

## A „Nanodiffúzió” című, K61253 jelű pályázat záróbeszámolója

A beszámolóhoz az évekre bontott munkatervet célszerű – a teljes beszámolási időszakra érvényes - tematikai csoportosításban áttekinteni, és a teljesítést ennek alapján vizsgálni a zárójelentésben. (A hivatkozások a „Közleményjegyzék”-ben szereplő számozást követik.)

Ennek megfelelően a következők voltak a teljesítendő feladatok:

- 1) A lineáris/parabolikus növekedési kinetikák közötti átmenet (határfelületi kinetikai együttható értelmezése)
- 2) Nagy hajtóerők (feszültségek) hatása nanoskálán
- 3) Szegregáció okozta dinamikus határfelületi szélesedés.
- 4) Határfelület kémiai elmosódottságának az elektromos transzport tulajdonságokra gyakorolt hatása (Co/Ru,Cu/Ni rendszerek)
- 5) Nemzetközi workshop szervezése Magyarországon “Diffusion and Stresses” címmel
- 6) Szilárdtest reakciók vizsgálata nanoskálán (Ni/Zr, Co/Si rendszerek)
- 7) Szimulációk határfelületek eltolódási kinetikáira szilárdtest reakciókban
- 8) Feszültségek hatása a diffúziós keveredésre (Mo/V rendszer)
- 9) Előzetes eredmények az amorf rendszerekre nanoskálán érvényes atomi áram-kifejezésekre
- 10) Si beoldódási kinetikájának vizsgálata amorf Ge-ba
- 11) Diffúziós keveredés amorf Si-Ge multirétegekben (hidrogén hatása)
- 12) Diffúziós élesedés amorf Si-Ge multirétegekben

Ad1)

Megmutattuk, hogy annak a diffúziós paradoxonnak a feloldása, hogy a diffúziós kinetika 0-hoz tartó időknél végtelenhez tart Fick I törvénye szerint (végtelen nagy kezdeti gradiens), nem csak az atomi diszkrétitás figyelembe vételét követeli meg (mindig véges kezdeti gradiens), hanem a kezdeti határfelület véges diffúziós permeabilitását (amit a véges ugrási frekvenciák határoznak meg) is figyelembe kell venni. Megmutattuk, hogy ez erősen aszimmetrikus diffúziós pár esetén (erősen összetétel-függő diffúziós együttható) lineáris diffúziós kinetikára vezet, és becslést adtunk a lineáris/parabolikus kinetikai átmenet kritikus vastagságára (ami akár több száz nanométer is lehet). Atomisztikus értelmezést adtunk a lineáris kinetikát leíró  $K$  határfelületi anyagátviteli együtthatóra [3]. Az eredmény fontos valamennyi nanoskálájú szilárdtest reakció értelmezéséhez, ahol nem parabolikus kinetikát figyeltek meg. Ezekről az eredményekről több felkért előadást tartottunk nemzetközi konferenciákon [4,6,9,23,25].

Ad 2)

Megmutattuk, hogy nagy diffúziós hajtóerők esetére, ha diffúziós aszimmetria is erős, a Nernst-Einstein egyenletet (amely kimondja, hogy a fluxus arányos a hajtóerővel), hogyan kell általánosítani [1]. Rámutattunk arra is, hogy nagy feszültség gradiensek esetén ezek az Ad 1)-ben említett lineáris-parabolikus kinetikai átmenethez tartozó vastagságot többszörösére növelhetik [5].

Ad3)

Megmutattuk, hogy a szubsztrát hőmérséklet változtatásával valóban lehet szegregáció indukált aszimmetrikus határfelület elmosódottságot produkálni, azaz Mo/V multiréteg

rendszerben a V/Mo határfelület (Mo porlasztása V-ra) elmosódottsága nem függött a hőmérséklettől, míg a Mo/V határfelület növekvő hőmérséklettel egyre élesebbé vált. Ezt a ballisztikus keveredés ellen ható, a V szegregáció által segített termikusan aktivált ugrások okozzák [7,15].

Ad 4)

Ezt a feladatot elhalasztottuk, mint ahogy a 2006-os részjelentésben jeleztük. Előbb elhalasztottuk, majd – elsősorban az 1) pontban leírt új eredmények részletesebb vizsgálata és kiterjesztése érdekében – végleg elhagytuk. Természetesen más eredetileg nem tervezett vizsgálatokat végeztünk helyettük (lásd az Ad 12) pontra vonatkozó rész utáni bekezdéseket).

