

# Fizikai és kémiai módszerekkel gőzfázisból leválasztott szerkezetek kialakítása és jellemzése

**Fogarassy Zsolt**

**Témavezető:**

**Dr. Lábár János**

MTA DOKTORA

## DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI



**Eötvös Loránd Tudományegyetem**

Fizika Doktori Iskola

Iskola vezetője: **Dr. Palla László**

egyetemi tanár

**Anyagtudomány és szilárdtest fizika**

Doktori program

Program vezetője: **Dr. Lendvai János**

egyetemi tanár

**Energiatudományi Kutatóközpont**

*Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet*

Budapest, 2015

## **Bevezetés, célkitűzés**

A különböző anyagok előállításához lényeges lépés az előállítás módjának kidolgozása és a folyamat megértése. Kísérleti munkámban különböző, vákuumban, illetve alacsony gáznyomásban előállított vékonyrétegek szerkezetfejlődésének vizsgálatát, illetve az ezeknél az irodalomban nyitva maradt kérdések tisztázását tűztem ki célul. Először elemi rétegek (3D Ni, illetve 2D grafén) kialakulását, majd vegyület AlN réteg fejlődését, végül kétkomponensű CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozit rétegben az összetevők fázisátváltását tanulmányoztam és értelmeztem az előállítási paraméterek függvényében. Grafénnek Ni <111> orientáltóságú hordozóra történő leválasztásánál nem volt tisztázott, hogy a Ni domének / szemcsék <111> tengely körüli elfordulásának, a kialakuló szemcsehatár típusoknak milyen hatása van a rájuk növe grafén minőségére, hibáira, és ezeket hogyan befolyásolják a növesztési paraméterek. Hasonlóan nyitott kérdés volt, hogy grafénnek zafiron növesztett {111}Ni-re leválasztása esetén a kísérleti paraméterekkel hogyan kontrollálhatjuk a grafénen kialakuló turbosztrikus szén lemezek méretét, ill. miként határozzák meg a kialakulásukat a Ni hordozóban található hibák. AlN rétegek előállítására az irodalomban sokféle eredmény volt a különböző előállítási módok mellett. A nyomás szisztematikus változtatásával ezeket egységes változás-sorba próbáltam rendezni. CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> rétegeknél azt a kérdést tisztáztam, hogy a szuperkemény anyagoknál ismert összetevő-aránytól lényegesen eltérő összetételnél is ki tud-e alakulni nagyon finom nanoszerkezet (3D nanokompozit), vagy csak nagyobb léptékű fázisátváltás figyelhető-e meg.

Célom eléréséhez (az előállítási módszerek mellett) több szerkezetvizsgálati módszer alkalmazására is szükségem volt. A 3D anyagokról a hazánkban is elérhető módszerekkel (TEM, HRTEM, EFTEM, AFM, STM, XRD, SEM/EBSD) elegendő kísérleti adatot tudtam gyűjteni. A 2D grafén vizsgálatához azonban ezeken (és a Raman-spektroszkópián) túlmenően a grafén atomi elrendeződését is feltárni képes, csak külföldön (ösztöndíjjal) elérhető, C<sub>s</sub>-korrigált TEM-et is alkalmaznom kellett.

Az első ismert, szobahőmérsékleten stabil 2D anyag a grafén. Előállítására több módszert is kidolgoztak, azonban elektronikai felhasználásra jó minőségű hibamentes grafén létrehozása lenne a cél, ami még nem teljesen megoldott. Egyik ilyen ígéretes előállítási módszer lehet a szén gőzfázisú leválasztása metánból réz hordozóra. A réz hordozó előnye, hogy jól katalizál, azaz a réz felületére kerülő metán nagy hányada elbomlik 900°C körüli hőmérsékleten. A másik lényeges tulajdonsága a grafén növesztés szempontjából, hogy nem oldja a szenet. Ennek köszönhetően a felületén elbomló metánból hátramaradó szén a felszínen marad, majd egy réteg grafén kialakulása után a metán bomlási folyamata megáll, mivel a grafén sokkal

