vir Fick se 2^{de} wet met die voorwaardes B.5, B.6, B.7 en B.8 word gegee deur:

$$C(x, t) = C_0 \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)L - x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)L + x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{B.9})$$

waar C_0 die voorsieningskonsentrasie, D die diffusiekoëffisiënt, L die dikte van die kristal en t die uitgloeyd is.

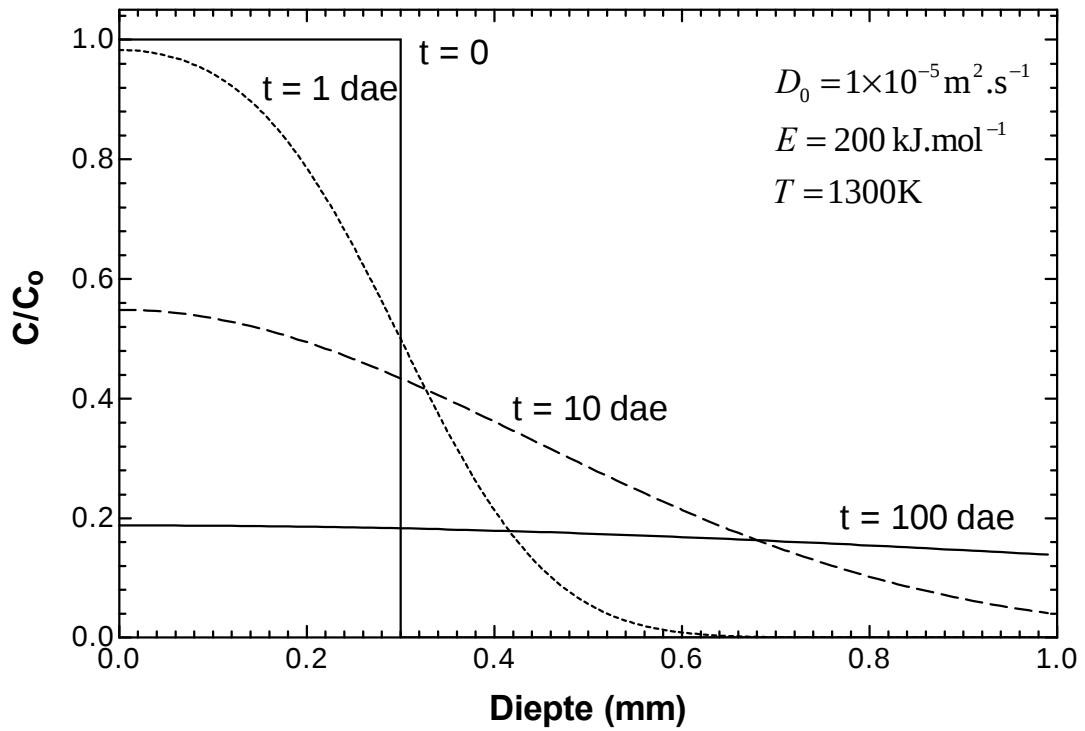
Die oplossing is weereens 'n beskrywing van die konsentrasie van vreemde atome wat in die kristal in gediffundeer het. Die konsentrasie is 'n funksie van tyd t en diepte x . Figuur B.3 toon die oplossing vir verskillende tye.

B.3 Die semi-oneindige model met 'n beperkte diffusiebron

Beskou 'n kristal wat oneindig dik is. Gestel daar is aanvanklik geen vreemde atome in die kristal opgelos nie. Verder is die diffusiebron beperk tot 'n lagie vreemde atome met 'n dikte h . Die aanvangs- en randvoorwaardes kan wiskundig geskryf word as:

$$0 \leq x < \infty \quad (\text{B.10})$$

$$C(x) = 0 \quad \text{vir} \quad x > h \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (\text{B.11})$$



Figuur B.4: Oplossings vir die semi-oneindige model met 'n beperkte diffusiebron word hier getoon. Die oplossings is bereken vir Sb wat in Cu in diffundeer. Die berekeninge is vir vier verskillende verhittingstye, naamlik 0-, 1-, 10- en 100 dae, by 'n temperatuur van 1300 K gedoen.

$$C(x) = C_0 \quad \text{vir} \quad 0 \leq x \leq h \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (\text{B.12})$$

Bogenoemde voorwaardes is gebruik in die oplossing van Fick se 2^{de} wet B.1. Die oplossing vir Fick se 2^{de} wet word gegee deur [28]:

$$C(x, t) = C_0 \left[\text{erf} \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \text{erf} \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{B.13})$$

waar C_0 die aanvangskonsentrasie, D die diffusiekoëffisiënt en t die uitgloeyd is.

Die oplossing is weereens 'n beskrywing van die konsentrasie van vreemde atome wat

in die kristal in gediffundeer het. Figuur B.4 toon hierdie oplossing vir verskillende tye. Let daarop dat die konsentrasie vreemde atome op die oppervlak ook verander met tyd t .

B.4 Die eindige model met 'n beperkte diffusiebron

Beskou 'n kristal met dikte L , waarvan die oppervlakte by $x = 0$ is. Gestel daar is aanvanklik geen vreemde atome in die kristal opgelos nie. Verder is die diffusiebron beperk tot 'n lagie vreemde atome met 'n dikte h . Die aanvangs- en randvoorwaardes kan wiskundig geskryf word as:

$$0 \leq x \leq L \quad (B.14)$$

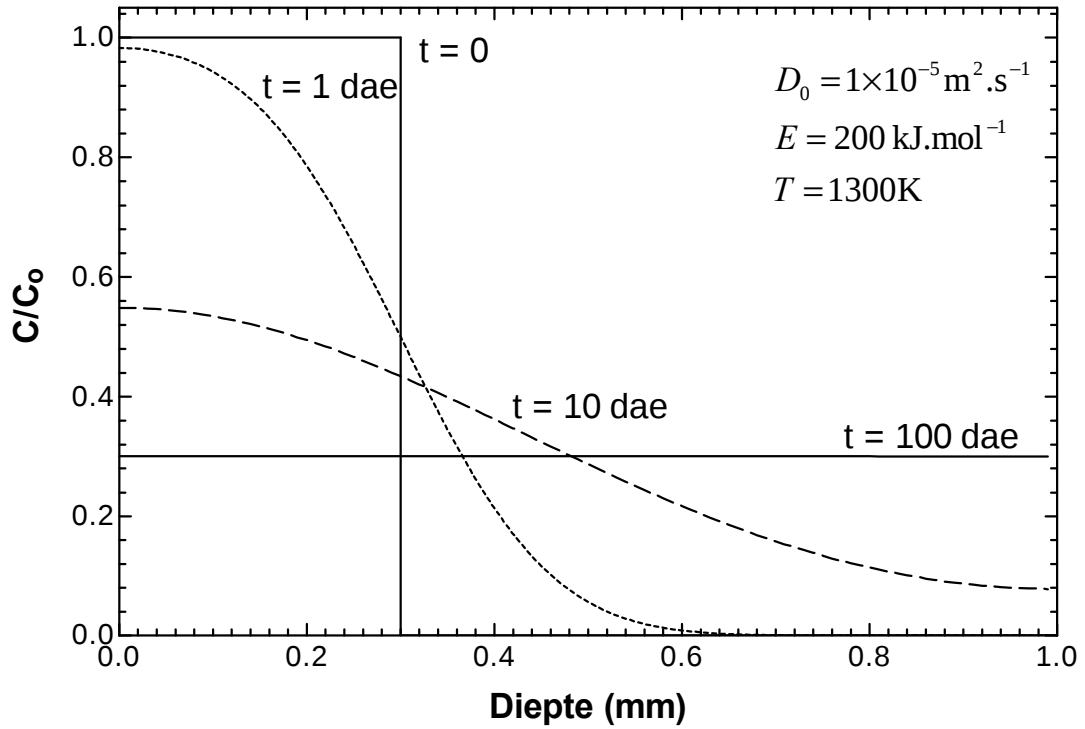
$$C(x) = 0 \quad \text{vir} \quad x > h \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (B.15)$$

$$C(x) = C_0 \quad \text{vir} \quad 0 \leq x \leq h \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (B.16)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{by} \quad x = L \quad \text{vir} \quad t \geq 0 \quad (B.17)$$

Die randvoorwaarde $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ by $x = L$ beperk die vloed van atome sodat daar geen atoom verby hierdie punt L beweeg nie. Dus is die gebied waarin die atome diffundeer beperk.

