



1949

**Fázis- és szerkezetátalakulások vizsgálata Si-Ge és Fe-Pd
vékonyfilmekben**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Gulyás Szilvia

Témavezető:

Dr. Katona Gábor

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2024.

.....
Gulyás Szilvia
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy Gulyás Szilvia doktorjelölt 2017-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2024.

.....
Dr. Katona Gábor
témavezető

Fázis- és szerkezetátalakulások vizsgálata Si-Ge és Fe-Pd vékonyfilmekben

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a fizika tudományágban

Írta: Gulyás Szilvia
okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Katona Gábor

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	1
2. Irodalmi előzmények	5
2.1. Termoelektromos anyagok	5
2.2. Mágneses vékonyfilmek	8
3. Elméleti háttér	11
3.1. Diffúzió	11
3.1.1. Diffúzió típusai	12
3.1.2. Diffúziós jelenségek alacsony hőmérsékleten	15
3.2. Nukleáció és növekedés	17
4. Kísérleti módszerek	20
4.1. Porlasztás	20
4.2. Hőkezelés	22
4.3. Másodlagos Semlegesrész Tömegspektrometria - SNMS	22
4.3.1. Az SNMS módszer	22
4.3.2. Intenzitás-összetétel konverzió	26
4.3.3. Az SNMS módszer mélységi feloldása	27
4.4. Röntgendiffrakció - XRD	28
4.5. Transzmissziós Elektronmikroszkópia - TEM	31
Saját eredményeim ismertetése	
5. Si-Ge-Au rendszeren kapott eredmények bemutatása	34
5.1. A Si-Ge-Au rendszer	34
5.2. Kísérleti eredmények	35
5.3. A kísérleti eredmények értelmezése	48
5.4. A Si-Ge-Au rendszeren kapott eredmények összefoglalása	51
6. Fe-Pd rendszeren kapott eredmények bemutatása	53
6.1. A Fe-Pd rendszer	53
6.2. Fe-Pd kétalkotós rendszer vizsgálata	54
6.3. Fe-Pd rendszer vizsgálata hozzáadott Ag jelenlétében	61
6.4. Fe-Pd rendszer vizsgálata hozzáadott Au jelenlétében	69

6.5. Fe-Pd rendszer vizsgálata pufferrétegek alkalmazása mellett . . .	75
6.5.1. Fe-Pd rendszer vizsgálata Mo pufferréteg jelenlétében . . .	76
6.5.2. Fe-Pd-Au rendszer vizsgálata Mo és W pufferréteg jelenlétében	79
6.6. A kísérleti eredmények értelmezése	84
6.7. A Fe-Pd rendszeren kapott eredmények összefoglalása	91
7. Összefoglalás	93
8. Tézispontok	96
9. Summary	98
10. Köszönetnyilvánítás	104
11. Irodalomjegyzék	105
12. Publikációsjegyzék	119

1. Bevezetés és célkitűzés

A modern anyagtudomány egyik élvonalba tartozó kutatási területe a vékonyfilmekben és kristályos anyagokban lejátszódó szilárdtestreakciók és diffúziós folyamatok vizsgálata. A vizsgálatok során szerzett ismeretek hasznosak mind alapkutatás, mind alkalmazás szempontjából. Alapkutatási oldalról fontos és érdekes kérdéseket válaszolhatunk meg, melyek hozzásegíthetnek a jelenségek mélyebb megértéséhez, ezzel egyidőben pedig a szilárdtestreakciók és diffúziós folyamatok a gyakorlati alkalmazásban is jelen vannak a legegyszerűbb hétköznapi eszközöktől a csúcstechnológiás alkalmazásokig. Amellett, hogy kiemelt szerepet játszanak a műszaki alkalmazásra szánt anyagok kialakítása során, az eszközök működési tulajdonságait, így a működési stabilitást, valamint az eszköz élettartamát is befolyásolják. A vékonyfilmek technológiai alkalmazása rendkívül széleskörű, alkalmazzák őket többek között napelemekben [1–3], orvostudományban bioszenzorokban [4], információs technológiában adattárolásra [5–7], a félvezetőiparban [8], akkumulátortechnikában [9, 10], űrtechnikában [11], LED technológiában [12], különböző funkciókat ellátó bevonatokként, például ablaküvegeken [13], antireflektív bevonatokként kijelzőkön [14] és optikai lencséken [15], vágóeszközök nagykeménységű vízálló bevonataként [16] és a modern élet számtalan egyéb területén. Tehát a vékonyfilmekben lejátszódó folyamatok megismerése nemcsak kutatási szempontból fontos, hanem mivel az ismeretek birtokában lehetőség nyílik eddig nem használt technológiai alkalmazásokra, illetve új, az eddigieknél hatékonyabb, stabilabban működő és hosszabb élettartamú eszközök fejlesztésére is, ezért elengedhetetlen a hétköznapi életünk, az ipar, illetve a technológia folyamatos fejlődése által támasztott igények kielégítéséhez is.

Doktori munkám során különböző összetételű és szerkezetű vékonyfilmekben hőkezelések hatására bekövetkező fázis- és szerkezetátalakulásokat vizsgáltam különböző anyagvizsgálati módszerek alkalmazásával. A kísérleteket a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszék és az Atommagkutató Intézet közös anyagtudományi és felületfizikai laboratóriumában végeztem. A dolgozatban Si-Ge-Au és Fe-Pd vékonyrétegekben hőkezelések hatására lejátszódó folyamatokat mutatok be, melyeket elsősorban röntgendiffrakciós szerkezeti vizsgálatokkal, valamint mélységi összetétel profilok feltárásával

követtem nyomon. A vizsgálatok elsődleges célja a vékonyfilmekben végbemenő fázisátalakulások, valamint a lejátszódó diffúziós jelenségek megismerése és megértése volt. A kutatómunka célja volt továbbá, hogy megértsük egyes tényezők, mint például az alkalmazott hőkezelési hőmérsékletek és idők, a rendszerekhez adott komponensek, az egyes rétegvastagságok és rétegsorrendek, illetve bizonyos pufferrétegek alkalmazása egyrészt milyen folyamatokat indukálnak, másrészt hogyan befolyásolják a lejátszódó folyamatokat.

A dolgozatban az irodalmi előzmények, elméleti háttér és az alkalmazott kísérleti módszerek ismertetése után először a Si-Ge-Au rendszer vizsgálata során kapott eredményeket mutatom be. Az irodalomból ismert, hogy a Si-Ge rendszerhez adott Au hatással lehet a rendszer termoelektromos tulajdonságaira, azonban az ebben játszott szerepe nem teljesen tisztázott (2.1. fejezet). A korábbi kutatások során megmutatták, hogy a SiGeAu vékonyfilmek termoelektromos tulajdonságai gyakran kedvezőbbek a tömbi anyagénál és ez összefüggésben állhat a rendszert jellemző szerkezeti és kristálytani tulajdonságokkal, így például bizonyos esetekben a térfogatban jelenlévő nanokristályok jelenlétére vezethető vissza. Azonban további vizsgálatokra van szükség annak érdekében, hogy megértsük, mi pontosan az Au, illetve az azt jellemző szerkezeti és kristálytani tulajdonságok termoelektromos paraméterekre gyakorolt hatása. Az irodalomban nem tisztázott, hogy pontosan milyen tényezők határozzák meg az Au viselkedését, és mely tényezőktől függ, hogy az Au a termoelektromos tulajdonságok szempontjából kedvező szerkezetben van-e jelen a rendszerben.

A doktori munkám során a rendszeren végzett kísérletek elsődleges célja volt megismerni és megérteni, hogy a Si-Ge rendszerhez adott Au hogyan viselkedik, azaz a hőkezelések után milyen formában van jelen, milyen a mélységi eloszlása a filmben, valamint, hogy milyen tényezők határozzák meg ezen viselkedését. A témával kapcsolatos korábbi irodalmi modellekben Au-ban gazdag térfogatot feltételeztek, így a dolgozatban bemutatott vizsgálatok során szerzett információk segíthetnek a korábbi irodalmi eredmények értelmezésében. A vizsgálatokhoz Si-Ge-Au multiréteg mintákat készítettem magnetronos porlasztással, melyeket ezután vákuumban hőkezelttem, majd ionbombázáson alapuló mélységi profilozással, röntgendiffrakcióval és elektronmikroszkópiával

vizsgáltam a bennük lejátszódó folyamatokat és a kialakuló szerkezetet, ezáltal választ keresve arra, hogyan viselkedik a rendszerhez adott Au.

A dolgozat következő szakaszában a mágneses Fe-Pd rendszeren kapott kísérleti eredményeket ismertetem. Az irodalomból ismert, hogy az alkalmazások számára ideális mágneses tulajdonságok bizonyos fázisok jelenlétéhez köthetők az anyagban (2.2. fejezet). A mágneses anyagcsaládok közül a Fe-Pt a legaktívabban kutatott, ugyanakkor a Fe-Pd rendszer szintén kedvező mágneses tulajdonságokkal rendelkezik és emellett az előállítása költséghatékonyabb a Fe-Pt rendszerhez képest, ezáltal fontos és érdekes kutatási terület a Fe-Pd rendszerben kialakuló fázisok, valamint a kialakulásuk körülményeinek vizsgálata. A Fe-Pt rendszerben több módszer is ismert az alkalmazások szempontjából ideális rendezett tetragonális $L1_0$ fázis kialakítására. Lehetséges például bi- és multirétegek hőkezelésével, pufferrétegek alkalmazásával, ezek mellett pedig a rendszerhez adott harmadik komponens is elősegítheti a rendezett fázis kialakulását (2.2. fejezet). Nem ismert részletesen, hogy ezek a módszerek a Fe-Pd rendszer esetében milyen fázisok kialakulását segítik elő, és alkalmazásuk mellett létrejön-e a rendszerben a rendezett $L1_0$ fázis. Mivel a Fe és Pd anyagoknak több intermetallikus fázisa is létezik, ezért érdekes kérdés, hogy a fent felsorolt módszerek alkalmazása ennél a rendszernél mely fázisok kialakulását segítik elő, a tetragonális FePd vagy a köbös $FePd_3$ fázis jön-e létre. Illetve, hogy mutatnak-e rendezettséget ezek a fázisok, vagy a rendezetlen A1 szerkezet alakul ki.

A doktori kutatómunkám célja volt megvizsgálni és megismerni, hogy a fent felsorolt, a Fe-Pt rendszernél a rendezett fázis előállítására sikeresen alkalmazott módszerek milyen folyamatokat indukálnak és milyen szerkezetek kialakulását idézik elő Fe-Pd mintákban, előidéznek-e a rendezett tetragonális fázis kialakulását ebben a rendszerben is, illetve befolyásolják-e a kialakuláshoz szükséges hőmérsékletet. Ennek érdekében először magnetronos porlasztással leválasztott FePd biréteg mintákat vizsgáltam. Ezután FeAgPd és FeAuPd triréteg mintákat készítettem olyan módon, hogy a rétegleválasztás során önálló rétegeként Ag-t majd Au-t adtam harmadik komponensként a FePd mintákhoz. Végezetül a biréteg, valamint az Au-t tartalmazó triréteg mintákhoz Mo és W pufferrétegeket adtam a mintakészítés során. Az elkészült mintákat a gyártás után minden esetben alacsony hőmérsékleten hőkezeltém vákuumban. A filmekben a hőkezelések

hatására bekövetkező folyamatokat és szerkezeti változásokat minden esetben röntgendiffrakcióval és mélységi profilok feltárásával követtem nyomon.

Végezetül, a dolgozat lezáró szakaszában összefoglalom mind magyar, mind angol nyelven a kapott eredményeket és ismertetem a tézispontokat.

2. Irodalmi előzmények

2.1. Termoelektromos anyagok

Az energia-újrahasznosítás és az alternatív energiaforrások egyre fontosabb szerepet töltenek be napjainkban, hiszen a modern élet minden területén, a csúcstechnológiától a hétköznapi életünkig olyan eszközöket használunk, melyek működtetéséhez szükséges energiaigény folyamatosan növekszik, ezzel egyidőben pedig folyamatosan nő az igény a minél környezetkímélőbb, fosszilis üzemanyag-mentes energiaforrásokra. Egy lehetséges megoldás a hulladékenergia-újrahasznosításra olyan eszközök alkalmazása, melyek a működés során keletkező veszteségűt elektromos energiává képesek alakítani. Azokat az eszközöket, amelyek a hőt közvetlenül elektromos energiává alakítják át a Seebeck-effektus révén, termoelektromos generátoroknak (TEG) nevezzük. Az energiaátalakítás hatásfokát a ZT jósági tényező jellemzi, mely matematikai alakban a következőképp írható:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

ahol S a Seebeck-együttható, σ az elektromos vezetőképesség, κ pedig a hővezetési együttható. A kifejezés számlálójában található $S^2 \sigma$ mennyiséget teljesítménytényezőnek is szokás nevezni.

A tudomány fejlődésével a TEG-ek alkalmazása széleskörben megvalósíthatóvá válhat, hiszen újrahasznosítható hőenergia (ún. hulladékű) rendkívül sok rendszerben keletkezik, így például járművekben, elektronikus eszközökben (mobiltelefonokban, integrált áramkörökben számítógépekben), zárt létesítményekben, sőt még az emberi testben is (in-vivo alkalmazások). Emellett ezek az eszközök egyszerűek, viszonylag gyorsan előállíthatók, olcsók, nincsenek mozgó alkatrészeik, csendesek és nincs szükség üzemanyagra a működtetésükhöz. Emiatt a termoelektromos alkalmazásokra szánt anyagok vizsgálata napjaink tudományának aktívan kutatott területe, hiszen ígéretes lehetőséget kínálhatnak energia-újrahasznosításra [17–19]. Jó termoelektromos tulajdonságokkal rendelkező anyagok többek között bizonyos oxidok [20–23] és szilicidok [24, 25].

A jelenlegi alkalmazásokban elérhető ZT érték valamivel magasabb, mint 2 [26], de a széleskörű felhasználás megkívánja ezen érték növekedését. A jósági tényező növelésére több módszert is fejlesztettek, azonban ez nem egyszerű feladat, hiszen ahhoz, hogy ZT értéke nőjön, a Seebeck-együttható és a vezetőképesség növelése mellett alacsonyan kell tartani a rendszer hővezető képességét. Mivel ezek a mennyiségek többnyire csatoltak és egy adott rendszeren belül egymást kompenzálva változnak, ezért komoly tudományos kihívást jelent olyan anyagok létrehozása, melyekben egymástól függetlenül hangolhatók ezek a paraméterek.

Egy jól ismert termoelektromos anyag a magas hőmérsékleten is alkalmazható Si-Ge rendszer [24,27,28], amit például űrszondákban is használtak radioizotópos termoelektromos generátorként [29]. A Si-Ge rendszer esetében számos kísérleti eredmény született, melyekben tanulmányozták a rendszer termoelektromos tulajdonságait, valamint, hogy hogyan növelhető a ZT érték. Szintén érdekes kérdés, hogy a rendszerre jellemző különböző szerkezeti paraméterek (pl. kristálytani tulajdonságok) hogyan befolyásolják a termoelektromos tulajdonságokat. Okamoto és munkatársai például megmutatták, hogy a SiGeAu vékonyfilmeket a tömbi értéknél magasabb Seebeck-együttható jellemzi és eredményeikben a teljesítménytényező nagysága összefüggött a rendszert jellemző szemcsemérettel [30]. Mivel az alkalmazás szempontjából a legfontosabb cél a jósági tényező növelése, ezért számos módszert fejlesztettek, amelyek által javíthatók az anyag termoelektromos paraméterei. A SiGe rendszerben a ZT értéket például növelni tudták azáltal, hogy a SiGe nanoötvözet mátrixba SiC nanorészecskéket juttattak [31]. A termoelektromos tulajdonságának javítása érdekében mesterségesen készített SiGe szuperrácsszerkezet esetén azt tapasztalták, hogy bár hőkezelés hatására a szerkezet összeomlik, a rendszerre jellemző termoelektromos teljesítmény a szerkezet összeomlása után is szokatlanul magas maradt [32]. Takiguchi és munkatársai megmutatták, hogy mesterségesen készített Si/AuGe szuperrács hőkezelése során SiGe nanokristályok alakulnak ki, illetve magas termoelektromos teljesítmény jellemzi a rendszert. Eredményeikben azt feltételezték, hogy a kedvező termoelektromos tulajdonságok forrása nem a szuperrács, hanem a hőkezelések során kialakuló nanokristályok, melyek kvantumpöttyökként viselkedtek [33].

Mivel a Si-Ge-Au szuperrács korábban érdekesnek bizonyult, hiszen jó termoelektromos tulajdonságokat mutatott, további kísérleteket végeztek egyszerű Si-Au bináris rendszeren. Az eredmények megmutatták, hogy a megfelelő termoelektromos tulajdonságok kialakulása kapcsolatban áll a nanokristályok átmérőjével, illetve egymáshoz mért távolságával [34]. A szerkezeti jellemzőkkel való összefüggés tekintetében szintén érdekes kísérleti eredmény, hogy azokban a hőkezelt SiGe multiréteg rendszerekben, ahol amorf fázis és nanokristályok egyszerre vannak jelen, a Seebeck-együttható növekedését tapasztalták [35, 36]. A Seebeck-együttható növelése mellett a jósági tényező úgy is javítható, ha a rendszer hővezetési képességét csökkentjük. SiGeAu vékonyfilmekben a κ értékét csökkenteni tudták hőkezelések során, és a csökkenést az elegendően magas hőkezelési ciklusszám során keletkező nanokristályoknak tulajdonították [37]. Szintén a SiGeAu vékonyfilm rendszerben azt tapasztalták, hogy a hővezetési képesség kb. 5%-a volt a tömbi anyagénak [38]. MBE módszerrel készített nanoszemcsés SiGeAu filmekben a hőkezelések hatására egyszerre volt jelen az amorf fázis és a nanokristályok, a minta ekkor alacsony hővezetési együtthatóval rendelkezett, viszont ezzel egyidőben a Seebeck-koeficiens nem volt elegendően nagy [39]. Több korábbi eredmény is megmutatta, hogy a nanoszerkezetekben fellépő fononszórás csökkenteni tudja az anyag hővezető képességét, miközben a Seebeck-együttható és a vezetőképesség nem változik [40–44], ezáltal további lehetőséget kínálva a ZT növelésére. Sakane és munkatársai a Seebeck-együttható és az elektromos vezetőképesség együttes növelésével növelni tudták a ZT értéket [45], ugyanez a kutatócsoport érte el az irodalomban eddig ismert legnagyobb jósági tényezőt [46].

A témában tehát több ígéretes kutatási eredmény is született, azonban ezek a rendszerek egyelőre nehezen reprodukálhatók és további kutatást igényel, hogy igazolást nyerjen, hogy pontosan mire vezethetők vissza a bennük megjelenő kedvező termoelektromos tulajdonságok. A TEG alkalmazásokra szánt anyagok területén számos vizsgálat zajlott és zajlik, azonban a korábbi eredmények ismeretében még mindig sok érdekes kérdés és kihívás áll fenn ezeknek az anyagoknak az előállításával, valamint a tulajdonságaik optimalizálásával kapcsolatban.

2.2. Mágneses vékonyfilmek

A tudomány számára az alapkutatói kérdések megválaszolása mellett a gyakorlati alkalmazások szempontjából is igen érdekesek azok a mágneses anyagok, melyeket nagy magnetokristályos anizotrópia jellemez, nagy a telítési mágnesezettségük és a koercitív terük, illetve korrózióállóak. Ezen tulajdonságok révén ezek az anyagok alkalmasak lehetnek többek között erős permanens mágneses alkalmazásokra, mágneses adattárolásra és spintronikai felhasználásra is [47–51]. Az anyagok mágneses tulajdonságait – így a fent felsorolt jellemzőket is – minden esetben bizonyos fázisok jelenléte határozza meg. Ilyen, alkalmazások számára is kedvező mágneses tulajdonságokkal rendelkező anyagok többek között a Fe-Pt, Fe-Pd, Co-Pt, Co-Pd, valamint Fe-Ni anyagcsaládok, melyekben a felhasználás szempontjából előnyös jellemzők megléte a rendezett lapcentrált tetragonális $L1_0$ fázishoz köthető. A fent felsoroltak közül a Fe-Pt a legaktívabban kutatott anyagcsalád, melyben többféle módszert is kidolgoztak a rendezett fázis kialakítására, valamint vizsgálták a kialakulás körülményeit az egyes módszerek alkalmazása során.

Vékonyrétegek esetében a fázisok, így a rendezett fázis kialakulása és a kialakulás körülményei eltérőek lehetnek a tömbi esethez képest. A rendezett fázis létrehozására egy lehetséges mód a vékonyfilmek magas hőmérsékletű hőkezelése. A minták gyártása során általában a rendezetlen lapcentrált köbös $A1$ fázis jön létre, majd a hőkezelések hatására bekövetkező fázisátalakulások során alakul ki a rendezett $L1_0$ fázis diffúziós folyamatok révén [52–55]. Egy másik lehetséges mód a rendezett fázis kialakítására, ha jól megválasztott, esetleg fűtött hordozóra történik a rétegleválasztás [56–60]. Fe/Pt és Fe/Ag/Pt bi- és trirétegek esetén például megmutatták, hogy ha a hordozó Al_2O_3 , akkor az utólagos hőkezelések során alacsonyabb hőmérsékleten megtörténik a kémiai rendeződés, mint MgO és $SrTiO_3$ hordozók esetén [61]. Fontos szerepe lehet a hordozó megválasztása mellett az alkalmazott pufferrétegnek is [62–66]. Megmutatták például, hogy MgO hordozóra leválasztott FePt multiréteg esetén a rendezett fázis létrehozása az anyagok olvadáspontjához képest alacsony hőmérsékleten lehetséges FeAl és MgO pufferrétegek alkalmazása mellett [67]. Szintén befolyásolhatja a fázisátalakulásokat a hőkezelési közeg. A rendezett $L1_0$ -FePt fázis előállítására jól bevált mód, ha vákuumban hőkezelik a rétegeket, azonban számos kísérleti eredmény született abban a témában, hogy milyen hatást gyakorol a hőkezelési

közeg megválasztása a fázisátalakulásokra, valamint a létrejövő fázis kristálytani tulajdonságaira [68, 69]. A hőkezelés mellett a rétegleválasztás során a kamrában jelenlévő gázok is befolyásolják a kialakuló fázisokat [70, 71].

Míg az előzőekben bemutatott lehetőségek során a rendezett fázis kialakulásához többnyire magas hőmérsékletű hőkezelésekre van szükség, addig az ipari alkalmazásra szánt anyagok esetében fontos szempont, hogy az előállítás minél alacsonyabb hőmérsékleten meg tudjon valósulni, emellett szintén fontos, hogy a kristálytani orientációt, valamint a szemcseméretet is kontrollálni lehessen. Ennek megvalósítására további eljárásokat dolgoztak ki. Egy jól bevált módszer az alacsonyabb hőmérsékleten történő rendeződés elérésére, ha a rendszerhez harmadik komponens adunk. Vékonyrétegek esetén a harmadik komponens hozzáadására egy lehetséges módszer, ha önálló réteggént adják a rendszerhez, majd hőkezelések során, diffúzió révén keveredik a fő komponensekkel. Gyakran alkalmazott harmadik komponens többek között a Cu [72–75], az Ag [76–79] és az Au [80, 81]. A kutatási eredmények alapján a különböző harmadik komponensek más-más szerepet töltenek be a végül kialakuló fázisokban. Abban az esetben, ha a FePt rendszerhez Cu-t adtak harmadik komponensként, FePtCu fázis jött létre, melyben a Cu atomok a Fe alrácson helyezkedtek el [74, 80, 82]. Korábbi kísérletek során azt tapasztalták, hogy Ag-t adva harmadik komponensként a FePt rendszerhez, a hőkezelések során előbb AgPt fázis jött létre, majd ebből a fázisból energetikai okok miatt a Pt a Fe rétegbe diffundált, így kialakítva az $L1_0$ -FePt fázist, mely nem tartalmazott Ag atomokat. Az Ag réteg (amely szemcsehatáraiban Pt és Fe volt) pedig a Pt réteg eredeti helyére „vándorolt” [83]. A Cu atomokkal ellentétben tehát az Ag nincs jelen a kialakuló fázis rácsában. Az Au hasonló viselkedést mutat, mint az Ag, azaz nincs jelen a FePt rácsban [80, 81].

Bár a Fe-Pt a legaktívabban kutatott anyagcsalád ebben a témában, szintén érdekes és fontos az alkalmazások szempontjából hasonlóan jó mágneses tulajdonságokkal rendelkező Fe-Pd rendszer, melynek a Fe-Pt-hoz képest alacsonyabb az előállítási költsége. A rendezett tetragonális fázis kialakítására a Fe-Pd esetében is egy lehetséges mód a hőkezelés, például kétalkotós rendszerben 550°C -on kialakítható az $L1_0$ fázis [84]. A Fe-Pt-hoz hasonlóan ebben az esetben is létre lehet hozni a rendezett fázist multirétegek fűtött hordozóra történő leválasztásával [85]. $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$ filmek vizsgálata során megmutatták, hogy hőkezelés hatására a Pd-ban gazdag mintában $A1$ fázis alakult ki és a

mintát lágymágneses tulajdonságok jellemezték, míg a Fe-ban gazdag filmekben $L1_0$ fázis jelent meg [86]. Több kísérleti eredmény is megmutatta, hogy fűtött hordozóra leválasztott Fe/Pd birétegek utólagos hőkezelése során is megjelenik rendezett fázis [87, 88]. Szintén fűtött MgO hordozóra leválasztott FePd ötvözet filmben a rétegleválasztás során $A1$ fázis nőtt, amely 600°C -os hőkezelés hatására $L1_0$ fázissá alakult [89]. Végeztek vizsgálatokat annak érdekében is, hogy megértsék, hogyan függnek a végbemenő fázisátalakulások a rétegek vastagságától és megállapították, hogy a vastagabb rétegben könnyebben létrejött a tetragonális rendezett fázis [90]. A rendszerhez adott harmadik komponens a Fe-Pt-hoz hasonlóan ebben az esetben is elősegítheti a rendezett fázis kialakulását [91–93]. Cu/Fe/Pd multirétegekben azt tapasztalták, hogy a Cu jelenléte erősen befolyásolta a rendeződést az utólagos hőkezelések során és a rendszer mágneses tulajdonságai függtek a minta Cu tartalmától [94]. A FePd rendszerhez adott köztes Ag réteg elősegíti az $L1_0$ fázis kialakulását az Ag réteg vastagságától függetlenül [95]. Zhang és munkatársai megmutatták, hogy FePd ötvözet vékonyfilmekben alkalmazott Ag fedőréteg felgyorsította az $\text{fcc} \rightarrow \text{fcc}$ fázisátalakulást [96].

A hordozó mellett a megfelelően kiválasztott pufferréteg szintén elősegítheti a rendezett fázis kialakulását [97, 98]. Ag pufferréteg alkalmazása során például jelentősen csökkent a rendeződéshez szükséges hőmérséklet [99].

A mágneses alkalmazásokra szánt anyagcsaládok esetében a korábbi kísérletek során több módszert is fejlesztettek a rendezett fázis kialakítására, valamint a fázisátalakulásokhoz szükséges hőmérséklet csökkentésére, emellett azonban ezek az anyagok továbbra is érdekes kutatási területet jelentenek, vizsgálatuk során további fontos és érdekes kérdések válaszolhatók meg az egyes atomi szinten lejátszódó folyamatokkal, valamint bizonyos szerkezeti tényezők ezen folyamatokban betöltött szerepével kapcsolatban.

3. Elméleti háttér

3.1. Diffúzió

A kristályos szilárdtesteket hosszútávú térbeli rendezettség jellemzi. A periodikusan elhelyezkedő rácspontokban az atomok folyamatos lokális rezgésben vannak, melyet a rendszer energiája határoz meg. A termikus fluktuációk és egyéb külső hajtóerők hatására az atomok elegendő energiára tehetnek szert ahhoz, hogy kötéseiket felbontsák, így kiszakadhatnak az eredeti helyükről és másik rácspontra kerülhetnek. Ezen feltételek mellett megvalósuló haladó mozgást diffúzióknak nevezzük. Szilárdtestekben a diffúziós mozgás többféle atomi szintű mechanizmus során valósulhat meg, így például kicserélődéssel, direkt vagy indirekt intersticiális mozgással, gyűrű, vagy vakancia mechanizmussal, melyekhez a rácsban kristályhibák megléte szükséges. A reális kristályok minden esetben tartalmaznak hibákat (termikus hibák, ponthibák, vagy magasabb dimenziókban diszlokációk, szemcsehatárok, stb), melyek lehetővé teszik a haladó mozgást.

A termodinamikai folyamatok valamilyen hajtóerő hatására jönnek létre minden rendszerben, így a szilárdtestekben is. Bármely transzportjelenség (irányított áram) esetén a létrejövő áram mindig a hajtóerővel arányos. Diffúzió esetén az atomok irányított áramának hajtóereje a kémiai potenciál gradiense, amely legtöbb esetben a koncentráció-gradiensre vezethető vissza. Ekkor az arányosság egy A típusú atom B mátrixban történő transzportja esetén 1-dimenzióban az alábbi alakban írható:

$$J_A^B = -D_A^B \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (3.1)$$

Ez az összefüggés Fick I. törvénye, melyben J_A^B az időegységenként felületegységként áthaladó A atomok száma, D_A^B az A típusú atom diffúziós együtthatója a B mátrixban, c_A pedig a koncentrációja. A diffúziós együttható azt jellemzi, hogy egy atom vagy ion milyen mobilitással tud ugrásokat végrehajtani a rácsban külső hajtóerő nélkül. Termikusan aktivált folyamat lévén ez a mennyiség hőmérsékletfüggő és Arrhenius típusú összefüggéssel írható le:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (3.2)$$

ahol Q az aktiválási energia, amely nem függ a hőmérséklettől, k a Boltzmann-állandó, D_0 pedig egy prefaktor, amely csak kismértékben függ a hőmérséklettől és magában foglalja a véletlen bolyongást jellemző fizikai paramétereket.

Az anyagmegmaradást a kontinuitási egyenlet fejezi ki, amely 1-dimenzióban az alábbi alakban írható:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (3.3)$$

A (3.1) és (3.3) egyenleteket alkalmazva kapjuk Fick II. törvényét 1-dimenzióban:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.4)$$

Amennyiben a diffúziós együttható független a helytől (és így a koncentrációtól), az egyenlet az alábbi alakban írható:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

A 3.1 és 3.5 egyenletekkel tehát matematikailag leírható a diffúzió, és megoldásukkal nyomon követhető egy rendszer komponensei között történő keveredési folyamat időbeli változása.

3.1.1. Diffúzió típusai

A diffúziós keveredés történhet térfogatban, felületen, vagy szemcsehatárban, ettől függően beszélünk tömbi, felületi, vagy szemcsehatár diffúzióról. Amennyiben a diffundáló atom/ion típusa megegyezik a mátrix atomjáiéval, akkor öndiffúzióról, ha pedig attól eltér, kölcsönös, vagy szennyező diffúzióról beszélünk. Kölcsönös diffúzió nem csak kettő, hanem több eltérő komponens esetében is megvalósulhat. Kétkomponensű tömbi kölcsönös diffúzió esetén legegyszerűbb esetben egy határfelület mentén érintkezik a két tiszta anyag és itt valósul meg az anyagáram. Ekkor a diffúziós folyamatot a két komponens kölcsönös diffúziós együtthatói határozzák meg, melyek különbözősége esetén megjelenik egy eredő atomi áram, ami egyben egy eredő térfogatáramot is jelent, melynek hatására az anyagban deformáció alakul ki. Az anyagban kialakuló deformáció következtében feszültségtér épülhet fel, amely visszahat a diffúziós folyamatra

feszültség gradiens révén. Ez a feszültség külső mechanikai hatás nélkül, kizárólag a diffúziós folyamat miatt alakul ki és hatására az anyagban rugalmas alakváltozás jelenhet meg, ami a feszültség relaxációját eredményezheti. A folyamat jellemzésekor tehát legalább két jelenséget kell figyelembe venni, az egyik maga a diffúzió, a másik pedig a diffúzió által keltett feszültségtér relaxációja. Ha matematikailag szeretnénk leírni a folyamatot, akkor két határesetet különböztetünk meg. Az egyik határesetben a diffúziós folyamat időtartama (t) hosszabb, mint a feszültségek relaxációjához szükséges idő (τ), vagyis $t \gg \tau$. Ebben az esetben a feszültségrelaxáció sokkal hamarabb véget ér, mint ahogy a teljes diffúziós folyamat lezajlik. Ezt a határesetet Darken limitnek nevezzük [100]. Darken limitben a feszültségek relaxációja gyors és gyakorlatilag teljes, vagyis nem hat vissza a feszültségtér a diffúziós folyamatra. A feszültségek relaxációja egy konvektív áramnak felel meg, a mintában megindul egy vakancia áram is. A vakancia-mechanizmus következtében a rácscsokk v_k sebességgel mozognak a vakancia árammal ellentétes irányba, átépülnek a diffúziós zóna egyik oldaláról a másikra, tehát eltolódik a határfelület. A jelenség neve Kirkendall-eltolódás. Ilyenkor a Fick I. egyenlet jobb oldala kiegészül egy $c_k v_k$ konvektív taggal, ahol v_k a Kirkendall-sebesség. A jelenség kísérletileg is kimutatható, ha az eredeti határfelületen inert markereket helyezünk el és azok elmozdulását vizsgáljuk. Ebben az esetben az AB rendszert jellemző kölcsönös diffúziós együttható az alábbi alakban írható:

$$\tilde{D} = c_B D_A + c_A D_B \quad (3.6)$$

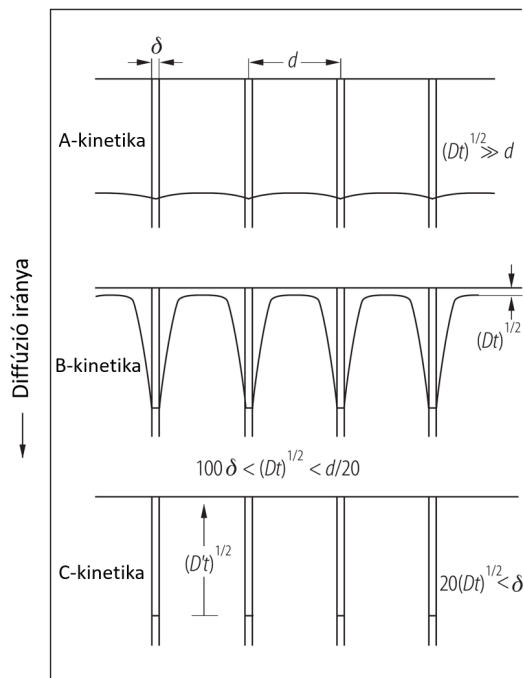
A másik határesetben a feszültségek relaxációja sokkal több időt vesz igénybe, mint a teljes diffúziós folyamat, azaz $\tau \gg t$ (de t elegendően hosszú ahhoz, hogy a feszültségtér felépülhessen). Ekkor nem megy végbe feszültségrelaxáció, a Fick I. egyenletben nem jelenik meg a konvektív tag, $v_k \approx 0$. A feszültségek relaxációja híján az anyagban jelenlévő feszültségtér egy feszültség gradiens meglétét is jelenti. Ez a feszültséggradiens hat vissza a diffúziós folyamatra egy plusz termodinamikai hajtóerőként, és jelenik meg a Fick I. egyenlet jobb oldalán plusz tagként. Ekkor a folyamatot kontrolláló diffúziós együttható az alábbi alakban írható:

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \quad (3.7)$$

Ezt a határesetet Nernst-Planck limitnek nevezzük [100].

Szemcsehatár diffúzió

Abban az esetben, ha az anyagtranszport a szemcsehatárokonban valósul meg, szemcsehatár diffúzióról beszélünk. A szemcsehatárokonban magasabb a hibakonzentráció, mint a térfogatban, több lehetőség adott az atomok elmozdulására, ezáltal az anyagáram gyorsabb és a diffúziós együttható nagyobb, mint a térfogatban.



3.1. ábra. Szemcsehatár diffúziós kinetikák Harrison-féle felosztása [101]

A térfogati diffúziós behatolási mélység és a szemcseméret viszonyától függően különböző (A, B, C típusú) szemcsehatár diffúziós kinetikákat különböztetünk meg, melyeket úgy definiálunk, hogy megadják a diffúziós egyenlet megoldásában

rendszeresen szereplő térfogati diffúziós behatolási mélység (\sqrt{Dt}) viszonyát a szemcsehatármérettel (δ), valamint a szemcsemérettel (d) [101].

C -kinetika esetén $\sqrt{Dt} \ll \delta$, azaz a behatolási mélység sokkal kisebb, mint a szemcsehatár szélessége (3.1 ábra), ami azt jelenti, hogy az anyagtranszport kizárólag a szemcsehatárban zajlik, a térfogatban gyakorlatilag egyáltalán nincs atomáram.

Ha $\delta \ll \sqrt{Dt} < d$, akkor a gyakorlatban legtöbbször megvalósuló B -kinetikáról beszélünk. Ebben az esetben a behatolási mélység jóval nagyobb, mint a szemcsehatár szélessége, de nem éri el a szemcseméretet. Ilyenkor a szemcsehatárban és a térfogatban is zajlik diffúzió. Mivel a szemcsehatárokon mindig jóval nagyobb a diffúziós együttható, mint a térfogatban, ezért, bár a térfogatban is történik feltöltődés, de a szemcsehatárban sokkal gyorsabb az anyagáram, ahogy az a 3.1 ábrán is látható. A térfogatba áramló atomok forrása egyrészt a felszín, másrészt pedig a szemcsehatárok. Mivel a szemcsehatárokon diffundált atomok koncentrációja a forrásfelülettől távolodva hibafüggvény szerint csökken, ezért a térben előre haladva (az ábrán lefelé) egyre kisebb a szemcsehatárból a térfogatba áramló anyagmennyiség.

Azt az esetet, ha a behatolási mélység jóval meghaladja a szemcseméretet, azaz $d \ll \sqrt{Dt}$, A -kinetikának nevezzük. Ilyenkor mind a felületről, mind a szemcsehatárból történik anyagáram a térfogatba. A -kinetikában a diffúziós terek átlapolnak és egy effektív diffúziós együttható kontrollálja a folyamatot, amely az alábbi alakban írható:

$$\tilde{D} = gD_{GB} + (1 - g)D \quad (3.8)$$

ahol D_{GB} a szemcsehatárdiffúziós együttható, D a térfogati diffúziós együttható, g pedig a szemcsehatár hányad ($g = \delta/d$).

