

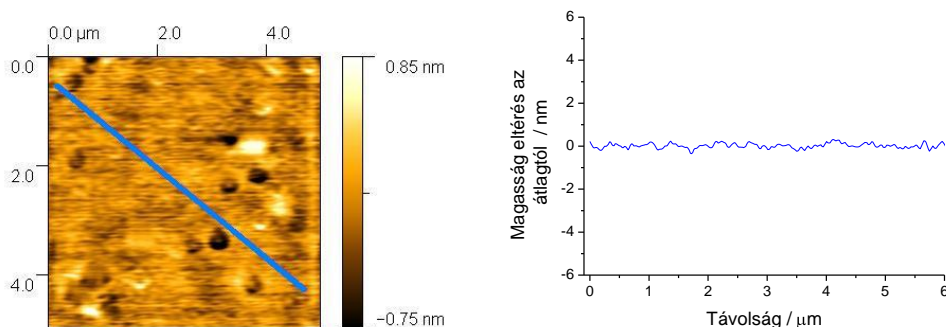
ZÁRÓJELENTÉS

OTKA K-60821. sz. pályázat

Témavezető: Péter László (MTA SZFKI)

1. Kísérleti technika: Kis felületi érdességű hordozó használata elektrokémiai leválasztáshoz

A pályázatban szereplő kutatási terv 1. pontjának megfelelően kialakítottuk azt a leválasztási technikát, amelynek segítségével igen kis felületi durvaságú hordozón tudjuk létrehozni az elektrokémiai úton leválasztott multirétegeket. A minták így (100) orientációjú Si lapkára párologtatással felvitt 5 nm vastagságú Cr, illetve az erre párologtatott, optimális esetben 20 nm vastagságú Cu réteg segítségével készülnek. Ebben az alaprétegben a Cr a tapadást, a Cu a megfelelő vezetőképességet és a kedvező kiindulási atomi környezetet biztosítja. Az alaprétegek felületi érdessége igen kicsi, 1 nm alatti érték (lásd 1. ábra). Az elvégzett profilometriás vizsgálatok tanúsága szerint az elektrokémiai úton erre leválasztott bevonatok vastagsága a viszonylag kis alapréteg-vastagság mellett is egyenletes.



1. ábra:

Si/Cr(5nm)/Cu(20nm) hordozó felületéről készült atomerő mikroszkópi kép és vonalprofil analízis

A fenti állítást előzetes ellipszometriás eredmények is igazolták. Az ellipszometriás eredmények szerint a Si felületen kb. 3 nm vastagságú, a levegőn spontán képződő oxidréteg található, és a Cu vezető réteget is 3 nm vastagságú oxid (CuO) fedi. A Si/Cr(5nm)/Cu(20nm)//Cu(5nm)/Co(25nm)/Cu(5nm)* rétegrendet tartalmazó mintában az alaprétegek vastagságát a tiszta hordozóéval azonosnak feltételezve az elektrokémiai úton leválasztott rétegek vastagságát az illesztési eljárás helyesen becsüli [1].

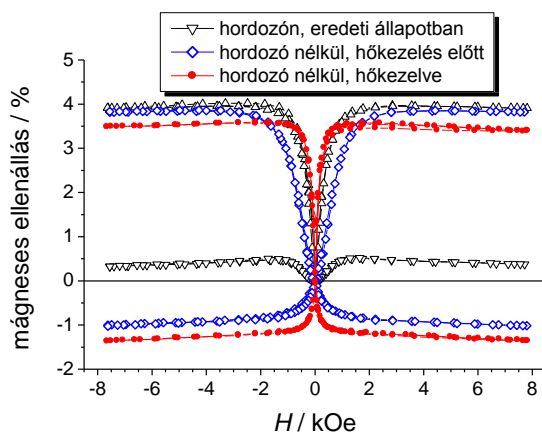
2. Elektrokémiai leválasztással készült homogén fémötvözetek mágneses ellenállása [2]

Homogén mágneses fémötvözetek leválasztása terén számos kísérletet végeztünk Ni-Co és Ni-Cr összetételű bevonatokkal. A Ni-Co minták esetén az összetétel függvényében vizsgáltuk a kapott ötvözetek mágneses ellenállását. Az elektrokémiai úton leválasztott ötvözetek mágneses ellenállásának összetételfüggése lényegében megegyezik a metallurgiai módszerekkel kapott Ni-Co ötvözetekével. E tekintetben a homogén ötvözetleválasztás lényegesen különbözik a multiréteg leválasztástól, ahol az elektrokémiai előállítás minőségi

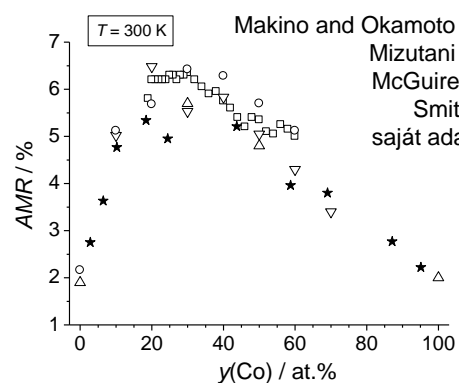
* A „/” jel a továbbiakban az azonos módszerrel leválasztott rétegek határát jelöli, a „//” jel pedig olyan réteghatárt, amely a megelőző réteghez képest más módszerrel vagy elektrokémiai leválasztás esetén más elektrolitoldat felhasználásával készült.

kompromisszumot jelent, hiszen például elektrokémiai úton leválasztott multirétegeknél a magnetotranszport tulajdonságok nem utalnak antiferromágneses csatolás jelenlétére stb.

A mágneses ellenállás függése a mágneses tértől a Ni-Co ötvözetek esetén jelentős anomáliákat mutatott, mivel a longitudinális és transzverzális konfigurációban mért adatok előjele azonos volt, noha azoknak minden várakozás szerint ellentétesnek kellett volna lenniük. Ezt az anomáliát a hordozó által előidézett mechanikai feszültség okozta, függetlenül a készített bevonat vastagságától. A hordozó eltávolítása után az anomália megszűnt. A Ni-Co ötvözetek hőkezelésével a longitudinális és transzverzális mágneses ellenállás aránya közelített a szakirodalmi források szerint kívánatos 2:1 értékhez (2. ábra). A Ni-Co ötvözetek mágneses ellenállása mint az ötvözet összetételének függvénye jó egyezésben volt a metallurgiai módszerrel kapott ötvözetek hasonló adataival (3. ábra).

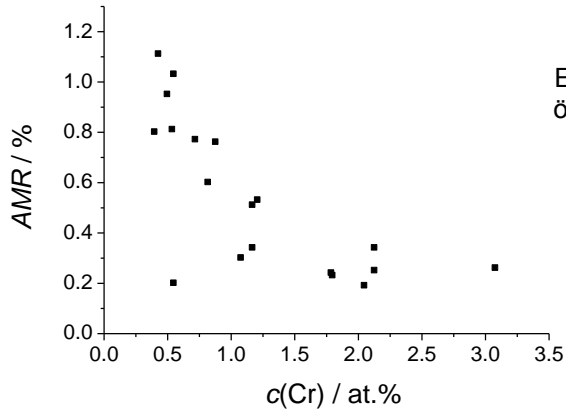


2. ábra:
Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Co ötvözet tipikus mágneses ellenállás görbéi a minta különféle állapotaiban



3. ábra:
Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Co ötvözet anizotróp mágneses ellenállása az összetétel függvényében, összehasonlítva szakirodalmi adatokkal

A Ni-Cr ötvözetek leválasztásához – részben szakirodalmi adatok alapján – új fürdőt fejlesztettünk ki. Mivel a Cr(III) vegyületek jelenléte az elektrokémiai leválasztáshoz használt fürdőkben az áramkihasználást lényegesen lerontja stabil Cr(II) sók képződése és hidrogén fejlődése miatt, a hidrolizált krómvegyületek beépülésének elkerülésére impulzusos leválasztást és intenzív elektrolit-keverést is alkalmaztunk. Így a bevonatba beépülő nemfémes szemcsék hányada minimalizálható volt. A mért mágneses ellenállás adatokban egyelőre nem találtuk meg a sávszerkezet-számítások és más kísérletek által előre jelzett, a legtöbb tömbi ferromágnesstől eltérő viselkedést. Ennek oka az volt, hogy a leváló ötvözet krómtartalma viszonylag kicsi volt (<3 at.%), míg a mágneses ellenállás anomális jellege (előjelváltása) 6 at.% Cr körül várható (4. ábra, következő oldal). Ugyanakkor a mágneses ellenállás csökkenése a krómtartalom növekedésével jelzi a várt trend érvényesülését.

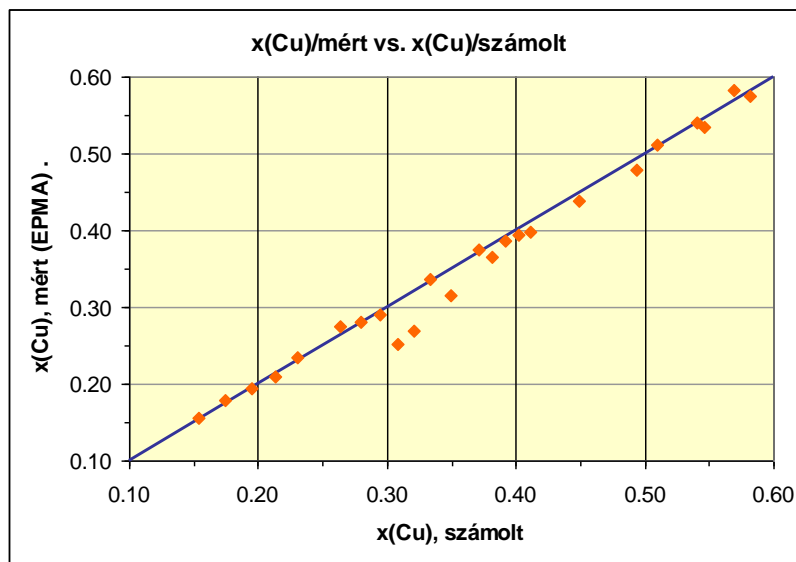


4. ábra:
Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Cr
ötvözetek anizotróp mágneses ellenállása
az összetétel függvényében

3. Elektrokémiai leválasztással készült Co-Cu/Cu multirétegek szerkezete és mágneses ellenállása közötti kapcsolat [3,4]

A Si/Cr/Cu hordozóra készített Co-Cu/Cu multiréteg minták mágneses ellenállása a korábbi, durvább felületű hordozók segítségével készült mintákénál lényegesen élesebb csúcsokat mutat. Szuperparamágneses járulékot csak abban az esetben észlelünk, ha a multiréteg mágneses rétegének Cu tartalma az 5 at. %-ot meghaladja. Ez lényeges előrelépés a korábbi eredményekhez képest.