Bogenoemde voorwaardes is gebruik in die oplossing van Fick se 2^{de} wet B.1. Die oplossing vir Fick se 2^{de} word gegee deur [28]:

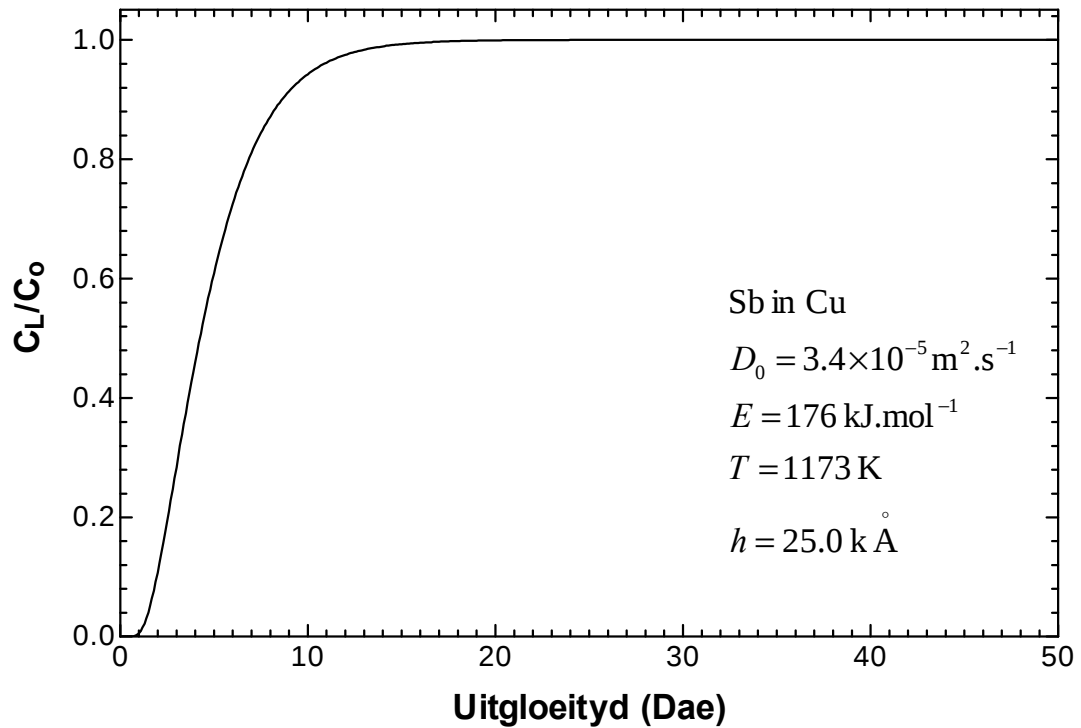


Figuur B.5: Oplossings vir die eindige model met 'n beperkte diffusiebron word hier getoon. Die oplossings is bereken vir Sb wat in Cu in diffundeer. Die berekeninge is vir vier verskillende verhittingstye, naamlik 0-, 1-, 10- en 100 dae, by 'n temperatuur van 1300 K gedoen.

$$C = C_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\text{erf} \left(\frac{h + 2nL - x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \text{erf} \left(\frac{h - 2nL + x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{B.18})$$

waar C_0 die aanvangskonsentrasie, D die diffusiekoëffisiënt en t die uitgloeyd is.

Die oplossing is weereens 'n beskrywing van die konsentrasie van vreemde atome wat in die kristal in gediffundeer het. Let daarop dat die konsentrasie vreemde atome op die oppervlak ook verander met tyd t . Die oplossing vir verskillende tye word in figuur B.5 grafies getoon.



Figuur B.6: Die eweredigheid as 'n funksie van die uitgloeyd word in die grafiek getoon. Dit is bereken vir 'n Cu-kristal, 1.0mm dik, wat by 1173 K (900°C) met Sb gedoteer word.

B.5 Berekening van uitgloeyd

In die begin van die bylaag is daar melding gemaak van hoe die Cu-kristalle met Sb gedoteer is. Dit is egter baie belangrik om daarop te let dat 'n suiwer lagie Sb op die een kant van die Cu-kristal opgedamp is. Die kristal is daarna verhit by 'n temperatuur van 1173 K (900 °C) vir 'n paar dae. Hierdie eksperimentele opstelling word die beste deur die vierde model, naamlik *die eindige model met 'n beperkte diffusiebron*, beskryf. Dus is vergelyking B.18 in hierdie gedeelte gebruik om die verwagte Sb-konsentrasieprofiel binne die Cu-kristalle te bereken. Die Sb-konsentrasieprofiel is gebruik om te bepaal in hoe 'n mate die Sb eweredig in die Cu-kristal versprei is. Die mate van eweredigheid word bepaal met die volgende verhouding:

$$\text{Eweredigheid} = \frac{C_L}{C_0} \quad (\text{B.19})$$

waar C_0 die Sb-konsentrasie op die voorkant van die Cu-kristal is en C_L die Sb-konsentrasie aan die agterkant van die kristal is.

In figuur B.6 is die mate van eweredigheid as 'n funksie van uitgloeityd getrek. Dié data is spesifiek vir 'n Cu-kristal met 'n dikte van 1.0mm wat met Sb by 1173 K (900 °C) gedoteer word, bereken. Uit die berekening volg dit dat die Cu-kristal vir 38 dae uitgegloeit moet word om 'n eweredigheid van 0.99999 (5N) te verkry.

Bylae C

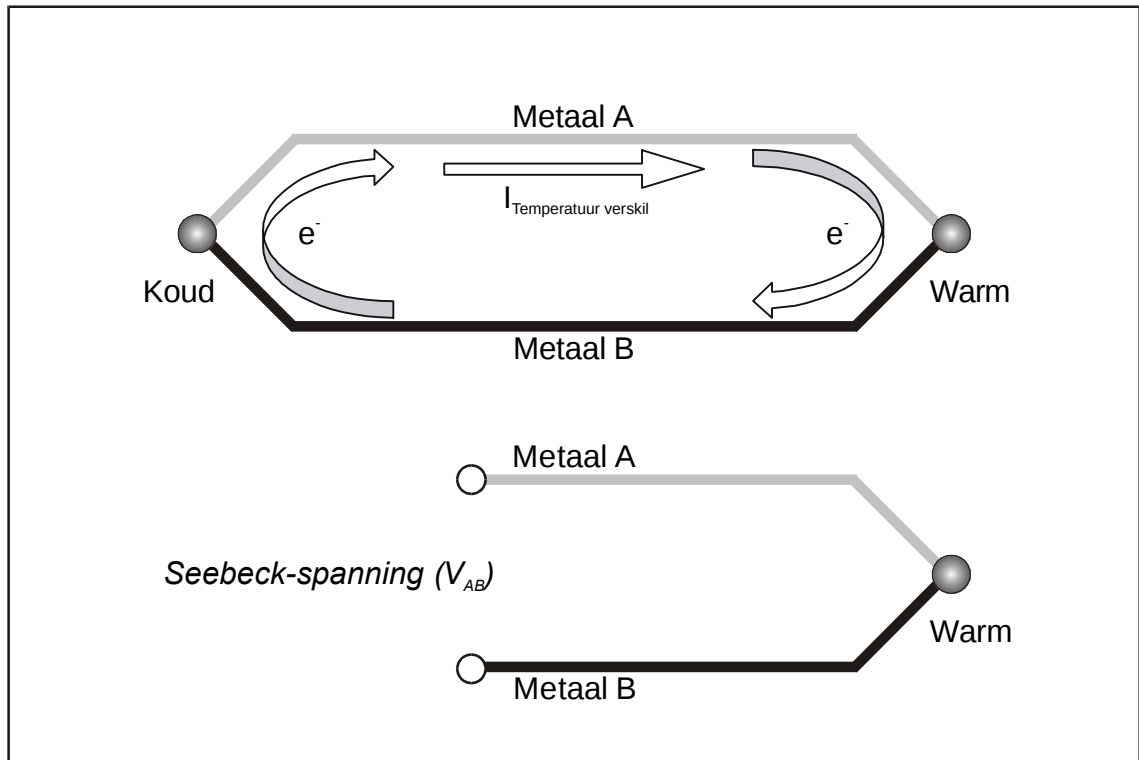
Termokoppels

Hierdie bylaag handel hoofsaaklik oor die praktiese hantering van termokoppels. Daar word gekyk hoe 'n termokoppel in die praktyk gebruik moet word en watter voorsorgmaatreëls getref moet word om te verseker dat die temperatuur akkuraat gemeet word.

'n **Termokoppel** word gevorm as twee verskillende metaaldrade (A en B) elektries verbind word.

Die eindpunte van twee verskillende metaaldrade word aanmekaar verbind, sodat daar 'n lus gevorm word met twee termokoppels, soos in figuur C.1. Daar sal 'n stroom in die lus vloei indien daar 'n temperatuurverskil tussen die twee termokoppels is. Indien die lus gebreek word en daar geen stroom vloei nie, kan die spanning van die termokoppels gemeet word. Hierdie spanning staan bekend as die Seebeck-spanning en is 'n funksie van die termokoppel se temperatuur en samestelling.