3.1.2. Diffúziós jelenségek alacsony hőmérsékleten

Ha az anyagtranszport hőmérséklettől függő sajátosságait vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy alacsony hőmérsékleten a magas aktiválási energiájú tömbi diffúzió „befagy” és az alacsonyabb aktiválási energiájú szemcsehatár diffúzió válik meghatározó folyamattá. Ha a hőmérséklet kellően alacsony, az atomáram gyakorlatilag kizárólag a szemcsehatárokon zajlik (C -kinetika). Egy tetszőleges

kétkomponensű rendszer kölcsönös szemcsehatár diffúziója esetén az egyes anyagok diffúziós együtthatója különbözik (csakúgy, mint a tömbi esetben). Emellett pedig, mivel a fémes vékonyfilmek rétegleválasztás során legtöbbször polikristályosan épülnek, bennük a különböző szemcsehatárok diffuzivitása különböző lesz. Ezen tényezők miatt kölcsönös szemcsehatár diffúzió esetében is különbözni fog az egyes komponensek atomi árama, ami egy eredő áramot eredményez a szemcsehatárokból. A térfogati diffúziónál leírtakkal analóg módon az eredő atomi áram ebben az esetben is egy eredő térfogatáram meglétét is jelenti, minek következtében az anyagban deformáció alakul ki. A kialakuló deformáció miatt pedig felépül egy feszültségtér, amelyet kizárólag a diffúziós folyamat hoz létre, külső mechanikai feszültség közrejátszása nélkül. Ez a feszültségtér egy plusz hajtóerőként visszahat a diffúziós folyamatra, valamint növeli a rendszer szabadenergiáját.

Mivel a rendszer ideális állapota az energiaminimum, ezért a feszültségek relaxációjára törekszik, amire több lehetőség is van, például a szemcsehatár kiszélesedhet, vagy a vakanciák „összegyűlése” miatt porózussá válhat [102], megváltozhat a felszíni geometria, vagy akár a szemcsehatár elmozdulása is bekövetkezhet. Utóbbi jelenséget diffúzió indukált szemcsehatár elmozdulásnak (Diffusion Induced Grain Boundary Migration, DIGM) nevezzük [103, 104]. DIGM esetében a szemcsehatár az elmozdulása során „lerakja” a benne található többlet anyagot, ezáltal egy átötvözött tartományt hagy maga mögött. A DIGM-hez kapcsolódó további érdekes jelenség mikor a szemcsehatár elmozdulása nyomán új, a korábbiaktól eltérő méretű és összetételű szemcsék alakulnak ki. Ezt a jelenséget diffúzió indukált újrakristályosodásnak (Diffusion Induced Recrystallization, DIR) nevezzük. Emellett pedig az átötvözés során nem csak szilárdoldatok, hanem plusz kémiai hajtóerő jelenlétében intermetallikus fázisok is kialakulhatnak. Ezt a jelenséget szemcsehatár diffúzió indukált szilárdtestreakciónak (Grain Boundary Diffusion Induced Reaction Layer Formation, GBDIREAC) nevezzük [103].

A bemutatott jelenségek figyelembevételével látható, hogy alacsony hőmérsékleten is bekövetkezhet a teljes, úgynevezett hideg homogenizáció, illetve kialakulhatnak új, akár rendezett fázisok annak ellenére, hogy térfogati keveredés gyakorlatilag egyáltalán nincs.

3.2. Nukleáció és növekedés

Ha bármely termodinamikai rendszerben spontán változások (fluktuációk) következnek be, az minden esetben a rendszer termodinamikai potenciáljának megváltozásával jár. Azokat a rendszereket, amelyek a kis fluktuációkkal szemben stabilak, míg a nagyokkal szemben instabilak, metastabil rendszereknek nevezzük. Ahhoz, hogy egy rendszerben új fázisok alakuljanak ki, atomokból vagy molekulából álló klaszterek megjelenésére van szükség a mátrixban. Ezeket a klasztereket nukleuszoknak, létrejöttüket pedig nukleációnak nevezzük. Ezen kiválások létrejötte a rendszer energiájának megváltozásával jár és amennyiben a jelenlétük energetikailag kedvező a rendszer számára, további atomokat vesznek fel, ezáltal növekedni tudnak. Tehát a megfelelő termodinamikai körülmények között létrejövő egyedi kiválások növekedésével új fázisok alakulhatnak ki a rendszerben.

Vegyünk egy metastabil, túltelített AB kétalkotós szilárdoldatot. Ha a termikus fluktuációk következtében létrejön egy r sugarú B-ben dús nukleusz, az a rendszer számára a kiválás térfogatával arányos ΔG_v szabadenergia csökkenést jelent, hiszen a nukleuszban energetikai szempontból kedvezőbb B-B kötések vannak A-B kötések helyett. A nukleusz kiválása következtében a szabadenergia változása:

$$\Delta G_v = -\frac{4}{3}r^3\pi\Delta g_v \quad (3.9)$$

ahol Δg_v az egységnyi térfogatra eső szabadenergia változás és r a nukleusz sugara. Azonban a nukleusz kiválása egy új AB határfelület létrejöttét is jelenti, amely pedig a kiválás felszínétől függő szabadenergia növekedést jelent a rendszer számára és a következő alakban írható:

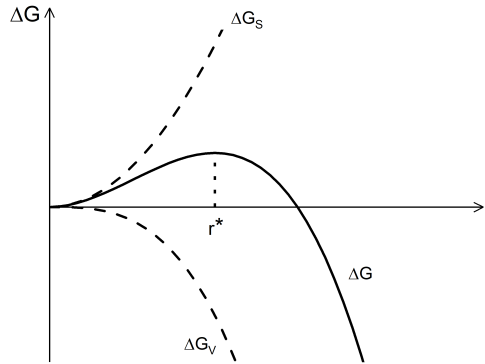
$$\Delta G_s = 4r^2\pi\Delta g_s \quad (3.10)$$

ahol Δg_s az egységnyi felületre eső szabadenergia változás.

A rendszer teljes szabadenergiájában bekövetkező változást a két komponens összege adja:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = -\frac{4}{3}r^3\pi\Delta g_v + 4r^2\pi\Delta g_s \quad (3.11)$$

Ez a kifejezés megadja, hogyan függ a rendszer szabadenergia változása a nukleusz sugarától.



3.2. ábra. A szabadenergia változása (ΔG) a nukleusz r sugarának függvényében

Ha a (3.11) kifejezést ábrázoljuk (3.2 ábra), azt látjuk, hogy egy kritikus r^* érték alatt, ha további atomokat adunk a nukleuszhoz és ezáltal növeljük a sugarát, akkor a rendszer szabadenergiája nő, ami energetikailag kedvezőtlen, így szabadenergia csökkentése érdekében a nukleusz atomokat veszít, míg végül beoldódik. A kritikus r^* sugár felett további atomok hozzáadása a rendszer szabadenergiáját csökkenti, tehát energetikailag kedvező, ezért a nukleusz további atomokat vesz fel és növekedni fog. Az r^* a ΔG függvény maximumánál található, azaz ahol:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (3.12)$$

vagyis

$$r^* = \frac{2\Delta g_s}{\Delta g_v} \quad (3.13)$$

Ez az a kritikus r^* érték, amely alatt a nukleusz elbomlik, felette pedig tovább növekszik új atomok hozzáadásának következtében.

A fent leírt jelenség vékonyfilmek esetében is fontos szerepet tölt be. Egyrészt több egyéb tényező mellett befolyásolhatja a magát a rétegnövekedést, másrészt az elkészült vékonyrétegekben lejátszódó szerkezetátalakulások során is meghatározó

szerepe lehet. Egy adott anyagból épülő vékonyréteg folytonosságát több tényező is befolyásolja, így például a porlasztás bizonyos paraméterei, a hordozó (vagy előző réteg) melyre épül, vagy a réteg vastagsága. Abban az esetben, ha a réteg bármely fenti okból szigetesen épül, az anyag klasztereket képezhet a filmben. A kialakuló szigetek mérete befolyásolhatja a rendszerben keveredés során végbemenő szerkezetátalakulásokat. Amennyiben a klaszterek elég nagy méretűek – azaz méretük meghaladja a nukleációs limitet – nukleációs magként viselkednek, vagyis a lokális kiválások növekedni kezdenek az anyagban, hiszen a fent leírtak alapján energetikailag kedvező a nukleusz növekedése. Ha a klaszterméret nem éri el nukleációs limitet, akkor az energetikailag kedvezőbb állapot elérése érdekében lokális kiválások keletkezése helyett a sziget beoldódhat és szegregációs forrássá válhat, vagy ha energetikailag kedvezőbb, az anyag új fázisokat alakíthat ki a film többi komponensével.

4. Kísérleti módszerek

4.1. Porlasztás

A vékonyréteg leválasztási módszerek két nagy csoportba sorolhatók: fizikai és kémiai módszerek. A vékonyréteg anyagát mindkét módszer esetén gáz-/gőzfázisba visszük, majd egy hordozón (szubsztráton) kondenzáljuk. Kémiai rétegleválasztás (Chemical Vapor Deposition, CVD) során ez mindig valamilyen kémiai reakció (például a pirolízis, redukció, oxidáció) hatására következik be, vagy kémiai reakció követi a felületen, míg fizikai rétegleválasztás (Physical Vapor Deposition, PVD) esetén a gáz-/gőzfázisba vitt anyagot egyszerűen kondenzáljuk a hordozón.

PVD esetén a gáz-/gőzfázis létrehozásához szükséges energiaközlés módja szerint két csoportot különböztetünk meg. Abban az esetben, ha az energiaközlés melegítéssel történik, párologtatásról, ha pedig bombázás hatására kerül gáz- vagy gőzfázisba az anyag, porlasztásról beszélünk. A két módszer mechanizmusa különböző, így azt, hogy melyik módszert célszerű alkalmazni mindig az elkészítendő minta, illetve az azon végzendő vizsgálatok határozzák meg. Mindkét módszer esetén elmondható, hogy a készített vékonyréteg sűrűsége kissé elmarad a tömbi anyagéhoz képest. A porlasztás során a vékonyréteg forrása leggyakrabban egy ionbombázásnak kitett céltárgy (target). Ionbombázás során megvalósuló rétegleválasztás esetén az ionok forrása lehet egy egyenáramú (DC) vagy rádiófrekvenciás (RF) gázkisüléssel létrehozott plazma, továbbá ionágyút is használhatunk. DC porlasztás során először nagyvákuumot (10^{-7} – 10^{-8} mbar) hozunk létre a kamrában, majd a vákuumtérbe néhányszor 10^{-3} mbar nyomású nemesgázt (általában Ar) eresztünk, a targetre néhány száz V feszültséget kapcsolunk, és az így létrejövő gázkisülés (plazma) ionjaival bombázzuk a felszínét. Az ionbombázás hatására többféle kölcsönhatás is bekövetkezik: az ionok kondenzálódhatnak, implantálódhatnak, visszaverődhetnek, fotonokat, röntgenfotonokat, szekunder elektronokat válthatnak ki, kémiai reakciókat indukálhatnak a felületen, továbbá rugalmas ütközések révén átadhatják az energiájukat a target atomjainak, melyek ennek hatására kilépnek a felületből. Ezeket a kilépett atomokat nevezzük porlasztott részeknek, a folyamatot pedig porlasztásnak. A porlasztott részek hordozón történő felfogásával jön létre a vékonyréteg.

Az ionbombázás hatására bekövetkező kölcsönhatás erősen függ a bombázó ionok energiájától. Egy bizonyos küszöbenergia (néhány 10 eV) alatt a bombázó ion befogódik a felszínen, a közepes energiatartományban (néhány 100 eV) valósul meg a porlasztás, nagy energiáknál (1000 eV fölött) pedig implantáció léphet fel, azaz a bombázó ion olyan mélyre jut az anyagban, hogy a leadott energiája hatására létrejövő rezgések nem jutnak fel a felső atomsorig, ahol atomok kilépését válthatnák ki. A porlasztás tehát alapvetően felszíni folyamat, a becsapódó ion az első néhány atomsorban elszenvedett ütközések során adja le az energiáját a kilépő részecskének. Szigetelő targetek porlasztása esetén egyenfeszültség helyett váltakozó feszültséget alkalmazunk, ezzel elkerülve azt, hogy a minta felszínén pozitív töltéstöbblet alakuljon ki, melynek következtében leállhat a porlasztási folyamat. A porlasztó berendezésekben gyakran alkalmaznak ún. magnetronokat, ezekben az eszközökben a targetek alá speciális kiképzésű mágneseket helyeznek. A magnetronok mágneses terében megnő a töltött részecskék ionizáló ütközéseinek száma, így könnyebben létrejön a plazma, továbbá a mágneses tér segít abban, hogy a plazma a target felszínéhez közeli térrészben koncentrálódjon. A magnetronok további előnye, hogy alkalmazásuk mellett kevés elektron jut el a hordozóig, amelyek ily módon nem tudják károsítani a felépülő réteget.

Doktori munkám során a vizsgált vékonyrétegeket egyenáramú magnetronos porlasztással állítottam elő. A bombázó ionok forrása minden esetben Ar plazma volt. A minták gyártása előtt meghatároztam az anyagok rétegépülési sebességét. Ehhez rétegeket választottam le az egyes komponensekből üveg hordozóra, majd profilométer segítségével megmértem az egyes leválasztott rétegek vastagságát. A rétegleválasztások során alkalmazott idők és a mért vastagságok ismeretében meghatároztam az adott anyagokra az általam alkalmazott porlasztási paraméterek (áram, nyomás) mellett jellemző rétegépülési sebességeket, majd ezen sebességek ismeretében készítettem el a vizsgálatokhoz a mintákat. A mintákat minden esetben Si/SiO₂(100 nm) hordozóra választottam le (gyártó: Prime Wafers, minőség: prime). Az oxid réteg termikusan növesztett száraz technológiával a gyártó által.

4.2. Hőkezelés

A vizsgálatokhoz szükséges hőkezelések vákuum kemencében történtek. A hőkezelés előtt a mintát a hőkezelő asztalon rögzítettem, majd a kamrában nagyvákuumot (10^{-7} mbar) hoztam létre. Ezután felfűtöttem a mintát a kívánt hőmérsékletre. A hőkezelések során a felfűtési sebesség minden esetben ~ 20 °C/perc volt. A hőkezelési idő lejárta után a fűtést kikapcsoltam és a rendszert külső kontroll nélkül hagytam lehűlni. A hűlési sebesség nagyjából 15 °C/perc volt az első 150 °C-os hűlési tartományban. A dolgozatban szereplő hőkezelések egyik rendszer esetében sem egy ugyanazon a mintán elvégzett hőkezelési sorozat elemei, hanem minden esetben egy addig hőkezeletlen mintán végeztem hőkezelést. A minták készítése során a rétegleválasztás mindig egy nagy méretű hordozóra történt, melynek felszíne abba a tartományba esik, amelyben homogén az épülő réteg. A hőkezelésekhez minden esetben erről a nagy méretű mintáról került levágásra egy kisebb darab, így, bár a hőkezelések mindig egy új addig hőkezeletlen mintán történtek, ezek a minták egymással teljesen egyenértékűek, hiszen ugyanazon nagy méretű minta egyes darabjai.

4.3. Másodlagos Semlegesrész Tömegspektrometria - SNMS

4.3.1. Az SNMS módszer

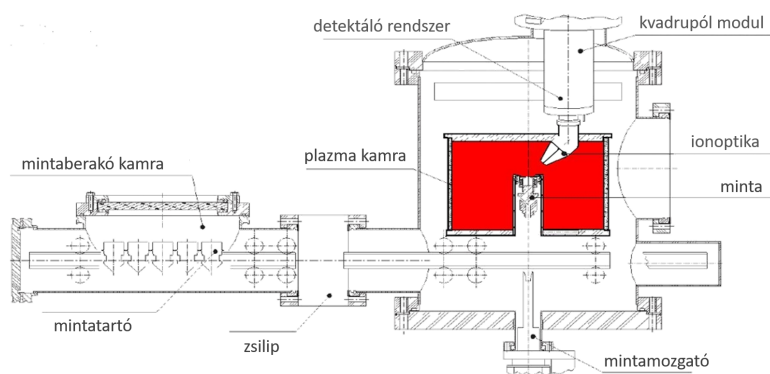
Vékonyfilmek elemösszetételét, illetve az elemek mélységi eloszlását meghatározhatjuk a mélységi összetétel profiljuk feltárása során. Egy erre alkalmas módszer a másodlagos ion/semlegesrész tömegspektrometria. A módszer lényege, hogy ionokkal porlasztjuk a vizsgálni kívánt minta felszínét, aminek következtében ionok ($\sim 1\%$) és semleges atomok ($\sim 99\%$) lépnek ki onnan, melyek detektálásával meghatározható az összetevők mélységi eloszlása akár nanométeres felbontással. Attól függően, hogy a kilépő ionokat vagy semleges atomokat detektáljuk, két módszert különítünk el. A másodlagos semlegesrész tömegspektrometria (Secondary Neutral Mass Spectrometry, SNMS) módszer alkalmazása során a minta felszínéből kilépő semleges atomokat detektáljuk utó-ionizációt követően. Abban az esetben, ha a kilépő ionokat detektáljuk, a módszer neve másodlagos ion tömegspektrometria (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS). Mind az SNMS, mind a SIMS

módszer alkalmas igen nagy érzékenységgel meghatározni a vizsgált rétegeket alkotó komponensek koncentrációját, illetve tömegspektrumokat felvenni.

A SIMS a jelenleg elérhető egyik legnagyobb érzékenységgű vizsgálati módszer, ugyanakkor alkalmazása esetében a szekunder ionok keletkezését befolyásolhatja a bombázó ion fajtája (O^+ ion esetén például megnő a pozitív ionok hozama), a mintában található felületi szennyeződések, a kristályszerkezet és a kémiai környezet is. Ez azt eredményezi, hogy akár nagyságrendekkel is változhat egy adott komponens másodlagos ionhozama a mintában jelenlévő szennyezők, illetve bizonyos egyéb összetevők koncentrációjának függvényében, minek következtében az ionhozam és az adott komponens valódi koncentrációja közötti kapcsolat nem lesz lineáris. Ez a jelenség a mátrix effektus, ami jelentősen megnehezíti a kvantitatív kiértékelést, illetve a minta összetételének pontos meghatározását, hiszen változik a porlasztás során kilépő ionok hozama és a detektálásukhoz kapcsolódó érzékenységi faktorok is, emiatt pedig csak akkor kapunk valós összetételt, ha a kiértékelésnél a porlasztás során folyamatosan változó érzékenységi faktorokkal számolunk. A fenti jelenségek okán a SIMS többnyire alacsony szennyező tartalmú anyagok mérésére használt módszer, ahol a szükséges referencia minták elkészíthetők. Ezzel szemben az SNMS módszernél a kilépő semleges részek hozama általában csak elhanyagolható mértékben változik az ionhozamot befolyásoló hatások (összetétel, szennyezők, kristályszerkezet) következtében, azaz nincs számottevő mátrix effektus, mivel a kilépő részek majdnem 100%-ban semlegesek, ezért a relatív változásuk 1% körüli. Az összetétel és a szerkezeti tulajdonságok kismértékben ebben az esetben is befolyásolhatják a porlasztási hozamot, de a hatásuk az összetétel meghatározására nézve minimális. Bár megnehezíthetik a mélységi skála kiértékelését, de a hatásuk kiküszöbölhető a porlasztási hozamok meghatározásával, illetve referencia minták használatával [105, 106].

Az SNMS módszerrel történő mintavizsgálat során, csakúgy, mint a porlasztás esetén, valamilyen ionforrás alkalmazásával (ionágyú, plazma) ionokkal bombázzuk a vizsgálni kívánt minta felszínét, azonban ebben az esetben a kilépő semleges részeket nem szubsztráton kondenzáljuk, hanem tömegspektrométer segítségével detektáljuk utó-ionizációt követően. Az utó-ionizáció történhet plazmában, lézerrel, vagy elektronágyúval. A módszer érzékenysége erősen függ az utólagos ionizáció hatékonyságától [105]. Az általam használt berendezésben

(INA-X, SPECS GmbH) a bombázó ionok forrása egy nagyfrekvenciás Ar plazma, és ugyanebben a plazmában történik a kilépő semleges részecskék ionizációja is. A mérés során a mintára néhány 100 V negatív feszültséget kapcsolunk, amely hatására létrejövő ionbombázás révén porlasztjuk a felületet. A plazmát alkalmazó SNMS előnye, hogy viszonylag olcsó és ideális körülmények és megfelelő rétegvastagság esetén akár nm-es feloldás elérése is lehetséges.



4.1. ábra. SNMS sematikus ábrája

Megfelelő mérési beállítások mellett jó laterális plazma homogenitás érhető el, azaz a vizsgált mintában a porlasztás hatására keletkező kráter alja sík lesz. Elektromosan szigetelő minták esetén a minták az ionbombázás hatására töltődhetnek, aminek következtében leállhat a porlasztási folyamat. Ennek elkerülése érdekében a mintára egyenfeszültség helyett nagyfrekvenciás négyszögjelet kapcsolunk 100 kHz-es tartományban. Ebben az esetben a porlasztási folyamat két szakaszból áll. Az első szakaszban t_1 ideig a minta felszínén negatív potenciált alkalmazunk, ekkor az Ar^+ ionok a felszín felé gyorsulva és oda becsapódva porlasztják azt. A második szakaszban t_2 ideig nemnegatív potenciált (0-100 V) alkalmazunk a felszínen, mely hatására a plazmából származó elektronáramok miatt megszűnik a töltődés, majd ezután ismét negatív potenciált kapcsolunk a mintára és így tovább. Az általam elvégzett mérések során a mintára kapcsolt feszültség 350 V, a t_1 és t_2 időtartamok aránya pedig 80%-20% volt.

Mivel az ionokkal ellentétben a porlasztott semleges részek hozama csak elhanyagolható mértékben függ a kémiai összetételtől (nincs mátrix effektus), így a porlasztott semleges részek összetétele szinte teljesen megegyezik a porlasztott tartomány összetételével, ezért a SIMS-hez képest könnyebbé válik a kvantitatív kiértékelés és az összetétel meghatározása. A kilépő semleges részek a plazmában történő ionizálás után egy ionoptikába jutnak, amely a detektorhoz vezeti az ionokat és energiaszűrést végez. Megfelelően beállított ionoptika mellett minimálisra csökkenthető azon ionok száma, amelyek nem a porlasztásból származnak és növelnék a mérés háttérét. Az ionoptika működése továbbá optimalizálható a különböző elemekre, ezáltal egy megfelelően kihangolt optika kiválasztásával még hatékonyabbá tehetjük a mérés során a detektálást. Az ionizált részek azonosítása tömegszám alapján történik repülési idő, mágneses szektor, vagy kvadrupól tömegspektrométerrel. Az általam használt berendezésben a detektálás kvadrupól tömegspektrométerrel történt. A kvadrupól tömegspektrométerben négy, ideálisan hiperbola keresztmetszetű rúd található, melyekből a szemben lévőket rövidre zárjuk. A rövidre zárt két-két rúdra nagyfrekvenciás feszültséget és egy arra szuperponált, azzal arányos egyenfeszültséget kapcsolunk. A rudak között a rájuk kapcsolt feszültségek hatására kialakult elektromágneses térben csak bizonyos tömeg/töltés arányú ionok tudnak áthaladni, így eljutni a detektorig, a többi pedig felfut a rudakra és elnyelődik. Ezáltal a tömegspektrométer egyszerre csak egy beállított tömeget képes mérni, ezért a hatékony méréshez ismerni kell a mintában lévő elemeket és ezeket ciklikusan mérni. Ismeretlen minta esetén ehhez először célszerű felvenni egy teljes tömegspektrumot, melyből kiderül, milyen elemek alkotják a mintát. A mérés során az ionbombázás révén a minta folyamatosan porlad (a módszer destruktív), így az idő előrehaladtával egyre mélyebb rétegekből kilépő részeket detektálunk és a beütésszámokat az idő függvényében rögzítve egy intenzitás-idő profilt kapunk, amelyet matematikai eszközökkel összetétel-mélység profillá alakíthatunk. Míg az intenzitás-idő profilról inkább csak kvalitatív információkat lehet leolvasni, illetve az összetételre vonatkozó megállapítások nagy körültekintést igényelnek, addig az összetétel-idő, vagy összetétel-mélység profil kvantitatív információval szolgál a minta adott mélységében az elemösszetételről. Az SNMS mérések során mindig egy adott nagyságú felületet vizsgálunk, így a mérési eredmények egy laterális átlagot

jelenítenek meg, amit figyelembe kell venni a profilok értelmezése során. A dolgozatban szereplő profilok esetében a vizsgált felület mindig egy 3 mm átmérőjű körfelület volt.

4.3.2. Intenzitás-összetétel konverzió

A mérés során felvett intenzitás görbe összetétellé konvertálható [107, 108]. A konverzió során számos fontos feltevéssel élünk, melyek teljesülése elengedhetetlen ahhoz, hogy az átszámolt összetétel profil a valóságot tükrözze. Abban az esetben, ha porlasztási egyensúly áll fenn, egy adott típusú atom mért intenzitására az alábbi teljesül:

$$I(X) \sim Y_X D_X \quad (4.1)$$

a kifejezésben szereplő D_X az X anyag detektálási érzékenysége, Y_X pedig az X anyag porlasztási hozam, ami a

$$Y_X = c_X Y_{tot} \quad (4.2)$$

összefüggéssel írható fel, ahol c_X az X típusú atom felszíni atomtörtje, Y_{tot} pedig a teljes porlasztási hozam. A számolás tehát egyenes arányosságot feltételez egy adott elem mért intenzitása és koncentrációja között. Ha bevezetjük a relatív érzékenységi faktort, mely az X elem referencia elemre vonatkozó érzékenységi faktora, és az alábbi alakban írható:

$$D_X^{rel} = \frac{D_X}{D_{ref}} \quad (4.3)$$

és figyelembe vesszük az anyagmegmaradást, azaz:

$$\sum_X c_X = 1 \quad (4.4)$$

akkor az X elem atomtörtje az alábbi alakban írható fel:

$$c_X = \frac{I(X)/D_X^{rel}}{\sum_{i=1}^n I(X_i)/D_i^{rel}} \quad (4.5)$$

amely összefüggésből minden mélységben meghatározható a minta összetétele. Mivel a módszer atomi jeleket detektál, ezért az egyes izotóp előfordulásokat figyelembe kell venni a számolás során. A konverzió során több feltevéssel is élünk, melyek teljesülése elengedhetetlen ahhoz, hogy a koncentráció profil valós információval szolgáljon a mért mintáról. A fenti számításokat elvégezve összetétel-idő profilt kapunk, azonban bizonyos esetekben szükségessé válhat összetétel-mélység profil ábrázolása, melyhez el kell végezni az idő tengely mélységgé történő konverzióját. A mérési eredmények kiértékelése során csak az intenzitás tengely konverzióját végeztem el, mert a vizsgált rendszerek esetében az idő tengely mélységgé alakítása után kapott profil nem szolgáltatott jelentős többletinformációt, ezért az utóbbi számolás menetének részleteit nem ismertetem, azonban a kísérleti eredményeket bemutató fejezetben szemléltetés céljával feltüntettem néhány minta összetétel-mélység profilját is.

4.3.3. Az SNMS módszer mélységi feloldása

Az SNMS módszert jellemző véges mélységi feloldás ideális esetben akár 1-2 nm is lehet. A gyakorlatban elért feloldást azonban több tényező is befolyásolja, így a vizsgált minta egyes jellemzői, különböző porlasztási jelenségek, valamint a mérés bizonyos paraméterei is. A módszer feloldására meghatározó hatással van például a minta felszínének, valamint a benne található határfelületeknek a durvasága. Minél simább felületet porlasztunk, annál jobb feloldás elérése lehetséges. Emellett hatással van a feloldásra a minta összetétel-homogenitása is, hiszen ha különböző mélységekben eltérő az összetétel, akkor a porlasztási sebesség a mélységgel változik, ami befolyásolhatja a feloldást. Szintén fontos szerepet játszik a vizsgált minta összvastagsága is. Növekvő vastagsággal romlik a feloldás, egyrészt azért, mert a vizsgálat során zajló porlasztás is durvítja vizsgált felületet, így egyre nagyobb mélységekben, egyre durvább felszíneket vizsgálunk, másrészt pedig a mérés során keletkező kráter faláról is porlad anyag, amit detektálunk. Ugyanakkor az egyedi rétegvastagságok is fontos szerepet játszanak, kis egyedi rétegvastagságú minta esetében az egyes rétegek porlasztásakor a mért intenzitás értékek a véges feloldás miatt nem mennek telítésbe és nem csökkennek háttérre. Fontos szerepet játszik ezen kívül, hogy a mérés során alkalmazott plazma áramsűrűsége mekkora, hiszen a porlasztás sebessége is befolyásolja a feloldást: minél lassabb, annál jobb feloldás érhető el.

Az SNMS módszernél az általam használt berendezésben mA/cm² nagyságrendű a plazma-áramsűrűség, amely gyors porlasztást eredményez. Szintén fontos, hogy a mérés során megfelelően legyen beállítva a nyomás a plazmatérben és az apertúra-távolság, illetve a mintára kapcsolt potenciált jól válasszuk meg, hiszen ezen tényezők is befolyásolják a porlasztás során keletkező kráter alakját. Ideális esetben a kráter alja sík, nem megfelelő beállítások mellett azonban a kráter alja homorú vagy domború lehet és ennek hatására romlik a feloldás, hiszen az azonos időpillanatban detektált jelek nem azonos mélységből érkeznek. Az általam elvégzett vizsgálatok során a plazma és a mérés paraméterei megfelelően voltak beállítva, ezáltal ideális kráter alak jellemezte a méréseimet, ugyanakkor a fent felsorolt porlasztási effektusokat nem lehet elkerülni. Fontos megjegyezni, hogy a felsorolt, a feloldást befolyásoló porlasztási effektusok nem csak az SNMS-re jellemzők, hanem minden porlasztást alkalmazó módszerre, hiszen ezek általános porlasztási sajátosságok, melyeket különböző módszerek esetében bizonyos mértékig korrigálni tudnak. A porlasztást alkalmazó módszerek feloldása javítható bizonyos eljárásokkal, például a minta forgatásával, vagy a mérés során keletkező kráter elektronikus maszkolásával. Az általam elvégzett mérések során a mérőeszköz koncepciójából adódóan ilyen korrigálási módszerek alkalmazására nem volt lehetőségem. A profilok értelmezésekor tehát mindig figyelembe kell venni, hogy a mérések során ezek a jelenségek felléptek. Fontos továbbá, hogy az intenzitás profilon megjelenő sajátosságok áttevődnek az összetétel profilra is, amit tehát ezek figyelembevételével kell értelmezni. Így például ha egy összetételében tiszta, de vékony egyedi rétegvastagságú réteg intenzitása a fenti jelenségek miatt nem megy telítésbe a mérés során, azt az összetétel profil is tükrözni fogja, és úgy tűnhet, abban a mélységben nem kizárólag az adott réteget alkotó anyag van jelen, miközben csak a véges feloldás miatt nem képes megjeleníteni a módszer a valójában 100%-os tisztaságú összetételt. Az irodalomban a fejezetben bemutatott, feloldást befolyásoló jelenségek figyelembevételével és értelmezésével együtt is összetétel szerepel a mélységi profilok függőleges tengelyén [107–110], ezért a dolgozatban szereplő profilokon is ezt a konvenciót követtem.

4.4. Röntgendiffrakció - XRD

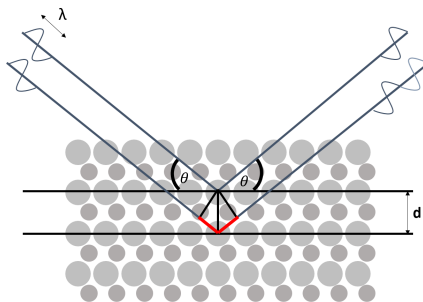
A szilárdtestek szerkezeti vizsgálatára az egyik legelterjedtebb módszer a röntgendiffrakció (X-Ray Diffraction, XRD). Ismert hullámoptikai jelenség, hogy

egy hullám az útjába helyezett, hullámhosszával összemérhető méretű akadályon elhajlik. Mivel a röntgensugárzás hullámhossza ($\lambda = 0.1 - 1 \text{ nm}$) összemérhető a szilárdtestek rácsállandóival, ezért a röntgensugárzás kristályrácson való rugalmas szóródásából származó interferencia kép értelmezése alkalmas a vizsgált anyag kristálytani tulajdonságainak megismerésére.

A mérés alapja a Bragg feltétel, amely azon alapszik, hogy akkor jön létre erősítés, ha a hullámok útkülönbsége (4.2 ábrán pirossal jelölve) megegyezik a hullámhossz egész számú (n) többszörösével. Matematikai alakban felírva:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

ahol θ a beesési szög, d a rácssíkok távolsága, λ pedig a röntgensugárzás hullámhossza.

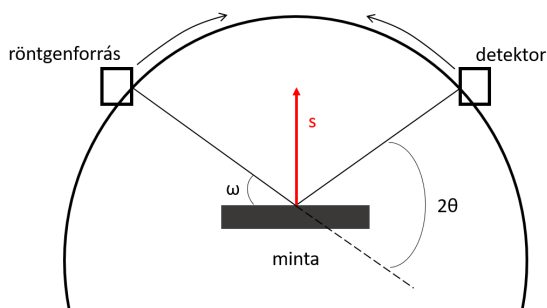


4.2. ábra. Bragg feltétel sematikus ábrája

A mérés megvalósítása többféle geometriában is történhet. A leggyakrabban a $\theta - 2\theta$ módszert alkalmazzák, amely során a forrás és a detektor is θ szöggel fordul el a minta felszínéhez rögzített síkhoz képest, de lehetséges olyan elrendezés is, ahol a forrás fix helyen rögzített, és csak a detektor mozog (4.3 ábra).

Vékonyfilmek esetén gyakran alkalmaznak például súrlódó beeséses XRD mérést (Grazing Incident X-Ray Diffraction, GIXRD), ahol a beesési szög a mérés alatt végig egy rögzített ω érték és csak a detektor által felszínnel bezárt szög változik (2θ geometria). Azoknál a 2θ szögeknél, melyek teljesítik a Bragg feltételt, intenzitásmaximumokat tapasztalunk, csúcsok jelennek meg a röntgendiffraktogramon. Amennyiben a minta polikristályos, mely nem orientált, a mérés során a teljes kristályszerkezet megismerhető, hiszen a geometriai

elrendezés miatt a forrás és detektor mozgása során minden rácssík esetében lesznek olyan szemcsék, hogy az adott sík merőlegessé válik a szórásvektorra.



4.3. ábra. Szokásos (out-of-plane) röntgendiffrakciós mérési elrendezés sematikus rajza, ahol s a szórásvektor ($\theta - 2\theta$ geometria esetén $\omega = \theta$)

Abban az esetben, ha az anyagra jellemző egy adott orientáció, azaz valamely kristálytani orientációjú szemcsékből jelentős többlet van, az anyagot textúráltnak nevezzük. Textúrált minták vizsgálata során szükségessé válhat in-plane mérés is. Míg out-of-plane geometriában a szórásvektor (a rácssíkok normálvektora, a 4.3 ábrán pirossal jelölve) a minta felszínéből merőlegesen kifelé mutat, in-plane elrendezés esetén a szórásvektor párhuzamos a minta felszínével, azaz a felszínre merőleges rácssíkokat vizsgáljuk. Vékonyrétegeken alkalmazott in-plane mérés esetén a beeső nyaláb minta felszínével bezárt szögét (ω) úgy célszerű megválasztani, hogy kicsivel nagyobb legyen, mint a minta anyagára jellemző totálreflexiós szög (θ_c) (súrlódásos beesés). Ebben az esetben a nyaláb már behatol a mintába, de ha az ω és θ_c közti különbség kicsi, akkor a nyaláb mintába hatoló része többnyire párhuzamosan halad a minta felszínével, és csak kismértékben, vagy egyáltalán nem jut be a hordozóba, ezáltal a mérés során kapott diffraktogram döntő részben a rétegről szolgál szerkezeti információval. Az egyes anyagok különböző reflexióira vonatkozó Bragg szögek az irodalomból ismertek, így ha meghatározzuk a mérés során kapott diffraktogram illesztésével a csúcsok helyét, a kristályszerkezet megismerhető. További információ nyerhető például a szemcsék méretére, illetve rácsra jellemző deformációra vonatkozóan, ha a csúcsok kiszélesedését és eltolódását vizsgáljuk.

A dolgozat készítése során a röntgendiffrakciós méréseket részben egy Siemens Kristalloflex 710H, részben pedig egy Rigaku SmartLab II berendezésen végeztem Cu K_{α} sugárzás alkalmazásával.

4.5. Transzmissziós Elektronmikroszkópia - TEM

Az elektronmikroszkópia a modern anyagtudomány gyakran alkalmazott vizsgálati módszere, mely alkalmas mikro- és nanostruktúrák szerkezeti jellemzésére. A transzmissziós elektronmikroszkópiában (Transmission Electron Microscopy, TEM) a képalkotáshoz egy a mintán áthaladó elektronnyalábot használunk. A működési elve a fénymikroszkóppal analóg, hiszen a mintán áthaladó elektronokkal valódi nagyított képet állítunk elő, azonban az optikai mikroszkópokhoz képest sokkal jobb felbontás érhető el vele. Leegyszerűsítve a TEM a minta előtt elhelyezkedő megvilágítórendszerből (elektronágyú és kondenzor lencsék), illetve a minta után található képalkotó rendszerből áll. A tipikusan alkalmazott elektronenergia 100-400 keV közé esik. A hagyományos transzmissziós elektronmikroszkópnak két üzemmódja van, az egyikben az objektív lencse képsíkját képezzük le, ez a képi üzemmód, a másikban pedig az objektív lencse hátsó fókusz síkját vetítjük a képrögzőtőre, amit diffrakciós üzemmódnak nevezünk. Ha a képalkotáshoz a direkt nyalábot használjuk, világos látóterű (BF) leképezésről beszélünk. A világos látóterű leképezés alkalmas például kristályhibák és szemcsehatárok megjelenítésére. Amennyiben a leképezéshez csak a szórt nyalábot engedjük át az apertúrán és a direkt nyalábot kizárjuk, a leképezést sötét látóterűnek (DF) nevezzük. A DF kép segítségével meg lehet állapítani, hogy mely diffrakciós pont melyik kristallitból származik, ezáltal alkalmas például zárványok vizsgálatára. Sötét látóteres képalkotás esetén lehetőségünk van úgynevezett nagyszögű sötét látóteres (High-Angle Annular Dark-Field, HAADF) kép készítésére abban az esetben, ha a képalkotás a nagy szögben szórt (atommagokon Rutherford-szóródást szenvedő) elektronokkal történik. A szórás folyamat rendszámérzékeny (Z kontraszt), hiszen a nagyobb rendszámú elemek esetében több elektron szóródik nagy szögben, ezáltal a képen fényesebbnek látszanak.

A dolgozatban szereplő TEM felvételek keresztmetszeti képek (Cross-sectional Transmission Electron Microscopy, XTEM), azaz a vékony mintán átbocsátott elektronnyaláb és a minta kölcsönhatásából származó információt jelenítik meg.

Az ilyen felvételek készítéséhez speciális minta preparációra (keresztvékonyításra) van szükség, hiszen a vizsgált mintának kellően vékonynak kell lennie ahhoz hogy az elektronok át tudjanak jutni rajta. Ahhoz, hogy a vizsgálati eredmény valós információt adjon, a keresztvékonyítást úgy kell elvégezni, hogy a vékony minta megtartsa az eredeti minta szerkezeti tulajdonságait.

Gyakran alkalmazott komplex anyagvizsgálati módszer a pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM), mely további szerkezeti információkkal szolgál a vizsgált mintáról. Ennél a módszernél a vékony mintát egy fókuszált elektronnyaláb pásztázza és a mintán áthaladó elektronnyaláb és minta kölcsönhatásban keletkező jeleket detektáljuk. Transzmissziós képalkotás megvalósítható pásztázó elektronmikroszkóppal (Scanning Electron Microscopy, SEM) is. Ehhez a SEM-et egy transzmissziós detektorral kell ellátni. A módszert pásztázó elektronmikroszkóp transzmissziós üzemmódjának nevezzük (Scanning Electron Microscopy in Transmission mode, TSEM).

