

### Az eredményeket az alábbi csoportosításban foglaltuk össze:

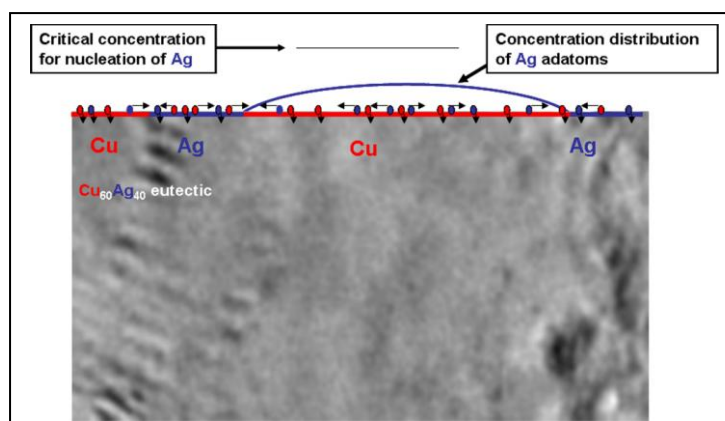
- A fázisképződés szegregációs folyamatainak közvetlen feltárása
- A fázisok szegregációval történő kialakulásának három fő tartománya
- Rétegek szerkezet-kialakulása szimulációval

### A fázisképződés szegregációs folyamatainak közvetlen feltárása: Cu-Ag rétegrendszeren végzett kísérletek

A több elem egyidejű kondenzáltatásával kialakuló rétegekben a fázisok kialakulására jelenleg két szegregációs modellt használnak. Egyik, az általunk korábban javasolt modell, a képződő fázisba be nem épülő (felesleg, “excessive”) atomoknak a felületi rétegben végbemenő “folyamat-indukálta” kinetikai szegregációjához köti az új, a “második” fázisok képződését (P.B.Barna, M.Adamik, *Science and Technology of Thin Films*, eds.: F.C.Matacotta and G.Ottaviani, World Scientific Publishing Co., (1995) pp. 1-28.). A másik, a Veprek által javasolt modell (S.Veprek, S.Reiprich, *TSF* 268(1995)64 ) a spinodális szétválást tekinti alapfolyamatként. Ezt a két folyamatot, azok egyidejű létezését tártuk fel a Cu és Ag együttes kondenzáltatásával előállított rétegekben. Ezzel elsőként sikerült a fázisképződés kétféle alapfolyamatának létezését egyértelműen igazolni és példán bemutatni, hogy ezek, az elsősorban anyagrendszerekhez kötődő folyamatok általában alapvetően különböző szerkezet-típusok kialakulásához vezethetnek. A spinodális szétválás, mint térfogati átrendeződés, elsősorban krisztallográfiailag (irányítottságban) kapcsolt nanokristályok szerkezetét eredményezi, míg a felületi rétegben végbemenő kinetikai szegregáció nagyobb méretű fázis-tartományok képződéséhez is vezethet és alapja lehet a szemcsehatár-fázissal stabilizált nanokompozit szerkezetek kialakulásának. Ebben az utóbbi folyamatban a fázisok versengő növekedésének is meghatározó szerepe van. A Cu-Ag modellrendszerben felismert új folyamatok részletes tanulmányozása indokolta, hogy ezzel az anyagrendszerrel foglalkozzunk részletesebben a Cu-In és Al-Sn rendszerek rovására. Ezekbe a vizsgálatokba kapcsolódott be Misják Fanni doktorandusz és készítette el értekezését (Misják Fanni: Szerkezet-kialakulás többfázisú vékonyrétegekben).

