

$v \in (-0,25, 0,25)$ téglalapon belül van. A próbálgatással kapott három ciklusponttal kivágott téglalapról 10^6 kezdőpontból indítottunk trajektóriákat, és megkaptuk az exponenciális csökkenést a korongokkal kivágott téglalapon belül: $\kappa = 0,00692$, $\tau = 144$ ($\sim 20T = 40\pi/0,97$).

Látható, hogy ebben az esetben a $\tau = 20T$ viszonylag kis érték, azaz a káosz átlagos élettartama rövid. Összehasonlítva a vizsgált eseteket megállapíthatjuk, hogy a legrövidebb káosz-élettartam a végtelenben található attraktor esetén lépett fel (ez volt a parabolikus amplitúdóval gerjesztett harmonikus oszcillátor esete, $\tau = 2T$), a leghosszabb pedig a szinuszos amplitúdójú gerjesztésnél volt ($\tau = 5000T$).

Záró gondolatok

A tranziens káosz világunkban a permanens káosznál jóval gyakrabban fellépő jelenség, ezért nagyon fontos törvényszerűségeinek feltárása. A trajektóriák látványos össze-vissza mozgása ideig-óráig tart csupán, azután beáll a reguláris mozgás. De gyakran a mozgásnak éppen az a szakasza érdekel bennünket, amíg még nem szabályos. A tranziens káosz jelenségére rengeteg példa sorolható fel a fizika egymástól legtávolabb eső területeiről. Ilyen jelenség például a hidrodinamikában a folyadékba kerülő szennyeződés alakváltozása [7], vagy – mivel nemcsak a disszipatív,

hanem a hamiltoni rendszerekben is fellép a tranziens káosz – gyakran modellezhető tranziens káoszzal a csillagászati korlátozott háromtest-problémában a kisbolygók, üstökösök mozgásai, például egy aszteroida időleges befogásakor, vagy elszökés előtti mozgásának vizsgálatakor. A csillagászatban nem ismeretlen a *ragadósság* nevű mozgásforma sem (angolul *stickiness*), amikor a rezonanciák határán bizonyos kaotikus kisbolygópályák hosszú ideig úgy viselkednek, mintha regulárisak lennének [11].

Irodalom

1. Slíz J.: Helyfüggő amplitúdóval gerjesztett harmonikus oszcillátor kaotikus viselkedése. *Fizikai Szemle* 60/4 (2010) 116–121.
2. Biró I.: Mágneses ingák kísérleti tanulmányozása. *Fizikai Szemle* 56/1 (2006) 13–18.
3. Gruiz M., Tél T.: Káoszról kicsit bővebben. *Fizikai Szemle* 55/6 (2005) 218.
4. Békéssy L. I., Bustya Á.: Fizikai kettősinga vizsgálata. *Fizikai Szemle* 55/5 (2005) 185–191.
5. Gruiz M., Tél T.: A káosz. *Fizikai Szemle* 55/5 (2005) 191–193.
6. Götz G.: A pillangó-effektus – a káosz felfedezése a meteorológiában. *Fizikai Szemle* 43/12 (1993) 487.
7. Tél T., Gruiz M.: *Kaotikus dinamika*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002.
8. T. Tél, M. Gruiz: *Chaotic Dynamics*. Cambridge University Press, 2006.
9. Kecskés L.: *Egy ölnyi végtelen*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002.
10. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling: *Numerical Recipes in Pascal*. Cambridge University Press, 1992.
11. Érdi B.: *A Naprendszer dinamikája*. ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2001.

A FELÜLETI ARANY-DEKORÁCIÓS REPLIKATECHNIKA

Megemlékezés a hallei elektronmikroszkópia 50 éves évfordulója kapcsán

Malicskó László
MTA, SZFKI

Jelen cikkben a *kristályfelületek atomos struktúrájának* megismerésében 1958-tól az első jelentős eredményeket lehetővé tevő konvencionális transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) *arany-dekorációs replikamódszerről* kívánunk megemlékezni. Bár ez a módszer az 1980-as évek végétől, a különféle pásztázó szondás mikroszkópok megjelenésétől már alig használatos, de a módszerrel elért legfontosabb eredmények néhány példán keresztüli megemlézése és bemutatása tudománytörténeti szempontból tanulságos lehet.