Az elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok során lehetőség nyílik összetétel analízisre is. Az elektronnyaláb és az anyag között fellépő kölcsönhatás során keletkező karakterisztikus röntgensugárzást detektálva elemanalízist végezhetünk. Attól függően, hogy a kilépő röntgenfotont hullámhossza, vagy energiája alapján azonosítjuk hullámhosszdiszperzív (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, WDS, WDXS) vagy energiadiszperzív röntgen spektroszkópiáról (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, EDX, vagy EDXS) beszélünk. A kibocsátott röntgenfotonok detektálása során felvett spektrum értelmezésével meghatározható, hogy mi a kibocsátó anyag, ezáltal elemanalitikai ismeretek szerezhetők a vizsgált mintáról. A spektrum mellett lehetőség van elemtérkép és vonalprofil felvételére is. Elemtérkép felvétele esetében egy meghatározott területen kimutatható nemcsak az, hogy ott mely elemek vannak jelen, hanem az is, hogy milyen az eloszlásuk. A vonalprofil felvétele során pedig egy kiválasztott terület helyett egy vonal mentén történik a pásztázás és az ezen a vonalon megtalálható elemeket detektáljuk, így az adott vonal menti elemeloszlásról kaphatunk információt.

A dolgozatban szereplő elektronmikroszkópos felvételek és EDX vonalprofilok részben a Stuttgarter Egyetemen, részben pedig a Debreceni Egyetem és az Atommagkutató Intézet közösen üzemeltetett

laboratóriumában készültek. A vizsgálatokhoz szükséges lamellák fókuszált ionnyalábos (Focused Ion Beam, FIB) preparációval készültek, mely során Ga ionnyaláb segítségével kerültek kivágásra a vizsgálatokhoz a keresztmetszeti szeletek. A FIB-bel történő mintapreparálás az alábbi módon történik: a vizsgálni kívánt területre először egy néhány 100 nm vastag védőréteget (általában Pt) választunk le, annak érdekében, hogy elkerüljük ezen terület ionnyaláb által történő roncsolását. Ezután a mintát a Ga ionnyalábbal marjuk és ezáltal kerül kivágásra a néhány μm , vagy akár kisebb méretű szelet. Ezt követően a kivágott szeletet kiemeljük a mintából és egy TEM rácshoz rögzítjük. Végezetül pedig a TEM rácshoz rögzített mintát az ionnyalábbal vékonyítjuk kis nyalábáramot használva, míg egy elektronnyaláb számára átlátható vastagságú (10-100 nm) mintát kapunk. Az így elkészített mintákon transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok végezhetők.

5. Si-Ge-Au rendszeren kapott eredmények bemutatása

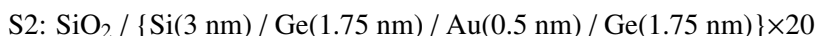
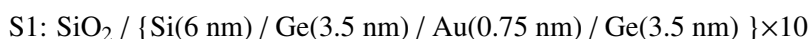
5.1. A Si-Ge-Au rendszer

A 2.1. fejezetben láthattuk, hogy a kristályos SiGe fázis kedvező termoelektromos tulajdonságokkal rendelkezik, ami akár hulladékenergia-újrahasznosítási felhasználásra is alkalmassá teheti. A Si és Ge anyagokból leválasztott vékonyrétegek rendszerint amorf szerkezettel épülnek, majd utólagos hőkezelés során válnak kristályossá. A kristályosodási hőmérséklet csökkenthető, ha az amorf vékonyréteg közvetlen kapcsolatban áll egy fémes vékonyréteggel. A jelenség neve fém indukálta kristályosodás (Metal Induced Crystallization, MIC). A SiGe rendszerben a kristályos fázis kialakulása viszonylag alacsony hőmérsékleten elérhető ezen jelenség segítségével. [111–113]. Az irodalmi eredmények alapján a rendszerhez adott Au a kristályosodás előidézésén túl a termoelektromos tulajdonságokra is jelentős hatással lehet és javítani tudja azokat, azonban az ebben betöltött pontos szerepét eddig még nem, vagy csak részben írták le. A korábbi eredményekben Au-ban gazdag térfogatot feltételeztek és a kedvező termoelektromos tulajdonságok meglétét a rendszer szerkezeti és kristálytani jellemzőivel, így például a rendszerben jelenlévő nanokristályok jelenlétével hozták kapcsolatba (2.1. fejezet). Azonban további vizsgálatokat igényel, hogy a kedvező termoelektromos tulajdonságokhoz szükséges szerkezet kialakulása milyen tényezőktől függ.

Doktori munkám során Si-Ge-Au multirétegekben követtem nyomon alacsony hőmérsékletű hőkezelések hatására bekövetkező fázis- és szerkezetátalakulásokat. A kutatómunka célja volt megismerni, hogy a rendszerben található Au hogyan viselkedik az elvégzett hőkezelések hatására, azaz hogy milyen szerkezetben van jelen a filmben, illetve milyen mélységi eloszlás jellemzi. A kísérleti eredmények megmutatták, hogy a hőkezelések hatására az Au a kiindulási rétegvastagságától függően két lehetséges viselkedést mutat: egyik esetben felhalmozódik valamely határfelületen, másik esetben pedig lokális kiválások formájában van jelen a film térfogatában.

5.2. Kísérleti eredmények

A vizsgálatokhoz különböző egyedi rétegvastagságú $\text{SiO}_2/\{\text{Si}/\text{Ge}/\text{Au}/\text{Ge}\}\times\text{N}$ multiréteg mintákat készítettem egyenáramú magnetronos porlasztással termikusan növesztett $\text{Si}/\text{SiO}_2(100\text{ nm})$ hordozóra. A rétegek forrásai nagy tisztaságú Si, Ge és Au targetek voltak, a rétegpülési sebességek pedig rendre: 0.075 nm/s, 0.26 nm/s és 0.12 nm/s. Az elkészült minták névleges szerkezete az alábbi volt:

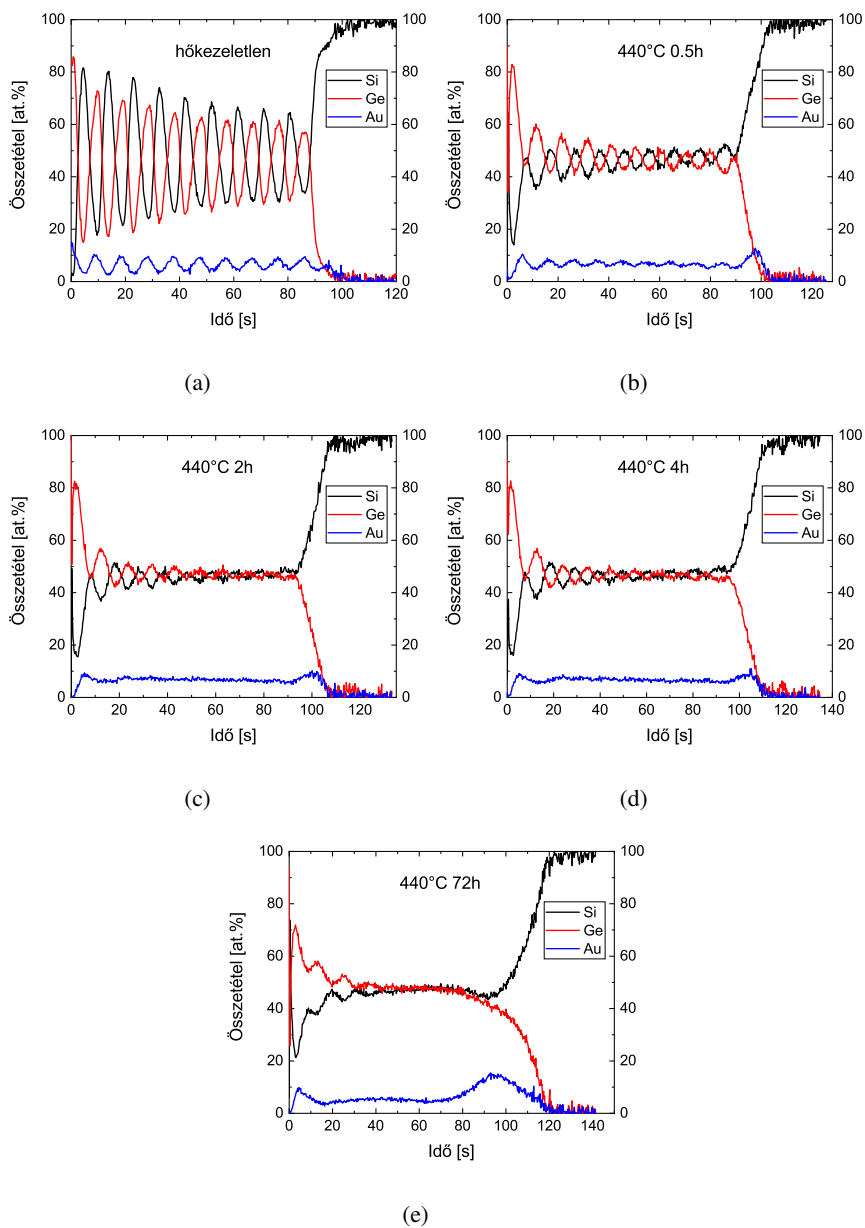


A mintákat vákuumban hőkezelttem különböző időtartamokig a 4.2. fejezetben leírtaknak megfelelően, ezután pedig röntgendiffrakciós szerkezeti vizsgálatokat (XRD) végeztem rajtuk, illetve feltártam a mélységi profiljukat SNMS-sel. Az SNMS mérés során kapott intenzitás-idő görbét a 4.3.2. fejezetben leírt módon összetétel-idő profillá konvertáltam. Bizonyos kiválasztott mintákról elektronmikroszkópos felvételek, valamint lokális EDX koncentráció profilok is készültek a szerkezeti jellemzők teljeskörű megismerése, ezáltal a lejátszódó folyamatok megértése érdekében.

Vastagabb egyedi réteget tartalmazó minta - S1

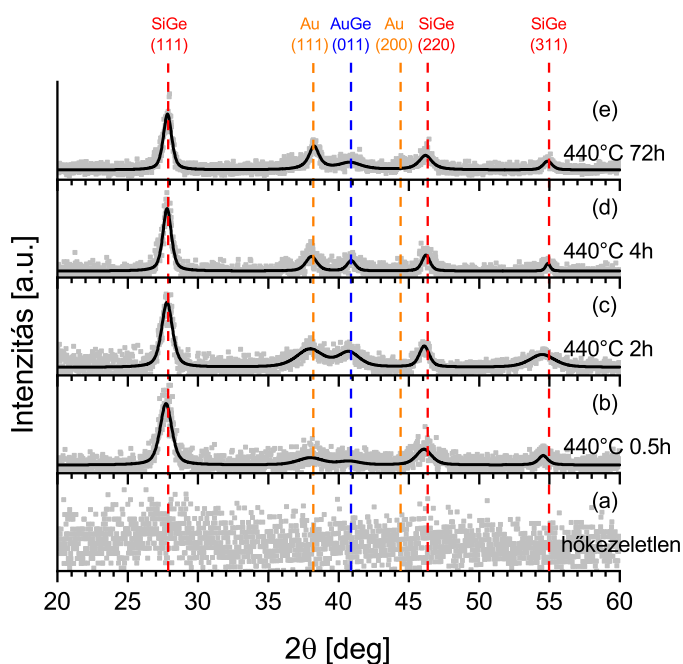
A $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(3.5)\}\times 10$ névleges szerkezetű S1 minta mélységi profiljai az 5.1 ábrán láthatók, röntgendiffraktogramjait pedig az 5.2 ábra foglalja össze. A hőkezeltlen minta mélységi profilját az 5.1a ábra mutatja, melyen szabályos multiréteg struktúra látható, a kapcsolódó röntgendiffraktogram (5.2a ábra) pedig amorf szerkezetet mutat, ahogyan az várható volt, hiszen a Si és Ge komponensekből porlasztás során leggyakrabban amorf szerkezet áll elő. Az 5.1a ábrán látható mélységi profil a 4.3.3. fejezetben tárgyaltak figyelembevételével egy szabályos, keveredésmentes multiréteg szerkezetet mutat. Az egyes összetevők intenzitása a mérés során nem ment telítésbe és nem csökkent háttérre a kis egyedi rétegvastagságok miatt és ez a jelenség áttevéődik az összetétel profilra is. Figyelembe véve a módszer feloldásának korlátait, a kiindulási összetétel profil tiszta egyedi réteget és keveredésmentes állapotot mutat. Emellett fontos megjegyezni, hogy még a

kis egyedi rétegvastagságok mellett is a minta teljes vastagságában látható a periodicitás a profilon.



5.1. ábra. $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(3.5)\} \times 10$ (S1) szerkezetű minták mélységi profiljai

440°C 30 perces hőkezelés hatására a röntgendiffraktogramon megjelennek a SiGe és Au fázishoz tartozó reflexiók (5.2b ábra), a kiindulási amorf szerkezet a hőkezelés során kristályosodott. A mintában tehát a fémes komponens hatására viszonylag alacsony hőmérsékleten megjelent a kristályos SiGe fázis. Ezzel egyidőben a mélységi profilon (5.1b ábra) az összetétel görbék amplitúdói a hőkezeletlen állapothoz képest csökkennek, ami az összetevők közti keveredést jelzi, de még mindig látható a multiréteg szerkezet a minta teljes vastagságában.



5.2. ábra. $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(3.5)\} \times 10$ (S1) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai

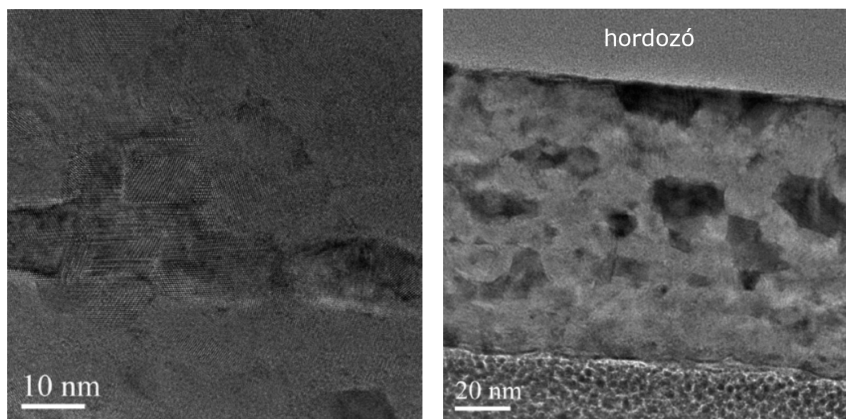
440°C 2h hőkezelés után az 5.1c ábrán látható mélységi profil az egyedi rétegek további keveredését mutatja, de továbbra is láthatók a kiindulási multiréteg struktúra jelei. A kapcsolódó röntgendiffraktogramon pedig a mintában végbemenő további kristályosodás látható: a SiGe fázishoz tartozó reflexiók relatív intenzitása nő és 40.8° körül is láthatóvá válik egy csúcs, ami az AuGe(011) fázishoz tartozó reflexió (5.2c ábra).

440°C 4h hőkezelés után a mélységi profilon nincs jelentős változás az előző hőkezelési lépéshez képest (5.1d ábra), azonban az egyes reflexiókhoz tartozó csúcsok keskenyebbé válnak az 5.2d ábrán, tehát a mintában egyre nagyobb méretű szemcsék vannak jelen. Fontos megemlíteni, hogy az Au-hoz tartozó reflexió már a első hőkezelési lépésben megjelent és a további hőkezelési lépésekben is jelen van növekvő intenzitással, tehát ezekben a hőkezelési lépésekben már nagy mennyiségű Au szemcse található a rendszerben, mely röntgendiffrakciós módszerrel kimutatható. A 440°C 72h hőkezelési lépésben a mélységi profil a Si és Ge komponensek között előrehaladott keveredést mutat, ezzel egyidőben nyomokban még mindig felfedezhető az eredeti periodikus struktúra a felszínhez közeli tartományban (5.1e ábra). Ez a szerkezet valójában a minta egészére jellemző, azonban a mélyebb tartományokban az SNMS módszer feloldása némileg romlik, így a mélységi profilon nem a teljes vastagságban látható a periodicitás. Az ezen hőkezelési lépéshez tartozó röntgendiffraktogram (5.2e ábra) az AuGe reflexió intenzitásának csökkenését mutatja, de más jelentős változás nem látható rajta az előző lépéshez képest. Az összetétel profilokat megfigyelve láthatjuk, hogy 440°C 2h és 4h hőkezelés után kismértékű Au felhalmozódás jelenik meg a szabad felszínen, illetve a hordozónál, ugyanakkor a réteg belsejét is magas Au tartalom jellemzi. 440°C 72h időtartamú hőkezelés után tovább növekszik az Au felhalmozódás ezeken a határfelületeken, de ezzel egyidőben a réteg belsejében arányaiban továbbra is magas, nagyjából 5 at.% az Au tartalom (5.1e ábra).

Végül kicsit megemeltük a hőkezelés hőmérsékletét olyan értékre, amelyen várhatóan már rövid idő alatt a 440°C hőmérsékletű 72h időtartamú hőkezeléshez hasonló mértékű keveredés következik be a rendszerben. Az 500°C hőmérsékletű hőkezelések hatására (a kísérleti eredmények részleteinek bemutatása nélkül) a Si és Ge komponensek közti keveredés következett be és a kristályos Si, Ge, SiGe és Au fázisok voltak jelen a rendszerben 4h időtartamú hőkezelés hatására a Si és Ge közti homogenizációt tapasztaltuk. Az Au egy része most is szegregált és a felhalmozódás mértéke ebben az esetben némileg nagyobb volt a felszínen, mint a hordozónál. Ezzel egyidőben azonban a réteg belsejében jelentős volt az Au tartalom.

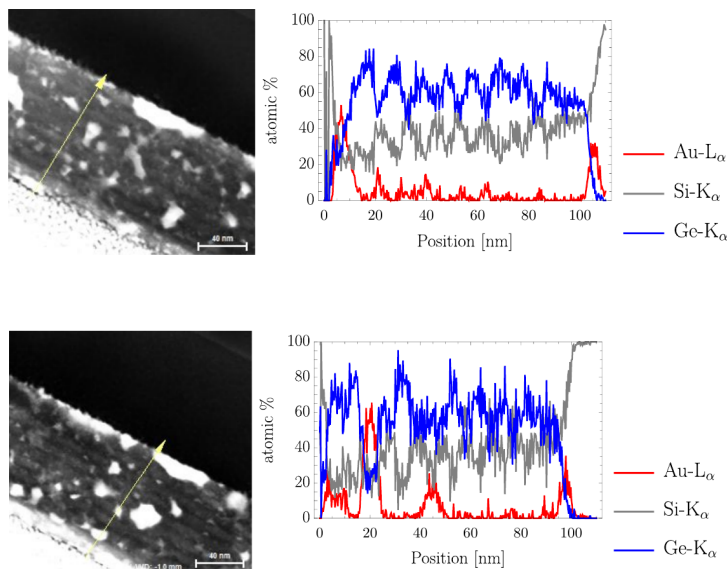
A 440°C 72h hőkezelés hatására kialakuló szerkezetet nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiával (HRTEM) is vizsgáltuk, a keresztmetszeti

világos látóterű transzmissziós elektronmikroszkópos (BF-TEM) felvételek az 5.3 ábrán láthatók. A felvételek tetszőlegesen kiválasztott keresztmetszeti szeleteken készültek. A mikroszkópos képek alátámasztják, hogy a mintában kristályos szerkezet alakult ki, ugyanakkor a TEM felvételeken nem látható a kezdeti multiréteg struktúra.



5.3. ábra. BF-TEM felvételek a $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(3.5)\} \times 10$ (S1) szerkezetű mintáról 440°C 72h hőkezelés után

Ezen a mintán EDX (energiadiszperzív röntgenspektroszkópia) vizsgálat is történt, melynek eredményei a kapcsolódó nagyszögű sötétmezős pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópos (HAADF-STEM) képekkel együtt az 5.4 ábrán láthatók. A vizsgálat egy a film növekedési irányára merőleges keresztmetszeti szeleten történt. Az EDX vonalprofilok esetében 0.27 nm-es lépésekben történt a mintavételezés. A lokális EDX koncentráció profilokon jól látható a kiindulási rétegszerkezet maradványa, ami összhangban van a kapcsolódó SNMS profillal (5.1e ábra). Szintén jól látható a szabad felszínen, valamint a réteg/hordozó határon az Au felhalmozódás, emellett pedig a réteg térfogatában nagyméretű Au kiválások láthatók (5.4 ábra, világos részek). Ezen kiválásokat látjuk az SNMS profilon a minta belsejében magas Au tartalomként, hiszen az SNMS módszer mindig egy laterális átlagot jelenít meg. A mikroszkópos kép alapján a szegregált Au nem alkot folytonos réteget, jelen vannak olyan kis tartományok, amelyek teljesen Au-mentesek.

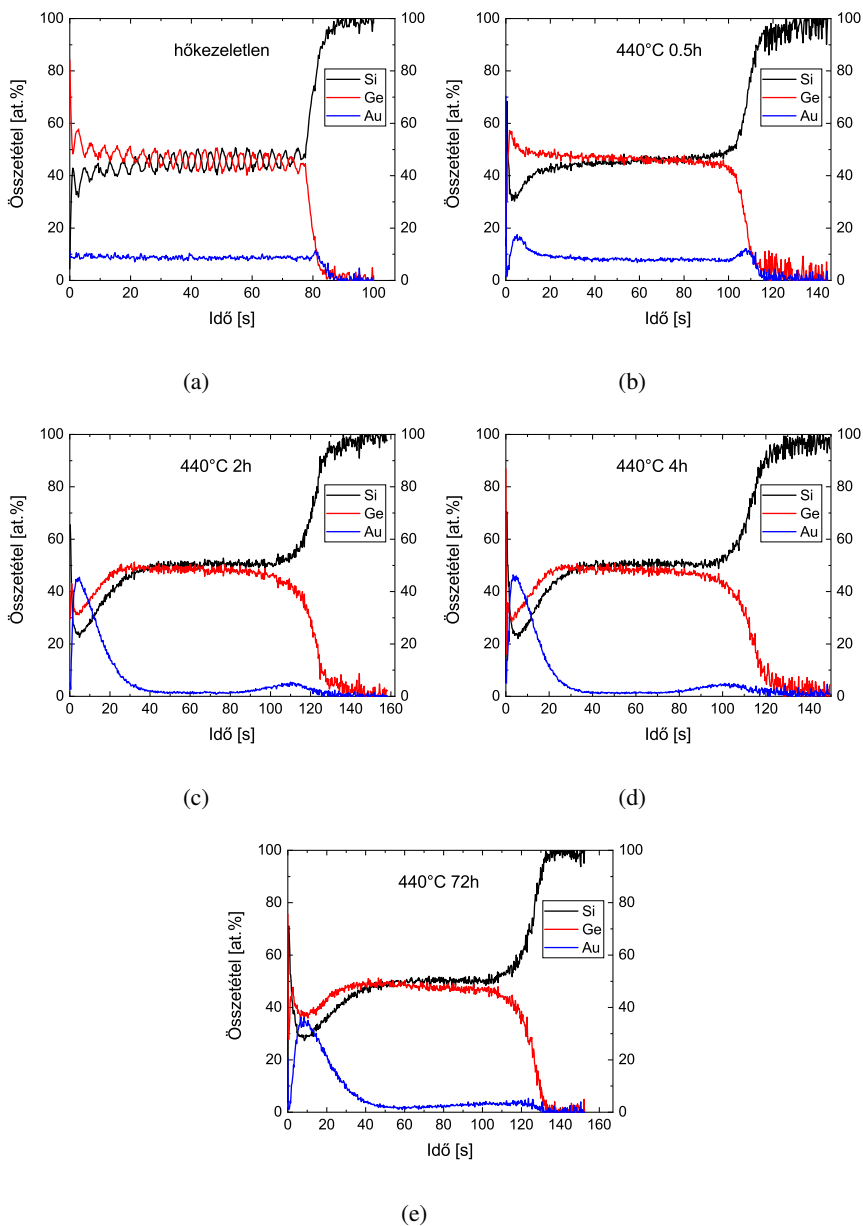


5.4. ábra. Keresztmetszeti HAADF-STEM képek és a kapcsolódó lokális EDX profilok $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(3.5)\} \times 10$ (S1) szerkezetű mintáról 440°C 72h hőkezelés után

Vékonyabb egyedi rétegeket tartalmazó minta - S2

Az S2 vékonyabb egyedi réteges multiréteg minta, melynek névleges szerkezete $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(1.75)\} \times 20$, mélységi profiljai az 5.5 ábrán, röntgendiffraktogramjai pedig az 5.6 ábrán láthatók. A hőkezeletlen minta mélységi profilját az 5.5a ábra mutatja, melyen az S1 mintához hasonlóan multiréteg szerkezet látszik. Ebben az esetben a komponensek összetétel görbéinek amplitúdója még alacsonyabb, mint az S1 mintánál, hiszen az S2 mintában még kisebbek az egyedi rétegvastagságok, melyeket az SNMS módszer már kevésbé képes feloldani (4.3.3. fejezet). Ugyanebből az okból nem mutat az Au görbe oszcillációt, mert 0.5 nm névleges egyedi rétegvastagságú rétegek esetében nem teszi láthatóvá a periodicitást a módszer feloldása. Mindezek figyelembevételével a hőkezeletlen minta mélységi profilja ebben az esetben is szabályos, tiszta egyedi rétegekből álló szerkezetet mutat.

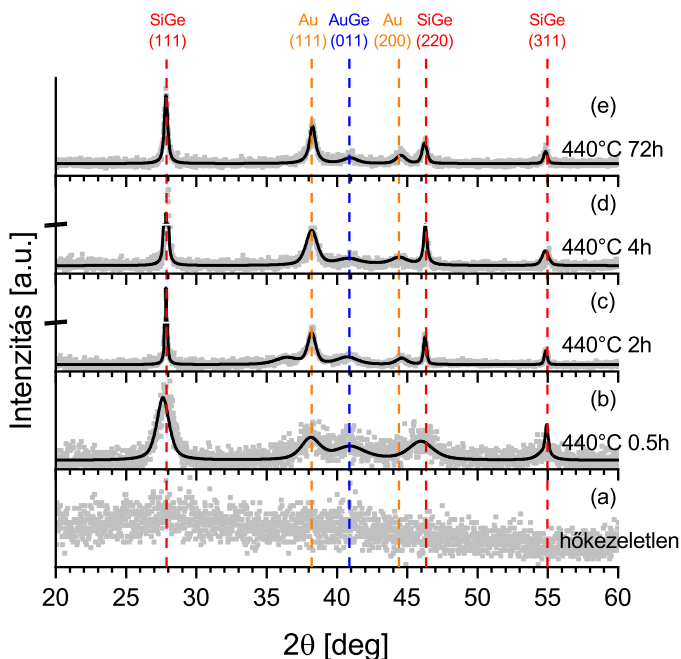
A röntgendiffraktogramon ebben az esetben is a várt amorf szerkezet látható (5.6a ábra).



5.5. ábra. $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(1.75)\} \times 20$ (S2) szerkezetű minták mélységi profiljai

A hőkezelési lépések megegyeznek az S1 minta esetében ismertetett lépésekkel, hiszen minden lépésben együtt hőkezelttem az S1 és S2 mintákat.

440°C 30 perces hőkezelés hatására a mélységi profilon látható, hogy az eredeti rétegszerkezet eltűnik a mintából (5.5b ábra), a Si és Ge keverednek valamint megnő az Au és Ge komponensek mennyisége a felszínen. A röntgendiffraktogram a rendszer kristályosodását mutatja (5.6b ábra), láthatóvá válnak az Au, AuGe, valamint SiGe fázisok reflexiói, csakúgy, ahogyan azt a vastagabb egyedi réteges S1 minta esetében is láthattuk. Ebben az esetben a csúcsok intenzitása jóval magasabb, mint az S1 minta ugyanilyen hőkezelési lépésénél és a diffraktogram inkább az S1 minta 440°C 2h hőkezelési lépésben kapott eredményre hasonlít.



5.6. ábra. $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(1.75)\} \times 20$ (S2) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai

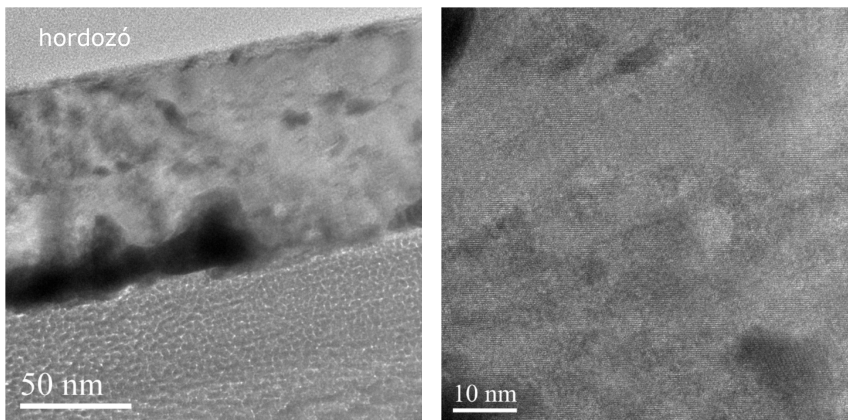
A 440°C hőmérsékletű 2h időtartamú hőkezelés után a röntgendiffraktogramon megjelenő csúcsok félértékszélessége kicsi, az Au(111) reflexióhoz tartozó csúcs intenzitása az előző hőkezelésekhez képest növekszik, továbbá jelen van az Au(200) fázishoz tartozó reflexió is (5.6c ábra), amelyből arra következtethetünk,

hogy nagyobb méretű Au szemcsék jelennek meg a rendszerben, azonban a mélységi profilokon látott összetétel-eloszlás alapján ezek a szemcsék az S1 mintával ellentétben itt valószínűleg nem a térfogatban, hanem a felszínen vannak. Ebben a hőkezelési lépésben a felszínen az Au szegregáció a 30 perces hőkezeléshez képest jóval nagyobb mértékű, illetve a réteg/hordozó határfelületet is Au felhalmozódás jellemzi, bár itt kisebb mennyiségben van jelen az Au, mint a szabad felszínen. Ezzel egyidőben a réteg belsejében nagyon alacsony, ~1 at.% az Au tartalom (5.5c ábra). 440°C 4h hőkezelés után a mélységi profilon továbbra is a réteg belsejét jellemző alacsony Au tartalom, illetve a felszín közelében lévő nagy mennyiségű Au felhalmozódás látható (5.5d ábra), és a röntgendiffraktogramon sem látszik jelentős változás az előző hőkezelési lépéshez képest (5.6d ábra), a SiGe(111) fázis jelenléte domináns. 440°C 72h hőkezelés után a mélységi profilon továbbra is egy többnyire homogén Si-Ge szerkezetet láthatunk (5.5e ábra), míg a röntgendiffraktogramon kis félértékszelességű csúcsok láthatók és az Au-nak az (111) és (200) reflexiója is jelen van, tehát a rendszerben nagy méretű Au szemcsék vannak jelen. A mélységi profilokon látható, hogy már 440°C 30 perc után is közel homogén a minta szerkezete, és hosszabb idejű hőkezelések hatására egyre homogénebbé válik (5.5c, 5.5d és 5.5e ábrák). Ha az S2 minta röntgendiffraktogramjait vizsgáljuk (5.6 ábra), azt láthatjuk, hogy bár a mélységi profilok alapján már viszonylag korai hőkezelési lépésekben többnyire lezajlott a komponensek közti homogenizáció (5.5 ábra), azonban a további hőkezelések hatására a szerkezeti átalakulások még folytatódnak a mintában és nem fejeződnek be a kezdeti hőkezelési szakaszban.

A magasabb, 500°C hőmérsékletű hőkezelés után ebben az esetben is a kristályos Si, Ge, SiGe és Au fázisok jelentek meg, valamint intenzív keveredés történt a Si és Ge komponensek között (a kísérleti eredmények részleteinek bemutatása nélkül). A 4h időtartamú hőkezelés eredménye nagyon hasonló volt ahhoz, ami 440°C 72h után látható. Az Au ebben az esetben is szinte teljesen kiürült a réteg belsejéből és a szabad felszínen halmozódott fel nagyobb mértékben.

Az S2 mintáról is készültek HRTEM felvételek, melyek az 5.7 ábrán láthatók. 440°C 2h hőkezelés után a mikroszkópos képen nem látszik egyértelműen a kiindulási multiréteg struktúra. A teljes rendszer kristályos

szerkezetű és nagymértékű Au felhalmozódás látható a szabad felszínhez közeli régióban (5.7 ábra, sötét részek).

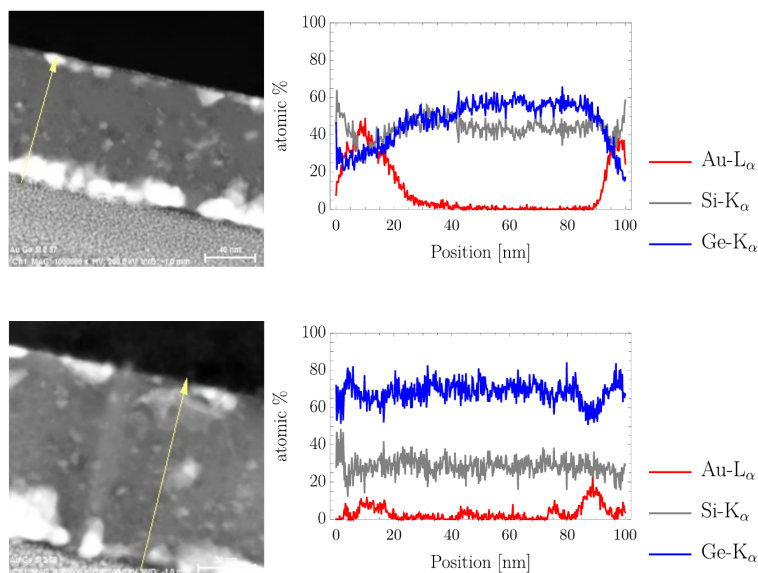


5.7. ábra. BF-TEM felvételek a $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(1.75)\} \times 20$ (S2) szerkezetű mintáról 440°C 2h hőkezelés után

Az 5.8 ábrán láthatók az S2 mintán végzett EDX vizsgálatok eredményei, valamint a kapcsolódó STEM felvételek. A mikroszkópos képen a felszín közelében nagy mértékű Au szegregáció látható (5.8 ábra, világos részek). A szegregált Au réteg (az S1 mintához hasonlóan) ebben az esetben sem teljesen folytonos, jelen vannak Au-mentes részek. Emellett a hordozóhoz közeli tartományban is látható Au felhalmozódás, azonban ebben a régióban jóval kisebb mértékű, mint a felszínen, itt inkább csak kisebb egyedi kiválások jelennek meg. A film térfogatában csak kevés, kis méretű Au kiválást láthatunk, amely összhangban van az SNMS profilon (5.5c ábra) szereplő mélységi eloszlással, ahol a réteg belsejében elhanyagolhatóan kicsi az Au tartalom, szemben a vastagabb egyedi réteges S1 mintával, amelyben nagy kiválások voltak láthatók és a laterális átlagot megjelenítő mélységi profil alapján is magas volt az Au tartalom a réteg belsejében (5.1e ábra). Továbbá a Si és Ge közel homogén eloszlást mutatnak, a kiindulási multiréteg szerkezet szinte teljesen eltűnt, csak kismértékben utal rá az 5.8 ábrán látható EDX összetétel profil.

Az S1 és S2 mintákon végzett vizsgálatok eredményeit összevetve azt látjuk, hogy a hőkezelések során kialakuló szerkezetekben a Si és Ge elemek eloszlása a

mintákban közel megegyező, mindkét minta esetében homogén szerkezet jön létre, melyben kismértékben még felfedezhető a kiindulási multiréteg struktúra, azonban az Au szegregáció mértéke, valamint a film belsejét jellemző Au tartalom jelentős mértékben eltér a két minta esetében. A vastagabb egyedi réteges S1 mintában a végül kialakuló szerkezetben a film belsejében magas az Au koncentráció, ezzel szemben a vékonyabb egyedi réteges S2 mintában a film térfogatában szinte egyáltalán nincs Au.



5.8. ábra. Keresztmetszeti HAADF-STEM képek és a kapcsolódó lokális EDX profilok a $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(1.75)\} \times 20$ (S2) szerkezetű mintán 440°C 2h hőkezelés után

Az S1 minta esetén 440°C hőmérsékletű 72h időtartamú hőkezelésnél az Au szegregáció nem jelentős, a STEM felvételek megmutatták, hogy a film belsejében viszonylag magas az Au tartalom, amely kiválások formájában van jelen. Ezen kiválásokat látjuk az SNMS mérés során a minta belsejében magas Au koncentrációként, amely megfelel az irodalomban szereplő mintaszerkezetnek, melyben azt feltételezték, hogy a minta belsejében Au kiválások voltak [39]. A vékonyabb egyedi réteges S2 minta esetében ezzel ellentétben a 440°C 2h hőkezelés után a rétegben a STEM felvételek alapján

csak kevés, kis méretű Au kiválás van, ez jól magyarázza a mélységi profilon a réteg belsejében látható alacsony Au tartalmat. Ezzel egyidőben pedig már rövidebb hőkezelési idő hatására is vastagabb és folytonosabb a szegregált Au réteg, mint az S1 minta esetében. Ugyan a két kiindulási rendszer átlagos Au tartalma különböző, azonban ez nem ad magyarázatot a kialakuló szerkezeteket jellemző Au eloszlás különbözőségére, hiszen az S1 mintában ~6.8 at% a relatív Au tartalom, míg az S2 minta esetében ez az érték ~8.8%. Tehát az S2 minta relatív Au tartalma magasabb, mégis ebben az esetben tűnik el szinte teljesen az Au a réteg térfogatából a hőkezelések hatására.

