

RÉSZLETES ÖSSZEFOGLALÓ

A kutatás alapvető célja abba a nemzetközileg tapasztalt és logikus átalakulásba való bekapcsolódás volt, amely a nanotudományok felé való kanyarodást jelenti. Az ionos módszerek, ha a kulcsszerepük a legizgalmasabb frontvonalakban – és csak ott, mert pl. egy mai Intel-processzor előállításánál 23-szor alkalmazzák az ionimplantációs adalékolást, és a spintronika perspektivikus eljárásai sem nélkülözhetik, pl. a „single ion implantation”-t – némileg csökkent. A kutatás célja éppen olyan alkalmazások felderítése, amelyek igénylik az ionos módszereket. Ilyen a nanokristályok előállítása is, amely ma már Raman-lézert tudott szilíciumból előállítani.

A témavezetőnek lehetősége volt különböző fórumokon, a szélesebb hazai közönségnek szólóan népszerűsíteni a – sok esetben széles értelemben vett nanotudomány, nanotechnológia – témát és annak egyes tervezett további hajtásait [6,7]. Az itt listázott két cikkben köszönettel hivatkozott az IONNANO témának az OTKA támogatására. A többi cikkben – jellegük miatt – nem lett volna helyénvaló a konkrét támogatásra hivatkozni, de szakmapolitikai megfontolások miatt helyesnek érezzük ezek létét megemlíteni. Természetesen, nem gondolunk arra, hogy ezeket a vállalt OTKA feladat teljesítésébe "beleszámoljuk".

1. Nanokristályok előállítása, kutatása

- **SiO₂ mátrixba ágyazott Si nanokristályok előállítása és tulajdonságaik vizsgálata.**

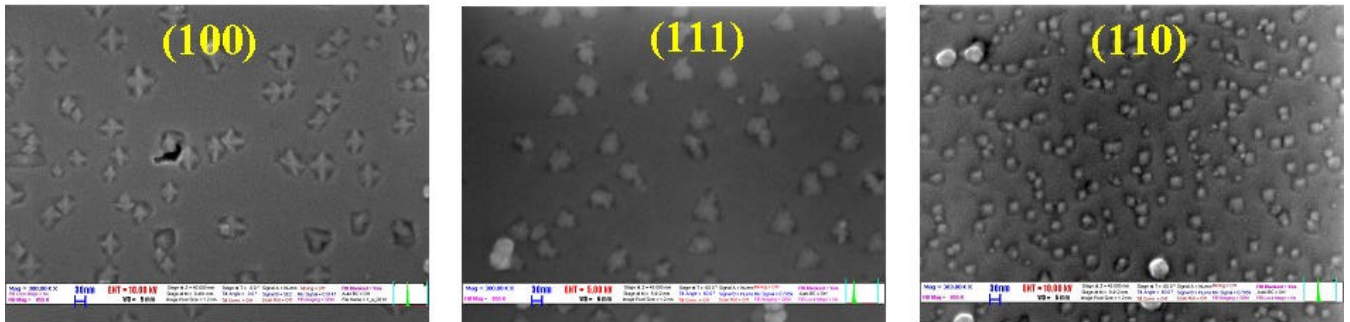
Az OTKA finanszírozta a szétfeszítő, egy nagy nemzetközi konzorcium által művelni tervezett témát (a „nagy cél” itt egyfajta rendkívül nagykapacitású tároló, ill. a szilícium-alapú lézer megvalósítása) a nagyszabású tervekhez illeszkedő intenzitással indítottuk. Sajnos, az EU FP6. bíráló egy másik konzorcium hasonló témájú pályázatát honorálták, így a részfeladatot átalakítottuk annyiban, hogy nem Si, hanem más anyagok nanokristályainak előállítására koncentráltunk.

- **Különböző összetételű, vizes oldatban előállított Pd-Pt nanokristályok vizsgálata [15]**

A TEM-vizsgálatok kimutatták, hogy (110) projekciónál zömmel hexagonális nanokristályok állnak elő az alkalmazott kémiai kezelések hatására. A nagyfelbontású vizsgálatok (HREM) azt mutatták, hogy a nanokristályok zömmel hibamentesek, bár egy-egy esetben csúszási hibákat és ikresedést is találtunk (ábrák a 2004. évi részjelentésben).

- **SiO₂ mátrixba ágyazott SiC nanokristályok előállítása és tulajdonságaik vizsgálata [8, 23, 45].**

Korábbi munkáinkból ismeretes már, hogy CO gázban magas hőmérsékleten kezelve a SiO₂-vel borított (100) Si mintát SiC nanokristályok keletkeznek a határfelületen. Az elmúlt periódusban is folytattuk ez irányú kutatásainkat, azt vizsgáltuk, hogy milyen tényezők befolyásolják a kialakuló szemcseméretet és a nukleációs suruséget. Kísérleteket végeztünk különféle orientációjú Si alapszeleteken, valamint anizotróp marással kialakított struktúrákon. Megállapítottuk, hogy az (100), (110) és (111) orientációjú alapszeleten más-más morfológiájú SiC kristályok növekednek, ahogy bemutatjuk az 1. ábrán. A legkisebb (kb. 30 nm-es) szemcsék nagy nukleációs suruséggel az (110) felületen keletkeznek.



1. ábra: SiC nanokristályok az (100), (111) és (110) orientációjú Si felületén. (A SEM felvételek azonos nagyítással készültek.)

- **Nanokristályos gyémánt ionsugaras szintézise – újabb eredmények [33]**

Köbös SiC egykristályokba, magas hőmérsékleten történő szén-implantálással sikerült nanoszemcsés gyémántot létrehozni. A keletkezett gyémántfázis az elektronmikroszkópos vizsgálat szerint a környező SiC kristállyal epitaxiális orientációt mutatott, szemcsemérete az előállítás hőmérsékletétől függött (ábra szerepelt a részjelentésben). A kísérletek szerint a gyémánt fázis képződésének egy – a használt dózisteljesítménytől függő – kritikus küszöbhőmérséklete van.