A Co-Cu/Cu multiréteg minták bruttó összetételét a Cu réteg vastagságának függvényében vizsgálva megmutattuk, hogy a várt összetétel és az elektron-mikroszondás módszerrel roncsolásmentesen mért összetétel megegyezik. A várt és a kapott eredmények jó egyezése a korábbi évek fejlesztő munkájának eredménye, amellyel az elektrokémiai leválasztási módszert optimalizáltuk.



5. ábra:
A Si/Cr(5nm)/Cu(20nm)// [Co(2,7nm)/Cu(d_{Cu})] x N multirétegek
mért és számolt Cu tartalma közötti korreláció

A szerkezetvizsgálatokhoz és ezzel összefüggésben a magnetotranszport sajátosságok vizsgálatához a következő mintasorozatot készítettük el:

$$\text{Si/Cr(5nm)/Cu(20nm)/[Co(2,7nm)/Cu}(d_{\text{Cu}})] \times N$$

ahol $0,5 \text{ nm} < d_{\text{Cu}} < 4,5 \text{ nm}$ és $145 > N > 62$, annak megfelelően, hogy a teljes multiréteg vastagság állandó (kb. 500 nm) legyen. A Co réteg réztartalma kb. 0,4 at.% volt. A mintasorozat vizsgálatával a következő összefüggéseket tárjuk fel:

a, A Cu réteg vastagságának növelésével a mintákban található hcp-Co hányad egyre csökken. Ahogy a Cu réteg vastagodásával a Co rétegek fedése a következő Cu réteggel teljessé válik, a Co réteg egyre egyöntetűbben veszi fel az elválasztó Cu réteg által megszabott fcc szerkezetet. 2 nm Cu réteg vastagság felett hcp Co hányad már egyáltalán nem mutatható ki. (6. ábra)

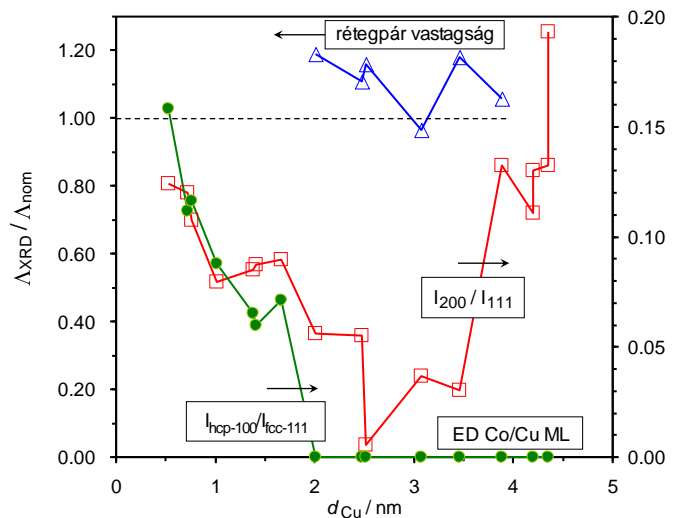
b, A minták textúráját jellemző XRD vonalintenzitás-arány, $I(200)/I(111)$ a Cu réteg vastagságával jelentősen változik. Az (200) reflexió a vastagság növelésével csökken a $0,5 \text{ nm} < d_{\text{Cu}} < 2,5 \text{ nm}$ tartományban, és 2,5 nm-es Cu réteg vastagságnál a minta egyöntetűen (111) textúrát mutat. A Cu réteg vastagságának további növelésével a (200) reflexió újra monoton növekedésnek indul. (6. ábra)

c, A hcp-Co hányad csökkenésével és a textúra egyre tökéletesebbé válásával párhuzamosan változik az XRD csúcs félértékszélessége, amely a $2,5 \text{ nm} < d_{\text{Cu}} < 3,5 \text{ nm}$ tartományban a legkisebb, jelezve a viszonylag nagy kristályok keletkezését. (6. ábra)

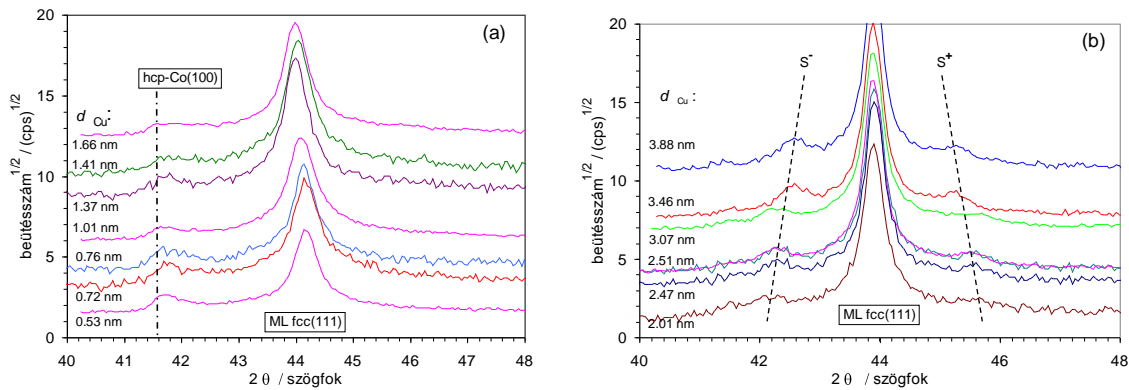
d, A rézréteg kb. 2 nm-es vastagsága mellett megjelenik a röntgendiffrakciós (XRD) képen a multiréteg periodicitás által okozott ún. szatellit csúcs. A szatellit csúcsok helyzetéből számolt rétegpár-vastagság jól egyezik a nominális rétegpár-vastagsággal. Az elsőrendű szatellit csúcs még 4 nm-es Cu réteg vastagságnál is kimutatható. (7. ábra, következő oldal)

e, A multiréteg minták mágneses ellenállása $d_{\text{Cu}} < 1,5 \text{ nm}$ esetén anizotróp mágneses ellenállást (AMR) mutat. Az óriás mágneses ellenállás (GMR) kb. $d_{\text{Cu}} = 3,5 \text{ nm}$ rétegvastagságig nő, majd a réteghatárok gyakoriságának csökkenése miatt lassan csökkenni kezd.

f, A minták koercitív tere és a mágneses ellenállás görbék csúcspozíciója ugyancsak az $1,5 \text{ nm} < d_{\text{Cu}} < 3,5 \text{ nm}$ tartományban változik lényegesen, kezdve a tömbi kobaltra jellemző értéktől és eljutva egy jól definiált multirétegre jellemző értékig.



6. ábra:
[Co(2,7nm)/Cu(d_{Cu})] \times N multirétegek XRD méréseiből származtatott adatok
□ és • : XRD vonalintenzitás arányok,
Δ : szatellit csúcsok helyzetéből számolt rétegpár-vastagság



7. ábra:

A Si/Cr(5nm)/Cu(20nm)// [Co(2,7nm)/Cu(d_{Cu})] x N multirétegeken mért XRD görbék a kis (a ábra) és nagy (b ábra) Cu rétegvastagság tartományában

A szerkezeti jellemzők és a magnetotranszport sajátosságok figyelembe vételével a következő egységes képet alkothatjuk a tanulmányozott multirétegek viselkedéséről: Kis Cu rétegvastagság esetén a Co rétegek elhatárolása nem tökéletes, mivel a Cu rétegben található folytonossági hiányok miatt a szomszédos Co rétegek ferromágneses csatolásba kerülnek. A megfelelő elhatárolás hiánya módot ad a Co legkedvezőbb (hcp) szerkezetű kristályainak képződésére. Ugyancsak a Co rétegeket elválasztó Cu réteg folytonossági hiánya okozza azt, hogy a tömbi kobre jellemző AMR viselkedést tapasztalunk. A Co rétegek elhatárolásának teljessé válásával alakul ki a multi-rétegekre jellemző GMR viselkedés, ami elegendően nagy Cu rétegvastagságnál következik be.

A saját mintákon mért adatok és nagyszámú független kísérleti adat elemzésével megmutattuk, hogy az elektrokémiai leválasztással készült multirétegekben a szomszédos mágneses rétegek mágnesezettsége között antiferromágneses csatolás makroszkopikus skálán nem mutatható ki. A korábbi ilyen irányú irodalmi utalások rendszerint tévedésen vagy kifejezett félreértésen alapulnak.

4. Hibaszerkezet kialakulása elektrokémiai úton leválasztott Co-Cu/Cu multirétegekben [5]

A 3. pontban felsorolt eredmények egy részét részletesebb szerkezetvizsgálati módszerrel is alátámasztottuk. Co/Cu multirétegek nagyszögű röntgendiffraktogramjainak (WAXS) illesztése megmutatta, hogy az illesztés a $d_{Cu} > 2,4$ nm tartományban jó statisztikával elvégezhető. Abban a tartományban viszont, ahol a Cu réteg még nem folytonos, a mért és a multiréteg modell alapján számolt diffrakciós görbék között lényeges eltérés mutatkozik, jelezvén az alkalmazott modell helytelen mivoltát.

Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével készült felvételek a minták periódusos jellegét megerősítették, illetve igazolták a multirétegek névleges periodicitásának helyességét. A TEM képek megmutatták, hogy a hordozótól a növekedési irányban távolodva a mintán belüli rétegek egyre hullámosabbak. A Co és a Cu rétegek hullámossága egymással egyrészt korrelált, másrészt a rétegek hullámossága miatti vastagság-ingadozás kumulatív jellegű, azaz a leválasztás előrehaladtával halmozódik, és ahol az egyes rétegek vastagsága az átlagnál nagyobb, ott alakul ki a minta felszínén kiemelkedő terület. (Az itt nyert tapasztalatokat hasznosítottuk a 9. pontban leírt vizsgálatoknál.)