Annak érdekében, hogy megértsük az Au viselkedését a kialakuló szerkezetekben, felcseréltük a két mintában az Au rétegvastagságokat és az alábbiakban feltüntetett S3, valamint S4 mintákat készítettem:

S1: $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})/\text{Au}(0.75 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})\} \times 10$

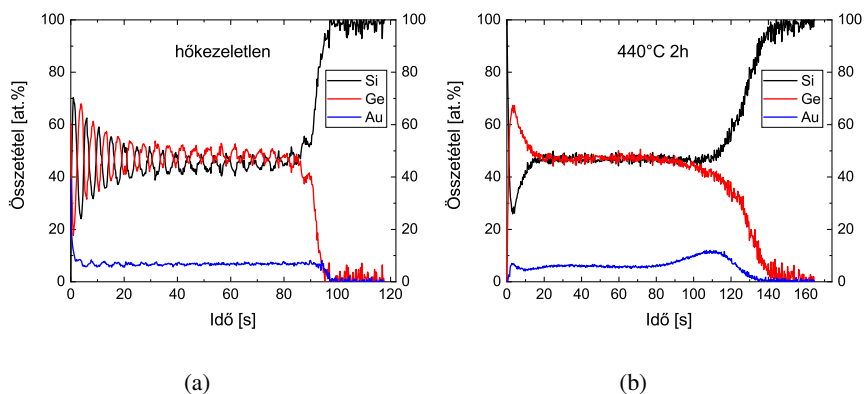
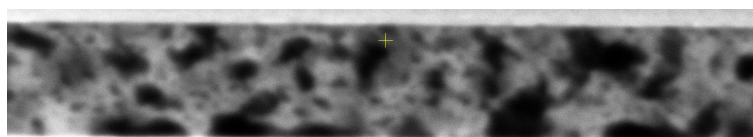
S3: $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})/\text{Au}(0.5 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})\} \times 10$

S2: $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})/\text{Au}(0.5 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})\} \times 20$

S4: $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})/\text{Au}(0.75 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})\} \times 20$

Az S4 minta névleges szerkezete $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(1.75)\} \times 20$, tehát a Si és Ge rétegvastagságok ugyanazok, mint az S2 mintában, az Au egyedi rétegvastagság azonban az S1 minta Au rétegeinek vastagságával megegyező, ezáltal a minta relatív Au tartalma magasabb az S2 mintához képest (~12.7 at.%). A minta hőkezeletlen és 440°C 2h hőkezelés utáni mélységi profiljait az 5.9 ábra szemlélteti. Jól látható, hogy ha az Au rétegvastagságot megnöveljük, akkor a rendszer úgy viselkedik, mint az eredeti S1 vastagabb egyedi réteges minta esetén, azaz a hőkezelés után a réteg belsejében magas az Au tartalom, Au szegregáció inkább a hordozó felületén látható, továbbá a szegregáció mértéke jóval kisebb, mint a vékonyabb egyedi réteges S2 minta esetében.

A mintáról fókuszált ionnyalábos preparálás után transzmissziós üzemmódban használt pásztázó elektronmikroszkópos (FIB-TSEM) felvétel készült, mely az 5.10 ábrán látható. A képen látható, hogy a filmben nagyméretű Au kiválások vannak jelen (5.10 ábra, sötét részek) ezáltal a minta keresztmetszeti képe a hőkezelt S1 minta keresztmetszeti képére (5.3 ábra) hasonlít, mely szintén Au-ban gazdag térfogatról tanúskodott.

5.9. ábra. $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(1.75)\}\times 20$ (S4) minták mélységi profiljai

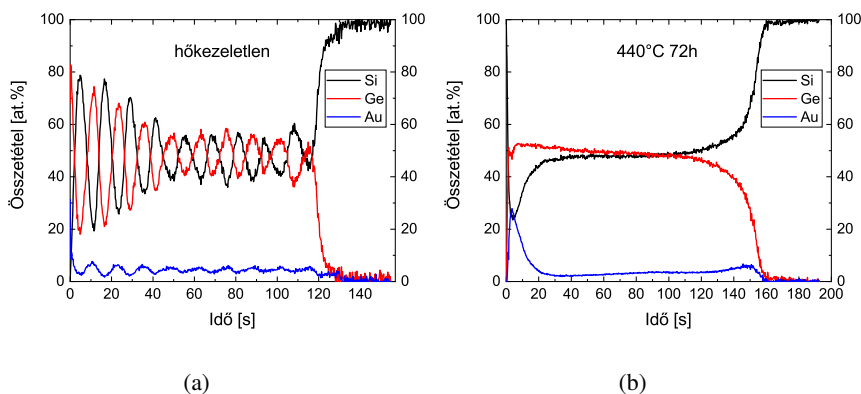
hordozó

5.10. ábra. Keresztmetszeti FIB-TSEM felvétel a $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(1.75)\}\times 20$ (S4) szerkezetű mintáról 440°C 2h hőkezelés után

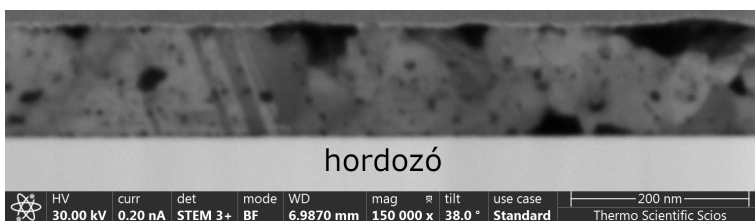
Az S3 minta névleges szerkezete $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(3.5)\}\times 10$, azaz az S1 mintával megegyező Si és Ge rétegvastagságok jellemzik, de az S1-hez képest az Au réteg vékonyabb lett, az S2-re jellemző Au vastagsággal egyezik meg. Az S3 minta relatív Au tartalma így ~ 4.6 at. %.

Az 5.11 ábrán láthatók a minta mélységi profiljai. A 440°C 72h hőkezelés után készült mélységi profil alapján a Si és Ge komponensek homogén ötvözetet alkotnak, a film térfogatában nagyon alacsony az Au tartalom, míg az Au szegregáció jelentős és a felhalmozódás nagyobb mértékű a felszínen, mint a hordozónál (5.11b ábra). Ez az eredmény nagyon hasonló az eredeti vékonyabb egyedi réteges S2 mintában tapasztaltakhoz. Erről a mintáról is készült FIB-TSEM felvétel (5.12 ábra), amelyen azt láthatjuk, hogy a minta keresztmetszetében csak nagyon kevés Au kiválás van, csakúgy, mint az eredeti vékonyabb egyedi réteges

minta (S2) esetén, ahol a térfogatban szintén kevés Au kiválás volt, míg a felületen nagy mértékű Au felhalmozódást tapasztaltunk.



5.11. ábra. $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(3.5)\} \times 10$ (S3) szerkezetű minták mélységi profiljai

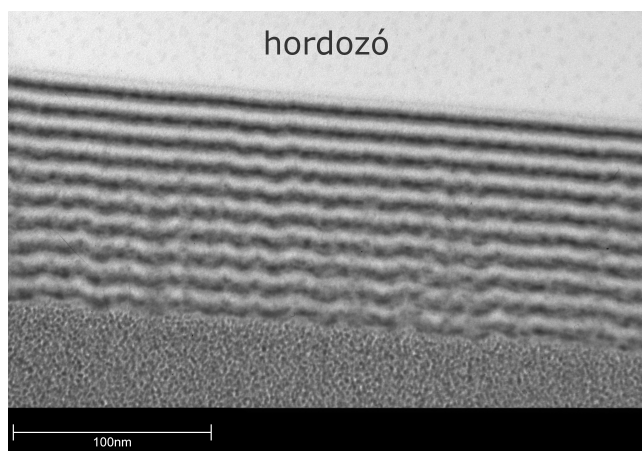


5.12. ábra. Keresztmetszeti FIB-TSEM felvétel a $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(3.5)\} \times 10$ (S3) szerkezetű mintáról 440°C 72h hőkezelés után

5.3. A kísérleti eredmények értelmezése

Az S3 és S4 minták vizsgálata során kapott eredményeket összevetve az S1 és S2 mintákkal megérthető az Au réteg viselkedése a vizsgált multirétegekben. A kiindulási szerkezetekben az Au rétegek nem folytonosak a minta teljes vastagságában, hiszen a minták egyenáramú magnetronos porlasztással készültek, amellyel csak speciális körülmények között lehetne ilyen kis névleges vastagságú filmeket úgy leválasztani, hogy azok végig folytonosak legyenek. A 5.13 és 5.14 ábrákon láthatjuk az eredeti S1 és S2 hőkezeletlen minták keresztmetszeti

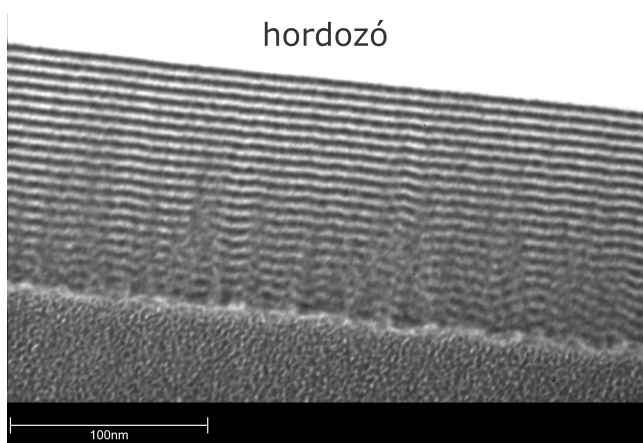
TEM felvételeit, melyek jól szemléltetik, hogyan épült a multiréteg szerkezet a rétegleválasztás során. A képeken világos színnel jelenik meg a Si, sötétebb színnel a Ge és a legsötétebb részek jelölik az Au-t. Látható, hogy az Au rétegek nem folytonosak, szigeteket képeznek. Ezek a szigetek később egyrészt a szegregáció forrásaivá válhatnak, másrészt, ahogy a 3.2. fejezetben láthattuk, nukleációs magokként szolgálhatnak szemcsék növekedéséhez, amennyiben a méretük meghaladja a nukleációs limitet.



5.13. ábra. Keresztmetszeti BF-TEM felvétel a hőkezeletlen $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6)/\text{Ge}(3.5)/\text{Au}(0.75)/\text{Ge}(3.5)\} \times 10$ (S1) szerkezetű mintáról

Nagyobb kiindulási nominális Au rétegvastagság esetén, azaz az S1 és S4 mintákban megnő a valószínűsége az olyan klaszterek kialakulásának, amelyek mérete meghaladja a nukleációs limitet, ezáltal nagyobb az esélye a lokális kiválások növekedésének. A lokálisan létrejövő és növekvő kiválások miatt a film térfogatában magasabb lesz az átlagos Au tartalom, ahogyan azt a mélységi profilokon is láthattuk (5.1 és 5.9 ábrák) és csak kis mennyiségű Au oldódik be és szegregál a határfelületre. Amennyiben pedig a kiindulási nominális Au rétegvastagság kisebb (S2 és S3 minták), az Au szigetek jelentősen kisebb hányadának mérete éri el a nukleációs limitet, ezáltal kisebb a valószínűsége a lokális kiválások megjelenésének, minek következtében nagyobb mennyiségű Au tud a határfelületeken szegregálni, így a rétegek belsejében egy Au-ban szegény térfogat marad hátra (5.5 és 5.11 ábrák).

A mélységi profilokon láhattuk, hogy a vastagabb Au réteget tartalmazó mintákban az Au szegregáció inkább a réteg/hordozó határfelületen történt, míg a vékonyabb Au réteg esetében inkább a szabad felszínre szegregált az Au. Ennek oka szintén a rétegleválasztás során kialakuló szerkezetben található meg. Az 5.13 ábrán látható, hogy az S1 minta esetében az első néhány réteg még többnyire folytonos, ám hordozótól távolodva szigetesen épül az Au. Attól a ponttól, ahonnan az Au szigetesen épül a következő Au rétegek az előző szigetekre épülnek, így a hordozóra merőleges Au „sávok” jönnek létre a mintában. A hordozóhoz közeli tartományban található kis méretű szigetek egy része nem éri el a nukleációs limitet. Ezek a kis méretű szigetek a hőkezelések során beoldódnak és a legközelebbi energetikailag kedvező felszínre, azaz a réteg/hordozó határfelületre szegregálnak, ahol az első néhány még folytonos Au réteg nyelőként szolgál az Au atomok számára.



5.14. ábra. Keresztmetszeti BF-TEM felvétel a hőkezeletlen $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3)/\text{Ge}(1.75)/\text{Au}(0.5)/\text{Ge}(1.75)\}\times 20$ (S2) szerkezetű mintáról

Ezzel szemben az S2, vékonyabb Au réteget tartalmazó minta esetében az S1-hez képest a szigetek csak egy kis hányadának mérete éri el a nukleációs limitet, nagyobb részük alatta marad, ami által az Au beoldódik és szegregál valamelyik határfelületre. A TEM felvételen látható, hogy ebben az esetben már az első néhány réteg sem folytonos (5.14 ábra). Ebben az esetben is létrejönnek a hordozóra merőleges Au „sávok”. A hordozóhoz közelebb előfordulnak nagyobb méretű szigetek, amelyek lehetővé teszik a lokális kiválások növekedését, a hordozótól távolodva pedig egyrészt csökken a szigetek mérete, másrészt a

hordozótól távol már a Si és Ge rétegek sem folytonosak, ami könnyű diffúziós útvonalat jelent a beoldódott Au-nak a szabad felszín felé. A porlasztás során kialakuló rétegszerkezet tehát megmagyarázza az Au viselkedését, azaz, hogy többnyire lokális kiválások növekedése vagy szegregáció történik a mintában, illetve azt is, hogy a beoldódó Au mely felületen halmozódik fel nagyobb valószínűséggel.

Azt, hogy az Au szigetek kiindulási mérete meghatározó szerepet játszik abban, hogy az Au a hőkezelések során szegregál valamely határfelületre, vagy pedig lokális kiválások formájában a térfogatban marad, számítógépes szimuláció is megerősítette. A szimulációban alkalmazott modell a sztochasztikus kinetikus átlagtér modell (SKMF) továbbfejlesztett változata volt [114]. A szimuláció során a rendszernek periodikus határfeltételei voltak x és y irányban, míg függőlegesen véges volt (azaz a modell tartalmazta a hordozót és szabad felszínt). A szegregációs paraméter úgy lett megválasztva, hogy a szegregáció a rendszer számára energetikailag kedvező legyen, ám először a határfelületek lefedése nélkül szigetekben történjen a felhalmozódás. A szimuláció két rendszeren történt, melyekben az Au a kiindulási állapotban önálló rétegekként szerepelt és az Au szigetek nem átfedő félgömbök voltak. A két rendszer Au tartalma megegyezett, azonban az Au térbeli eloszlása különböző volt: az egyik rendszerben kevesebb nagyméretű Au sziget volt, míg a másik több kis méretű Au szigetet tartalmazott. A szimuláció megmutatta, hogy a szegregált Au mennyisége erősen függ az Au szigetek kiindulási méreteloszlásától. Ez az eredmény megerősítette, hogy az Au rétegek kiindulási névleges rétegvastagsága valóban fontos szerepet játszik a kísérletekben megfigyelt különböző szegregációs viselkedésekben.

5.4. A Si-Ge-Au rendszeren kapott eredmények összefoglalása

Az 5. fejezetben a Si-Ge-Au rendszer vizsgálata során kapott eredményeket ismertettem. A bemutatott kísérleti eredmények által megérthető a Si-Ge-Au multirétegekben az Au viselkedése. Egyrészt az Au elősegítette viszonylag alacsony hőmérsékleten a SiGe amorf-kristályos fázisátalakulást, másrészt pedig az Au a kiindulási nominális rétegvastagságától függően a hőkezelések után egyik esetben a réteg belsejében maradt kiválások formájában, másik esetben pedig a határfelületen halmozódott fel függetlenül a Si és Ge egyedi rétegvastagságoktól. A TEM felvételek megmutatták, hogy a kis nominális rétegvastagságú Au minden

minta esetében szigetesen épült a porlasztással történő rétegleválasztás során. Attól függően, hogy mekkora volt a nominális Au rétegvastagság két esetet különböztethetünk meg. A 0.75 nm névleges vastagságú Au rétegek esetében a szigetek nagy hányadának a mérete meghaladta a nukleációs limitet és ezáltal nukleációs magként szolgáltak lokális kiválások létrejöttéhez és növekedéséhez, és az Au-nak csak minimális része szegregált, így a térfogat Au-ban gazdag maradt. A másik esetben pedig, 0.5 nm-es névleges Au vastagságnál a szigetek többségének mérete nem érte el a nukleációs limitet, ezáltal az Au atomok beoldódtak, ilyen módon a nem folytonos Au rétegek szegregációs forrássá váltak. Láthattuk, hogy az Au viselkedése mindkét esetben gyakorlatilag független volt a Si és Ge rétegvastagságtól.

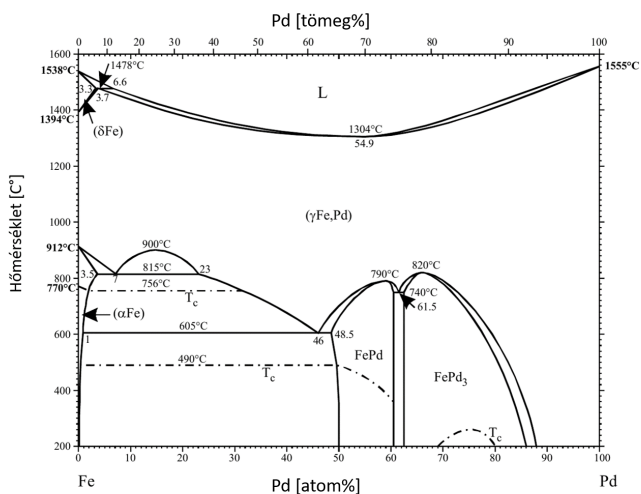
A korábbi irodalmi eredmények megmutatták, hogy a Si-Ge mátrixban lévő Au mennyiségének, illetve az Au kiválásoknak fontos szerepe van a rendszer termoelektromos tulajdonságainak meghatározásában. Hőkezelt Si-Ge-Au multiréteg filmekben a rendszer ugyan alacsony hővezetési együtthatóval rendelkezett, de nem emelkedett meg a $S^2\sigma$ érték [39]. A szerzők azt állították, hogy vizsgált minta ugyanúgy készült, mint ahogyan korábbi vizsgálatok során, ahol a rendszert magas termoelektromos teljesítmény jellemezte [36]. Azt feltételezték, hogy az Au kiválások formájában volt jelen a mátrixban, azonban ez nem került ellenőrzésre és a kiindulási nominális egyedi Au rétegvastagságok 0.4 nm alatt voltak a multirétegben. Ezzel szemben magas $S^2\sigma$ érték jellemezte a SiGeAu nanokompozitokat [45, 46], melyekben a SEM felvételek alapján a szemcsehatárokon Au kiválások voltak jelen.

Az irodalomban szereplő, a szerkezetre vonatkozó korábbi modellekben tehát a térfogatban megjelenő Au kiválásokat feltételezték, melyek pozitívan befolyásolják a termoelektromos tulajdonságokat. A dolgozatban bemutatott kísérleti eredmények alapján azonban látható, hogy az Au kiindulási szerkezetétől függően, hőkezelések hatására a rendszerben Au-ban szegény térfogat is létrejöhet. A dolgozatban szereplő kísérleti eredmények tehát segítenek a korábbi irodalmi eredmények értelmezésében.

6. Fe-Pd rendszeren kapott eredmények bemutatása

6.1. A Fe-Pd rendszer

A 2.2. fejezetben láthattuk, hogy a Fe-Pd rendszer a Fe-Pt-hoz hasonló, gyakorlati alkalmazások szempontjából előnyös tulajdonságokkal rendelkezik, ipari előállítása azonban költséghatékonyabb a Fe-Pt-hoz képest. A Fe-Pd rendszer fázisdiagramja a 6.1 ábrán látható. A rendszernek több intermetallikus fázisa is van, melyek viszonylag széles összetétel-tartományban léteznek. Mágneses szempontból leginkább a tetragonális $L1_0$ -FePd fázis érdekes, azonban mind az $L1_0$ -FePd, mind a lapcentrált köbös $L1_2$ -FePd₃ fázis kialakulási körülményeinek vizsgálata fontos és érdekes kutatási terület.



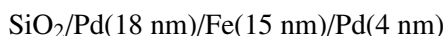
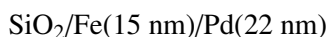
6.1. ábra. A Fe-Pd kétalkotós rendszer fázisdiagramja [115]

Doktori munkám során különböző Fe-Pd alapú vékonyrétegekben hőkezelések hatására lejátszódó folyamatokat vizsgáltam SNMS és XRD módszerek alkalmazásával. Először a kétalkotós rendszeren végeztem vizsgálatokat, melyek eredményeit a 6.2. fejezetben mutatom be. Ezután a rendszerhez két különböző harmadik komponenst adtam (Ag és Au), az így kapott eredményeket a 6.3. és 6.4. fejezetekben ismertetem. Végül a 6.5. fejezetben különböző pufferrétegek alkalmazásának fázisátalakulásokra gyakorolt hatását mutatom be.

A kiindulási hőkezelési hőmérséklet minden rendszer esetében 460°C volt, azonban azoknál a mintáknál, ahol 460°C -on a mélységi profilok alapján már rövid idő alatt is nagymértékű keveredést eredményezett a hőkezelés a komponensek között, egyes esetekben megvizsgáltam, hogy ha csökkentem a hőkezelési hőmérsékletet, milyen fázisátalakulások történnek kezdeti szakaszban, illetve hogyan zajlik a komponensek közti keveredés.

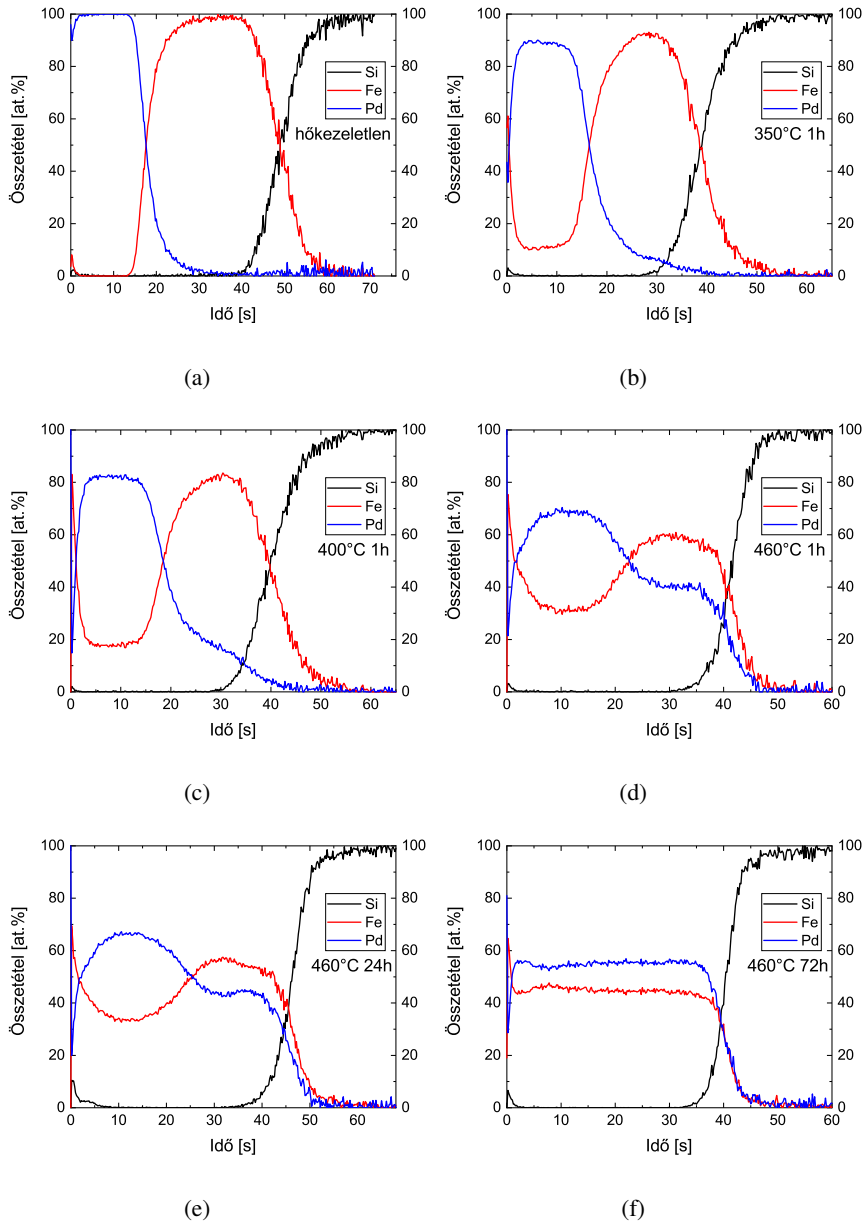
6.2. Fe-Pd kétalkotós rendszer vizsgálata

A kétalkotós Fe-Pd rendszer vizsgálatához Fe/Pd biréteg mintákat készítettem egyenáramú magnetronos porlasztással termikusan növesztett Si/SiO₂(100 nm) hordozóra. A rétegek forrása nagy tisztaságú Fe és Pd targetek voltak, a rétegépítési sebességek pedig rendre: 0.1 és 0.12 nm/s. Az elkészített minták névleges szerkezete a következő volt:

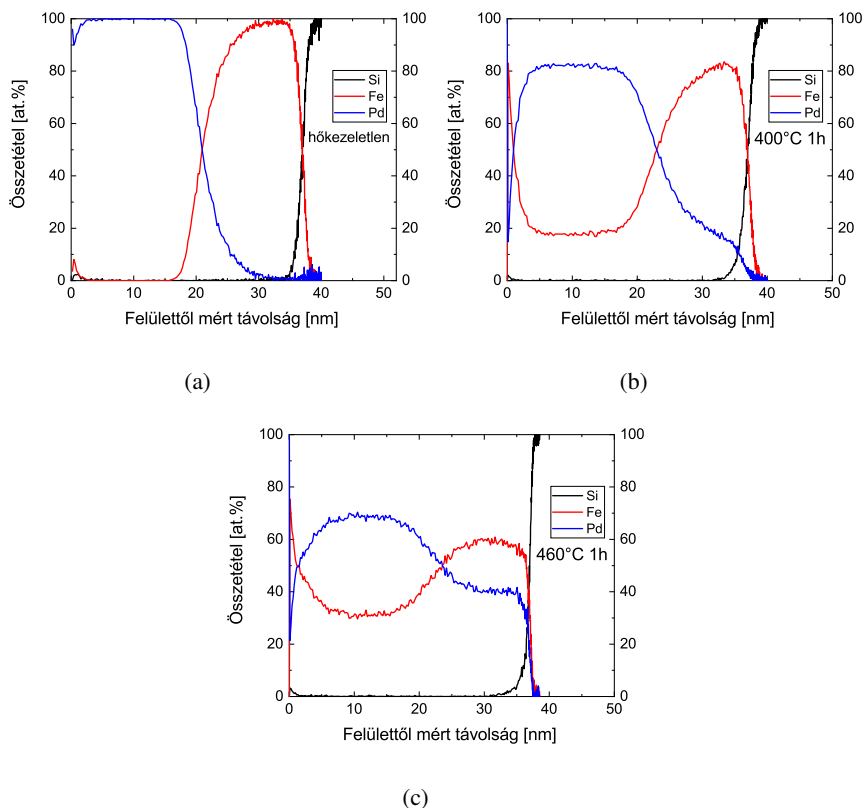


Bár a második minta gyakorlatilag egy triréteg, a vizsgálatok szempontjából a SiO₂/Fe/Pd mintával ekvivalens fordított rétegsorrendű biréteg mintának tekinthető, azzal a kis módosítással, hogy a 22 nm névleges vastagságú Pd réteget két részre osztottam annak érdekében, hogy egy vékony Pd fedőréteg alkalmazásával csökkentsem a Fe réteg oxidációjának mértékét. A minták névleges összetétele 45 at.% Fe és 55 at.% Pd volt, így az atomarány abba az összetétel-tartományba esett, ahol a Fe-Pd rendszer intermetallikus fázisai léteznek. Az elkészült mintákat vákuumban hőkezelttem különböző hőmérsékleteken, különböző időtartamokig, a 4.2. fejezetben leírtaknak megfelelően. A mintákban a hőkezelések hatására bekövetkező változásokat SNMS mélységi profilok feltárásával, valamint röntgendiffrakciós szerkezeti vizsgálatokkal követtem nyomon. Az SNMS mérés során kapott intenzitás-idő profilokat összetétel-idő profillá konvertáltam a 4.3.2. fejezetben leírt módon.

SiO₂/Fe/Pd rétegsorrendű minta mélységi profiljait a 6.2 ábra, a kapcsolódó röntgendiffraktogramokat pedig a 6.4 ábra foglalja össze. Néhány minta esetében az idő-mélység konverziót is elvégeztem, ezeket a profilokat szemléltetés céljával a 6.3 ábrán tüntetem fel.

6.2. ábra. SiO₂/Fe(15 nm)/Pd(22 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai

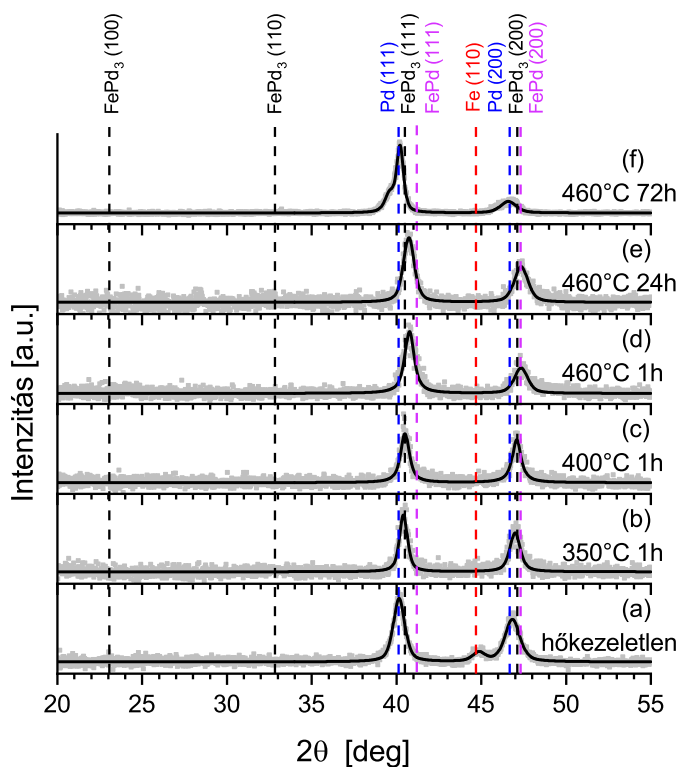
A hőkezeletlen minta mélységi profilján (6.2a ábra) a két réteg egymástól jól elválnak, köztük a határfelület a mélységi feloldást figyelembe véve éles, tehát a rétegleválasztás közben nem történt jelentős keveredés a komponensek között. Ennek megfelelően a minta röntgendiffraktogramján a tiszta Fe és Pd fázisokhoz tartozó reflexiók jelennek meg (6.4a ábra).



6.3. ábra. SiO₂/Fe(15 nm)/Pd(22 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai hőkezeletlen állapotban, valamint 400°C 1h és 460°C 1h hőkezelés után az idő-mélység konverzió után

350°C 1h hőkezelés után (6.2b ábra) a mélységi profilon látható, hogy a Pd réteg belsejében nagyjából 10%-ra nő a Fe koncentráció és ezzel egyidőben kismértékben a Fe réteg Pd tartalma is emelkedik, tehát a komponensek között diffúziós keveredés indul a hőkezelés hatására. A szabad felszínen pedig kis mennyiségű Fe felhalmozódást láthatunk.

400°C 1h hőkezelés után az előző hőkezelési lépéshez nagyon hasonló mélységi profilt láthatunk (6.2c ábra), melyen a komponensek koncentrációja kölcsönösen tovább növekszik egymásban. Ezen két hőkezelési lépésben a Fe reflexió eltűnik, a Pd fázishoz tartozó csúcsok pedig jobbra tolódnak, ami valamely FePd fázis kialakulását indikálja (6.4b és c ábra). 460°C 1h és 24h hőkezelési lépésekben a mélységi profilok előrehaladott keveredést mutatnak az összetevők között, jelentősen nő a Pd réteg Fe tartalma és ezzel egyidőben a Fe réteg Pd tartalma is (6.2d és 6.2e ábrák). Ebben a lépésben a FePd₃ fázis reflexiói vannak jelen a 6.4d és 6.4e ábrákon látható röntgendiffraktogramokon. Mivel a FePd₃ fázis széles összetétel-tartományban létezik, így a fázishoz tartozó reflexiók pozíciói az összetétellel változnak. Emellett reflexiók helyét a diffraktogramon a vizsgált mintában jelenlévő feszültség is befolyásolhatja.

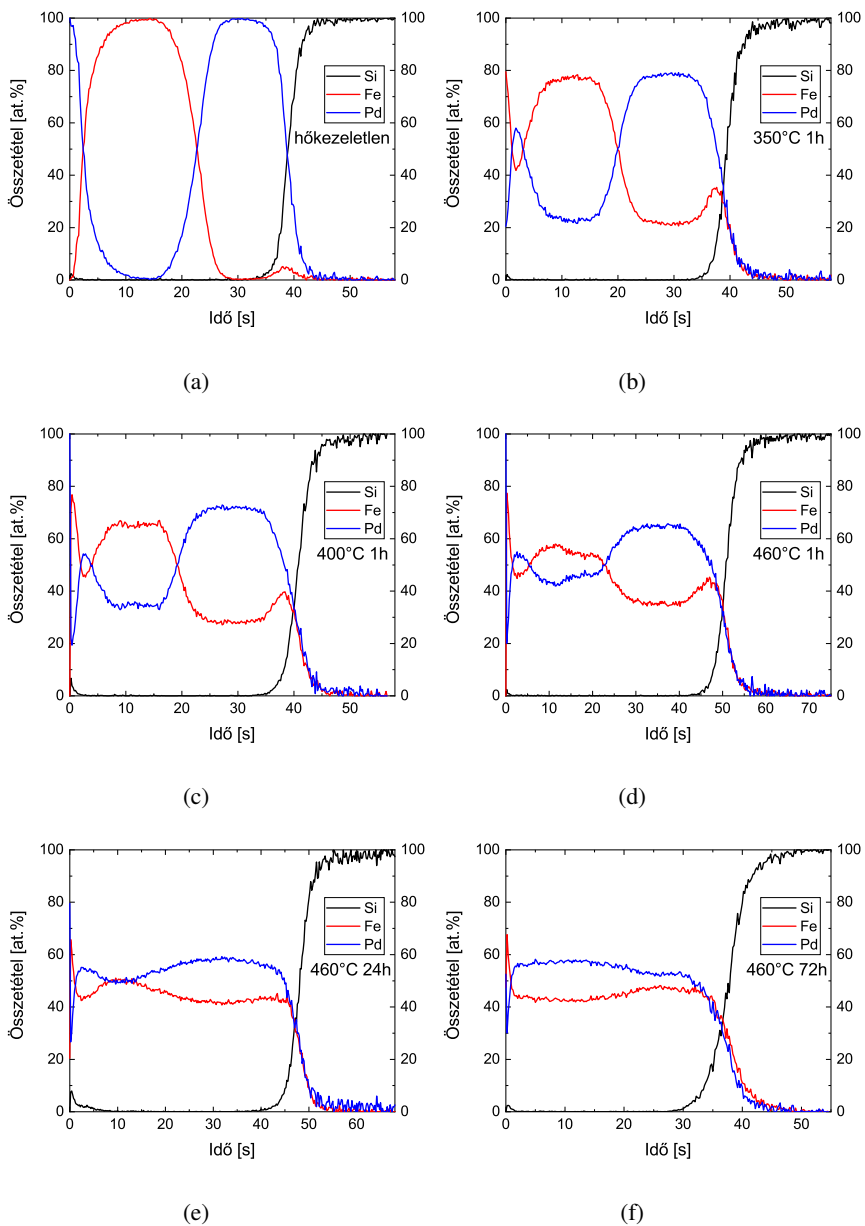


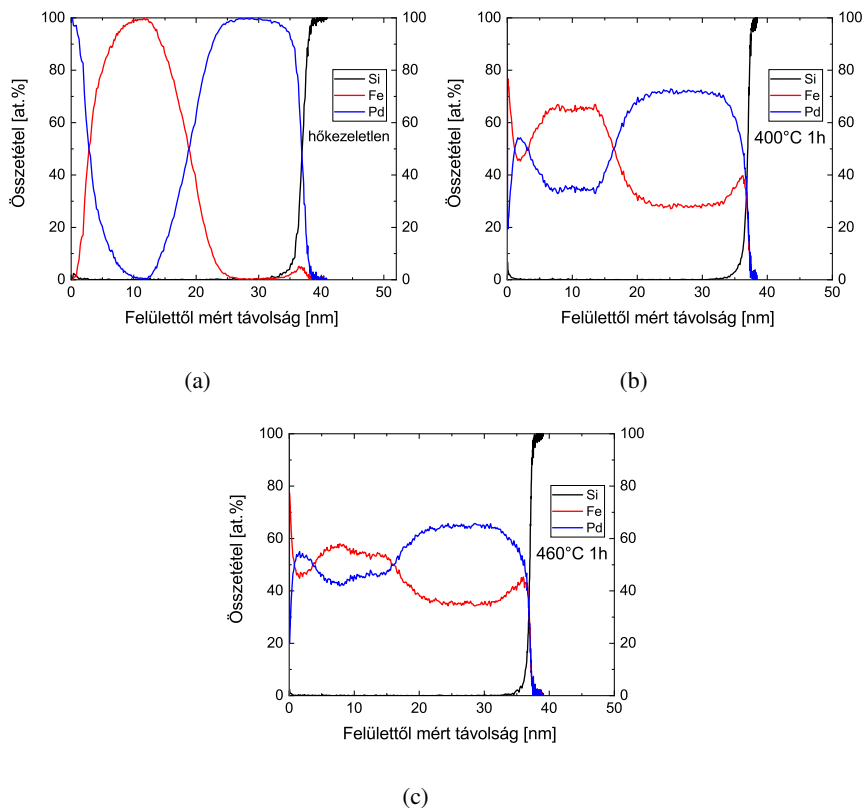
6.4. ábra. SiO₂/Fe(15 nm)/Pd(22 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai

Végül 460°C 72h hőkezelés után a mélységi profil közel teljesen homogén szerkezetet mutat a minta teljes vastagságában (6.2f ábra), a röntgendiffraktogramon pedig a FePd₃ fázis reflexiói vannak jelen (6.4f ábra). Az L1₂-FePd₃ fázishoz tartozó (100) szuperrácsreflexió az irodalom szerint ~23°-nál található. A mérési eredményekben ez a csúcs nem jelent meg, tehát 72h hőkezelés után a mintában legfeljebb csak kismértékben van jelen a rendezett fázis és a rendezetlen A1 fázis jelenléte a meghatározó.

A SiO₂/Pd/Fe/Pd rétegsorrendű minta mélységi profiljait a 6.5 ábra, a kapcsolódó röntgendiffraktogramokat pedig a 6.7 ábra foglalja össze. Szemléltetés céljával ebben az esetben is feltüntettem néhány minta összetétel profilját az idő-mélység konverzió után a 6.6 ábrán. A hőkezeletlen minta mélységi profilja (6.5a) ábra ebben az esetben is jól elváló rétegszerkezetet mutat, a kapcsolódó röntgendiffraktogramon pedig szintén a tiszta Fe és Pd fázishoz tartozó reflexiók jelennek meg (6.7a ábra). A fordított rétegsorrendű mintához képest a Fe(110) és Pd(200) reflexiók intenzitása ebben az esetben a Pd(111)-hez képest alacsonyabb, azaz a két minta kiindulási textúrája különbözik. 350°C 1h hőkezelés hatására csakúgy, mint az előző esetben, kölcsönösen növekedni kezd egymásban a Fe és Pd koncentrációja. Ebben az esetben a növekedés „szimmetrikus”, azaz mindkét rétegben 20% körüli a másik komponens koncentrációja (6.5b ábra). Emellett pedig a hordozónál és a felszínen kismértékű Fe felhalmozódást láthatunk. 400°C-os 1h időtartamú hőkezelés után (6.5c ábra) az előző lépésben tapasztalt keveredés folytatódik, ám itt már nem egyezik meg a két anyag koncentrációja egymásban, a Fe réteg Pd tartalma valamivel magasabb, mint fordítva. Ezekben a hőkezelési lépésekben a Fe reflexió eltűnik, a Pd reflexiók csúcsai pedig jobbra tolódnak, ahogy azt a fordított rétegsorrendű minta esetében is láthattuk, ezzel indikálva valamely FePd fázis kialakulását (6.7b és c ábra).