rosszabb katalizátor, mint a réz. Ezáltal a grafén növekedése önszabályozó a réz felületén. A réz hordozónak azonban két hátránya van, az egyik, hogy közel van az olvadáspontja a leválasztás hőmérsékletéhez, így feldurvulhat a felülete. A másik hátránya, hogy a rajta növesztett grafénben szemcsehatárok alakulhatnak ki, mivel a leválasztott grafén orientációját nehéz kontrollálni. Másik, a grafén leválasztásához gyakran használt hordozó a nikkell, melyen lényegesen nehezebb grafént kialakítani, mivel jól oldja a szenet, azonban magasabb az olvadáspontja és a nikkell {111} síkjára jól illeszkedhet a grafén rácsa. Egyrétegű grafént csak nikkell egykristályon tudtak előállítani (polikristályos nikkellen nem, mivel a beoldódott szén a szemcsehatároknál nagyobb mennyiségben kerül a hűtés során a hordozó felszínére, így ezeken a területeken grafit, turbosztrikus szén formálódhat). A nikkell {111} hordozó és a rá leválasztott grafén közti orientációs viszonyokat az irodalomban elsődlegesen LEED-del vizsgálták. A LEED-es vizsgálatokat a turbosztrikus szén jele olyan nagymértékben befolyásolja, hogy nem tudták megmutatni LEED-del, hogy volt-e epitaxiális növekedés a turbosztrikus szén alatt. A megjelenő vastagabb turbosztrikus szén keletkezéséért a nikkell hordozóban található ikerhatárokat tették felelőssé, amit azonban kísérletileg nem igazoltak. Az értekezésben Ni {111} hordozóra leválasztott grafén orientációs kapcsolatát olyan körülmények között vizsgálok, amely mellett az irodalmi ismeretek alapján turbosztrikus szén keletkezik. Megmutattam, hogy ilyen körülmények között is növeszthető több  $\mu\text{m}^2$  területű, egybefüggő grafén réteg. Munkámban azt is célul tűztem ki, hogy feltárjam, mi a kapcsolat a grafit / turbosztrikus szén kialakulása és a nikkell {111} hordozóban található hibahelyek között.

Az irodalomban a grafén leválasztásához többfajta módon előállított  $\langle 111 \rangle$  orientáltóságú nikkell hordozót használnak. A nikkell egykristály használata drága, így egyéb egykristály hordozókon növesztett nikkell vékonyrétegeket is használnak hordozóként grafén növesztéshez. Az egyik jól használható egykristály hordozó  $\langle 111 \rangle$  orientáltóságú nikkell réteg előállítására a zafír {0001}, amin a 4-9 %-os rácsávolság különbségnek köszönhetően a nikkell {111} síkjai nőnek a felülettel párhuzamosan. Azonban a pontos orientációs viszonyokat a zafír és a nikkell között nem vizsgálták. Az irodalomban fellelhető zafír {0001}-re leválasztott nikkell rétegek AFM-mel megfigyelt felületi morfológiája igen változatos, van ahol 30-70 nm-es mélyedéseket figyeltek meg a nikkell felületén, van ahol 30-40 nm-es árkokat találtak. E felületi hibák kialakulásának okai azonban hiányosan ismertek, vagy csak feltevéseken alapulnak. Keresztmetszeti mintákat nem vizsgáltak a probléma pontos megértéséhez, ill. a feltevéseik igazolásához. A dolgozatban a zafír {0001} és a rá növesztett nikkell {111} orientációs kapcsolatát vizsgálok, valamint az orientációs kapcsolatokat

kialakulásának mechanizmusát igyekszem megérteni. Keresztmetszeti minták TEM-es vizsgálatára alapozva azonosítom az irodalomban is megfigyelt változatos felületi morfológia okait.

A nitridek felhasználása igen változatos. Az egyik alkalmazásuk lehet a szuperkemény bevonatok kialakítása. A szuperkemény kompozitok létrehozásához egy kétfázisú nanokompozit rendszert kell kialakítani, amiben a pár nanométer átmérőjű kristályos fázisú szemcsék egy vékony, amorf fázisú mátrixban helyezkednek el. A legkeményebb kompozitok esetén azt feltételezik, hogy a kristályos (tipikusan TiN) szemcsék között csak monoréteg vastagságú amorf (Si-N) fázis helyezkedik el. Más kemény rétegekben a Ti helyett Cr-ot alkalmaznak. A titán felhasználásával előállított szuperkemény nitrid kompozitoknál lényeges volt az oxigénmentes céltárgy használata a megfelelő szerkezet kialakításához, ami nagyon megnehezíti az ilyen típusú rétegek előállítását. Más olcsóbb, egyszerűbb, az ipar által könnyebben használható módszerek fejlesztés alatt állnak, ehhez szükséges új, könnyebben előállítható rétegek szerkezetét valamint azok kialakulását megismernünk. Korábbi kísérletek alapján a Cr-Si-N rendszereknél a maximális keménységet 2-3 at.% Si tartalomnál érték el. Az amorf Si-N és a CrN kristályos fázis szeparációját nem tudták kísérletileg megmutatni. Az általunk, egyszerű módszerrel, szinterelt céltárgyból porlasztott rétegekkel hasonló (bár nem szuper-)keménységet értünk el lényegesen magasabb Si aránynál. Az értekezésben többek között e rétegekben kialakuló fázis szeparáció kísérleti igazolását mutatom be.

