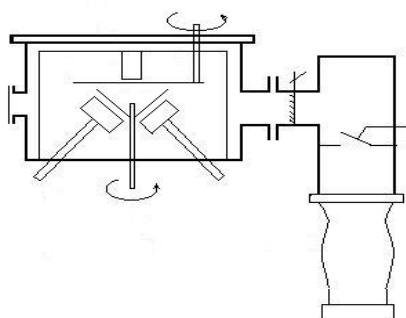


T 043464

Zárójelentés

A pályázatban a nanoméretű multirétegekben lejátszódó szilárdtest reakciók illetve diffúziós folyamatok néhány fontos alapkérdésével foglalkoztunk. Így a diffúziós együttható erős koncentrációfüggéséből származó diffúziós nem-linearitásokkal, nanoskálájú diffúzióval, a diffúziós keveredés és a spinodális bomlás kölcsönhatásával.

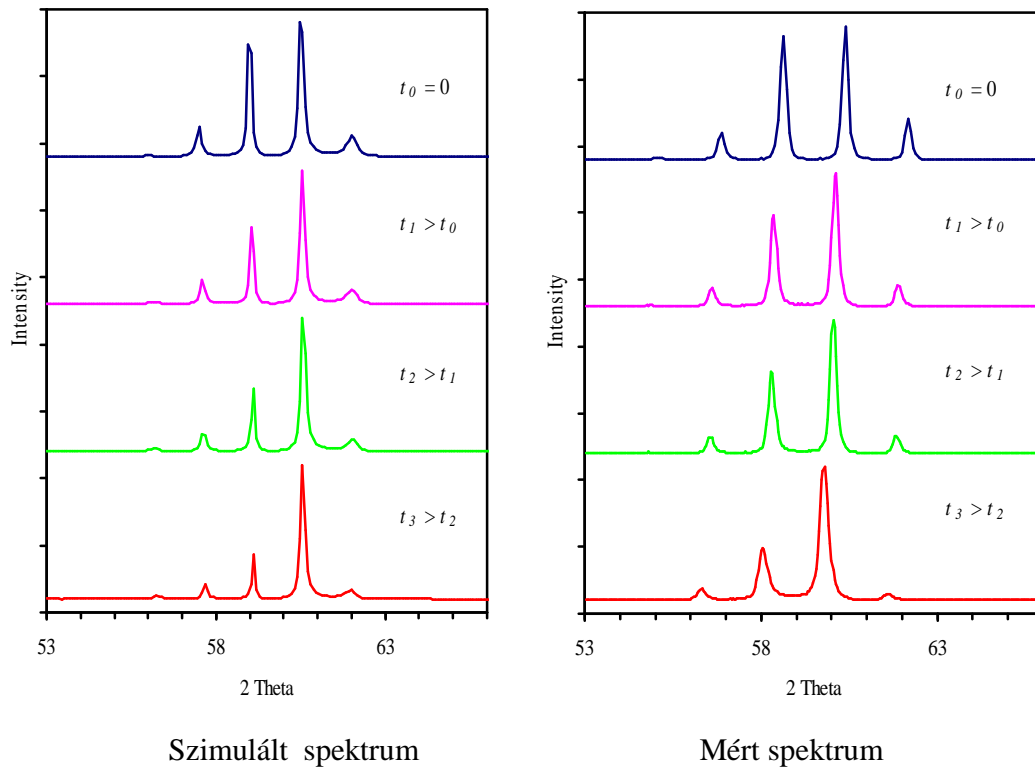
A munkatervnek megfelelően az erős koncentrációfüggést mutató diffúziós együtthatóval, éles és elmosott határfelülettel rendelkező egykristály Mo-V és amorf Si-Ge multirétegek vizsgáltunk. A legújabb elméleti kutatások, számítógépes szimulációk megmutatták, hogy egymásban korlátlanul oldódó, erős koncentrációfüggő diffúziós együtthatóval rendelkező anyagokból készült, kémiaileg elmosott határfelületek nanoskálán kiélesednek. A magyarázat abban rejlik, hogy ezekben az esetekben az atomáramok nemcsak a koncentráció gradienstől, hanem a diffúziós együtthatón keresztül magától a koncentrációtól is függenek. A jelenség kísérleti kimutatására nanométeres, egykristály éles és kémiaileg elmosott határfelületekkel rendelkező Mo-V multiréteget állítottunk elő magnetronos porlasztással.