2010. november 15–16-án a németországi Halléban *Heinz Bethge ünnepi kollokvium – az elektronmikroszkópia 50 éve Halle (Saale)-ban* címmel megemlékezést tartottak (www.bethge-kolloquium.de).

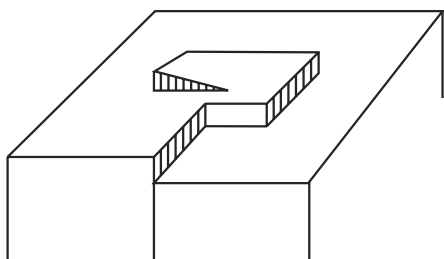
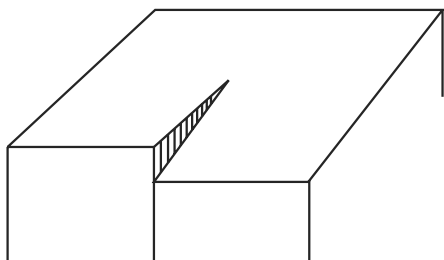
Jelen írással tiszteletteljes köszönetemet kívánom kifejezni néhai *Heinz Bethge* professzor úrnak és munkatársainak az Au-dekorációs, majd egyéb elektronmikroszkópos technikák saját témáimra történő alkalmazásában 30 éven át nyújtott baráti segítségükért.

A felületi Au-dekorációs módszer megjelenésének előzményei

Az 1920-as és 40-es évek közt a kristályok – azaz hártaoló lapjaik – növekedésének, illetve leépülésének (oldódás, párolgás) magyarázatára két, NaCl-modellre kidolgozott, *atomos szemléletű* elmélet alakult ki.

A *Kossel–Stranski-elmélet* kimutatta, hogy az úgynevezett „lépcsős” és „könyökös” atomos struktúrájú lapokon mindig jelen vannak további építőelemek, ionok, atomok csatlakozására energetikailag kedvező atomi pozíciók. Így ezen lapok *folytonos növekedése* túltelített anyafázisban biztosított. Az „atomosan sima” lapok növekedéséhez azonban felületi *lépcsőkezdemények* kialakulása szükséges [1–3].

A *Volmer–Stranski–Kaisev-*, illetve *2D nukleációs* (2DN) *elmélet* szerint az atomosan sima kristálylapon adszorbeálódott építőelemek *termikus fluktuá-*



1. ábra. NaCl-modell kristályra $b = a[100]$, illetve $b = (a/2)[110]$ típusú Burgers-vektorú csavardiszlokációk kibukkanási pontjából kiinduló „félvégtelen”, két-, illetve egyatomos felületi lépcső és a belőle Frank szerint kialakuló spirális növekedési lépcső vázlata. (a jelöli a rácsállandót).

ciója következtében kétdimenziós, atomos magasságú szigetecskék keletkeznek. Ha a 2D szigetecskék sugara egy, a túltelítettségtől függő kritikus sugartól eléri, ezen 2D magok a lap mentén *spontán növekedőképese* és biztosítják a növekedéshez szükséges lépcsőkezdeményeket [2–4].

A kristályplaszticitásra az 1930-as évektől kidolgozott *diszlokációs elmélet* szerint kristályok *sima* lapjaira kibukkanó *csavardiszlokációk* a lapokon „félvégtelen” (a diszlokáció Burgers-vektorának nagyságától függően) atomos vagy kétatomos felületi lépcsőt okoznak (Burgers, 1939). A Frank által később felismert és Burton, Cabrera által kidolgozott úgynevezett BCF-, illetve *csavardiszlokációs növekedés elmélet* (1949–51) szerint a „félvégtelen” felületi lépcső a korábbi 2DN elmélet alapján, spirális lépcsősor formájában (1. ábra) eleve folyamatosan biztosítja az energetikailag kedvező helyeket az egyébként *sima* kristálylapok „permanens” növekedéséhez, [2, 5–7]. Az *éldiszlokációk* felületre kibukkanási helyeinek növekedésbeli szerepe akkoriban még nem tisztázódott.