460°C 1h és 24h hőkezelés után a rendszerben előrehaladott keveredést láthatunk, a mélységi profilokon látható, hogy tovább növekszik a két komponens koncentrációja egymásban (6.5d és 6.5e ábra), a röntgendiffraktogramokon pedig ezekben a lépésekben a FePd₃ fázishoz tartozó reflexiók vannak jelen (6.7d és e ábra). Ebben a mintában a FePd₃(200) reflexió intenzitása az (111) csúcshoz képest alacsonyabb, mint a fordított rétegsorrendű minta esetében, azaz a két minta kiindulási szerkezete közti textúra különbség a hőkezelési lépések során kialakuló szerkezetben is felfedezhető.

6.5. ábra. SiO₂/Pd(18 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai

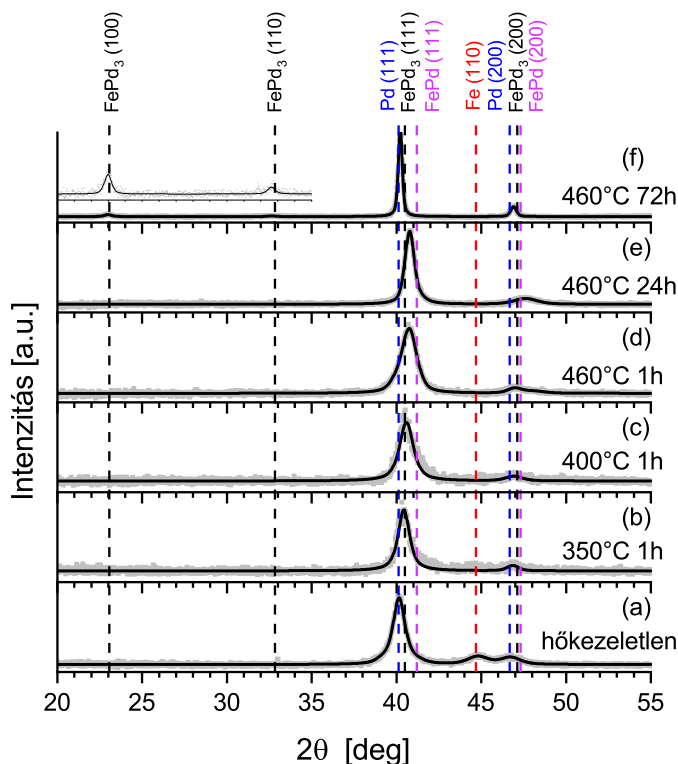


6.6. ábra. SiO₂/Pd(18 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai hőkezeletlen állapotban, valamint 400°C 1h és 460°C 1h hőkezelés után az idő-mélység konverzió után

Végül 460°C 72h hőkezelés után a mélységi profil itt is egy közel teljesen homogén rendszert mutat a minta teljes vastagságában (6.5f ábra), a röntgendifraktogramon pedig a FePd₃ fázishoz tartozó csúcsok vannak jelen (6.7f ábra). Az eddig jelenlévő reflexiók mellett ebben a lépésben megjelenik két további csúcs, 23°, illetve 32.8° környékén, melyek az L₁₂-FePd₃ fázis (100), valamint (110) reflexióihoz tartoznak. Ebben az esetben tehát megjelenik a szuperrácsreflexió, azaz a rendszerben rendezett L₁₂-FePd₃ fázis alakul ki.

A FePd biréteg rendszerekben tehát hőkezelés hatására FePd₃ fázis alakult ki, melynek rendezettsége függ a kiindulási rétegsorrendtől. Míg a SiO₂/Fe/Pd rétegsorrendű minta esetében nincs egyértelmű bizonyíték arra, hogy a kialakuló

FePd₃ fázis rendezett, addig a SiO₂/Pd/Fe/Pd minta esetében egyértelműen jelzi az L1₂ rendezettséget a szuperrácsreflexiók megjelenése a röntgendiffraktogramon.

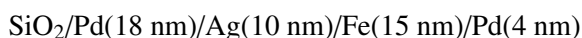
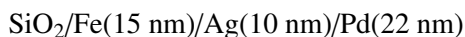


6.7. ábra. SiO₂/Pd(18 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részlet nagyítása 10×)

6.3. Fe-Pd rendszer vizsgálata hozzáadott Ag jelenlétében

Korábbi kísérleti eredményekből ismert, hogy a rendszerhez adott harmadik komponens befolyásolhatja a rendszerben lejátszódó folyamatokat, a kialakuló fázisokat, a kialakulás kinetikáját, továbbá a fázisátalakulások lejátszódásához, így a rendezett fázis létrejöttéhez szükséges hőmérsékletet is (2.2. fejezet). Ezért a Fe-Pd rendszeren vizsgálatokat végeztem többféle harmadik komponens jelenlétében is, ebben a fejezetben az Ag, mint harmadik komponens hatását mutatom be.

A vizsgálatokhoz az előzőekben ismertetett Fe/Pd birétegekhez a rétegleválasztás során harmadik réteggént Ag-t adtam, olyan módon, hogy 10 nm Ag réteget építettem a Fe és Pd réteg közé. Az Ag réteg forrása nagy tisztaságú Ag target, a rétegepítési sebessége pedig 0.1 nm/s volt. Az így elkészített minták névleges szerkezete tehát a következő volt:

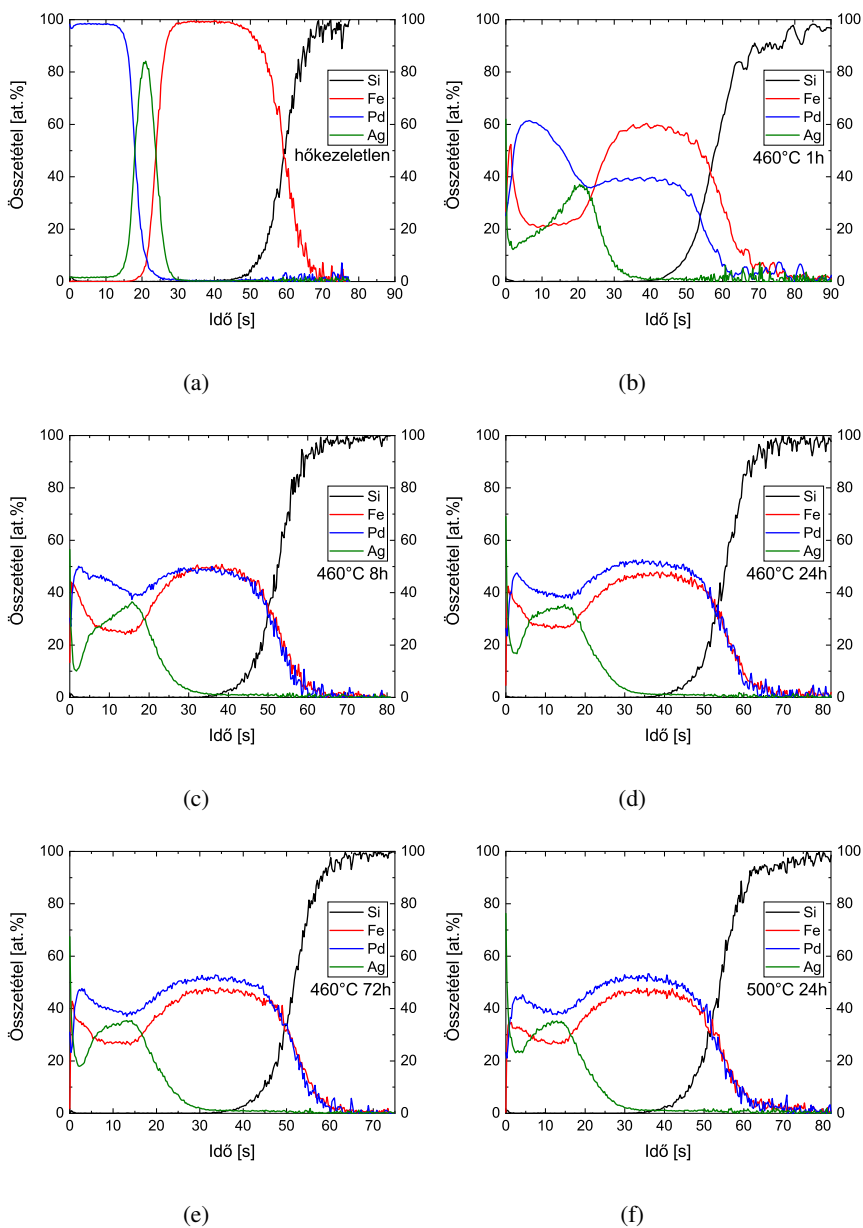


Az elkészült mintákat az előzőekben bemutatott módon vákuumban hőkezelttem meghatározott hőmérsékleten és időtartamokig. A hőkezelések során bekövetkező változásokat ebben az esetben is mélységi profilok feltárásával, valamint röntgendiffrakciós szerkezeti vizsgálatokkal követtem nyomon. A $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Ag}/\text{Pd}$ rétegsorrendű minták mélységi profiljait a 6.8 ábrán, a kapcsolódó röntgendiffrakciós mérési eredményeket pedig a 6.9 ábrán foglaltam össze.

A hőkezeletlen minta mélységi profilján jól elváló triréteg szerkezet látható (6.8a ábra), a röntgendiffraktogramon pedig a tiszta Fe, Ag és Pd fázisokhoz tartozó csúcsok jelennek meg (6.9a ábra). 460°C 1h hőkezelés után a mélységi profilon (6.8b ábra) látható, hogy a Pd rétegben megemelkedik a Fe tartalom, illetve kismértékű Fe felhalmozódás történik a szabad felszínen, ezzel egyidőben pedig a Fe rétegben is jelentős mennyiségű Pd van jelen és közel homogén eloszlás jellemzi a Fe réteg teljes vastagságában. A mélységi profil alapján az Ag a Fe réteggel egyáltalán nem keveredik, ami a Fe-Ag fázisdiagrammal összhangban van [115], azonban a Pd réteg irányába jelentős Ag atomáram indul meg és a Pd réteg teljes vastagságában növekszik az Ag koncentráció.

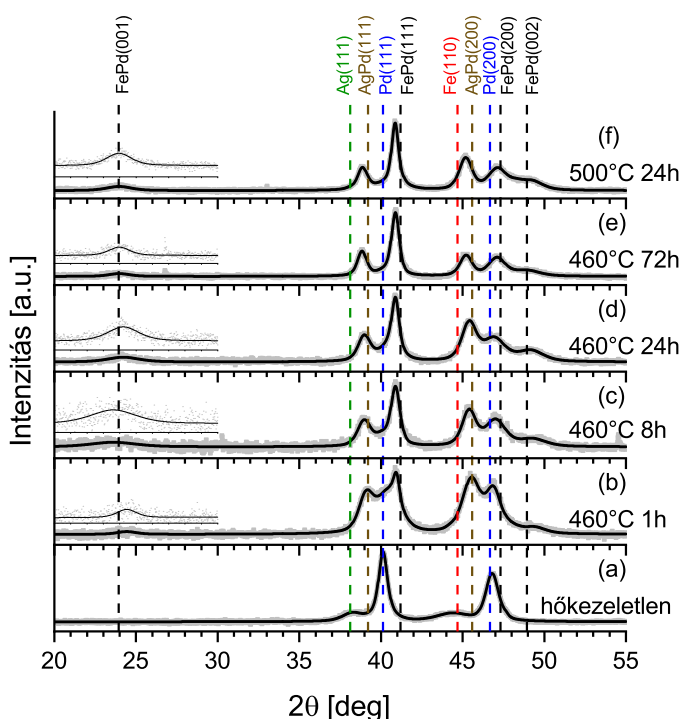
A 6.9b ábrán látható, hogy az egyedi kiindulási komponensek fázisaihoz tartozó reflexiók eltűnnek és helyettük az AgPd, valamint FePd fázisokhoz tartozó csúcsok jelennek meg, mely eredmény jól magyarázza a mélységi profilon látható kevert tartományokat. Mindemellett 23.9° környékén megjelenik egy kis intenzitású, nagy félértékű csúcs, amely arra utal, hogy a rövid idejű hőkezelés hatására kialakuló FePd fázis már részben rendezett. 460°C 8h hőkezelés után a Fe réteg eredeti helyén egy nagyjából 50-50% összetételű Fe-Pd réteget láthatunk a mélységi profilon (6.8c ábra), mely a röntgendiffraktogram alapján egy FePd

fázisnak felel meg, a Pd és Ag réteg eredeti helyén pedig egy olyan kevert tartomány jön létre, melyben mindhárom komponens megtalálható.



6.8. ábra. $\text{SiO}_2/\text{Fe}(15 \text{ nm})/\text{Ag}(10 \text{ nm})/\text{Pd}(22 \text{ nm})$ szerkezetű minták mélységi profiljai

Az Ag koncentráció a felszín irányába csökken, ahol egy Fe-ban dús Pd réteg látható. A röntgendiffraktogramot vizsgálva a FePd, mellett továbbra is AgPd fázishoz tartozó reflexiók láthatók (6.9c ábra). Az AgPd csúcsok kicsit balra tolódnak, ami azzal magyarázható, hogy az előző hőkezelési lépéshez képest Ag-ben dúsabbá vált a fázis. A 23.9° -nál látható FePd (001) csúcs intenzitása ebben a hőkezelési lépésben már magasabb, ugyanakkor még mindig nagy félértékszélesség jellemzi, ami kis szemcseméretre utal.



6.9. ábra. $\text{SiO}_2/\text{Fe}(15 \text{ nm})/\text{Ag}(10 \text{ nm})/\text{Pd}(22 \text{ nm})$ szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részletek nagyítása $3\times$)

460°C 24h és 72h, valamint 500°C 24h hőkezelések után a mélységi profilokon további jelentős keveredést már nem láthatunk, azonban a röntgendiffraktogramon látható a szuperrácsreflexió intenzitásának növekedése, valamint félértékszélességének csökkenése, ami a korábbi hőkezelési lépésekhez képest nagyobb mértékű rendezettség, illetve nagyobb szemcseméretre utal.

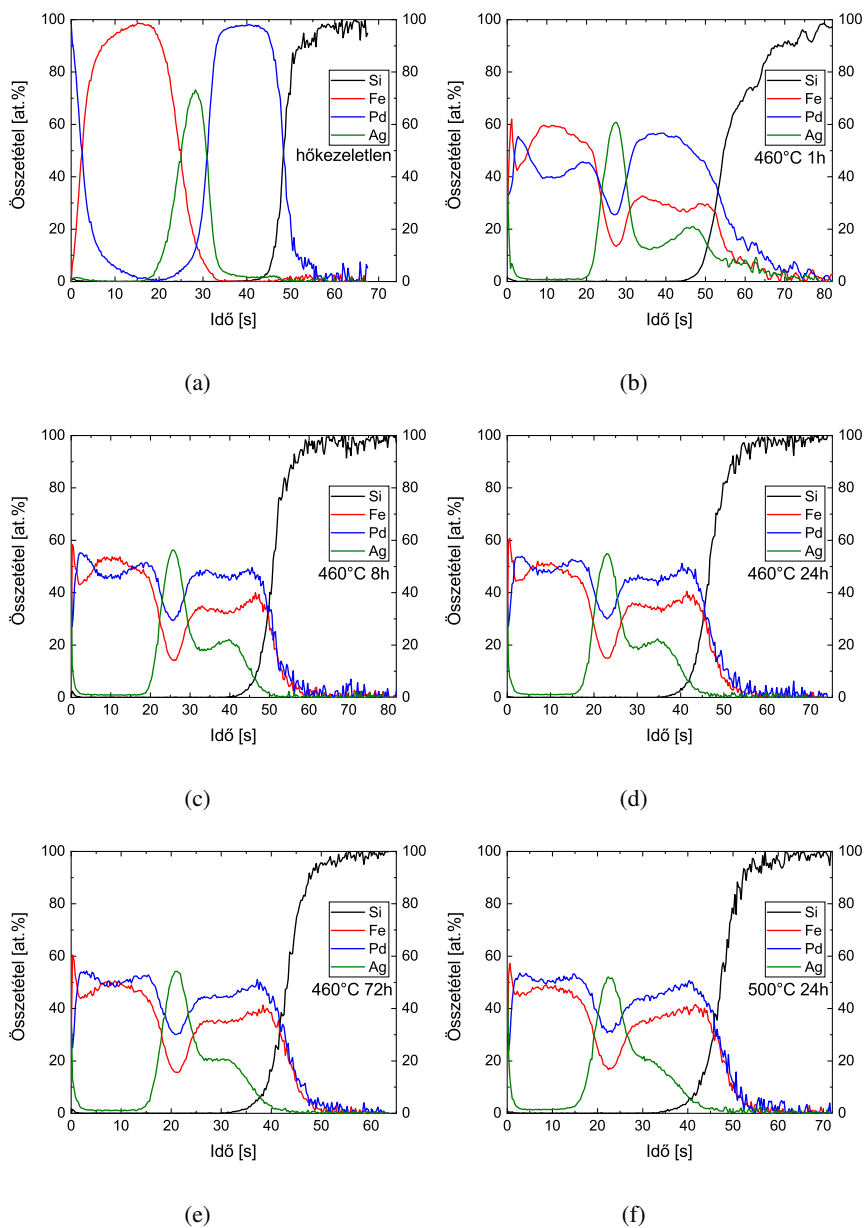
A rendszerben a hőkezelések hatására bekövetkező diffúziós folyamatok révén AgPd szilárdoldat fázis, továbbá részben rendezett tetragonális FePd fázis jött létre. Bár a 460°C 8h-nál hosszabb idejű (vagy magasabb hőmérsékletű) hőkezelések után a mélységi profilokon már nem látunk jelentős keveredést, a röntgendiffraktogramok arról tanúskodnak, hogy a szerkezeti átalakulások folytatódttak hosszabb hőkezelési idők és magasabb hőmérséklet alkalmazása során, míg végül a rendezett tetragonális L1₀-FePd fázis jelenléte határozottabbá vált a rendszerben. Összevetve ezt az eredményt a SiO₂/Fe/Pd rétegsorrendű kétkomponensű mintával (6.2. fejezet) láthatjuk, hogy az Ag, mint hozzáadott komponens jelentősen befolyásolta a végbemenő fázisátalakulásokat: míg a hosszú hőkezelés (460°C 72h) hatására a birétegben FePd₃ fázis alakult ki, azonban nem jelent meg a fázishoz tartozó szuperrácsreflexió, azaz nem jött létre egyértelműen rendezett fázis, addig a SiO₂/Fe/Ag/Pd trirétegben 460°C-on rendezett tetragonális FePd fázis jött létre, és a rendezettség jele már rövid, 1h időtartamú hőkezelés után látható volt.

A SiO₂/Pd/Ag/Fe/Pd rétegsorrendű minták mélységi profiljait a 6.10 ábra, a kapcsolódó röntgendiffraktogramokat pedig a 6.11 ábra foglalja össze.

A hőkezeletlen minta mélységi profilja ebben az esetben is jól elváló rétegszerkezetet mutat (6.10a ábra), a röntgendiffrakciós mérési eredményben pedig az egyedi komponensekhez tartozó reflexiók vannak jelen (6.11a ábra). A fordított rétegsorrendű mintával összehasonlítva ebben az esetben a Pd(200) reflexió intenzitása alacsonyabb az (111) reflexióval összevetve, tehát eltérő a két minta kiindulási textúrája.

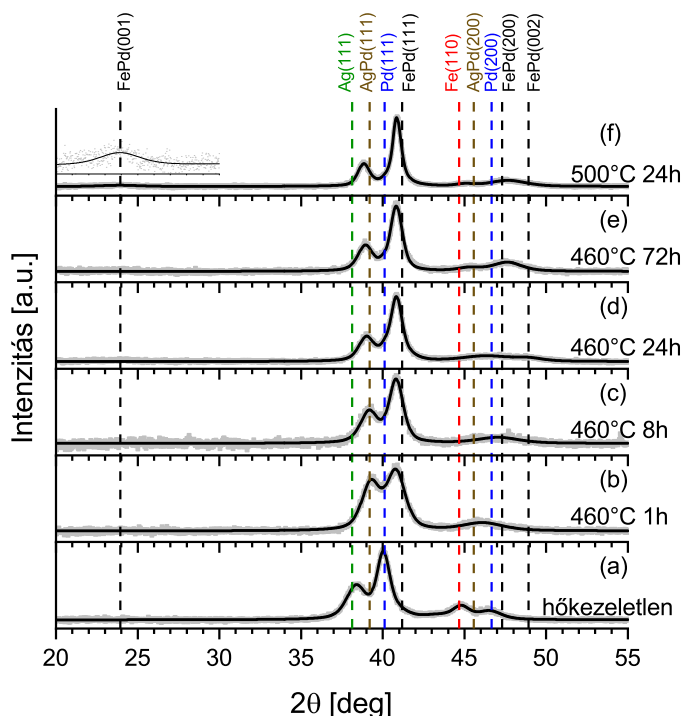
460°C 1h hőkezelés után a Fe réteg Pd-ban dússá válik, ezzel egyidőben a Pd réteg Fe tartalma is emelkedik, illetve kismértékű Fe szegregáció történik a felszínre és a hordozóhoz (6.10b ábra). Az egyedi rétegekhez tartozó reflexiók csakúgy, mint a fordított rétegsorrendű minta esetében, itt is eltűnnek, és helyettük AgPd, valamint FePd reflexiók válnak láthatóvá (6.11b ábra), azonban ebben az esetben az AgPd(200) valamint FePd(110) és (002) reflexiók intenzitása nagyon alacsony, azaz a minta szerkezete az első hőkezelési lépésben eltér a két különböző kiindulási szerkezetű minta esetében. További fontos különbség, hogy a FePd(001) szuperrácsreflexió sem jelenik meg 23.9° környékén, tehát ebben az esetben nem

egyértelmű, hogy a kialakuló fázis rendezett (vagy részben rendezett) lenne már az első hőkezelési lépésben.



6.10. ábra. SiO₂/Pd(18 nm)/Ag(10 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai

460°C hőmérsékletű 8h időtartamú hőkezelés a komponensek további keveredését eredményezi. A mélységi profilon (6.10c ábra) a felszínhez közeli régióban közel homogén Fe-Pd réteg található, amely Ag-tól mentes, a hordozóhoz közeli tartományban pedig egy Fe-ban dús Pd réteg van jelen emelkedő Ag tartalommal. A fordított rétegsorrendű mintához hasonlóan az Ag itt sem keveredik a Fe réteggel, azonban jelentős eltérés, hogy ebben az esetben az Ag a Pd réteggel is kevésbé intenzív keveredést mutat, az Ag réteg többnyire a kiindulási helyén, azaz a minta középső régiójában marad, nem „mozdul el” a Pd irányába.



6.11. ábra. SiO₂/Pd(18 nm)/Ag(10 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részlet nagyítása 10×)

A röntgendiffraktogram alapján a kevert tartományok továbbra is a FePd és AgPd fázisokból állnak (6.11c ábra), ugyanakkor a FePd(111) reflexió intenzitása magasabb lett, ami a FePd mennyiségének növekedésére utal, miközben az AgPd(111) csúcs intenzitása csökken. 460°C 24h, valamint 460°C 72h hőkezelések után sem a mélységi profilokon (6.10d és 6.10e ábrák),

sem a röntgendiffraktogramokon (6.11d és e ábrák) nem látszik jelentős változás a 460°C 8h hőkezeléshez képest (6.10c és 6.11c ábrák). A mélységi profilon további Fe-Pd homogenizáció látható a minta hordozóhoz, valamint felszínhez közeli tartományaiban, a középső régió továbbra is Ag-ben dús, ezen felül megfigyelhető, hogy ezekben a lépésekben kismértékben csökken a hordozó közeli Pd réteg Ag tartalma a korábbiakhoz képest. A fordított rétegsorrendű mintával ellentétben, ebben az esetben nem jelenik meg a röntgendiffraktogramon a rendezett fázis jelenlétét bizonyító szuperrácsreflexió ezekben a hőkezelési lépésekben sem (6.11d és 6.11e ábrák). Emellett a 6.11e ábrán látható, hogy a rendszer textúrája kissé változik, azaz a FePd(200) és (002) reflexióinak relatív intenzitása kicsit növekszik, de a minta továbbra is textúrált.

Végül megemeltük a hőkezelési hőmérsékletet annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, az Ag mélységi eloszlása változik-e, vagy továbbra is többnyire a kiindulási helyén marad, illetve kialakul-e a rendszerben a rendezett fázis. 500°C 24h hőkezelés után a mélységi profilon a felszínhez közel egy nagyjából 50-50% összetételű, a hordozóhoz közel pedig egy Pd-ban dúsabb Fe-Pd réteget láthatunk. A hordozóhoz közeli tartományban az előzőekhez képest kismértékben tovább csökken az Ag tartalom. A minta középső térrészében pedig továbbra is egy Ag-ben gazdag tartomány van jelen (6.10f ábra). A röntgendiffraktogramon (6.11f ábra) az előző lépésekhez képest jelentős változás következik be: 23.9° környékén megjelenik a rendezett fázis jelenlétét igazoló szuperrácsreflexió, azonban a csúcs intenzitása kicsi, a félértékszélessége pedig nagy, tehát a rendezett $L1_0$ fázis jelenléte nem domináns, csak kis mennyiségben van jelen és kis szemcseméret jellemzi.

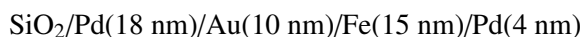
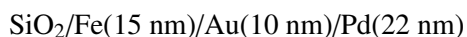
Összevetve az eredményeket a fordított rétegsorrendű trirétegben kapottakkal, látható, hogy nem csak a hozzáadott harmadik komponens, de a rétegek sorrendje is jelentősen befolyásolja a hőkezelések hatására kialakuló szerkezeteket, hiszen míg a $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Ag}/\text{Pd}$ rétegsorrendű mintánál 460°C-on már rövid hőkezelési idő hatására is kialakult a tetragonális rendezett FePd fázis, a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Ag}/\text{Fe}/\text{Pd}$ esetében csak az 500°C 24h hőkezelés hatására jelent meg a szuperrácsreflexió, amely kis intenzitású és nagy félértékszélességű csúcs, tehát a végül kialakuló rendszer csak kismértékben rendezett.

Ha a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ mintával (6.2. fejezet) vetjük össze a kapott eredményeket, akkor pedig azt látjuk, hogy míg a kétkomponensű rendszerben FePd₃ fázis alakult

ki és egyértelmű a rendezett fázis jelenléte, addig a hozzáadott Ag hatására FePd fázis alakul ki és csak kismértékben válik rendezetté a rendszer még a magasabb hőmérsékletű hőkezelés hatására is.

6.4. Fe-Pd rendszer vizsgálata hozzáadott Au jelenlétében

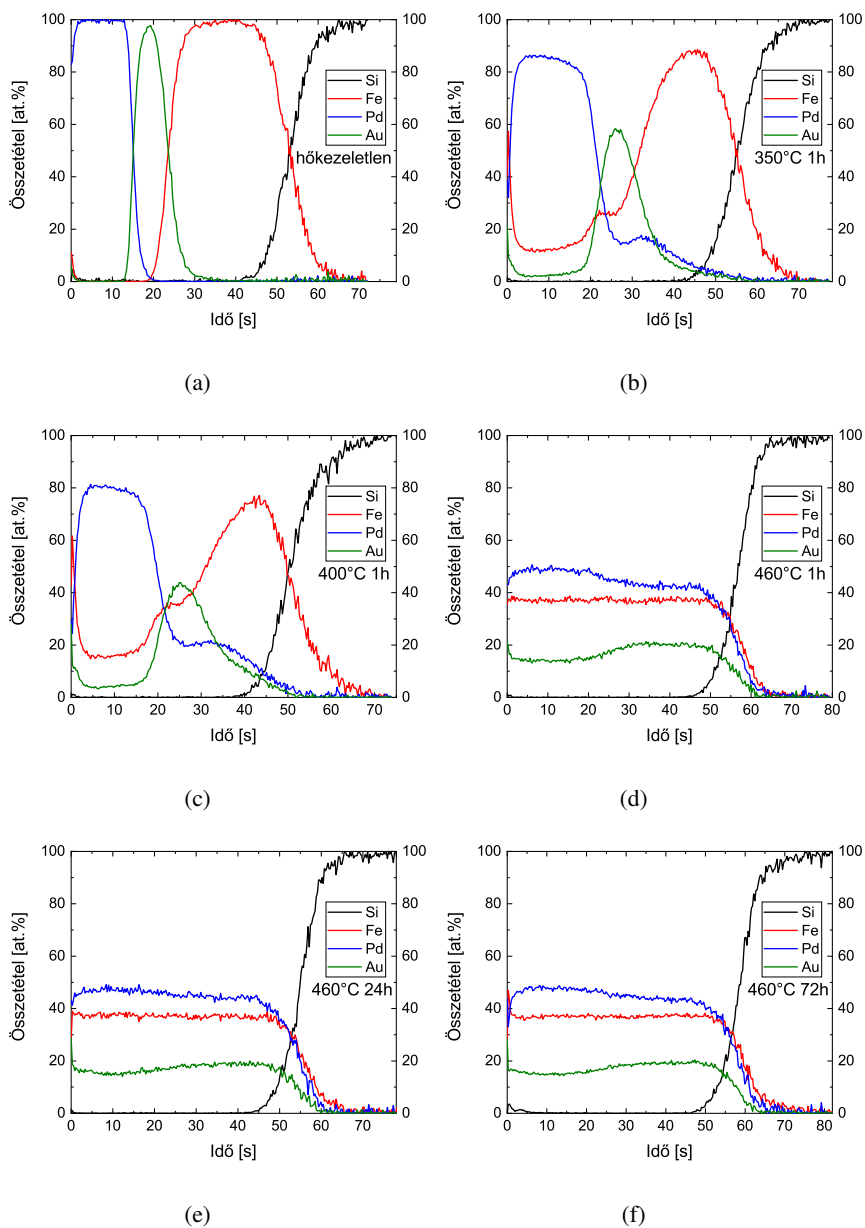
A Fe-Pd rendszeren további vizsgálatokat végeztem, annak érdekében, hogy megismerjük, hogy milyen hatást gyakorol a folyamatokra, ha harmadik komponensként Au-t adunk a rendszerhez. A vizsgálatokhoz a korábbiakban bemutatott triréteg mintákban az Ag réteget 10 nm Au rétegre cseréltem. Az Au réteg forrása nagy tisztaságú Au target, a rétegépítési sebesség pedig 0.12 nm/s volt. Az elkészített triréteg minták névleges szerkezete tehát az alábbi volt:



A mintákat az előzőekben ismertetett módon hőkezelttem és vizsgáltam. A $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Au}/\text{Pd}$ szerkezetű minták mélységi profiljait a 6.12 ábra, a kapcsolódó röntgendiffraktogramokat, pedig a 6.13 ábra foglalja össze. A hőkezeletlen minta mélységi profilja jól elváló triréteg szerkezetet mutat (6.12a ábra), ennek megfelelően a mintában a tiszta Fe, Au és Pd fázisokhoz tartozó reflexiók vannak jelen (6.13a ábra).

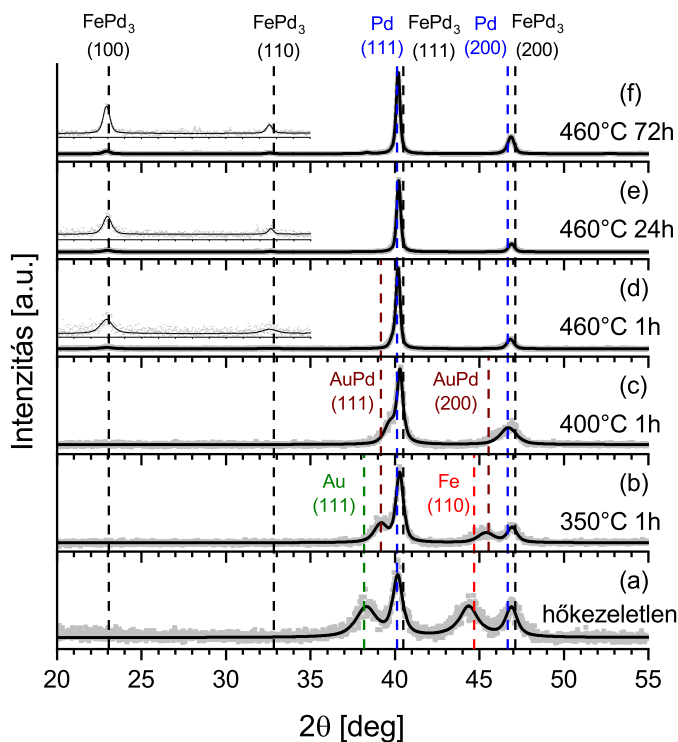
350°C 1h hőkezelés után a mélységi profilon (6.12b ábra) a Pd rétegben megemelkedik a Fe tartalom, illetve nő az Au tartalma is, valamint a szabad felszínen kismértékű Fe és Au felhalmozódás látható. A Fe rétegben nagyjából azonos mértékben megnő a Pd és Au tartalom, az Au réteg belsejében pedig mind a Pd, mind a Fe koncentráció megemelkedik. A röntgendiffraktogramon (6.13b ábra) eltűnnek az egyedi Au és Fe komponensekhez tartozó reflexiók, az AuPd szilárdoldat fázis csúcsai megjelennek, ezzel egyidőben a Pd csúcsok kismértékben jobbra tolódnak, a FePd fázisok reflexióinak irányába. 400°C hőmérsékletű 1h időtartamú hőkezelés hatására a 6.12c ábrán látható mélységi profilon az előző hőkezelési lépésben tapasztalt keveredés folytatódik. A Pd réteg Fe és Au tartalma tovább nő, ezzel egyidőben a Fe réteg Pd és Au tartalma is tovább emelkedik és a két komponens továbbra is nagyjából azonos mértékben van jelen a Fe rétegben. Az XRD mérési eredményben (6.13c ábra) látható, hogy az AuPd fázis csúcsainak intenzitása

jelentősen csökken, a (200) reflexió gyakorlatilag el is tűnik, a diffraktogramon a FePd_3 fázishoz tartozó reflexiók jelenléte meghatározó.



6.12. ábra. $\text{SiO}_2/\text{Fe}(15\text{ nm})/\text{Au}(10\text{ nm})/\text{Pd}(22\text{ nm})$ szerkezetű minták mélységi profiljai

460°C 1h hőkezelés után (6.12d ábra) a mélységi profilon majdnem teljesen homogén szerkezetet láthatunk, melynek a hordozóhoz közeli tartománya valamivel dúsabb Au-ban, mint a felszínhez közeli régió, a Pd mennyiség pedig a felszínhez közel valamivel magasabb, mint a hordozóhoz közel. Ebben a lépésben röntgendiffraktogramon már kizárólag csak a FePd₃ fázishoz tartozó csúcsok vannak jelen (6.13d ábra), és fontos különbség az előző lépéshez képest, hogy megjelenik két új csúcs 23°, valamint 32.8° környékén, amelyek a FePd₃ fázis (100) és (110) reflexiói, azaz a kialakuló fázis rendezettségét mutat.



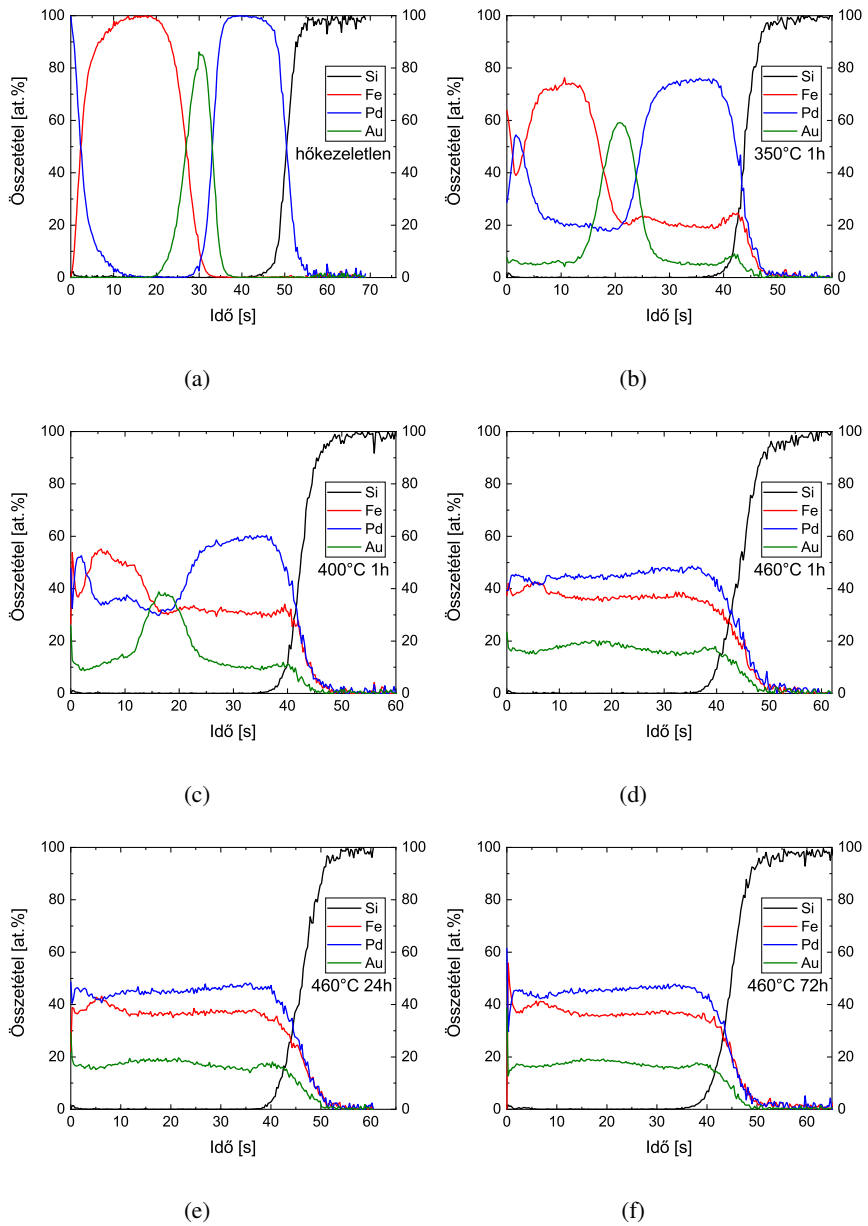
6.13. ábra. SiO₂/Fe(15 nm)/Au(10 nm)/Pd(22 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részletek nagyítása 10×)

További hőkezelések hatására (460°C 24h, 460°C 72h) a mélységi profilokon kismértékű további homogenizáción kívül jelentős változást nem láthatunk, közel teljesen homogén szerkezetet mutatnak (6.12e és 6.12f ábrák), a röntgendiffraktogramokon pedig továbbra is a FePd₃ fázis csúcsai láthatók,

és egyértelműen jelen vannak a szuperrácsreflexiók, azaz a kialakuló fázis $L1_2$ rendezettséget mutat (6.13e és 6.13f ábrák). Az egyes fázisokhoz tartozó csúcsok pozícióit ebben az esetben is befolyásolhatja a fázisok összetétele, valamint a rácsban jelenlévő feszültség. Fontos, hogy a $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Au}/\text{Pd}$ trirétegben a végül kialakuló szerkezetben már nincs jelen a korábbi hőkezelési lépésekben jelenlévő AuPd szilárdoldat fázis, ellentétben az ugyanilyen rétegsorrendű Ag-t tartalmazó mintával (6.3. fejezet), ahol az AgPd fázis a hőkezelések során végig detektálható maradt.

