

**DIE SEGREGASIEGEDRAG VAN Ag EN  
Sb IN 'N Cu-ENKELKRISTAL**

*deur*

**GERHARD JOHAN OLIVIER**

**'n Verhandeling voorgelê ter vervulling van die vereistes van  
die graad**

**MAGISTER SCIENTIAE**

*in die*

**Fakulteit Natuur- en Landbouwetenskappe**

**Departement Fisika**

*aan die*

**Universiteit van die Vrystaat**

*Studieleier:*       **Prof. W.D. Roos**

*Medestudieleier:* **Prof. J.J. Terblans**

**Mei 2006**

## Opsomming

Die verskynsel van 'n fasemengbaarheidsgaping is nog nie eksperimenteel in ternêre legerings waargeneem nie. Om 'n ternêre legering voor te berei sodanig dat 'n fasemengbaarheidsgaping eksperimenteel waargeneem kan word, moet die segregasieparameters van die twee segregerende spesies bekend wees. Hierdie parameters is die aktiveringsenergieë, diffusiekonstantes, segregasie-energieë asook die interaksies.

In hierdie ondersoek is 'n teoretiese model ontwikkel wat die segregasie-energie van die segregerende spesie in 'n binêre sisteem kan bereken. Die model maak van die sublimasie-energie gebruik vir die berekening en neem die orientasie van die oppervlak in ag. Die model toon duidelik dat die werklike dryfkrag vir segregasie nie 'n verskil in oppervlakspannings (tussen die oppervlakspanning van die suiwer element en die oppervlakspanning van die element in die legering) is nie, maar die verskil in oppervlakenergieë. Die segregasie-energieë soos bereken deur die model kan as aanvangswaardes vir simulaties gebruik word. Die geldigheid van die berekeninge is vir die drie lae indeks oriëntasies van koper eksperimenteel bevestig.

Die segregasieparameters van 'n ternêre sisteem kan eksperimenteel verkry word deur die temperatuur van die sisteem lineêr met tyd te verander. 'n Ternêre legering is voorberei deur silwer op 'n bestaande binêre koper-antimoon legering te damp en die sisteem by 'n temperatuur van 920 °C vir 30 dae uit te gloei. Segregasieprofiel is met behulp van die oppervlaksensitiewe tegniek Augerelektronspetrokopie gemeet. Uit simulaties van hierdie profiel is die volgende segregasieparameters suksesvol verkry: Vir antimoon in koper is die *pre-eksponensiële diffusiekoëffisiënt*  $(1.4 \pm 1.0) \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s; die *aktiveringsenergie* 197±7 kJ/mol; die *segregasie-energie* 80±3 kJ/mol; en die *interaksie* tussen antimoon en koper 12±2 kJ/mol. Vir silwer in koper is die *pre-eksponensiële diffusiekoëffisiënt*  $(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s; die *aktiveringsenergie* 215±22 kJ/mol; die *segregasie-energie* 30±3 kJ/mol; die *interaksie* tussen silwer en koper 18±2 kJ/mol en die *interaksie* tussen silwer en antimoon vir die eerste keer eksperimenteel gemeet as 39±2 kJ/mol.

Die gemete profiel toon 'n duidelike tweede migrasieproses van atome op die oppervlak. Hierdie vloed van atome lewer 'n bydrae tot die verryking van die spesies op die oppervlak veral by laer temperature. Uit die ondersoek blyk dit ook duidelik dat waar daar 'n groot verskil in segregasie-energieë van die spesies is dit 'n belangrike rol in die volgorde van voorbereiding van die ternêre sisteem speel.

**Sleutelwoord:** Augerelektronspetrokopie, pre-eksponensiële diffusiekoëffisiënt,

aktiveringsenergie, segregasie-energie, antimoon, koper, silwer, Darken-model, Bragg-

Williams

# Abstract

A phase miscibility gap has as yet, not been observed experimentally for ternary alloys. To prepare a ternary alloy in such a way that a phase miscibility gap can be observed, the segregation parameters of the two segregating species should be known. These parameters are the activation energies, the diffusion constants, the segregation energies and the interactions.

In this investigation a theoretical model was developed which can calculate the segregation energies of the segregating species in a binary system. The model makes use of the sublimation energies for the calculations and takes the orientation of the surface into account. The model clearly shows that the true driving force for segregation is not the difference in surface tension (between the surface tension of the pure element and the surface tension of the element in the alloy) but the difference in surface energies. The segregation energies as calculated by the model can be used as initial values for simulations. The validity of the calculations was confirmed experimentally for the three low index orientations of copper.

The segregation parameters for a ternary system can be obtained by changing the temperature of the system linearly with time. A ternary alloy was prepared by evaporating silver on to an existing binary copper antimony alloy, and annealing the system at 920 °C for 30 days. Segregation profiles were measured by the surface sensitive technique Auger electron spectroscopy. From the simulations of the profiles the following segregation parameters were obtained successfully: For antimony in copper the *pre exponential diffusion coefficient* was  $(1.4 \pm 1.0) \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , the *activation energy*: was  $197 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ , the *segregation energy* was  $80 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  and the *interaction* between antimony and copper was  $12 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ . For silver in copper the *pre exponential diffusion coefficient* was  $(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , the *activation energy* was  $215 \pm 22 \text{ kJ/mol}$ , the *segregation energy* was  $30 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ , the *interaction* between antimony and copper was  $18 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  and the *interaction* between silver and antimony, experimentally measured for the first time, was  $39 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ .

The measured profiles show clearly a second migration process of atoms on the surface. This flux of atoms contributes to the enrichment of the species on the surface especially at low temperatures. The investigation also shows that, where there is a large difference between the segregation energies of the species, it plays an important role in the sequence of preparing a ternary system.

**Keywords:** Auger electron spectroscopy, pre exponential diffusion coefficient, activation energy, segregation energy, interaction, antimony, copper, silver, Darken model, Bragg-Williams

# Inhoudsopgawe

## Hoofstuk 1

### Inleiding

1.1	Inleiding .....	1
1.2	Probleemstelling .....	2
1.3	Uiteensetting .....	5

## Hoofstuk 2

### Segregasie teorie

2.1	Inleiding .....	6
2.2	Guttman se ternêre reëlmatige oplossingsmodel.....	6
2.3	Die Darken-model vir ternêre sisteme .....	9
2.4	Die Fick-vergelyking .....	10
2.5	Prosedures by die bepaling van die segregasieparameters .....	10

## Hoofstuk 3

### Segregasie-energie

3.1	Inleiding .....	13
3.2	Afskating van segregasie-energie met oppervlakspanning .....	13
3.3	Berekening van segregasie-energie met behulp van oppervlakenergie .....	15
3.4	Die berekening van segregasie-energie.....	22
3.5	Gevolgtrekking .....	23

## Hoofstuk 4

### Eksperimentele metode

4.1	Inleiding .....	24
4.2	Dotering van silwer.....	24
4.3	Uitgloi van die koperkristal .....	26
4.4	Bepaling van die Ag-bulkkonsentrasie .....	28
4.5	Tweede opdamproses .....	28
4.6	Montering van die monster .....	29
4.7	Augerapparaat .....	30
4.8	Lineêre verhittingsmetings .....	32

## Hoofstuk 5

### Resultate

5.1	Inleiding .....	35
5.2	Kwantifiseering van die antimoonspektra .....	35
5.3	Bepaling van die silwer oppervlakkonsentrasie.....	36
5.4	Bepaling van die segregasie-energie en diffusiekoëffisiënte .....	37
5.5	Darken-simulasie .....	38
5.6	Opsomming .....	44

## **Hoofstuk 6**

### **Gevolgtrekking en verdere navorsing**

<b>6.1</b>	<b>Inleiding</b> .....	<b>45</b>
<b>6.2</b>	<b>Vergelyking met berekende waardes</b> .....	<b>45</b>
<b>6.3</b>	<b>Vergelyking met ander eksperimentele waardes</b> .....	<b>46</b>
<b>6.4</b>	<b>Opsomming</b> .....	<b>50</b>
<b>6.5</b>	<b>Verdere navorsing</b> .....	<b>51</b>
<b>6.6</b>	<b>Bekendstelling van resultate</b> .....	<b>52</b>

<b>Verwysings</b> .....	<b>55</b>
-------------------------	-----------

# Hoofstuk 1

## Inleiding

### 1.1 Inleiding

Oppervlaksegregasie is die herverdeling van opgeloste atome tussen die oppervlak en die bulk van 'n materiaal. Dit lei daartoe dat die oppervlakkonsentrasie van die opgeloste atome van die bulkkonsentrasie verskil. Segregasie speel 'n belangrike rol in die meeste metallurgiese prosesse. Die rede hiervoor is die groot verskeidenheid van tussenvlakke of oppervlakke wat in materiale voorkom.

Die slytasie- en smeringseienskappe van 'n materiaal word bepaal deur sy oppervlakeienskappe. Die oppervlak van staal kan verhard word deur byvoorbeeld nitrering of karbonisering, waar N of C toegelaat word om in die oppervlak in te diffundeer. Die omgekeerde kan ook gebeur deur dat die koolstof in die staal na die oppervlak segregeer en met suurstof reageer om koolstofdioksied te vorm. Die ontkoling van die oppervlak lei tot 'n afname in die oppervlakhardheid. Dit gebeur in gevalle waar te hoë temperature gebruik word vir die hittebehandeling van staal of waar die staal by 'n te hoë temperatuur gebruik word as waarvoor dit geskik is.

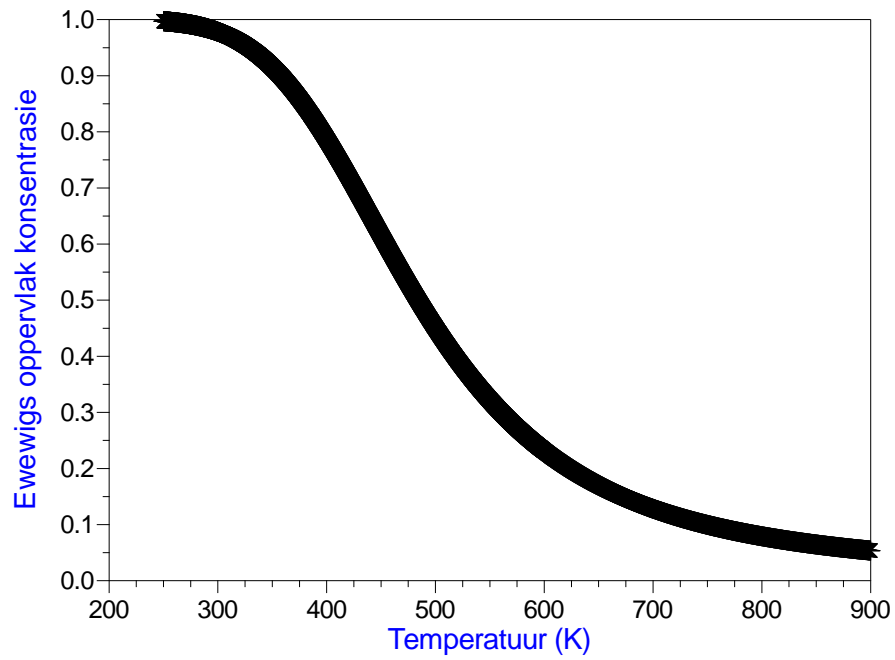
Die chemiese eienskappe van die materiaal word deur die oppervlak bepaal. In 2001 is geskat dat die voorsorgmaatreëls teen en gevolge van korrosie die VSA 550 miljoen dollar gekos het [1]. Een van die algemeenste maniere om korrosie te beperk, is deur die oppervlak te verf. Die oppervlak word met 'n primêre laag met goeie adhesie geverf. Die

verlaag dien nie om die diffusie van suurstof en water te beperk nie. Wat die verlaag wel doen, is dat dit die mobiliteit van die metaalkatïon beperk sodat dit nie in oplossing kan gaan nie. Die beperking van die metaalkatïon se mobiliteit lei daartoe dat korrosie beperk word

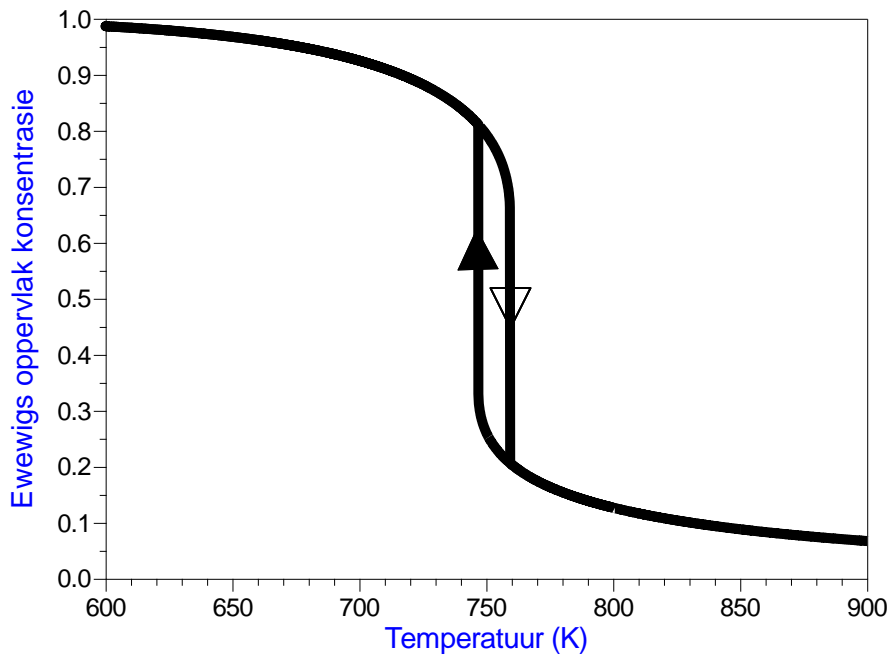
Die vraag ontstaan of die eienskappe van die oppervlak gemanipuleer kan word om sodoende die gewenste eienskappe te lewer?