Vir klein temperatuurveranderinge is daar 'n lineêre verband tussen die verandering in die Seebeck-spanning en die temperatuurverandering van die termokoppel. Die verband kan geskryf word as [92, 93]:



Figuur C.1: In die figuur word die Seebeck-stroom tussen twee termokoppels getoon, asook die Seebeck-spanning.

$$\Delta V_{AB} = \alpha \Delta T \quad (\text{C.1})$$

waar α die Seebeck-koëffisiënt is. In die praktyk is α nie konstant nie, maar 'n funksie van temperatuur.

In tabel C.1 word 'n lys van kommersiële termokoppels gegee. In die lys word die samestelling en Seebeck-koëffisiënt ook gegee. So 'n lys word gewoonlik gebruik om te bepaal watter termokoppel gebruik moet word vir 'n bepaalde situasie. Gewoonlik word die termokoppel met die grootste Seebeck-koëffisiënt gekies, aangesien dit die sensitiefste is vir temperatuurveranderinge. Faktore soos die temperatuurgebied, lineariteit en oksidasie bestandheid speel ook 'n baie belangrike rol in die keuse van 'n termokoppel.

Termokoppel tipe	Seebeck-koëffisiënt by 25°C ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	Samestelling (+) $\Leftrightarrow$ (-)	Temperatuur gebied
E	61.0	Alumel $\Leftrightarrow$ Konstantaan	-100°C to 1000°C
J	52.0	Fe $\Leftrightarrow$ Konstantaan	0°C to 700°C
K	40.0	Chromel $\Leftrightarrow$ Alumel	-200°C to 1370°C
R	6.0	Pt 13% Ru $\Leftrightarrow$ Pt	0°C to 1000°C
S	6.0	Pt 10% Ru $\Leftrightarrow$ Pt	0°C to 1750°C
T	41.0	Cu $\Leftrightarrow$ Konstantaan	-160°C to 400°C

Tabel C.1: Die Seebeck-koëffisiënte van verskillende termokoppels by 25°C.

C.1 Empiriese termokoppelreëls

Die volgende termokoppelreëls [92] word in die praktyk gebruik vir die vereenvoudiging van termokoppelstroombane en die ontwerp daarvan.

Reël 1

Indien twee termokoppeldrade van dieselfde metaal of allooi verbind word, word daar 'n termokoppel gevorm wat geen termiese spanning lewer nie en dus word dit nie as 'n termokoppel gesien nie. Sien figuur C.2

$$V_{(A \rightarrow A)}^{(T)} = 0$$

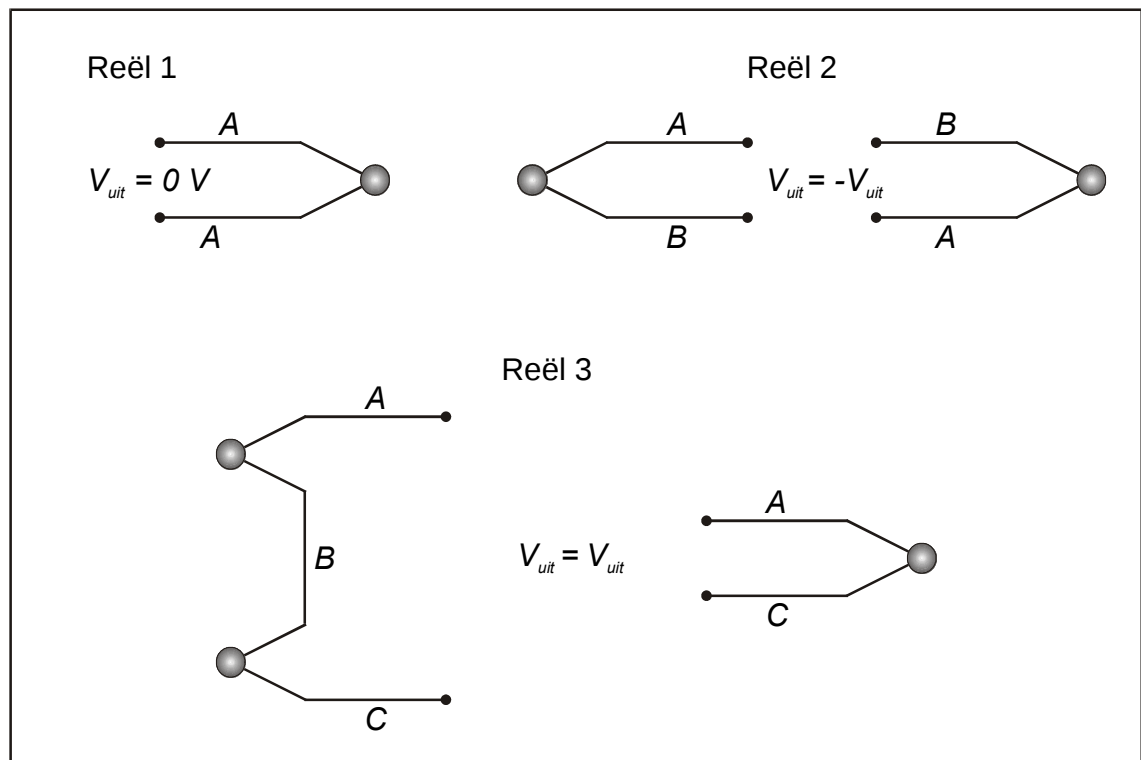
Reël 2

Indien die twee termokoppeldrade (A en $B \rightarrow B$ en A) se volgorde verander word, verander slegs die teken van die termokoppel se uitsetspanning.

$$V_{(A \rightarrow B)}^{(T)} = -V_{(B \rightarrow A)}^{(T)}$$

Reël 3

Twee termokoppels wat in serie geskakel is en uit drie metale (A, B en C) bestaan wat



Figuur C.2: 'n Grafiese voorstelling van die termokoppelreëls.

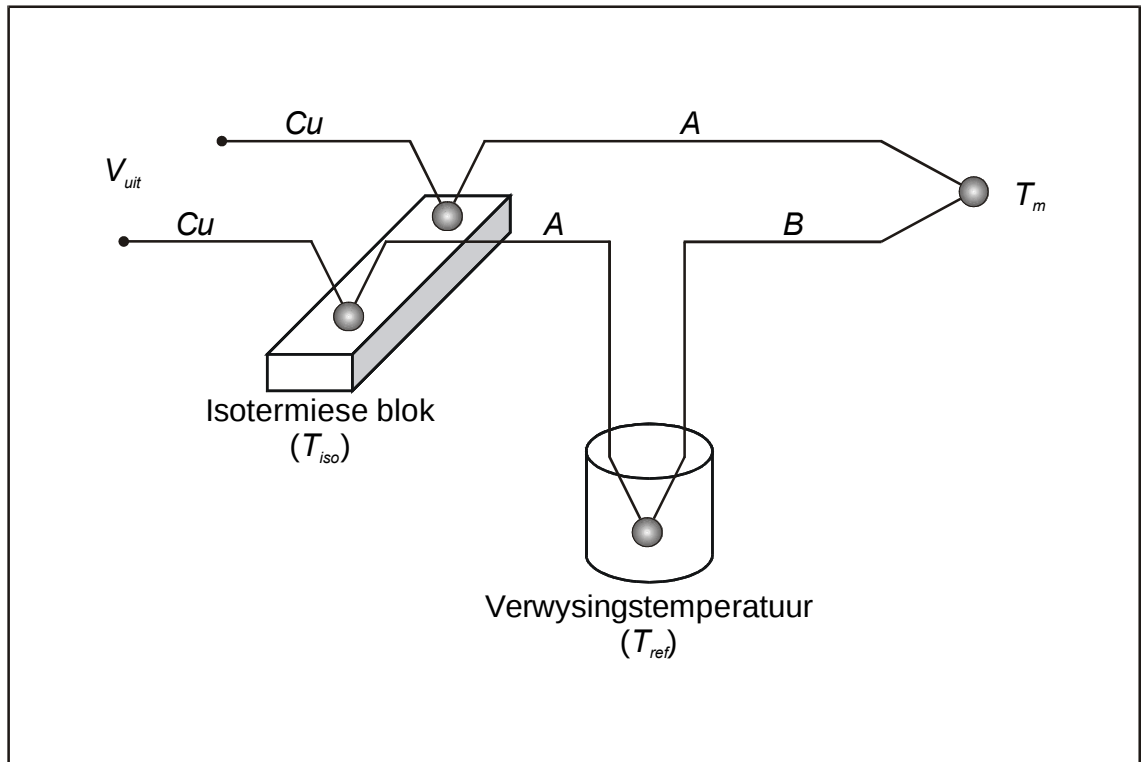
by die *dieselfde temperatuur* is, kan gesien word as een termokoppel tussen metaal A en metaal C. (figuur C.2)

$$V_{(A \rightarrow B)}^{(T)} + V_{(B \rightarrow C)}^{(T)} = V_{(A \rightarrow C)}^{(T)}$$

C.2 Temperatuurmeting met 'n termokoppel

Indien 'n voltmeter aan 'n termokoppel verbind word, word daar twee termokoppels met die meter se verbindingsdrade gevorm. Die probleem word egter nog meer gekompliseerd, aangesien die twee termokoppels wat gevorm word, verskillend is en dus verskillend bydra tot die spanning wat gemeet word.