A legfrissebb eredmény ebben a témárészben a SiC nanokristályok előállítása CVD-vel, újdonságot jelentő, több lépéses eljárásban, amely jó minőségű és jól orientált kristályokat eredményez [45].

- **Optikailag aktív szuperrács**

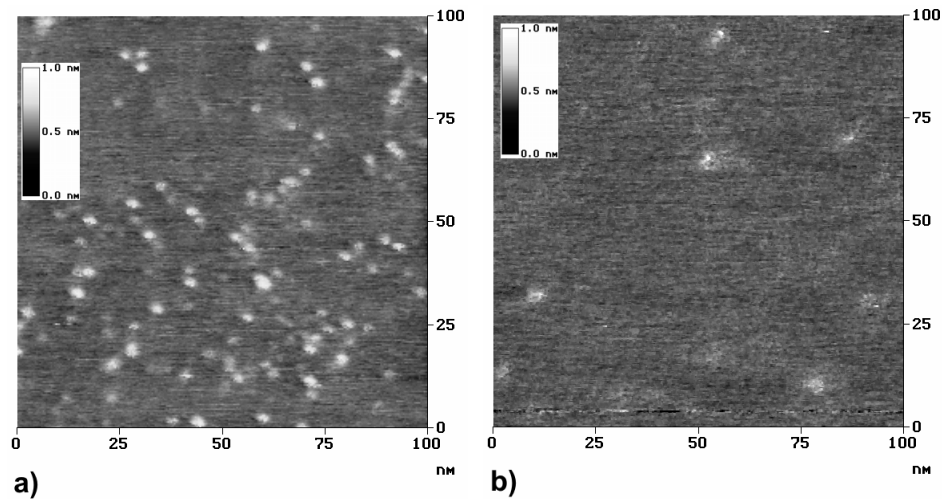
Az első részjelentés után ezt a témárészt is érintette az EU FP6 pályázati sikertelensége.

2. Ionimplantáció alapjelenségei, modellezés

- **A szén nanocsövek ionos átalakítása [24-26, 46-51, 59]**

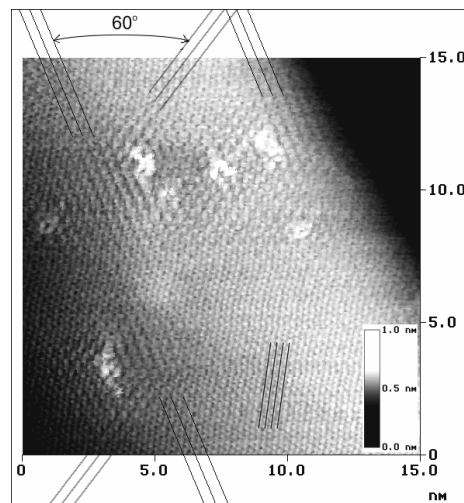
Ar^+ ionokkal besugárzott egy- és többfalú szén nanocsövek ionok által indukált hibahelyeit vizsgáltuk AFM, STM és STS módszerekkel¹. Kis dózissal ($5 \cdot 10^{11}$ ion/cm², $E = 30$ keV) besugárzás esetén egyedi, pontszerű hibákat figyeltünk meg, amelyek tizednanométeres „kiemelkedések” formájában jelennek meg az STM felvételeken. Összehasonlítva az STM és AFM méréseket kimutattuk, hogy a hibahelyeken megfigyelt „kiemelkedések” nagy része (90 %-a) a lokális állapotsűrűség változása miatt jelenik meg (lokális alagútáram-növekedés), és csak kis része (10 %-a) tulajdonítható a felületből ténylegesen, geometriai értelemben kiemelkedő klasztereknek (lásd 2. ábra).

¹ Ez a témárész zömmel Osváth Z. PhD hallgató munkája és a beadott értekezésének részét képezi.



2. *ábra.* Besugárzott HOPG felület STM felvétele (a), és kontakt üzemmódban készült AFM felvétele (b).

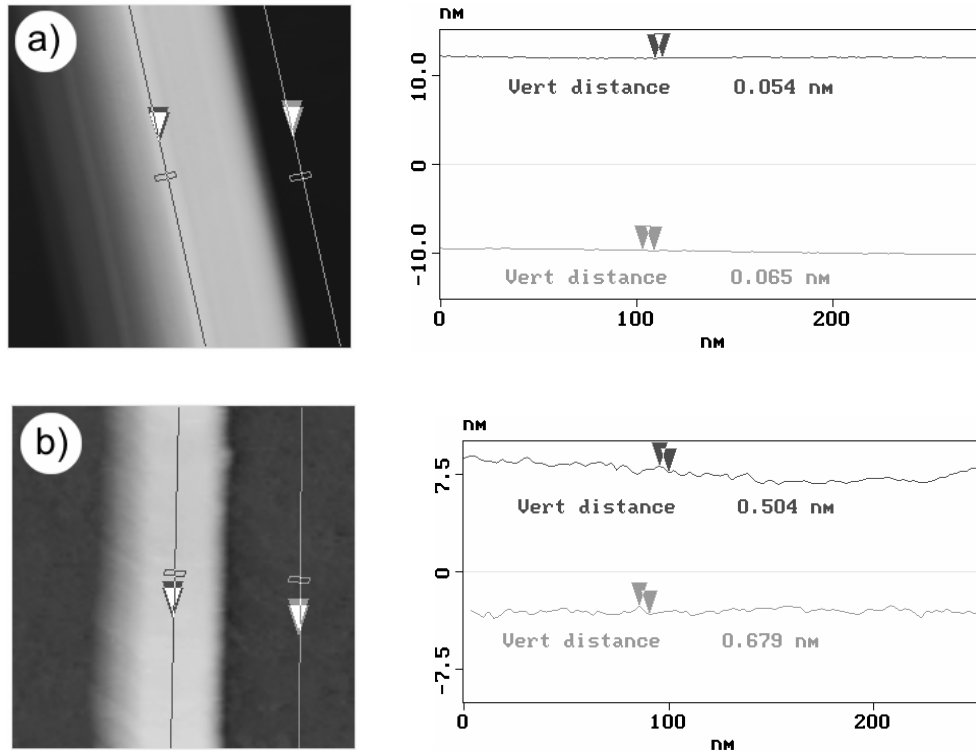
Egyes hibahelyek közvetlen szomszédságában Friedel-oszcillációkhoz hasonló szuperstruktúrákat figyeltünk meg STM-mel, melyek a hibák körüli állapotsűrűség átrendeződésével alakulnak ki (3. *ábra*).