1. ábra Magnetronos porlasztó éles és kémiaileg elmosott határfelülettel rendelkező multirétegek előállítására

Kutatásaink során először kidolgoztuk az éles és elmosott határfelülettel rendelkező nanométeres multirétegek reprodukálható módon történő előállításának technikáját (1.ábra). A kémiaileg elmosott határfelületekkel rendelkező multirétegeket egy kúp alakú, az oldalán szabályozható nyílással rendelkező árnyékoló segítségével készítettük. Az árnyékolót a porlasztó rendszer alaplapjához képest 60°-os szögbe beállított magnetronok közé helyeztük és forgását léptető motorral szabályoztuk. Ez az elrendezés lehetővé tette, hogy egyidőben, rövid ideig mindkét porlasztó forrásból atomok jussanak a MgO hordozóra. A kúpos árnyékoló oldalán levő nyílást szabályozva 6 nm periódusvastagsággal rendelkező éles (elmosottság mértéke ~0.3 nm) és

kémiaailag elmosott (elmosottság mértéke ~ 1.2 nm) egykristály Mo/V multirétegeket porlasztottunk. A hőkezelések hatására a rétegekben lejátszódó diffúziós folyamatokat röntgen-diffrakcióval és szinkrotron sugárzással vizsgáltuk. A Mo-V esetében a röntgen diffrakciós mérések eredményei egyértelműen alátámasztották, hogy az egyébként tökéletesen keveredő rendszerben hőkezelés hatására, a diffúziós együttható erős koncentrációfüggése miatt először szétválás, élesedés történik a határfelületen.



2. ábra Mo-V multiréteg szimulált és szinkrotron sugárzással mért nagyszögű röntgen diffrakciós spektruma a határfelületek élesedése során

A nagyszögű diffrakciós spektrumok elemzése megmutatta, hogy az elmosott határfelület vastagsága hőkezelések hatására felére-harmadára csökkent. Az elért eredményeinket a Science folyóiratban publikáltuk.

Hasonló méréseket végeztünk az amorf Si-Ge rendszerben is. Ebben az esetben, az amorf fázis miatt, csak alacsonyszögű röntgen diffrakciós spektrumokat kapunk, amelyekből a kémiai elmosottság változása egyértelműen nem értékelhető ki. Az amorf, éles és kémiaailag elmosott határfelületekkel rendelkező Si-Ge multirétegeket vizsgáltuk szekunder neutrális rész tömegspektrométeres (SNMS) mélységi profilanálízissel is (mélységi feloldás ~ 1 nm). A profilanálízis eredményei sem adtak megbízhatóan értékelhető eredmény a kémiai elmosottság mértékének változására. Az élesedés okozta koncentrációprofil változás gyakorlatilag megegyezett az SNMS mélységi felbontásával.

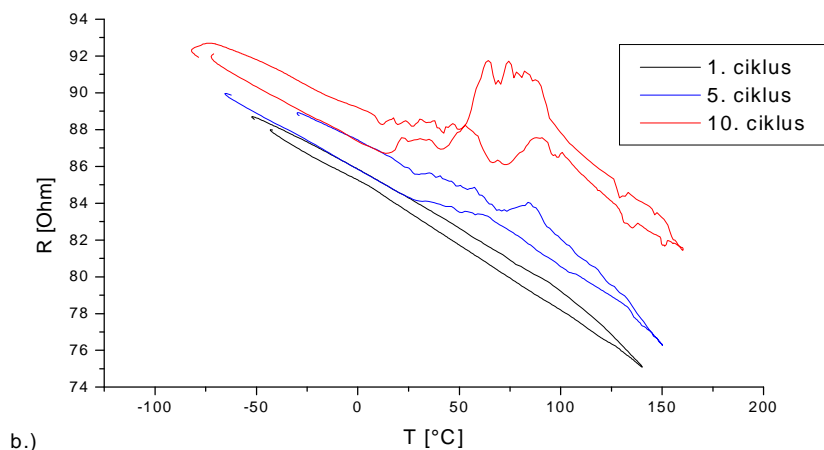
Az éles és elmosott határfelülettel rendelkező multirétegekben zajló diffúziós folyamatok