## **1.2 Probleemstelling**

In binêre legerings verander die oppervlaksamestelling met temperatuur veranderings. Die oorgang kan geleidelik wees (sien figuur 1.1) of dit kan diskontinu wees (sien figuur 1.2). In figure 1.1 en 1.2 is die segregasie-energie ( $\Delta G$ ) dieselfde, maar die interaksie-energieë ( $\Omega$ ) verskil. Legerings met 'n fasemengbaarheids gaping word gekenmerk deur 'n histerese verloop van die segregasieprofiel. Indien van 'n hoë na 'n lae temperatuur en van 'n lae na hoë temperatuur beweeg word, word die diskontinue konsentrasie-oorgang by verskillende temperature waargeneem (sien figuur 1.2) [2].



**Figuur 1.1.** Die fraksionele ewewigsoppervlak konsentrasie van 'n element as 'n funksie van temperatuur ( $\Delta G = -25 \text{ kJ} / \text{mol}$ , bulkkonsentrasie = 0.1 at%).



**Figuur 1.2.** Die fraksionele ewewigsoppervlak konsentrasie van ‘n element as ‘n funksie van temperatuur ( $\Delta G = -25\text{kJ} / \text{mol}$ ,  $\Omega = -14\text{kJ} / \text{mol}$  en bulkkonsentrasie = 0.1at%).

Die verskynsel van fasemengbaarheids gaping is nog nie in ternêre legerings waargeneem nie. As gevolg van die lae dryfkrag vir segregasie is lang tydperke nodig om van ‘n lae na ‘n hoë oppervlakkonsentrasie oor te gaan. Die vraag ontstaan of die kinetika in ‘n ternêre legering ‘n fasemengbaarheids gaping-tipe transformasie in ‘n realistiese tydperk sal laat plaasvind? Om die vraag te beantwoord, moet die aktiveringsenergie en diffusiekonstante vir die twee segregerende spesies relatief tot mekaar bekend wees so ook die segregasie-energie en die interaksieenergie. Die segregasieparameters vir ternêre metaalsisteme kan eksperimenteel verkry word deur die monster lineêr met tyd te verhit en die

oppervlakkonsentrasie te monitor met 'n oppervlaksensitiewe tegniek soos byvoorbeeld Augerelektronspektroskopie [3].

### **1.3 Uiteensetting**

In hoofstuk 2 word die teorie wat gebruik is om die eksperimentele data te pas, bespreek. 'n Opsomming is gemaak van die Guttman- en gemodifiseerde Darken-modelle. Die Fick- vergelyking en Bragg-Williamsvergelyking wat gebruik is om aanvangswaardes vir die Darkensimulasies te bepaal, word behandel. Die prosedures wat gevolg is om die passings te doen, word ook bespreek.

Hoofstuk 3 handel oor 'n metode om oppervlaksegregasie-energie te skat. Tans bestaan daar geen betroubare metode om die segregasie-energie met oppervlakoriëntasie te bepaal nie en hier word 'n nuwe metode bespreek om dit te doen.

Hoofstuk 4 beskryf die eksperimentele metode wat gevolg is. Die metode wat gevolg is om die gewenste konsentrasies in die monster te verkry, die toerusting gebruik om die metings mee uit te voer asook die prosedure om die oppervlak skoon te maak en die metode waarvolgens die segregasielopies gedoen is.

In hoofstuk 5 word hoe die resultate verkry is, bespreek. Hoofstuk 6 gee 'n finale bespreking en die gevolgtrekkings asook toekomstige teoretiese en eksperimentele werk wat gedoen moet word.

## Hoofstuk 2

### Segregasie teorie

#### 2.1 Inleiding

In hierdie hoofstuk word die reëlmatige oplossingsmodel en die Darken-model vir ternêre legerings, soos ontwikkel, bespreek. Beide die modelle is reeds gebruik om die sisteme van koper, wat antimoon en silwer bevat, suksesvol te beskryf [2,3,4].

#### 2.2 Guttman se ternêre reëlmatige oplossingsmodel

‘n Reëlmatige oplossingsmodel vir ternêre legerings is deur Guttman [5] ontwikkel om ewewigsegregasie na oppervlaktes te beskryf. Ewewig sal bereik word indien die Gibbs-vrye-energie ‘n minimum by konstante temperatuur en druk is. Dus:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i^{(j)}} = 0 \quad (2.1)$$

Die vergelyking in terme van die chemiese potensiale word dus:

$$\mu_i^\phi - \mu_i^B - \mu_m^\phi + \mu_m^B = 0 \quad (2.2)$$

Waar  $\mu$  die chemiese potensiaal is en  $B$  en  $\phi$  die bulk en oppervlak onderskeidelik aandui. Vir ternêre sisteme is  $i = 1, 2$  en  $m = 3$  en die ewewigsvergelings in terme van die chemiese potensiaal word gegee deur:

$$\mu_1^\phi - \mu_1^B - \mu_3^\phi + \mu_3^B = 0 \quad (2.3)$$

$$\mu_2^\phi - \mu_2^B - \mu_3^\phi + \mu_3^B = 0 \quad (2.4)$$

Deur elk van die chemiese potensiaalsterme uit te brei, kan die volgende segregasie-energievergelings verkry word:

$$X_1^\phi = \frac{X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right)}{1 - X_1^B + X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right) - X_2^B + X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right)} \quad (2.5)$$

$$X_2^\phi = \frac{X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right)}{1 - X_2^B + X_2^B \exp\left(\frac{\Delta G_2}{RT}\right) - X_1^B + X_1^B \exp\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right)} \quad (2.6)$$

Waar  $X_i$  die fraksionele konsentrasie van spesie  $i$  is,  $B$  en  $\phi$  die bulk en oppervlak onderskeidelik aandui,  $R$  die gaskonstante is en  $T$  die temperatuur is en

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2\Omega_{13}(X_1^\phi - X_1^B) + \Omega'(X_2^B - X_2^\phi) \quad (2.7)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 2\Omega_{23}(X_2^\phi - X_2^B) + \Omega'(X_1^B - X_1^\phi) \quad (2.8)$$

Volgens vergelykings 2.7 en 2.8 is daar drie dryfkragte wat tot die segregasie-energie  $\Delta G_i$  bydra. Die eerste bydrae is die verskil in die standaard chemiese potensiale tussen die oppervlak en die bulk ( $\Delta G_i^0$ ). Die tweede bydrae is die interaksie-energie tussen die matriks en die opgeloste stof ( $\Omega_{i3}$ ). Die derde bydrae is die interaksie-energie tussen die opgeloste atome en word deur  $\Omega'$  in ag geneem.

Die Guttman-vergelykings lewer twee vergelykings met 5 onbekendes. As die een element by voorkeur op die oppervlak voorkom, kan die sisteem as 'n eenvoudige binêre sisteem beskou word [3]. Die getal onbekendes kan verminder word deur die sisteem by die ewewigkonsentrasies van die element as 'n eenvoudige binêre sisteem te beskou. In dié geval kan gebruik gemaak word van die Bragg-Williamsvergelyking:

$$\frac{X_1^\phi}{1-X_1^\phi} = \frac{X_1^B}{1-X_1^B} \exp\left[\frac{\Delta G_1^0 + 2\Omega_{12}(X_1^\phi - X_1^B)}{RT}\right] \quad (2.9)$$

Uit die Bragg-Williamsmodel kan aanvangswaardes vir sowel die segregasie-energie as die interaksie-energie met die matriks bepaal word.

### 2.3 Die Darken-model vir ternêre sisteme

Die Darken-model maak van die verskil in chemiese potensiale as die dryfkrag vir oppervlaksegregasie gebruik anders as die Fick-model waar die konsentrasiegradiënt die dryfkrag is.

Dié model is deur du Plessis et al. [5,6] verbeter. Hiervolgens word die kristal in  $N + 1$  diskrete lae parallel aan die oppervlak verdeel. In 'n ternêre sisteem bestaan daar net twee legeringselemente ( $i = 1, 2$ ). Daar is dus twee segregasie tempovergelykings vir elke laag van die kristal.

Die vloedvergelykings vir die oppervlaklaag ( $\phi$ ) is[6]:

$$\text{Vir spesie 1:} \quad \frac{\partial X_1^\phi}{\partial t} = \left[ \frac{M_1^{B \rightarrow \phi} X_1^B}{d^2} \Delta \mu_1^{(B, \phi)} \right] \quad (2.10)$$

$$\text{Vir spesie 2:} \quad \frac{\partial X_2^\phi}{\partial t} = \left[ \frac{M_2^{B \rightarrow \phi} X_2^B}{d^2} \Delta \mu_2^{(B, \phi)} \right] \quad (2.11)$$

Waar  $X_i$  die fraksionele konsentrasie van spesie  $i$  in die vlak is,  $\mu_i$  die chemiese potensiaal van spesie  $i$  is,  $M_i$  die mobiliteit van spesie  $i$  is,  $d$  die intervlakafstand vir die

kristal is en  $t$  die tyd is. Volgens die reëlmatige-oplossingsmodel is  $\Delta\mu_1^{(B_1,\phi)}$  'n funksie van die segregasie-energie  $\Delta G_i$  en die interaksieparameters  $\Omega_i$ .

