

Nanoszerkezetek vizsgálata és módosítása ionsugarakkal

A kutatás célja, a munkatervben vállalt kutatási program ismertetése, kutatási eredmények, amelyeket a támogatás ismertetett fölhasználása tett lehetővé

A nanoszerkezetek (nm-es dimenziójú rendszerek) mind a szilárdtestfizikai alap kutatás, mind pedig a technológiai alkalmazások szempontjából érdekesek. A nanoszerkezetek közé tartozik minden olyan szerkezet, amelynek egy vagy több dimenziója esik a nm-es mérettartományba, így a rétegszerkezetek, a nanokristályok vagy a porózus szerkezetek is. Érdekes és hasznos tulajdonságaik miatt az elmúlt években a kutatási aktivitás jelentős részét fordították a nanostruktúrák, mint vékony- és multirétegek, porózus struktúrák vizsgálatára. A nanostruktúrák fizikai tulajdonságainak kialakulásában fontos szerepet játszik a multirétegek és más határfelületek szerkezete. Ezért ebben a projektben célkitűzéseink szerint a különböző nanoszerkezeteket főleg visszaszórásos analitikával tanulmányoztuk, miután határfelületeiket ionimplantációval és hőkezeléssel módosítottuk. Kísérleti munkánk az intézetünk három nagyberendezéséhez kötődött: a mintáink egy részét molekulásugaras epitaxiával (MBE) készítettük, az ionsugaras analitikát, illetve az ionimplantációt egy Van de Graaff gyorsítón és egy nehézion-kaszkádgenerátoron (NIK) végeztük el. A berendezések aktuális működési lehetőségeinek megfelelően alakítottuk át mérési terveinket.

Az eredetileg kiválasztott kutatási részfeladatok a következők voltak:

- a) vékonyrétegek, rétegszerkezetek;
- b) 3D nanoszerkezetek (porózus anyagok, nanokompozitok, stb.)
- c) módszereink metodológiai továbbfejlesztése.

A fenti célkitűzések megvalósítása során kiterjedt nemzetközi (főleg német, orosz, portugál és spanyol) kapcsolatainkat is igénybe vettük, valamint más projektekkel együttműködve elértük a témára fordítható források jelentős bővülését is.

Az alábbiakban összefoglaljuk az egyes részfeladatok teljesítése során elért eredményeinket. (A hivatkozásokat az adatbázisban felsorolt cikkek, előadások sorszámával jelöljük, ezért itt számozásuk nem folyamatos.)

- a) Vékonyrétegek, rétegszerkezetek [1, 2, 4, 5, 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16]

A kísérleteink tárgyát képező különféle vékonyrétegeket — mind fémes, félvezető és szigetelő rétegek és hordozók esetén — a technológiai szempontból érdekes problémák alapján választottuk ki.

A GMR tulajdonságot mutató Fe/Ag multirétegeken egyrészt megállapítottuk, hogy ha vékony (0.2 nm) Fe-réteget növesztünk vastagabb (2-5 nm) Ag-rétegre, akkor a Fe-rétegek nem folytonosak lesznek, hanem granulárisak és szuperparamágneses viselkedést mutatnak. A granuláris Fe szuperparamágnesessége a mintába helyezett vastagabb mágnese tulajdonságú Fe-réteggel, illetve az Ag köztesrétegek vastagságával befolyásolható [1].

Intézetünk MBE berendezésén Fe/Ag illetve Ag/Fe kettős rétegeket készítettünk szilíciumhordozóra. A minták határfelületét visszaszórásos spektrometriával (BS) vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy amikor az ezüst réteget a vasrétegre választottuk le, egy határozott kisenergiás spektrumrészlet jelent meg az ezüst csúcsnál, mintha az ezüst beépült volna a vas rétegbe. Fordított rétegsorrendnél nem találtunk keveredésre utaló