#### Az eredmények néhány részletének rövid bemutatása

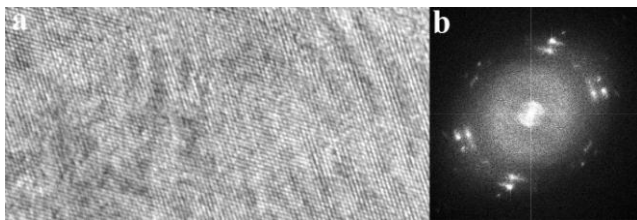
Az 1. ábra az  $\text{Ag}_{10}\text{Cu}_{90}$  összetételű réteg szerkezetét szemlélteti. Ebben a Cu fázis nagyméretű kristályai és a nanokristályos eutektikus szerkezethez tartozó tartományok jól



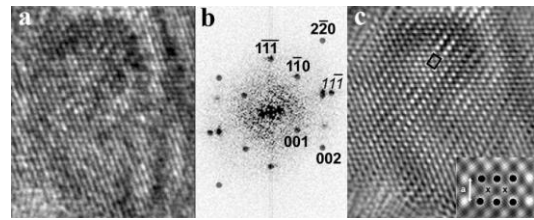
1. ábra. A Cu kristályba be nem épülő (felesleg, excessive) Ag atomok szegregációja az eutektikus fázis tartományába. A  $\text{Cu}_{90}\text{Ag}_{10}$  ötvözet réteg TEM képe, az Ag és Cu atomok eloszlása

elkülöníthetők. A szerkezet részletes nagyfeloldású TEM és analitikai elemzése azt mutatja, hogy a nagy kristályok Cu egykristályok, s ezekben ~ 6 at% Ag van oldva. A nanokristályos tartományok összetétele ~  $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ , az eutektikum összetétele. E kompozit szerkezet kémiai összetétele és felépülése a felesleg Ag adatoknak a Cu kristályok felületén nagy távú diffúziójával értelmezhető. A mikrokombinatorikus kísérletekkel készült mintákon végzett keménységméréssel elsőként tudtunk összefüggést meghatározni az eutektikus fázis és az eutektikum-fém Cu kompozit mikrokeménysége és a szerkezet között.

Az eutektikus összetételű ( $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ ) rétegek részletes, kvantitatív elemzésével meghatároztuk a fázisokat és a mikroszerkezetet. A réteget az eutektikus fázis  $\langle 111 \rangle$  textúrában kialakult oszlopai alkotják. Az eutektikus fázis rácsfeloldású képét és FFT diagramját a 2. ábra mutatja. Az FFT diagramon jól látszik az Ag és Cu nanokristályok epitaxiás viszonya. A 3- ábrán olyan tartomány látható, amely a képszimuláció alapján  $\text{Ag}_3\text{Cu}$



2. ábra. Az  $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$  összetételű réteg rácsfeloldású TEM képe és FFT diagramja mutatja az eutektikus fázist alkotó Ag és Cu nanokristályok epitaxiás rendezettségét



3. ábra.  $\text{Ag}_3\text{Cu}$  összetételű rendezett szilárd oldat tartományának azonosítása: rácsfeloldású kép (a), FFT diagram (b) valamint szűrt és szimulált kép (c)