## 2.4 Die Fick-vergelyking

In die Darken-model is mobiliteit, segregasie-energie en interaksieparameters nodig om die segregasie te beskryf. Vir 'n verdunde oplossing kan die mobiliteit van spesies  $i$  geskryf word in terme van die diffusiekoëffisiënt:

$$M_i = D_i / RT \quad (2.12)$$

Waar  $D_i$  die chemiese potensiaal van spesie  $i$  is,  $M_i$  die mobiliteit van spesie  $i$  is,  $R$  die gaskonstante en  $T$  die temperatuur is. Die diffusiekoëffisiënt van 'n spesie kan met die Fick-vergelyking beskryf word:

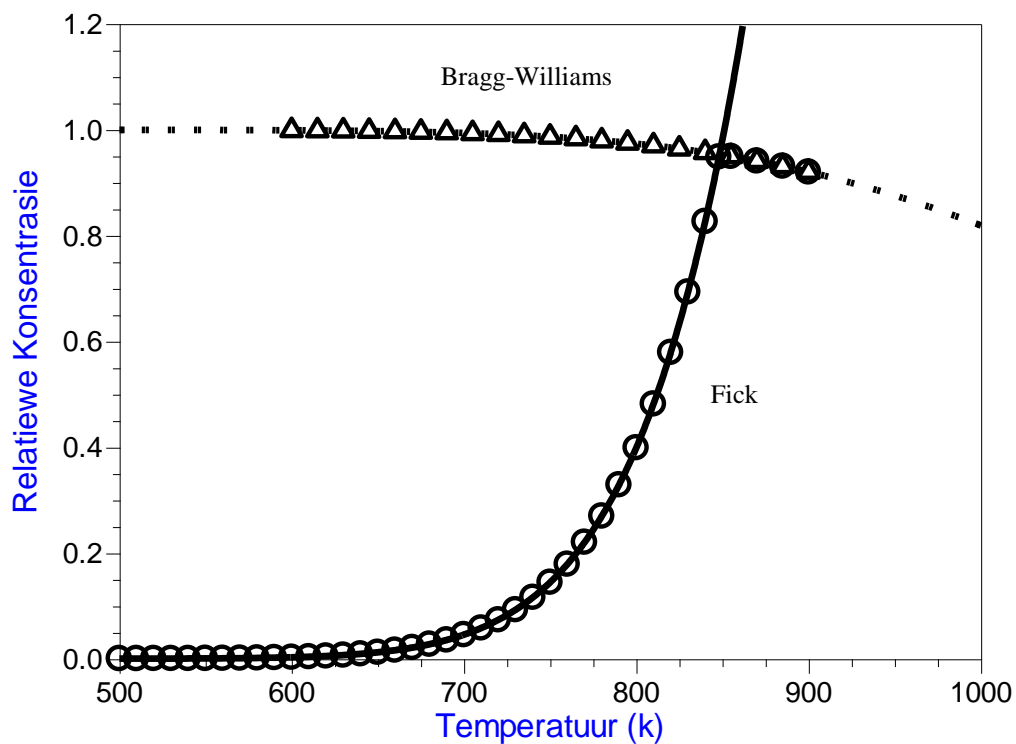
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.13)$$

Waar  $C$  die konsentrasie,  $t$  die tyd,  $x$  die afstand en  $D$  die diffusiekoëffisiënt is.

## 2.5 Prosedures by die bepaling van die segregasieparameters

Die waardes wat met behulp van Fick- en Bragg-Williamsmodelle verkry is, kan as aanvangswaardes in die Darken-model gebruik word. 'n Tipiese prosedure om parameters te verkry sal dus soos volg wees:

- 1) Bepaal die kinetiekparameters met die Fick-model (sien figuur 2.1).
- 2) Bepaal die ewewig parameters met die Bragg-Williamsmodel(sien figuur 2.1).
- 3) Stel die parameters, verkry in stappe 1 en 2, in die Darken-model en doen 'n simulasie.
- 4) Vergelyk die eksperimentele en gesimuleerde data.
- 5) Indien nodig, verstel die parameters en herhaal stappe 3 tot 5.



**Figuur 2.1** Eksperimentele waardes(○○○ en △△△) en Fick(—) en Bragg-Williams(---) gepaste waardes.

Die Bragg-Williamsvergelyking (2.9) lewer 1 vergelyking met 2 onbekendes. Dit sal dus wenslik wees as een van die parameters afgeskat kan word. In die volgende hoofstuk word 'n verbeterde metode bespreek om die segregasie-energie ( $\Delta G$ ) te bepaal.

## Hoofstuk 3

### Segregasie-energie

#### 3.1 Inleiding

In die vorige hoofstuk is gemeld dat in sommige gevalle 'n ternêre sisteem by ewewig as 'n eenvoudige binêre sisteem beskou kan word [3]. Deur van die Bragg-Williams-vergelyking vir binêre sisteme gebruik te maak, kan aanvangswaardes vir die segregasie-energie ( $\Delta G$ ) en die interaksie-energie ( $\Omega$ ) verkry word. Hierdie aanvangswaardes kan dan weer in die ternêre Darken-model ingestel word. Die Bragg-Williamsmodel lewer een vergelyking met twee onbekendes. Die moontlikheid bestaan dus dat daar meer as een oplossing vir die vergelyking is, soos gesien in die vorige hoofstuk. Dit sal dus wenslik wees as die een onbekende, byvoorbeeld die segregasie-energie in die Bragg-Williamsvergelyking vasgepen kan word. In dié hoofstuk word bespreek hoe die segregasie-energie ( $\Delta G$ ) afgeskat kan word.

#### 3.2 Afskatting van segregasie-energie met oppervlakspanning

Oppervlaksegregasie is die herverdeling van atome tussen die bulk en die oppervlak. Die dryfkrag vir segregasie is die minimalisering van die totale energie van die kristal. In 'n hele aantal publikasies word die dryfkrag vir segregasie in binêre sisteme beskryf as die verskil in oppervlakspanning tussen die twee elemente in die sisteem, naamlik [6,7,8]:

$$\Delta G = (\sigma_1 - \sigma_2)w \quad (3.1)$$

Waar  $\Delta G$  die segregasie-energie is,  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$  die oppervlakspanning van spesies 1 en 2 is en  $w$  die molare oppervlakarea is. Die waardes vir oppervlakspannings is nie altyd beskikbaar nie en daar kan van die sublimasie-energie gebruik gemaak word om die oppervlakspanning te bereken [7]. Die oppervlakspanning vir 'n kubies-vlakgesenteerde materiaal kan bereken word met die volgende empiriese formule [7]:

$$\sigma^{(111)}w^{(111)} = 0.162\Delta H_{sub} \quad (3.2)$$

Waar  $\sigma^{(111)}$  die oppervlakspanning en  $w^{(111)}$  die molare oppervlakarea van die (111)-kristaloriëntasie is. Die molare oppervlakearea kan met die volgende formule bereken word [7]:

$$w^{(111)} = 1.09N_a^{1/3}(M/\rho)^{2/3} \quad (3.3)$$

In vergelyking (3.3) is  $N_a$  Avogadro se getal,  $M$  die atoommassa en  $\rho$  die digtheid. Indien aanvaar word dat die verskil in molare oppervlakarea tussen element 1 en 2 klein is, kan van vergelykings (3.1), (3.2) en (3.3) gebruik gemaak word om die segregasie-energie te bereken. Die resultate word in tabel 3.2 getoon. Indien die berekende en gemete segregasie-energieë vergelyk word, kan gesien word dat die waardes soos bereken met vergelyking 3.1 kleiner is as die eksperimentele gemete waardes.

<b>Elemente</b>	<b>Sublimasie-energie (<math>\Delta H_{\text{sub}}</math>) kJ/mol</b>	<b>Molare oppervlakarea Mol/cm<sup>2</sup>(10<sup>8</sup>)</b>	<b>Oppervlakspanning J/cm<sup>2</sup>(10<sup>-6</sup>)</b>
<b>Cu</b>	339	3.7	1484
<b>Ag</b>	285	4.34	1064
<b>Sn</b>	230	6.89	541
<b>Sb</b>	71.6	6.37	182

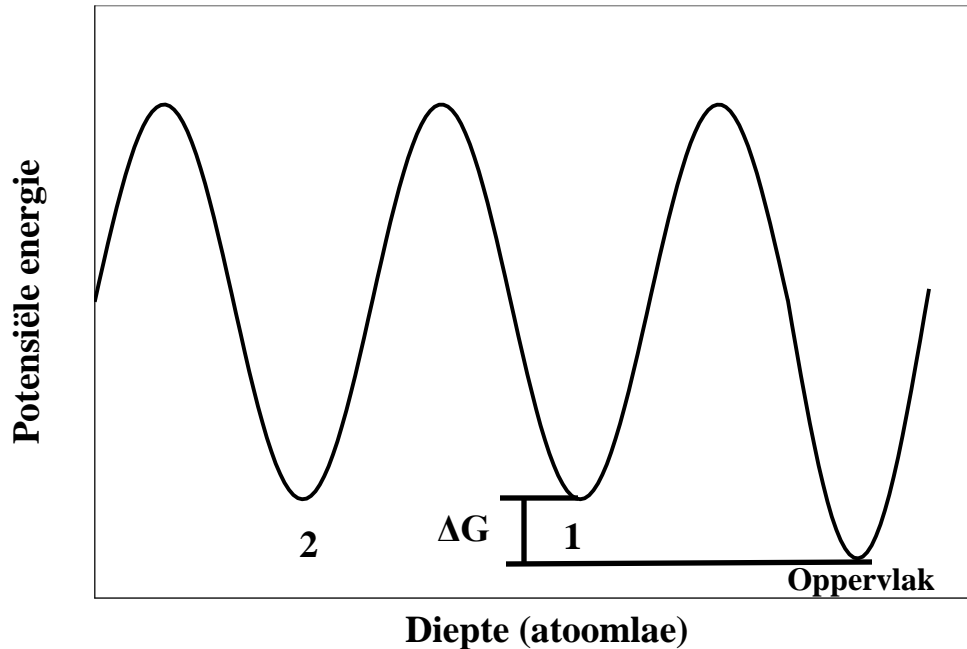
**Tabel 3.1** Sublimasie-energie en molare oppervlakareas en oppervlakspannings [7,9]

<b>Elemente</b>	<b><math>\Delta G(111)</math> oriëntasie (kJ/mol)</b>	
	<b>Bereken (hierdie studie)</b>	<b>Eksperimenteel[2,3,4]</b>
<b>Ag</b>	-15.5	-25
<b>Sn</b>	-34.9	-76
<b>Sb</b>	-48.2	-80

**Tabel 3.2** Berekende segregasie-energie en eksperimentele segregasie-energie

### 3.3 Berekening van segregasie-energie met behulp van oppervlakenergie

Die segregasie-energie is die verandering in die totale vrye-energie wanneer uitruiling plaasvind tussen 'n atoom in die oppervlak en 'n atoom in die bulk (Sien figuur 3.1).



**Figuur 3.1** Potensiële energie in die kristal as funksie van diepte [10]

In die geval van 'n reëlmatige-oplossingsmodel word die energie van die sisteem uitgedruk in terme van die som van die bindingsenergieë van die naaste bure. Die atome is ewekansig versprei in 'n driedimensionele rooster en geen leemtes bestaan in die rooster nie. Indien 'n oppervlak- en 'n bulkatoom uitruil, volgens die reëlmatige-oplossingsmodel, moet die volgende gebeur:

- 1) Die bindings ( $e_o^1$ ) van die atoom in die oppervlak moet gebreek word.
- 2) Die bindings ( $e_b^2$ ) van die bulkatoom, waarmee die atoom in die oppervlak uitruil, moet gebreek word.
- 3) Die atoom van die oppervlak moet weer bindings ( $e_b^1$ ) in die bulk vorm.
- 4) Die bulkatoom moet weer in die oppervlak bindings ( $e_o^2$ ) vorm.

Die verandering in vrye-energie per atoom vir die uitruiling ( $\Delta G_a$ ) kan soos volg beskryf word:

$$\Delta G_a = e_o^1 + e_b^2 - e_o^2 - e_b^1 \quad (3.4)$$

Waar  $e_o^1$  en  $e_o^2$  die energieë van atome in die oppervlak van spesies 1 en 2 onderskeidelik is en  $e_b^1$  en  $e_b^2$  die bulkenergieë van atome 1 en 2 is. Indien atome 1 en 2 van dieselfde soort is (bv. albei koper atome) sal die uitruiling tot geen verandering in die vrye-energie van die sisteem lei nie. Indien atome 1 en 2 van verskillende spesies is, sal daar 'n verandering in vrye-energie plaasvind. Die energie nodig om 'n binding in die bulk te breek, kan in terme van die sublimasie-energie uitgedruk word, naamlik :

$$e_b = \Delta H_{sub} / N_A \quad (3.5)$$

Die verandering in energie kan nou geskryf word as:

$$\Delta G_a = e_o^1 + \Delta H_{sub}^2 / N_A - e_o^2 - \Delta H_{sub}^1 / N_A \quad (3.6)$$

Waar  $\Delta H_{sub}^1$  en  $\Delta H_{sub}^2$  die sublimasie-energie van spesies 1 en 2 in die spesifieke matriks is. Die oppervlakenergie van atome verskil met oppervlakoriëntasie en kan met die gebreekte bindingsmodel beskryf word [11,12]:

Vir die (111) oppervlak

$$e_o^{(111)} = \frac{\Delta H_{sub}}{4N_A} \quad (3.7)$$

Vir die (100) oppervlak

$$e_o^{(100)} = \frac{\Delta H_{sub}}{3N_A} \quad (3.8)$$

Vir die (110) oppervlak

$$e_o^{(110)} = \frac{\Delta H_{sub}}{2N_A} \quad (3.9)$$

Vir verskillende oppervlakoriëntasies verskil die atoomdigthede ( $v^{(xyz)}$ ) ook, naamlik [13]:

Vir die (111) oppervlak

$$v^{(111)} = \frac{4}{\sqrt{3}a^2} \quad (3.10)$$

Vir die (100) oppervlak

$$v^{(100)} = \frac{2}{a^2} \quad (3.11)$$

Vir die (110) oppervlak

$$v^{(110)} = \frac{\sqrt{2}}{a^2} \quad (3.12)$$

Waar  $a$  die roosterkonstante is. Die oppervlakenergie per area word verkry deur die oppervlakenergie met die vlakdigtheid te vermengvuldig:

$$E_o^{(111)} = \frac{\Delta H_{sub}}{\sqrt{3}N_A a^2} \quad (3.13)$$

$$E_o^{(100)} = \frac{2\Delta H_{sub}}{3N_A a^2} \quad (3.14)$$

$$E_o^{(110)} = \frac{\Delta H_{sub}}{\sqrt{2}N_A a^2} \quad (3.15)$$

Die verband tussen oppervlakspanning en die sublimasie-energie van 'n kubies-vlakgesentreerde materiaal kan met die volgende empiriese formule bereken word [7]:

$$\Delta H_{sub} = 1/_{0.162} \sigma^{(111)} w^{(111)} \quad (3.16)$$

In hierdie geval is daar 12 halfbindings en dus 6 bindings. Uit vergelyking ( 3.16 ) blyk dit dat die oppervlakspanning ongeveer gelyk is aan 'n sesde van die sublimasie-energie.