jelet [8]. Ez az eredmény azért meglepő, mert a vas-ezüst fázisdiagram szerint az ezüst vasbeli szilárdoldhatósága gyakorlatilag elhanyagolható. MgO-hordozóra növesztett epitaxiális és szilíciumhordozóra növesztett polikristályos Fe/Ag és Ag/Fe rétegek segítségével megmutattuk, hogy a jelenséget a szemcsehatár menti diffúzió okozza. Az epitaxiálisan növesztett Fe/Ag rétegek esetén a határréteg éles lesz, míg a polikristályos mintán határozottan látszik a vasrétegben levő ezüst. Az ezüstréteg leválasztási hőmérsékletének szobahőmérsékletről 250 °C-ra való növelésével a vasrétegbe jutott ezüstatomok száma a polikristályos mintáknál duplájára nőtt, az epitaxiális minta esetében sem volt keveredés. Ez annak ellenére megállapítható volt, hogy a magasabb hőmérsékleten növesztett réteg sejtyszerűen töredezett lett, ami jól látható az atomerő-mikroszkóppal készített felvételekből. A töredezett rétegen felvett visszaszórásos spektrumokat csak a – korábban a porózus anyagokra kifejlesztett – RBS-MAST programmal tudtuk értelmezni [16].

A titánt és ötvözeit – többek között a Ti–6Al–4V ötvözetet is – elterjedten használják orvosi implantátumok anyagaiként. Utóbbiról újabban kiderült, hogy vanádiumot, egy súlyos sejtmérget bocsáthat ki magából, ezért a kutatók figyeleme a vanádiummentes titánötvözetek irányába fordult. Spanyol kollégáinkkal együttműködve oxidrétegeket hoztunk létre Ti–7Nb–6Al, Ti–13Nb–13Zr, és Ti–15Zr–4Nb súlyszázalékú ötvözeteken különböző idejű, 750 °C-on, levegőn történő hőkezeléssel, majd a rétegvastagságukat, illetve összetételüket ionnyaláb-analitikával és pásztázó elektronmikroszkópiával határoztuk meg. Azonos oxidációs idő esetén Ti–7Nb–6Al ötvözetben képződik a legvékonyabb oxidréteg, ami egy Al₂O₃-ban gazdag réteg kialakulásával magyarázható. A TiNbZr ötvözetben kialakult oxidréteg főleg titánoxidból áll, amely kis mennyiségű Nb-ot, illetve Zr-t tartalmaz. Tisztáztuk a Nb szerepét az oxidációs folyamatokban: a Nb képes csökkenteni az oxigénvakanciák diffúzióját, így javítja az oxidációval szembeni ellenállóképességet [13].

A SiC egykristály egy széles tiltott sávú félvezető. Fizikai tulajdonságai magas hőmérsékleteken működő, nagy teljesítményű eszközök építésére teszik alkalmassá, amire nagy igény mutatkozik az optoelektronikában, a szenzorikában, stb. A mikroelektronikában használatos fontos technológiai lépések — mint pl. az oxidáció és az ionimplantáció által keltett rácshibák kihőkezelése, stb. — még nem olyan alaposan tanulmányozott és rutin technológiává alakított folyamatok, mint a Si esetében. A SiC oxidációs kinetikáját Ar–O₂ keverékben határoztuk meg. Az 1100 °C-on végzett oxidáció során az O₂ parciális nyomása 10–1000 mb, míg az oxidációs idő 0.5–45 óra között változott. A poláros SiC kristály mindkét oldalán kezdetben a reakció, vastagabb rétegek kialakulása után a diffúzió kontrollálja az oxidációt. Az ellipszometriás és az RBS mérések együttes kiértékelésével megmutattuk, hogy a SiC/SiO₂ határfelületen az oxidréteg sűrűsége függ a kialakult oxid vastagságától. A rétegek törésmutatója az oxidréteg vastagságán túl még a SiC polárosságától is függ. Ez utóbbi különböző köztesréteg kialakulásával is magyarázható [15].