A BCF-elmélet megjelenése után az 50-es években a kristálynövekedési irodalomban erőteljes növekedési, illetve maradási spirál „vadászat” indult meg. Ebben szerephez jutott a „klasszikus felületi dekorációs” módszer is (például [8]). A Kossel–Stranski-elmélet alapján ugyanis már várható volt, hogy a kristályfelületen optikai mikroszkópiával közvetlenül nem látható lépcsőfigurák a felületre megfelelő körülmények közt lecsapatott „idegen anyag” heterogén 3D magképződésével, azaz *felületi dekorációval* láthatóvá tehetőek. A jósolt atomos felületi alakzatokhoz hasonló sokatomos alakzatokat megfigyeltek ugyan optikai (például [8]), pásztázó és felületi replikás transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) módszerekkel, a

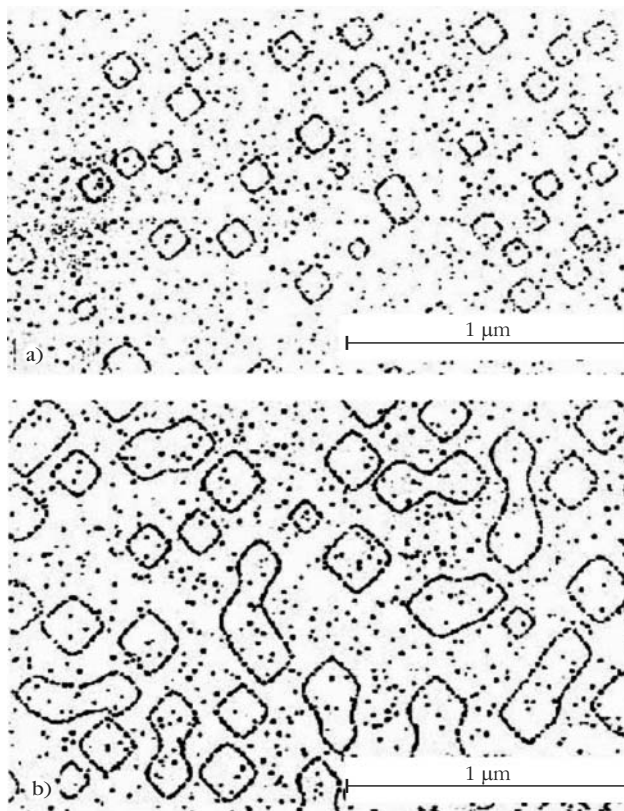
„klasszikus” felületi dekorációt is alkalmazva, azonban az *atomos* szintű felületi lépcsőstruktúrák láthatóvá tétele és részletes tanulmányozhatósága a dekoráló szemcsék akkori nem kellően kis mérete miatt nem volt elérhető.

A TEM felületi arany-dekorációs replikatechnika

NaCl (100) hasítási lapjaira nagyvákuumban lecsapatott arany magképződésének vizsgálata során Bassett (1958) megállapította, hogy a felületre csak néhány atomrétegni aranyat felpárologatva az arany nem összefüggő réteggént, hanem kis, néhány nm méretű kristálykák formájában kondenzálódik. Az arany szemcsék elsősorban a felületi lépcsők mentén alakulnak ki és $b = 0,3$ nm magas felületi lépcsőket is dekorálni képesek [9]. (Az arannyal párolgatott felületre folytonos vékonyréteget képező, az arany szemcséket lokálisan fixáló szenet kondenzálva, a leoldott, szénfilmbe ágyazott arany szemcsék – az „Au-dekorációs szénreplika” – TEM-ben jól láthatóak.)