A kumulált határréteg-hullámszórás a kisszögű röntgendiffraktogramokon (SAXS) rezonáns diffúz szórás formájában jelentkezik. A SAXS görbéket – hasonlóan a WAXS görbékhez – csak a $d_{Cu} > 2,4$ nm tartományban lehet a multiréteg modell keretében értelmezni.

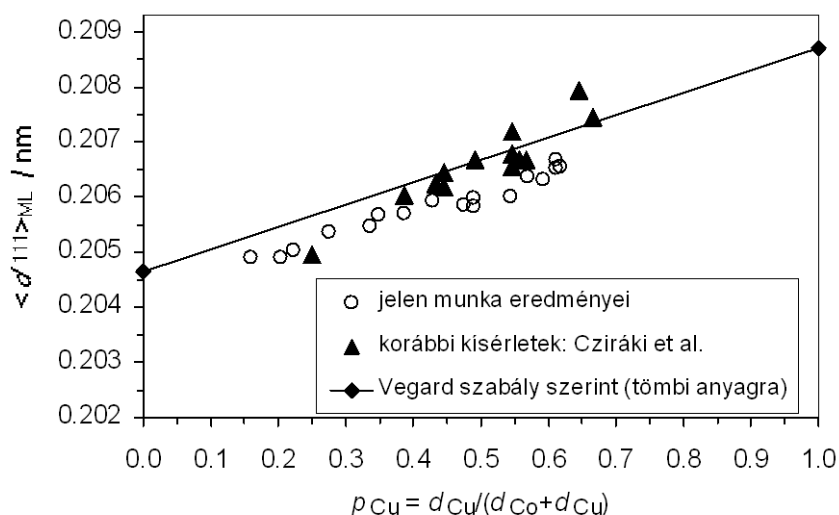
A multiréteg szerkezetből adódó rácsillesztetlenség a mintában mechanikai feszültség kialakulását eredményezi, amit a rendszer rácshibák képződésén keresztül vezet le. A Co/Cu multirétegekben a mikroszkopikus ikerkristályok képződése bizonyult a legjellemzőbb hibatípusnak. Ez a hibatípus hozzájárul ahhoz, hogy a minták fajlagos ellenállása viszonylag nagy, így a spinfüggő szórást mutató relatív járuléka, a GMR alatta marad a fizikai módszerekkel előállított mintákon mért GMR-nak.

5. A növekedés irányában és laterálisan mért rácsávolságok Co/Cu multirétegekben [3,5]

A multiréteg filmekben hagyományos Θ - 2Θ mérési elrendezésben felvett XRD adatok a multirétegek növekedési irányában mért (azaz a felület normálisa irányában vett) rácsávolságairól adnak számot. Amennyiben a multiréteget alkotó egyes rétegek koherens szuperrácsot képeznek, az így mért rácsávolságok az alkotóelemek tiszta módosulatához képest eltérő értéket vesznek fel.

Az „eltérő érték” azonban nem jelent egyszerű átlagot, sőt, olykor még a két elem tömbi módosulatához képest köztes értéket sem. A rácsillesztésnél figyelembe kell venni azt a tényt, hogy a multirétegek síkjában mért rácsávolságoknak azonosnak kell lenniük, ezt jelenti ugyanis a szuperrács kialakulása. Ez a feltétel meghatározza a feszültségtenzor és a deformációs tenzor számos elemét, a fennmaradókat pedig úgy kell meghatározni, hogy a teljes mechanikai energia minimális legyen.

A részletes számolások és a mérések azt mutatták, hogy a legkedvezőbb eset akkor valósul meg, ha a Co/Cu multirétegek növekedési irányában mért rácsávolsága valamivel kisebb lesz, mint a Vegard-szabályból az azonos bruttó összetételű homogén ötvözetre kapható átlagos érték (8. ábra). Ez a két fém deformációs állandóinak különbsége miatt alakul ki.



8. ábra:

A Si/Cr(5nm)/Cu(20nm)// [Co(2,7nm)/Cu(d_{Cu})] x N multirétegekben mért XRD görbékéből számított rácsávolságok és azok viszonya az azonos bruttó összetételű a tömbi anyagra a Vegard szabály alapján számított értékhez

6. Kísérletek pszeudo-spinszelep rendszerek létrehozására [6]

Si/Cr/Cu hordozóval készített mintákban vizsgáltuk a mágnesezési folyamatokat és a magnetotranszport sajátságokat $[\text{Co}(1,4\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})/\text{Co}(4,4\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})] \times N$ négyes multiréteg szerkezetekben, valamint ugyanezeket a sajátságokat a megfelelő rétegpárokat tartalmazó szerkezetekben $\{ \text{Co}(1,4\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm}), \text{ill. } \text{Co}(4,4\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm}) \}$. Míg a kétrétegű mintákban a különféle Co rétegvastagságoknak megfelelően lényegesen különböző koercitív tereket észleltünk (kb. 40 Oe a nagyobb és 300 Oe a kisebb Co vastagságnál), a négyes multiréteget tartalmazó mintákban a kettős rétegekben észlelt sajátságok egyfajta átlagát észleltük a várt pszeudo-spinszelep viselkedés helyett. Hasonló viselkedés mutatkozott egészen 10 nm Cu rétegvastagságig. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy még 10 nm Cu vastagságnál sem lehet kizárni a mágnesező kölcsönhatást a szomszédos mágnesező rétegek között. Emiatt a szomszédos mágnesező rétegek viselkedése nem lehet egymástól független, és így a mágnesező tulajdonságok kiátlagolását tapasztaljuk. Ugyancsak gondot jelentett a koercitív tér túlságosan széles eloszlása az 1,4 nm Co réteg vastagság esetén. A pszeudo-spinszelep viselkedés eléréséhez ugyanis igen keskeny koercitív tér eloszlású rétegeket kell létrehozni.

A pszeudo-spinszelep viselkedés elérése érdekében megkíséreltük egyrészt a vékony Co rétegek rétegszámát megnövelni, egyúttal pedig a vékony és vastag Co rétegek elválasztását jobban biztosítani. Az ennek érdekében leválasztott multiréteg szerkezete a következő volt:

$$[\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/ \mathbf{Cu} / \mathbf{Co} / \mathbf{Cu} / \text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}] \times N,$$

ahol a vékonyabb Co réteg vastagsága 1,4 nm, a vastagabb **Co** rétege 5 nm volt. A Cu rétegek vastagsága ugyancsak különbözött: a vékonyabb Cu rétegnél a vastagság értéke 3,5 nm, a vastagabb **Cu** réteg esetén 5,0 nm volt. A mágnesező ellenállás görbéken itt már megjelent a kétféle réteg különböző kapcsolási tere, ami összhangban van a pszeudo-spinszelep viselkedéssel. Ugyanakkor a mágnesező ellenállás görbe csúcsa helyett nem látunk plató szakaszt.

A pályázati anyagban felsorolt kutatási módszereken túl magneto-optikai Kerr-effektus mérésével is megvizsgáltuk a multiréteg bevonatok felszínét. Egyértelműen kimutatható volt, hogy 1,4 nm mágnesező réteg vastagság esetén a rétegpárok számának növelésével a felülethez közeli rétegek koercitív ereje lényegesen megnő. Hasonló hatást 4,4 nm Co réteg vastagság esetén nem tapasztaltunk. A mérési adatok azt is jelezték, hogy a felülethez közeli 1-2 mágnesező réteg átmágnesezési folyamatai nem teljesen azonosak a tömbi anyag mágnesezési folyamataival. Ez a jelenség további vizsgálatokat igényel.

Co-Ni-Cu/Cu összetételű multirétegek leválasztásával is megkíséreltünk pszeudo-spinszelep szerkezeteket létrehozni. Állandó mágnesező réteg vastagság mellett a Cu réteg vastagságát a 2-10 nm tartományban változtattuk. A rétegpárokat tartalmazó multiréteges minták magnetotranszport viselkedése a várakozásoknak megfelelő volt, azaz a mágnesező ellenállás a Cu réteg vastagságával csökkent, ill. a koercitív erő a mágnesező réteg vastagságának csökkenésével nőtt. A két különböző vastagságú mágnesező réteget tartalmazó, négyes rétegszerkezetű minták viselkedése azonban nem mutatja a várt jelenséget, azaz azt, hogy a két eltérő vastagságú réteg átmágnesezési folyamatai más-más mágnesező térnél következnek be. E tekintetben a Co-Cu/Cu multirétegekhez hasonló viselkedést tapasztaltunk.

7. Co-Ag/Ag multirétegek [7]

A multirétegekkel kapcsolatos munkáinkat a pályázati anyagban szereplő anyagcsoporthoz képest kiegészítettük Co-Ag/Ag multirétegekkel. A Co-Ag/Ag multirétegek előállításához olyan fürdőket vettünk alapul, amelyekből sikerült Co-Ag ötvözeteket leválasztani. A Co-Ag/Ag multirétegeknél azért vártunk kedvező magnetotranszport sajátságokat, mert a két fém elegyedése egyensúlyi körülmények között szinte zérus, így éles határfelületek kialakulására lehetett számítani a multirétegekben. Ugyanakkor ezen a rendszeren korábban végzett vizsgálatok részben ellentmondóak voltak, és csak elvétve közöltek komplex szerkezet-vizsgálati és részletes magnetotranszport eredményeket.

A Co-Ag/Ag multirétegek leválasztásának optimalizálásához sikerrel alkalmaztuk azt az eljárást, amit Co-Cu/Cu multirétegekhez fejlesztettünk ki [8], és a kísérletek tanúsága szerint bármely normális együttleválást mutató fém pár esetén jól alkalmazható. A kapott multirétegek szobahőmérsékleten 1 % körüli mágneses ellenállást mutattak, amely a mintákat 20 K körüli hőmérsékletre hűtve 2,5 %-ra nőtt. A kapott magnetotranszport sajátságok a kölcsönható szuperparamágneses rendszerek modelljével voltak értelmezhetőek. A szerkezetvizsgálatok megmutatták, hogy szuperrács nem képződött, és a Co hcp, az Ag fcc módosulatban vált le. A textúra a kétféle fémre nézve olyan volt, hogy a legkisebb rácscsillapítatlanságot jelentő, de azonos szimmetriájú rácscsillapítatlanságok illeszkedhettek egymáshoz.