kinetikájának vizsgálatát kiterjesztettük az eredeti munkatervben nem szereplő, de a mágneses tulajdonságok szempontjából fontos, egykristály Cu-Ni rendszerre is. Ennél a rendszernél a fentiekben felsorolt technikák mellett ellenállás mérést is alkalmaztunk. Az eredményekről, Velencében a IVC-16 konferencián számoltunk be.

A Cu mikroelektronikai alkalmazásokban betöltött fontos szerepe miatt, nemzetközi együttműködési ajánlatra, kutatásokat végeztünk a munkatervben eredetileg nem szereplő Ta-Cu rendszerben. Ebben az esetben, szorosán kapcsolódóan jelen OTKA pályázat témájához, a tantál rézen át történő diffúziójának vizsgálata történt. A mérésekből Hwang- Baluffi módszer segítségével meghatároztuk a Ta szemcsehatár diffúziójának aktiválási energiáját. A kutatási eredmények a Thin Solid Film folyóiratban jelentek meg.

A munkatervben leírtakkal összhangban foglalkoztunk NiTi alakmemória és Ni₂MnGa ferromágneses alakmemória vékonyfilmek magnetronos porlasztással történő előállításával. A NiTi mintákat ötvözet targetből készítettük. A Ni és Ti koncentrációk pontos beállítását a targetre helyezett Ni, Ti lemezekkel végeztük el. A filmkészítés során hordozóként Si egykristályt, NaCl réteggel ellátott üveglapot és kvarc kapillárist használtunk. A porlasztással előállított rétegek vastagsága 1-3 mikron tartományban volt. A NiTi filmeket a Si hordozóról letéptük, a NaCl réteggel ellátott üvegekről leúszattuk. Az elkészített minták a legtöbb esetben nagyon ridegek, törékenyek voltak, amit a bennük levő kismértékű oxigén szennyezés okozott. A nehézségek ellenére 0.5-1 cm²-es filmdarabokon, hőmérséklet változtatás hatására sikerült martenzit- ausztenit átalakuláshoz tartozó alakváltoztatást reprodukálhatóan kimutatni. Az elért eredmények diplomamunka keretében kerültek felhasználásra.

A Ni₂MnGa porlasztott filmek szerkezete amorf vagy nanokristályos volt és így nem mutatott alakmemória effektust. Az elkészített rétegeket a hordozókról nem tudtuk leválasztani. A kísérleteink során szerettük volna a martenzites átalakuláshoz tartozó ellenállás-hiszterézis hurkot kimérni. Az említettek miatt kvarc kapillárisra porlasztottuk a Ni₂MnGa filmet. A kvarcszálakra porlasztással felvitt rétegeken a kívánt, L₂₁ kristályszerkezet kialakítására 1073 K-en, 10 óráig tartó hőkezeléseket hajtottunk végre. A hőkezelések nagy tisztaságú He gázban történtek. A hőkezelt mintákon négy pontos ellenállásmérést végeztünk. A 3. ábra alapján a látható, hogy a martenzites átalakuláshoz tartozó ellenállás hurok többszöri lehűtés és melegítés után alakult ki, ami a kristályszerkezet tökéletlenségére utal. Ugyanez magyarázza az ellenállás görbék „zajosságát” is.