3. *ábra.* Többfalú szén nanocsövön lévő ponthibák környezetében megfigyelt szuperstruktúrák (interferenciavonalak).

A szuperstruktúrák a normál és a hibahelyeken szóródott elektronhullámok interferenciája során alakulnak ki. Az interferenciamintázatok által bezárt 60° -os szögek a Fermi energiánál megengedett terjedési irányok miatt alakulnak ki.

STM és STS módszerek segítségével kimutattuk, hogy a besugárzott nanocsövek 450°C -os hőkezelése után a hibahelyek jellege megváltozott. Szintén STM-mel kimutattuk, hogy nagyobb dózisu (10^{15} ion/cm², $E = 30$ keV) besugárzás után a szén nanocsövek felülete egyenetlen, érdes lett az ionok által eloidézott nagy mennyiségű hibának köszönhetően (4. *ábra*).



4. ábra. Többfalú szén nanocsövek STM felvételei 10^{15} ion/cm² dózisu Ar⁺ besugárzás előtt (a), illetve után (b). A vonalmetszeteken látható, hogy besugárzás után a nanocsövek és a szubsztrát felülete egyenetlen, érdes.

- **Az implantációval módosított rétegek optikai vizsgálata 13, 22, 27, 29, 53 54, 55]**

Összehasonlítottuk különböző ionok által keltett roncsoltság dóziszfüggését szilíciumban RBS-sel és ellipszometriával. Azt a szisztematikus eltérést találtuk, hogy kis dózisokra az ellipszometria, nagy dózisokra az RBS mér nagyobb roncsoltságot. A vizsgálatokból azt a következtetést vontuk le, hogy kis dózisoknál az eltérés oka az ellipszometria ponthibákra való nagy érzékenysége, nagy dózisok esetében egymástól amorfi tartományok által elszigetelt mikro- vagy nanokristályos tartományok jönnek létre. Emellett megváltozik a suruság is, mivel az amorfi szilícium surusága 1-3 %-kal kisebb az egykristályos szilíciuménál. Ennek hatására elfordulhat, hogy az egymástól amorfi anyaggal elválasztott egykristályos szemcsék orientációja megváltozik. Elég 1-2° elfordulás ahhoz, hogy a csatornázódás valószínűségének csökkenése miatt az RBS a roncsoltságot túlbecsülje.

3. Szilíciumkarbid, SiC, valamint nagy dielektromos állandójú anyagok implantációs adalékolása, vizsgálata ionsugaras, optikai, elektronmikroszkópia, Auger profilmérés stb. segítségével.

- **Szilíciumkarbid és az ionsugaras vizsgálatok [21, 28, 56]**

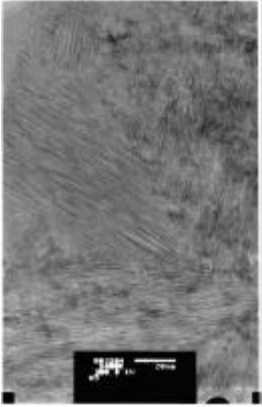
Az ionimplantáció által okozott kristályhiba – mind a Si, mind C alrácsebeli – csúcsot markerként használva sikerült megbecsülni a He ion etengelyi csatorna irányú és random irányú energiavesztés arányát. Ennek ismeretében pontosabbá lett a csatornahatás – effektuson alapuló mérés kiértékelése.

Megmutattuk a mért RBS adatokkal, hogy SiC esetén a C-TRIM szimuláció akkor adja jól vissza az ionimplantáció által okozott kristályhibát, ha a ponthiba és nanoméretű amorfi zónák keltése (direct-impact) mellett az úgynevezett defekt stimulált kristályhiba keltési mechanizmusát is figyelembe vesszük. Ez a hibakeltési mechanizmus fennáll mind a véletlen irányú, mind csatorna irányú ionimplantáció esetében.

A SiC adalékolásának szinte kizárólagos módszere az ionimplantáció, mivel a diffúzió rendkívül korlátozott és csak igen magas hőmérsékleten válik „használhatóvá”. E témában vizsgáltuk az alumínium ionokkal végzett implantációnál az ionáramsuruság hatását [45].