A szuperkemény anyagok mellett a nitrideknek, pl. az AlN-nek is, számos más felhasználási területe is van és lehet. A minél változatosabb felhasználáshoz az is szükséges, hogy esetlegesen megegyező összetételű, azonban eltérő fázisú szerkezeteket tudjunk előállítani. Dolgozatomban a különböző növesztési módszerekkel előállítható fázisokat, szerkezetüket, valamint a kialakulásuk mechanizmusát vizsgálom egy szisztematikus paraméter-sor mellett. Az értekezést egy irodalmi összefoglalóval kezdem a grafén előállításáról, nikkelnél <111> orientáltságú zafír egykristályon történő növesztéséről, valamint a kompozit kemény bevonatokról és a növesztés során megfigyelt metastabil AlN köbös fázisról. Ezt követi a munkám során alkalmazott növesztési módszerek, valamint vizsgálati eljárások általános bemutatása. A saját eredmények a 5. fejezetben találhatóak, ami négy nagyobb részre oszlik:

- nikkellal porlasztásos növesztése zafír egykristályon,
- nikkelnél {111} felületén növesztett grafén előállítása és jellemzése,
- pulzáló lézeres leválasztással kialakított AlN réteg szerkezetvizsgálata,
- CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kétfázisú nanokompozit szerkezetvizsgálata.

E négy rész mindegyikében az első alfejezet a rétegek növesztési paramétereit foglalja össze és az adott vizsgálat során használt konkrét eszközöket nevesíti. Az ezt követő alfejezetekben az egyes vizsgálatok eredményeit mutatom be, amit az adott részhez tartozó utolsó alfejezetben összefoglalom, és az eredményeket együttesen tárgyalom.

## Tézisek

1. a) Megmutattam, hogy  $\langle 0001 \rangle$  orientációjú zafir hordozóra porlasztott Ni réteg esetén a nikkell  $\{111\}$  síkjai párhuzamosan nőnek a zafir  $\{0001\}$  síkjaival, ezen belül azonban két orientáció is kialakulhat a növesztett nikkell rétegben, amelyek  $30^\circ$ -ot (szimmetria-ekvivalensen megfogalmazva  $90^\circ$ -ot) zárnak be egymással. A zafir  $\{30\text{-}30\}$  síkjával a nikkell rétegben a  $\{220\}$  („A” orientáció) vagy a  $\{211\}$  („B” orientáció) síkok nőttek párhuzamosan.

b) Értelmezésem szerint a csíráképződésnél és vékonyabb réteg esetén az „A” típusú orientáció energetikailag kedvezőbb a kisebb határfelületi energia miatt, mint a „B” típusú orientáció. Az „A” orientációnál  $-9,29\%$  a nikkell és a zafir rácstávolságok közötti különbség, míg a „B” típusú orientációnál  $+4,68\%$  a rácstávolságok közötti különbség, ami azt eredményezi, hogy a „B” orientációnak kisebb rugalmas energiát kell tárolnia, így nagyobb kristályoknál vagy vastagabb réteg esetén már ez az orientáció lesz a kedvezőbb. Ezen értelmezéssel összhangban, kísérleteim megmutatták, hogy a magképződés sűrűségét, az újrakristályosodást, valamint a későbbi koaleszcenciát befolyásoló növesztési paraméterekkel lehetséges szabályozni a kialakuló orientáció típusát és elő tudtam állítani csak egyetlen orientációt (és ennek iker orientációját) tartalmazó réteget [S1].