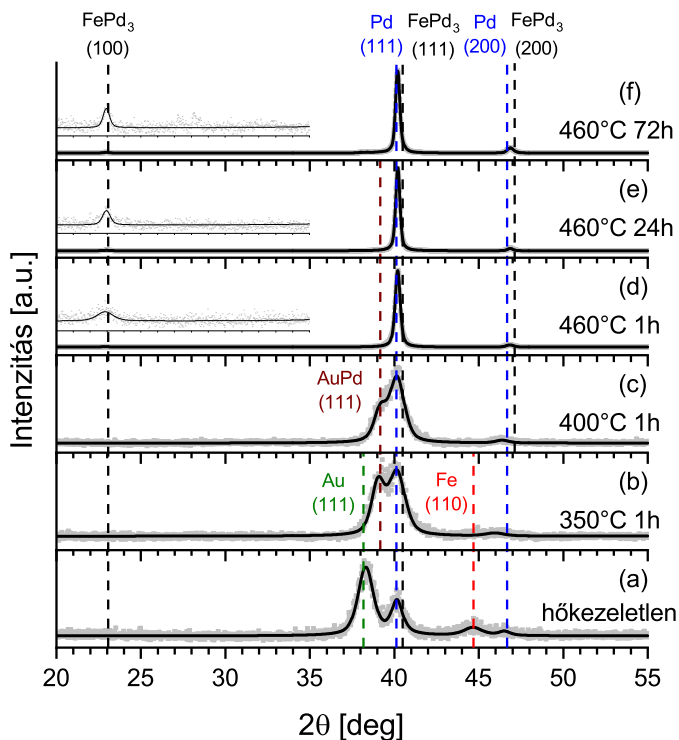
A fordított rétegsorrendű, $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Au}/\text{Fe}/\text{Pd}$ szerkezetű minta mélységi profiljai, valamint röntgendiffraktogramjai a 6.14 és 6.15 ábrákon láthatók. A hőkezeletlen minta esetében itt is jól elváló rétegszerkezet látható (6.14a ábra), a kapcsolódó röntgendiffraktogramon pedig ebben az esetben is a Fe, Au és Pd fázisokhoz tartozó csúcsok vannak jelen (6.15a ábra), azonban a fordított rétegsorrendű mintával összehasonlítva látható, hogy ebben az esetben, mind a Fe(110), mind a Pd(200) csúcsok relatív intenzitása kisebb, azaz a két minta textúrája különbözik a kiindulási állapotban. 350°C 1h hőkezelés után (6.14b ábra) a mélységi profilon mind a Fe, mind a Pd réteg Au tartalma azonos mértékben megnő, valamint kismértékű Au és Fe felhalmozódás látható a hordozónál, illetve kis mennyiségű Fe a szabad felszínen is felhalmozódik. Ezzel egyidőben az Au rétegben is megnő a Fe és Pd tartalom, továbbá szintén azonos mértékben kölcsönösen emelkedik a Fe és Pd komponensek koncentrációja is egymásban. A fordított rétegsorrendű mintához képest itt a keveredés nagyobb mértékű, illetve szimmetrikus, azaz egyforma mértékben nő meg a Fe és Pd tartalom egymásban, amire egy kézenfekvő magyarázat a kiindulási minták különböző textúrája. Ezen hőkezelési lépéshez tartozó röntgendiffraktogramon (6.15b ábra) a fordított rétegsorrendű mintához hasonlóan a kezdetben jelenlévő Fe és Au fázisok csúcsai eltűnnek és megjelenik az AuPd szilárdoldat fázishoz tartozó reflexió. Míg a fordított rétegsorrendű mintában mind az (111) és (200) reflexiók megjelentek, ebben az esetben AuPd szilárdoldat fázisnak csak az (111) reflexiója jelenik meg egyértelműen, ami szintén a különböző kiindulási textúrákra vezethető vissza. A röntgendiffraktogramon a Pd (111) reflexió kissé jobbra tolódik, amely ebben az esetben is valamely FePd fázis kialakulását jelzi. 400°C 1h hőkezelés után (6.14c ábra) az előző lépésben látott keveredés folytatódik, a mélységi

profilon látható, hogy tovább növekszik a Fe és Pd komponensek koncentrációja egymásban.



6.14. ábra. SiO₂/Pd(18 nm)/Au(10 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai

Ezzel egyidőben nagyjából azonos mértékben tovább nő a Fe és Pd réteg Au tartalma. A röntgendiffraktogramon (6.15c ábra) az előző lépésben látott AuPd csúcs intenzitása csökken, azonban a fordított rétegsorrendű mintával ellentétben még nem egyértelmű a FePd_3 fázis jelenléte ebben a hőkezelési lépésben.



6.15. ábra. $\text{SiO}_2/\text{Pd}(18 \text{ nm})/\text{Au}(10 \text{ nm})/\text{Fe}(15 \text{ nm})/\text{Pd}(4 \text{ nm})$ szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részletek nagyítása $30\times$)

460°C 1h hőkezelés után a mélységi profilon (6.14d ábra) közel homogén rendszer látható. A minta közepén valamivel magasabb az Au tartalom, amely utal az Au réteg eredeti helyére, ám ebben a lépésben már gyakorlatilag teljesen eltűnik a kiindulási rétegszerkezet. A röntgendiffraktogramon a FePd_3 fázishoz tartozó reflexiók vannak jelen (6.15c ábra). Ahogy a fordított rétegsorrendű minta esetében, itt is megjelenik 23° környékén a $\text{FePd}_3(100)$ szuperrácsreflexió, tehát a kialakuló fázis rendezettségét mutat. Ebben az esetben az (110) reflexió nem jelenik meg.

További hőkezelések (460°C 24h, 460°C 72h) hatására jelentős változás már nem következik be a mélységi profilokon, homogén rendszert láthatunk (6.14e és 6.14f ábrák). A röntgendiffraktogramokon pedig a FePd_3 fázis reflexiói vannak jelen és egyértelmű az (100) szuperrácsreflexió jelenléte, azaz a kialakuló fázis ebben az esetben is rendezett, csakúgy, mint a $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Au}/\text{Pd}$ szerkezetű minta esetében. Különbség a fordított rétegsorrendű mintához képest, hogy ebben az esetben a végül kialakuló szerkezetben a $\text{FePd}_3(110)$ reflexió nem jelenik meg.

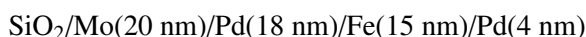
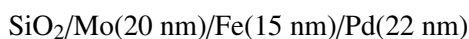
Az eredményeket összevetve az előzőekben bemutatott bi- és trirétegeken végzett vizsgálatok eredményeivel azt láthatjuk, hogy a Fe-Pd rendszerben hozzáadott Au esetén rétegsorrendtől függetlenül a rendezett $\text{L}_{12}\text{-FePd}_3$ fázis alakult ki csakúgy, mint a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ szerkezetű kétkomponensű minta esetében. Bár a hozzáadott Au nem segítette elő a rendezett tetragonális $\text{L}_{10}\text{-FePd}$ fázis kialakulását, azonban jelentősen befolyásolta a végbemenő fázisátalakulásokat, hiszen míg a kétkomponensű Fe-Pd rendszerben csak a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ szerkezetű minta esetében alakult ki a hőkezelések hatására rendezett FePd_3 fázis addig az Au-t tartalmazó rendszerben mindkét rétegsorrend esetén kialakult, ráadásul már korai hőkezelési szakaszban 460°C 1h után megjelent a rendezett FePd_3 fázishoz tartozó szuperrácsreflexió.

6.5. Fe-Pd rendszer vizsgálata pufferrétegek alkalmazása mellett

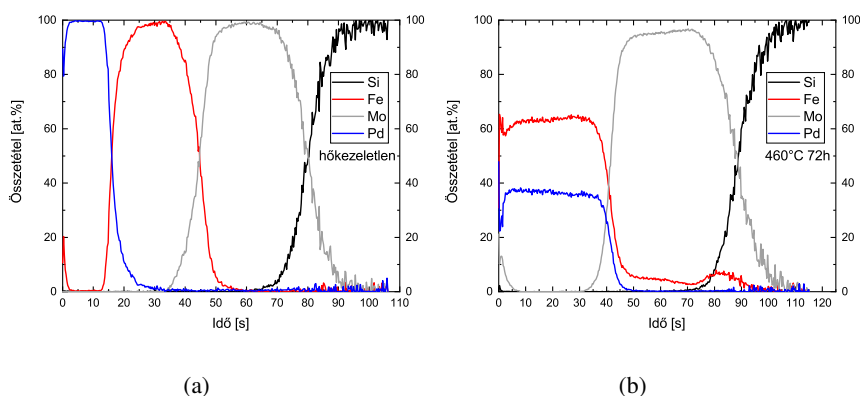
Az előzőekben bemutatott Fe-Pd rendszeren további vizsgálatokat végeztem különböző pufferrétegek hozzáadása mellett. Ehhez a mintakészítés során a hordozóra először 20 nm Mo vagy 20 nm W réteget választottam le magnetronos porlasztással, majd erre a pufferrétegre építettem fel az előző fejezetekben bemutatott vékonyfilm szerkezeteket. Az így kapott mintákat ebben az esetben is a korábbiakban ismertetett módon hőkezelttem 460°C hőmérsékleten 72h időtartamig, ami az előzőekben vizsgált minták esetében előre haladott állapotot eredményezett. Ebben a fejezetben bemutatom, hogyan befolyásolta a hőkezelések során kialakuló fázisokat az egyes pufferrétegek jelenléte a rendszerben.

6.5.1. Fe-Pd rendszer vizsgálata Mo pufferréteg jelenlétében

A 6.2. fejezetben láttuk, hogy a kétkomponensű Fe/Pd biréteg mintákban hőkezelések során FePd_3 fázis alakult ki, és a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ rétegsorrendű minta esetén a kialakuló fázis rendezett L1_2 szerkezetet mutatott. A rendszer viselkedését megvizsgáltam Mo pufferréteg jelenlétében is. A vizsgálatokhoz az előzőekben bemutatott biréteg mintákhoz rétegleválasztás során 20 nm Mo pufferréteget adtam. A Mo rétegpülési sebessége: 0.13 nm/s volt és az alábbi névleges szerkezetű mintákat készítettem el:



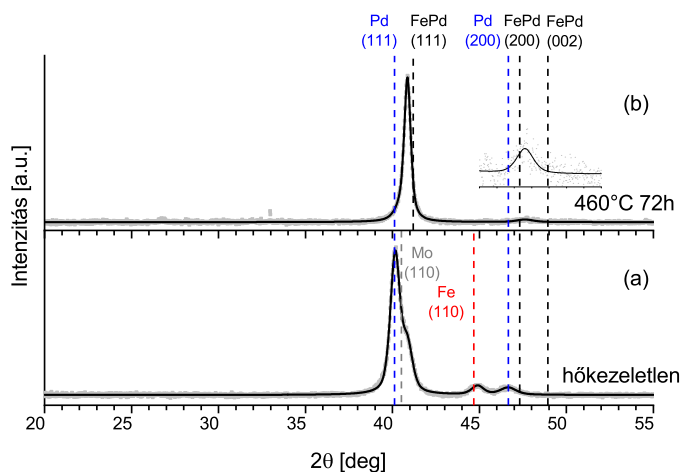
A 6.16 ábra mutatja a $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{Fe}/\text{Pd}$ rétegsorrendű minta mélységi profiljait, a 6.17 ábra pedig a kapcsolódó röntgendiffraktogramokat.



6.16. ábra. $\text{SiO}_2/\text{Mo}(20 \text{ nm})/\text{Fe}(15 \text{ nm})/\text{Pd}(22 \text{ nm})$ szerkezetű minták mélységi profiljai

A mélységi profilokat vizsgálva láthatjuk, hogy a hőkezeletlen minta mélységi profilja (6.16a ábra) jól elváló rétegszerkezet mutat, hőkezelés hatására pedig Fe és Pd komponensek egymással a 6.2. fejezetben bemutatotthoz hasonló módon és mértékben keverednek, azonban a Mo pufferréteggel szinte egyáltalán nem lépnek kölcsönhatásba. 460°C hőmérsékletű 72h időtartamú hőkezelés után (6.16b ábra) közel teljesen homogén Fe-Pd rendszer látható, amely alatt egy majdnem érintetlen pufferréteg helyezkedik el. A Mo rétegben csak kissé emelkedik meg a Fe tartalom, figyelembe véve a diffúziós együtthatókat és a hőkezelés hőmérsékletét, a

Fe atomok nagy valószínűséggel a Mo szemcsehatáraiban vannak jelen. Emellett a Fe kismértékű felhalmozódása látható a hordozónál. A Fe és Pd közötti kölcsönös keveredés mértékét és jellegét tehát nem befolyásolta a Mo réteg jelenléte.

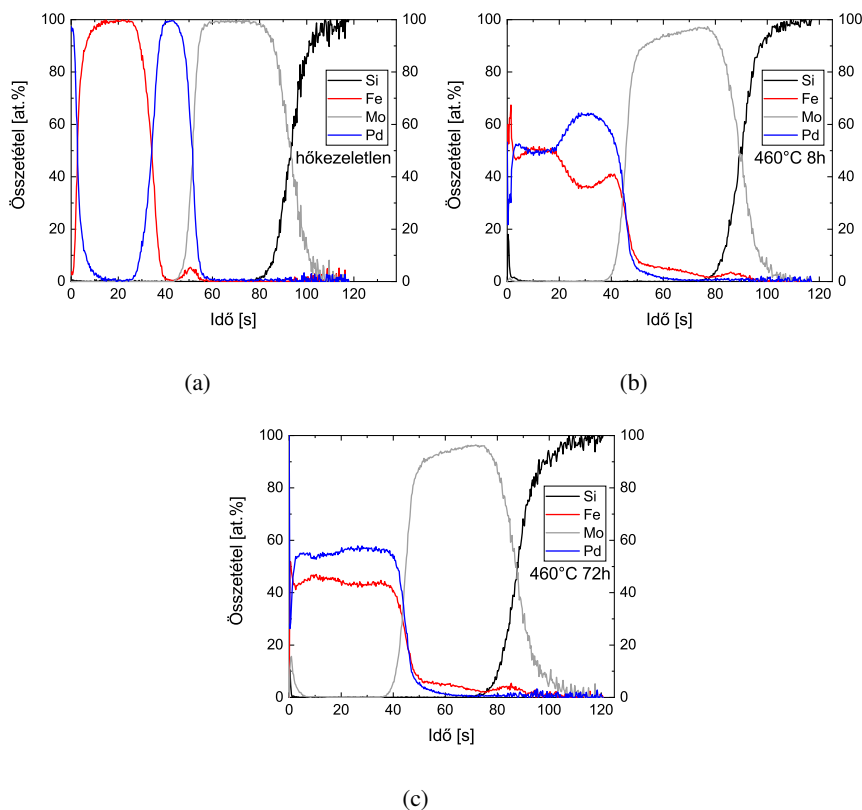


6.17. ábra. SiO₂/Mo(20 nm)/Fe(15 nm)/Pd(22 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részlet nagyítása 10×)

A hőkezeletlen minta esetében (6.17a ábra) a tiszta Mo, Fe, és Pd fázisok csúcsai láthatók a röntgendiffraktogramon, a hőkezelt minta esetében a szerkezeti vizsgálatok eredménye azonban eltérést mutat a pufferréteg nélküli mintákban tapasztaltakhoz képest. A 6.17b ábrán látható, hogy 20 nm Mo pufferréteg alkalmazása mellett a pufferréteg nélküli SiO₂/Fe/Pd mintával ellentétben, ebben az esetben nem FePd₃, hanem a FePd fázis jelenik meg a hőkezelés során, amely ennél a rétegsorrendnél nem mutat rendezettségét.

A fordított rétegsorrendű SiO₂/Mo/Pd/Fe/Pd szerkezetű minta mélységi profiljai a 6.18, röntgendiffraktogramjai pedig a 6.19 ábrán láthatók. Az előző mintához hasonlóan a hőkezeletlen minta mélységi profilján itt is jól elváló rétegszerkezetet látunk (6.18a ábra) és 460°C 72h hőkezelés hatására ebben az esetben is homogén Fe-Pd szerkezet alakul ki és itt sem keverednek jelentős mértékben a Fe és Pd komponensek a Mo réteggel (6.18c ábra). Ebben az esetben is csak kismértékben növekszik meg a Mo Fe tartalma, illetve kis mennyiségű Fe halmozódik fel a hordozónál. A röntgendiffraktogramon a

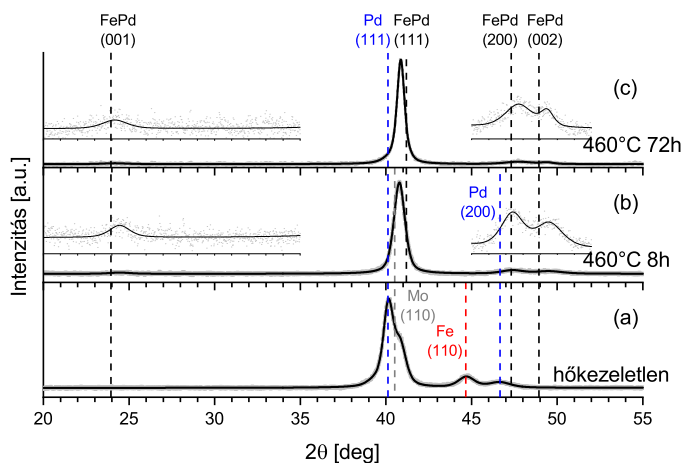
hőkezeletlen minta esetében itt is az egyes összetevők tiszta fázisainak csúcsai vannak jelen (6.19a ábra).



6.18. ábra. SiO₂/Mo(20 nm)/Pd(18 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai

460°C 72h hőkezelés után (6.19c ábra) a FePd fázis jelenik meg, és ebben esetben megjelenik a (001) szuperrácsreflexió 23.9° környékén, amely a kialakuló fázis rendezettségét jelzi. Ezen a mintán egy 460°C hőmérsékletű 8h időtartamú hőkezelést is elvégeztem, annak érdekében, hogy megvizsgáljam, rövidebb hőkezelési idő alatt milyen keveredési folyamatok és fázisátalakulások kezdődnek vagy mennek végbe. A kísérleti eredmények alapján a Fe és Pd komponensek között már ebben a hőkezelési lépésben jelentős keveredés történik (6.18b ábra) és a bár a mélységi profil alapján a kialakuló Fe-Pd kevert réteg még nem teljesen homogén, a röntgendiffraktogramon (6.19b ábra) már a FePd fázis reflexiói vannak

jelen és már 8h hőkezelés után megjelenik a szuperrácsreflexió is, azaz már ebben a lépésben rendezettséget mutat a kialakuló fázis.



6.19. ábra. SiO₂/Mo(20 nm)/Pd(18 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részletek nagyítása 10×)

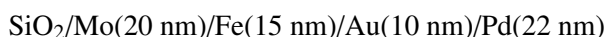
A kísérleti eredmények megmutatták tehát, hogy míg a SiO₂/Pd/Fe/Pd kétkomponensű mintában hőkezelések hatására a rendezett L1₂-FePd₃ fázis jött létre, addig a hozzáadott Mo pufferréteg elősegítette a rendezett tetragonális L1₀-FePd fázis kialakulását.

6.5.2. Fe-Pd-Au rendszer vizsgálata Mo és W pufferréteg jelenlétében

Mivel a Fe-Pd kétkomponensű rendszerhez adott Mo pufferréteg jelentősen befolyásolta a hőkezelések hatására bekövetkező fázisátalakulást, és a FePd fázis kialakulását segítette elő, mely az egyik rétegsorrend esetén rendezett tetragonális L1₀ szerkezetet mutatott, ezért az Au-t tartalmazó trirétegek esetében is megvizsgáltam, hogy a rendszerhez adott pufferréteg milyen hatást gyakorol a lejátszódó folyamatokra, ebben az esetben is elősegíti-e a rendezett FePd fázis kialakulását.

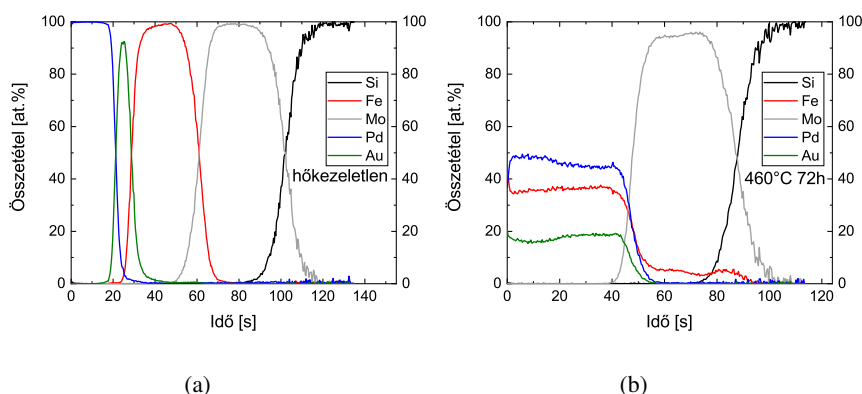
Fe-Pd-Au rendszer vizsgálata Mo pufferréteg jelenlétében

A 6.4. fejezetben láthattuk, hogy a Fe-Pd-Au triréteg mintákban rétegsorrendtől függetlenül a rendezett $L1_2$ -FePd₃ fázis alakult ki a hőkezelések során. Ebben a fejezetben ismertetem, hogy milyen folyamatokat indukál a rendszerben, ha az Au-t tartalmazó mintákhoz rétegleválasztás során valamilyen pufferréteget adunk. A vizsgálatokhoz először a korábbiakban ismertetett Fe/Au/Pd triréteg mintákhoz 20 nm Mo pufferréteget adtam, és az alábbi névleges szerkezetű mintákat készítettem:



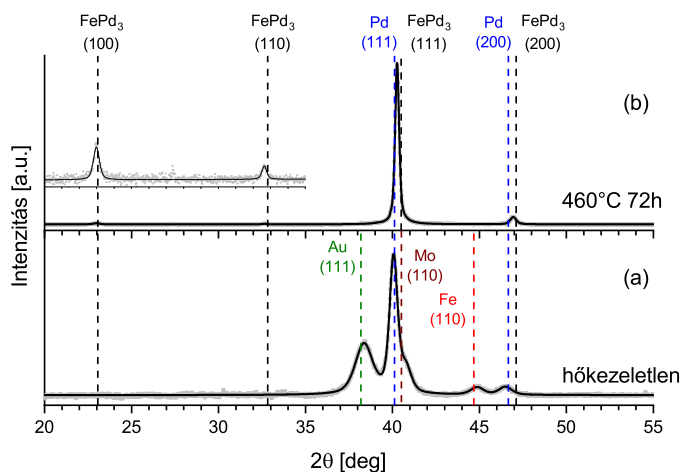
A $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{Fe}/\text{Au}/\text{Pd}$ szerkezetű minta mélységi profiljai a 6.20 ábrán láthatók.

A hőkezeletlen minta esetében most is jól elváló rétegszerkezetet látunk (6.20b ábra). A 6.5.1. fejezetben látottakhoz hasonlóan 460°C 72h hőkezelés során a Fe, Pd és Au komponensek ebben az esetben is csak egymással keverednek és a hőkezelés során a három komponensből egy közel teljesen homogén szerkezet jön létre, míg a Mo réteg gyakorlatilag érintetlen marad, csak a Fe tartalma emelkedik meg kicsit, és a hordozónál kis mennyiségű Fe szegregáció látható (6.20b ábra).



6.20. ábra. $\text{SiO}_2/\text{Mo}(20 \text{ nm})/\text{Fe}(15 \text{ nm})/\text{Au}(10 \text{ nm})/\text{Pd}(22 \text{ nm})$ szerkezetű minták mélységi profiljai

A kapcsolódó röntgendiffrakciós mérési eredményeket a 6.21 ábra mutatja, melyen látható, hogy a hőkezeletlen mintában a tiszta Fe, Au, Pd és Mo fázisokhoz tartozó reflexiók vannak jelen (6.21a ábra).

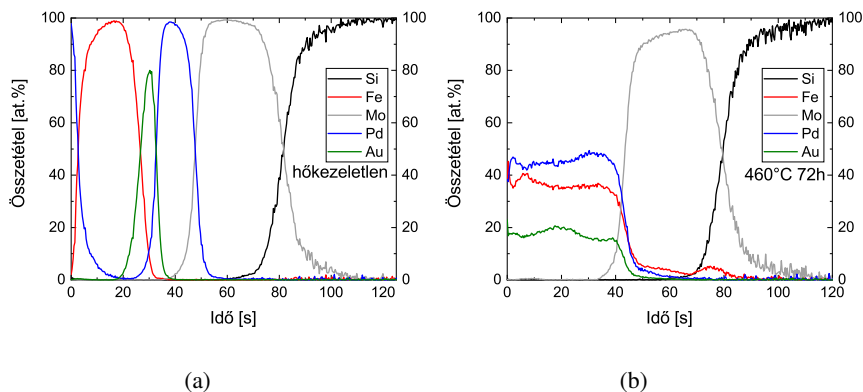


6.21. ábra. SiO₂/Mo(20 nm)/Fe(15 nm)/Au(10 nm)/Pd(22 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részlet nagyítása 30×)

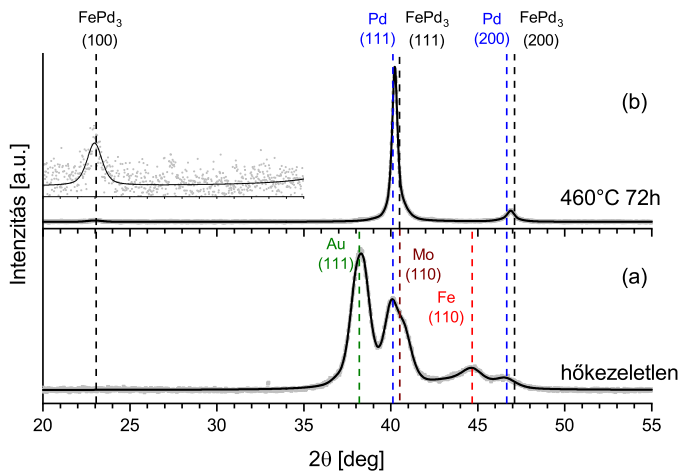
460°C hőmérsékletű 72h időtartamú hőkezelés hatására a rendszerben ugyanúgy a FePd₃ fázishoz tartozó reflexiók jelennek meg, mint a SiO₂/Fe/Au/Pd szerkezetű minta esetében (6.4. fejezet), illetve a 6.21b ábrán jelen van az (100) szuperrácsreflexió 23° környékén, tehát ebben az esetben is a rendezett L1₂-FePd₃ fázis alakul ki, nem befolyásolta a kialakuló fázist a Mo pufferréteg jelenléte.

A SiO₂/Mo/Pd/Au/Fe/Pd szerkezetű, fordított rétegsorrendű minta mélységi profiljait a 6.22 ábra szemlélteti. A hőkezeletlen minta esetében jól elváló rétegeket látunk a mélységi profilon (6.22a ábra), 460°C 72h hőkezelés hatására pedig ennél a mintánál is csak a Fe, Pd és Au komponensek keveredtek és a Mo pufferréteg többnyire érintetlen maradt, alacsony Fe tartalom jellemzi és hordozónál némi Fe szegregáció látható (6.22b ábra). A szerkezeti vizsgálatok eredménye a 6.23 ábrán látható. A hőkezeletlen mintában a tiszta Fe, Pd, Au és Mo fázisok reflexiói vannak jelen (6.23a ábra). 460°C hőmérsékletű 72h időtartamú hőkezelés hatására pedig ebben az esetben is a FePd₃ fázis reflexiói jelentek meg,

köztük a (001) szuperrácsreflexióval (6.23b ábra), tehát a rendszerben csakúgy, mint a fordított rétegsorrendű Mo/Fe/Au/Pd és a pufferréteg nélküli trirétegek esetén (6.4. fejezet) a rendezett $L1_2$ -FePd₃ fázis alakul ki.



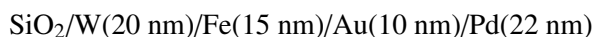
6.22. ábra. SiO₂/Mo(20 nm)/Pd(18 nm)/Au(10 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták mélységi profiljai



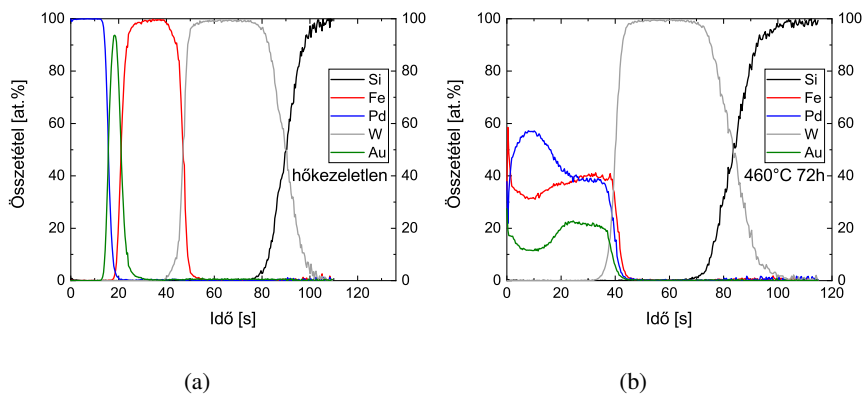
6.23. ábra. SiO₂/Mo(20 nm)/Pd(18 nm)/Au(10 nm)/Fe(15 nm)/Pd(4 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai (A kinagyított részlet nagyítása 30×)

Fe-Pd-Au rendszer vizsgálata W pufferréteg jelenlétében

Annak érdekében, hogy megismerjük, hogy más anyagból készült pufferréteg esetén kialakul-e a Fe-Pd-Au rendszerben a rendezett FePd fázis, további vizsgálatokat végeztem. A vizsgálatokhoz az előzőekben bemutatott szerkezetekben rétegleváltás során a 20 nm Mo pufferréteget 20 nm W-ra cseréltem (a W rétegpülési sebessége 0.12 nm/s volt) és az alábbi névleges szerkezetű mintákat készítettem:



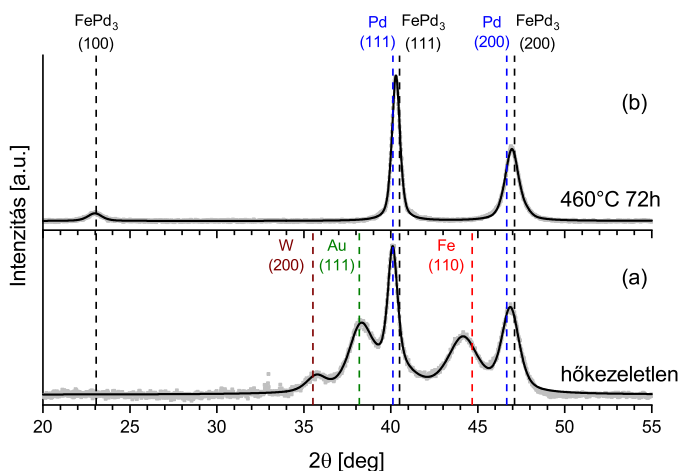
A 6.24 ábrán láthatók a $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{Fe}/\text{Au}/\text{Pd}$ rétegszerkezetű minta mélységi profiljai hőkezeletlen állapotban, valamint 460°C hőmérsékletű 72h időtartamú hőkezelés után, a kapcsolódó röntgendiffraktogramokat pedig a 6.25 ábra mutatja.



6.24. ábra. $\text{SiO}_2/\text{W}(20 \text{ nm})/\text{Fe}(15 \text{ nm})/\text{Au}(10 \text{ nm})/\text{Pd}(22 \text{ nm})$ szerkezetű minták mélységi profiljai

A profilokat megvizsgálva látható, hogy a hőkezeletlen minta profilja jól elváltó rétegszerkezetet mutat (6.24a ábra), 460°C 72h hőkezelés hatására pedig a Mo-t tartalmazó mintához hasonlóan ebben az esetben is csak a Fe, Pd és Au komponensek keverednek egymással és a W réteg gyakorlatilag érintetlen marad, nem mutat keveredést a másik három komponenssel (6.24b ábra). A 6.25a ábrán látható a hőkezeletlen minta röntgendiffraktogramja, melyen a tiszta Fe, Au,

Pd, valamint W reflexió van jelen. 460°C 72h hőkezelés hatására eltűnnek az egyedi komponensekhez tartozó reflexiók és a FePd₃ fázis csúcsai jelennek meg (6.25b ábra). Láthatóvá válik az (100) szuperrácsreflexió is, tehát a kialakuló fázis rendezett, ahogy a 6.4. fejezetben bemutatott pufferréteg nélküli triréteg, illetve a jelen fejezetben korábban bemutatott Mo pufferréteges minta esetében is.



6.25. ábra. SiO₂/W(20 nm)/Fe(15 nm)/Au(10 nm)/Pd(22 nm) szerkezetű minták röntgendiffraktogramjai

A fordított rétegsorrendű SiO₂/W/Pd/Au/Fe/Pd minta esetében nem alakult ki a rendezett L₁₂-FePd₃ fázis, így az eredmény itt nem kerül bemutatásra.

A kísérleti eredmények alapján a Fe-Pd-Au rendszerhez adott 20 nm W vagy 20 nm Mo pufferréteg jelenlétében a FePd₃ fázis alakult ki, mely L₁₂ rendezettséget mutatott egy W-ot tartalmazó minta kivételével. Láthattuk, hogy míg a SiO₂/Pd/Fe/Pd rétegsorrendű birétegben eredetileg L₁₂-FePd₃ fázis jött létre, addig a hozzáadott 20 nm Mo pufferréteg elősegítette a rendezett L₁₀-FePd fázis kialakulását. Ezzel szemben az Au-t tartalmazó trirétegekben sem a Mo, sem a W pufferrétegek alkalmazása nem segítette elő ezen fázis kialakulását.

6.6. A kísérleti eredmények értelmezése

A vizsgált Fe-Pd rendszerekben hőkezelések hatására bekövetkező diffúziós keveredés során különböző szerkezeti- és fázisátalakulások

mentek végbe. Az eredmények értelmezéséhez figyelembe kell venni, hogy a hőkezelések – diffúziós szempontból – alacsony hőmérsékleten történtek, melyeken gyakorlatilag nem lépnek fel térfogati diffúziós jelenségek (3.1.1. fejezet). Az anyagokat jellemző térfogati diffúziós együtthatók 460°C-on: $3.8 \times 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$ (Pd a Fe-ban) és $5.3 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ (Fe a Pd-ban) [116]. Ezen paraméterek alapján a térfogati behatolási mélység még a leghosszabb alkalmazott hőkezelési idő során is kevesebb, mint 1 nm, míg 1h alatt kevesebb, mint 0.1 nm. Tehát az anyagáram kizárólag szemcsehatár diffúziós jelenségek során valósulhatott meg. Ezt támasztja alá az is, hogy a mélységi profilokon látható, hogy a keveredés a rétegek teljes vastagságában történt és sosem a határfelületektől nőttek a kialakuló új fázisok. Az összetevők közti keveredés és az új fázisok növekedése diffúzió indukálta szemcsehatár elmozdulással (DIGM), valamint az elmozdulás során bekövetkező szilárdtestreakcióval (GBDIREAC) magyarázható (3.1.2 fejezet).

A kétalkotós Fe-Pd minták esetében az első hőkezelési lépésekben a kölcsönös diffúzió hatására mindkét rétegsorrendű mintában megemelkedett egymásban a két komponens koncentrációja (6.2 és 6.5 ábrák), illetve a felszínen és a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ minta esetében a hordozónál is Fe felhalmozódás történt. Ez azzal magyarázható, hogy a különböző szemcsehatárok diffuzivitása eltérő és a gyorsabb szemcsehatárokon történő anyagáram eredményeként következett be a felhalmozódás [117]. Ez a felhalmozódás másodlagos diffúziós forrásként tudott szolgálni, így a rétegekbe az anyagáram két oldalról történt, ami még jobban elősegítette a rétegek homogén feltöltődését. A $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ minta esetében ez a homogén feltöltődés gyorsabb volt, hiszen ebben az esetben a fedő Pd réteg már a folyamat elejétől másodlagos diffúziós forrásként tudott szolgálni. Növelve a hőmérsékletet és a hőkezelési időt, folyamatosan tovább növekedett a két anyag koncentrációja egymásban, míg végül közel homogén szerkezetek alakultak ki. Ennek magyarázata, hogy a 460 °C hőmérsékletű, hosszabb idejű hőkezelések során már telítődtek mindkét összetevő szemcsehatárai a másik komponenssel, minek következtében felépült egy feszültségtér az anyagok szemcsehatáraiban. A kialakuló feszültséget a rendszer relaxálni igyekezett, melynek egy lehetséges módja a szemcsehatár elmozdulása (DIGM). Ezen elmozdulás során a szemcsehatár a benne lévő többletanyagot hátrahagyta, melynek következtében a mozgása közben érintett

területet átötvözte (3.1.2. fejezet). Így alakulhatott ki mindkét esetben a minta teljes vastagságában FePd_3 fázis alacsony hőmérsékletű hőkezelés során. További ismert jelenség, hogy ha a rendszernek létezik rendezett fázisa, akkor a szemcsehatár mozgása során egy plusz kémiai hajtóerő jelenhet meg, amelynek következtében az átötvözött területen a rendezett fázis jelenik meg (GBDIREAC). Ez magyarázza, hogy a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ rétegsorrendű minta esetében kialakult a rendezett köbös L1_2 fázis. Azonban, mint láthattuk, a $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Pd}$ rétegsorrendű mintában nem jelent meg a rendezett fázis, tehát a kiindulási rétegsorrendnek fontos hatása van a keletkező fázisokra. Az, hogy a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ szerkezetű mintában megjelent a rendezett fázis, míg a fordított rétegsorrend esetében nem, vélhetően a minták különböző textúrájának a következménye.

A hőkezeletlen minták röntgendiffraktogramjait vizsgálva (6.4 és 6.7 ábrák) látható, hogy a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ minta esetében a $\text{Pd}(200)$ reflexió gyengébb volt az (111) reflexióhoz képest, mint a fordított rétegsorrendű mintában, tehát a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ minta preferált orientációval nőtt, amely preferált orientáció valamelyest a FePd_3 fázisnál is megmaradt és plusz hajtóerőként tudott szolgálni az L1_2 rendezett fázis kialakulásához. Emellett pedig a plusz határfelület, amely a fedő Pd réteg miatt volt jelen a rendszerben szintén befolyásolhatta kissé a rendszer viselkedését, hiszen a szabad felszín közeli régióban plusz feszültség hatások jelenhettek meg miatta.