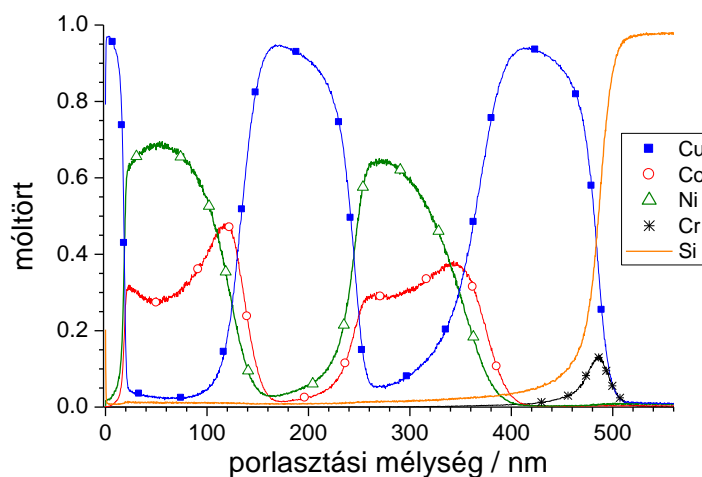
8. Két mágneses elemet tartalmazó multirétegek mélységprofil-analízise [9-11]

Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Co/Cu multirétegek összetételét vizsgáltuk a mágneses réteg vastagságának függvényében. A leválasztáshoz használt fürdőben a $c(\text{Co}^{2+})/[c(\text{Co}^{2+})+c(\text{Ni}^{2+})]$ arány számos értéke mellett mértük meg a levált tömbi ötvözetben és Ni-Co/Cu multirétegben az $y(\text{Co})/[y(\text{Co})+y(\text{Ni})]$ arányt. Az eredmények azt mutatták, hogy a vékony mágneses réteget tartalmazó multirétegek mindig viszonylag dúsak kobaltra nézve, a Ni-Co réteg vastagságának növelésével viszont az arány egyre jobban megközelíti az azonos körülmények között leválasztott tömbi ötvözet összetételét. Ebből logikusan következik az a feltételezés, hogy a mágneses rétegben a növekedési irányban számottevő összetételi gradiensnek kell mutatkoznia, hiszen a Cu réteget követően leváló Ni-Co ötvözet első atomi rétegeinek összetétele nincs miért változzon.

A várt változást szekunder semleges tömegspektrometriás (Secondary Neutral Mass Spectrometry, SNMS) módszerrel ki is mutattuk. Míg a bruttó összetétel mérésével a fellépő koncentráció-gradiensre akár 1,2 nm-es vagy ennél vastagabb Ni-Co rétegvastagságnál következtetni lehetett, az SNMS módszer csak lényegesen vastagabb, 30 nm-t meghaladó Ni-Co rétegvastagságok esetén adott támpontot a fellépő összetételi változás becsléséhez. Ennek okát részben az elektrokémiai leválasztással kapott minták viszonylag nagy felületi érdességében kereshetjük. (Lásd a 9. és 10. pontot is.)

Az SNMS vizsgálatok megmutatták, hogy a Ni-Co rétegek összetétele a leválás előrehaladtával valóban változik, de nem teljesen olyan módon, mint azt a bruttó összetételből becsültük (9. ábra). A leválás elején a fém kobaltban gazdag, majd a Ni tartalom nő. A leválási körülményektől függően a vizsgált közegben 60-80 nm Ni-Co rétegvastagság elérése után a Ni tartalom kismértékben újból csökkenni kezd. Ezt a másodlagos változást két dologgal magyarázhatjuk. Egyrészt, az oldat kiürül az elektrokémiailag aktív komponensekre nézve, így sűrűsége csökken, és emiatt áramlás indulhat meg. Az áramlás keverő hatásának

eredményeként a preferáltan leváló Co leválási sebessége nő. A másik lehetőség, hogy a nikkelen gazdag felületen a hidrogén leválása intenzívebben megy végbe, mint a kobalt felületén, így az elektrolit szintén keveredik, de a melléreakcióban fejlődő hidrogén eltávozásának eredményeként.



9. ábra:

Mért SNMS mélységprofil görbék a következő multiréteg szerkezetre:
Si/Cr(5nm)/Cu(10nm) // Cu(100nm)/CoNiCu(100nm)/Cu(100nm)/CoNiCu(100nm)/Cu(20nm)

A mélységprofilban tapasztalt változások leírására matematikai formába öntött modellt is javasoltunk [11]. Ebben kifejeződik, hogy a bruttó összetétel és a mélységprofil-analízissel megállapított helyi összetétel egymással integrál-differenciál viszonyban vannak. Ez az oka annak is, hogy bár a jelenségről alkotott összképet a bruttó összetétel is nagyjából tükrözi, a finom részletek csak az SNMS vizsgálatokkal voltak feltárhatók, mivel a bruttó összetétel mérési pontossága a paraméter integrális jellege (és az integrális jelleggel együtt járó simító, a finom változásokat elnyomó hatás) ezt nem teszi lehetővé.

Az elektrokémiai multirétegeken megkezdett SNMS vizsgálatok újszerűek. Ennek köszönhető, hogy az atomspektroszkópia vezető folyóirata éves összefoglalójában a jelen pályázatban támogatott munkánkat egy teljes bekezdésben idézte [12].

9. A „reverz” mélységprofil-analízis módszerének kifejlesztése

Az elektrokémiai úton leválasztott multirétegeken készült korábbi mélységprofil vizsgálatok egyöntetűen azt mutatták, hogy a rétegek febonatása bármely analitikai módszer alkalmazásakor csak abban az esetben volt lehetséges, ha a rétegvastagság elég nagy. Sok munkában akár 20 nm körüli átmeneti tartományt is találtak az elektrolitikus multirétegek egyes rétegei között. Ugyanakkor a szakirodalom egységes abban, hogy 2-3 nm-es rétegvastagságok esetén is jól elkülönült, éles határfelületeket mutató réteges szerkezetű anyagok választhatók le. Ezt TEM, XRD és elektromos transzport vizsgálatok egyaránt igazolják.

A jelen munka keretében végzett mélységprofil analízis azt mutatta, hogy hagyományos módon nem lehet a rétegeket az SNMS mélységprofil görbéken elkülöníteni, ha a rétegvastagságok 5 nm alá csökkennek. Ugyanakkor világos volt, hogy az elégtelen feloldásnak nem az SNMS módszer az oka, hiszen az 1 nm-es mélységi feloldásra is képes. Ezért

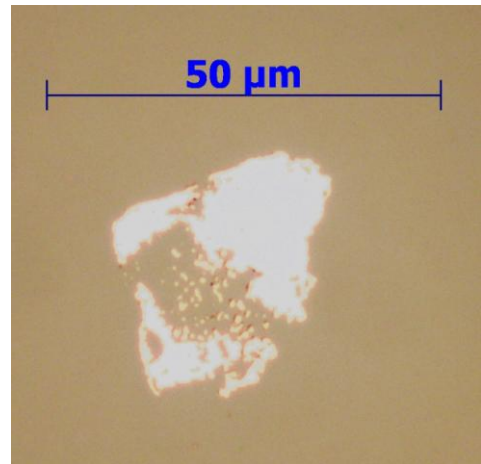
megpróbáltuk a sikertelenség okát a leválasztott multirétegek viszonylag nagy felületi érdességében keresni. Nyilvánvaló volt, hogy ha az analízist a leválasztás végén kapott érdes felület felől indítjuk, akkor a hullámos felületi profil beáramlása az anyagba összemossa még a leválasztás elején viszonylag síkszerűen leváló rétegeket is. Az összemosódás ráadásul nem számolható, mert ehhez a felület tényleges alakját pontról pontra kellene figyelembe venni.

A probléma megoldására a következő módszert fejlesztettük ki: A Si/Cr(5nm)/Cu(20nm) hordozóra először Co/Cu multiréteget választottunk le. Ezt követően a cella megbontása nélkül elektrolitot cseréltünk, és az elektrolízist egy Ni réteg felvitelével folytattuk. Az így leválasztott Ni réteg vastagsága 2 μm vagy annál nagyobb volt. A cella megbontását követően a kész minta alatt a Si lemezt a hátsó oldalán megkarcoltuk és úgy törtük el, hogy a minta a hajlítás irányát tekintve a konkáv oldalra kerüljön és ne legyen kitéve szakító irányú terhelésnek. Ekképpen a Si lapka eltörtött ugyan, de a minta a Ni réteg kellő szakítószilárdsága miatt egy darabban maradt, és a Si/fém határfelület mentén a mintát el lehetett választani az Si lemeztől.

A Si lapkától elválasztott fémes minta ugyan többletként tartalmazta a korábban párologtatással rávitt Cr és Cu réteget, de ez a mélységprofil vizsgálatokban nem jelentett semmiféle hátrányt. A kapott fémes minta felületi érdessége viszont összemérhető volt a hordozóként használt Si lap 1 nm körüli felületi érdességével.

A mélységprofil vizsgálatokat tehát egy igen kis érdességgel rendelkező felület irányából lehetett megkezdeni. Ráadásul pont arról az anyagrészeletről, nevezetesen a hordozó körüli zónáról kaptuk a legrészletesebb felbontású adatokat, ahonnan korábban a hagyományos porlasztási irány alkalmazásával a legkisebb felbontású adatok származtak. Ezt a mélységi analitikai mintaelőkészítési technikát neveztük el „reverz” mélységprofil analízisnek.

A mintakészítés jól ellenőrizhető a fémes bevonat lehúzása után visszamaradó Si lemez egyszerű optikai mikroszkópi vizsgálatával (10. ábra). Azért célszerű a Si felületet ellenőrizni, mivel a Si felület sík, a lehúzott fémfólia pedig rendszerint pöndörödik, továbbá a Si/fém kontraszt sokkal jobb, mint a Cu/Co vagy Cr/Cu kontraszt. A visszamaradó Si felület világosan mutatja a sérüléseket, ugyanakkor mindig elég nagy hibamentes terület maradt ahhoz, hogy az SNMS vizsgálatokhoz szükséges 2-3 mm átmérőjű sértetlen folt rendelkezésre álljon.