- **Szilíciumkarbid és az optikai vizsgálatok.**

SiC implantációs adalékolásakor keletkező rácsrendezetlenség hokezelését vizsgáltuk ion-visszaszórás és csatornahatás (RBS+C) módszerrel valamint spektroszkópiai ellipszometriával (SE). n típusú 6H politípusú (000-1) orientációjú SiC-ot implantáltunk 150 keV-es Al ionokkal $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ és $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ dózissal. Az implantációt 1100°C, 1 óra, N hokezelés követte. A legkisebb dózis esetében a kis rácsrendezetlenség megszunt a hokezelés hatására, ezt mutatta az RBS+C és a SE vizsgálat is. Hasonló vizsgálatokat végeztünk a közepes



5. ábra. 3C szemcsék a 6H SiC kristályban implantáció és hokezelés után

dózisok esetében, ekkor már a hokezelés után is maradt vissza jelentős rácsrendezetlenség. A legnagyobb dózis esetében az RBS+C teljes amorfizációt mutatott ki, mind a hokezeletlen, mind a hokezelt minta esetében, azonban az SE szerint jelentős rendeződés ment végbe a hokezelés során. A mintákon ezután atomi felbontású transzmissziós elektronsugaras mikroszkópfelvételeket készítettünk, amely szerint a hokezelés során a korábbi amorf rétegben valóban kristályos szerkezet alakul ki, de többféle orientációjú és politípusú SiC szemcsék keletkeznek. Mivel az RBS+C egy viszonylag nagy ($\approx 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$) felületen vizsgálja az anyagot, a különféle orientációjú szemcsék nem láthatóak ezzel a módszerrel. A SE ugyan szintén nagy felületen vizsgálja a mintát, de az amorf és a kristályos optikai tulajdonságai az anyagnak eléggé eltérőek, így mégis információt szolgáltat a minta rendezettségéről. Az 5. ábrán az (000-1) 6H SiC mintában kialakuló más orientációjú 3C SiC szemcsé látható.

Megmutattuk, hogy ellipszometriával érzékenyen mérhető a szilíciumkarbidban ionimplantáció hatására létrejövő roncsoltság. Ehhez azonban elengedhetetlenül fontos az ionimplantációval amorfizált szilícium karbid törésmutatójának pontos referencia-adata. A rövidebb hullámhosszak (450 nm alatt) tartományában meghatároztuk ezt a referenciát, valamint az ionimplantált és a hokezelt minták roncsoltságának mértékét. A nagydózisú minták esetében egyben a felületen visszamaradó vékony amorf réteg vastagságát is sikerült meghatározni. A méréseket Rutherford visszاسzórásos spektrometriával ellenőriztük. Magyarazatot adtunk a két módszer eredményei közötti szisztematikus eltérésre [14].

- **Az ionsugaras metodikai kutatásaink,** eredményeink alapján olyan eljárást tudunk alkalmazni, amellyel külön-külön detektálható a Si-, valamint a C-alrács károsodása. A csatorna irányú ionimplantáció alkalmazását kutatjuk a rácshibák számának csökkentése céljából.

Megállapítottuk, hogy szilíciumot CO-atmoszférában hokezelve, epitaxiális SiC szemcsék keletkeznek. Meghatároztuk a szemcsenagyságot és a borítottságot különböző hőmérsékletekre. Összehasonlítva két orientációt és két hőmérsékletet, azaz (100) Si-nek 1190 °C-on és az (111) Si-nak 1100 °C-on való hokezelését, az első esetben kaptunk jobb minőségű epitaxiális kristályokat. A SiC leggyorsabb növekedése az <111> irány mind a (001), mind az (111) orientációjú szilíciumon. Egy amorf réteget találtunk a SiC/Si(100) köztesrétegnél, ha a hokezelés hőmérséklete 1190°C és az időtartama 102 óra volt [23].

A témáról elfogadott további cikkben [45] a SiC ion implantációját és károsodás hokezelését vizsgáltuk és a cikkben RBS+channeling (RBS+CH) és ellipszometriás eredményeket mutatunk be. A konklúzió az, hogy az implantációval besugárzott SiC minták amorfnak látszanak channelinggel még hokezelés után is (bizonyos dózis és áramsuruság felett), míg az ellipszométer szerint jelentős visszánövés történik. Az IBA a hosszútávú, míg az ellipszométer a rövidebb távú rendre érzékeny. A hokezelés során nem marad meg az amorf állapot, hanem más

politípusú, más orientáltságú többé-kevésbé egykristályos tartományok alakulnak ki. Ezzel magyaráztuk a channeling és ellipszo által mutatott különbségeket.

- **Szilíciumkarbid és az optikai vizsgálatok.**

Megmutattuk, hogy ellipszometriával érzékenyen mérhető a szilícium karbidban ionimplantáció hatására létrejövő roncsoltság. Ehhez azonban elengedhetetlenül fontos az ionimplantációval amorfizált szilícium karbid törésmutatójának pontos referencia-adata. A rövidebb hullámhosszak (450 nm alatt) tartományában meghatároztuk ezt a referenciát, valamint az ionimplantált és a hokezelt minták roncsoltságának mértékét. A nagydózisú minták esetében egyben a felületen visszamaradó vékony amorf réteg vastagságát is sikerült meghatározni. A méréseket Rutherford visszaszórásos spektrometriával ellenőriztük. Magyarázatot adtunk a két módszer eredményei közötti szisztematikus eltérésre [8].

- **A nagy dielektromos állandójú anyagok**

Optikai modelleket fejlesztettünk ferroelektromos anyagok mérésére. A modellek segítségével nem csak a polikristályos anyag rétegvastagságát tudjuk meghatározni, de következtetni tudunk az anyag minőségére: szemcsenagyságra, dielektromos tulajdonságokra is.. Méréseinket XRD, TEM, RBS és XRF módszerekkel ellenőriztük [30].

4. Metodikai kutatások

- **Az ionsugaras módszer és az anyagtudomány**

Több évtizedes kapcsolatunk van a CNRS Groupe de Physique des Solides csoporttal, elsősorban Prof. G. Amsel, ill. Battistig Gábor személyén keresztül. Ennek műjnkának, a módszer teljesítőképességének összefoglalóját írta meg a fenti szerzőpáros, amely – a munka kiemelkedő érdekességét honorálva, a terjedelmességét elfogadva – megjelent a Nuclear Instruments and Methods B-ben [43].