Dus:

$$\Delta H_{sub} \approx 6\sigma^{(111)}w^{(111)} \quad (3.17)$$

Vergelykings (3.13 ), (3.14) en (3.15) kan dan geskryf word as:

$$E_o^{(111)} = \frac{2\sqrt{3}\sigma^{(111)}w^{(111)}}{N_A(a)^2} \quad (3.18)$$

$$E_o^{(100)} = \frac{4\sigma^{(111)}w^{(111)}}{N_A(a)^2} \quad (3.19)$$

$$E_o^{(110)} = \frac{3\sqrt{2}\sigma^{(111)}w^{(111)}}{N_A(a)^2} \quad (3.20)$$

Die molare oppervlakarea van die (111) oppervlak [7] is:

$$w^{(111)} = \frac{\sqrt{3}(a)^2 N_A}{4} \quad (3.21)$$

Stel vergelyking 3.21 in vergelykings 3.18, 3.19 en 3.20 in:

$$E_s^{(111)} = \frac{3\sigma^{(111)}}{2} \quad (3.22)$$

$$E_s^{(100)} = \sqrt{3}\sigma^{(111)} \quad (3.23)$$

$$E_s^{(110)} = \frac{3\sqrt{3}\sigma^{(111)}}{2\sqrt{2}} \quad (3.24)$$

Die oppervlakenergie per molare oppervlakarea is nou beskryf in terme van die oppervlakspannings van die (111) oriëntasie. Die oppervlakenergie word verkry deur vergelykings (3.22), (3.23) en (3.24) met die molare oppervlakarea van die (111) oppervlak te vermenigvuldig. Vergelyking 3.6 kan nou herskryf word in terme van energie per mol:

$$\Delta G^{(x)} = \left[ (\Delta H_{sub1} - E_{s1}^{(x)} w_1^{(111)}) - (\Delta H_{sub2} - E_{s2}^{(x)} w_1^{(111)}) - (\Delta H_{sub1} - \Delta H_{sub2}) \right] \quad (3.25)$$

Waar  $x$  die kristaloriëntasie aandui. Indien onthou word dat  $\Delta H_{sub} \approx 6\sigma^{(111)} w^{(111)}$  is, word die volgende uitdrukking vir die segregasie-energieë verkry :

$$\Delta G^{(111)} = 1.5(\sigma_2^{(111)} - \sigma_1^{(111)})w_1^{(111)} \quad (3.26)$$

$$\Delta G^{(100)} = 1.73(\sigma_2^{(111)} - \sigma_1^{(111)})w_1^{(111)} \quad (3.27)$$

$$\Delta G^{(110)} = 1.84(\sigma_2^{(111)} - \sigma_1^{(111)})w_1^{(111)} \quad (3.28)$$

### 3.4 Die berekening van segregasie-energie

Sublimasie-energieë en molare oppervlakareas word aangedui in tabel 3.1. Die berekende segregasie-energie van verskeie elemente in koper, deur gebruik te maak van vergelykings (3.26), (3.27) en (3.28), word in tabel 3.4 gegee. Die waardes vergelyk goed met waardes wat eksperimenteel verkry is en word in tabel 3.5 aangetoon.

Elemente	Segregasie-energie (kJ/mol)		
	(111)	(110)	(100)
<b>Ag</b>	-23.3	-28.5	-26.9
<b>Sn</b>	-52.3	-64.1	-60.4
<b>Sb</b>	-72.3	-88.5	-83.4

**Tabel 3.4** Berekende segregasie-energie met behulp van vergelykings (3.25), (3.26) en (3.27)

Elemente	Segregasie-energie (kJ/mol)		
	(111)	(110)	(100)
Ag	-25	-30	-29
Sn	-76	-72	-64
Sb	-80	-79	-73

**Tabel 3.5** Eksperimentele segregasie-energie [1,3,13,14].

### 3.5 Gevolgtrekking

Die waardes bereken met behulp van vergelykings (3.26), (3.27) en (3.28) vergelyk goed met die gemete waardes (sien tabel 3.4 en 3.5) in teenstelling met die waardes soos bereken met vergelyking (3.1) (sien tabel 3.2) . Dit is duidelik dat ‘n eenvoudige verskil in oppervlakspanning in ‘n kopermatriks nie gebruik kan word om die segregasie-energie te bereken nie. Die aanname dat die segregasie-energie toe geskryf kan word aan die verskil in oppervlakenergieë, is duidelik meer akkuraat. Die  $\Delta G$  wat bereken is volgens vergelykings (3.26), (3.27) en (3.28) kan as aanvangswaardes gebruik word. Die uiteindelijke  $\Delta G$  waardes soos bepaal met die Darken-model word, in hierdie ondersoek kan as die meer korrekte waardes beskou.

# Hoofstuk 4

## Eksperimentele metode

### 4.1 Inleiding

In hierdie hoofstuk word die volgende beskryf:

- 1) Die voorbereiding van die monster wat die opdamming en uitgloeïing daarvan behels.
- 2) Die AES- apparaat en die meetparameters.
- 3) Die prosedure wat gevolg is om die kontaminante van die oppervlak te verwyder.
- 4) Die prosedure gevolg met 'n tipiese segregasielopie.

### 4.2 Dotering van silwer

'n Koper enkelkristal, waarvan die oriëntasie binne  $0.1^\circ$  van die (111) oppervlak gesny is, is van MaTeck in Duitsland verkry. Die kristal is reeds met antimoon gedoteer om 'n binêre sisteem te verkry [4]. Die konsentrasie van antimoon was 0.082 at%. Silwer is toe op die kristal opgedamp om 'n ternêre legering te vorm

Die kant waarop die silwer opgedamp is, is tot 'n grofheid van 6 mikron gepoleer. 'n Laag silwer is op die agterkant van die kristal opgedamp. Die massa silwer wat opgedamp is, is met die volgende vergelyking bereken [4]:

$$m_{Ag} = \frac{m_{Cu} X_{Ag} M_{AAg}}{(1 - X_{Ag}) M_{ACu}} \quad (4.1)$$

Waar  $m_{Ag}$  die massa silwer is,  $m_{Cu}$  die massa van die koperkristal is,  $M_{AAg}$  die atoommassa van die silwer is,  $M_{ACu}$  die atoommassa van koper is en  $X_{Ag}$  die verlangde fraksionele konsentrasie silwer in die kristal is.

Die massa silwer wat opgedamp moes word om 'n bulkkonsentrasie van 0,1 at% silwer in die koper kristal te lewer, is bereken as 0.651 mg.

Tydens die opdamming is die dikte van die silwerlagie gemeet. Met die opdamparea van die kristal bekend, kan die dikte van die laag wat opgedamp moet word met die volgende vergelyking bereken word [4]:

$$d_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{A_{Cu} \rho_{Ag}} \quad (4.2)$$

Waar  $d_{Ag}$  die dikte van die silwerlaag is,  $A_{Cu}$  die area van die koperkristal waarop die silwer opgedamp word en  $\rho_{Ag}$  die digtheid van die silwer is.

Die dikte van die laag wat opgedamp is, is bereken met behulp van vergelyking 4.2 as 1.19 kÅ.

### 4.3 Uitgloei van die koperkristal

Die koperkristal, met die opgedamppte silwer, is in 'n kwartsbuis onder 'n argonatmosfeer verseël. Die tyd nodig om die kristal uit te gloei om 'n homogene samestelling te verkry, is met die volgende vergelyking bereken [17]:

$$C = C_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{h + 2nL - x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{h - 2nL + x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4.3)$$

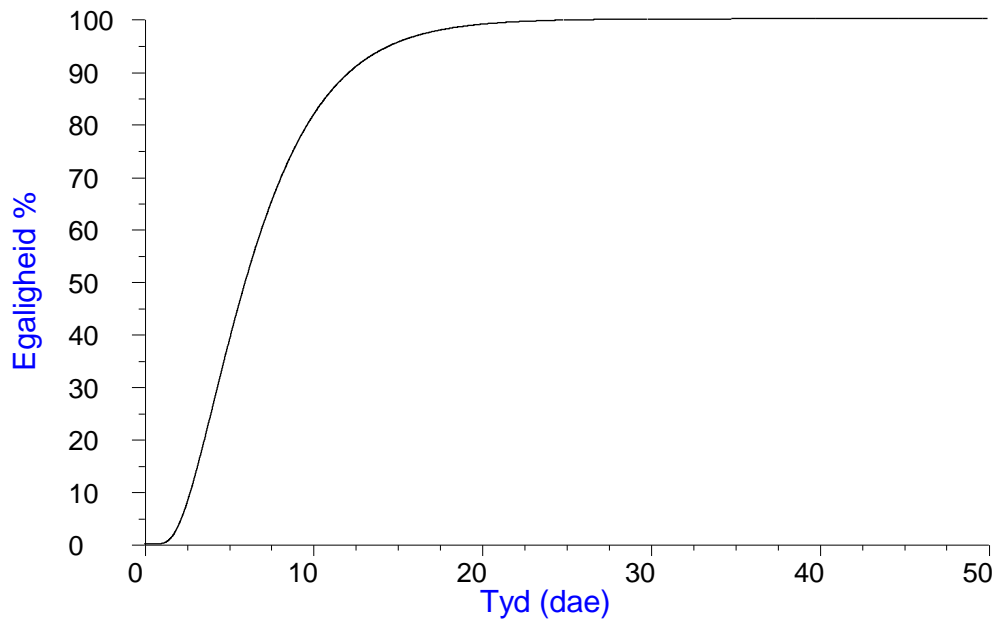
Waar  $C_0$  die aanvangskonsentrasie van silwer is,  $D$  die diffusiekoëffisiënt van silwer in koper,  $t$  die uitgloeyd,  $h$  die dikte van die opgedamppte laag en  $L$  die dikte van die koperkristal is.

Vir die egaligheid van die silwerkonsentrasie is die verhouding van die silwerkonsentrasie by  $x = L$  en  $x = 0$  gebruik:

$$\text{Egaligheid} = \frac{C_{x=L}}{C_{x=0}} \times 100\% \quad (4.4)$$

Die egaligheid van die silwer in koper as 'n funksie van uitgloeyd word in figuur 4.1 getoon. Die monster was na ongeveer 30 dae 99.95% egalig en dit is dan ook die periode wat gekies is om dit uit te gloei. Die kristal is eers by 760°C uitgloei vir 7 dae. Dié temperatuur is 20°C onder die eutektiese punt van die koper en silwer sisteem [16]. Dit is

gedoen om te verhoed dat die oppervlak van die kristal smelt. Die temperatuur is toe stadig oor 'n tydperk van twee dae verhoog tot by 920°C. Die koperkristal is toe vir 30 dae by 920°C uitgloeï. Na die uitgloeïing is die oond afgeskakel en toegelaat om na kamertemperatuur af te koel. Die glasbuis is gebreek en die kopermonster is in die AES-sisteem geplaas.



**Figuur 4.1** : Die grafiek toon die egaligheid van die silverbulkkonsentrasie in 'n koper kristal by 'n uitgloeitemperatuur van 920°C as 'n funksie van tyd.