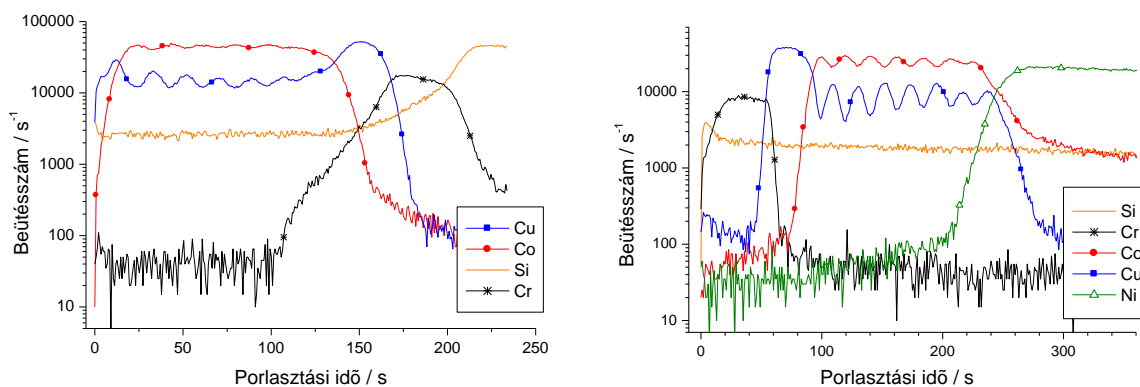


10. ábra:
Si/Cr(5nm)/Cu(20nm) hordozóról a minta leválasztása után visszamaradó Si felületen észlelt tipikus hibahely (optikai mikroszkópi felvétel)

A reverz mélységprofil analízis teljesen újszerű terület. Nemcsak az elektrokémiai úton leválasztott anyagoknál nem található semmiféle szakirodalmi előzmény, de egyéb módszerekkel előállított anyagoknál sem. Az elektrokémiai leválasztás mint a vizsgálandó minta fedéséhez szükséges technika azonban máshol is hasznosnak bizonyulhat, mivel a párologtatásnál gyorsabb rétegnövesztést tesz lehetővé veszteség nélkül.

10. Co/Cu multirétegek vizsgálata reverz mélységprofil-analízissel

Első lépésként összehasonlítottuk a hagyományos és a reverz porlasztási iránnyal mért mélységprofil adatokat azonos összetételű Co/Cu multiréteg mintákon [13]. Azt találtuk, hogy míg a jelintenzitás ingadozása a hagyományos porlasztás esetén 10% volt Co és 24 % Cu esetén, ugyanezen adatok 38%-ot és 60%-ot értek el a reverz porlasztás során (11. ábra). A reverz porlasztás során az adatok jóval kevésbé szórtak, mint hagyományos porlasztás esetén.



11. ábra:

Hagyományos (bal oldali ábra) és reverz (jobb oldali ábra) SNMS mélységprofil görbék összehasonlítása. A vizsgált minták rétegszerkezete:
 Hagományos minta: Si / Cr(5nm) / Cu(20nm) // [Co(5.5nm) / Cu(4.4nm)] X 7 ;
 Reverz minta: Cr(5nm) / Cu(20nm) // [Co(5.5nm) / Cu(4.4nm)] X 7 // Ni

5 nm-nél nagyobb vastagságú rétegeket tartalmazó multirétegek esetén a reverz mélységprofil adatok a porlasztás kezdetén megközelítették a várt határréteg-élességet, nagyobb porlasztási mélység esetén viszont a jelintenzitások közel exponenciális burkológörbék közé illeszkedve egy átlagértékhez tartottak (lásd később a 12. ábrán).

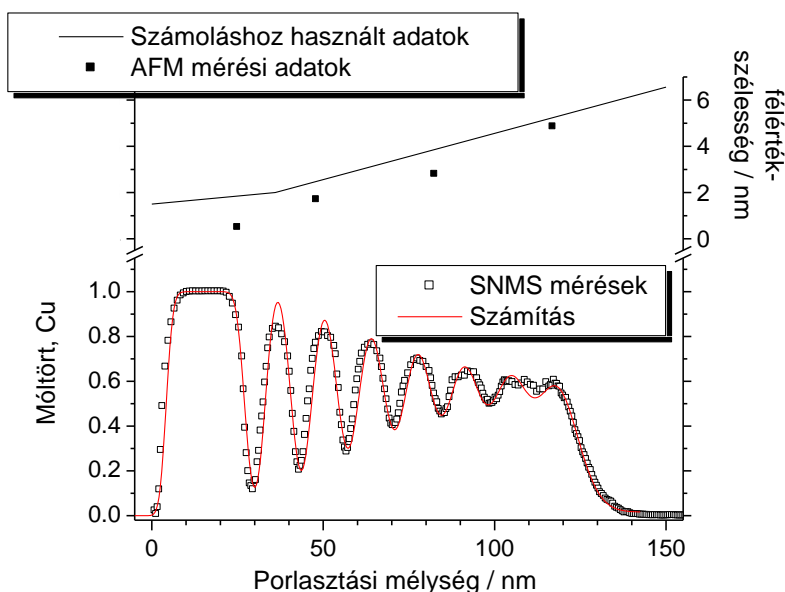
A reverz mélységprofil görbék viselkedését a következő módon igyekeztünk megmagyarázni: A multirétegek leválasztása során a rétegek nem teljesen egyenletesen nőnek, és bizonyos zónák jobban kiemelkednek. Feltételeztük, hogy a végső felület hullámos jellege fokozatosan alakul ki, és a végső felület egyenetlensége szigorúan korrelál az adott helyen az összes korábbi réteg vastagságának ingadozásával. Ez megfelel a korábban ismertetett részletes szerkezetvizsgálat következtetéseinek (jelen beszámoló 4. pontja).

A felület érdességének változását atomerő mikroszkópi (AFM) felvételekkel jellemeztük a multiréteg leválasztás különböző fázisaiban. Ahogy vártuk is, a felületi érdesség a leválasztás előrehaladtával nő. A kapott eloszlásgörbéket Gauss (G) függvénnyel illesztettük, és a kapott görbék félérték-szélességét (σ) rendeltük hozzá a teljes átlagos mintavastagsághoz. A reverz porlasztás során az adott krátermélységnél (x) várt összetételt ($y_{EXP}(x)$) úgy számoltuk ki, mint a névleges mélységprofil jellemző négyszöghullám-függvény (y_{NOM}) és a mélységgel változó félérték-szélességű Gauss függvény szorzatintegrálja:

$$y_{EXP}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} y_{NOM}(x') G(x', x, \sigma(x)) dx'$$

Ez a módszer csak a reverz mélységprofil analízisnél alkalmazható, mert itt a porlasztási front végig síkszerű, és a felület egyenetlenségét sem kell helyről helyre figyelembe venni, hanem befoglalható egy statisztikus eloszlásfüggvénybe.

Az SNMS méréssel kapott, valamint a fenti módszerrel számolt mélységprofil adatokat összehasonlítva igen jó egyezés adódik [14] (12. ábra). Az adatok közvetve bizonyítják, hogy a felület egy adott pontjának magasság-eltérése az átlagos értéktől az egyes rétegek adott helyen vett vastagság-ingadozásával korrelál. Figyelemre méltó, hogy a modell nem veszi figyelembe a réteghatárokon bekövetkező elmosódást (összhangban a TEM eredményekkel), és így is a kísérletekkel összhangban lévő eredményt szolgáltat.



12. ábra:

Reverz SNMS mélységprofil görbe összehasonlítása a felületi érdesség figyelembe vételén alapuló számított mélységprofilal. Figyelemre méltó az ábra alsó részén a mért és számolt mélységprofil függvény szinte egybeeső lefutása. A vizsgált minta rétegszerkezete: Reverz minta: Cr(5nm) / Cu(20nm) // [Co(7.0nm)/Cu(5.5nm)] X 7 // Ni

11. Elektrokémiai leválasztással létrehozott Fe-Co-Ni ötvözetek reverz mélységprofil-analízise

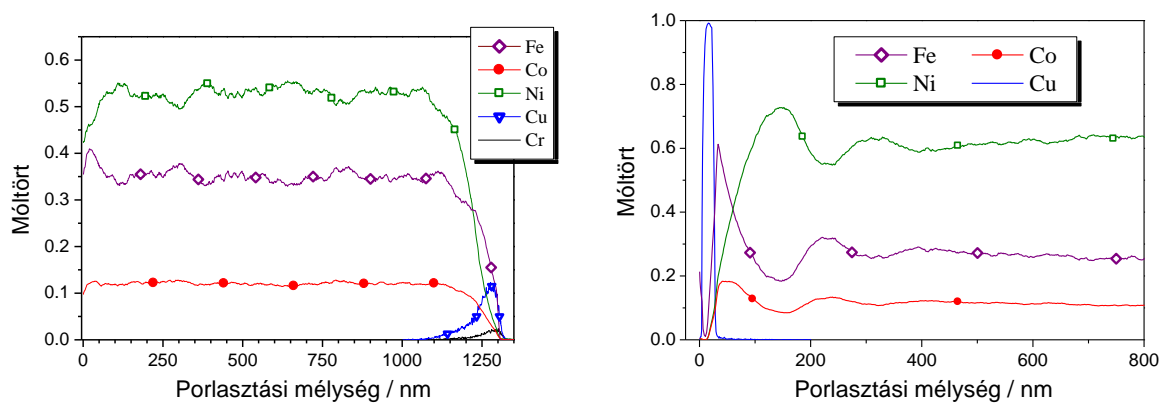
A Ni-Co ötvözetek vizsgálata során feltártuk, hogy a leválasztás során fokozatosan változó összetétel két hatás eredményeként alakul ki. Egyrészt, a Co preferáltan válik le a Ni mellett, azaz: a Co^{2+}/Co rendszer standardpotenciálja ugyan negatívabb, mint a Ni^{2+}/Ni rendszeré, a két fémso közös oldatából mégis kobaltban dús ötvözet választható le akkor is, ha nikkelen dús fürdőt alkalmazunk. Ez magyarázza a Co kezdeti nagy koncentrációját a levált rétegben. A kezdeti leválás azonban a katód közeli oldat részleges kimerüléséhez vezet, és állandó áram mellett a Ni leválási sebessége így meg kell, hogy nőjön.