Hierdie probleem kan oorkom word deur 'n vierde termokoppel (verwysingstermokop-



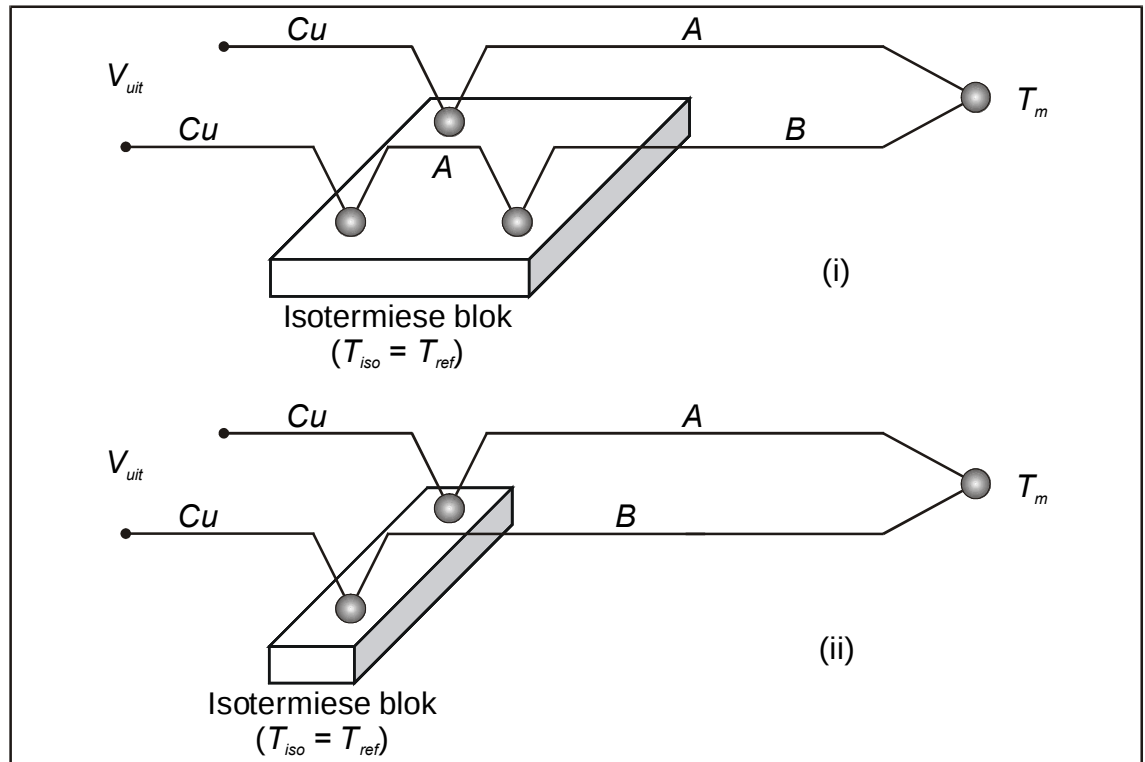
Figuur C.3: 'n Grafiese voorstelling van die termokoppelstroombaan wat gebruik word vir die meet van 'n termokoppel se spanning.

pel) in te bring, soos in figuur C.3 getoon. Met die inbring van die vierde termokoppel, word die termokoppels, wat met die voltmeter se verbindingsdrade vorm, dieselfde gemaak. Deur nou van Kirchhoff se reëls gebruik te maak, kan die uitsetspanning (V_{uit}) met die volgende vergelyking beskryf word:

$$V_{uit} = V_{(Cu \rightarrow A)}^{(T_{iso})} + V_{(A \rightarrow B)}^{(T_m)} + V_{(B \rightarrow A)}^{(T_{ref})} + V_{(A \rightarrow Cu)}^{(T_{iso})} \quad (C.2)$$

met $V_{x \rightarrow y}^T$ die termiese spanning van die termokoppel wat gevorm word tussen metaal x en metaal y , by 'n temperatuur T .

Deur die twee termokoppels, wat met die voltmeter se verbindingsdrade gevorm word, by dieselfde temperatuur (T_{iso}) te hou, kan die termokoppelreëls gebruik word om vergelyking C.2 te vereenvoudig na:



Figuur C.4: 'n Grafiese voorstelling van die termokoppelstroombaan wat in die praktyk gebruik word vir temperatuurmetings met 'n termokoppel.

$$V_{uit} = V_{(A \rightarrow B)}^{(T_m)} - V_{(A \rightarrow B)}^{(T_{ref})} \quad (C.3)$$

Die termiese spanning van 'n termokoppel kan nou in terme van die Seebeck-koëffisiënte en die temperatuur van die termokoppel geskryf word.

$$V_{uit} = \alpha_{(A,B)} (T_m - T_{ref}) \quad (C.4)$$

Uit die vergelyking is dit duidelik dat indien die verwysingstemperatuur T_{ref} en die gemete spanning bekend is, kan die temperatuur T_m van die termokoppel bereken word deur:

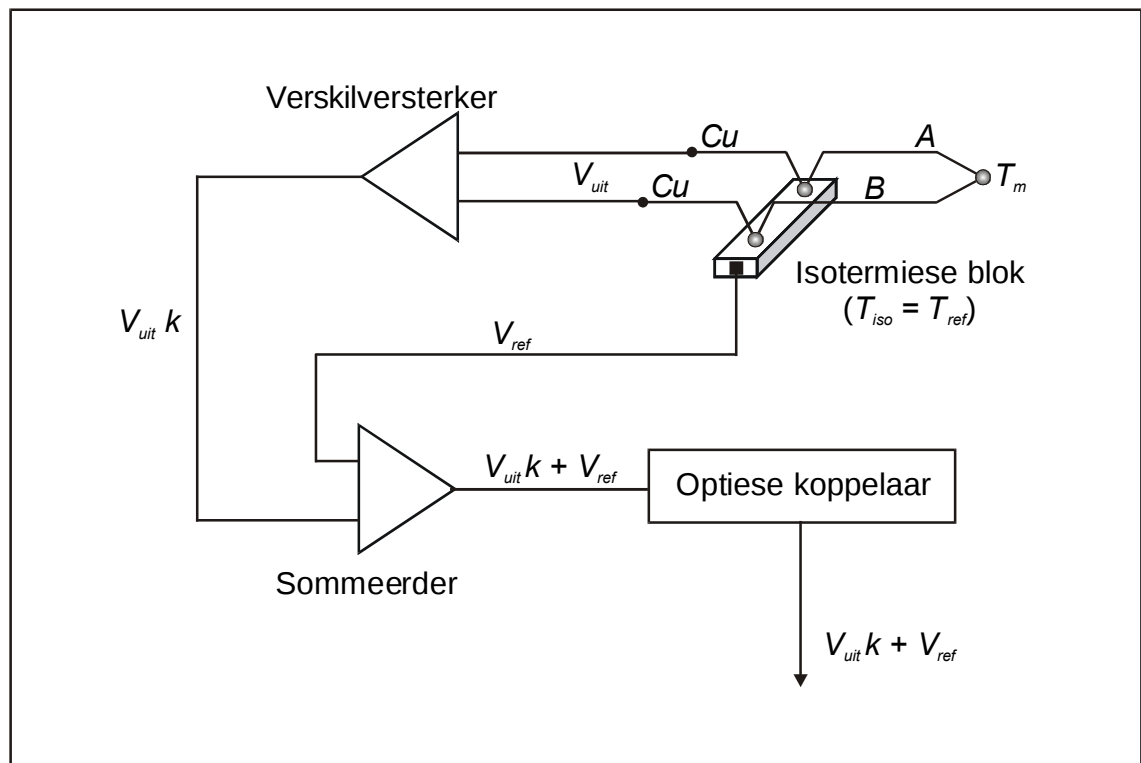
$$T_m = \frac{V_{uit}}{\alpha_{(A,B)}} + T_{ref} \quad (C.5)$$

In die praktyk word die verwysingstermokoppel ook op die isotermiese blok gemoniteer, sodat $T_{ref} = T_{iso}$ soos in figuur C.4 (i) getoon word. Indien $T_{ref} = T_{iso}$ kan die derde termokoppelreël gebruik word en die termokoppel-kring kan vereenvoudig word deur een van die termokoppeldrade te elimineer, soos in figuur C.4 (ii) getoon word.