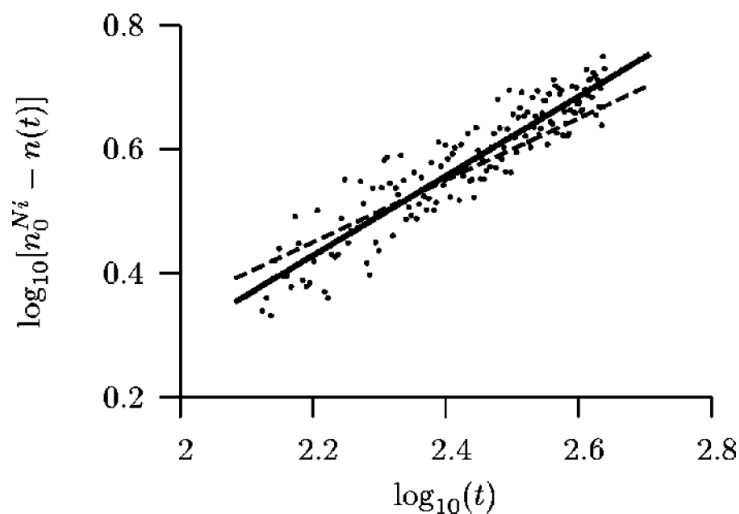


3. ábra A Ni₂MnGa film (vastagság 3.5 mikron) ellenállásának változása a hőmérséklettel

A martenzites átalakuláshoz tartozó ellenállás hurok megjelenését a porlasztás utáni hőkezelések változtatásával befolyásolni tudtuk. Az eredményeket diplomamunkában hasznosítottuk.

A Ni_2MnGa ferromágneses alakmemória ötvözet különböző mágneses tulajdonsággal rendelkezik martenzit illetve ausztenit fázisban. Ez azt jelenti, hogy a fázisátmenet során a mágneses domének újrarendeződnek, ami mágneses zaj megjelenéséhez vezet. A külső gerjesztés nélküli zaj hasonlít a Barkhausen zajhoz, természetesen eredetében különbözik attól. Vizsgáltuk a martenzit-ausztenit átmenet során keletkező mágneses zajokat a Ni_2MnGa ötvözetben. Méréseinkben azt találtuk, hogy a mágneses zajok összetétele, alakja karakterisztikus a lezajló fázisátmenetre. Eredményeinkről a Material Transactions folyóiratban számoltunk be.

A nanoskálájú diffúziós folyamatok kinetikája gyakran eltér a parabolikustól. A jelenséget általában azzal magyarázzák, hogy a határfelületen a diffúziót egy nálánál gyorsabb folyamat kontrolálja (határfelületi reakciókontrol). Számos esetben ilyen folyamatot nem tudunk kimutatni, mégis a parabolikustól eltérő kinetikát kapunk. Ezzel összhangban a rövid távú diffúzió leírására használt elméleti modellek is sokszor a parabolikustól való eltérést jósolnak. A parabolikustól való eltérés kimutatására fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) vizsgáltuk a határfelület eltolódását, hőkezelés hatására Au(111) egykristály és annak a felületére porlasztott vékony (3nm) Ni film között.

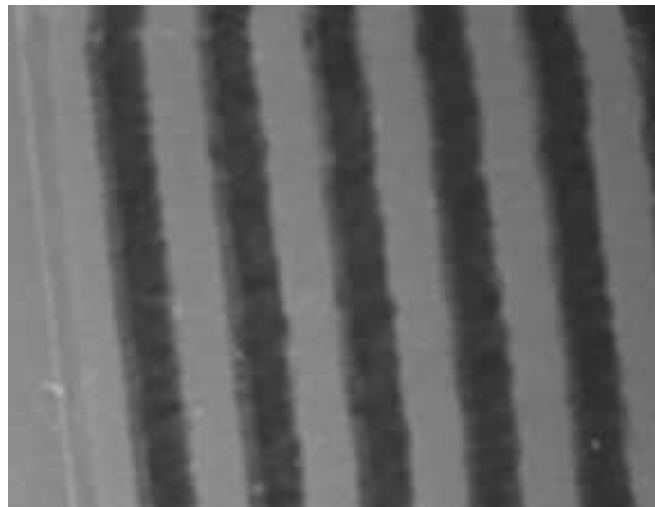


4. ábra Határfelületi eltolódás Au-Ni rendszerben. A szaggatott vonal a parabolikus viselkedésnek felel meg. A folyamos vonal a mért 0.64-es kitevőnek felel meg.