#### 4.4 Bepaling van die Ag-bulkkonsentrasie

Die massa Sb in die kristal is verkry deur van die volgende formule gebruik te maak:

$$m_{Sb} = \frac{M_{kristal} X_{Sb} M_{ASb}}{(1 - X_{Sb}) M_{ACu}} \quad (4.5)$$

Die totale massa koper in die kristal is verkry deur die massa Sb en massa Ag, wat opgedamp is, van die totale massa van die kristal na opdamping af te trek. Die aantal mol van elk van die elemente is bepaal deur die massa van die element in die kristal deur die molare massa van elk van die elemente te deel. Die atoompersentasie is verkry deur die molmassa van die element deur die totale molmassa te deel en na 'n persentasie om te skakel. Die resultate word in tabel 4.1 weergegee:

Kristaloriëntasie	Silwerkonsentrasie (at%)	Antimoonkonsentrasie (at%)
(111)	0.127	0.0816

**Tabel 4.1** Die atoompersentasies silwer en antimoon in die kristal.

#### 4.5 Tweede opdampproses

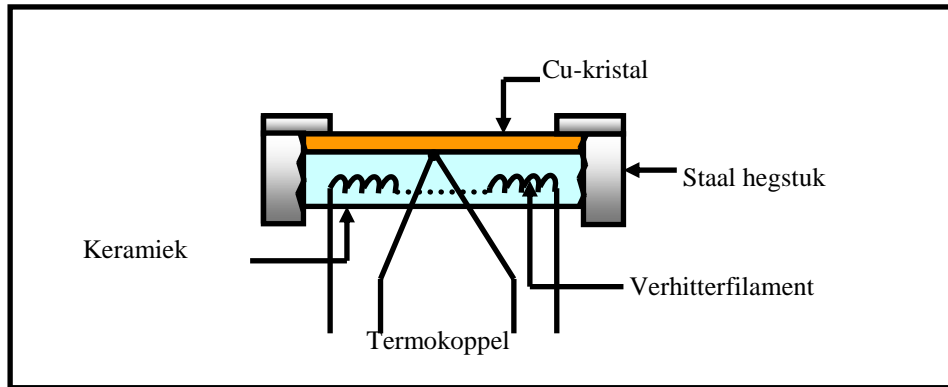
Voorlopige metings het aangetoon dat die segregasietempo van silwer baie laag was. In 'n poging om die segregasietempo van silwer te verhoog is die konsentrasie silwer in die monster verhoog na meer as 0.2 at% silwer (sien tabel 4.2).

Kristaloriëntasie	Silwerkonsentrasie (at%)	Antimoonkonsentrasie (at%)
(111)	0.208	0.0816

**Tabel 4.2** Die atoompersentasies van silwer en antimoon in die kristal.

#### 4.6 Montering van die monster

Die kopermonster is in 'n spesiale monsterhouer geplaas (Kyk figuur 4.2.). Die koperkristal is met behulp van 'n staalhegstuk vasgedraai sodat goeie kontak met die termokoppel op die agterkant van die kristal gemaak is.



**Figuur 4.2** Die verhitteropstelling wat in die AES sisteem gebruik is.

## 4.7 Augerapparaat

Die beginsels waarop AES gegrond word, word deur J.M. Walls [18] bespreek. Die opstelling wat gebruik is, is dieselfde as dié wat deur J.J.Terblans [4] gebruik is. Daar is naamlik gebruik gemaak van 'n Varian ultra-hoë-vakuumsisteem met 'n ioonpomp wat 'n druk van  $4 \times 10^{-7} Pa$  kan bereik. Die verstellings wat gedoen is, word in tabelle 4.3 en 4.4 gegee.

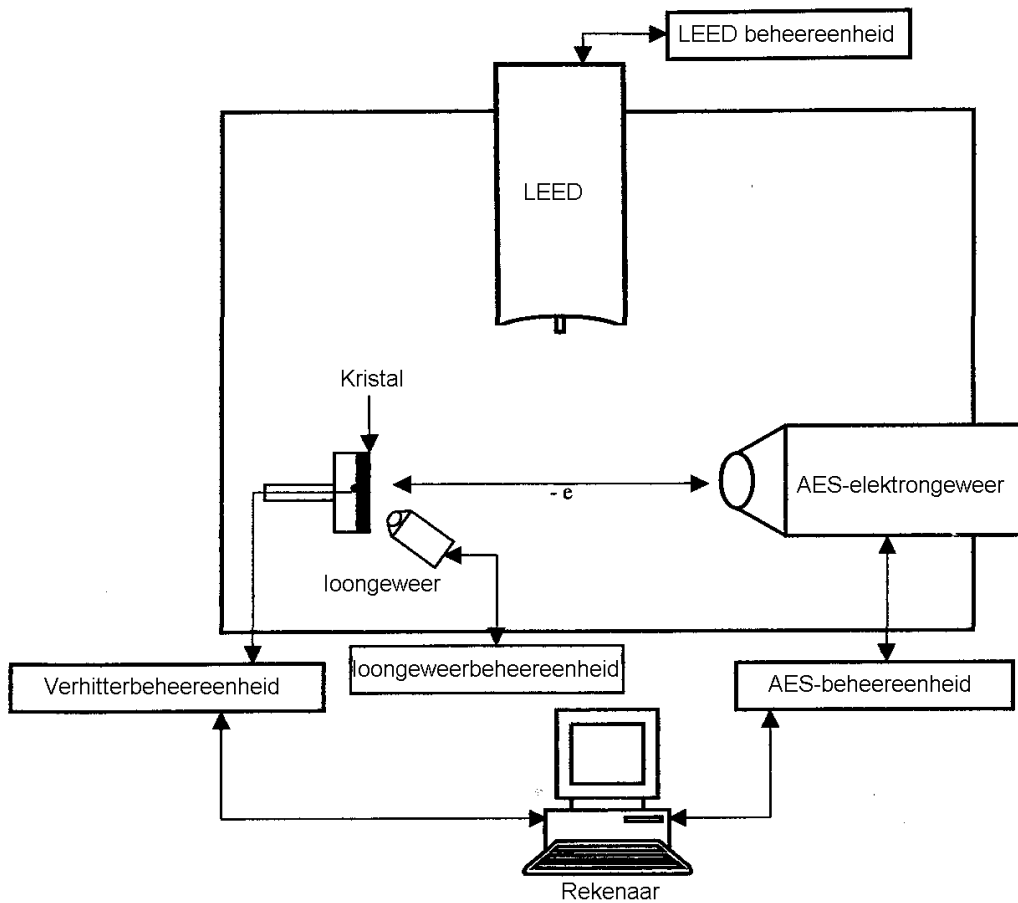
<b>Elektongeweer</b>	
Primêre energie	<b>4 keV</b>
Filamentstroom	<b>3.4 A</b>
Emissiestroom	<b>2 mA</b>
<b>Analiseerder</b>	
Analiseerderopening	<b>0.6%</b>
Skandeerspoed	<b>0.5 eV/s</b>
Modulasie-energie	<b>1 eV</b>
<b>Ander</b>	
Vermenigvuldigerspanning	<b>1150 V</b>
Tydkonstante sluitversterker	<b>0.3 s</b>
Sensitiwiteit-sluitversterker	<b>2 mV</b>

**Tabel 4.3** Die AES-elektongeweer en analiseerder parameters.

<b>Primêre energie</b>	3 keV
<b>Emissiestroom</b>	25 mA
<b>Bundelstroom</b>	120 nA
<b>Aftasarea</b>	2mm x 2mm
<b>Spesie</b>	Argon

**Tabel 4.4** Die ioongeweeropstelling.

Die hoofkomponente van die Augermeetsisteen word in figuur 4.3 getoon.



**Figuur 4.3** 'n Blokdiagram van die AES/LEED-sisteen [18]

Die volgende komponente is gebruik:

- PHI 18-085-elektrongeweer en beheereenheid wat die primêre elektronstraal verskaf.
- PHI 15-110-silindriese-spieël-analiseerder.
- PHI 20-075-spanningsbron om hoë spanning aan die elektronvermenigvuldiger te voorsien.
- PHI 20-805-analiseerderbeheereenheid.
- PHI 32-010-sluitversterker.
- Die Perkin Elmer 11-065-ioongeweerbeheereenheid en die Perkin Elmer 04-303-differensieëlgepompte-ioongeweer.
- 'n Rekenaar wat vir data-opname gebruik is.
- 'n Programmeerbare temperatuurbeheereenheid .
- 'n Chromel-alumel-termokoppel om die temperatuur van die monster te meet.

Die sisteem is met behulp van 'n rekenaar beheer en die data afkomstig vanaf die sluitversterker is digitaal op dieselfde rekenaar gestoor. Die druk in die sisteem nadat die monster skoon geskied was, was tipies  $4 \times 10^{-7} Pa$ .

#### **4.8 Lineêre verhittingsmetings**

Die koperkristal is deur herhaalde siklusse van uitgloeïing en verstuiwing met argon-ione geneem om kontaminante te verwyder. Die oppervlak is toe met behulp van Auger-elektron-spektroskopie vir enige onsuiverhede gemonitor.

- 1) Die monster is tot by  $650^{\circ}\text{C}$  verhit en vir 10 min met  $3\text{keV}$  argonione verstuif. Die monster is na  $550^{\circ}\text{C}$  afgekoel, waar dit weer vir 10 min verstuif is. Die monster is toe afgekoel tot by kamertemperatuur en die oppervlak is met behulp van AES gemonitor. Die prosedure is herhaal totdat geen swael ( $152\text{eV}$ ), koolstof ( $272\text{eV}$ ) en suurstof ( $512\text{eV}$ ) op die oppervlak teenwoordig was nie.
- 2) Die kristal is daarna weer vir 3 uur by  $725^{\circ}\text{C}$  uitgegloei, om 'n homogene konsentrasie-vespreiding in die kristal te verseker.
- 3) Nadat die kristal uitgegloei is, is dit teen  $0.05\text{ K/s}$  tot by  $200^{\circ}\text{C}$  afgekoel, waarna die kristal toegelaat is om na kamertemperatuur af te koel. Die kristal is teen hierdie tempo afgekoel sodat 'n ewewig konsentrasie leemtes in die kristal verkry kon word.
- 4) Die kristal is tot  $150^{\circ}\text{C}$  verhit en die oppervlak is skoongemaak deur dit vir 5 minute met argonione te verstuif.
- 5) Nadat die oppervlak verstuif is, is die argon uitgepomp en is daar dadelik met lineêre verhittingsegregasiemetings begin.
- 6) Die monster is lineêr verhit tot by 'n maksimum temperatuur van  $650^{\circ}\text{C}$ , en toe stadig afgekoel teen  $0.05\text{K/s}$  tot by  $300^{\circ}\text{C}$ . Die volgende energiegebiede is met AES gemonitor: tussen 300 en 400 eV, tussen 400 en 510 eV en tussen 900 en 950 eV.

7) Na die segregasieopie is die kristal vir 3 ure by  $725^{\circ}\text{C}$  uitgegloeï om moontlike verarmingsgebiede van Ag en Sb op te vul. Die monster is teen  $0.05\text{ K/s}$  tot by  $200^{\circ}\text{C}$  afgekoel, waarna dit toegelaat is om vinnig na kamertemperatuur af te koel.

Die volgende segregasieopie is gedoen deur stappe 4 tot 7 te herhaal. Segregasieopies is teen die volgende verhittingstempos gedoen:  $0.1$ ,  $0.05$  en  $0.075\text{ K/s}$ .

# Hoofstuk 5

## Resultate

### 5.1 Inleiding

In dié hoofstuk word die volgende bespreek :

- 1) Die metode waarvolgens antimoon en silwer gekwantifiseer word.
- 2) Die segregasieparameters met die Bragg-Williamsvergelyking en Fick se diffusiemodel verkry.
- 3) Die resultate van die Darken-simulasies.