C.3 Elektroniese temperatuurmeting

'n Blokdiagram wat die werking van die termokoppel-meetkring illustreer, word in figuur C.5 getoon. Volgens die diagram kan die werking van die meetkring in die volgende stappe verdeel word:

1. Die spanning van die termokoppel-stroombaan (figuur C.4) word met 'n verskilversterker versterk [94], omdat die termokoppeldrade nie afgeskerm is nie en dit baie geraas (50Hz stad-spanning) optel. Die verskilversterker versterk slegs die spanningsverskil wat daar tussen die twee termokoppeldrade is en verwyder dus 'n groot persentasie van die geraas. Verder het die ingange van die versterker 'n baie hoë impedansie wat verseker dat die spanning van die termokoppel nie beïnvloed word deur die meetkring nie.
2. Die temperatuur van die isotermiese blok (C.5) word met 'n LM35CZ temperatuursensor gemeet, aangesien die verwysingstemperatuur T_{ref} benodig word.
3. In die stap word die verwysingstemperatuur (voorgestel as 'n spanning) elektronies by die versterkte spanning van die termokoppel getel. Die som van die twee spannings lewer 'n spanning wat eweredig is aan die temperatuur van die termokoppel (in grade celsius). Hierdie spanning kan gebruik word om die termokoppel se spanning te bereken asof $T_{ref} = 0^\circ\text{C}$.



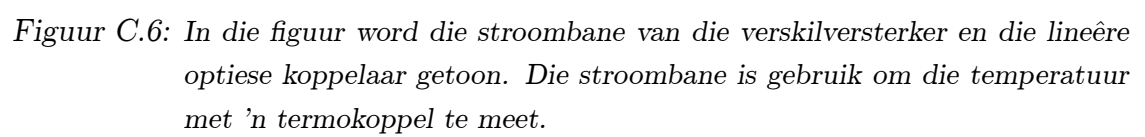
Figuur C.5: 'n Grafiese uiteensetting van die termokoppel-meetkring wat tydens die studie gebou is.

4. In die laaste stap word die spanning wat in stap 3 verkry is deur 'n lineêre optiese koppelaar gestuur, sodat die meetkring elektries geïsoleerd is. Dit skakel alle grondprobleme uit.

In figuur C.6 word die stroombaandiagram van 'n verskilversterker en 'n lineêre optiese koppelaar getoon. Hierdie stroombane is tydens die studie gebou en gebruik om die temperatuur van die Cu-kristalle te meet.

Die uittree-spanning van die lineêre optiese koppelaar is aan 'n rekenaar verbind en 'n rekenaarprogram is geskryf waarmee hierdie uittree-spanning ingelees is. Die program het hierdie spanning gebruik en die spanning van die termokoppel bereken asof die verwysingstermokoppel by 0°C is. Hierdie berekende spanning van die termokoppel word gebruik om die temperatuur van die termokoppel te bepaal deur die termokoppel-kalibrasie-tabel (figuur C.7 en C.8) te gebruik en die temperatuur daarin op te kyk. Die kalibrasie-tabel is deel van die rekenaarprogram gemaak en die

program vertoon direk die termokoppel se temperatuur. Met die metode word daar op die beste moontlike wyse vir die nie-lineariteit van 'n termokoppel gekompenseer.



K°C

TABLE 9 Type K Thermocouple — thermoelectric voltage as a function of temperature (°C), reference junctions at 0 °C

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
200	8.138	8.178	8.218	8.258	8.298	8.338	8.378	8.418	8.458	8.499	8.539	200
210	8.539	8.579	8.619	8.659	8.699	8.739	8.779	8.819	8.860	8.900	8.940	210
220	8.940	8.980	9.020	9.061	9.101	9.141	9.181	9.222	9.262	9.302	9.343	220
230	9.343	9.383	9.423	9.464	9.504	9.545	9.585	9.626	9.666	9.707	9.747	230
240	9.747	9.788	9.828	9.869	9.909	9.950	9.991	10.031	10.072	10.113	10.153	240
250	10.153	10.194	10.235	10.276	10.316	10.357	10.398	10.439	10.480	10.520	10.561	250
260	10.561	10.602	10.643	10.684	10.725	10.766	10.807	10.848	10.889	10.929	10.970	260
270	10.971	11.012	11.053	11.094	11.135	11.176	11.217	11.259	11.300	11.341	11.382	270
280	11.382	11.423	11.465	11.506	11.547	11.588	11.630	11.671	11.712	11.753	11.795	280
290	11.795	11.836	11.877	11.919	11.960	12.001	12.043	12.084	12.126	12.167	12.209	290
300	12.209	12.250	12.291	12.333	12.374	12.416	12.457	12.499	12.540	12.582	12.624	300
310	12.624	12.665	12.706	12.748	12.789	12.830	12.871	12.912	12.953	12.994	13.035	310
320	13.040	13.081	13.123	13.165	13.206	13.248	13.289	13.330	13.371	13.412	13.453	320
330	13.457	13.498	13.539	13.580	13.621	13.662	13.703	13.744	13.785	13.826	13.867	330
340	13.874	13.916	13.958	14.000	14.042	14.084	14.126	14.167	14.209	14.251	14.293	340
350	14.293	14.335	14.377	14.419	14.461	14.503	14.545	14.587	14.629	14.671	14.713	350
360	14.713	14.755	14.797	14.839	14.881	14.923	14.965	15.007	15.049	15.091	15.133	360
370	15.133	15.175	15.217	15.259	15.301	15.343	15.385	15.427	15.469	15.511	15.553	370
380	15.554	15.596	15.638	15.680	15.722	15.764	15.806	15.849	15.891	15.933	15.975	380
390	15.975	16.017	16.059	16.102	16.144	16.186	16.228	16.270	16.313	16.355	16.397	390
400	16.397	16.439	16.482	16.524	16.566	16.608	16.651	16.693	16.735	16.778	16.820	400
410	16.820	16.862	16.904	16.947	16.989	17.031	17.074	17.116	17.158	17.201	17.243	410
420	17.243	17.285	17.327	17.369	17.411	17.453	17.495	17.537	17.579	17.621	17.663	420
430	17.663	17.705	17.747	17.789	17.831	17.873	17.915	17.957	17.999	18.041	18.083	430
440	18.091	18.134	18.176	18.218	18.261	18.303	18.346	18.388	18.431	18.473	18.516	440
450	18.516	18.558	18.601	18.643	18.686	18.728	18.771	18.813	18.856	18.898	18.941	450
460	18.941	18.983	19.026	19.068	19.111	19.154	19.196	19.239	19.281	19.324	19.366	460
470	19.366	19.409	19.451	19.494	19.537	19.579	19.622	19.664	19.707	19.750	19.792	470
480	19.792	19.835	19.877	19.919	19.962	20.004	20.046	20.089	20.133	20.175	20.218	480
490	20.218	20.261	20.303	20.346	20.389	20.431	20.474	20.516	20.559	20.602	20.644	490
500	20.644	20.687	20.730	20.772	20.815	20.857	20.900	20.943	20.985	21.028	21.071	500
510	21.071	21.113	21.156	21.199	21.241	21.284	21.326	21.369	21.412	21.454	21.497	510
520	21.497	21.540	21.582	21.625	21.668	21.710	21.753	21.796	21.838	21.881	21.924	520
530	21.924	21.966	22.009	22.052	22.094	22.137	22.179	22.222	22.265	22.307	22.350	530
540	22.350	22.393	22.435	22.478	22.521	22.563	22.606	22.649	22.691	22.734	22.776	540
550	22.776	22.819	22.862	22.904	22.947	22.990	23.032	23.075	23.117	23.160	23.203	550
560	23.203	23.245	23.288	23.331	23.373	23.416	23.458	23.501	23.544	23.586	23.629	560
570	23.629	23.671	23.714	23.757	23.799	23.842	23.884	23.927	23.970	24.012	24.055	570
580	24.055	24.097	24.140	24.182	24.225	24.267	24.310	24.353	24.395	24.438	24.480	580
590	24.480	24.523	24.565	24.608	24.650	24.693	24.735	24.778	24.820	24.863	24.905	590
600	24.905	24.948	24.990	25.033	25.075	25.118	25.160	25.203	25.245	25.288	25.330	600
610	25.330	25.373	25.415	25.458	25.500	25.543	25.585	25.627	25.670	25.712	25.755	610
620	25.755	25.797	25.840	25.882	25.924	25.967	26.009	26.052	26.094	26.136	26.179	620
630	26.179	26.221	26.263	26.306	26.348	26.391	26.433	26.475	26.517	26.560	26.602	630
640	26.602	26.644	26.687	26.729	26.771	26.814	26.856	26.898	26.940	26.983	27.025	640
650	27.025	27.067	27.109	27.152	27.194	27.236	27.278	27.320	27.363	27.405	27.447	650
660	27.447	27.489	27.531	27.574	27.616	27.658	27.700	27.742	27.784	27.826	27.869	660
670	27.869	27.911	27.953	27.995	28.037	28.079	28.121	28.163	28.205	28.247	28.289	670
680	28.289	28.332	28.374	28.416	28.458	28.500	28.542	28.584	28.626	28.668	28.710	680
690	28.710	28.752	28.794	28.835	28.877	28.919	28.961	29.003	29.045	29.087	29.129	690