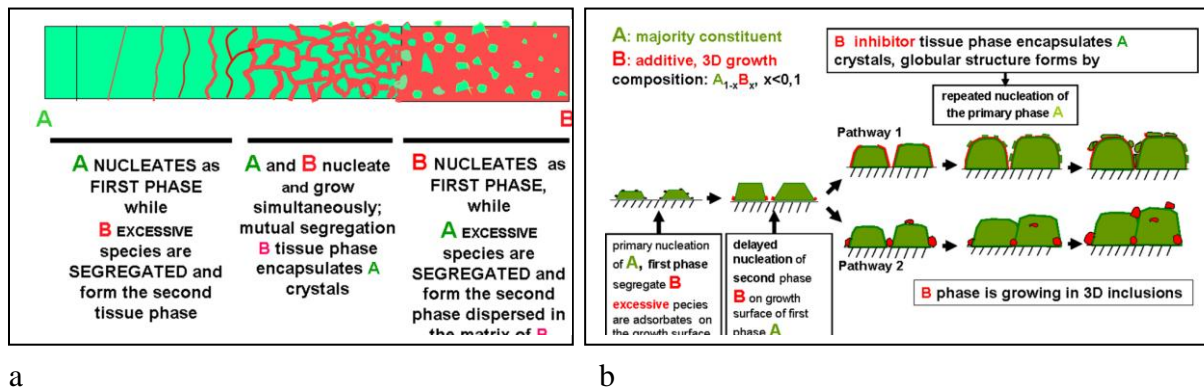
rendezett szilárd oldatnak tekinthető. E szerkezet kialakulására a két fázis szétválását leíró modellt javasoltunk. A modell szerint a nem egyensúlyi növesztési feltételek mellett a réteg (homogén) szilárd oldat formában magképződik és nő. A kezdeti növekedési szakaszokat a folyadék típusú koaleszcencia során olvadékból történő fázis-szétválás határozza meg. Ennek a folyamatnak az eredménye egy rendezetlen Cu-Ag eutektikum. A réteg további növekedése során eutektikus összetételű szilárd oldat oszlopszerkezete fejlődik, amelynek versengő növekedésével jön létre az  $\langle 111 \rangle$  textúra. A kialakuló oszlopok metastabil szerkezete még a folyamat alatt spinodális szétválás mechanizmusával egy eutektikus háromdimenziós nanokompozitá alakul amelyben a részlegesen koherens Ag és Cu gazdag szilárd oldat zónák (szemcsék) mérete 2-4 nm. Ez a modell jól felhasználható lesz egyéb nanokompozit szerkezetek kialakulásának értelmezésére is.

Értelmeztük azt a jelenséget, hogy az Ag koncentráció növelésével a  $\langle 001 \rangle$  textúra mellett egyre erősebben kifejlődik az  $\langle 111 \rangle$  textúra a természetes oxiddal borított (001) Si felületen. Ez annak tulajdonítható, hogy a nagy Cu tartalomnál az első, többségi fázisként magképződő Cu redukálja az oxidot és epitaxiás kéttengelyű textúrát tud létrehozni, míg nagyobb Ag tartalomnál az elsődleges, többségi fázisként képződő Ag az amorf oxidon növekedve  $\langle 111 \rangle$  textúrát kényszerít a rendszerre.

**A fázisok szegregációval történő kialakulásának három fő tartománya az  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x$  ( $0 < x < 1$ ) összetételű rétegekben. A szerkezet-kialakulást leíró modell kiterjesztése többfázisú rendszerre.**

Egységes képbe foglaltuk össze az egyfázisú és többfázisú rendszerek szerkezet-kialakulásának lehetséges módjait megmutatva, hogy a többfázisú rendszerek kialakulásában meghatározó szerepe van az egyes fázisok felületére érkező felesleges adatoknak, a fázisok

megképződésének és versengő növekedésének. A vegyületfázist nem alkotó A és B elemből felépülő anyagrendszerre a fázisok képződésének sorrendiségére egyszerű modell adtunk meg (4. ábra). Ennek lényege, hogy a gözsugar összetételének függvényében három jellegzetes tartomány különíthető el: az  $x \leq 0,3-0,4$  tartományban az A elem fázisa képződik először s ez a B adatomjait szegregálja. Ezek késleltetett magképződéssel létrehozzák a B elem fázisát az A fázis felületén. A  $0,3 < x < 0,7$  tartományban mindkét elem fázisa egyidejűleg, egymás mellett magképződik és nő a hordozón, ennél nagyobb  $x$  értékeknél a B elem fázisa magképződik először, ez szegregálja az A adatomjait, amelyek késleltetett magképződéssel létrehozzák az



4. ábra. Fázisok képződésének modellje az  $A_{1-x}B_x$  rendszerben, amikor az A és B elem nem oldódik és nem képez vegyületfázist. a) A szegregáció és a fázisképződés folyamata a fázisok megképződésének sorrendjéhez tartozó három összetételi tartomány. b) A szegregáció, magképződés és fázisnövekedés folyamata  $0 < x < 0,1$  összetételi tartományban amikor a B elem tissue fázisban (Pathway 1), illetve 3D fázisban (Pathway 2) nő.