Ad 5)

Sikeresen megszerveztük a workshopot 2006 szeptemberében Lillafüreden, a kiadvány a Defect and Diffusion Forum-ban jelent meg 2007-ben. (Defect and Diffusion Forum, 264 sz., „Diffusion and Stresses” c. kötete, kötet-szerkesztők: D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó).

Ad 6)

Szilárdtest reakciókat vizsgáltunk Co-amorfSi illetve Ni-amorfSi rendszerekben (ez utóbbit, a Ni-Zr rendszer helyett, minthogy ezzel gyakorlati fontossága miatt több új közlemény is foglalkozik az irodalomban). Megmutattuk, hogy mind a CoSi fázis valamint a később megjelenő Co<sub>2</sub>Si fázis növekedése eltér a parabolikus növekedéstől nanoskálán [11,13,16,22,28]. Szimulációval illusztráltuk, hogy ennek - a korábbi határfelületi reakciókontrollra épülő magyarázatok helyett – kézenfekvő magyarázata lehet a diffúziós aszimmetria. A részletes értelmezéshez szükség van a kiindulási anyagokban és a keletkező fázisokban a (térfogati és szemcsehatár) diffúziós adatoknak az ismeretére is. Ehhez, az eredeti terven túlmutatóan, szisztematikus kísérleteket kezdtünk két- és három-rétegű mintákban SNMS- mélységi profilírozást használva. A kezdeti eredmények biztatóak [29]. Hasonló méréseket végeztünk, illetve végzünk Ni-amorfSi rendszerben. Itt – a most Berlinben (Bessy) folyó szinkrotronos, illetve ellenállás-kinetikai mérések mellett - kidolgoztuk a határfelületek eltolódásának nanométeres pontossággal való követésének módszerét (az SNMS-ben mélységi profilírozással párhuzamosan profilométerrel mérve a mélységet az összetétel-ugrás pontosan definiálja a határfelület helyzetét). Ezzel a módszerrel mért kinetikák eredményét mutatják az 1. illetve 2. ábrák (minthogy ezek még nem publikált eredmények), és jól látható, hogy a kezdetben anomális kinetika parabolikusba megy át.

Ad 7)

Szimulációkat végeztünk határfelületek eltolódási kinetikáira rendezett fázisok megjelenését eredményező szilárdtest reakciókban, Korábban hasonló eredményeket közöltünk ilyen kinetikákra ideális illetve fázisszeparálódó rendszerekben (Surf. Sci. **496**/1-2, 129-140 (2002), és PRB306, 1913-1915 (2004)). A kapott eredményt részben beépítettük a [11] közleménybe, a teljes szimulációs eredményt tartalmazó összefoglaló közlemény most készül. A 3. ábra mutatja az  $x \sim t^k$  határfelület eltolódási törvényben szereplő kinetikai kitevő értékét a  $V/kT$  függvényében különböző diffúziós aszimmetria paraméter  $m'$  értékekre ( $V$  a keveredési hővel arányos szilárdoldat paraméter,  $m'$  pedig azt adja meg, hogy a diffúziós együttható hány nagyságrendet változik a tiszta A anyagtól a tiszta B anyagig a koncentráció függvényében). Az eredmények az éles A-B határfelület eltolódására vonatkoznak a rendeződési hőmérséklet fölött.

Ad 8)

A feszültségek vizsgálatára a Mo/V rendszer helyett az ebben a témában velünk együttműködő francia csoport javaslatára (Prof. O.Thomas marseillei csoportja) a Cu-Ni rendszeren végeztünk méréseket. A Debrecenben készült multirétegeken Grenoble-ban végeztünk neutronos méréseket, amelyek arra irányultak, hogy szeparáljuk a határfelület geometriai hullámosságának és kémiai elmosódottságának hatását. A kiértékelések még nem teljesen fejeződtek be, a következő hónapokban kerül sor arra a marseillei PhD védésre, amelyben szerepelnek az eredmények és utána rövidesen közöljük is ezeket.