### 5.2 Kwantifisering van die antimoonspektra

Volgens LEED-patrone is die maksimum konsentrasie wat antimoon op die (111) oppervlakte van koper kan bereik 33.3 at% [3,4,15,19]. Die aanname is gemaak dat die verryking van Sb beperk is tot 'n monolaag op die oppervlak. Die data wat met Auger-elektron-spektroskopie gemeet is, is tot 33.3 at% geskaal. Die Auger-piek-tot-piek hoogte (Apph) van Sb is bepaal vir elke spektrum op 'n gegewe tyd, met behulp van 'n program *Augerprofiler* 1.3 [20]. Daar is aanvaar dat die oppervlakkonsentrasie van antimoon direk eweredig is aan die Apph van Sb. Die persentasie antimoon is met die volgende vergelyking bepaal:

$$C_{Sb}(t) = \frac{I_{Sb}(t)}{I_{Sb}^{\max}} \times 0.333 \quad (5.1)$$

Waar  $C_{sb}(t)$  die antimoon oppervlakkonsentrasie op 'n gegewe tydstep  $t$  is,  $I_{sb}(t)$  die Apph van Sb op 'n gegewe tydstep is en  $I_{sb}^{\max}$  die maksimum Apph van Sb tydens die segregasieloope is.

### 5.3 Bepaling van die silwer oppervlakkonsentrasie

Soos in die geval van antimoon is die Apph van Ag vir elke spektrum met behulp van *Augerprofiler* 1.3 bepaal. Die konsentrasie silwer is met standaard bepaal. Die volgende aannames is gemaak:

- 1) Slegs 'n fraksie van 'n monolaag silwer het na die oppervlak gesegregeer.
- 2) Die matrikseffekte vir die verskil tussen die standaard en die monster kan met terugverstrooiingsfaktore gekorrigeer word.

$$C_{Ag}(t) = \frac{I_{Ag}(t)}{I_{Ag}^{\infty}} \times \frac{r_{AgCu}}{r_{AgAg}} \quad (5.2)$$

Waar  $C_{Ag}(t)$  die silwer oppervlakkonsentrasie op 'n gegewe tydstep is,  $I_{Ag}(t)$  die Apph van silwer op 'n gegewe tydstep is,  $I_{Ag}^{\infty}$  die Apph van die silwerstandaard is,  $r_{AgCu}$  die terugverstrooiingsfaktor van silwer in koper is en  $r_{AgAg}$  die terugverstrooiingsfaktor van silwer in silwer is. Die terugverstrooiingsfaktor  $r_m$  is volgens Shimizu [21,22] afhanklik van die atoomgetal  $Z$  van die matriks, die ionisasie-energie  $E_b$  van die Augeroorgang en die primêre elektronenergie  $E_0$ . Die terugverstrooiingsfaktor word gegee deur:

$$r_m = (2.34 - 2.1 Z^{0.14}) \left( \frac{E_0}{E_b} \right)^{-0.35} + (2.58 Z^{0.14} - 2.98) \quad (5.3)$$

Die terugverstrooiingsfaktore soos bereken word in tabel 5.1 gegee.

$r_{AgCu}$	0.710
$r_{AgAg}$	0.897

**Tabel 5.1** Terugverstrooiingsfaktore vir silwer.

#### 5.4 Bepaling van die segregasie-energie en diffusiekoëffisiënte

Dit word aanvaar dat die segregasieprofiel wat verkry is deur die monster teen 'n konstante tempo af te koel van 'n hoë na 'n lae temperatuur die ewewig segregasie profiel is. Hierdie deel van die profiel is gebruik om met behulp van die Bragg-Williamsvergelyking die segregasie-energie  $\Delta G$  en interaksie-energie  $\Omega_{SbCu}$  te bepaal. Om die aktiveringsenergie  $E_{sb}$  en pre-eksponensiële diffusie koëffisiënt  $D_{0sb}$  te verkry, is die Fick-diffusiemodel gepas op die segregasieprofiel voordat ewewig bereik is (Kyk fig 2.1). Die resultate word in tabel 5.2 gegee.

Parameters	Verhittingstempo (K/s)		
	0.1	0.05	0.075
$D_{oSb}$ (m <sup>2</sup> /s)	$3.5 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-5}$
$E_{Sb}$ (kJ/mol)	204	195	194
$\Delta G_{Sb}$ (kJ/mol)	-80	-80	-74
$\Omega_{SbCu}$ (kJ/mol)	12.6	10.2	4.2

**Tabel 5.2** Segregasieparameters van Sb in Cu wat verkry is met die Bragg-Williams- en die Fick-modelle.

In die geval van silwer is daar nog nie ewewig in die segregasieprofiel bereik nie; dus kon die Bragg-Williamsmetode nie gebruik word om die ewewigswaarde te bepaal nie. Die aktiveringsenergie asook die diffusiekoëffisiënt kon nie vir silwer bepaal word nie. Hier is toe van data deur Wang [2] as aanvangswaardes vir die Darken-simulasies gebruik gemaak.

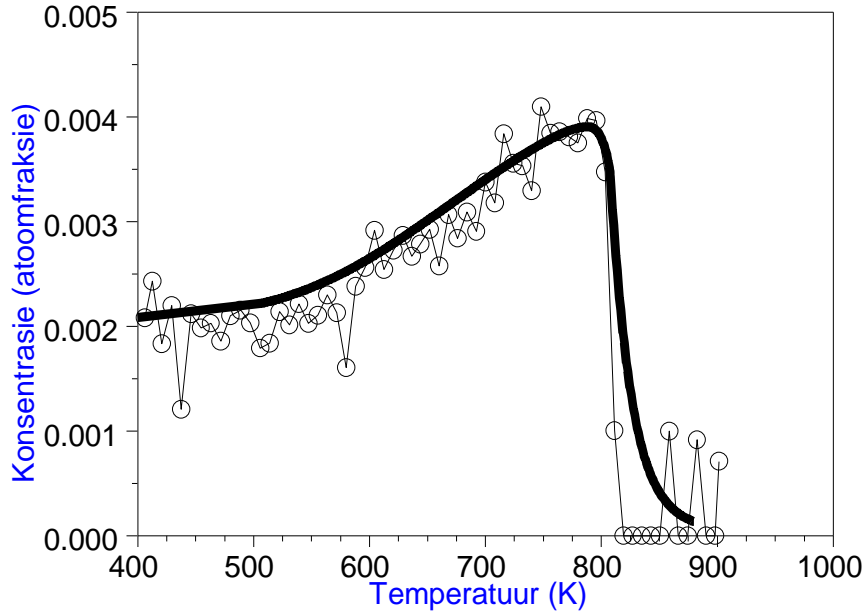
### 5.5 Darken-simulasie

Die waardes in tabelle 5.2 en 5.3 is as aanvangswaardes gebruik om die Darken-simulasies te doen.

Parameters	
$D_o$ (m <sup>2</sup> /s)	$2.4 \times 10^{-5}$
$E$ (kJ/mol)	179
$\Delta G$ (kJ/mol)	-25
$\Omega$ (kJ/mol)	14

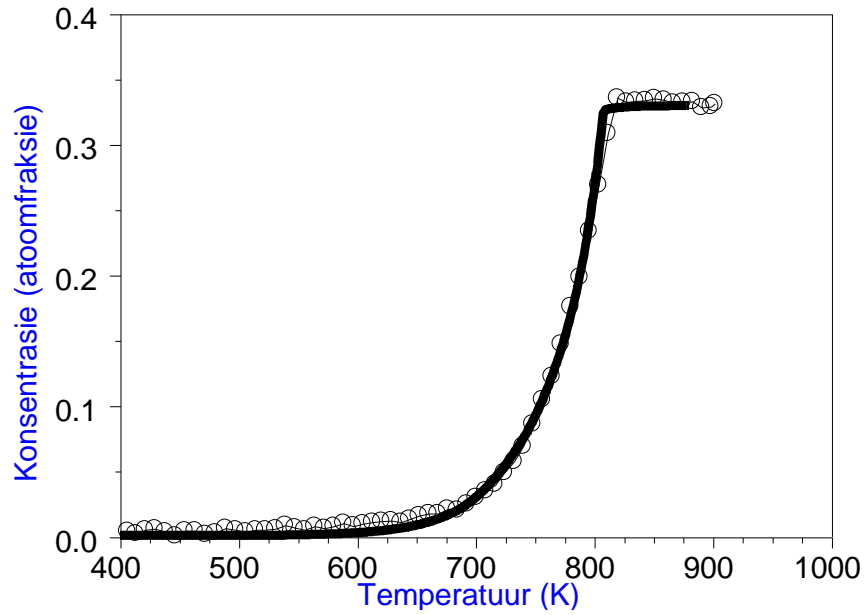
**Tabel 5.3** Aanvangs-segregasiekonstantes vir silwer

Die gemete en Darken-gesimuleerde segregasieprofiel word in figure 5.1 tot 5.6 getoon. Die passings is met die oog gedoen om te bepaal watter parameters die beste simulatie gee. Die gesimuleerde data word met swart lyne aangedui terwyl die gemete punte met sirkels aangetoon word.

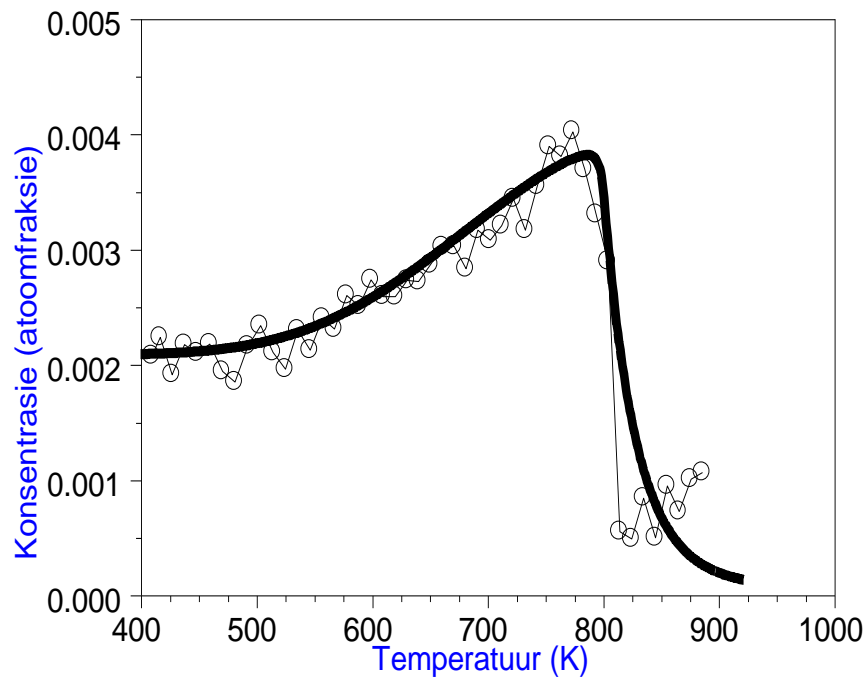


**Figuur 5.1** Die gemete en Darken-gesimuleerde data vir silwersegregasie in die

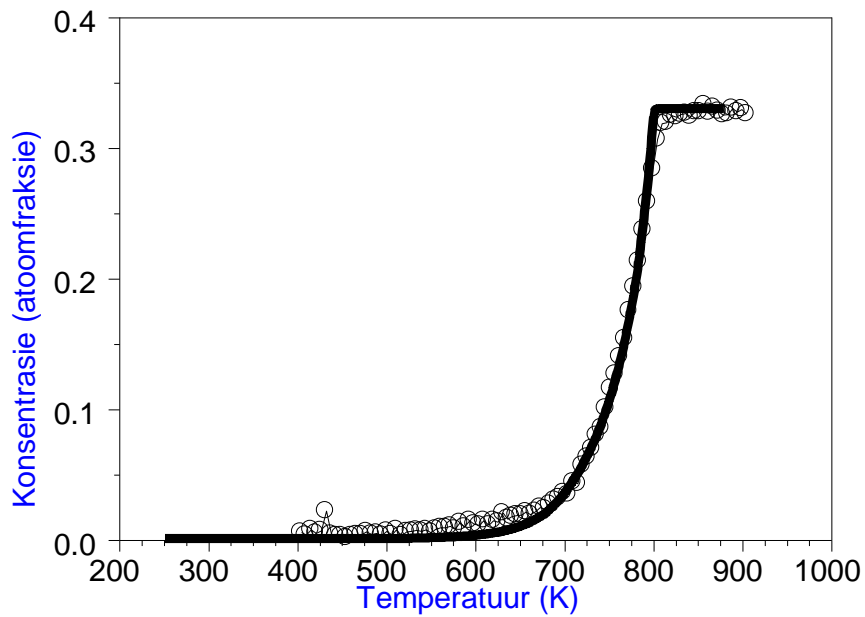
Cu(111),Sb,Ag sisteem (verhittingstempo 0.075K/s)