A elem fázisát. A szerkezet kialakulását a képződő fázisok növekedési formája (2 dimenziós, „tissue”, vagy 3 dimenziós) és versengése irányítja. „Tissue” fázist képező, szegregálódó összetevő eredményezheti a nanokompozit szerkezet kialakulását is. Ezt a modellt alkalmaztuk több anyagrendszer szerkezet-kialakulásának értelmezésére, leírására, beleértve azokat az eseteket is, amelyekben az összetevők oldódnak egymásba, illetve vegyületfázist képeznek. A jelen eredmények tovább általánosították a polikristályos rétegek szerkezet-kialakulására korábban kidolgozott modellünket és tovább bővítették azoknak az anyagrendszereknek a körét, amelyekben a kinetikai szegregációval történő fázisképződés alapján értelmezni lehet a szerkezet kialakulását és meghatározhatók adott szerkezetek előállítására alkalmas anyagrendszerek, adalékok, illetve a technológiák szükséges paraméterei. Több, a korszerű technológiákban is felhasznált anyagrendszerre alkalmaztuk ezt a modellt.

- *A merőleges mágnesezettségű adat-hordozók Fe-Pt rétegei* (együttműködés Japán intézetekkel). Kimutattuk, hogy az egykristály zafírra növesztett  $\langle 001 \rangle$  orientációjú adalék nélküli Fe-Pt rétegekben a doménfalak mozgását csak a nem teljes koaleszcenciához kötődő, 111 síkokban képződő rétegződési hibák gátolják.  $SiO_x$  és  $Al_2O_3$  adalékolással azonban olyan, nanoméretű oszlopokból épülő szerkezet állítható elő, amelyben az oszlopok határán képződik az oxidfázis, amely már hatékony mágneses szétcsatolást eredményez. A MgO adalék speciális eset, mert a hordozón a FePt-val egyidejűleg  $\langle 001 \rangle$  orientációban képződnek és növekednek MgO magok. Így a hordozóval és egymással epitaxiálisan interkaláris FePt/MgO struktúra alakul ki. Az amorf oxidokkal adalékolt szerkezetek kialakulása a fázisok kinetikai szegregációval történő magképződésének és az oxid fázisok 2D növekedésével értelmezhető.

- *A  $Ni_{1-x}C_x$  rendszer.* Ebben az anyagrendszerben vegyületfázis ( $Ni_3C$ ) is képződik. A szerkezet kialakulása különösen érdekes, amikor C többlet van. Viszonylag kis szén többlet esetén a  $Ni_3C$  fázis szegregálja a fölös C atomokat s ezek a hőmérséklettől függő szerkezettel hoznak létre második fázist. Alacsony hőmérsékleten amorf szén fázis alakul ki, míg magasabb hőmérsékleten ( $400-800^{\circ}C$ ) grafit, illetőleg grafén szerkezet. Nitrogént építve be a szén fázisba görbült grafén síkok alakulnak ki, ami azt jelenti, hogy a hatszöges C kötések mellett ötszöges kötések is képződnek. Mindez a Ni/C-mátrix rendszer rugalmasságát növeli és az ilyen szerkezetű rendszernek kedvező tribológiai tulajdonságot kölcsönözhet. Megmutattuk, hogy a Ni és C koncentráció arányait megválasztva olyan oszlop-szerkezetű réteg alakítható ki, amelyekben a  $Ni_3C$  kristályok oszlopainak határát különböző vastagságú a-C illetőleg grafén réteg borítja.