Ad 9)

Az amorf anyagokban nanoskálán érvényes áram-kifejezésekre vonatkozó előzetes szimulációk helyett a határfelületek eltolódási kinetikáinak szimulációira helyeztük a hangsúlyt (ismét az Ad 1) pontban leírt új eredményünkhöz kapcsolódó új kérdések megválaszolása céljából). Ezeket az eredményeket a 12. ponthoz kapcsolódó rész utáni bekezdésekben ismertetjük.

Ad 10)

Sikeresen elvégeztük az amorf Si-nak amorf Ge-ba történő beoldódása során zajló határfelület eltolódási kinetikájának vizsgálatát kooperációban a marseille-i egyetemmel (AES kinetika vizsgálatok) valamint az ulmi egyetemmel (XPS kinetika). Megmutattuk, elsőként az irodalomban, hogy az [3]-ban megjósolt lineáris-parabolikus kinetikai átmenet itt valóban megfigyelhető: a beoldódás kezdeti szakasza lineáris majd (mintegy 2nm-es eltolódás után) átmegy parabolikusba [17,23].

Ad 11)

Hidrogénezett Si/Ge amorf multirétegekben folyó diffúziós keveredést összehasonlítottuk nem hidrogénezett multirétegekben zajló folyamatokkal. A diffúziós keveredést Röntgen-diffrakciós kisszögű mérésekkel (szinkrotron sugárzást is alkalmazva: BESSY, BERLIN) követve azt kaptuk, hogy a hidrogén jelenléte gyorsítja a diffúziót, és egyidejűleg (hőkezelés során a hidrogén kigázosítása közben) a réteg termikus stabilitását befolyásoló morfológiai változások is történnek [12,19].

Ad 12)

Az amorf Si/Ge multirétegekben a határfelület élesedését – részben az SNMS-es mérési profilírozásból kapott negatív tapasztalatainkat is (nem elég pontosak a határfelület szélességére nézve az ezzel a módszerrel kapott eredmények) felhasználva – átterveztük. Ehhez az időközben a japán partner megkeresésére kialakult kooperáció (a Kumamotoi Egyetemmel) adott lehetőséget. Itt nagy (centrifugában előállított) gravitációs térben ( $\sim 10^6g$  nagyságú!) tudnak kb.  $500^{\circ}\text{C}$ -ig hőkezeléseket végezni. Velük egyeztetve olyan amorf Si/Ge multirétegeket készítettünk, amelyekben a határfelületet kémiaiilag elmostuk. Hőkezelve ezeket kettős hatás volt várható: egyrészt a diffúziós aszimmetria miatt általunk már korábban megmutatott határfelület élesedésre lehetett számítani (Science, 306, 1913-1915 (2004)) másrészt, ha centrifugális tér merőleges a határfelületekre, minden második határfelület gyors élesedése várható (Si-ra és a Ge-ra eltérő tömegük miatt különböző irányú szedimentációs tendenciát lehet várni az egymást követő határfelületekben). A 4. ábra mutatja az első kisszögű XRD-ből kapott eredményeket. Látható, hogy a tér nélkül Ar-ban kezelt mintában, a szimulációval összhangban, a másodrendű kisszögű csúcsok gyakorlatilag eltűnnek a centrifugális térben kezelt mintában nincs ilyen változás, sőt ez a csúcs magasabb. Pontosabb mérések (jobb vákuum a kamrában, szinkrotron sugárzás alkalmazása) most vannak folyamatban.

Előre nem tervezett vizsgálatok és eredményei:

A)

Korábbi szimulációinkat kiterjesztve megmutattuk, hogy diffúziós aszimmetria esetén (az egyik komponensben nagyságrendekkel gyorsabb a diffúzió, mint a másikban) szilárdest reakcióban a keletkező fázis mindig erősen off-sztöchiometrikusan nukleálódik, sőt ha kezdetben jelen van, akkor akár vissza is oldódhat [14].

B)

Cu/Si rendszerben a Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diffúziós gát szerepét vizsgáltuk. Megmutattuk, hogy a mikro/nano-elektronikában fontos Cu/Si kontaktusok között a fenti kétrétegű barrier „öngyógyuló” módon biztosítja az amorf tantál monoxid (TaO) réteg folyamatos jelenlétét (a Ta oxidációja révén) és az eddig ismert legjobb hatást biztosítja [20].