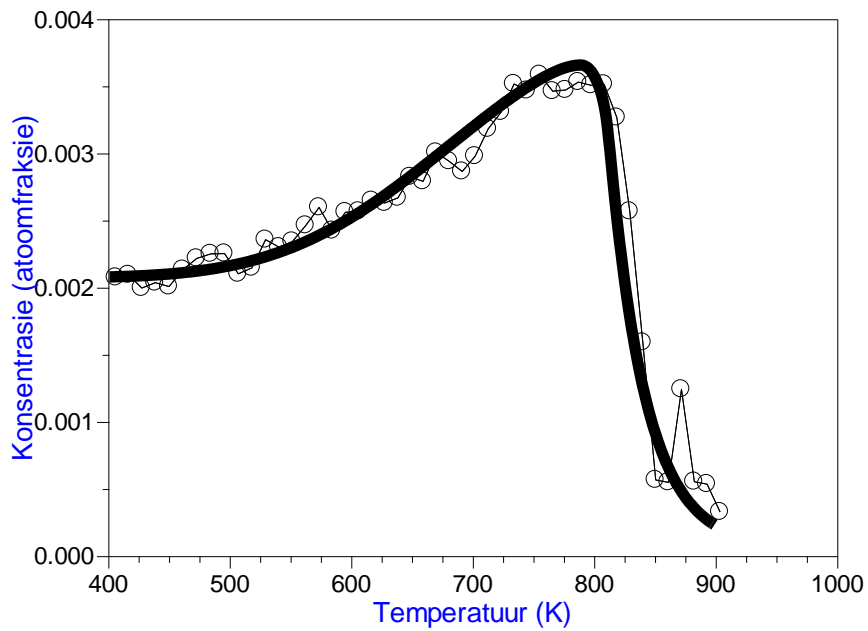
**Figuur 5.2** Die gemete en Darken-gesimuleerde data vir antimoonsegregasie in die Cu(111),Sb,Ag sisteem (verhittingstempo 0.075K/s)



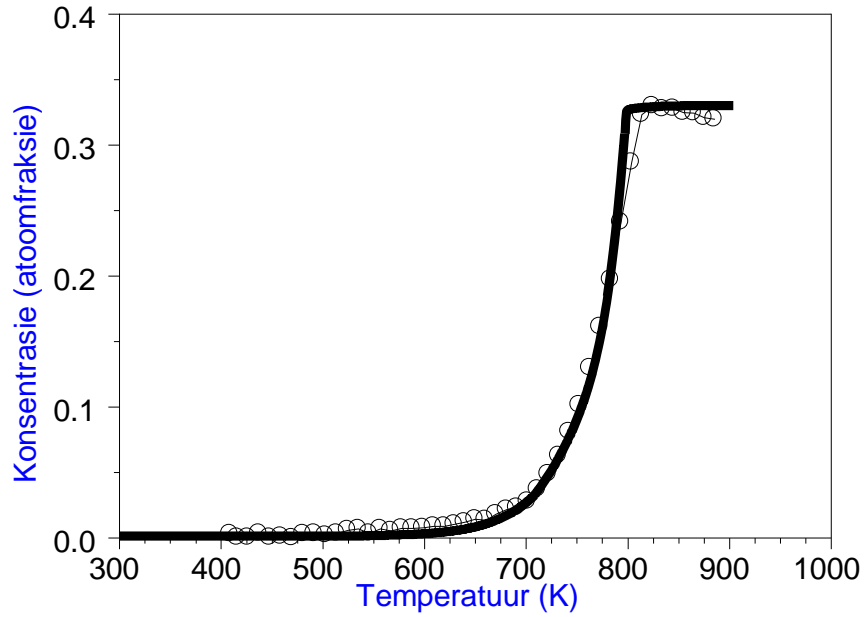
**Figuur 5.3** Die gemete en Darken-gesimuleerde data vir silwersegregasie in die Cu(111),Sb,Ag sisteem (verhittingstempo 0.05K/s)



**Figuur 5.4** Die gemete en Darken-gesimuleerde data vir antimoonsegregasie in die Cu(111),Sb,Ag sisteem (verhittingstempo 0.05K/s).



**Figuur 5.5** Die gemete en Darken-gesimuleerde data vir silwersegregasie in die Cu(111),Sb,Ag sisteem(verhittingstempo 0.1K/s)



**Figuur 5.6** Die gemete en Darken-gesimuleerde data vir antimoonsegresiasie in die Cu(111),Sb,Ag sisteem(verhittingstempo 0.1K/s)

Die resultate wat met Darken-passing verkry is, word in tabelle 5.4 tot 5.5 aangetoon.

Verhittings-tempo (K/s)	$D_{0Sb}$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_{Sb}$ (kJ/mol)	$D_{0Ag}$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_{Ag}$ (kJ/mol)
<b>0.05</b>	$4.5 \times 10^{-5}$	$192 \pm 20$	$1.5 \times 10^{-20}$	$40 \pm 4$
<b>0.075</b>	$4.75 \times 10^{-5}$	$194 \pm 20$	$1.5 \times 10^{-20}$	$40 \pm 4$
<b>0.1</b>	$3 \times 10^{-4}$	$204 \pm 20$	$1 \times 10^{-20}$	$40 \pm 4$

**Tabel 5.4**  $D_0$  en  $E$  van antimoon en silwer in koper.

Verhittings- tempo (K/s)	Parameter (kJ/mol)				
	$\Delta G_{Sb}$	$\Delta G_{ag}$	$\Omega_{CuSb}$	$\Omega_{CuAg}$	$\Omega_{AgSb}$
<b>0.05</b>	$-80 \pm 8$	$-30 \pm 3$	$13 \pm 1$	$18 \pm 2$	$40 \pm 4$
<b>0.075</b>	$-80 \pm 8$	$-27 \pm 3$	$12 \pm 1$	$18 \pm 2$	$37 \pm 4$
<b>0.1</b>	$-80 \pm 8$	$-30 \pm 3$	$10 \pm 1$	$18 \pm 2$	$40 \pm 4$

**Tabel 5.5** Die segregasie-energie en interaksie-energieë van silwer en antimoon

Die gemiddelde vir  $D_0$  - en  $E$  -waardes asook segregasie-energie en interaksie-energieë word in tabelle 5.6 en 5.7 gegee.

Elemente	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$E$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)
<b>Ag</b>	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-20}$	$40 \pm 1$	$30 \pm 3$
<b>Sb</b>	$(1.4 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	$197 \pm 7$	$80 \pm 3$

**Tabel 5.6** Die gemiddelde  $D_0$ ,  $E$  en  $\Delta G$  waardes

$\Omega_{CuSb}$ (kJ/mol)	$\Omega_{CuAg}$ (kJ/mol)	$\Omega_{AgSb}$ (kJ/mol)
$12 \pm 2$	$18 \pm 2$	$39 \pm 2$

**Tabel 5.7** Die gemiddelde interaksie-energieë

## **5.6 Opsomming**

In die hoofstuk is die numeriese waardes van die segregasie parameters van silwer en antimoon in 'n kopermatriks gegee vir drie verskillende verhitingsstempos, asook 'n gemiddelde stel waardes. Hierdie resultate word in die volgende hoofstuk bespreek en vergelyk met reeds bekende waardes.

## Hoofstuk 6

### Gevolgtrekking en verdere navorsing

#### 6.1 Inleiding

In dié hoofstuk word die eksperimentele waardes vergelyk met die berekende waardes asook met waardes wat deur ander navorsers verkry is.

#### 6.2 Vergelyking met berekende waardes

Die segregasie-energie, soos bereken met behulp van vergelyking 3.25, is kleiner as die eksperimenteel bepaalde segregasie-energie, maar dit is nog steeds goed genoeg om as aanvangswaardes vir simulaties te gebruik.

	$\Delta G$ (kJ/mol)	
Spesie	Eksperimentele resultate	Berekende waardes
Sb	80	72.5
Ag	30	23.3

**Tabel 6.1** Segregasie-energieë soos wat in hierdie ondersoek gemeet en bereken is.

### 6.3 Vergelyking met ander eksperimentele waardes

#### *Segregasieparameters vir Antimoon.*

Die eksperimentele waardes vir antimoon wat verkry is, is vergelykbaar met waardes wat ook met behulp van 'n lineêre verhitting verkry is (sien Tabel 6.2).

Parameters	Huidige resultate	[2]	[3]	[15]
$\Delta G$ (kJ/mol)	80	81.5	74.6	77.3
$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$1.4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5}$	$1.93 \times 10^{-8}$	$6.76 \times 10^{-7}$
$E$ (kJ/mol)	197	183	150	177
$\Omega_{CuSb}$ (kJ/mol)	12	-	17.0	-

**Tabel 6.2** Passingsparameters vir antimoon in koper soos deur verskillende navorsers gevind.

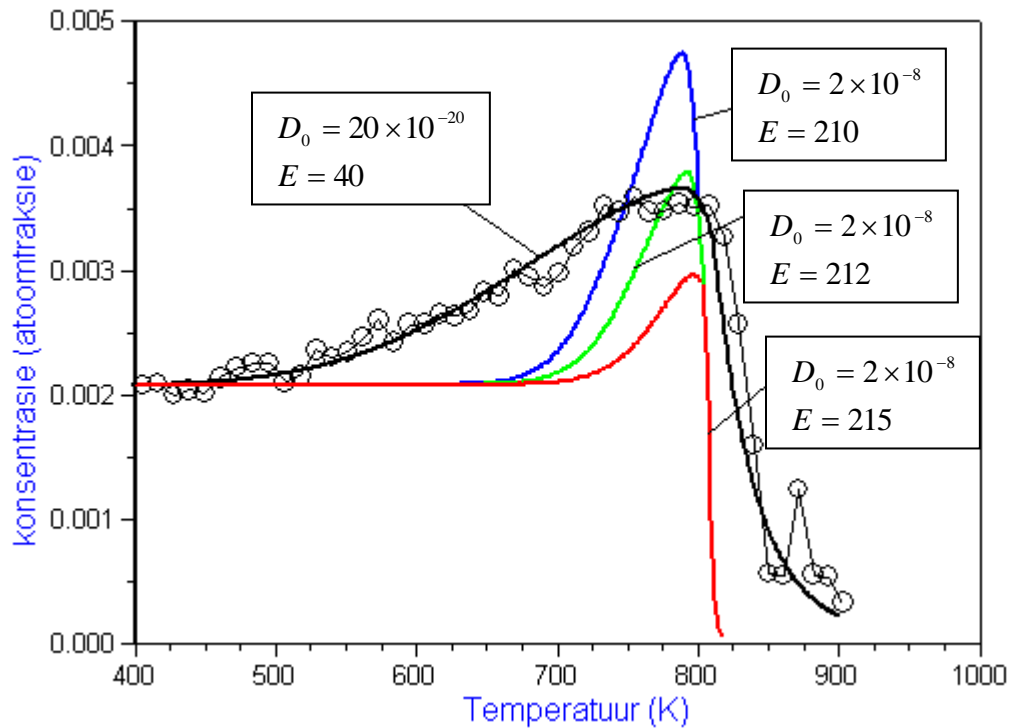
Die gemiddelde aktiveringsenergie ( $E$ ) vir antimoon in hierdie ondersoek is hoër as vorige gemete waardes. Hierdie verskil is binne 'n eksperimentele fout. Moontlike oorsake kan toegeskryf word aan swakker termiese kontak tussen die monster, monsterhouer en die termokoppel. Indien die warmte-oordrag van die verhitte na die monster se oppervlak nie so effektief is nie, sal die termokoppel 'n temperatuur meet wat hoër is as die van die koperoppervlak waarop die metings gedoen is. Die gevolg is dat die aktiveringsenergie hoër gepas word as wat dit werklik is. Dit word ook deur die

verhittingstempo wat gebruik word gereflekteer (kyk tabel 5.2). Uit tabel 5.2 kan gesien word dat die aktiveringsenergie toeneem met 'n toename in die verhittingstempo.

Die segregasieparameters vir antimoon, soos in hierdie ondersoek bepaal, vergelyk baie goed met vorige ondersoeke. Die waardes val tipies in dieselfde orde as leemtediffusie vir metale in kubiesvlakgesentreerde strukture. [22].