- *A  $Cr_{1-x}Al_xN$  rendszer.* Ezt a rétegszerkezetet Ar és  $N_2$  gáz keverékében reaktív porlasztással állítják elő. Erre a rendszerre alkalmaztuk modellünket az szerkezet-kialakulás értelmezésére a teljes összetételi tartományra vonatkozóan. A  $0 < x < y$  összetételi tartományban, ahol a kísérleti adatok szerint  $0,5 < y < 0,75$  lehet, az AlN oldódik az fcc TiN fázisban megváltoztatva annak rácsparaméterét. Ha  $0,5 < y < 0,6$  az AlN szegregációja lép fel és második fázisként képződik a hcp AlN fázis. A  $0,6 < y < 0,8$  tartományban a két fázis egyidejűleg magképződik, míg a  $0,8 < x < 0,9$  tartományban a hcp AlN nitrid az első fázis, amely szegregálja a CrN-et és jelen van az fcc CrN fázis. Tisztáztuk az eddigi irodalomban is nyitott kérdést, nevezetesen az AlN-nek az fcc TiN-ben való oldékonyságára kapott széles összetételi tartomány,  $0,5 < y < 0,75$  eredetét. Kimutattuk, hogy az  $y$  kritikus értéke érzékenyen változik az  $N_2$  nyomásával, bár ugyanekkor a rétegbe gyakorlatilag ugyanolyan koncentrációban épült be nitrogén. Magyarozatként azt tételeztük fel, hogy a magasabb nitrogén nyomás elősegíti a TiAlN-ben a C#3 konfigurációjú szerkezet (P.H. Mayrhofer et al., Acta Materialia 56(2008)2469) kialakulását. Ha az Al ebben a formában épül be az fcc TiN rácsba, az AlN oldékonysága elérheti az  $x = 0,75$  értéket. Mivel alkalmazás szempontjából a magas Al tartalmú fcc TiAlN bír kedvező tulajdonságokkal, eredményünknek kiemelt technológiai jelentősége is van.

- *Al-Sn-Oxigén rendszer.* Az Al és Sn oxigén jelenlétében történő együttes kondenzációja során a kristálynövekedésnek egy jellegzetes formája, a rétegezett növekedés megy végbe. Ugyanez a rétegezetség alakulhat ki a csak oxigénnel adalékolt polikristályos rétegek Al egykristályaiban is az előállítás paramétereinek egy bizonyos tartományában. Korábban kimutattuk, hogy a rétegezettséget mutató Al egykristályokban a rétegek határfelületén halmozódott fel az Sn és oxigén. Az oxigén és Sn kinetikai szegregációjára, és az oxid fázis kétdimenziós felületi réteg formában történő növekedésére alapozva modellt dolgoztunk ki a rétegezett szerkezet kialakulásának leírására.

## **Rétegek szerkezet-kialakulása szimulációval**

Ennek a munkának az volt a célja, hogy közvetlenebb információt adjon a szerkezet-kialakulás atomi folyamatairól és ezeknek a szerkezetre kifejtett hatásáról.

- *Amorf szerkezet kialakulása molekuladinamikai szimulációval.* A munka során elsősorban azt elemeztük, hogy a gözsugár beesési szögének milyen hatása van az atomok tömbi elrendezettségére, hibahelyek kialakulására. Ennek a kérdésnek az időszerűségére japán kutatók  $As_2Se_3$  rétegeken végzett legújabb kísérletei hívták fel a figyelmet.  $As_2Se_3$  rétegeken kimutatták, hogy merőleges beeséssel előállított rétegek fényel történő megvilágítás hatására kitépődnek, míg a szög alatt beeső sugárral előállított rétegek térfogatukban összehúzódnak (Y. Ikeda, K. Simakawa, J. Non-Cryst. Solids 338-340, 539 (2004) ). A szerkezet-kialakulás szimulációját a kalkogenid anyagok legáltalánosabb modellanyagán, Se rétegeken végeztük. A szimulációs kísérletek egyértelmű választ adtak a rétegek kísérletekben tapasztalt