- **Rácskárosodás ellipszometriai modellje**

Az ellipszometria kvantifikálásának alapjaként kell tekinteni az alkalmazott optikai modellt, amelynek fő kérdése a rétegszerkezet dielektromos függvénye [13]. A kutatás éve során lényeges új eredményeink születtek ennek pontosabb, egzaktabb modellezésére [14, 27].

- **Crystal TRIM szimulációs program**

A **Szilíciumkarbid és az ionsugaras vizsgálatok** pontban elmondottakon túl kiemeljük, hogy egyrészt széles energia-, dózis-tartományban, valamint különböző besugárzási irányokban (csatornahatás) végeztünk szimulációkat, másrészt a kísérleti eredmények helyes értelmezéséhez szükség volt a Crystal-TRIM továbbfejlesztésére a kaszkádok finomabb nyomon követése céljából. Ez tette lehetővé a fentebb részletezett jelenségek azonosíthatást és magyarázatát.

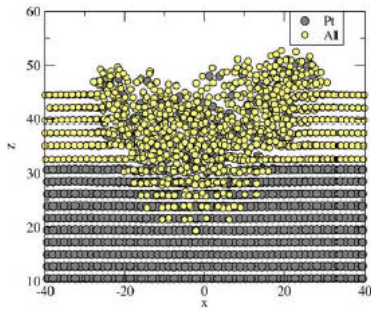
Az eredmények egy részét eddig két konferencián mutattuk be. Ezek tömör összefoglalását is tartalmazza a [56] publikáció.

A témához tartozik metodikai értelemben az a munkánk [29], amely a rézfelület oxidációján keresztül mutatja be a nem-Rutherford RBS-CH mérés teljesítőképességét.

1. Extrém kis energiájú ionok folyamatainak kutatása [3-5, 31,32 34, 35, 44]

Az előző évben megmutattuk, hogy határfelületi durvulás lép fel, ha a határfelület két oldalán lévő mátrix porlasztási sebessége lényegesen különbözik. Ezt az effektust vastag 30 nm-es rétegeken figyeltük meg. Most arra voltunk kíváncsiak, hogy hogyan függ ez a jelenség a rétegvastagságtól. Megmutattuk, hogyha a rétegvastagság összemérhető ionkeveredés által létrehozott réteg vastagságával, akkor a bombázás indukált határfelület durvulás elhanyagolható.

MC szimuláció segítségével felismertük, hogy a birétegben a keveredés hasonló körülmények között sokszorosa annak, amit az egyes tiszta rétegekben tapasztalhatunk: ez alapján egy új ionkeveredési mechanizmust javasolunk, 6. ábra..



6. ábra. Al és Pt biréteg keveredése 6keV Ar ion hatására, 55 ps-vel az ütközés után

MC szimulációval próbáltuk megérteni az ionkeveredés mechanizmusát. Arra a meglepo következtetésre jutottunk, hogy az ionkeveredést döntő mértékben a ballisztikus folyamatok irányítják. Ezzel alátámasztottuk korábbi megfigyeléseinket, hogy a keveredési hótól a várakozásokkal ellentétben nem függ az ionos keveredés.

Molekula-dinamikai szimulációkat kiterjesztettük több ion szukcesszív becsapódásának a vizsgálatára. 10 darab, 1 keV energiájú argon ion kölcsönhatását modelleztük egy Ti/Pt kettosréteggel, $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ felületet választva. A tényleges becsapódási helyet véletlen módon választottuk meg, többször ismételve az ion belövését. A végeredmény a kapott eredmények átlaga. Két lövés között a minta egyensúlyi állapotot ért el. A többszörös lövés a reális hámózási folyamatokat szimulálta. Legjelentősebb megfigyelésünk az, hogy a megvalósuló keveredés és durvulás annak a következménye, hogy kétréteges a rendszer. A bekövetkezo keveredés növekszik a résztvevo atomok relatív tömegével. Ugyanakkor most sem találtunk a keveredési hótól való függést. Kézirat benyújtva NIM B.

Ionbombázás hatásának kísérleti vizsgálata téma elsősorban a porlasztást alkalmazó felületvizsgáló módszerek kvantifikálásának „conditio sine qua non”-ja. A kísérleteink a következő fontos elemekkel járultak hozzá ehhez a programhoz:

A mélységi feltérképezés csak úgy javítható tovább, ha az ionbombázás során bekövetkezo változásokat megismerjük. Ettől függetlenül a téma magában is érdekes, mert egy egyensúlytól igen távoli rendszer viselkedésével foglalkozik.

- A SiC esetében a plazmon frekvencia jelentősen megváltozik a roncsolt rétegben. A roncsolt réteg vastagsága gyengén függ az ion energiától azaz ez a lényegesen eltéro tulajdonságú fázis csak néhány monoréteg vastag lehet.
- Megmutattuk, hogy a várakozásoknak megfelelően a erosen eltéro porlasztási hányad miatt bekövetkezo határfelületi feldurvulás a réteg vastagságával skálázódik. Ezért igen vékony rétegeknél (pl. spin valve) hatása elhanyagolható
- Megmutattuk, hogy a szén porlasztási hozama anomálisam erosen függ az ion bombázás szögétől.

Ennek meglepo következménye, hogy sűrűlő beesésnél a fémek porlasztási sebességénél is nagyobb a szén porlasztási sebessége. Az eredmény magyarázható a ballisztikus modellel

- **Az ellipszometria metodikájának fejlesztése [13, 14]**

Optikai modelleket fejlesztettünk a nagy dózisu héliummal implantált szilíciumban keletkező rácskárosodás, és a hokezés hatására kialakuló buborékok mélységeloszlásának vizsgálatára. A nem hokezelt mintákban átlapok Gauss-profilokkal vettük figyelembe a hélium ionok által keltett ponthibák, és a lefékeződő ionok hatására létrejövő üregek eloszlását. A hokezés hatására a ponthibák eltűnnek, így elég csak a buborékok eloszlását modellezni. Az eloszlási profilok leírására több modellt is összehasonlítottunk. Legjobbnak az egymástól független üregkoncentrációval illesztett alrétegek használata bizonyult. A modellből számolt eloszlás jó egyezést mutatott az elektronmikroszkópos mérésekkel.