Az 1950-es évek végén Halléban Heinz Bethge professzor munkatársaival a fent említett felületi struktúrák elektronmikroszkópos vizsgálatával foglalkozott. A Bethge-csoport Bassett új Au-dekorációs

2. ábra. NaCl (100) atomos *sima* lapján a 2D magképződéses növekedés két fázisának Au-dekorációs TEM képe: a) egyedi 2D magok, illetve szigetecskék véletlenszerű keletkezése, $\Delta\mu = 0,21$ eV túltelítettség mellett 0,5 ML (molekularétegni) ránövesztés után, b) a szigetecskék koagulációja, $\Delta\mu = 0,21$ eV túltelítettség mellett, 0,8 ML növesztés után [12].



replikamódszerét azonnal átvette és néhány éven belül nemzetközi hírnevet biztosító sikerrel alkalmazta a NaCl-modell, majd más kristályok atomos szintű növekedési, párolgási felületi struktúráinak és egyéb felületi folyamatainak, valamint kristályhibáinak szisztematikus, kvalitatív és *kvantitatív* vizsgálatára [10, 11]. A Bethge-iskola eredményes munkásságának is köszönhetően az arany-, illetve a különféle kristályokhoz alkalmasabb nemesfém és más partner anyaggal történő felületi dekorációs replikás felületi struktúravizsgálatok a világ számos kutatóhelyén megindultak, és a pásztázó atomerő mikroszkópia (AFM) megjelenéséig (1987) a felület nanométer szintű geometriai struktúravizsgálatban kiemelkedő szerepet játszottak. A továbbiakban példaként a Bethge-iskola (kristálynövekedési 2DN és csavardiszlokációs elméletét atomos szinten igazoló) néhány alapvető eredményét mutatjuk be.

NaCl (100) lapjának gőzfázisú növekedési stádiumai 2DN mechanizmus szerint

NaCl (100) atomosan sima, csavardiszlokáció-mentes laprészeire nagyvákuumban precízen szabályozott túltelítettség mellett NaCl-gőzt lecsapatva a 2D magképződéses növekedési folyamat atomos szinten tanulmányozható volt. A kísérletsorozatokból a következő kvalitatív eredmény adódott: a kristálylapon kezdetben, 0,5 monorétegnyi (ML) lecsapatás után, a Volmer–Stranski–Kaisev-elmélet szerinti kisebb-nagyobb atomos szigetecskék keletkeznek (a *2.a ábrán* apró fekete pettyek – Au nanokristálykák – által dekorált négyzetszerű alakzatok) véletlenszerű felületi eloszlásban. Továbbnövekedés során ezek egybenőnek (*2.b ábra*), egyre nagyobb, összefüggő atomos kristályréteg-szigeteket alkotva. A legkisebb detektált szigetecskesugarak (kritikus 2D magsugár) mérése alapján meghatározható volt azok kvantitatív túltelítettség-függése, amely az elmélet szerinti hiperbolikus csökkenést mutatja [12].

Megjegyezzük, hogy az atomosan sima lapok leépülése – párolgása, oldódása – során a felületi magokhoz hasonlóan, felületi vakanciákból „összeálló” 2D gödrök, úgynevezett *felületi lyukmagok* keletkeznek.

NaCl (100) lapján diszlokációs elemi növekedési, illetve leépülési lépcsősor-alapformák

NaCl (100) sima hasítási lapjára nagyvákuumban az előbb említett körülmények közt NaCl-gőzt lecsapatva, illetve a lapot lepárolgatva kellő ideig, majd arannyal dekorálva, tipikus, a BCF-elmélet által jósolt (*1. ábra*) egy- és kétatomos magasságú „elemi spirál” lépcsősor volt megfigyelhető. A *3. ábrán* a központi egyatomos magasságú *körspirál* lépcsői közt két *bezárt* csavardiszlokációs lépcsőkezdemény is van. A *4.*