31

K°C

TABLE 9 Type K Thermocouple — thermoelectric voltage as a function of temperature (°C), reference junctions at 0 °C

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
Thermoelectric Voltage in Millivolts												
-270	-6.458	-6.444	-6.446	-6.448	-6.450	-6.452	-6.453	-6.455	-6.456	-6.457	-6.458	-270
-260	-6.411	-6.408	-6.413	-6.417	-6.421	-6.425	-6.429	-6.432	-6.435	-6.438	-6.441	-260
-250	-6.404	-6.408	-6.413	-6.417	-6.421	-6.425	-6.429	-6.432	-6.435	-6.438	-6.441	-250
-240	-6.344	-6.351	-6.358	-6.364	-6.370	-6.377	-6.382	-6.388	-6.393	-6.399	-6.404	-240
-230	-6.282	-6.271	-6.280	-6.289	-6.297	-6.306	-6.314	-6.323	-6.332	-6.339	-6.344	-230
-220	-6.158	-6.170	-6.181	-6.192	-6.202	-6.213	-6.223	-6.233	-6.243	-6.252	-6.262	-220
-210	-6.035	-6.048	-6.061	-6.074	-6.087	-6.099	-6.111	-6.123	-6.135	-6.147	-6.158	-210
-200	-5.891	-5.907	-5.922	-5.936	-5.951	-5.965	-5.980	-5.994	-6.007	-6.021	-6.035	-200
-190	-5.730	-5.747	-5.763	-5.780	-5.797	-5.813	-5.829	-5.845	-5.861	-5.876	-5.891	-190
-180	-5.550	-5.569	-5.588	-5.606	-5.624	-5.642	-5.660	-5.678	-5.695	-5.713	-5.730	-180
-170	-5.360	-5.380	-5.399	-5.418	-5.435	-5.454	-5.471	-5.489	-5.512	-5.533	-5.554	-170
-160	-5.141	-5.163	-5.185	-5.207	-5.228	-5.250	-5.271	-5.292	-5.313	-5.333	-5.354	-160
-150	-4.913	-4.936	-4.960	-4.983	-5.006	-5.029	-5.052	-5.074	-5.097	-5.119	-5.141	-150
-140	-4.689	-4.694	-4.719	-4.744	-4.768	-4.793	-4.817	-4.841	-4.865	-4.889	-4.913	-140
-130	-4.411	-4.437	-4.463	-4.490	-4.516	-4.542	-4.567	-4.593	-4.618	-4.644	-4.669	-130
-120	-4.138	-4.166	-4.194	-4.221	-4.249	-4.276	-4.303	-4.329	-4.356	-4.384	-4.409	-120
-110	-3.852	-3.882	-3.914	-3.939	-3.968	-3.997	-4.025	-4.054	-4.082	-4.110	-4.138	-110
-100	-3.554	-3.584	-3.614	-3.645	-3.675	-3.705	-3.734	-3.764	-3.794	-3.823	-3.852	-100
-90	-3.243	-3.274	-3.306	-3.337	-3.368	-3.400	-3.431	-3.462	-3.492	-3.523	-3.554	-90
-80	-2.920	-2.953	-2.986	-3.018	-3.050	-3.083	-3.115	-3.147	-3.179	-3.211	-3.243	-80
-70	-2.597	-2.630	-2.664	-2.698	-2.721	-2.755	-2.788	-2.821	-2.854	-2.887	-2.920	-70
-60	-2.274	-2.307	-2.341	-2.374	-2.407	-2.440	-2.473	-2.506	-2.539	-2.572	-2.605	-60
-50	-1.889	-1.925	-1.961	-1.996	-2.032	-2.067	-2.103	-2.138	-2.173	-2.208	-2.243	-50
-40	-1.527	-1.564	-1.600	-1.637	-1.673	-1.709	-1.745	-1.782	-1.818	-1.854	-1.889	-40
-30	-1.156	-1.194	-1.231	-1.268	-1.305	-1.343	-1.380	-1.417	-1.453	-1.490	-1.527	-30
-20	-0.778	-0.816	-0.854	-0.892	-0.930	-0.968	-1.006	-1.043	-1.081	-1.119	-1.156	-20
-10	-0.392	-0.431	-0.470	-0.508	-0.547	-0.586	-0.624	-0.663	-0.701	-0.739	-0.778	-10
0	0.000	0.039	0.079	0.118	0.157	0.197	0.236	0.275	0.314	0.353	0.392	0
10	0.000	0.039	0.079	0.119	0.158	0.198	0.238	0.277	0.317	0.357	0.397	10
20	0.387	0.437	0.477	0.517	0.557	0.597	0.637	0.677	0.718	0.758	0.798	20
30	0.788	0.838	0.879	0.919	0.960	1.000	1.041	1.081	1.122	1.163	1.203	30
40	1.203	1.244	1.285	1.326	1.366	1.407	1.448	1.489	1.530	1.571	1.612	40
50	1.612	1.653	1.694	1.735	1.776	1.817	1.858	1.899	1.941	1.982	2.023	50
60	2.023	2.064	2.106	2.147	2.188	2.230	2.271	2.312	2.354	2.395	2.436	60
70	2.436	2.478	2.519	2.561	2.602	2.644	2.685	2.727	2.768	2.810	2.851	70
80	2.851	2.893	2.934	2.976	3.017	3.059	3.100	3.142	3.184	3.225	3.267	80
90	3.267	3.308	3.349	3.390	3.431	3.472	3.513	3.554	3.595	3.636	3.677	90
100	3.677	3.718	3.759	3.800	3.841	3.882	3.923	3.964	4.005	4.046	4.087	100
110	4.087	4.128	4.169	4.210	4.251	4.292	4.333	4.374	4.415	4.456	4.497	110
120	4.497	4.538	4.579	4.620	4.661	4.702	4.743	4.784	4.825	4.866	4.907	120
130	4.907	4.948	4.989	5.030	5.071	5.112	5.153	5.194	5.235	5.276	5.317	130
140	5.317	5.358	5.399	5.440	5.481	5.522	5.563	5.604	5.645	5.686	5.727	140
150	5.727	5.768	5.809	5.850	5.891	5.932	5.973	6.014	6.055	6.096	6.137	150
160	6.137	6.178	6.219	6.260	6.301	6.342	6.383	6.424	6.465	6.506	6.547	160
170	6.547	6.588	6.629	6.670	6.711	6.752	6.793	6.834	6.875	6.916	6.957	170
180	6.957	6.998	7.039	7.080	7.121	7.162	7.203	7.244	7.285	7.326	7.367	180
190	7.367	7.408	7.449	7.490	7.531	7.572	7.613	7.654	7.695	7.736	7.777	190

K^oC

TABLE 9 Type K Thermocouple — thermoelectric voltage as a function of temperature (°C), reference junctions at 0 °C

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
	Thermoelectric Voltage in Millivolts											
1200	48.838	48.875	48.911	48.948	48.984	49.021	49.057	49.093	49.130	49.166	49.202	1200
1210	49.202	49.239	49.275	49.311	49.348	49.384	49.420	49.456	49.493	49.529	49.565	1210
1220	49.565	49.601	49.637	49.674	49.710	49.746	49.782	49.818	49.854	49.890	49.926	1220
1230	49.926	49.962	49.998	50.034	50.070	50.106	50.142	50.178	50.214	50.250	50.286	1230
1240	50.286	50.322	50.358	50.393	50.429	50.465	50.501	50.537	50.572	50.608	50.644	1240
1250	50.644	50.680	50.715	50.751	50.787	50.822	50.858	50.894	50.929	50.965	51.000	1250
1260	51.000	51.036	51.071	51.107	51.142	51.178	51.213	51.249	51.284	51.320	51.355	1260
1270	51.355	51.391	51.426	51.461	51.497	51.532	51.567	51.603	51.638	51.673	51.708	1270
1280	51.708	51.744	51.779	51.814	51.849	51.885	51.920	51.955	51.990	52.025	52.060	1280
1290	52.060	52.095	52.130	52.165	52.200	52.235	52.270	52.305	52.340	52.375	52.410	1290
1300	52.410	52.445	52.480	52.515	52.550	52.585	52.620	52.654	52.689	52.724	52.759	1300
1310	52.759	52.794	52.829	52.864	52.899	52.934	52.969	53.004	53.039	53.074	53.109	1310
1320	53.109	53.144	53.179	53.214	53.249	53.284	53.319	53.354	53.389	53.424	53.459	1320
1330	53.459	53.494	53.529	53.564	53.599	53.634	53.669	53.704	53.739	53.774	53.809	1330
1340	53.809	53.844	53.879	53.914	53.949	53.984	54.019	54.054	54.089	54.124	54.159	1340
1350	54.159	54.194	54.229	54.264	54.299	54.334	54.369	54.404	54.439	54.474	54.509	1350
1360	54.509	54.544	54.579	54.614	54.649	54.684	54.719	54.754	54.789	54.824	54.859	1360
1370	54.859	54.894	54.929	54.964	54.999	55.034	55.069	55.104	55.139	55.174	55.209	1370