Nitrogénnel implantált 6H-SiC-ban a roncsolódást vizsgáltuk a beeső ion irányának és a dózissűrűségének függvényében. 500 keV-es N ionokkal bombáztunk SiC <0001> irányához képest 0 és 4 fokos beesési szöggel. Az alkalmazott dózissűrűség 2.5 · 10¹⁴–3 · 10¹⁵ N/cm² volt. 3.55 MeV-es He nyalábbal végzett, csatornahatással kombinált visszaszórásos analízist használtunk a rácshibaeloszlás meghatározására. Ezzel a módszerrel jó felbontással vizsgálható a SiC C- és Si-alrácsa is. Az ionimplantáció beesési szögétől erősen függött a keletkezett rácshibák mennyisége. Csatorna irányban kevesebb, míg véletlenszerű beesésnél (nagyobb beesési szög alkalmazásával) nagyobb mennyiségű rácshiba keletkezett. A mért spektrumok kiértékelése azt mutatta, hogy a kevés rácshibát okozó csatorna irányú implantáció egyszerű ponthibák, míg a több rácshibát okozó véletlenszerű ionimplantáció esetében komplex hibastruktúrák

keletkeznek. Kristályos-TRIM programmal értelmezni tudtuk a Si-, illetve C-alrácsban keletkező kristályhibák mennyiségi eltérését is [11].

Résztvettünk a félvezető-technikában igen fontos a Si hordozóra epitaxiális β -FeSi₂ réteg előállítását célzó kísérletekben. Megállapítottuk, hogy az ionimplantációval és lézeres hőkezeléssel kialakítható β -FeSi₂ fázis [2].

Gyémántszerű szénrétegek kopásállóságuk miatt érdekesek. Résztvettünk impulzuslézeres vékonyréteg építéssel előállított a-C:H rétegek szisztematikus vizsgálatában ionsugaras analitikával. Eredményeinket más módszerekkel (spektroszkópai ellipszometria, Raman spektroszkópia, keménységmérés) is összehasonlítva optimalizáltuk a gyémántszerű szénrétegek előállítási paramétereit [4,10].

A szilárd anyagokba implantált He befogódik a vakanciákba, vakancia-klaszterekbe valamint a buborékokba, amelyek He-csapdaként viselkednek. A He felhalmozódása megváltoztatja az anyagok fizikai tulajdonságait, pl. a fissionos vagy fúziós reaktorok szerkezetanyagai rideggé válnak. Ha létezne egy olyan anyag, ahol a vakanciák nem működnek csapdaként, akkor esélyünk lenne arra, hogy elkerüljük a nem kívánt He felhalmozódást. A SiO₂ az egyik ilyen anyag lehet. Azt már a 70-es évek közepén tudták róla, hogy felületi deformációkat (pl. hólyagosodást) nagyon nagy dózisu implantációval sem tudtak okozni, ami arra utal, hogy nem alakulnak ki benne He buborékok. Ezzel kapcsolatos kísérleteinkben 80 keV-os O⁺ ionimplantációval kb. 300 nm vastag, eltemetett SiO_x rétegeket hoztunk létre. A réteg oxigén koncentrációját az ionimplantáció dóziséval állítottuk be 0 és 2 között. Ezután mindegyik mintába 20 keV-on 1×10^{17} ion/cm² dózisu He-ot implantáltunk, majd proton visszaszórásos spektrometriával megállapítottuk az oxidrétegben található hélium mennyiségét. Azt találtuk, hogy az oxigén mennyiségének növelésével a visszatartott hélium mennyisége először fokozatosan, majd $x=0.6$ értéknél azonban hirtelen lecsökken. Az $x=1.3$ érték felett a He már teljesen kiszökik a rétegből — nem találtunk benne detektálható mennyiségű He-ot [5]. Megállapítottuk továbbá, hogy ha kellőképpen elszigeteljük az oxidréteget a vákuumtól, akkor a hélium a rétegben marad. Egy 1 μ m vastag polyszilíciummal elzárt oxidsziget közepébe implantáltuk a héliumot, a hélium mennyisége a besugárzott foltban kimutatható volt. Ez a SiO₂-beli héliumcsapdák létezésének bizonyítéka. A csapdák mélysége lényegesen kisebb, mint például a szilíciumban, mert a behatolási mélységtől a hélium képes mikronokat diffundálni már a szobahőmérsékleten végzett implantáció alatt is, sőt, kilenc hónap alatt a hélium gyakorlatilag kitöltötte a rendelkezésre álló egész oxidszigetet [14].