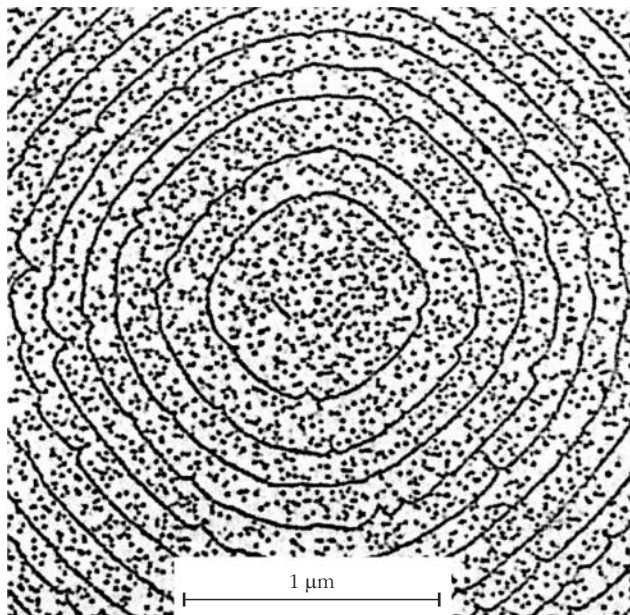
3. ábra. NaCl (100) lapján $b = (a/2)[110]$ Burgers-vektorú csavardiszlokáció kibukkanási pontja körül kialakult egyatomos magasságú, Au-dekorált *körspirál* leépülési lépcsősor. ([13]-ban a 11. fotó.)

ábrán jól látszik, hogy a *négyzetes* spirállépcsősor szélő, egyenes lépcsői két-két környező egyatomos körlépcsővel egyesülnek.

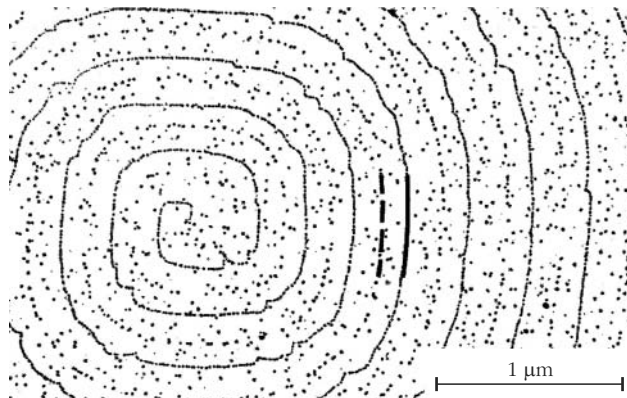
A Bethge-csoport vizsgálatai során az éldiszlokációk korábban tisztázatlan szerepére is fény derült. Kiderült, hogy az éldiszlokációk NaCl (100) felületre kibukkanási helyeinek „szabálytalan” ionelrendeződése növekedésnél, illetve leépülésnél *permanens 2D felületi mag*, illetve *lyukmag képződési hely*, amely körül „elemi” egyatomos *körlépcsősor* alakul ki (*5. ábra*).

4. ábra. NaCl (100) lapján $b = a[100]$ Burgers-vektorú csavardiszlokáció kibukkanási pontja körül kialakult kétatomos magasságú, Au-dekorált *négyzetes spirál* leépülési lépcsősor. ([13]-ban a 4. fotó részlete.)





5. ábra. NaCl (100) lapján $b = (a/2)[110]$ Burgers-vektorú éldislokáció körül kialakult, Au-dekorált, koncentrikus, egyatomos párolgási körlépcsősor. ([10]-ben a 21. oldal 20. ábrája.)



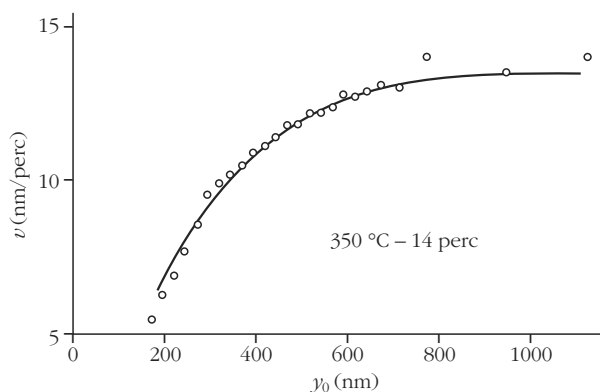
6. ábra. Kettős dekorált körspirál lépcsősor NaCl (100) lapján. A szaggatott és folytonos vonalköz 350 °C hőmérsékleten 14 perc alatti lépcsőelmozdulást jelez. ([11]-ben a 17.6 ábra.)