C)

Részletes szimulációkkal megmutattuk, hogy a felületi szegregációs kinetikákból milyen feltételek mellett lehet, illetve nem lehet az egyensúlyi szegregációs izotermákat meghatározni [8,18,26,27]. Itt új eredmény az, hogy amíg a lokális szegregációs egyensúly nem áll be, és ez pl. a diffúziós aszimmetria paramétertől is függ, a hagyományos kiértékelés hibás eredményeket ad.

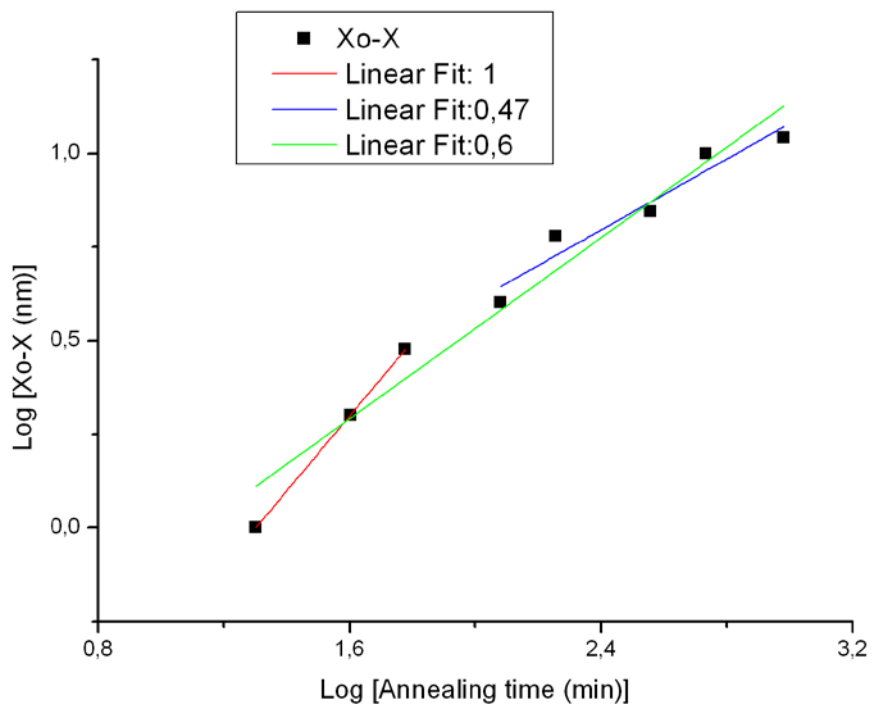
D)

Vizsgáltuk Sb amorf Si-ban való diffúzióját [10]. Háromrétegű amorf Si/Si<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/Si mintákat készítve (x=5at%) és SNMS-el követve a hőkezelés során történő Sb-eloszlás változását e megmutattuk, hogy az Sb diffúziós együtthatója  $1 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  823 K-on.

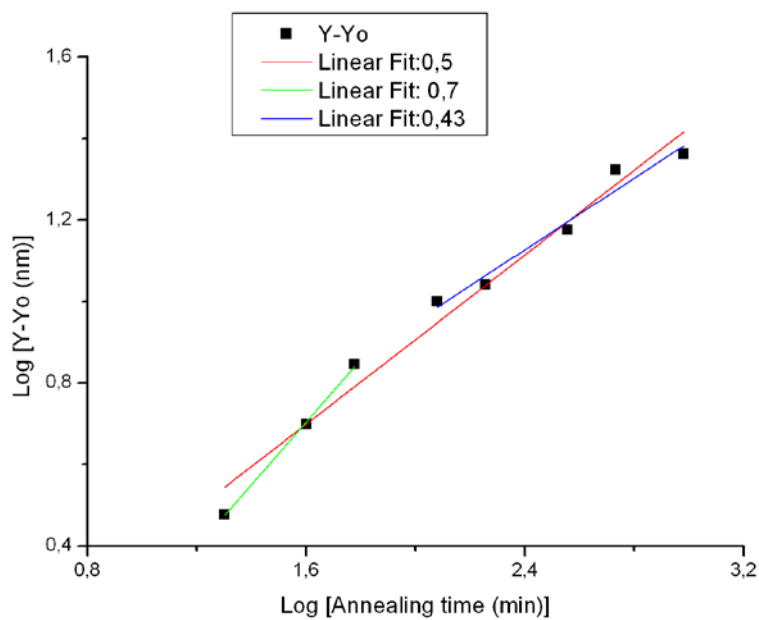
E)