Új modellt fejlesztettünk vastag porózus szilíciumrétegek mikroszerkezetének meghatározásához. A porózus szilícium törésmutatóját a hagyományos effektív közeg módszerrel számoltuk, de az egyik komponenst nem irodalmi adatból, hanem parametrikus modellel kaptuk. Kimutattuk, hogy az illesztés jóságának a kiszélesedési paraméter függvényében minimuma van, vagyis a különböző szerkezetekhez meghatározható egy kiszélesedési paraméter, ami a hosszú-távú rendezettséggel, illetve a szemcsemérettel korrelál. Az eredményeket a jövőben diffraktometriai mérésekkel tervezzük alátámasztani.

Megemlíjtük még, hogy a vonatkozó cikkekben leírt eredményeket részletesen ismertette M. Fried and T. Lohner: „Comparative investigation of ion implanted semiconductors using spectroscopic ellipsometry and ion beam analytical methods”, V-th INTERNATIONAL CONFERENCE on Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, Kazimierz Dolny, Poland, June 14-17, 2004, c. **meghívott előadása**

A SiC-on végzett kísérleteknél – abból indulva ki, hogy az ellipszometria roncsolásmentessége különösen előnyös egy roncsolódásra különösen "hajlamos" binér félvezetőnél – kísérletet tettünk (kalibrációs szándékkal) az RBS-nek ellipszometriával való helyettesítésére. Ehhez optikai modellt kell alkotni, amelyhez szükség van a SiC dielektromos függvényére is. Az ismereteink szerinti optimális modellt alkalmazva az ellipszometriás mérésben, azt kellett tapasztalnunk, hogy az amorfitást eltérően detektálja a két módszer, azaz nem kaptunk megfelelő egyezést. Ezt azzal értelmezzük, hogy a csatornahatás hosszútávú rendre, ill. "rendetlenségre" érzékeny, míg az ellipszometria a rövidtávú rend meglétét, vagy hiányát jelzi.

Különböző optikai modelleket alkottunk és hasonlítottunk össze [27] nagy dózisu héliummal implantált szilíciumban hokezés hatására kialakuló üregprofilok modellezésére. Az ily módon előállított üregeket fémek getterezésére, élettartambeállításra és szilícium-szigetelen szerkezetek létrehozására használják. Megállapítottuk, hogy ezen szerkezetek ellipszometriai mérésénél a helyes beesési szög megválasztása kulcsfontosságú a mérési érzékenység szempontjából. Eljárást dolgoztunk ki annak elkerülésére, hogy a bonyolult modell illesztése során lokális minimumba kerüljön a kiértékelőprogram. A legjobb modell tíz csatolt vastagságú alréteget tartalmazott független üregtartalommal. A szilícium és az üregek közötti nagy törésmutatókontraszt miatt az illesztett paraméterek között kicsit volt a keresztkorreláció. Ezzel a modellel ki tudtuk mutatni, hogy az üregeket tartalmazó tartomány alsó határfelületén az üregkoncentráció megemelkedik. Az ellipszometriával meghatározott üregprofilok jó egyezést mutattak az elektronmikroszkópos eredményekkel. A kísérleteket a Tours-i Egyetem kutatócsoportjával együttműködésben végeztük.

Különböző adalékoltságú szilícium szubsztrátban elektrokémiai marással létrehozott porózus szilícium vékonyrétegeket vizsgáltunk ellipszometriával [54, 55]. Az effektív közeg modelleket parametrikus dielektromos függvényekkel kombináltuk, hogy figyelembe tudjuk venni a kis méretű kristályos tartományok által okozott méreteffektust. A nagy (10 mikron) rétegvastagság miatt a felületi érdesség is megnövekedett, amit két felületi réteg bevezetésével modelleztünk. Megmutattuk, hogy módszerünkkel érzékenyen mérhető az eltérő adalékoltságú szubsztrátokban kialakuló nanoszerkezeti eltérés. A padalékoltság növekedésével növekszik a nanokristályok mérete, ami az illesztett modellparamétereken keresztül pontosan nyomon követhető.

Szisztematikus kísérletsorozatot indítottunk el kontrolláltan változó méretű nanokristályokat tartalmazó minták előállítására és modellezésére [54]. Megállapítottuk, hogy a kristályos tartományokat modellező parametrikus oszcillátor modellben a kiszélesedési paraméter jól korrelál a kristályméret változásával. Ezt korábban a kevésbé egzaktt, de ugyancsak hatékonyan alkalmazható finomszemcsés polikristályos szilícium komponens használatával

értük el. A parametrikus dielektromos függvény modellt részletesebb, és fizikailag korrektebb módon írja le a mikro- és nanoszerkezeti változásokat.

4. Kerámiák nanoszerkezetének módosítása ionimplantációval [1, 2, 16-20, 36-42, 52, 57, 58]

Több, a kerámiák és keramikus kompozitok nanoszerkezetének módosítására irányuló módszer hatását vizsgáltuk. Egybevetettük a nitrogén és szén ionok implantációjának és a felület lézeres bombázásának hatását. Mindhárom esetben a szilárdság a bevitt teljesítmény függvényében eleinte nőtt, azután csökkent. Kimutattuk, hogy a szinterelést követő utókezelés kedvező hatása a felületi fázisok változásának tudható be. A szén nanocsővel erősített kerámia mátrixú kompozitokat kutatva olyan eljárást dolgoztunk ki, amely biztosítja, hogy a nanocsövek nem degradálódnak a szintereléshez szükséges magas hőmérsékleten sem. Különösen érdekes, hogy gyors szinterelési eljárást (SPS) alkalmazva, nemcsak a nanocsövek degradálódása akadályozható meg, hanem a keramikus mátrix nano szemcséinek durvulása is. Megkezdjük azokat a kísérleteket, melyeknek célja az elérhető mechanikai és fizikai jellemzők optimalizálása és az előállítás költségének csökkentése. Vizsgáljuk azt, hogyan lehet javítani a nanocsövek eloszlásának homogenitását, próbáljuk megérteni és szabályozni a szén nanocső és a mátrix közötti kontaktusokat.