A fenti tapasztalatok után szinte kézenfekvő volt, hogy a Fe-Co-Ni rendszerben hasonló jelenségre számíthatunk. A Fe-Co-Ni rendszerben bármelyik lehetséges fém párt is választjuk, a kevésbé nemes fém preferált leválását tapasztaljuk. Ezért kell a fürdő összetételét úgy megválasztani, hogy az egyes fémso koncentrációja a preferenciából adódó sorrenddel ellentétesen változzon. Például, ha a komponenseket összemérhető arányban tartalmazó ötvözetet kívánunk leválasztani, a $c(\text{Fe}^{2+}) \ll c(\text{Co}^{2+}) \ll c(\text{Ni}^{2+})$ összefüggésnek kell teljesülnie. Az általunk alkalmazott fürdőkben a koncentrációkat a következő értékeknek választottuk: $c(\text{Fe}^{2+}) = 25 \text{ mM}$, $c(\text{Co}^{2+}) = 75 \text{ mM}$, $c(\text{Ni}^{2+}) = 200 \text{ mM}$. Hasonló koncent-

rációkat más szerzők is alkalmaztak korábbi munkákban, így könnyű volt a saját eredményeket a szakirodalmi adatokkal összehasonlítani. A Fe-Co-Ni rendszer kutatása azért is igen jelentős, mert mindhárom komponens felhasználásával nagy telítési indukciójú és mágnesesen igen lágy anyagok készíthetők akár elektrokémiai leválasztással is.

Különbség volt a korábbi Co/Cu multirétegekhez képest, hogy reverz mélységprofil-analízishez a Fe-Co-Ni réteget először egy Zn réteggel fedtük, hogy a mágneses réteg határát világosan detektálhassuk. Ezt követte a harmadik (Ni) réteg, amely a jó szakítószilárdság érdekében mindenképpen szükséges volt (a Zn réteg egymagában túl rideg és törékeny, így nem ad megfelelően nagy felületű összefüggő mintát a hordozóról való elválasztáskor).

A hagyományos és reverz porlasztás hatékonyságát ez esetben nemcsak analóg, de **azonos** minta felhasználásával is sikerült megmérünk [15]. Az eredmények a 13. ábrán láthatók.



13. ábra:

Egy adott Fe-Co-Ni ötvözet hagyományos (bal oldali ábra) és reverz (jobb oldali ábra) SNMS mélységprofil görbéje
(A kevésbé lényeges komponenseket /Si, Zn, S/ az érthetőség kedvéért elhagytuk.)

A kapott görbék világosan mutatják, hogy a hordozóhoz közeli zónáról a reverz mélységprofil görbe lényegesen jobb felbontású eredményt szolgáltat, mint a hagyományos módon készült mérés. A hagyományos mérésnél a hordozóhoz tartozó Cr és Cu rétegek igen elmosódottan látszanak, és a rájuk jellemző intenzitásgörbe félértékszélessége majdnem egy egész nagyságrenddel nagyobb a tényleges vastagságnál. Így nem meglepő, hogy a hagyományos mélységprofil görbén a Fe-Co-Ni ötvözet hordozó közeli zónája lényegében az átlagos tömbi összetételnek megfelelő összetétellel mutatkozik meg. A komponensek koncentrációjának hirtelen változására a hordozó közeli zónában a hagyományos mélységprofil görbéken semmi nem utal.

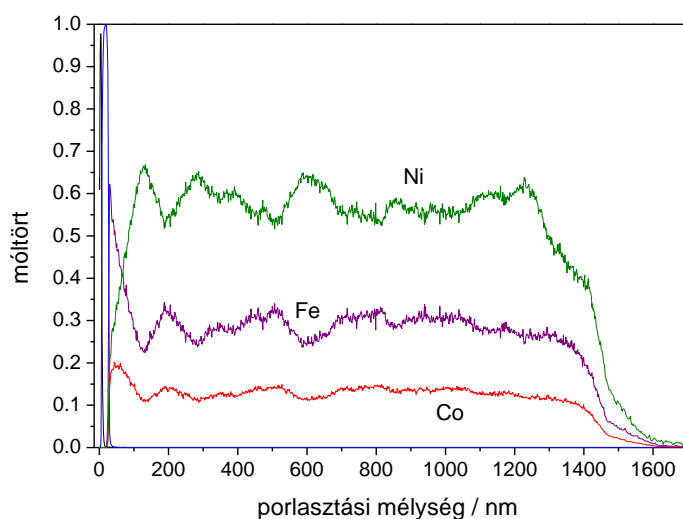
A 13. ábra jobb oldalán bemutatott reverz mélységprofil függvény ellenben a következőt mutatja: A leválasztás vasban dús réteggel indul, ami meg is felel a leválási preferenciák diktálta összetételnek. Mivel azonban a Fe^{2+} koncentrációja az leválasztandó három fém koncentrációja közül a legkisebb, az oldat gyorsan kimerül a katód környezetében. Ezért gyakorlatilag rögtön a leválás kezdetétől fogva növekszik a leválasztott rétegben a kobalt koncentrációja is, ami hamarosan el is éri a maximumát. A Fe és Co maximuma a levált anyag első kb. 60 nm-es rétegében még világosan elkülönül. A katód környezetében a Co^{2+} koncentrációja szintén gyorsan csökken, így az állandó áram fenntartását a Ni leválása biztosítja. A levált ötvözet Ni tartalma kb. 150 nm-es porlasztási mélységnél éri el a maximumát. A fent leírt viselkedés analóg a Ni-Co ötvözeteknél tapasztaltakkal, csupán a

komponensek száma itt eggyel nagyobb. (A szakirodalom korábban egyik jelenségről sem számolt be, így az általunk elért eredmények e tekintetben teljesen újszerűek.)

Még különösebb azonban a 13. ábra jobb oldali grafikonján látható reverz mélységprofil görbék 150 nm feletti porlasztási mélységhez tartozó szakasza. Itt a Ni tartalom váratlanul csökkenni kezd, míg a Co és Fe tartalom immár szimultán nő, szemben a leválás kezdeti szakaszával, ahol a Co és Fe koncentrációinak változása egymástól független volt. Az újabb változás egy lassan csillapodó oszcilláció kezdete, feltéve, hogy az SNMS mérés elég pontos. Óvatosabb megfogalmazásban, az oszcilláció fellépte ez esetben bizonyítottan tekinthető, de az már nem állapítható meg teljes bizonyossággal, hogy az oszcilláció valóban csillapodik-e vagy csupán az SNMS mérés mélységi felbontása nem teszi lehetővé még több periódus észlelését.

A 150 nm-t meghaladó mélységben észlelt oszcillációt magyarázatunk szerint az okozza, hogy a nikkelen feldúsuló ötvözetben lecsökken a hidrogénleválás túlfeszültsége, mivel a nikkelen lényegesen jobb elektrokatalitikus sajátságú fém, mint akár a vas, akár a kobalt. Ennek eredményeként felgyorsul a hidrogénfejlődés, és az eltávozó hidrogén megkeveri az oldatot. Ennek eredményeként megnő a Co^{2+} és Fe^{2+} konvektív transzportjának sebessége, és mindkét utóbbi preferált leválási fém leválási sebessége megnő. A konvektív transzport kielégítően magyarázza, hogy a vas és a kobalt koncentrációja miért szimultán változik az első Ni-dús réteget követően.

Számos további Fe-Co-Ni mintát készítettünk, amelyben az elektrolit összetételének, a leválást befolyásoló adalékok jelenlétének, a hordozó minőségének, a keverésnek, az áramsűrűségnek és a fém sók arányának hatását tanulmányoztuk. Ezen mintákhoz tartozó SNMS mélységprofil eredmények egy része már rendelkezésre áll. Ezekből látható, hogy a komponensek arányának fluktuációja a levált Fe-Co-Ni ötvözetekben egyes esetekben nem csillapodik a vastagság növekedésével, továbbá az oszcilláció nem is mindig szabályos. A jelenségre a 14. ábrán mutatunk be egy példát. Az összes eddigi észlelés egyöntetű azonban a tekintetben, hogy a kiindulási zónát követően a Co és Fe koncentrációi mindig azonos irányban változnak, a Ni koncentráció pedig mindkettővel ellentétesen.



14. ábra:
Elektrokémiai úton leválasztott Fe-Co-Ni ötvözet reverz mélységprofil adatai. A görbéken jól látható a teljes vastagság mentén fellépő aperiodikus oszcilláció és a Ni koncentráció ellentétes fázisban történő változása a másik két komponenssel összehasonlítva.

A Fe-Co-Ni ötvözetek vizsgálatának lezárása után az első „letter” jellegű, már megjelent közleményt a későbbiekben még egy közlemény fogja követni.

12. Kísérletek szögfeloldásos röntgen-fotoelektron spektroszkópia (ARXPS) alkalmazására elektrokémiai úton leválasztott fémek elemzésében

Számos kísérletet végeztünk elektrokémiai úton leválasztott Ni-Co/Cu multirétegek ARXPS vizsgálatára azzal a céllal, hogy rocsolásmentes módszerrel is kimutassuk a Ni-Co rétegekben korábban már feltárt, a növekedési irányban vett összetételi változást 10 nm alatti rétegvastagságok esetén is. A kísérletekhez olyan mintákat kellett készíteni, amelyekben a záró réteg Cu. Így lehetett ugyanis elkerülni a minta felszínéhez legközelebb eső Ni-Co réteg korrózió okozta károsodását az alkalmazott elektrolit oldatban. A rétegszám minden vizsgált minta esetében 10 alatt maradt.

Az ARXPS vizsgálatok nem hozták meg a kívánt eredményt. A felületet lezáró kb. 4 nm vastagságú Cu réteg ugyan jól láthatóan megvédte az alatta fekvő Ni-Co réteget, de a záró Cu réteg alól származó jelintenzitás a maximum 10 nm behatolási mélységgel rendelkező XPS módszernél túlságosan kicsi volt az összetételi változás pontos leképezéséhez. A kedvezőtlen intenzitásarányok a surlószögű röntgenbesugárzáskor még fokozottabban korlátozták a fedőréteg alatti Ni-Co réteg analízisét.

Az ARXPS vizsgálatok során más anyagokat is megvizsgáltunk. Új tudományos eredményt ugyan nem értünk el, de kiderült, hogy a spektrométer kalibrációjához igen könnyen lehet jól definiált összetételű, homogén nanokristályos ötvözet standardokat készíteni elektrokémiai leválasztással. Az így elkészített standardok alkalmasak voltak inelasztikus szabad úthossz meghatározására az adott anyagokban.