A minták készítése és későbbi hőkezelése a fotoelektron-spektroszkóp vákuumterében, 10^{-10} mbar nyomáson történt. Az Au-ra párologtatott 3 nm vastag Ni nanokristályos volt ~ 10 nm szemcsemérettel. A Ni/Au határfelület mozgását 643 K-733 K közötti hőmérsékleten vizsgáltuk. Az XPS mérések egyértelműen bizonyították, hogy a határfelület eltolódása nem követi a parabolikus összefüggést, a kitevő 0.6-0.7 között helyezkedik el. Ebben a kutatásban elért eredményeinket a Phys. Rev. B. folyóiratban közzeltük.

Vizsgálni kívántuk a határfelületi mozgások kinetikáját abban az esetben is, amikor a folyamat

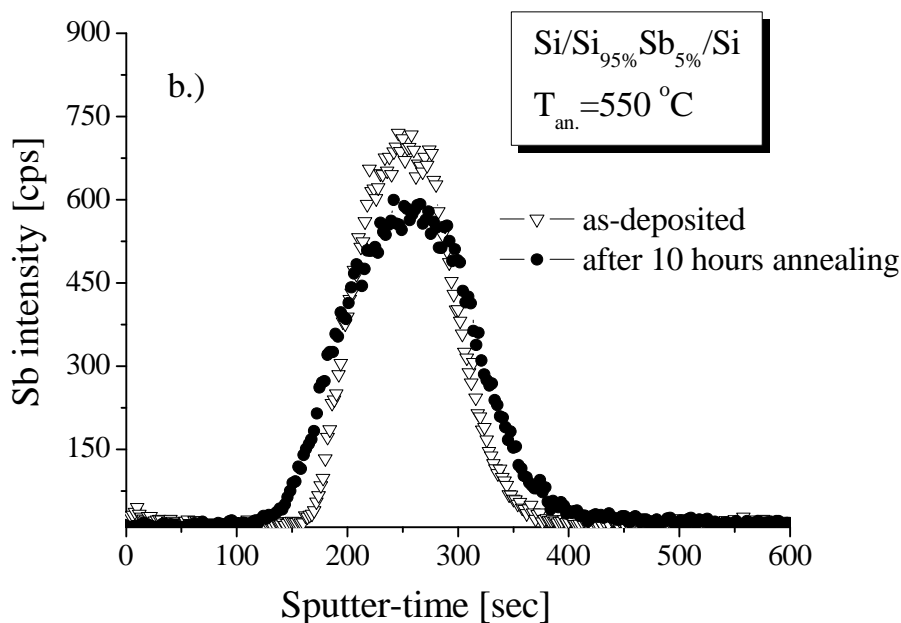
során új fázis keletkezik. A kísérleteket a munkatervben szereplő Co –amorf Si rendszerben végeztük. A mérésekhez 5-10 nm egyedi vastagsággal rendelkező multirétegeket készítettünk, amelyekben hőkezelések hatására az új fázis kialakulását transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM), SNMS-sel és ellenállásméréssel vizsgáltuk. Az 5. ábra 230° C-on hőkezelt Co10nm-Si10nm multiréteg TEM-mes felvételét mutatja. A világos csíkok a Si rétegnek, a sötét csíkok Co rétegnek felelnek meg. A kettő határán látható szürke csík a nukleálódott új CoSi fázis. A minták szekunder neutrális rész tömegspektrométeres valamint ellenállásméréssel történő vizsgálatából a keletkezett új fázis határfelületének eltolódása közel lineárisnak adódott.