tulajdonságai és a tömbi szerkezet között. A szimulált modellekben a Se átlagos koordinációs száma 2 volt, előfordult azonban 1-es koordinációjú atom (1%) és 3-as koordináltságú atom is (9%). Megállapítottuk, hogy a 3-as koordináltságú atomok száma a beesési szög növelésével ( a merőleges beesést véve 0 szögnek) nőtt s ezzel egyidejűleg a réteg sűrűsége erősen csökkent. Az üregek feltérképezésére a Voronoi-Delaunay megközelítést alkalmazva kitűnt, hogy a nagyobb beesési szögek mellett előállított mintákban nagyobb térfogatú üregek (void) keletkeztek. A további fotoindukált térfogatváltozásra vonatkozó szimulációink bizonyították, hogy a nagyméretű lyukak képesek összehúzódni, míg a lyukmentes, merőleges beeséssel készült mintákban ez nem fordulhat elő.

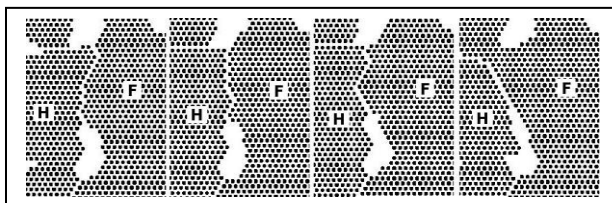
- Rétegnövekedés szimulációja Kinetikus Monte Carlo (KMC) módszerrel. A munka során háromszögű szerkezetű, fcc 111 felületeken tanulmányoztuk egy-komponensű rendszerekre a rétegződési hibákhoz kötődő fázishatárok mozgását, szigetek koaleszcenciáját és a különböző méretű szigetek diffúzióját, kétkomponensű rendszerekben a komponensek szegregációjának folyamatát.

Az atomok felületi diffúziójához szükséges potenciál-gátak kiszámításához Lenard-Jones típusú párpotenciálokat használtunk. A szimulációk felgyorsítása érdekében az atomok össz kötési energiáját egy tetszőleges helyen három rácsállandónál közelebbi atomokkal való kötési energiák összegéből számítottuk ki. Feltételeztük, hogy az ugrási gát nem csak az ugró atom kezdeti kötéseitől függ, hanem a végső állapotban levőktől is, a következő, lineáris összefüggés szerint:

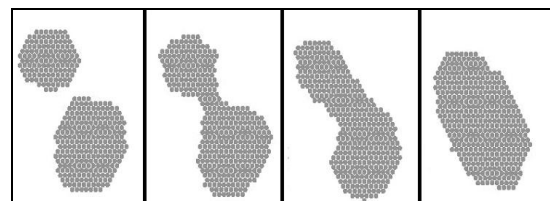
$$E_b = -\alpha E_K + (1 - \alpha) (E_K - E_V)$$

ahol,  $E_K$  az atom ugrás előtti össz kötési energiája,  $E_V$ , az ugrás utáni össz kötési energiája. Az  $\alpha$  értékét pedig a Lenard-Jones típusú potenciál esetére és FCC hordozó esetére 0.35-re becsültük. Ennek a paraméternek az értéke egy szabad atom diffúziós és deszorpciós gátja közötti arányból becsülhető meg.

Egykomponensű rendszerek esetén, mikor összeér két, különböző rétegződésű sziget, fázishatár jelenik meg közöttük, ami mozoghat és annihilálódhat. Megjegyzendő, hogy míg geometriailag az FCC és HCP helyek ekvivalensek, energetikailag kicsit különböznek, az FCC helyek stabilabbak. A fázishatárok mozgása és annihilációja nyomon követhető volt a szimulációk során (5. ábra). A koaleszcencia vizsgálatánál [1,2] megfigyelhető volt egy



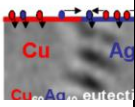
5. ábra. A rétegződési hiba határolt fázishatár karakterisztikus időfejlődése és annihilációja paraméterek:  $E_{kötési}=0.15\text{eV}$ ,  $T=650\text{K}$ ,  $F=10\text{ML/s}$  és  $k_0=10^{12}\text{Hz}$ .