K^oC

TABLE 9 Type K Thermocouple — thermoelectric voltage as a function of temperature (°C), reference junctions at 0 °C

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
	Thermoelectric Voltage in Millivolts											
700	29.129	29.171	29.213	29.255	29.297	29.338	29.380	29.422	29.464	29.506	29.548	700
710	29.548	29.589	29.631	29.673	29.715	29.757	29.798	29.840	29.882	29.924	29.965	710
720	29.965	30.007	30.049	30.090	30.132	30.174	30.216	30.257	30.299	30.341	30.382	720
730	30.382	30.424	30.466	30.507	30.549	30.590	30.632	30.674	30.715	30.757	30.798	730
740	30.798	30.840	30.881	30.923	30.964	31.006	31.047	31.089	31.130	31.172	31.213	740
750	31.213	31.255	31.296	31.338	31.379	31.421	31.462	31.504	31.545	31.586	31.628	750
760	31.628	31.669	31.710	31.752	31.793	31.834	31.876	31.917	31.958	32.000	32.041	760
770	32.041	32.082	32.124	32.165	32.206	32.247	32.289	32.330	32.371	32.412	32.453	770
780	32.453	32.495	32.536	32.577	32.618	32.659	32.700	32.742	32.783	32.824	32.865	780
790	32.865	32.906	32.947	32.988	33.029	33.070	33.111	33.152	33.193	33.234	33.275	790
800	33.275	33.316	33.357	33.398	33.439	33.480	33.521	33.562	33.603	33.644	33.685	800
810	33.685	33.726	33.767	33.808	33.848	33.889	33.930	33.971	34.012	34.053	34.094	810
820	34.093	34.134	34.175	34.216	34.257	34.297	34.338	34.379	34.420	34.460	34.501	820
830	34.501	34.542	34.582	34.623	34.664	34.704	34.745	34.786	34.826	34.867	34.908	830
840	34.908	34.948	34.989	35.029	35.070	35.110	35.151	35.192	35.232	35.273	35.313	840
850	35.313	35.354	35.394	35.435	35.475	35.516	35.556	35.596	35.637	35.677	35.718	850
860	35.718	35.759	35.800	35.840	35.881	35.921	35.962	36.003	36.043	36.084	36.124	860
870	36.124	36.165	36.206	36.246	36.287	36.327	36.368	36.408	36.449	36.489	36.529	870
880	36.529	36.569	36.609	36.649	36.689	36.729	36.769	36.809	36.849	36.889	36.929	880
890	36.929	36.969	37.009	37.049	37.089	37.129	37.169	37.209	37.249	37.289	37.329	890
900	37.329	37.369	37.409	37.449	37.489	37.529	37.569	37.609	37.649	37.689	37.729	900
910	37.729	37.769	37.809	37.849	37.889	37.929	37.969	38.009	38.049	38.089	38.129	910
920	38.129	38.169	38.209	38.249	38.289	38.329	38.369	38.409	38.449	38.489	38.529	920
930	38.529	38.569	38.609	38.649	38.689	38.729	38.769	38.809	38.849	38.889	38.929	930
940	38.929	38.969	39.009	39.049	39.089	39.129	39.169	39.209	39.249	39.289	39.329	940
950	39.329	39.369	39.409	39.449	39.489	39.529	39.569	39.609	39.649	39.689	39.729	950
960	39.729	39.769	39.809	39.849	39.889	39.929	39.969	40.009	40.049	40.089	40.129	960
970	40.129	40.169	40.209	40.249	40.289	40.329	40.369	40.409	40.449	40.489	40.529	970
980	40.529	40.569	40.609	40.649	40.689	40.729	40.769	40.809	40.849	40.889	40.929	980
990	40.929	40.969	41.009	41.049	41.089	41.129	41.169	41.209	41.249	41.289	41.329	990
1000	41.329	41.369	41.409	41.449	41.489	41.529	41.569	41.609	41.649	41.689	41.729	1000
1010	41.729	41.769	41.809	41.849	41.889	41.929	41.969	42.009	42.049	42.089	42.129	1010
1020	42.129	42.169	42.209	42.249	42.289	42.329	42.369	42.409	42.449	42.489	42.529	1020
1030	42.529	42.569	42.609	42.649	42.689	42.729	42.769	42.809	42.849	42.889	42.929	1030
1040	42.929	42.969	43.009	43.049	43.089	43.129	43.169	43.209	43.249	43.289	43.329	1040
1050	43.329	43.369	43.409	43.449	43.489	43.529	43.569	43.609	43.649	43.689	43.729	1050
1060	43.729	43.769	43.809	43.849	43.889	43.929	43.969	44.009	44.049	44.089	44.129	1060
1070	44.129	44.169	44.209	44.249	44.289	44.329	44.369	44.409	44.449	44.489	44.529	1070
1080	44.529	44.569	44.609	44.649	44.689	44.729	44.769	44.809	44.849	44.889	44.929	1080
1090	44.929	44.969	45.009	45.049	45.089	45.129	45.169	45.209	45.249	45.289	45.329	1090
1100	45.329	45.369	45.409	45.449	45.489	45.529	45.569	45.609	45.649	45.689	45.729	1100
1110	45.729	45.769	45.809	45.849	45.889	45.929	45.969	46.009	46.049	46.089	46.129	1110
1120	46.129	46.169	46.209	46.249	46.289	46.329	46.369	46.409	46.449	46.489	46.529	1120
1130	46.529	46.569	46.609	46.649	46.689	46.729	46.769	46.809	46.849	46.889	46.929	1130
1140	46.929	46.969	47.009	47.049	47.089	47.129	47.169	47.209	47.249	47.289	47.329	1140
1150	47.329	47.369	47.409	47.449	47.489	47.529	47.569	47.609	47.649	47.689	47.729	1150
1160	47.729	47.769	47.809	47.849	47.889	47.929	47.969	48.009	48.049	48.089	48.129	1160
1170	48.129	48.169	48.209	48.249	48.289	48.329	48.369	48.409	48.449	48.489	48.529	1170
1180	48.529	48.569	48.609	48.649	48.689	48.729	48.769	48.809	48.849	48.889	48.929	1180
1190	48.929	48.969	49.009	49.049	49.089	49.129	49.169	49.209	49.249	49.289	49.329	1190

°C 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 °C

°C 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 °C

Figuur C.8: Die K-tipe termokoppel se kalibrasie tabel met die verwysingstermokoppel by 0 °C.

Bylae D

Publikasies en konferensie bydraes

1. **The effect of vacancy formation energy on surface segregation kinetics**
Terblans, J.J, Van Wyk, G.N.
Radiation Effects and Defects in Solids
Accepted June 2000
2. **Orientation dependence of the surface segregation kinetics in single crystals**
Terblans, J.J., Erasmus, W.J., Viljoen, E.C., Du Plessis, J.
Surface and Interface Analysis
1999. 28: 70-72
3. **The effect of vacancy formation energy on surface segregation kinetics**
Terblans, J.J, Van Wyk, G.N
ICDIM 2000
2000
4. **The effect of surface energy on surface segregation**
Terblans, J.J, Van Wyk, G.N
SAIF 2000
2000

5. **The reduction of computing time with multiprocessing**
Terblans, J.J, Van Wyk, G.N
SAIF 2000
2000
6. **The accurate measurement of surface temperature**
Terblans, J.J, Van Wyk, G.N
SAIF 2000
2000
7. **Can vacancy formation energies cause the diffusion in cubic crystals to be direction dependent?**
Terblans, J.J, Du Plessis J, Viljoen E.C
2de International Workshop on Surface Segregation
1999
8. **Measuring the surface temperature of a non-weldable sample**
Terblans, J.J, Du Plessis J
SAIF 1999
1999
9. **Is diffusion in cubic crystals direction dependent?**
Terblans, J.J, Du Plessis J
SAIF 1998
1998

Deel VI

Verwysings

Bibliografie

- [1] WMH Sachtler and RA van Santen, *Applied Surface Science*, **3** (1979) 121
- [2] Y Samson, JL Rousset, G Bergeret, B Tardy, JG Bertolini and G Laroze, *Applied Surface Science*, **72** (1993) 373
- [3] MS Spencer, *Surface Science*, **192** (1987) 336
- [4] AG Guy, *Introduction to Materials Science*, First edition (1972)
- [5] AG Guy, *Essentials of Materials Science*, First edition (1976)
- [6] P Wynblatt and RC Ku, *Surface Science*, **65** (1977) 511
- [7] FF Abraham, *Physics Review Letters*, **46** (1981) 546
- [8] JA Barnard, P Wynblatt WC Johnson and WW Mullins, *Surface Science*, (1988) 363
- [9] JR Chelikowsky, *Surface Science*, **139** (1984) L197
- [10] M Schmid, W Hofer and P Varga, *Physical Review B*, **51** (1995) 10937
- [11] RI Hedge and APB Sinha, *Surface Science*, **133** (1983) 233
- [12] SP Jeng, PH Holloway, CD Batich and S Hofmann, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **5** (1987) 650
- [13] M Laguës and JL Domange, *Surface Science*, **47** (1975) 77
- [14] CA Shell and JC Riviere, *Surface Science*, **40** (1973) 149
- [15] EC Viljoen, PhD thesis, University of the Free State, South Africa (1995)