Atomos növekedési és párolgási lépcsők tangenciális sebességfüggése a lépcsőközi távolságtól

A BCF-elmélet gőzből növekedésre, illetve párolgásos leépülésre kidolgozott *felületi diffúziós modellje* szerint egy y_0 lépcsőközi távolságú felületi lépcsősorfelület menti v_l tangenciális mozgási sebessége az y_0 -nak elméletspecifikus $\text{th}(Cy_0)$ alakú függvénye, ahol C konstans. A BCF diffúziós elmélet direkt kvantitatív kísérleti kontrollja lehetett tehát ezen $v_l(y_0)$ függés kimutatása. A mérést „kettős dekorációs” módszerrel sikeresen elvégezték.

A módszer a következő volt: NaCl (100) hasítási lapját előzetesen nagyvákuumban lepárolgattva, illetve előnővesztve, a lapon a diszlokációk körül a fent már említett párolgási, illetve növekedési lépcsősorok keletkeznek. Kevés arany lecsapatásával néhány kisméretű aranyzemcsével a lépcsők pillanatnyi helyzetét „meg-

7. ábra. Egyatomos lépcsősor tangenciális növekedési sebességének függése a lépcsőközi távolságtól [14].



jelölték” (6. ábrán a szaggatott vonal). Ezután jól meghatározott túltelítettség mellett a lépcsősort adott ideig továbbpárolgatták, illetve -növesztették. Ezt a véghelyzetet kissé nagyobb és több aranyzemcsét eredményező lecsapatással rögzítették (6. ábrán a folytonos vonal). A két lépcsőhelyzet közt mért távolságból és időből a tangenciális sebesség meghatározható volt. A 7. ábra a mérésorozat BCF felületi diffúziós modellt igazoló eredményét mutatja [13].

Megemlítendő, hogy Magyarországon az 1960-as és 80-as évek közt – tudomásom szerint – az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet Vékonyréteg Osztálya és a BME Kísérleti Fizika Tanszékén az MTA Kristálynövekedési Kutatócsoport munkatársai alkalmazták szisztematikusan és sikeresen a fenti módszert fém, félvezető vékonyrétegek, illetve optikai egykristályok növekedési folyamatainak és kristályhibáinak vizsgálatára.

Irodalom

- W. Kossel: Die molekularen Vorgaenge beim Kristallwachstum. In: M. Falkenhagen: *Quantentheorie und Chemie*. Leipziger Votrage, 1928, 1–46.
- B. Honigmann: *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*. Steinkopf Verl. Darmstadt, 1958.
- Malickó L.: A kristálynövekedés elméleti alapjai. *Fizikai Szemle* 12, (1962) 172–181.
- M. Volmer: *Kinetik der Phasenbildung*. T. S. Verl. Dresden u. Leipzig, 1939, 80–87. és 175–183.
- F. C. Frank: The influence of dislocations on crystal growth. In: *Crystal Growth. Discussion of the Faraday Society*. No. 5, 1949, 48–54. és W. K. Burton, N. Cabrera: Crystal growth and surface structure, Parts I and II. *Ibid.* 33–48.
- W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. A243* (1951) 299.
- B. Mutaftschiev: Crystal growth and dislocations. In: *Dislocations in Solids*. (Ed. F. R. N. Nabarro) Vol. 5. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1980, 57–126.
- G. G. Lemmlejn, N. V. Gliki, *Dokladi AN SSSR* 94 (1954) 473–475.
- G. A. Bassett, *Phil. Mag.* 3 (1958) 1042–1045.
- H. Bethge: *Phys. Stat. Sol.* 2 (1962) 3–27. és 775–820.
- Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. (Hrsg. von H. Bethge, J. Heydenreich) Verl. der Wissenschaften, Berlin, 1982.
- K. W. Keller, *J. Cryst. Growth* 78 (1986) 509–518.
- K. W. Keller: *Dissertation*. Halle, 1968.
- K. W. Keller: Surface microstructures and processes of crystal growth observed by electron microscopy. In: *Crystal Growth and Characterisation*. (Eds. R. Ueda, J. B. Mullin) North-Holland, Amsterdam, 1975. 361–372.