6. ábra. Szigetek koaleszcenciájának időfejlődése. Szimulációs paraméterek:  $E_{kötési}=0.15\text{eV}$ ,  $T=450\text{K}$ ,  $F=0.1\text{ML/s}$  és  $k_0=10^{12}\text{Hz}$ .

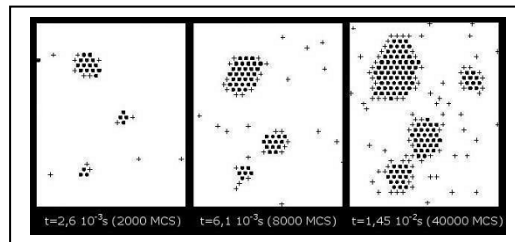
realisztikus „nyak” formálódása a két sziget között, amit az újonnan létrejött sziget gyors kompaktálódása (lekerekedése) követ (6. ábra).

Szigetek diffúziójára vonatkozó, több szigetméretre és több hőmérsékleten végzett szimulációk során kapott diffúziós együttható értékek azt mutatják, hogy a diffúziós együttható az ismert Arrhenius féle összefüggéssel írható le. Egy atom esetén az általunk kapott eredmények egy nagyságrendnél kisebb eltéréssel megegyeznek az irodalomban talált különböző módszerekkel mért értékekkel. A sziget-tömegközéppont ugrásainak amplitúdóját vizsgálva, azok eloszlását és hőmérséklet függését tanulmányozva, azt kaptuk, hogy: 1.) kis



hőmérsékleten inkább FCC-HCP (vagy HCP-FCC) ugrásokat végeznek a peremen levő atomok és az atomok levállása kis valószínűséggel történik, 2.) nagyobb hőmérsékleten a peremen levő atomok nagyobbakat ugranak és gyakrabban szakadnak le atomok a szigetekről és ezek okoznak nagyobb sziget-tömegközéppont ugrásokat. Tanulmányoztuk az Arrhenius összefüggés preexponenciális tagjának szigetméret függését, erre 0.5-ös kitevőjű hatványfüggvényt kaptunk, amit elméletileg is megindokoltunk.

Többkomponensű,  $A(\bullet)$  és  $B(+)$  típusú atomokból álló rendszer esetén ha lerögzítettük a két A típusú atom közötti kölcsönhatási párpotenciál paraméterét ( $E_{AA}$ ) illetve a két B típusú atom közötti kölcsönhatási párpotenciál paraméterét  $E_{BB} \ll E_{AA}$ , az A és B típusú atomok közötti kölcsönhatási paraméter,  $E_{AB}$ , függvényében két lényegesen különböző típusú struktúrát figyeltünk meg a szimulációk során: (a) A és B atomok keverékéből álló szigeteket és (b) B atomokkal körbevett (szegélyezett), avagy B atomokat



7. ábra  $B(+)$  atomok szegregációja az  $A(\bullet)$  atomok szigeteinek növekedése közben

szegregáló, A atomokból álló szigeteket. Kis  $E_{AB}$  értékekre az (a), míg nagyobb  $E_{AB}$  értékekre a (b) struktúrákat kaptuk. Azonos atomszám lerakása esetében a hőmérséklet csökkentve, vagy növelve a két típusú struktúra  $E_{AB}$ -ben kapott határait toljuk el, ugyanakkor nagyobb, illetve kisebb szigetsűrűséget érhetünk el. Ezek ismeretében akár meg is tudjuk választani a kívánt struktúra eléréséhez a megfelelő atomtípusokat. *A használt modell segítségével sikerült elkerülni a korábbi modellekben használt nemrealisztikus direkt kicserélődést is, és leírni a szegregáció jelenséget nélkülül.* A 7. ábra egy (b) típusú struktúra időfejlődését mutatja, ahol megfigyelhetjük a  $B(+)$  atomok szegregációját növekedés közben.