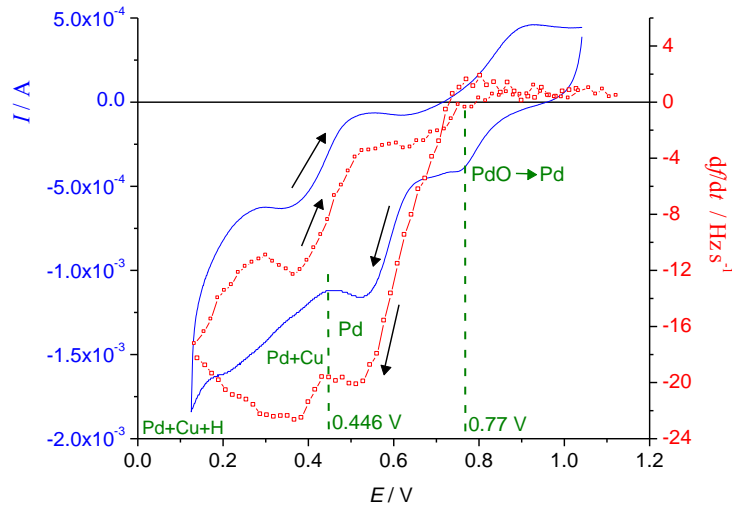
13. Visszacsatolt üzemmódú elektrokémiai leválasztás

A kutatási terv 2. pontjának előirányzatai szerint beszereztünk egy QCM200 típusú elektrokémiai kvarckristály mikromérleg berendezést (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM). A teljes munkaállomás kiépítése érdekében a meglévő EF453 potenciosztát mellé még egy ugyanilyen típusú használt potenciosztátot vásároltunk az EQCM és a multiréteg készítésével foglalkozó munkaállomás független üzemeltetése érdekében.

A QCM200 mikromérleg és a potenciosztát integrálása egyetlen munkaállomássá sikeresen megtörtént, noha a munka a vártnál lényegesen nehezebb volt. Az említett műszerek különböző generációkat képviselnek (különösen a számítógéppel való adatforgalom szempontjából), ami a számítógépes illesztéseknél okozott problémákat. Az elektrokémiai és felületi tömeg adatok mérése most már kétféleképpen is megoldott (egyszerre futó 2 db gyári programmal és egyetlen házi készítésű szoftverrel egyaránt). Az EQCM/potenciosztát munkaállomás működtetéséhez elkészült egy áramló cella, amit perisztaltikus pumpa segítségével üzemeltetünk.

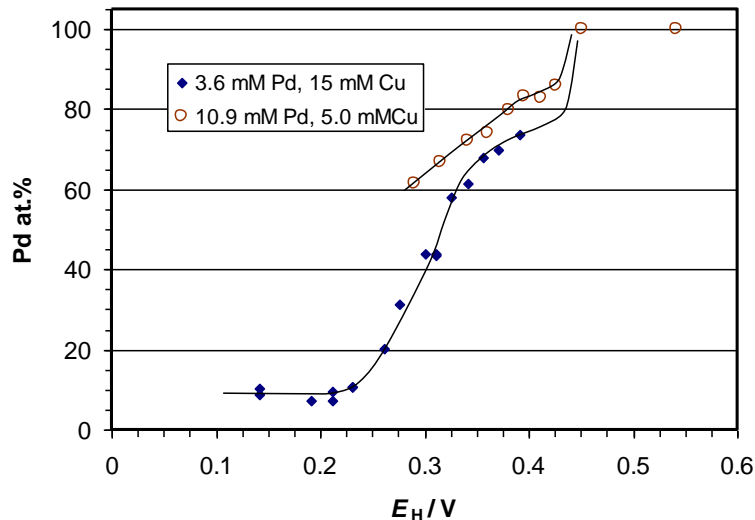
Az előzetes vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a visszacsatolt üzemmód megvalósítása a Cu-Pd elempár esetén kecséget a leghamarabb sikerrel (mindkét fém viszonylag nemes, a moláris tömeg / töltés értékek kellően különböznek). A visszacsatolt üzemmódú leválasztás gyakorlati megvalósítása érdekében ezért részletesen megvizsgáltuk a Pd és Cu együttleválási folyamatait halogenidionoktól mentes közegből. Azt tapasztaltuk, hogy a réz leválása olyan (pozitív) potenciál-tartományban is megtörténik, ahol tömbi rézleválás még nem megy végbe. A tapasztalt anomális együttleválási potenciál-tartomány

egybeesik azzal az intervallummal, ahol a Cu^{2+} ionok előleválása történik Pd elektródokon. Így a leválási folyamat bizonyítottan akkumulatív előleválásként jellemezhető. A nagy negatív potenciálokra való leválást a tömegtranszport határozza meg, így a Cu-ra nézve legdúsabb fémösszetételt az oldatösszetétel és az elektrolit transzportsajátságai együtt szabják meg.



15. ábra:

Cu és Pd együttlévését jellemző ciklikus voltammogram (kék folytonos vonal) és az EQCM görbe deriváltja (piros szimbólumok). A függőleges szaggatott vonalak az egyes folyamatok beindulásához szükséges potenciálokat jelzik.

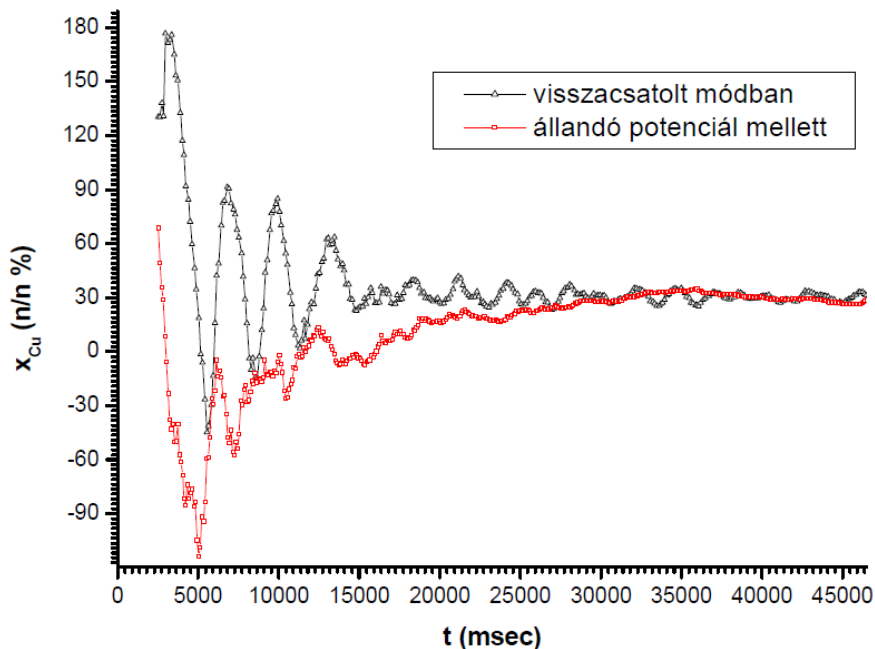


16. ábra:

Elektrokémiai úton leválasztott palládium-réz ötvözetek összetétele a leválasztáskor alkalmazott elektródpotenciál függvényében két Pd:Cu arányra

Számos kísérletet végeztünk visszacsatolt üzemmódú leválasztásra. Az áram- és felületi tömegváltozás adatokat elemezve azt találtuk, hogy a kívánt összetétel beállításához szükséges idő a polarizáció megkezdésétől számítva legalább háromszorosan lerövidíthető (stabilizált módban 8 s, állandó potenciálon 25 s). Adott kívánt összetétel elérése különféle potenciálokról való kísérletindításnál is egyformán megtörténik. A visszacsatolás azonban minden esetben mesterséges oszcillációk keltésével jár együtt, így a módszer tovább finomítandó. A módszer fejlesztésében korlátot jelentett, hogy az adatvételi gyakoriság nem tette lehetővé a kellően finom, gerjedés-mentes szabályozást. A mesterséges oszcilláció a

rendszer rendre olyan potenciál-tartományba vezérelte, ahol már a hidrogénfejlődés is megindult, ami miatt a számított töltés/tömeg arány a (0; 1) tartományon kívüli móltörtet eredményezett, és a rendszer szabályozhatatlanná vált. Az elért eredmények biztató próbálkozásoknak minősíthetők, de egyelőre nem sikerült reprodukálható eredményt elérni és a szabályozott jellegű leválást mélységprofil adatok mérésével igazolni.



17. ábra:

Állandó potenciál mellett és visszacsatolt üzemmód alkalmazása során az EQCM frekvenciaváltozásból és az áthaladt töltésből becsült bevonat összetétel. Jól látható a mesterségesen keltett oszcilláció és az oszcilláló görbe középvonalának gyors konvergenciája.

14. Összefoglalás

A célkitűzéseknek megfelelően sikerült nagymértékben pontosítani és optimalizálni az elektrokémiai leválasztás folyamatát. Az elektrokémiai leválasztással készült ötvözetek és multirétegek összetételei változásairól és szerkezetéről az elvégzett munka eredményeként közel nanométeres pontosságú képet tudunk alkotni.

Az elért eredmények részben annak köszönhetőek, hogy egyébként jól ismert módszerek korábban nem alkalmazott szintézist hoztuk létre. Ilyen módszer-szintézist jelent például a felületi érdesség és mélységprofil adatok együttes kezelése és a hozzá kapcsolódó mélységprofil-számítás. Az SNMS mérések vonatkozásában sikerült különösen jól kiaknázni az SZFKI és az ATOMKI együttműködése kínálta lehetőségeket.

Új módszert fejlesztettünk ki a minták mélységprofil vizsgálatához (reverz módszer), és új oszcillációs jelenséget fedeztünk fel a Fe-Co-Ni ötvözetek elektrokémiai leválasztásával kapcsolatban. A megkezdett vizsgálatokat a jövőben feltétlenül érdemes folytatni, mivel még számos hasonló rendszer vizsgálata hozhat új eredményeket. Ilyen lehet például a Zn-X ötvözetek mélységprofil vizsgálata (X: a vascsoport valamely eleme), ahol az anomális együttleválás a Fe-Co-Ni rendszerhez hasonló mélységi komponens-eloszlást eredményezhet.