A szilíciumnitrid alapú kerámiák mechanikai sajátosságai felülmúlják nemcsak a hagyományos szerkezeti anyagokat, hanem még a többi modern muszaki kerámiát is. Bizonyos alkalmazásoknál, ahol jelentős hő-sokk terhelés van, csak ez az anyag jöhet szóba. Az MFA évek óta gyárt keramikus szerszámok és alkatrészek kis sorozatait eladásra. Annak, hogy ismét alap kutatás szintjén kellett foglalkoznunk ezzel az anyaggal, az egyik oka az, hogy a nanotudomány és a nanotechnológia rohamos fejlődése új eszközöket adott a kutató kezébe. Másfelől új igények merültek fel, remélhetjük, hogy szilícium nitrid alapú funkcionális illetve szinergikus kerámiákat lehet kifejleszteni, ilyen lehet a nagy keménységű és hőállóságú de jó villamos vezetőképességű kompozit, vagy közepes mechanikai jellemzőkkel bíró, bioaktív anyag.

A vázolt okok miatt a jelen OTKA tematikája bővült, nem csupán az ionsugaras megmunkálás hatásaival foglalkoztunk, hanem igyekeztünk mindazon tényezőket számba venni, amelyek befolyásolják az anyag szilárdságát vagy kopását. A klasszikus felfogás szerint a kerámiák kopása a keménységükkel függ össze, míg szilárdságukat az anyag szívóssága és a felületközeli repedések mérete és alakja szabja meg. Ma már tudjuk, hogy ez a megállapítás nem pontos, a repedések keletkezését és terjedését a nanoméretű szerkezeti elemek érzékenyen befolyásolják. Az is világos, hogy a felület állapota befolyásolja az anyag belseje és a külső atmoszféra közötti anyagtranszportot a szinterelés elején, amikor még nagy a nyitott porozitás.

A mechanikai tulajdonságokat befolyásoló tényezők közül alaposan vizsgáltuk a karbon módosulások különösen a karbon nanocső hatását. A felületi szerkezetet nemcsak ion implantációval, hanem lézeres kezeléssel és oxidációval módosítottuk.

Kísérleteink során háromféle Si_3N_4 porral dolgoztunk, az UBE Industries ESP márkájú porával, a H. C. Starck LC 12 jelzésű porával és a Permascand P95H jelzésű porával. Adalékként alumínium-oxidot, ittrium-oxidot egyes esetekben alumínium-nitridet használtunk. A többfalú karbon nanocsöveket a Szegedi Egyetemtől kaptuk, összehasonlítás végett mikroszemcsés grafitot (Aldrich, szintetikus, 1 - 2 μm szemcseméret) és nano-szemcsés kormot (Taurus, N330, 50 - 100 nm szemcseméret) is alkalmaztunk. A formázást száraz sajtolással valósítottuk meg polietilén-glikol plasztifikátorral. A kerámia testek szinterelését az esetek többségében az MFA Abra gyártmányú HIP berendezésével végeztük, gáznomású szinterelést (nyomás mintegy 2 MPa), vagy kétlépcsős izosztatikus melegsajtolást (= HIP) (nyomás a második lépcsőben 20 MPa) alkalmazva. Az általunk előállított mintákból az Isztanbuli Muszaki Egyetem Fizikai Intézetében egytengelyű melegsajtolással, a Limerick Egyetemen nyomásmentes szintereléssel, a Stockholmi Egyetem Arrhenius Laboratóriumában gyors szintereléssel (=FAST) állítottak elő próbatesteket.

A kialakult szerkezetet elsősorban pásztázó elektron mikroszkóppal vizsgáltuk, de használtunk infravörös spektroszkópiát és prompt gamma aktivációs analízist. A szokásos mechanikai vizsgálatokon túlmenően próbálkoztunk dinamikus méréssel is.

Mindhárom karbon módosulat nagymértékben hatott a szerkezetre és a tulajdonságokra is, grafit vagy korom adalékolása esetén a szinterelés sebessége minden esetben csökkent. A rugalmassági modulusz a kezdeti szakaszban nagyobb, mint a karbon adalékot nem tartalmazó adagoknál, míg a második szakaszban fordított a helyzet. Véleményünk szerint a keramikus szemcséket elválasztó karbon réteg az oka mind a nagyobb modulusnak, mind a lassúbb szinterelésnek. Ezt az értelmezést alátámasztja az a megfigyelés, hogy a szemcséket hosszú nyakak kötik össze akkor is, ha a korom adalék a szinterelés során kimegy az anyagból. Próbáltuk a Si_3N_4 alap por szemcséi közötti kötést felületük oxidációjával, valamint mechano-kémiai aktiválással javítani. Ezen kezelések hatása kimutatható volt, de a szinterelés sebességét nem tudták növelni, a karbon adalék fajtája és mennyisége maradt meghatározó.