Eredetileg vizsgálni terveztük Pd-nak Ag egykristályba való beoldódási kinetikája során a Pd/Ag határfelület eltolódását (ebben a rendszerben is erős a diffúziós aszimmetria, így a Si/Ge rendszerhez hasonlóan nem parabolikus kinetikát várhatunk). Sajnos itt a Pd réteg nano-kristályossága miatt, a folyamatot az ezüst szemcsehatár diffúziója és az ezüstnek a szabad Pd felületen történő szegregációja a fenti effektust elfedi. Ennek ellenére adódott új eredmény a mérésekből, mert meghatároztuk az, eddig nem ismert, Ag Pd-beli szemcsehatár diffúziós együtthatóját és annak aktivációs energiáját [21, 24].

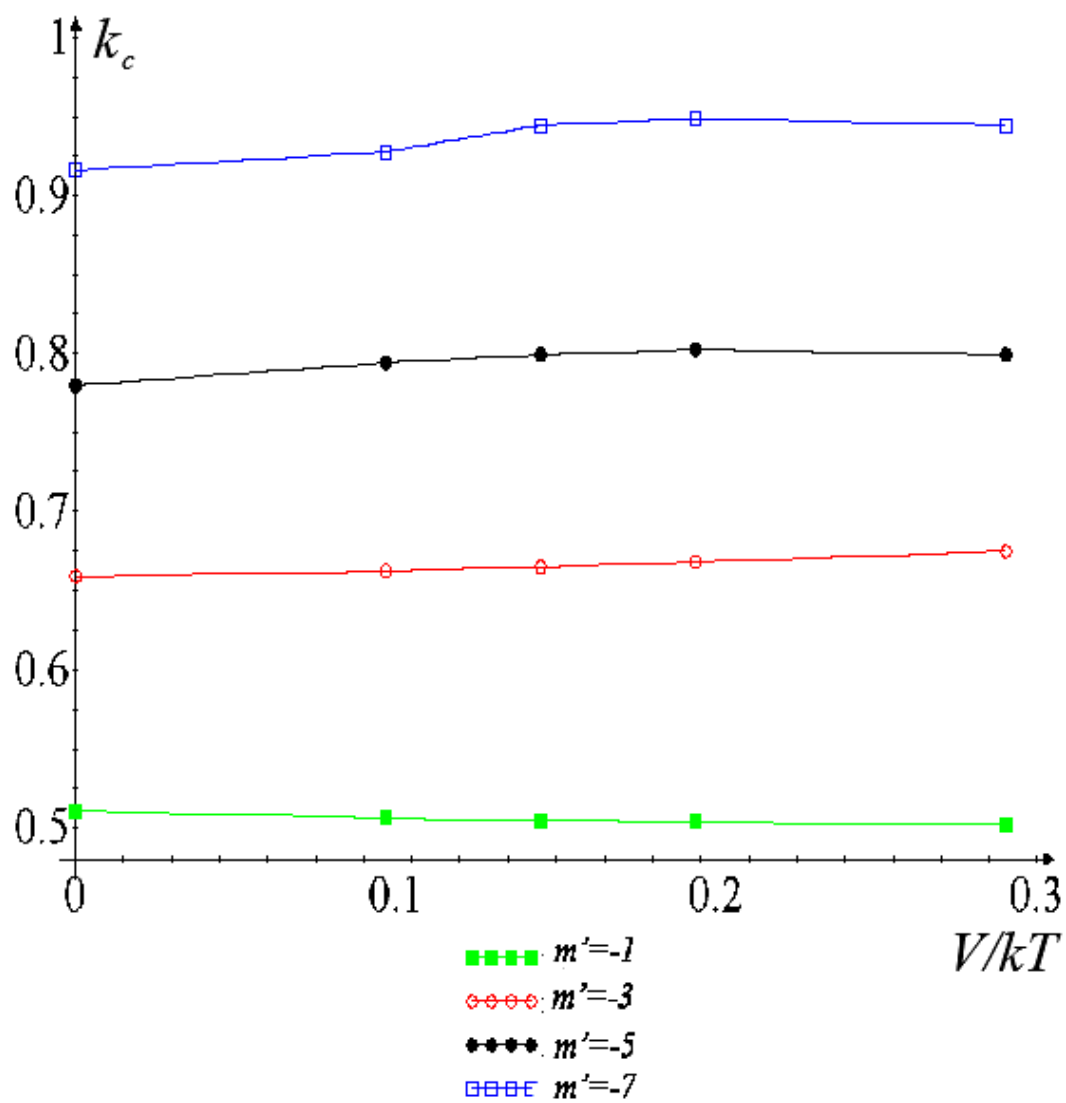
## Ábrák



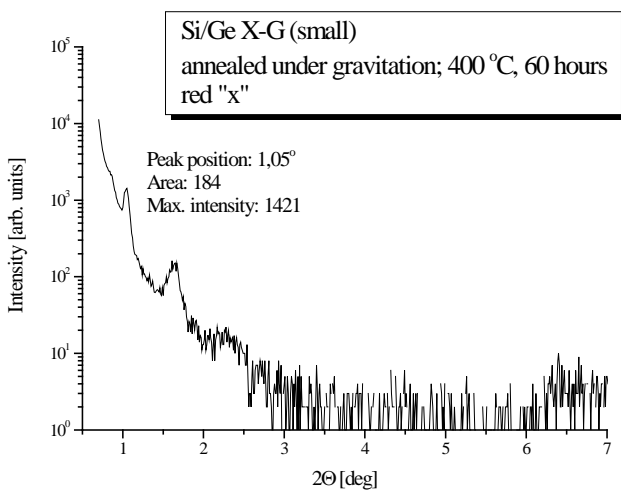
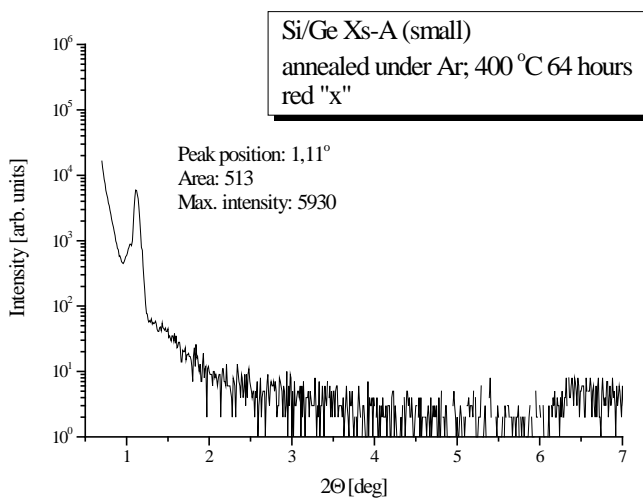
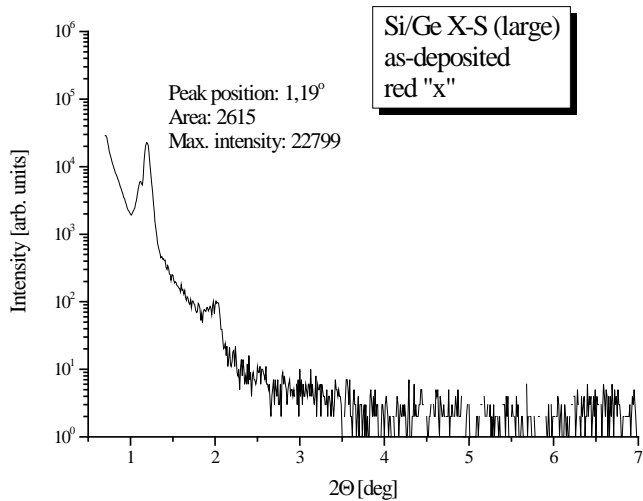
1. ábra A Ni/NiSi határfelület eloltódás az idő függvényében. Látható, hogy a kezdetben lineáris kinetika átmege parabolikusba növekvő időknél.