Hivatkozások a zárójelentéshez

- [1] Lohner Tivadar, Bakonyi Imre, Péter László: Nem publikált eredmények.
- [2] Tóth Bence: Spinfüggő elektrontranszport vizsgálata Ni-Co és Ni-Cr ötvözetekben (diplomamunka, ELTE TTK fizikus szak, 2008.; témavezetők: Bakonyi Imre és Péter László)
- [3] I. Bakonyi, L. Péter, Z.E. Horváth, J. Pádár, L. Pogány and G. Molnár; Evolution of structure with spacer layer thickness in electrodeposited Co/Cu multilayers
Journal of The Electrochemical Society **155** (2008) D688-D692.
- [4] I. Bakonyi, E. Simon, L. Péter, B.G. Tóth and L.F. Kiss; Giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers: origin of the absence of oscillatory behavior
Physical Review B **79** (2009) 174421 (1-13).
- [5] D. Rafaja, C. Schimpf, V. Klemm, G. Schreiber, I. Bakonyi and L. Péter; Formation of microstructure defects in electrodeposited Co/Cu multilayers
Acta Materialia **57** (11) (2009) 3211-3222.
- [6] Bartók András: Kísérletek elektrolitikusan előállított spinszelep rendszer létrehozására (diplomamunka, ELTE TTK informatikus fizikus szak, 2009.; témavezetők: Bakonyi Imre és Péter László)
- [7] J. García-Torres, L. Péter, Á. Révész, L. Pogány and I. Bakonyi; Preparation and giant magnetoresistance of electrodeposited Co-Ag/Ag multilayers
Thin Solid Films, accepted for publication, doi:10.1016/j.tsf.2009.05.005
- [8] L. Péter, Q. X. Liu, Zs. Kerner, I. Bakonyi, Relevance of the potentiodynamic method in parameter selection for pulse-plating of Co-Cu/Cu multilayers
Electrochimica Acta **49** (2004) 1513-1526.
- [9] László Péter, József Pádár, Enikő Tóth-Kádár, Ágnes Cziráki, Péter Sóki, Lajos Pogány and Imre Bakonyi; Electrodeposition of Co-Ni-Cu/Cu multilayers. 1. Composition, structure and magnetotransport properties
Electrochimica Acta **52** (2007) 3813-3821. #
- [10] László Péter, Gábor L. Katona, Zoltán Berényi, Kálmán Vad, Gábor A. Langer, Enikő Tóth-Kádár, József Pádár, Lajos Pogány and Imre Bakonyi; Electrodeposition of Ni-Co-Cu/Cu multilayers. 2. Calculations of the element distribution and experimental depth profile analysis
Electrochimica Acta, **53** (2007) 837-845.
- [11] G. L. Katona, Z. Berényi, L. Péter, K. Vad; Depth profile analysis of electrodeposited nanoscale multilayers by SNMS
Vacuum **82** (2007) 270-273.
- [12] Jeffrey R. Bacon, Kathryn L. Linge, Randall R. Parrish and Luc Van Vaeck: Atomic spectrometry update. Atomic mass spectrometry; *J. Anal. At. Spectrom.* **23** (2008) 1130–1162.
- [13] A. Csik, K. Vad, G.A. Langer, G.L. Katona, E. Tóth-Kádár, L. Péter; Analysis of Co/Cu multilayers by SNMS reverse depth profilig
Vacuum, accepted for publication, doi:10.1016/j.vacuum.2009.04.066
- [14] András Bartók, Attila Csik, Kálmán Vad, György Molnár, Enikő Tóth-Kádár, László Péter; Application of Surface Roughness Data for the Evaluation of Depth Profile Measurements of Nanoscale Multilayers
Journal of The Electrochemical Society **156**(7) (2009) D253-D260.
- [15] Attila Csik, Kálmán Vad, Enikő Tóth-Kádár, László Péter; Spontaneous near-substrate composition modulation in electrodeposited Fe-Co-Ni alloys
Electrochemistry Communications , accepted for publication, doi:10.1016/j.elecom.2009.04.027

Ez a közleményük 2007. második negyedévében az *Electrochimica Acta* legnagyobb számban letöltött cikke lett (http://top25.sciencedirect.com/?journal_id=00134686 , majd a bal oldali menüben megfelelő időszak kiválasztása után látható az eredmény).

Egyéb, az OTKA honlap rovataiban fel nem tüntethető, de a projekt támogatásával megvalósult közlemények

A, Szóbeli előadások nemzetközi konferenciákon

1. László Péter, József Pádár, Enikő Tóth-Kádár, Imre Bakonyi, Kálmán Vad, Zoltán Berényi; Effect of the anomalous codeposition on the composition and depth profile of nanoscale Ni-Co-Cu/Cu multilayers
4th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Drezda, Németország, 2006. március 16-18.
2. László Péter, Gábor L. Katona, Zoltán Berényi, Kálmán Vad, Enikő Tóth-Kádár, József Pádár and Imre Bakonyi; Complementary information of the composition analysis and direct depth profile imaging of electrodeposited multilayers
5th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Iasi, Románia, 2007. június 5-7.
3. I. Bakonyi, E. Simon, L. Péter, L. F. Kiss, Z. E. Horváth; Evolution of GMR with spacer layer thickness in electrodeposited multilayers
5th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Iasi, Románia, 2007. június 5-7.
4. László Péter, Enikő Tóth-Kádár, Imre Bakonyi, Kálmán Vad, Gábor L. Katona; Interface stability and composition profile of electrodeposited nanolayers
Fall Meeting of the European Research Society, Symposium D: 9th International Symposium on Electrochemical/Chemical Reactivity of Metastable Materials; Varsó, Lengyelország, 2007. szeptember 17-21.
5. László Péter, Imre Bakonyi, Enikő Tóth-Kádár, József Pádár, Kálmán Vad, Gábor L. Katona, Zoltán Berényi, Depth profile analysis of electrodeposited magnetic multilayers;
INA-User Meeting, Kaiserslautern, Németország, 2007. december 10.
6. László Péter, Imre Bakonyi, Enikő Tóth-Kádár, József Pádár, Kálmán Vad, Gábor L. Katona, Attila Csík; Depth profile analysis of pulse-plated multilayer films
3rd European Pulse Plating Seminar, Bécs, Ausztria, 2008. március 7.
7. László Péter, Enikő Tóth-Kádár, József Pádár, Imre Bakonyi, Kálmán Vad, Gábor L. Katona, Attila Csík, András Bartók; Electrodeposition, composition and depth profile analysis of Co/Cu and Co-Ni/Cu multilayers
59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Sevilla, Spanyolország, 2008. szeptember 8-12.
8. László Péter, András Bartók, Enikő Tóth-Kádár, József Pádár, Lajos Pogány; Electrodeposition of Pd-Cu alloys: Evidence for accumulative underpotential deposition and formation of nanoporous Pd by anodic dealloying
6th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Berndorf, Ausztria, 2008. november 27-29.
9. C. Schimpf, D. Rafaja, V. Klemm, G. Schreiber, I. Bakonyi, L. Péter; Analysis of the microstructure of Co-Cu/Cu multilayers with GMR effect produced by electrochemical deposition
6th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Berndorf, Ausztria, 2008. november 27-29.
10. A. Bartók, I. Bakonyi K. Vad, D. Merkel, L. Péter; Study of surface roughness evolution with thickness in electrodeposited Co/Cu multilayers
EAST Forum 2008, Trento, Olaszország, 2008. október 23-24.

B, Nemzetközi konferenciákon bemutatott posztterek

1. Gábor Katona, László Péter, Kálmán Vad; Depth profile analysis of electrodeposited nanoscale multilayers by secondary neutral mass spectrometry (SNMS)
11th Joint Vacuum Conference, JVC 11, Prague, Csehország, 2006. szeptember 24-28.
2. Attila Csik, Kálmán Vad, Gábor Langer; High resolution sputter depth profiling of nanostructures by secondary neutral mass spectrometer
Strengthening of regional R&D collaborations between Hungary and Ukraine. Debrecen, 2008. május 18-20.
3. László Péter, András Bartók, Enikő Tóth-Kádár, József Pádár; Electrodeposition of Pd-Cu alloys and nanoporous Pd formation by anodic dealloying
59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Sevilla, Spanyolország, 2008. szeptember 8-12., s05-P-090.
4. Attila Csik, Kálmán Vad, Gábor Langer, Gábor Katona, Enikő Tóth-Kádár, László Péter; Analysis of electrodeposited Co/Cu multilayers by SNMS
12th Joint Vacuum Conference, 10th European Vacuum Conference, 7th Annual Meeting of the German Vacuum Society (JVC-12/EVC-10/AMDVG-7), Balatonalmádi, 2008. szeptember 22-28.
5. András Bartók, Attila Csik, Kálmán Vad, György Molnár, Enikő Tóth-Kádár, László Péter; Calculation of reverse depth profile analysis results from surface roughness data of electrodeposited multilayers
6th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Berndorf, Ausztria, 2008. november 27-29.
6. Jose García-Torres, László Péter, Imre Bakonyi; Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Co-Ag/Ag Multilayers
6th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Berndorf, Ausztria, 2008. november 27-29.

C, A projekt keretében végzett munka bemutatása a magyar tudományos közélet fórumain

1. Nanofizika és nanotechnológia, ELFT Őszi Iskola (Gyöngyöstarján, 2006. november 26.):
Berényi Zoltán, Katona Gábor, Langer Gábor, Csik Attila, Vad Kálmán: Nanoskálájú multirétegek mélységi profil analízise szekunder semleges részecske tömegspektrométerrel,
2. MTA Elektrokémiai Munkabizottság ülése (MTA SZFKI, Budapest, 2008. január 11.):
Vad Kálmán: Mélységprofil-analízis SNMS technikával
Péter László: Az anomális együttleválás hatása ötvözetek és multirétegek összetételére
Tóth Bence: Az anizotróp mágneses ellenállás és ennek vizsgálata elektrokémiai úton leválasztott fémeken
Bakonyi Imre: Az óriás mágneses ellenállás és a 2007. évi fizikai Nobel-díj
Bartók András: Kísérletek pszeudo-spinszelepek elektrokémiai úton történő leválasztására
Péter László: Palládium és réz együttleválása
Bartók András: Visszacsatolt leválasztási módszer potenciosztát és kvarckristály-mikromérleg segítségével
3. MTA Elektrokémiai Munkabizottság ülése (MTA SZFKI, Budapest, 2009. június 8.):
Péter László: Új eredmények elektrokémiai úton leválasztott fémek mélységprofil-analízisében

D, Egyéb közlemények

1. Gábor Katona, Zoltán Berényi, László Péter, Kálmán Vad: Depth profile analysis of electrodeposited nanoscale multilayers by Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS), Atomki Annual Report 2006, p.49