Nagy nyomású kezelésekkel el lehet érni, hogy a grafitot vagy kormot tartalmazó minták porozitása 1-2% alatti érték legyen. Jelentős különbség van az izosztatikus és az egytengelyű melegsajtolás alkalmazásával kapott minták fázisösszetétele között, az egytengelyű sajtolás után sokkal kevesebb β -fázist kaptunk, mint a másik esetben, ezért nagyobb volt a keménység és kisebb a szilárdság. Részletesen vizsgáltuk az adalékolt grafit illetve korom mennyiségének hatását az egytengelyű sajtolással előállított anyagokra. Figyelemre méltó, hogy egyes esetekben szilícium karbid szemcsék is képződtek.

Karbon nanocsövek adalékolásával nagy sikereket értek el polimer mátrixú kompozitoknál. Kerámia mátrix esetében két súlyos problémával kell szembenézni, az egyik a karbon nanocsövek egyenletes elosztásának biztosítása, a másik a csövek degradációjának megakadályozása. Kiemelkedő eredményünknek tartjuk, hogy a világon elsőként nekünk sikerült előállítani karbon nanocso - szilícium-nitrid kompozitot. Olyan eljárást dolgoztunk ki, amely biztosítja, hogy a nanocsövek nem degradálódnak a szintereléshez szükséges magas hőmérsékleten sem. Mindazonáltal a karbon nanocso és a kerámia részecskék kölcsönhatásáról nagyon keveset tudunk, számos kérdést kellett és kell tisztázni, ha egy stabil technológiát akarunk kifejleszteni. Elkezdtek azokat a kísérleteket, amelyek információt adnak a technológia egyes lépései során lezajló folyamatokról. A rugalmassági modulusz suruségfüggése úgy értelmezhető, hogy a karbon nanocsövek és a kerámiaszemcsék együtt deformálódnak. A szerkezet közvetlen megfigyelése arra mutat, hogy a nanocsövek kitüntetett nukleációs helyként működnek akkor, amikor (1500 °C körüli hőmérsékleten) a folyékony oxidfázisból kiválnak a β - vagy a szemcsék.

Egyes, karbon nanocsövet tartalmazó mintáinkat a Stockholmi Egyetemen szinterelték az SPS-nek (Spark plasma sintering) nevezett technológiával. Az általuk készített minták szinterelése 1500 – 1650 °C-on 3 – 5 min alatt végbement a suruség legalább 98% lett. A nanocsöves minták surusége, rugalmassági modulusza és Vickers keménység alig volt kisebb az együtt hokezelt, nem adalékolt minták értékeinél. Remélhető, hogy a gyors szintereléssel nemcsak a nanocsövek degradálódása akadályozható meg, hanem a keramikus mátrix nano szemcséinek durvulása is. Mindazonáltal a módszer nem alkalmas bonyolult alakú testek előállítására és a megvalósításához szükséges berendezés még laboratóriumi méretekben is igen drága.

A kerámia testek felületének módosítására végzett kísérleteinknél arra törekedtünk, hogy tisztázzuk, hogy a felület minősége hogyan befolyásolja a szilárdságot. Az alumínium-nitridet tartalmazó mintáknál a nitrogén ionok implantációja csökkentette a szilárdságot, ezen anyagokban a szemcsék közötti fázis vastagsága kicsi, és implantált ionok a szívfósságnak ártottak. Az alumínium-nitridet nem tartalmazó mintáknál, ahol a részecskék között nagy, 100 nm körüli zsebek találhatóak, ez a hatás nem lépett fel, viszont megfigyelhető volt a kritikus hibák egy részének gyógyulása.

Egy másik kísérletben több, a kerámiák és keramikus kompozitok nanoszerkezetének módosítására irányuló módszer hatását vizsgáltuk. Egybevetettük a nitrogén és szén ionok implantációjának és a felület lézeres bombázásának hatását. Mindhárom esetben a szilárdság a bevitt teljesítmény függvényében eleinte nőtt, aztán csökkent. Részletesen szinterelt minták esetében csak akkor tudott érvényesülni az implantáció hatása, ha a szinterelés annyira előrehaladt, hogy a kerámia-kerámia nyakak létrejöttek. Tanulmányoztuk a szinterelést követően, levegős kemencében végzett utókezelés hatását, gyenge oxidációnál (például 1300 °C, 20 óra hontartás) a felületen kialakuló fázisok szabják meg a mechanikai jellemzők értékét, erős oxidációnál (1400 °C, 20 óra) a kritikus felületi hibák hatása érvényesül, a második esetben az implantáció hatása kimutatható.

Jelenleg dolgozunk a technológia optimalizálásán. Elsorban az alap keverék homogenizálásán kell javítanunk, de valószínűleg célszerű lesz módosítani az összetételt és a szinterelés egyes paramétereit. Vizsgáljuk azt, hogyan

lehet javítani a nanocsövek eloszlásának homogenitását, próbáljuk megérteni és szabályozni a szén nanocso és a mátrix közötti kontaktusokat. A fejlesztett kompozitot nemcsak mechanikai szempontból akarjuk jellemezni, hanem egyéb fizikai tulajdonságait is ki akarjuk mérni, sőt szabályozni. A Miskolci Egyetemmel kooperálva kimutattuk, hogy HIP kezelés esetében már 3% karbon nanocso adalék megváltoztatta a szilícium-nitrid szigetelő tulajdonságát, a vezetőképesség $10^{-11} - 10^{-12} \text{ S m}^{-1}$ értékről 18 S m^{-1} -re nőtt, míg a mechanikai jellemzők változása 50%-ot sem ért el [46, nyomdában]. Úgy gondoljuk, hogy ennek a kompozitnak érdekes nanostruktúrája van, a nanocsövek perkolálnak biztosítva az elektromos vezetést, míg a nyakakkal összekötött kerámia szemcsék biztosítják a jó szilárdságot. A kerámiákra jellemző nagy kopásállóság párosítva az elektromos vezetőképességgel széles felhasználási területtel kecsegtet.

Budapest, 2006. febr.20.

Gyulai József

.....
Témavezető aláírása