b) 3D nanoszerkezetek (porózus anyagok; nanokompozitok, stb.) [3, 6, 17, 18, 19]

Spanyol együttműködésünket kihasználva résztvettünk mágneses nanohuzalok előállításában és vizsgálatában. A kísérletekhez anódos oxidációval előállított pórusos alumínium-oxid membránt használtunk. (A pórus átmérője 20-90 nm között változott, a pórusok rendezett hatszöges szimmetriában alakultak ki.) A pórusokat ezután elektrolitból történt leválasztással töltötték fel különböző anyagokkal (Ni, Co vagy Cu). Visszaszórásos spektrometriával megállapítottuk a minták összetételét az előállítási paraméterek függvényében. Méréseink alapján korrelációt állapítottunk meg a minták összetétele és mágneses tulajdonságai között [3].

Az ionimplantációval amorfizált szilícium, illetve germánium optikai tulajdonságai lényegesen különböznek a más módszerrel (pl. párologtatással, vagy porlasztással) készült amorf rétegektől. Szilíciumhordozóra leválasztott 140 nm-es germánium filmet 70 keV-es arzén ionokkal implantáltunk. Az implantált film morfológiáját ionsugaras analitikával és transzmissziós elektronmikroszkópiával határoztuk meg. Az implantált filmben a felszín alatt 20-50 nm mélységben buborékok keletkeztek, a buborékok, illetve az azokat körülvevő germánium falak tipikusan nanoméretű (10-100 nm-es) tartományba estek. A következő, kb. 20 nm-es rétegben még kevesebb, kisebb méretű buborékok

figyelhetők meg. Szennyező anyagokat (C, O) a porózussá tett rétegben nem tudunk kimutatni, ami azt mutatja, hogy az implantációval amorfizált germánium tartomány a felülettől sikerült teljesen elzárni. Fotoelektron spektroszkópiával megmutattuk, hogy a párologtatott és az implantációval amorfizált tartomány lényegesen különbözik egymástól. TRIM számításokkal igazoltuk, hogy az implantációval amorfizált réteg kialakulása nem a vakanciaeloszlással, hanem az arzén eloszlással korrelál [6].

A halak fülköve évgyűrűhöz hasonló szerkezetet mutat CaCO_3 és fehérjedús (otholin) részek változásával, melyben nyomon követhetők a nappali és éjszakai növekedések éppúgy, mint a nyári-téli sávoké. A sávok azonosításával, valamint az esetleges szennyező anyagok kimutatásával nyomon követhető, hogy milyen környezetben élt a hal. Ezért a különböző halak fülkövének vizsgálata intenzív kutatási terület. Egy menyhal fülkövéből készült csiszolaton hélium nyalábbal végettünk mikronyalábos BS és az ugyancsak rugalmas szóráson alapuló módszerrel (ERDA) kísérletet. Így BS-gel a héliumnál nehezebb alkotóelemeket, valamint a fehérjében levő hidrogént ERDA-val egyszerre határoztuk meg. Proton nyalábbal végzett PIXE-vel a nyomelemeket határoztuk meg. A fehérjedús és CaCO_3 -dús részek jól látható módon különböznek a spektrumokban. A különböző helyeken, néhány μm^2 területen felvett spektrumok alakját erősen befolyásolja a nyaláb és az aragonit kristály közti szög. A spektrumok értelmezése a továbbfejlesztett RBS-MAST (visszaszórás makroszkopikus struktúrákon) programmal sikerült. További vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy a nyomelemek struktúrához való kötődését igazoljuk [17].