Látható tehát, hogy a kiindulási rétegsorrend, valamint a mintát jellemző textúráltság, illetve a határfelületek miatt megjelenő feszültség-hatások fontos szerepet játszhatalnak a rendezett fázis kialakulásában.

A Fe-Ag-Pd rendszerben a kétkomponensű mintával ellentétben a hőkezelések során nem a FePd_3 , hanem a FePd fázis alakult ki, mely mindkét rétegsorrendű minta esetében L1_0 rendezettséget mutatott, azonban a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Ag}/\text{Fe}/\text{Pd}$ mintában a rendezett fázis csak a megemelt, 500 °C hőmérsékletű hőkezelés során jött létre és a rendezettség kis mértékére utal, hogy a szuperrácsreflexió kis intenzitású, nagy félértékisélességű csúcs. Bár a végül kialakuló fázisok ugyanazok voltak mindkét rétegsorrend esetében, ugyanakkor a két minta eltérően viselkedett a hőkezelések során.

A $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Ag}/\text{Pd}$ szerkezetű minta esetében a hőkezelések hatására kezdetben a Fe és Pd komponensek a köztes Ag réteg szemcsehatárain keresztül történő anyagáram révén bejutottak egymás szemcsehatáiraiba, ezáltal megemelkedett a

Fe rétegben a Pd tartalom és némileg kisebb mértékben a Pd réteg Fe tartalma is megnőtt (6.8 ábra). Emellett ebben az esetben is kismértékű Fe szegregáció történt a szabad felszínre: a Fe az Ag és Pd szemcsehatárokon átdiffundálva a szabad felszínen halmozódott fel, amely később másodlagos Fe forrásként szolgált a Pd réteg egyenletes feltöltődéséhez. Ezzel egyidőben jelentős keveredés indult meg a Pd és Ag komponensek között, melynek során a röntgendiffraktogram alapján egy AgPd szilárdoldat fázis alakult ki (6.9 ábra). A Fe és Pd keveredése pedig egy FePd fázis kialakulását eredményezte, amely rendezettséget mutatott már az első hőkezelési lépésben. A további hőkezelések során ez a keveredés folytatódott a komponensek között, míg végül a minta szabad felszínhez közeli régiójában egy kevert réteget láthattunk, mely mindhárom komponenset tartalmazta, a hordozóhoz közel pedig egy Fe-Pd kevert réteg volt jelentős Ag tartalom nélkül. A két tartományra osztható rendszer oka az AgPd fázis jelenléte, mely az Ag és Pd rétegek eredeti helyén jött létre. Látható továbbá, hogy az Ag hozzáadása a rendszerhez felgyorsította a komponensek közti keveredést a kétkomponensű mintához képest és már 460°C 1h hőkezelés után előrehaladott keveredést mutatott a mélységi profil, illetve megjelent a rendezett fázis a rendszerben.

A SiO₂/Pd/Ag/Fe/Pd szerkezetű mintában a fordított rétegsorrendű mintához hasonlóan a kezdeti hőkezelési lépésben a Pd az Ag szemcsehatárokon keresztül bejutott a Fe rétegbe (6.10 ábra). Ebben az esetben a Pd fedőréteg is hozzájárult diffúziós forrásként a Fe réteg egyenletes feltöltődéséhez. A Fe szintén átdiffundált az Ag szemcsehatárokon és a Pd réteggel keveredett. A hordozónál kismértékű Fe felhalmozódás történt, amely másodlagos forrásként hozzájárult a Pd réteg egyenletes feltöltődéséhez. Az Ag és a Pd komponensek ebben az esetben is keveredtek egymással, illetve az Ag a gyorsabb szemcsehatárokon keresztül diffundálva a hordozóhoz szegregált, amely szintén a Pd réteg egyenletes feltöltődéséhez járult hozzá. Az Ag és Pd közti keveredés során ebben az esetben is kialakult egy AgPd szilárdoldat fázis. A Fe és Pd diffúziós keveredése során pedig a FePd fázis jött létre, amely csak magasabb (500°C) hőmérsékletű hőkezelés után mutatott rendezettséget, amely ebben az esetben csak kismértékű volt.

Összevetve az eredményeket a megfelelő kétkomponensű mintákkal, azt láthatjuk, hogy a hőkezeletlen SiO₂/Fe/Pd és SiO₂/Fe/Ag/Pd minták röntgendiffraktogramjain (6.4 és 6.9 ábrák) a Fe és Pd reflexiók hasonlóak,

mégis teljesen máshogyan viselkedik a két rendszer. Ugyanez igaz a fordított rétegsorrend esetében is: a hőkezeletlen $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ és $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Ag}/\text{Fe}/\text{Pd}$ minták Fe és Pd reflexiói hasonlóak (6.7 és 6.11 ábrák), a kialakuló fázisok azonban eltérőek. Tehát a kiindulási szerkezeti hasonlóságok ellenére a két- és háromkomponensű minták eltérően viselkednek a hőkezelések során, ami a rendszerhez hozzáadott Ag réteg következménye.

Mindkét rétegsorrendű Ag-t tartalmazó minta esetében a rendezett tetragonális FePd, valamint egy Ag-ben dús AgPd szilárdoldat fázis alakult ki hőkezelések hatására. Az alacsony alkalmazott hőkezelési hőmérsékletek ismeretében a kialakuló fázisok mindkét esetben szemcsehatár diffúziós jelenségekkel magyarázhatók, ahogyan azt a FePd biréteg mintáknál is láthattuk. A komponensek egymás szemcsehatáraiba diffundáltak, majd az emiatt kialakuló feszültség relaxációjának érdekében a szemcsehatár elmozdult: DIGM és GBDIREAC folyamatok során alakultak ki az új fázisok. Ezt a magyarázatot alátámasztja, hogy a mélységi profilok alapján ebben az esetben is a rétegek teljes vastagságában történt a keveredés és nem a határfelületről növekedtek az új fázisok. Mind a kétkomponensű, mind a háromkomponensű, Ag-t tartalmazó minta esetében láthattuk, hogy a kiindulási rétegsorrend, illetve textúráltság erősen befolyásolja a végül kialakuló szerkezetet.

Láthattuk tehát, hogy az Ag jelenléte teljesen megváltoztatta a rendszer viselkedését: míg a kétkomponensű mintákban FePd_3 fázis alakult ki, mely a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ rétegsorrend esetén $L1_2$ rendezettséget mutatott, addig az Ag-t tartalmazó háromkomponensű mintákban a FePd fázis alakult ki, mely mindkét rétegsorrend esetében $L1_0$ rendezettséget mutatott, ugyanakkor a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ szerkezetű minta esetében ez a rendezettség csak kismértékű volt és csak a magasabb hőmérsékletű hőkezelés után jelent meg.

Korábbi kísérletekben megvizsgálták az Ag viselkedését és fázisátalakulásokra gyakorolt hatását a Fe-Ag-Pt rendszerben [83, 118]. Ezek az eredmények megmutatták, hogy a rendszerben hőkezelés hatására rendezett tetragonális FePt fázis alakul ki. A subs/Pt/Ag/Fe rendszerben a hőkezelések során szemcsehatár diffúziós jelenségek révén előbb egy metastabil AgPt fázis alakult ki, majd a Pt atomok elhagyták ezt a metastabil fázist és a szintén a szemcsehatárokon át a Fe rétegbe diffundáltak, ahol ezáltal kialakult az energetikailag kedvezőbb FePt fázis. Végül a Pt réteg eredeti helyén egy

Ag-ben dús réteg maradt hátra, amelynek a szemcsehatárai telítettek voltak Fe és Pt atomokkal. Az általam vizsgált $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Ag}/\text{Pd}$ minta esetében az irodalomban szereplő $\text{subs}/\text{Pt}/\text{Ag}/\text{Fe}$ mintához hasonlóan szintén létrejött a rendezett tetragonális FePd fázis, azonban az Ag viselkedése és a végül kialakuló szerkezetben betöltött szerepe eltér a Fe-Ag-Pt rendszerben tapasztalttól. Ebben az esetben egyrészt a Pd és Fe komponensek az Ag réteg szemcsehatárain keresztül tudtak keveredni egymással és rendezett FePd fázist kialakítani, másrészt létrejött egy AgPd szilárdoldat fázis, azonban ez a fázis a végül kialakuló szerkezetben is jelen volt, nem szűnt meg, mint a metastabil AgPt fázis.

A harmadik komponensként Au-t tartalmazó mintákban a hőkezelések során a kétalkotós mintákhoz hasonlóan szintén a FePd_3 fázis alakult ki, mely ezen rendszer esetében mindkét rétegsorrendű mintában rendezett volt (6.13 és 6.15 ábrák). Ahogy az előzőekben bemutatott rendszerekben, úgy – a diffúziós szempontból alacsony hőkezelési hőmérséklet miatt – ebben az esetben is szemcsehatár diffúziós folyamatokkal (DIGM, GBDIREAC) magyarázható a komponensek közti keveredés és az új fázis növekedése.

A $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Au}/\text{Pd}$ minta esetében a kezdeti alacsonyabb hőmérsékletű hőkezelések során jelentős mennyiségű Fe és Au diffundált a Pd szemcsehatáraiba (6.12 ábra) és felhalmozódtak a szabad felszínen, ami később a diffúzió másodlagos forrásaként tudott szolgálni. Ezzel egyidőben az Au réteg is feltöltődött Fe és Pd atomokkal. Az Au és Pd réteg keveredése során AuPd szilárdoldat fázis alakult ki. Emellett szintén emelkedett a Fe réteg Pd és Au tartalma. Míg a Pd réteg Fe tartalma állandó volt a réteg teljes vastagságában, addig a Fe réteg feltöltődése Pd atomokkal nem homogén módon történt, ami azzal magyarázható, hogy a Pd diffúziós együtthatója kisebb az Au szemcsehatárokon. A 460°C hőmérsékletű hőkezelések során a mélységi profilokon a komponensek közti intenzív homogenizációt figyelhettük meg, míg végül egy közel teljesen homogén rendszer alakult ki. A korábbi hőkezelési lépésekben létrejött AuPd szilárdoldat fázis eltűnt és a rendszer végső állapotában a rendezett $\text{L1}_2\text{-FePd}_3$ fázis volt jelen.

A $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Au}/\text{Fe}/\text{Pd}$ szerkezetű mintában a fordított rétegsorrendű mintához hasonló folyamat zajlott le a Pd és Au rétegeket tekintve (6.14 ábra). A gyors szemcsehatárokon átdiffundálva a Fe és Au a hordozónál halmozódtak fel. Ez felhalmozódás ebben az esetben is másodlagos diffúziós forrásként tudott

szolgálni, így a Pd réteg egyenletesen töltődött fel Fe és Au atomokkal. Ennél a mintánál a fordított rétegsorrendűvel ellentétben a Fe réteg egyenletesen töltődött fel Pd atomokkal, hiszen bár a Pd lassabban diffundál az Au szemcsehatárokon át, mint a Fe, de ebben az esetben a Pd fedőrétegből is tudott Pd atomokkal töltődni a Fe réteg. A fordított rétegsorrendű mintához hasonlóan az Au és Pd keveredése során itt is kialakult az AuPd szilárdoldat fázis. 460°C hőmérsékletű hőkezelések során a diffúziós keveredés folytatódott, amely végül egy közel teljesen homogén rendszert eredményezett. A szemcsehatárok elmozdulása során történő átötvözés következtében az $L1_2$ -FePd₃ fázis alakult ki, az AuPd fázis pedig ebben az esetben is eltűnt. A mintában a hőkezelések hatására az Au a minta teljes vastagságában közel homogén eloszlással volt jelen, míg az ugyanilyen szerkezetű Ag tartalmú minta esetében az Ag többnyire a minta középső térrészében, az Ag réteg eredeti helyén maradt. Fontos különbség az Ag-t tartalmazó triréteghez képest, hogy csakúgy, mint a fordított rétegsorrendű SiO₂/Fe/Au/Pd mintában, ebben az esetben sem volt jelen a korábbiakban kialakult AuPd szilárdoldat fázis a végül kialakuló szerkezetben, ellentétben az ugyanilyen rétegsorrendű Ag-t tartalmazó triréteggel, ahol végig jelen volt az AgPd fázis. További különbség az Ag-t tartalmazó ugyanilyen rétegsorrendű mintához képest, hogy a rendszerhez adott Au felgyorsította a komponensek közti keveredést, hiszen már 460°C 1h hőkezelés után közel teljesen homogén volt a rendszer és a rendezett fázis is megjelent.

A FePd₃ fázis létrejötte és a komponensek közti homogenizáció mindkét Au-t tartalmazó triréteg minta esetében a korábbiakkal analóg módon, azaz a szemcsehatárokon történő anyagárammal, illetve a szemcsehatárok elmozdulásával, valamint az elmozdulás során történő átötvöződéssel (DIGM, GBDIREAC) magyarázható, mely magyarázatot ebben az esetben is alátámasztják a mélységi profilokon látható keveredési tendenciák, amelyek azt mutatták, hogy a rétegek teljes vastagságában történt a diffúziós keveredés.

Korábbi kísérleti eredmények megmutatták, hogy a közel 50-50%-os összetételű FePt kétalkotós rendszerben mindig az $L1_0$ fázis alakult ki. A FePt rendszerhez harmadik komponensként adott Au a kialakuló fázist nem változtatta meg, csak a kialakuláshoz szükséges hőmérsékletet és a rendszer egyéb tulajdonságait befolyásolta [81, 119–121]. Ezzel szemben az általam vizsgált kétalkotós FePd rendszerben a FePd₃ fázis alakult ki és a rendszerhez adott Au

is tovább segítette ezen fázis kialakulását, hiszen az Au-t tartalmazó mintákban mindkét esetben a rendezett fázis jelent meg és csökkent a rendeződéshez szükséges idő.

A kétalkotós rendszerhez Mo pufferréteget adva a FePd fázis alakult ki hőkezelés során, mely a $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ rétegsorrendű minta esetében $L1_0$ rendezettséget mutatott (6.17 és 6.19 ábrák). Ez összhangban van a korábbi irodalmi eredményekkel [122], ahol a Mo pufferréteg FePd filmekben szintén az $L1_0$ fázis kialakulását segítette elő. A Mo pufferréteg hozzáadása során a rácsállandók különbözősége miatt további feszültségek jelennek meg a rétegekben és ezen feszültségek jelenléte tudta elősegíteni a rendeződést.

Ezzel szemben ha az Au-t tartalmazó háromkomponensű rendszerhez adtunk Mo vagy W pufferréteget, minden esetben FePd_3 fázis alakult ki, mely egy eset kivételével $L1_2$ rendezettséget mutatott (6.21, 6.23 és 6.25 ábrák). Ez az Au réteg diffúziós folyamatokra és a rendszerben jelenlévő feszültségekre gyakorolt hatásával magyarázható. A Fe és Pd komponensek diffuzivitása az Au szemcsehatárokon különböző, emiatt plusz feszültség jelenhet meg a rendszerben, amely befolyásolja a kialakult fázist. Így az Au-t tartalmazó mintákban minden esetben a FePd_3 fázis jelent meg, ami azzal magyarázható, hogy az Au jelenlétéből származó diffúziós és feszültség különbségek hatása erősebben érvényesül a rendszerben, mint a hozzáadott pufferrétegek hatása.

6.7. A Fe-Pd rendszeren kapott eredmények összefoglalása

A 6. fejezetben a Fe-Pd rendszer vizsgálata során kapott eredményeket mutattam be. A különböző összetételű és rétegsorrendű Fe-Pd minták esetén kialakuló fázisokat a 6.1 táblázatban foglaltam össze. Láthattuk, hogy a FePd rendszerben alacsony hőmérsékletű hőkezelések során végbemenő fázisátalakulásokat erősen befolyásolja a mintára jellemző kiindulási rétegsorrend, valamint a rendszerhez adott harmadik komponens és/vagy pufferréteg. Míg a kétkomponensű rendszerben a FePd_3 fázis jött létre, amely az egyik rétegsorrend esetén rendezett volt, addig ha a rendszerhez Ag-t adtunk harmadik komponensként, akkor a FePd fázis alakult ki, amely mindkét rétegsorrend esetén $L1_0$ rendezettséget mutatott. A rendszerhez Au-t adva mindkét rétegsorrend esetén a rendezett köbös $L1_2\text{-FePd}_3$ fázis jött létre. A kétalkotós rendszerhez Mo pufferréteget adva azt tapasztaltuk, hogy a FePd fázis jelenik meg a rendszerben hőkezelés hatására,

mely az egyik rétegsorrend esetén $L1_0$ rendezettséget mutat. Ugyanakkor ha az Au-t tartalmazó triréteghez adtunk Mo pufferréteget, az $L1_2$ -FePd₃ fázis alakult ki mindkét rétegsorrend esetében. Az Au-t tartalmazó triréteghez W pufferréteget adva szintén FePd₃ fázis alakult ki, ami az egyik rétegsorrend esetén rendezett volt.

Minta szerkezete			Kialakuló fázis			
			A1-FePd	$L1_0$ -FePd	A1-FePd ₃	$L1_2$ -FePd ₃
FePd	SiO ₂ /	Fe/Pd			✓	
		Pd/Fe/Pd				✓
	SiO ₂ /Mo/	Fe/Pd	✓			
		Pd/Fe/Pd		✓		
FeAgPd	SiO ₂ /	Fe/Ag/Pd		✓		
		Pd/Ag/Fe/Pd		✓*		
FeAuPd	SiO ₂ /	Fe/Au/Pd				✓
		Pd/Au/Fe/Pd				✓
	SiO ₂ /Mo/	Fe/Au/Pd				✓
		/Pd/Au/Fe/Pd				✓
	SiO ₂ /W/	Fe/Au/Pd				✓
		Pd/Au/Fe/Pd			✓	

6.1. táblázat. A vizsgált Fe-Pd rendszerekben létrejövő fázisok összefoglaló táblázata (*A SiO₂/Pd/Ag/Fe/Pd szerkezetű minta esetében csak magasabb hőmérsékletű hőkezelés során jelent meg a $L1_0$ -FePd fázis és a rendezettség csak kismértékű volt)

A fent bemutatott fázisok létrejötte és növekedése minden esetben szemcsehatár diffúzióval és a hozzá kapcsolódó további mechanizmusokkal (DIGM, GBDIREAC) magyarázható, hiszen a hőkezelések minden esetben diffúziós szempontból alacsony hőmérsékleten történtek. A kísérleti eredmények megmutatták, hogy alacsony hőmérsékleten is bekövetkezhet teljes homogenizáció, illetve kialakulhatnak új, rendezett fázisok. A minták kiindulási szerkezetének, így például a rendszerhez adott harmadik komponensnek, az alkalmazott pufferrétegnek, illetve a kiindulási rétegsorrendnek és az ebből származó textúráltságnak meghatározó szerepe van abban, hogy milyen fázis- és szerkezetátalakulások mennek végbe, így mi lesz a végül kialakuló szerkezet. Láthattuk továbbá, hogy a rendszerhez adott harmadik komponens mellett, hogy hatással van a létrejövő fázisokra, bizonyos esetekben fel is gyorsítja a komponensek közötti keveredést, illetve csökkenteni tudja a rendezett fázis kialakulásához szükséges hőkezelési időt.

7. Összefoglalás

Doktori munkám során különböző vékonyfilmekben lejátszódó fázis- és szerkezetátalakulásokat vizsgáltam.

A dolgozatban az irodalmi előzmények, elméleti háttér és az alkalmazott kísérleti módszerek ismertetése után először a Si-Ge-Au rendszeren végzett vizsgálatok eredményeit mutattam be (5. fejezet). A vizsgálatokhoz különböző egyedi rétegvastagságú $\text{SiO}_2/\{\text{Si}/\text{Ge}/\text{Au}/\text{Ge}\} \times N$ multirétegeket készítettem, melyek névleges szerkezete $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})/\text{Au}(0.75 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})\} \times 10$ (S1), valamint $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})/\text{Au}(0.5 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})\} \times 20$ (S2) volt. Az elkészült mintákat vákuumban hőkezelttem. A rétegleválasztás után amorf szerkezetű multiréteg mintákban a hőkezelések hatására kristályos SiGe, AuGe és Au fázisok nőttek és a komponensek közti diffúziós keveredés során a minták többnyire elvesztették a kiindulási multiréteg struktúrájukat. A vastagabb egyedi réteges S1 minta esetében a mélységi profilok, valamint a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek megmutatták, hogy a hőkezelések után a mintát teljes vastagságában magas Au tartalom jellemezte és a minta térfogatában az Au lokális kiválások formájában volt jelen. Ezzel szemben a vékonyabb egyedi réteges S2 minta esetében szinte teljesen kiürült a rétegek belsejéből az Au és csak a felszínen valamint kis mennyiségben a hordozó közelében volt megtalálható, annak ellenére, hogy a vékonyabb egyedi réteges S2 minta relatív Au tartalma magasabb volt, mint az S1 mintáé. Annak érdekében, hogy az Au viselkedését megértsük, felcseréltük a két mintában az Au rétegvastagságokat és az alábbi multiréteg minták készültek: $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(6 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})/\text{Au}(0.5 \text{ nm})/\text{Ge}(3.5 \text{ nm})\} \times 10$ (S3) és $\text{SiO}_2/\{\text{Si}(3 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})/\text{Au}(0.75 \text{ nm})/\text{Ge}(1.75 \text{ nm})\} \times 20$ (S4). Az S3 és S4 mintákon elvégzett hőkezelések után a kísérleti eredmények alapján az S4 (vastagabb Au réteget tartalmazó) minta belsejében magas volt az Au tartalom, míg az S3 (vékonyabb Au réteget tartalmazó) minta esetében a réteg belsejéből kiürült az Au. Tehát a kísérleti eredmények alapján az, hogy az Au a hőkezelések során kiválások formájában a réteg belsejében marad, vagy pedig szegregál valamely határfelületre csak az Au kiindulási egyedi rétegvastagságától függ és gyakorlatilag független a Si és Ge rétegek vastagságától.

A jelenség magyarázata, ahogy azt a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek megmutatták, hogy a kiindulási szerkezetekben az Au rétegek a kis névleges rétegvastagságuk okán nem voltak folytonosak, így klasztereket képeztek a határfelületeken. Később ezek a klaszterek méretüktől függően szegregációs forrássá, vagy nukleációs maggá váltak. Abban az esetben, mikor az Au névleges egyedi rétegvastagság nagyobb volt (0.75 nm), megnőtt a valószínűsége annak, hogy a nukleációs limitet meghaladó klaszterek vannak jelen, ezáltal megnőtt a lokális kiválások keletkezésének esélye is. Emiatt ebben az esetben magasabb volt a film belsejében az Au koncentráció a hőkezelések után, hiszen a kiindulási Au réteg lokális kiválások forrásává vált. A vékonyabb egyedi Au réteg (0.5 nm) esetében nagyon kicsivé vált a nukleációs limitet meghaladó klaszterek keletkezésének valószínűsége, tehát nem jöttek létre nagy számban lokális kiválások, így ebben az esetben a kiindulási Au réteg szegregációs forrássá vált, minek következtében az Au kiürült a film belsejéből és többnyire a szabad felszínen halmozódott fel. A korábbi irodalmi eredményekben szereplő modellekben térfogatban megjelenő Au kiválásokat feltételezték, így a kutatási során kapott eredmények segítenek korábbi irodalmi eredmények értelmezésében.

A dolgozat második felében a Fe-Pd rendszer vizsgálata során kapott eredményeket ismertettem (6. fejezet). A vizsgálatokhoz különböző Fe-Pd alapú bi- és triréteg mintákat készítettem.

A Fe/Pd biréteg minták esetében a hőkezelések hatására a két komponens közti homogenizáció zajlott le és FePd_3 fázis alakult ki, mely az egyik rétegsorrendű minta esetében $L1_2$ rendezettséget mutatott (6.1 táblázat).

Ha a rendszerhez Ag-t adtunk harmadik komponensként, a hőkezelések hatására a komponensek keveredése során nem FePd_3 , hanem a rendezett tetragonális $L1_0$ -FePd fázis alakult ki mindkét rétegsorrendű mintában, de a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Ag}/\text{Fe}/\text{Pd}$ minta esetében a rendezett fázis csak a megemelt, 500°C hőmérsékletű hőkezelés során jelent meg. A $\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Ag}/\text{Pd}$ rétegsorrendű minta esetében a hozzáadott Ag a kétkomponensű rendszerhez képest felgyorsította a komponensek közti keveredést és 460°C hőmérsékleten már rövid idejű hőkezelés után megjelent a rendezett fázis a mintában. A hőkezelések során kialakult egy AgPd szilárdoldat fázis a rendszerben, amely a végül kialakuló szerkezetben is jelen volt. Abban az esetben, ha a rendszerhez adott harmadik komponens Au volt, mindkét rétegsorrendű mintában a rendezett köbös

L_{12} -FePd₃ fázis alakult ki. Az Au jelenléte szintén gyorsította a komponensek közti keveredést, valamint csökkentette a rendezett fázis kialakulásához szükséges időt mindkét rétegsorrend esetén a biréteg mintához képest. A köztes hőkezelések hatására bekövetkező diffúziós keveredés során ebben az esetben egy AuPd szilárdoldat fázis jött létre, amely a végül kialakuló rendszerben már nem volt jelen, ellentétben az ugyanilyen szerkezetű, Ag-t tartalmazó mintákkal.

A biréteg mintához adott Mo pufferréteg a FePd fázis kialakulását segítette elő, mely az egyik rétegsorrend esetében L_{10} rendezett fázist alkotott. Ezzel szemben az Au-t tartalmazó trirétegben mind Mo, mind W pufferréteget alkalmazva FePd₃ fázis alakult ki, mely minden esetben L_{12} rendezettséget mutatott, egy W-t tartalmazó minta kivételével (6.1 táblázat). Tehát a biréteghez adott Mo pufferréteg befolyásolta a lejátszódó fázisátalakulásokat és az eredeti biréteg mintákkal szemben nem a FePd₃, hanem a FePd fázis kialakulását segítette elő. Az Au-t tartalmazó trirétegben ugyanakkor egyik hozzáadott pufferréteg sem változtatta meg a létrejövő fázist, tehát az Au hatása erősebben érvényesült.

Az alkalmazott hőkezelési hőmérsékletek minden esetben diffúziós szempontból alacsonyak voltak, melyeken térfogati diffúziós jelenségek nem lépnek fel. Emellett a minták mélységi profiljain láthattuk, hogy a komponensek közti keveredés a rétegek teljes vastagságában történt és sosem a határfelülettől nőttek az új fázisok. Ezen tényezők figyelembevételével a komponensek közti keveredést és homogenizációt, valamint a végbemenő fázisátalakulásokat, illetve a rendezett fázisok kialakulását minden esetben szemcsehatár diffúzióval és hozzá kapcsolódó mechanizmusokkal magyaráztam. Ezen diffúziós folyamatok során a szemcsehatárok telítődnek anyaggal és emiatt feszültségtér épül fel a rendszerben. A rendszer a kedvező energiaállapot elérése érdekében a feszültséget relaxálni igyekszik, amelyre egy lehetséges mód a szemcsehatár elmozdulása (DIGM). A szemcsehatár a mozgása során a benne lévő többletanyagot maga mögött hagyja, így egy átötvözött terület jön létre. Az átötvözött tartományban szilárdoldatok mellett intermetallikus fázisok is létrejöhetnek, azaz plusz kémiai hajtóerő jelenlétében a komponensek rendezett fázisai is megjelenhetnek (GBDIREAC). Ezek a jelenségek megmagyarázzák a FePd rendszerben alacsony hőmérsékleten történő homogenizációt, illetve a végbemenő fázisátalakulásokat. A kialakuló fázisok különbözősége pedig a minták eltérő textúrájára és feszültségállapotára vezethető vissza.

8. Tézispontok

[T1.1] Si-Ge-Au multirétegek vizsgálata során megmutattam, hogy a rétegvastagságától függően az Au eltérő viselkedést mutat. Míg kisebb Au névleges rétegvastagság (0.5 nm) esetén a 440°C hőmérsékletű hőkezelések során az Au túlnyomórészt szegregál a vékonyfilm felszínére, miközben a film belsejében csak kevés kis méretű Au kiválás marad, addig nagyobb névleges Au rétegvastagság (0.75 nm) alkalmazása esetén az Au többnyire a réteg térfogatában marad kiválások formájában és csak kismértékű Au szegregáció történik. Ez az eredmény eltér az irodalomban szereplő modellektől, melyekben a térfogatban megjelenő Au kiválásokat feltételeztek.

A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: C[1]

[T1.2] Megmutattam, hogy a Si-Ge-Au multirétegekben az alkalmazott Au rétegvastagságok esetén az Au viselkedése független a kiindulási Si és Ge rétegvastagságoktól és ennek felhasználásával magyarázatot adtam az Au viselkedésére. Az Au rétegek a kis nominális rétegvastagságok (0.5 és 0.75 nm) miatt nem folytonosan épülnek a gyártás során, emiatt szigeteket képeznek a réteghatárokon. A kisebb Au rétegvastagságok esetén (0.5 nm) ezen szigetek nagy részének mérete nem éri el a nukleációs limitet, így az Au szigetek szegregációs forrássá válnak. Abban az esetben viszont, ha a kiindulási Au rétegvastagság nagyobb (0.75 nm), a szigetek nagy részének mérete meghaladja a nukleációs limitet, és az Au szigetek nukleációs magként viselkednek, ezáltal helyben keletkeznek valamint növekednek Au kiválások a réteg belsejében.

A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: C[1]

[T2.1] Fe/Pd birétegek vizsgálata során megmutattam, hogy a rendszerben alacsony hőmérsékletű hőkezelés hatására mindkét rétegsorrend esetén ($\text{SiO}_2/\text{Fe}/\text{Pd}$ és $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$) FePd_3 fázis alakul ki, amely a $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ szerkezetű minta esetében hosszú idejű hőkezelés után rendezett lapcentrált köbös L1_2 fázist alkot. Megmutattam, hogy Mo pufferréteg alkalmazása esetén alacsony hőmérsékletű hőkezelés során a rendszerben az eredeti birétegtől eltérően FePd fázis alakul ki, amely a $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$

rétegsorrendű mintában rendezett tetragonális L_{10} szerkezetet alkot, amely fázis már jelentősen rövidebb idejű hőkezelés után megjelenik.

A tézispontozhoz kapcsolódó publikációk: **C[2],C[3]**

[T2.2] Megmutattam, hogy a Fe-Pd rendszerhez Au köztes réteget adva a hőkezelések során továbbra is a $FePd_3$ fázis alakul ki, amely mindkét rétegsorrend esetén ($SiO_2/Fe/Au/Pd$ és $SiO_2/Pd/Au/Fe/Pd$) L_{12} rendezett szerkezetet alkot és ez a rendezett fázis már rövid hőkezelési idő után létrejön. A köztes hőkezelések során kialakul egy AuPd szilárdoldat fázis, mely a hosszabb hőkezelések során eltűnik és a végső szerkezetben nincs jelen.

A tézispontozhoz kapcsolódó publikáció: **C[3]**

[T2.3] Megvizsgáltam a Fe-Pd-Au rendszerben hőkezelések során lejátszódó folyamatokat pufferréteg jelenlétében is. A vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a Fe-Pd-Au rendszerben Mo és W pufferrétegek alkalmazása esetén továbbra is $FePd_3$ fázis alakul ki, amely egy rétegsorrend kivételével rendezett L_{12} szerkezetet alkot, tehát az Au réteg kialakuló fázisra gyakorolt hatása erősebb a pufferrétegek hatásával szemben a rendszerben.

A tézispontozhoz kapcsolódó publikáció: **C[3]**

[T2.4] Megmutattam, hogy a Fe-Pd rendszerhez Ag köztes réteget adva a biréteg szerkezettel ellentétben mindkét rétegsorrend esetében ($SiO_2/Fe/Ag/Pd$ és $SiO_2/Pd/Ag/Fe/Pd$) rendezett tetragonális L_{10} - $FePd$ fázis alakul ki. A rendezettség a $SiO_2/Pd/Ag/Fe/Pd$ mintában csak kissé magasabb hőmérsékletű hőkezelés után jelenik meg és csak kismértékű. A rendszerben hőkezelések hatására egy AgPd szilárdoldat fázis is létrejön, mely az AuPd fázissal ellentétben a végül kialakuló szerkezetben is jelen van.

A tézispontozhoz kapcsolódó publikáció: **C[2]**

[T2.5] Szemcsehatár diffúzió következtében történő szemcsehatár elmozdulási jelenségekkel (DIGM, GBDIREAC) magyarázatot adtam a Fe-Pd rendszerben alacsony hőmérsékleteken bekövetkező diffúziós keveredésre, valamint a lejátszódó fázisátalakulásokra. A kialakuló fázisok különbözőségét a minták eltérő textúrájára és feszültségállapotára vezetem vissza.

A tézispontozhoz kapcsolódó publikációk: **C[2],C[3]**

9. Summary

During my doctoral research I investigated structural and phase transformations in Si-Ge-Au and Fe-Pd thin layered films.

Si-Ge-Au composites are important thermoelectric materials, as they can be utilized as thermoelectric generators for recycling energy (e.g. reuse waste energy). The efficiency of the energy conversion is characterized by the figure of merit (ZT). Currently the highest achieved ZT values are slightly higher than 2, but an even higher value is desirable for widespread technical applications. Increasing this value is challenging since the formula of the ZT contains coupled parameters which are difficult to tune independently. It was shown previously that the Au doped SiGe shows promising results regarding of good thermoelectric properties. The presence of Au can promote the crystallization of the system and also has influence on the thermoelectric properties.

It was shown in previous studies that SiGeAu thin films often exhibit better thermoelectric properties than bulk materials which can be related with the crystallographic properties of the material, e.g. it can be the consequence of the presence of nanocrystals. However, there are still several open questions regarding the exact role of the Au and also of the formation of Au nanograins and the distribution of Au atoms. It also needs more investigation to obtain the factors determining whether the Au is distributed in a favorable way for good thermoelectric properties.

For the investigation multilayered $\text{Si/Ge/Au/Ge}_x\text{N}$ samples were fabricated on thermally grown Si/SiO₂ substrates at room temperature using DC magnetron sputtering. The nominal structures of the investigated samples were SiO₂/Si(6 nm)/Ge(3.5 nm)/Au(0.75 nm)/Ge(3.5 nm) × 10, (S1) and SiO₂/Si(3 nm)/Ge(1.75 nm)/Au(0.5 nm)/Ge(1.75 nm) × 20, (S2).

After deposition the samples were annealed in vacuum. To study the phase transformations and structural changes X-Ray Diffraction (XRD) and composition depth profiling by Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS) measurements accompanied by TEM investigations were performed on the samples. In case of the as deposited samples the SNMS depth profiles showed clear multilayer structure and on the XRD pattern amorphous structure was visible in both samples as it was expected since the Si and Ge are usually grow as amorphous during sputter

deposition. After annealing at relatively low temperature (440°C) intermixing between the layers was visible in the depth profiles (figures 5.1 and 5.5) and on the XRD pattern SiGe, Au and AuGe crystalline phases appeared (figure 5.2 and 5.6). During longer annealing at the same temperature the samples started to lose their multilayer structure and became almost homogeneous. Looking at the depth profiles in case of the film with thicker layers (S1) relatively high Au content was visible inside the film and only minor segregation occurred to the free surface and to the layer/substrate interface. On the sample annealed for 72h at 440°C transmission electron microscopy measurements were also carried out to get further information about the structure. The TEM images confirmed that the volume of the film was characterized by high Au content in form of local Au precipitations (figure 5.3).

In contrast to this depth profiles of the thinner layered sample (S2) showed that during the annealings the volume of the film was depleted of Au and a large amount of Au accumulated at the free surface (figure 5.5). This result was also confirmed by TEM images (figure 5.7). It was shown that during annealing in both S1 and S2 samples more or less homogeneous structure formed from the Si-Ge. In case of S1 the majority of Au remained in the volume of the film in form of local precipitations. While in S2 the Au mostly enriched at the free surface and the volume of the film was depleted of Au even though the S2 layer has higher overall Au content than S1 (~6.8 at.% in S1 and ~8.8 at.% in S2).

In order to check the effect of the thickness of the Au layer on the nucleation of Au particles and segregation behaviour of Au, the Au layer thicknesses were interchanged between the S1 and S2 samples thus two other samples were prepared with the following nominal structures: SiO₂/[Si(6 nm)/Ge(3.5 nm)/**Au(0.5 nm)**/Ge(3.5 nm)]×10, (S3) and SiO₂/[Si(3 nm)/Ge(1.75 nm)/**Au(0.75 nm)**/Ge(1.75 nm)]×20, (S4). After annealing it was found that in the sample with the thinner Si and Ge but thicker Au layer (S4) the Au behaved the same way as in case of the original thicker layered sample (S1); i.e. high Au content was observed in the volume of the film (figure 5.9). This result was also confirmed by TSEM images (figure 5.10). While in the other sample with thicker Si and Ge but thinner Au (S3) the bulk of the film was depleted of Au and high level Au segregation to the free surface was

visible in the depth profiles and TSEM images (figure 5.11 and 5.12) similarly to the original thinner layered sample (S2).

To understand the behaviour of the Au, the initial film structure should be taken in account. Cross-sectional TEM images of as deposited S1 and S2 samples (figure 5.13 and 5.14) proved that during deposition the first few layers were more or less continuous and planar but getting further away from the substrate discontinuity is visible. From that point where the Au became discontinuous and formed islands, the upcoming Au layers „preferred” to collect on top of the previous Au islands forming Au bands perpendicular to the substrate.

In the S1 sample larger Au islands formed during deposition which later became a sink for the Au atoms from smaller Au islands. In this way while the small sized Au islands dissolved, these larger particles grew keeping the Au in the volume of the film. Another sink for the Au atoms were the continuous layers close to the substrate which resulted in Au accumulation at the sample/substrate interface.

In case of S2 the first few Au layers already showed signs of discontinuity, the layers were built up from small Au islands. Au bands perpendicular to the substrate also formed in this case. Because of the thin nominal individual Au thickness the number of the Au islands capable to grow, i.e. to serve as sink for the dissolved Au atoms was low. Thus in this case more Au was able to segregate and accumulate at the interfaces leaving Au poor volume behind.

The experimental results showed that the behaviour of Au is determined by its initial nominal layer thickness. In case of thicker Au layer, the cluster sizes were above of the nucleation limit and local nucleation and growth of Au seeds could happen. In case of thinner Au layer the cluster sizes were below the nucleation limit thus the Au dissolved and segregated to a preferred interface. These results can answer open questions regarding to the Au distribution of the Si-Ge-Au thermoelectric system and also emphasize that during producing sample structures it is important to take in account that these processes described above can have influence on the structure and also on the thermoelectric properties.

In the next part of the thesis I have presented the experimental results obtained during the investigation of the Fe-Pd system. Fe-Pd thin films are promising magnetic materials since they are characterized by high anisotropy energy, high saturation magnetisation and great corrosion resistance. These characteristics

make the system suitable for different magnetic applications like permanent magnets, magnetic recording or spintronics. The magnetic properties of the materials are usually related with the presence of certain phases. The desired characteristics mentioned above are related to the presence of the $L1_0$ phase. Examples for such magnetic materials are Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni, Co-Pt, and Co-Pd. From this list the Fe-Pt is the most researched however, the Fe-Pd is also interesting, since it also exhibits good magnetic properties and furthermore the production of this material is more cost effective compared to Fe-Pt. The aim of the research was to determine whether the methods successfully utilized in the Fe-Pt system are able to promote the formation of the ordered phase in the Fe-Pd system.