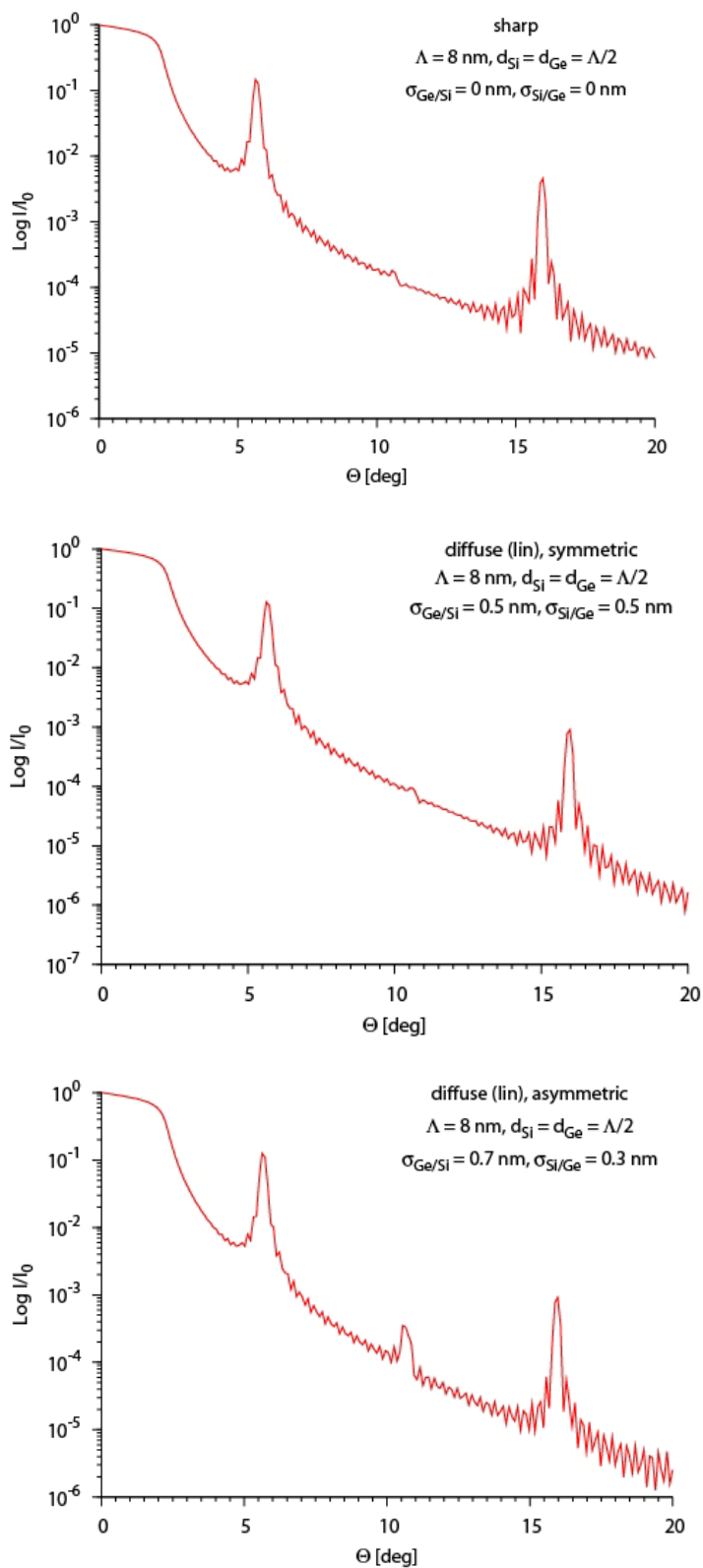
2. ábra A NiSi/Si határfelület eltolódása az idő függvényében. A kezdetben nem parabolikus kinetika parabolikusba megy át.



3. ábra Kinetikus exponens értéke különböző  $m'$  diffúziós aszimmetria paraméternél a  $V/kT$  függvényében (lásd a szöveget is).



4a. ábra Kiszögű XRD intenzitások a frissen készült, normál illetve nagy gravitációs ( $0.38 \times 10^6 g$ ) térben kezelt mintákra



4b. ábra Szimulációs eredmények kisszögű XDR intenzitásokra szimmetrikus éles és elmosott határfelületekre ( $\sigma_{\text{Ge/Si}} = \sigma_{\text{Si/Ge}} = 0$ , illetve  $0.5 \text{ nm}$ ) valamint aszimmetrikus elmosott ( $\sigma_{\text{Ge/Si}} = 0.7 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{\text{Si/Ge}} = 0.3 \text{ nm}$ ) határfelületi struktúrákra. Látható, hogy a 4a és 4b alsó ábrák hasonlóak.