- [16] DR Askeland, *The science and engineering of materials*, 3rd edition (1994)
- [17] MA Omar, *Elementry Solid State Physics*, First edition (1975)
- [18] ME Glicksman, *Diffusion in Solids*, First edition (2000)
- [19] S Hofmann and J Erlewein, *Surface Science*, **77** (1978) 591
- [20] CHP Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North-Holland, Amsterdam (1983)
- [21] J du Plessis, *Diffusion and Defect Data B*, **11** (1990)
- [22] JC Shelton, HR Patil and JM Blakely, *Surface Science*, **43** (1974) 493
- [23] SW Bronner and P Wynblatt, *J. Mater. Res.*, **1** (1986) 646
- [24] JH Sinfelt, JL Carter and DJC Yates, *J. Catal.*, **24** (1972) 280
- [25] LE Rehn, HA Hoff and NQ Lam, *Physical Review Letters*, **57** (1986) 780
- [26] BS Bokshteyn, BS Nikol'skiy and AN Smirnov, *Physics Met. Metall.*, **72**, No. 2, (1991) 142
- [27] GLP Berning and WJ Coleman, *Surface Science*, **173** (1986) 411
- [28] J Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, (1975)
- [29] JJ Terblans, MSc thesis, University of the Free State, South Africa (1997)
- [30] WJ Erasmus, MSc thesis, University of the Free State, South Africa (1999)
- [31] J du Plessis and PE Viljoen, *Surface Science*, **131** (1983) 321
- [32] EC Viljoen and J du Plessis, *Surface Science*, **431** (1999) 128
- [33] J Fine, TD Andreadis and F Davarya, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **1**, (1983) 507
- [34] LS Darken, *Trans. AIME*, **180** (1949) 430
- [35] J du Plessis and GN van Wyk, *J. Physics Chem. Solids*, **50**, no. 3, (1989) 237
- [36] J du Plessis and PE Viljoen, *Surface Science Letters*, **276** (1992) L7

- [37] J du Plessis and E Taglauer, Surface Science, **260** (1992) 355
- [38] E Wetli, M Erbudak and G Kostorz, Applied Surface Science, **64** (1993) 111
- [39] J du Plessis and EC Viljoen, Applied Surface Science, **59** (1992) 171
- [40] J Uppenbrink, RL Johnston and JN Murrell, Surface Science, **304** (1994) 223
- [41] P Wynblatt and NA Gjostein, Surface Science, **12** (1968) 109
- [42] Th Rodach, K-P Bohnen and KM Ho, Surface Science, **286** (1993) 66
- [43] NING Ting, YU Qingliang and YE Yiyang, Surface Science Letters, **206** (1988) L857
- [44] H Cox, RL Johnston and JN Murrell, Surface Science, **373** (1997) 67
- [45] S Swaminarayan, R Najafabadi and DJ Srolovitz, Surface Science, **306** (1994) 367
- [46] L Vitos, HL Skriver and J Nollár, Surface Science, **411** (1998) 186
- [47] N Ting, YU Qingliang and YE Yiyang, Surface Science, **206** (1988) L857
- [48] M Sinder, D Fuks and J Pelleg, Physical Review B, **50** (1994) 2775
- [49] RJ Borg and GJ Dienes, *An Introduction to Solid State Diffusion*, First edition (1988)
- [50] JJ Terblans and J Du Plessis, *Measuring the surface temperature of a non-weldable sample.*, Poster presented at SAIF 1999, South Africa (1999)
- [51] JJ Terblans and J Du Plessis, *Is diffusion in cubic crystals direction dependent?*, Poster presented at SAIF 1998, South Africa (1998)
- [52] JJ Terblans, WJ Erasmus, EC Viljoen, J Du Plessis, Surface Science, **28** (1999) 70
- [53] Y Uchida and G Lehmpfuhl, Surface Science, **243** (1991) 193
- [54] RN Barnett and Uzi Landman, Physical Review B, **44** (1991) 3226
- [55] H Häkkinen and M Manninen, Physical Review B, **46** (1992) 1725

- [56] M Breeman, GT Barkema and DO Boerma, Surface Science, **323** (1995) 71
- [57] MS Daw, Surface Science Letters, **166** (1986) L161
- [58] H Cox, Surface Science, **397** (1998) 374
- [59] T Korhonen, MJ Puska and RM Neiminen, Physical Review B, **41** (1995) 9526
- [60] AG Mikhin and N de Diego, Surface Science, **418** (1998) 166
- [61] W Frank, U Brieer, C Elsässer and M Fähnle, Physical Review B, **48** (1993) 7676
- [62] B Tuck, *Introduction to Diffusion in Semiconductors*, First edition (1974)
- [63] JJ Terblans, EC Viljoen and J Du Plessis, *Can vacancy formation energies cause the diffusion in cubic crystals to be direction dependent?*, Lecture presented at the 2de International Workshop on Surface Segregation, Germany (2000)
- [64] JJ Terblans and GN van Wyk, *The effect of surface energy on surface segregation.*, Poster presented at SAIF 2000, South Africa (2000)
- [65] JJ Terblans and GN van Wyk, *The effect of vacancy formation energy on surface segregation kinetics.*, Poster presented at ICDIM 2000, South Africa (2000)
- [66] JJ Terblans and GN van Wyk, Radiation Effects and Defects in Solids, Accepted (June 2000)
- [67] *Material-Technologie & Kristalle*, Büro für Forschungsmaterialien, Karl-Heinz-Beckurts-Strasse 13, D52428 Jülich
- [68] H Giordano, O Alem and B Aufray, Scripta Met., **28** (1993) 257
- [69] H Giordano and B Aufray, Surface Science, **307-309** (1994) 816
- [70] H Giordano, JP Biberian and B Aufray, Surface Science, **313** (1994) 266
- [71] JF Mojica and LL Levenson, Surface Science, **59** (1976) 447
- [72] HE Bishop, *Auger Electron Spectroscopy in Methods of Surface Analysis*, (1989)
- [73] G Stupian, *Auger Electron Spectroscopy in Systematic Analysis vol 4*, (1978)

- [74] LE Davis, NC MacDonald, PW Palmberg, GE Raich and RE Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2 edition (1976)
- [75] JJ Terblans, J du Plessis and GN van Wyk, Poster presented at QSA 9, England (1997)
- [76] *User Manual for PC266*, Eagle electronics (1996)
- [77] *User Manual for PC30B/C/D*, Eagle electronics (1996)
- [78] D Briggs and MP Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, (1983) 186
- [79] J du Plessis, *Surface and Interface Analysis*, **20** (1993) 228
- [80] R Shimizu, *Journal of Applied Physics*, **22** (1983) 1631
- [81] S Tanuma, CJ Powell and DR Penn, *Surface and Interface Analysis*, **17** (1991) 911
- [82] S Ichimura, R Shimizu and JP Langeron, *Surface Science*, **124** (1983) L49
- [83] CJ Powell, A Jablonski, IS Tilinin, S Tanuma and DR Penn, *J. of Electron Spec. and Related Phenomena*, 98-99 (1999) 3
- [84] S Tanuma, CJ Powell and DR Penn, *Surface and Interface Analysis*, **21** (1994) 165
- [85] JJ Terblans and GN van Wyk, *The accurate measurement of surface temperature.*, Poster presented at SAIF 2000, South Africa (2000)
- [86] JH Mathews, *Numerical Methods for Mathematics, Science and Engineering*, 2nd edition, (1992)
- [87] EC Viljoen and J du Plessis, *Surface and Interface Analysis*, **23** (1995) 110
- [88] D Kincaid and W Cheney, *Numerical Analysis*, 2nd edition (1996)
- [89] RL Burden and JD Faires, *Numerical Analysis*, 6th edition (1997)
- [90] JJ Terblans and GN van Wyk, *The reduction of computing time with multi-processing.*, Poster presented at SAIF 2000, South Africa (2000)
- [91] MM Eisl, BM Reichl and H Störi, *Applied Surface Science*, **70/71** (1993) 137

- [92] Application Note 290, *Practical Temperature Measurements*, Hewlett Packard (1987)
- [93] PJ Holman, *Experimental Methods for Engineers*, 6th edition (1994)
- [94] HV Malmstadt, CG Enke and SR Crouch, *Electronics and Instrumentation for Scientists*, 3rd edition (1981)