5. ábra 230° C-on hőkezelt Co10nm-amorfSi10nm multiréteg TEM-mel készült felvétele

Ezen a területen folyó további kutatások során törekedtünk arra, hogy az új fázisok növekedési kinetikáját befolyásoló folyamatokat szétválasszuk és közülük a legkevésbé kontrollálható nukleációt elimináljuk. Ennek érdekében olyan három rétegből álló rendszert állítottunk elő, amely közepén tartalmazta a (majdan növekvő) lehető legvékonyabb, de még folytonos intermetallikus réteget. A Co/CoSi/Si magnetronos porlasztással készített rétegekben a középső intermetallid (CoSi) vastagsága 3 nm volt. A porlasztás során a szubsztrát hőmérsékletét megfelelően beállítva sikerült kristályos CoSi réteget előállítanunk, elkerülve így, hogy a nukleációs folyamat összemosódjon az általunk vizsgálni kívánt fázisnövekedés kinetikájával. A minták vizsgálatával lehetőség nyílt arra, hogy figyelemmel kísérjük a már eredetileg meglévő (a mintakészítés során előállított) határfelületek mozgását. A minták vizsgálatához a transzmissziós elektronmikroszkóp mellett szekunder neutrális rész tömegspektrométert is használtunk, melynek segítségével a kialakuló koncentráció-profilok nanométeres mélységi feloldással, igen jó érzékenységgel voltak mérhetők. A mérési eredmények kiértékeléséhez új, saját módszert dolgoztunk ki. Eredményeink azt mutatták, hogy a határfelületi reakció kezdeti szakaszában a keletkezett intermetallikus réteg növekedése lineáris függvénye az időnek. Rámutattunk arra is, hogy a legújabb elméletek szerint a kinetikát a határfelületen lejátszódó reakció mellett, a diffúziós együtthatók erős koncentrációfüggése is okozhatja a meglévő és a keletkezett

fázisokban. A mérések eredményeiről egy Portugáliában tartott konferencián számoltunk be. Vizsgáltuk a diffúziós jelenségeket és azok következtében fellépő átalakulásokat különböző összetételű ($x=13-26$ at %) $\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ egy-, $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{Si}$ három- és $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ sokrétegű mintákban. A legérdekesebb eredményünk az volt, hogy a háromrétegű mintákban, már 100 bar hidrosztatikai nyomáson a középső SiSb réteg spinodális bomláshoz hasonló transzformáción ment át. Az átalakulás eredményeképp a SiSb rétegben három darab, az eredeti határfelülettel párhuzamos, Sb-ben dús sáv alakult ki. A jelenséget, az eredetileg amorf SiSb réteg nanokristályossá válását követő felgyorsult diffúzióval és az Sb határfelületeken történő szegregációjával magyaráztuk. Az Sb amorf Si-ban történő diffúziójának további vizsgálatához, elkerülendő a SiSb réteg kristályosodását és szétesését, az Sb koncentrációját a háromrétegű $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{Si}$ rendszerekben lecsökkentettük 5 at% alá. A mintákat, hőkezelések után, szekunder neutrális rész tömegspektrométerrel vizsgáltuk. Az Sb koncentrációjának változását, 550 °C-on történt 10 órás hőkezelés után a 6. ábra mutatja.



6. ábra Sb koncentrációjának változása 550 ° C-on történt 10 órás hőkezelés után.

A koncentráció eloszlás változásból, az Sb diffúziós együtthatójára az amorf Si-ban, 550 ° C-on $D_{\text{Sb}} \sim 1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s} - t$ kaptunk. Eredményeinkről több nemzetközi konferencián előadásokon és a Vacuum folyóiratban megjelent, megjelenő cikkben számoltunk be.

Debrecen, 2007-02-28

Langer Gábor
 témavezető