### *Segregasieparameters vir Silwer.*

Die Darkengepaste  $D_0$ -en  $E$ -waardes van silwer is ordes kleiner as waardes wat verwag word [2] vir segregasie van silwer in koper, vergelyk ook met Tabel 5.3. Indien die  $D_0$  ( $2 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s) en  $E$  (210 kJ/mol) waardes vir tipies bulkdifusie van silwer in koper gekies word, word die simulatie soos in figuur 6.1 verkry:



**Figuur 6.1** Die gemete waardes en Darken-gesimuleerde waardes vir silwersegregasie in 'n Cu(111),Sb,Ag sisteem(verhittingstempo 0.1 K/s).

Dit is duidelik dat met  $D_0 = 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  die passings nie so goed is by die laer temperature nie (500 – 750K). Die  $D_0$  en  $E$  waardes is egter meer aanvaarbaar vir silwer leemtediffusie in koper [23]. By laer temperature speel 'n tweede proses dus 'n rol by die verryking van silwer op die oppervlak, met 'n heelwat laer aktiveringsenergie soos gesien in tabel 5.4. As die lae aktiveringsenergie ingedagte gehou word, is hierdie proses heel waarskynlik oppervlakdiffusie van silwer. Die oppervlakdiffusieparameters is baie moeilik om te kwantifiseer, aangesien die konsentrasie van silwer buite die verstufde area onbekend is. Hierdie oppervlakdiffusie is ook teenwoordig by die Sb segregasieprofiel in die temperatuurgebied laer as 700 K (kyk figure 5.2, 5.3, 5.6). Die diffusievloed as gevolg van oppervlakdiffusie by lae temperature is dus oorheersend. By

hoë temperature (700 K) word die diffusievloed hoofsaaklik deur bulkdifffusie bepaal en speel die oppervlakdifffusie byna geen rol nie.

Let ook op dat 'n klein verandering in die aktiveringsenergie ( $E$ ) in die simulaties 'n beduidende invloed het op die maksimum konsentrasie van silwer op die oppervlak. Die segregasie-energie ( $\Delta G$ ) en interaksie-energieë ( $\Omega$ ) is konstant gehou vir dié simulaties. In figuur 6.1 kan ook gesien word dat met 'n  $D_o$  van  $2 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s, die maksimum silwerkonsentrasie na laer temperature toe skuif.

Die  $\Delta G$  en  $\Omega_{CuAg}$  is binne 25% van die waardes wat uit vorige eksperimente bepaal is (sien Tabel 6.3).

<b>Parameters</b>	<b>Huidige resultate (kJ/mol)</b>	<b>J.Y. Wang [1] (kJ/mol)</b>
$\Delta G$	30	24.6
$\Omega_{CuAg}$	18	14
$\Omega_{AgSb}$	39	-

**Tabel 6.3** Ewewig segregasieparameters vir segregasie van silwer in koper.

Die interaksie-energie tussen silwer en antimoon, wat eksperimenteel gepas is, stem ooreen met wat bereken is vir 'n binêre silwer-antimoon sisteem [24]. As gevolg van die

groot verskil tussen die segregasie-energie van antimoon, 'n sterk afstotende interaksie-energie tussen die twee elemente (antimoon, silwer) en 'n hoër aktiveringsenergie vir silwerdiffusie, is die segregasievloed van silwer na die oppervlak baie klein. Die maksimum oplosbaarheid van silwer in koper is kleiner as 1 at% by kamertemperatuur. As aanvaar word dat die aktiveringsenergie vir die diffusie van silwer in koper 10 kJ/mol meer is as vir die diffusie van antimoon in koper, die pre-eksponensiële diffusiekoëffisiënt  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  is en die silwerkonsentrasie 1 at% is, toon 'n Darkensimulasie dat die maksimum oppervlakkonsentrasie wat deur silwer tydens lineêre verhitting bereik kan word minder as 5 at% is. Vir die gegewe antimoonkonsentrasie van 0.08 at% in die bulk sal die silwer by ewewig altyd vanaf die oppervlak verplaas word deur die antimoon en kan 'n Guttman-model vir ewewigsimulasie nie gebruik word om die interaksie-energie en segregasie-energie van silwer te kontroleer nie.

#### **6.4 Opsomming**

'n Eenvoudige teoretiese model is ontwikkel wat gebruik maak van sublimasie-energieë of oppervlakspannings (wat maklik bekombaar is) om die segregasie-energie in binêre sisteme te bereken. Die model bereken segregasie-energieë vir verskillende oriëntasies en die geldigheid vir die drie lae indeks oriëntasies vir koper is bevestig. Die model toon ook duidelik dat die werklike dryfkrag vir segregasie nie 'n verskil in oppervlakspannings (tussen die oppervlakspanning van die suiwer element en die oppervlakspanning van die element in die legering) is nie, maar die verskil in oppervlakenergieë. Daar bestaan 'n

verband tussen die oppervlakenergie en die oppervlakspanning van 'n spesie, sodat die model van beide gebruik kan maak.

Die segregasieparameters wat vir antimoon in koper verkry is, vergelyk goed met ander navorsingsresultate. As gevolg van die lae konsentrasies wat silwer op die oppervlak bereik en 'n oorheersende tweede diffusieproses wat 'n rol speel in die verryking van silwer op die oppervlak, is dit moeilik om die bulksegregasieparameters vir silwer akkuraat te verkry. Dit toon dat deeglike beplanning nodig is as 'n ternêre sisteem saamgestel word.

## **6.5 Verdere navorsing**

Die temperatuurmeting kan verbeter word deur van optiese metodes gebruik te maak. Die gebruik van optiese metodes word bemoeilik deurdat die emissiwiteit van die oppervlak nie altyd bekend is nie. Die probleem kan oorkom word deur die apparaat te kalibreer. Die monster kan 'n tyd lank by 'n spesifieke temperatuur gehou word totdat 'n konsentrasie ewewig bereik word. Die effek van die kontakweerstand tussen die monster en monsterhouer kan so uitgeskakel word. As die temperatuur gestabiliseer het, kan die temperatuur gemeet word deur die termokoppel. Die temperatuur wat deur die termokoppel gemeet is, kan as verwysingstemperatuur gebruik word om die emissiwiteit te bepaal by 'n gegewe temperatuur/oppervlakkonsentrasie. 'n Optiese temperatuurmeetinstrument kan ook gebruik word om te kontroleer of die monster in goeie termiese kontak met die termokoppel en monsterhouer is.

Vir 'n ternêre sisteem waar daar 'n groot verskil in segregasie-energie tussen die twee opgeloste spesies is, moet die element wat die laagste segregasie-energie het eerste opgedamp word. Die binêre sisteem wat so verkry word, kan dan gebruik word om die segregasie-parameters van die element met die laagste segregasie-energie (in die geval silwer) te bepaal. Die element met die hoogste segregasie-energie (in die geval antimoon) kan dan in inkrementele opgedamp word totdat die element met die laagste segregasie-energie nie meer na die oppervlak segregeer nie.

Wat nodig is, is 'n eenvoudige stel vergelykings waarmee die aktiveringsenergie, segregasie-energie, pre-eksponensiële diffusiekoëffisiënt en die interaksie-energieë mee voorspel kan word. Die berekende parameters kan saam met die Darken-model gebruik word om te voorspel of 'n gekose ternêre sisteem die gewenste segregasieprofiel sal genereer.

## **6.6 Bekendstelling van resultate**

Die volgende bydraes is in die vorm van publikasies en konferensies gelewer:

### ***Publikasies:***

- 1 G.J. Olivier, W.D. Roos and J.J. Terblans. *Surface segregation simulations of a ternary copper-silver-tin alloy*. Proceedings of the second International Conference of the African Materials Research Society, Johannesburg, S. A.,

December 2003

***Konferensies:***

- 2 G.J. Olivier, W.D. Roos and J.J. Terblans. *Surface segregation simulations of a ternary copper-silver-tin alloy*. The Second International Conference of the African Materials Research Society, Johannesburg, S.A., December 2003.
- 3 G.J. Olivier, W.D. Roos and J.J. Terblans. *The Darken surface segregation simulation of a ternary Copper-Silver-Antimony alloy*. University of Stellenbosch, Stellenbosch, S.A., 2003
- 4 G.J. Olivier, W.D. Roos and J.J. Terblans. *The effect of concentration on the kinetics of surface segregation in a ternary copper(111)-silver-antimony alloy*. 49<sup>th</sup> Annual Conference of the South African Institute of Physics, University of the Free State, Bloemfontein, S.A., 2004.
- 5 G.J. Olivier, J.J. Terblans and W.D. Roos. *A more accurate method to estimate the segregation energy in binary systems using surface tension data*. 49<sup>th</sup> Annual Conference of the South African Institute of Physics, University of the Free State, Bloemfontein, S.A., 2004.

- 6 G.J. Olivier, J.J. Terblans and W.D. Roos. *Surface segregation simulation of a ternary copper-silver-tin alloy*. 49<sup>th</sup> Annual Conference of the South African Institute of Physics, University of the Free State. Bloemfontein, S.A., 2004.
  
- 7 G.J. Olivier, W.D. Roos, J.J. Terblans *Segregation in a ternary copper-antimony-silver system*. 50<sup>th</sup> Annual Conference of the South African Institute of Physics, University of Pretoria, Pretoria, S.A., 2005.

## Verwysings

1. D.K. Askeland, P.P. Phulé, *The Science and Engineering of Materials*. Fifth edition Thomson, Nelson, 2001.
2. J.Y. Wang, Ph.D. Tesis, Universiteit van die Oranje Vrystaat. Suid Afrika, 1997.
3. J.K.O. Asante M.Sc, Tesis, Universiteit van die Vrystaat. Suid Afrika, 2000.
4. J.J. Terblans, Ph.D, Tesis, Universiteit van die Vrystaat. Suid Afrika, 2001.
5. M. Guttman, *Surface Science* 53, 1975, p213.
6. L.S. Darken, *Trans.AIME* 180, 1949, p430.
7. J. du Plessis, *Surface segregation, Diffusion and Defect Data Vol.11,Sci-Tech Pub.Ltd.,9,1990.*
8. H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai. *Chemical reviews* 75 Number 5 October 1975.
9. I.K. Lefkaier, D. Boutassouna. *Surface Science* 445, 2001, p60.
10. R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson and K.K. Kelly. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. Wiley, New York, 1963.
11. J. M. Howe. *Interfaces in Materials: Atomic structure, thermodynamics and kinetics of solid-vapor, solid-liquid and solid-solid interfaces*. Wiley, New York, 1997.
12. I. Galanakis, N. Papanikolaou, P.H. Dederichs. *Surface Science*, 511, 2002, p1.
13. M. Chanda. *Science of Engineering Materials Volume 1 Structure of Matter: The Macmillan Press Ltd., Londen, 1981.*
14. E.C. Viljoen. Ph.D Thesis, University of the Orange Free State. South Africa, 1995.

15. W.J. Erasmus. M.Sc. Thesis, University of the Orange Free State. South Africa, 1999.
16. T.B. Massalski et.al. Binary Alloy Phase Diagrams, 2<sup>nd</sup> edition, ASM International, Ohio, 1990.
17. J.Crank, The Mathematics of Diffusion, 2<sup>nd</sup> edition, Claredon, Oxford, 1975.
18. J.M. Wallis, Methods of surface analysis, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
19. H. Griordano, B. Aufray, Surface Science, 307-309, 1994, p816.
20. Profiler is 'n rekenaarprogram wat deur J.J. Terblans van die Departement Fisika aan die Universiteit van die Vrystaat ontwikkel is. Die program lees 'n gedifferensieerde Augerspektrum oor 'n sekere energiegebied in. Die gebruiker spesifiseer dan twee energievensters wat dien as intervalle waarin 'n maksimum- en 'n minimum sein verkry moet word. Die verskil dien as Auger-piek-tot-piek hoogte. Die program identifiseer verder al die soortgelyke energiegebiede in die segregasieprofiel en stip dan 'n Auger-piek-tot-piek-hoogte as 'n funksie van tyd of temperatuur.
21. R. Shimizu, Journal of Applied Physics. 22, 1983, p1631.
22. S. Ichimura, R. Shimizu, J.P. Langeron, Surface Science., 124, 1983, pL49.
23. R.J. Macdonald E.C. Taglaur, K.R. Wandelt Surface Science Principles and Current, Applications, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
24. J.F. Shackelford, W. Alexander, *Materials Science and Engineering Handbook*, Third edition, CRC Press, London, 2006.