2. a) Megmutattam, hogy a zafir  $\{0001\}$  síkjára porlasztással növesztett Ni réteg  $\{111\}$  felületén kialakuló morfológiát a vékonyrétegben található eltérő orientációs kapcsolattal rendelkező szemcsék okozzák, és a rétegben mindössze kétféle határ van jelen: a  $30^\circ$ -kal elfordult „A” és „B” orientációs domének közti nagyenergiás határ és ikerhatár. Az ilyen rétegek felületén megfigyelt 5-40 nm mély árokszerű mélyedések mindig két eltérő orientációs kapcsolattal rendelkező szemcsé határán alakulnak ki.

b) Az egyes növesztési paraméterek mellett ( $750^\circ\text{C}$ -os hordozó hőmérséklet,  $5,7 \text{ \AA/s}$  növesztési sebesség) az egységes orientációjú felületen létrejött 50-70 nm mély bemélyedéseket a hordozó közelében kialakuló, de a rétegnövekedés során felülnőtt, a réteg szabad felületén megtalálható orientációtól eltérő orientációjú, 100-300 nm laterális kiterjedésű szemcsék okozzák. A ritkában elhelyezkedő „B” orientációjú 100-200 nm-es kristályokat körülveszik az „A” orientáltóságú kristályok. A szennyezők a növekedés során a szemcsék széleire, szemcsehatárokra „söprődnek”, ahol visszafogják a csepp alakú „B”

orientáltságú szemcsék növekedését. A megfigyelt 50-70 nm mély bemélyedések az oldalirányú benövés idő szükséglete miatt alakultak ki, mivel a szennyezőkkel jobban borított területről a Ni atomok kisebb valószínűséggel épülnek be a rácsba ezáltal nagyobb valószínűséggel vándorolnak el tisztább területekre [S1].

**3.** a) Megmutattam, hogy nikkelt hordozó {111} felületén (a korábbi irodalmi adatokkal ellentétben) 900°C fölötti hőmérsékleten is lehet dominánsan epitaxiálisan illeszkedő grafént növesztetni kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD-vel) (növesztés során argon 1 l/perc, hidrogén 3,7 l/perc és metán 0,1 l/perc gázok keverékét használtam, a leválasztási szakasz 5 percig tartott).

b) A grafén fölött grafit lemezek alakulhatnak ki a leválasztás és a leválasztás utáni hűtés során, ha a nikkeltől kioldódó szén koncentrációja a felületen kellően megnő. A szén koncentráció szabályozható a hűtés és a leválasztás során használt hidrogénnel (1,5 l/perc argon és 0,5 l/perc hidrogén gáz keverékben, a hűtés sebesség 16°C/perc), mely megakadályozza az amorf szén kialakulását vagy megmaradását a grafén felületén.

c) A nikkeltben található nagy energiás szemcsehatároknál és az inkoherens ikerhatárok nagy energiás szakaszainál a szén nagyobb koncentrációban kerülhet a nikkelt ill. a grafén felületére, így vastagabb (több nanométeres) lemezek is kialakulhatnak. A nagyobb hibahelyektől mentes <111> orientációjú Ni felületén, valamint szabályos inkoherens ikerhatárok fölött megfelelő leválasztási paraméterek használatával (a nagy energiás szemcsehatárok fölött kialakuló lemezek méretéhez képest) apróbb lemezek kialakulása elkerülhető [S2].

**4.** Megmutattam, hogy AlN céltárgyból pulzáló lézeres leválasztással a nitrogén gáznyomás szisztematikus változtatásával (10<sup>-4</sup> Pa, 0,1 Pa, 10 Pa) három, eltérő fázisú vékonyréteg alakítható ki Si {100} felületén (3 Hz-es impulzus gyakorisággal). Alacsony nyomású (10<sup>-4</sup> Pa) nitrogénben polikristályos, hexagonális AlN rétegek növekedtek, c-tengellyel merőlegesen a hordozó felületére. 0,1 Pa nyomású nitrogén gázban amorf AlN réteg alakulhat ki. 10 Pa nyomású nitrogén gázban a szintén amorf AlN rétegben apró, 4-5 nm-es köbös AlN nanoszemcsék jelentek meg. A közepes nyomáson az amorfizálódás az ütközések miatti energiavesztésnek, valamint a gáztérben pár atomos klaszterek formálódásának, míg a nagy nyomáson a köbös, metastabil szemcsék megjelenése a gáztérben kialakuló klasztereknek tulajdonítható [S3, S4].

**5.** Megmutattam, hogy a szinterelt 65% Cr-ból és 35% Si-ből álló (azaz a szuperkemény anyagoktól drasztikusan eltérő összetételű) céltárgy nitrogénben, 600°C hőmérsékletű hordozóra történő porlasztásával is növeszthetők olyan rétegek, melyekben a fázisszétválás

nanoszerkezetű kétfázisú nanokompozit rendszert alakít ki. Erre a rendszerre elsőként mutattam meg kísérletileg, hogy a porlasztott rétegben az 5-8 nm átmérőjű CrN kristályokat egy 0,5-2 nm vastag amorf fázisú, Si-ban dús, feltehetően Si-nitrid mátrix választja el egymástól [S5].