A 10 nm-nél kisebb nanorészecskékből és mátrixból álló granuláris nanokompozitok mágneses és transzport tulajdonságai befolyásolhatók a kompozit összetételével, a nanorészecskék méretével és alakjával, a részecske/mátrix aránnyal, stb. Puha ferromágneses ötvözetet (FeCoZr részecskék) szigetelő mátrixba ágyazva a tulajdonságok egyedülálló kombinációja hozható létre, mint például nagytelítettségű mágnesezettség, alacsony koercitív erő, nagy mágneses ellenállás, stb. Ezek a tulajdonságok a nagyfrekvenciájú eszközök építésénél különösen fontosak. Az Ar-ban, illetve Ar+O₂ gázban porlasztással előállított $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($17 < x < 65\%$) nanokompozitok összetételét BS-sel meghatározva lehetőség nyílt a SQUID-del, Mössbauer-spektroszkópiával és AFM/MFM-mel meghatározott mágneses tulajdonságok értelmezésére a kompozit összetételének függvényében. A koercitív erő egy nagyságrenddel való növekedését és 2.5-szer kisebb mágnesezettséget tudunk kimutatni azonos x értéknél 10 K-en az Ar+O₂ gázban előállított mintáknál. Különbséget tapasztaltunk az MFM-képekben is. Az Ar-ban előállított mintáknál egy kritikus összetételnél több mágneses nanorészecskét tartalmazó minták ferromágneses klasztereket alkotnak; ezt az Ar+O₂ gázban előállított mintáknál nem tapasztaltuk. A tulajdonságok változását a mágneses nanorészecskék oxidálódásával magyaráztuk [19]. Az Ar-ban előállított minták esetén vizsgáltuk hidrogénplazmával való, 623 K-en történő, 40 majd 90 percig tartó kezelés hatását is. Alacsony $x < 42$ mellett egymástól elszigetelt szuperparamágneses nanorészecskéket kaptunk. Ha $x > 50$, akkor a nanorészecskék már ferromágnesesen kölcsönható hálót alkotnak. A két érték közt található egy gyengén kölcsönható tartomány. Az izolált nanorészecskék esetén a hidrogenizálás hatása elhanyagolható volt. Gyengén kölcsönható nanorészecskéknél a plazmakezelés hatása főleg a hőkezelésnek tulajdonítható: megnövekedett a ferromágneses kölcsönhatás a részecskék közt. A ferromágnesesen kölcsönható részecskéknél a rövid idejű kezelésnél a hidrogén beépülése, a hosszabb idejűnél pedig a hőkezelés dominált. A hidrogén beépülése megszakíthatja a ferromágnesesen kölcsönható fémhálót a nanorészecskék közti hidrogéndús-környezetek kialakulása következményeként [18].

c) módszereink metodológiai továbbfejlesztése [7, 9, 12]

A mérések kiértékeléséhez folyamatosan fejlesztettük kiértékelő programjainkat.

Részt vettünk a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (International Atomic Energy Agency, IAEA) által szervezett, ionsugaras analitikai mérések kiértékelésére írt programok összehasonlításában. A munkát egy történeti bevezető írásával kezdtük el [7]. Csoportunkban hosszú évek óta több, az ionsugaras analitikához kötődő programot is fejlesztünk, ezek közül az RBX és a DEPTH nevű programcsomagokkal vettünk részt a szoftver értékelő projektben. Ennek során minden egyes programmal ugyanazokat az elméleti spektrumokat kellett kiszámolni, illetve a méréseket értelmezni [9, 12].

A nanoszerkezeteken végzett ionsugaras mérések kiértékelésére hasznosnak bizonyult az RBS-MAST program. Ezt a programot is továbbfejlesztettük, elkészült egy Windows alatt futtatható felhasználói felület. Több új geometriai objektumot építettünk a minta leírásba, így sikeresen tudjuk a legkülönbözőbb nano- és mikroszerkezetet leírni [16, 17].

Saját megítélésünk szerint a munkatervben vállalt kutatási programot mind érdemi, mind formai szempontból végrehajtottuk.

Tudományos közlemények

Az alábbi táblázatban a publikációs tevékenység időbeli lefutását foglaltuk össze: (2009-re az elfogadott cikkeket is beírtuk.)

Publikáció	2004	2005	2006	2007	2008	2009	Összesen
folyóiratcikk	0	3	5	3	5	3	19
konferencia-előadás	1	3	2	2	2	0	10
összesen	1	6	7	5	7	3	29

A 19 folyóiratban megjelent cikkünk össz-impaktfaktora 29,13. A fenti táblázat alapján jogosan elmondhatjuk, hogy a szerződésben ígért évi 2–4 publikációt maradéktalanul teljesítettük, sőt túlteljesítettük.

A konferencia-előadásokat (szóbeli vagy poszter) a közlemények közt külön nem tüntettük fel, hiszen ezekről folyóiratcikkekben is beszámoltunk.

A szerződésben vállalt feladatoktól való esetleges eltérés okai

Technikai problémák miatt néhány pontban eltértünk a szerződésben vállalt feladatoktól, de ez érdemben nem befolyásolta a projekt egészét. A nehézion-kaskádgenerátor a projekt idejére áthúzódó rekonstrukciója miatt az implantert nem tudtuk úgy használni, ahogy ezt eredetileg terveztük. Az implantációk egy részét külföldön végeztük el, így viszont az eredetileg tervezett implantációs körülményeket (ionfajta, energia, dózis, hőmérséklet) nem lehetett mindig biztosítani.

A kutatás során a személyi feltételek is változtak: Manuaba Asrama kollégánknak a projekt félidejében bekövetkezett sajnálatos halála miatt csökkent a kutatói létszám.

Hivatkozások, szakértői vélemények

A projekt keretében publikált cikkek nagy része elég friss, független hivatkozások száma még aránylag kevés. Ezekre a cikkekre eddig 17 független hivatkozást találtunk.

A felkérést, hogy vegyünk részt a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (International Atomic Energy Agency, IAEA) által szervezett ionsugaras analitikai mérések kiértékelésére írt programok összehasonlításában, mindenféleképpen a szakmai teljesítményünk elismerésének kell tekinteni.

A kutatási téma további lehetséges irányai

Naivítás lenne azt állítanunk, hogy e projekt keretében minden felmerült kérdést sikerült megoldanunk a nanoszerkezetek ionimplantációval történő módosításának témakörében. Rengeteg nyitott kérdés maradt még. Szinte minden bemutatott példánál el lehet mondani, hogy fontos lenne a kutatások folytatása, akár önálló témaként, külön projektben. Érdekes kérdés, hogyan befolyásolhatók a mágneses vékonyrétegek tulajdonságai ionimplantációval, vagy hogy miért olyan gyors a hélium diffúzió SiO₂-ban. Ha ez utóbbit megértjük, akkor feltámad a remény, hogy találhatunk olyan anyagot, amely jobban ellenáll a sugárzásoknak és ez alkalmazható lesz nagy dózisu besugárzásoknak kitett környezetekben anélkül, hogy fizikai paraméterei jelentősen módosulnának

Az elért eredmények hasznosításának lehetőségei

Tekintettel a projekt alapkutatói jellegére, az eredmények közvetlen hasznosítása nem várható. Ugyanakkor nem zárható ki, sőt valószínűsíthető egyes eredmények áttételes hasznosítása a nanostruktúrák különféle alkalmazásában a különleges bevonatok, kedvezőbb fizikai tulajdonsággal bíró anyagok előállításának területén, illetve a félvezető anyagokon kapott eredmények segíthetik a jobb paraméterű mikroelektronikai eszközök előállítását. A sugárzásnak ellenálló szerkezeti anyagokra pl. a jövő fúziós-fissziós erőműveiben nagy szükség lesz. Metodológiai fejlesztéseink szintén fontosak az ionsugaras analitika és anyagmódosítás széles kutatóközösségének.

A kutatáshoz fölhasznált egyéb támogatások — a pénzügyi források feltüntetésével

A projekt keretében végzett kutatásainknak — a jelen és a többi projekt részfeladatainak vonatkozásában általában jól szétválasztható módon — többször voltak más finanszírozó projektjei is, részben ennek is köszönhető, hogy a publikációs tevékenységünk messze meghaladta várakozásunkat. Ezek a projektek részint saját magunk, részint együttműködő partnereink által írt pályázatok voltak. Az előbbieket közül kiemelendő a spanyol–magyar TÉT projektünk, valamint egy EURATOM fúziós projektünk, míg az utóbbiakból együttműködő partnereink további OTKA projektjei. Cikkeinkre összesen 10 más OTKA projekt nyilvántartási száma került fel.