### **Tézisekhez kapcsolódó publikációk**

- [S1] Zs. Fogarassy, G. Dobrik, L. K. Varga, L. P. Biró, J. L. Lábár; Growth of Ni layers on single crystal sapphire substrates; *Thin Solid Films* 539 (2013) 96–101.
- [S2] Zs. Fogarassy, M. H. Rümmeli, S. Gorantla, A. Bachmatiuk, G. Dobrik, K. Kamarás, L. P. Biró, K. Havancsák, J. L. Lábár; Dominantly epitaxial growth of graphene on Ni (111) substrate; *Applied Surface Science* 314 (2014) 490–499.
- [S3] A. Szekeres, Zs. Fogarassy, P. Petrik, E. Vlaiikova, A. Cziraki, G. Socol, C. Ristoscu, S. Grigorescu, I. N. Mihailescu; Structural characterization of AlN films synthesized by pulsed laser deposition; *Applied Surface Science* 257 (2011) 5370-5374.
- [S4] S. Bakalova, A. Szekeres, Z. Fogarassy, S. Georgiev, T. Ivanov, G. Socol, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu; Synthesis of Nanostructured PLD AlN Films: XRD and Surface-Enhanced Raman Scattering Studies; *Micro and Nanosystems* 6 (2014) 9-13.
- [S5] J. Morgiel, J. Grzonka, R. Mania, S. Zimowski, J. L. Labar, Zs. Fogarassy; Relation between microstructure and hardness of nano-composite CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings obtained using CrSi single target magnetron system; *Vacuum* 90 (2013) 170-175.

### **Egyéb, a tézisekhez nem szorosan kapcsolódó publikációim**

- [E1] Microstructure and mechanical properties of commercial purity HIPed and Crushed Aluminum. Q. H. Bui, G. F. Dirras, A. Hocini, S. Ramtani, A. Abdul-latif, J. Gubicza, T. Chauveau, Z. Fogarassy, *Materials Science Forum* 584-586 (2008) 579-584.
- [E2] Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained titanium. J. Gubicza, Zs. Fogarassy, Gy. Krállics, J. Lábár, T. Törköly, *Materials Science Forum* 589 (2008) 99-104.
- [E3] Mechanical and microstructural characterization of AL-6082 ultrafine-grained alloys processed by ECAP combined with traditional forming techniques. Gy. Krállics, A. Fodor, J. Gubicza, Zs. Fogarassy, *Materials Science Forum* 589 (2008) 111-116.
- [E4] The effect of impurity level on ultrafine-grained microstructures and their stability in low stacking fault energy silver. Z. Hegedűs, J. Gubicza, M. Kawasaki, N. Q. Chinh, Zs. Fogarassy, T. G. Langdon, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 8694–8699.

- [E5] Microstructure of low stacking fault energy silver processed by different routes of severe plastic deformation. Z. Hegedűs, J. Gubicza, M. Kawasaki, N. Q. Chinh, Zs. Fogarassy, T. G. Langdon, *Journal of Alloys and Compounds* 536, Supplement 1 (2012) S190–S193.
- [E6] Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films; Part III: Application examples. J.L. Lábár, M. Adamik, B.P. Barna, Zs. Czigány, Zs. Fogarassy, Z.E. Horváth, O. Geszti, F. Misják, J. Morgi, G. Radnóczy, G. Sáfrán, L. Székely and T. Szüts, *Microscopy and Microanalysis* 18 (2012) 406-420.
- [E7] High temperature thermal stability of ultrafine-grained silver processed by equal-channel angular pressing. Z. Hegedus, J. Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, K. Süvegh, Z. Fogarassy, T.G. Langdon, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 1675-1684.
- [E8] The influence of impurity content on thermal stability of low stacking fault energy silver processed by severe plastic deformation. Z. Hegedus, J. Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, Z. Fogarassy, T.G. Langdon, *Materials Science Forum* 729 (2013) 222-227.
- [E9] Complex study of h-induced structural rearrangements in FeZr glasses. B. Vehovszky, P. Kamasa, J. Kovác, Z. Fogarassy, *Materials Science Forum* 729 (2013) 509-514.
- [E10] Sputtered nanocrystalline ceramic TiC/amorphous C thin films as potential materials for medical applications. N. Oláh, Z. Fogarassy, M. Furkó, C. Balázsi, K. Balázsi, *Ceramics International* 41 (2015) 5863-5871.