For the investigation two- and three-component Fe-Pd based thin films were deposited on Si/SiO₂ substrates with DC magnetron sputtering. The samples were post-annealed in vacuum at low temperatures. The diffusion processes and the evolution of depth distribution of the components were observed via Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS), while the structural and phase transformations were investigated via X-Ray Diffraction (XRD).

In the two-component samples homogenization between the components occurred and the FePd₃ phase formed during low temperature annealings which showed $L1_2$ ordering for the sub/Pd/Fe/Pd stacking order. Addition of a Ag intermediate layer to the two-component system resulted in the formation of FePd phase which was $L1_0$ ordered for the SiO₂/Fe/Ag/Pd stacking order (and after elevated temperature annealing also for the SiO₂/Pd/Ag/Fe/Pd sample). In this case an AgPd phase also formed in both samples during the annealings and this phase was still present in the finally formed structure of the samples. Replacing the Ag intermediate layer with Au resulted in the formation of ordered $L1_2$ -FePd₃ phase for both stacking order. In this case during early stage annealings a AuPd intermediate phase formed which disappeared later and was not present in the finally formed structure.

Since in the two-component FePd films the FePd₃ phase formed, it was investigated if there is a way to promote the formation of the FePd phase in these samples. For the investigation bilayered samples were fabricated on Si/SiO₂ substrates applying a 20 nm thick Mo buffer layer. The presence of the

buffer layer promoted the formation of the FePd phase during annealing which showed $L1_0$ ordering for the sample with $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{Fe}/\text{Pd}$ stacking order.

In order to check if utilizing Mo underlayer enhance the formation of the FePd phase also in the Fe-Au-Pd system, three-component FeAuPd films with Mo buffer layer were fabricated. However, in this case the ordered $L1_2$ -FePd₃ phase formed for both stacking order during the annealings just like in the original trilayers containing Au.

To check if an underlayer of different material can enhance the formation of the FePd phase instead of the FePd₃ in the Fe-Au-Pd system the Mo underlayer were replaced with a W underlayer with the same thickness in the samples above. In these samples also the FePd₃ phase formed which was $L1_2$ ordered only for the $\text{SiO}_2/\text{W}/\text{Fe}/\text{Au}/\text{Pd}$ stacking order.

The phases formed in the systems during annealings are summarized in table 6.1.

To understand the processes took place in the samples one should take in account that the applied annealing temperatures are considered low from diffusion point of view; i.e. at these temperatures volume diffusion is negligible. Considering this the intermixing between the components and also the formation of the new phases can be interpreted by grain boundary diffusion mechanisms. As it is visible on the SNMS depth profiles (Figures 6.2, 6.5, 6.8, 6.10, 6.12 and 6.14) the intermixing of the components occurred in the whole volume of the film and no reaction front starting from the layer interfaces was detected. The components diffused into and through each other grain boundaries (GBs) and this way full homogenization occurred. During the diffusion along grain boundaries the different diffusivities of the components can result in formation of a stress field in the lattice. In order to reduce this stress the GB can migrate leaving behind an alloyed region. This phenomenon is called Diffusion Induced Grain Boundary Migration (DIGM). It was shown previously that in case of materials in which ordered phases exist during the motion of the GB in the presence of an extra chemical driving force in the areas left behind the ordered phases can form instead of the solid solution. This phenomenon is called Grain Boundary Diffusion Induced Reaction Layer Formation (GBDIREAC). Considering the low annealing temperatures the intermixing procedure and the formation of the new phases, including $L1_0$ -FePd and $L1_2$ -FePd₃ phases can be

interpreted by these grain boundary mechanisms. The components of the films diffused into each other's grain boundaries and then during the movement of the GBs homogeneous structures and new ordered phases formed. My results showed that full homogenization and formation of new ordered phases can occur even at low temperatures via grain boundary diffusion processes. The results also showed that the different texture and different stress states of the samples can also affect the forming phases.

10. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Katona Gábornak, akitől mind az elméleti ismeretek, mind a kísérleti megvalósítás és műszaki ismeretek terén rengeteget tanultam az évek során, miközben támogatta a saját kreativitásom kibontakozását. A közös munka során megtanultam kutatóként gondolkodni, aminek rendkívül nagy hasznát fogom venni szakmán belül és azon túl is. Köszönöm az átadott tudást, az irántam tanúsított türelmét, segítőkészségét, valamint útmutatásait és tanácsait, melyekkel munkám segítette.

Köszönettel tartozom Dr. Csiszár Gábornak a Stuttgarti Egyetem kutatócsoport vezetőjének, valamint Dr. Cserhádi Csabának az elektronmikroszkópos vizsgálatokért, amelyek segítettek a folyamatok mélyebb megértésében.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Langer Gábornak és Dr. Csík Attilának, akiktől sokat tanulhattam a kísérleti módszerekről és bővíthettem általuk műszaki ismereteimet is. Külön köszönet illeti Dr. Langer Gábort a vékonyréteg fizikával és vákuumtechnikával kapcsolatos ismeretek átadásáért, illetve a dolgozatban szereplő porlasztást, valamint SNMS módszert bemutató fejezetekhez nyújtott szakmai tanácsaiért.

Köszönöm barátaimnak, akikre mindig számíthattam és támogattak.

Végezetül szeretném megköszönni *Anyukámnak* az önzetlen támogatását, és hogy egész életemben mellettem állt és bátorított, hogy elérjem céljaim.

11. Irodalomjegyzék

- [1] T. D. Lee and A. U. Ebong, „A review of thin film solar cell technologies and challenges,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 70, pp. 1286–1297, 2017.
- [2] S. K. Deb, „Thin-film solar cells: an overview,” Renewable Energy, vol. 8, no. 1 -4 pt 1, pp. [d]375–379, 1996.
- [3] J. Poortmans and V. Arkhipov, Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, pp. 1–471. Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, 2006.
- [4] R. J. Narayan, „Nanostructured diamondlike carbon thin films for medical applications,” Materials Science and Engineering C, vol. 25, no. 3, pp. 405–416, 2005.
- [5] M. H. Kryder, „Magnetic thin films for data storage,” Thin Solid Films, vol. 216, no. 1, pp. 174–180, 1992.
- [6] L. D. Stevens, „Evolution of magnetic storage,” IBM Journal of Research and Development, vol. 25, no. 5, pp. 663–675, 1981.
- [7] Z. Cui, J. Rothman, M. Klaui, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, and J. A. C. Bland, „Fabrication of magnetic rings for high density memory devices,” Microelectronic Engineering, vol. 61-62, pp. 577–583, 2002.
- [8] J. Yu, S. Chung, and J. R. Heath, „Silicon nanowires: Preparation, device fabrication, and transport properties,” Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 50, pp. 11864–11870, 2000.
- [9] J. L. Souquet and M. Duclot, „Thin film lithium batteries,” Solid State Ionics, vol. 148, no. 3-4, pp. 375–379, 2002.
- [10] S. Priya and D. J. Inman, Energy harvesting technologies, pp. 1–517. Energy Harvesting Technologies, 2009.
- [11] M. Hołyńska, A. Tighe, and C. Semprimoschnig, „Coatings and thin films for spacecraft thermo-optical and related functional applications,” Advanced Materials Interfaces, vol. 5, no. 11, 2018.

- [12] W. S. Wong, T. Sands, N. W. Cheung, M. Kneissl, D. P. Bour, P. Mei, L. T. Romano, and N. M. Johnson, „Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes by laser lift-off,” Applied Physics Letters, vol. 75, no. 10, pp. 1360–1362, 1999.
- [13] A. Al-Shukri, „Thin film coated energy-efficient glass windows for warm climates,” Desalination, vol. 209, pp. 290–297, Apr. 2007.
- [14] S. M. Yang, Y. C. Hsieh, and C. A. Jeng, „Optimal design of antireflection coating and experimental verification by plasma enhanced chemical vapor deposition in small displays,” Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 27, no. 2, pp. 336–341, 2009.
- [15] K. Pfeiffer, U. Schulz, A. Tünnermann, and A. Szeghalmi, „Antireflection coatings for strongly curved glass lenses by atomic layer deposition,” Coatings, vol. 7, no. 8, 2017.
- [16] K. Fujimoto, M. Yang, M. Hotta, H. Koyama, S. Nakano, K. Morikawa, and J. Cairney, „Fabrication of dies in micro-scale for micro-sheet metal forming,” Journal of Materials Processing Technology, vol. 177, no. 1-3, pp. 639–643, 2006.
- [17] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, „Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects,” Energy & Environmental Science, vol. 2, no. 5, pp. 466–479, 2009.
- [18] J. Sootsman, D. Chung, and M. Kanatzidis, „New and Old Concepts in Thermoelectric Materials,” Angewandte Chemie International Edition, vol. 48, pp. 8616–8639, Nov. 2009.
- [19] W. Sun, R. Sui, G. Yuan, H. Zheng, Z. Zeng, P. Xie, L. Yuan, Z. Ren, F. Cai, and Q. Zhang, „Thermoelectric module design to improve lifetime and output power density,” Materials Today Physics, vol. 18, p. 100391, 2021.
- [20] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, „Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals,” Physical Review B, vol. 56, no. 20, pp. R12685–R12687, 1997.

- [21] K. Koumoto, W. S. Seo, and S. Ozawa, „Huge thermopower of porous Y_2O_3 ,” Applied Physics Letters, vol. 71, no. 11, pp. 1475–1476, 1997.
- [22] M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, and H. Hosono, „High-Temperature Thermoelectric Properties of La-Doped $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ Ceramics,” Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, vol. 56, no. 9, pp. 555–560, 2009.
- [23] Y. Inoue, M. Okamoto, T. Kawahara, Y. Okamoto, and J. Morimoto, „Thermoelectric properties of amorphous zinc oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition,” Materials Transactions, vol. 46, no. 7, pp. 1470–1475, 2005.
- [24] A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z. A. Coutant, M. J. Hall, J. Liu, R. Liu, A. Malhotra, P. Norouzzadeh, M. C. Öztürk, V. P. Ramesh, Y. Sargolzaeiaval, F. Suarez, and D. Vashaee, „Thermoelectric silicides: A review,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 56, no. 5S1, p. 05DA04, 2017.
- [25] A. J. Minnich, H. Lee, X. W. Wang, G. Joshi, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, and D. Vashaee, „Modeling study of thermoelectric SiGe nanocomposites,” Physical Review B, vol. 80, no. 15, p. 155327, 2009.
- [26] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González, „Skutterudites as thermoelectric materials: Revisited,” RSC Advances, vol. 5, no. 52, pp. 41653–41667, 2015.
- [27] R. Basu and A. Singh, „High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: A comprehensive review,” Materials Today Physics, vol. 21, p. 100468, 2021.
- [28] A. Usenko, D. Moskovskikh, M. Gorshenkov, A. Korotitskiy, S. Kaloshkin, A. Voronin, and V. Khovaylo, „Optimization of ball-milling process for preparation of Si-Ge nanostructured thermoelectric materials with a high figure of merit,” Scripta Materialia, vol. 96, pp. 9–12, 2015.
- [29] C. B. Vining, „A Model for the High Temperature Transport Properties of Heavily Doped P-Type Silicon-Germanium Alloys,” MRS Proceedings, vol. 234, p. 95, 1991.

- [30] Y. Okamoto, H. Uchino, T. Kawahara, and J. Morimoto, „Anomalous large thermoelectric power of the Si and Au doped Ge superlattice thin film,” Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, vol. 38, no. 8 B, pp. L945–L947, 1999.
- [31] S. Bathula, M. Jayasimhadri, B. Gahtori, A. Kumar, A. K. Srivastava, and A. Dhar, „Enhancement in thermoelectric performance of SiGe nanoalloys dispersed with SiC nanoparticles,” Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 19, no. 36, pp. 25180–25185, 2017.
- [32] H. Uchino, Y. Okamoto, T. Kawahara, and J. Morimoto, „The study of the origin of the anomalously large thermoelectric power of Si/Ge superlattice thin film,” Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, vol. 39, no. 4 A, pp. 1675–1677, 2000.
- [33] H. Takiguchi, K. Fukui, and Y. Okamoto, „Annealing Temperature Dependence of Crystallization Process of SiGeAu Thin Film,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 49, no. 11, p. 115602, 2010.
- [34] Y. Okamoto, S. Watanabe, H. Miyazaki, and J. Morimoto, „Necessary conditions for superior thermoelectric power of Si/Au artificial superlattice thin-film,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 57, no. 3, p. 035801, 2018.
- [35] M. Hamabe, H. Takahashi, S. Yamaguchi, T. Komine, T. Eura, H. Okumura, Y. Okamoto, and J. Morimoto, „Thermoelectric Characteristics of Si/Ge Superlattice Thin Films at Temperatures Less than 300 K,” Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, vol. 42, no. 11, pp. 6779–6783, 2003.
- [36] H. Takiguchi, M. Aono, and Y. Okamoto, „Nano Structural and Thermoelectric Properties of SiGeAu Thin Films,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 50, no. 4, p. 041301, 2011.
- [37] T. Nishi, T. Mayama, H. Ohta, and Y. Okamoto, „Annealing Cycle Dependence of Thermal Conductivity for Si-Ge-Au Thin Film Analyzed by Thermal Microscopy,” Sensors and Materials, vol. 31, no. 3, p. 743, 2019.

- [38] Y. Okamoto, J. Saeki, T. Ohtsuki, and H. Takiguchi, „Thermal Conductivity Measurement of Si/(Ge+Au) Artificial Superlattice Thin Film,” Applied Physics Express, vol. 1, p. 117001, 2008.
- [39] S. Nishino, S. Ekino, M. Inukai, M. Omprakash, M. Adachi, M. Kiyama, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, „Thermoelectric properties of nanograined Si-Ge-Au Thin Films Grown by Molecular Beam Deposition,” Journal of Electronic Materials, vol. 47, no. 6, pp. 3267–3272, 2018.
- [40] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren, „Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy,” Applied Physics Letters, vol. 93, no. 19, 2008.
- [41] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, „Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys,” Nano Letters, vol. 8, no. 12, pp. 4670–4674, 2008.
- [42] A. Samarelli, L. Ferre Llin, S. Cecchi, J. Frigerio, T. Etzelstorfer, E. Müller, Y. Zhang, J. R. Watling, D. Chrastina, G. Isella, J. Stangl, J. P. Hague, J. M. R. Weaver, P. Dobson, and D. J. Paul, „The thermoelectric properties of Ge/SiGe modulation doped superlattices,” Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 23, 2013.
- [43] L. Ferre Llin, A. Samarelli, S. Cecchi, T. Etzelstorfer, E. Müller Gubler, D. Chrastina, G. Isella, J. Stangl, J. M. R. Weaver, P. S. Dobson, and D. J. Paul, „The cross-plane thermoelectric properties of p-Ge/Si_{0.5}Ge_{0.5} superlattices,” Applied Physics Letters, vol. 103, no. 14, p. 143507, 2013.
- [44] S. Yamasaka, K. Watanabe, S. Sakane, S. Takeuchi, A. Sakai, K. Sawano, and Y. Nakamura, „Independent control of electrical and heat conduction by nanostructure designing for Si-based thermoelectric materials,” Scientific Reports, vol. 6, no. 1, p. 22838, 2016.
- [45] S. Sakane, T. Ishibe, K. Mizuta, T. Fujita, Y. Kiyofuji, J.-i. Ohe, E. Kobayashi, and Y. Nakamura, „Anomalous enhancement of thermoelectric power factor by thermal management with resonant level

- effect,” Journal of Materials Chemistry A, vol. 9, no. 8, pp. 4851–4857, 2021.
- [46] S. Sakane, T. Ishibe, K. Mizuta, M. Kashino, K. Watanabe, T. Fujita, Y. Kamakura, N. Mori, and Y. Nakamura, „Methodology of Thermoelectric Power Factor Enhancement by Nanoscale Thermal Management in Bulk SiGe Composites,” ACS Applied Energy Materials, vol. 3, no. 1, pp. 1235–1241, 2020.
- [47] D. Weller, G. Parker, O. Mosendz, A. Lyberatos, D. Mitin, N. Y. Safonova, and M. Albrecht, „Review Article: FePt heat assisted magnetic recording media,” Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 34, no. 6, p. 060801, 2016.
- [48] D. Weller, O. Mosendz, G. Parker, S. Pisana, and T. S. Santos, „L1₀ FePtX-Y media for heat-assisted magnetic recording,” Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, vol. 210, no. 7, pp. 1245–1260, 2013.
- [49] Y. Xu, D. D. Awschalom, and J. Nitta, eds., Handbook of Spintronics. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016.
- [50] T. R. Albrecht, H. Arora, V. Ayanoor-Vitikkate, J.-M. Beaujour, D. Bedau, D. Berman, A. L. Bogdanov, Y.-A. Chapuis, J. Cushen, E. E. Dobisz, G. Doerk, He Gao, M. Grobis, B. Gurney, W. Hanson, O. Hellwig, T. Hirano, P.-O. Jubert, D. Kercher, J. Lille, Zuwei Liu, C. M. Mate, Y. Obukhov, K. C. Patel, K. Rubin, R. Ruiz, M. Schabes, Lei Wan, D. Weller, Tsai-Wei Wu, and En Yang, „Bit-Patterned Magnetic Recording: Theory, Media Fabrication, and Recording Performance,” IEEE Transactions on Magnetics, vol. 51, no. 5, pp. 1–42, 2015.
- [51] C. Brombacher, M. Grobis, J. Lee, J. Fidler, T. Eriksson, T. Werner, O. Hellwig, and M. Albrecht, „L1₀ FePtCu bit patterned media,” Nanotechnology, vol. 23, no. 2, p. 025301, 2012.
- [52] I. A. Vladymyrskyi, M. V. Karpets, F. Ganss, G. L. Katona, D. L. Beke, S. I. Sidorenko, T. Nagata, T. Nabatame, T. Chikyow, G. Beddies, M. Albrecht, and I. M. Makogon, „Influence of the annealing atmosphere on the structural

- properties of FePt thin films,” Journal of Applied Physics, vol. 114, no. 16, p. 164314, 2013.
- [53] H. Zeng, M. L. Yan, N. Powers, and D. J. Sellmyer, „Orientation-controlled nonepitaxial L₁₀ CoPt and FePt films,” Applied Physics Letters, vol. 80, no. 13, pp. 2350–2352, 2002.
- [54] M. Albrecht and C. Brombacher, „Rapid thermal annealing of FePt thin films: Rapid thermal annealing of FePt thin films,” physica status solidi (a), vol. 210, no. 7, pp. 1272–1281, 2013.
- [55] M. L. Yan, N. Powers, and D. J. Sellmyer, „Highly oriented nonepitaxially grown L₁₀ FePt films,” Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 10, pp. 8292–8294, 2003.
- [56] T. Bublat and D. Goll, „Temperature dependence of the magnetic properties of L₁₀-FePt nanostructures and films,” Journal of Applied Physics, vol. 108, no. 11, p. 113910, 2010.
- [57] M. Weisheit, L. Schultz, and S. Fähler, „Temperature dependence of FePt thin film growth on MgO(100),” Thin Solid Films, vol. 515, no. 7-8, pp. 3952–3955, 2007.
- [58] T. Shima, K. Takahashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, „Coercivity exceeding 100kOe in epitaxially grown FePt sputtered films,” Applied Physics Letters, vol. 85, no. 13, pp. 2571–2573.
- [59] C. Zha, S. He, B. Ma, Z. Zhang, F. Gan, and Q. Jin, „Dependence of Ordering Kinetics of FePt Thin Films on Different Substrates,” IEEE Transactions on Magnetics, vol. 44, no. 11, pp. 3539–3542, 2008.
- [60] F. Casoli, F. Albertini, L. Nasi, S. Fabbri, R. Cabassi, F. Bolzoni, and C. Bocchi, „Strong coercivity reduction in perpendicular FePt/Fe bilayers due to hard/soft coupling,” Applied Physics Letters, vol. 92, no. 14, p. 142506, 2008.
- [61] I. A. Vladymyrskyi, M. V. Karpets, G. L. Katona, D. L. Beke, S. I. Sidorenko, T. Nagata, T. Nabatame, T. Chikyow, F. Ganss, G. Beddies, M. Albrecht, and I. M. Makogon, „Influence of the substrate choice on

- the L₁₀ phase formation of post-annealed Pt/Fe and Pt/Ag/Fe thin films,” Journal of Applied Physics, vol. 116, no. 4, p. 044310, 2014.
- [62] R. F. C. Farrow, D. Weller, R. F. Marks, M. F. Toney, A. Cebollada, and G. R. Harp, „Control of the axis of chemical ordering and magnetic anisotropy in epitaxial FePt films,” Journal of Applied Physics, vol. 79, no. 8, p. 5967, 1996.
- [63] T. Shima, T. Moriguchi, S. Mitani, and K. Takanashi, „Low-temperature fabrication of L₁₀ ordered FePt alloy by alternate monatomic layer deposition,” Applied Physics Letters, vol. 80, no. 2, pp. 288–290, 2002.
- [64] Y. Xu, J. S. Chen, and J. P. Wang, „*In situ* ordering of FePt thin films with face-centered-tetragonal (001) texture on Cr_{1-x}Ru_x underlayer at low substrate temperature,” Applied Physics Letters, vol. 80, no. 18, pp. 3325–3327, 2002.
- [65] T. Suzuki, „Nanostructured L₁₀ Fe-Pt Based Thin Films for Perpendicular Magnetic Recording,” MATERIALS TRANSACTIONS, vol. 44, no. 8, pp. 1535–1541, 2003.
- [66] Z. G. Zhang, K. Kang, and T. Suzuki, „FePt (001) texture development on an Fe-Ta-C magnetic soft underlayer with SiO₂/MgO as an intermediate layer,” Applied Physics Letters, vol. 83, no. 9, pp. 1785–1787, 2003.
- [67] G. Li, Y. Zheng, K. Hayashi, and K. Takanashi, „Accelerating the L₁₀ ordering transition of FePt(001) nanograins using composite buffer layers,” Applied Physics Letters, vol. 99, no. 4, p. 043108, 2011.
- [68] C.-H. Lai, Y.-C. Wu, and C.-C. Chiang, „Effects of forming gas annealing on low-temperature ordering of FePt films,” Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 10, p. 10H305, 2005.
- [69] I. A. Vladymyrskyi, M. V. Karpets, F. Ganss, G. L. Katona, D. L. Beke, S. I. Sidorenko, T. Nagata, T. Nabatame, T. Chikyow, G. Beddies, M. Albrecht, and I. M. Makogon, „Influence of the annealing atmosphere on the structural properties of FePt thin films,” Journal of Applied Physics, vol. 114, no. 16, p. 164314, 2013.

- [70] W. B. Mi, E. Y. Jiang, H. L. Bai, and H. Liu, „Structure and magnetic properties of N-doped $L1_0$ -ordered FePt-C nanocomposite films,” Journal of Applied Physics, vol. 99, no. 3, p. 034315, 2006.
- [71] V. Phatak, A. Gupta, V. Reddy, S. Chakravarty, H. Schmidt, and R. Rüffer, „Effect of addition of N on $L1_0$ transformation and atomic diffusion in FePt films,” Acta Materialia, vol. 58, no. 3, pp. 979–988, 2010.
- [72] T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, and J.-i. Akiyama, „Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu,” Applied Physics Letters, vol. 80, no. 12, pp. 2147–2149, 2002.
- [73] C. Brombacher, H. Schletter, M. Daniel, P. Matthes, N. Jöhrmann, M. Maret, D. Makarov, M. Hietschold, and M. Albrecht, „FePtCu alloy thin films: Morphology, $L1_0$ chemical ordering, and perpendicular magnetic anisotropy,” Journal of Applied Physics, vol. 112, no. 7, p. 073912, 2012.
- [74] M. Maret, C. Brombacher, P. Matthes, D. Makarov, N. Boudet, and M. Albrecht, „Anomalous x-ray diffraction measurements of long-range order in (001)-textured $L1_0$ FePtCu thin films,” Physical Review B, vol. 86, no. 2, p. 024204, 2012.
- [75] D. A. Gilbert, L.-W. Wang, T. J. Klemmer, J.-U. Thiele, C.-H. Lai, and K. Liu, „Tuning magnetic anisotropy in (001) oriented $L1_0$ ($Fe_{1-x}Cu_x$)₅₅Pt₄₅ films,” Applied Physics Letters, vol. 102, p. 132406, Apr. 2013.
- [76] C. Y. You, Y. K. Takahashi, and K. Hono, „Particulate structure of FePt thin films enhanced by Au and Ag alloying,” Journal of Applied Physics, vol. 100, no. 5, p. 056105, 2006.
- [77] D. H. Wei, F. T. Yuan, H. W. Chang, K. L. You, Y. Liou, Y. D. Yao, and J. K. Wu, „Magnetization reversal and microstructure of FePt-Ag (001) particulate thin films for perpendicular magnetic recording media,” Journal of Applied Physics, vol. 103, no. 7, p. 07E116, 2008.
- [78] L. Zhang, Y. K. Takahashi, K. Hono, B. C. Stipe, J.-Y. Juang, and M. Grobis, „ $L1_0$ -ordered FePtAg-C granular thin film for thermally assisted magnetic recording media (invited),” Journal of Applied Physics, vol. 109, no. 7, p. 07B703, 2011.

- [79] Y. Tokuoka, Y. Seto, T. Kato, and S. Iwata, „Effect of Ag addition to L1₀ FePt and L1₀ FePd films grown by molecular beam epitaxy,” Journal of Applied Physics, vol. 115, no. 17, p. 17B716, 2014.
- [80] C. L. Platt, K. W. Wierman, E. B. Svedberg, R. van de Veerdonk, J. K. Howard, A. G. Roy, and D. E. Laughlin, „L1₀ ordering and microstructure of FePt thin films with Cu, Ag, and Au additive,” Journal of Applied Physics, vol. 92, no. 10, pp. 6104–6109, 2002.
- [81] C. Feng, B.-H. Li, Y. Liu, J. Teng, M.-H. Li, Y. Jiang, and G.-H. Yu, „Improvement of magnetic property of L1₀-FePt film by FePt/Au multilayer structure,” Journal of Applied Physics, vol. 103, no. 2, p. 023916, 2008.
- [82] T. Kai, T. Maeda, A. Kikitsu, J. Akiyama, T. Nagase, and T. Kishi, „Magnetic and electronic structures of FePtCu ternary ordered alloy,” Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 2, pp. 609–612, 2004.
- [83] G. L. Katona, N. Y. Safonova, F. Ganss, D. Mitin, I. A. Vladymyrskyi, S. I. Sidorenko, I. N. Makogon, G. Beddies, M. Albrecht, and D. L. Beke, „Diffusion and solid state reactions in Fe/Ag/Pt and FePt/Ag thin-film systems,” Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 48, no. 17, 2015.
- [84] S. Bahamida, A. Fnidiki, M. Coisson, G. Barrera, F. Celegato, E. Olivetti, P. Tiberto, A. Lagoun, and M. Boudissa, „Effect of the A1 to L1₀ transformation on the structure and magnetic properties of polycrystalline Fe₅₆Pd₄₄ alloy thin films produced by thermal evaporation technique,” Thin Solid Films, vol. 668, pp. 9–13, 2018.
- [85] D. H. Wei and Y. D. Yao, „Controlling microstructure and magnetization process of FePd (001) films by staged thermal modification,” Applied Physics Letters, vol. 95, no. 17, p. 172503, 2009.
- [86] T. Liu, L. Ma, S. Q. Zhao, D. D. Ma, L. Li, G. Cheng, and G. H. Rao, „Crystal structure and magnetic properties of Fe_xPd_{1-x} thin films annealed at 550°C,” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 28, no. 4, pp. 3616–3620, 2017.
- [87] S. M. Zharkov, E. T. Moiseenko, and R. R. Altunin, „L1₀ ordered phase formation at solid state reactions in Cu/Au and Fe/Pd thin films,” Journal of Solid State Chemistry, vol. 269, pp. 36–42, 2019.

- [88] E. T. Moiseenko, R. R. Altunin, and S. M. Zharkov, „Formation of the atomically ordered $L1_0$ structure with the [001] orientation during the solid-state reaction in Fe/Pd bilayer thin films,” Physics of the Solid State, vol. 59, no. 6, pp. 1233–1237, 2017.
- [89] M. Futamoto, M. Nakamura, M. Ohtake, N. Inaba, and T. Shimotsu, „Growth of $L1_0$ -ordered crystal in FePt and FePd thin films on MgO(001) substrate,” AIP Advances, vol. 6, no. 8, p. 085302, 2016.
- [90] Z. Yanli, C. Gang, X. Xiaozong, P. Kuang, L. Lin, D. Yusong, Z. Xin, M. Lei, and G. Zhengfei, „Effect of Thickness on the Structure and Magnetic Properties of FePd Films Grown on Glass Substrate,” Rare Metal Materials and Engineering, vol. 46, no. 7, pp. 1788–1791, 2017.
- [91] H. Naganuma, K. Sato, and Y. Hirotsu, „Perpendicular magnetic anisotropy of epitaxially grown $L1$ -FePdCu nanoparticles with preferential c -axis orientation,” Journal of Applied Physics, vol. 100, p. 074914, Oct. 2006.
- [92] M. Perzanowski, Y. Zabala, M. Krupinski, A. Zarzycki, A. Polit, and M. Marszałek, „Chemical order and crystallographic texture of FePd:Cu thin alloy films,” Journal of Applied Physics, vol. 111, p. 074301, Apr. 2012.
- [93] M. Perzanowski, M. Krupinski, A. Zarzycki, Y. Zabala, and M. Marszałek, „Structural ordering of laser-processed FePdCu thin alloy films,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 646, pp. 773–779, Oct. 2015.
- [94] A. Polit, D. Makarov, C. Brombacher, M. Krupinski, M. Perzanowski, Y. Zabala, M. Albrecht, and M. Marszałek, „Structural and magnetic properties of Cu-alloyed FePd films,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 381, pp. 316–321, 2015.
- [95] V. Myagkov, O. Bayukov, Y. Mikhlin, V. Zhigalov, L. Bykova, and G. Bondarenko, „Long-range chemical interactions in solid-state reactions: effect of an inert Ag interlayer on the formation of $L1_0$ -FePd in epitaxial Pd(0 0 1)/Ag(0 0 1)/Fe(0 0 1) and Fe(0 0 1)/Ag(0 0 1)/Pd(0 0 1) trilayers,” Philosophical Magazine, vol. 94, pp. 2595–2622, Aug. 2014.
- [96] Y. Zhang, G. Cheng, X. Xu, and L. Li, „Effect of Change in Thickness of Ag Toplayer on the Structure and Magnetic Properties of FePd Films Grown on

- Glass Substrate,” Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., vol. 33, pp. 1082–1085, Oct. 2018.
- [97] H. Chang, F. Yuan, W. Chen, D. Wei, M. Lin, C. Wang, C. Shih, and W. Chang, „Magnetic property improvement of sputter-prepared FePd films on glass substrates with W underlayer,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 622, pp. 1013–1017, 2015.
- [98] X. Wang, S. Krylyuk, D. Josell, D. Zhang, J.-P. Wang, and D. B. Gopman, „Effect of Oblique Versus Normal Deposition on the Properties of Perpendicularly Magnetized L1₀ FePd Thin Films,” IEEE Magnetics Letters, vol. 11, pp. 1–5, 2020.
- [99] B. Li, W. Liu, X. Zhao, S. Ma, W. Gong, J. Feng, F. Wang, and Z. Zhang, „Ordering temperature of L1₀-FePd film reduced by Ag underlayer,” Materials Letters, vol. 100, pp. 58–61, 2013.
- [100] D. L. Beke, Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids. Landolt-Börnstein New Series III/33-A, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [101] L. G. Harrison, „Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides,” Transactions of the Faraday Society, vol. 57, p. 1191, 1961.
- [102] S. Shenouda, G. Katona, G. Langer, L. Daróczi, and D. Beke, „Nanoscale Kirkendall porosity formation during grain boundary intermixing in Au/Ag thin film system,” Materials Letters, vol. 145, pp. 67–69, 2015.
- [103] D. L. Beke, Y. Kaganovskii, and G. L. Katona, „Interdiffusion along grain boundaries-Diffusion induced grain boundary migration, low temperature homogenization and reactions in nanostructured thin films,” Progress in Materials Science, vol. 98, pp. 625–674, 2018.
- [104] J. Cahn, J. Pan, and R. Balluffi, „Diffusion induced grain boundary migration,” Scripta Metallurgica, vol. 13, no. 6, pp. 503–509, 1979.
- [105] O. G. R. Jede and U. Kaiser, Sputtered Neutral Mass Spectrometry (Ch. 8) in Practical Surface Analysis, vol. 2. John Wiley & Sons Ltd, 1992.

- [106] H. Jenett, Electron-impact Secondary Neutral Mass Spectrometry in Surface and Thin Film Analysis. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [107] H. Oechsner, R. Getto, and M. Kopnarski, „Quantitative characterization of solid state phases by secondary neutral mass spectrometry,” Journal of Applied Physics, vol. 105, no. 6, p. 063523, 2009.
- [108] H. Oechsner, H. Paulus, and P. Beckmann, „High resolution sputter depth profiling of implantation structures in Si by low energy SNMS,” Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 3, no. 3, pp. 1403–1407, 1985.
- [109] H. Oechsner, „Secondary neutral mass spectrometry (SNMS)-recent methodical progress and applications to fundamental studies in particle/surface interaction,” International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, vol. 143, pp. 271–282, 1995.
- [110] A. Wucher, „Microanalysis of solid surfaces by Secondary Neutral Mass Spectrometry,” Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, vol. 346, no. 1-3, pp. 3–10, 1993.
- [111] S. Sedky, K. Baert, C. V. Hoof, Y. Wang, O. V. D. Biest, and A. Witvrouw, „Metal induced crystallization of SiGe at 370°C for monolithically integrated MEMS applications,” MRS Proceedings, vol. 808, p. A4.19, 2004.
- [112] M. Gjukic, M. Buschbeck, R. Lechner, and M. Stutzmann, „Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon-germanium thin films,” Applied Physics Letters, vol. 85, no. 11, pp. 2134–2136, 2004.
- [113] J. Qi, Y. Yang, and D. He, „Polycrystalline Silicon-Germanium Films Prepared by Aluminum-Induced Crystallization,” Journal of The Electrochemical Society, vol. 155, no. 11, p. H903, 2008.
- [114] Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, and A. M. Gusak, „Stochastic kinetic mean field model,” Computer Physics Communications, vol. 204, pp. 31–37, 2016.
- [115] H. Okamoto, Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International, 2000.

- [116] H. Mehrer, ed., Diffusion in Solid Metals and Alloys, vol. 26 of Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1990.
- [117] A. Makovec, G. Erdélyi, and D. Beke, „Grain boundary diffusion in thin films with a bimodal grain boundary structure,” Thin Solid Films, vol. 520, no. 6, pp. 2362–2367, 2012.
- [118] G. L. Katona, I. A. Vladymyrskyi, I. M. Makogon, S. I. Sidorenko, F. Kristály, L. Daróczi, A. Csik, A. Liebig, G. Beddies, M. Albrecht, and D. L. Beke, „Grain boundary diffusion induced reaction layer formation in Fe/Pt thin films,” Applied Physics A, vol. 115, no. 1, pp. 203–211, 2014.
- [119] I. A. Vladymyrskyi, A. E. Gafarov, A. P. Burmak, S. I. Sidorenko, G. L. Katona, N. Y. Safonova, F. Ganss, G. Beddies, M. Albrecht, Y. N. Makogon, and D. L. Beke, „Low-temperature formation of the FePt phase in the presence of an intermediate Au layer in Pt /Au /Fe thin films,” Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 49, no. 3, p. 035003, 2016.
- [120] Y. Wang, M. Jiang, R. Wang, Z. Wen, H. Li, Y. Ren, and G. Qin, „Au composition dependent order-disorder transitions of Fe₃Pt intermetallic compounds: Experiments and thermodynamic analysis,” Acta Materialia, vol. 235, p. 118058, 2022.
- [121] C. Feng, Q. Zhan, B. Li, J. Teng, M. Li, Y. Jiang, and G. Yu, „Magnetic properties and microstructure of FePt/Au multilayers with high perpendicular magnetocrystalline anisotropy,” Applied Physics Letters, vol. 93, no. 15, p. 152513, 2008.
- [122] H. W. Chang, F. T. Yuan, W. C. Chen, D. H. Wei, M. C. Lin, C. C. Su, C. R. Wang, C. W. Shih, W. C. Chang, and Y. D. Yao, „Hard Magnetic Property Improvement of Sputter-Prepared FePd Films on Glass Substrates by Underlayering With Refractory Nb, Mo, and W Elements,” IEEE Transactions on Magnetics, vol. 51, no. 11, pp. 1–4, 2015.

12. Publikációsjegyzék

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

C[1] S. Gulyás, G. L. Katona, G. Csiszár, J. J. Tomán, C. Cserhádi, Z. Erdélyi, “The effect of self-organization during deposition on the segregation behaviour of Au in the Si-Ge-Au nano-multilayer thermoelectric generator system,” *Materials Characterization*, vol. 209, p. 113699, 2024.

C[2] S. Gulyás, G. L. Katona, “Structural and phase transformations in Fe-Pd-Ag layered thin films by grain boundary diffusion,” *Physica Scripta*, vol. 99, no. 9, p. 095970, 2024.

C[3] S. Gulyás, G. L. Katona, “Effect of Mo and W underlayers on ordered phase formation in Fe-Au-Pd multilayer thin films at low temperatures,” *Heliyon*, vol. 10, no. 12, p. e32865, 2024.

További közlemények

1. G. L. Katona and **S. Gulyas**, “Grain Boundary Diffusion Dominated Mixing and Solid State Reactions in Magnetic Thin Films,” in *Modern Magnetic and Spintronic Materials* (A. Kaidatzis, S. Sidorenko, I. Vladymyrskyi, and D. Niarchos, eds.), pp. 145–162, Dordrecht: Springer Netherlands, 2020.

2. I. O. Kruhlov, O. V. Shamis, N. Y. Schmidt, M. V. Karpets, **S. Gulyas**, E. Hadjixenophontos, A. P. Burmak, S. I. Sidorenko, G. L. Katona, G. Schmitz, M. Albrecht, and I. A. Vladymyrskyi, “Structural phase transformations in annealed Pt/Mn/Fe trilayers,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 36, p. 365404, 2020.

3. I. Kruhlov, O. Shamis, N. Schmidt, **S. Gulyas**, R. Lawitzki, A. Burmak, S. Konorev, G. Katona, G. Schmitz, M. Albrecht, and I. Vladymyrskyi, “Thermally-induced phase transitions in Pt/Tb/Fe trilayers,” *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138134, 2020.

4. P. V. Makushko, M. N. Shamis, N. Y. Schmidt, I. E. Kotenko, **S. Gulyas**, G. L. Katona, T. I. Verbytska, D. L. Beke, M. Albrecht, and I. M. Makogon, “Formation of ordered L1₀-FePt phase in FePt-Ag thin films,” *Applied Nanoscience*, vol. 10, no. 12, pp. 4809–4816, 2020.
5. O. V. Shamis, N. Y. Safonova, M. M. Voron, A. P. Burmak, S. I. Sidorenko, G. L. Katona, **S. Gulyas**, D. L. Beke, M. Albrecht, and I. A. Vladymyrskiy, “Phase transformations in Pt/Fe bilayers during post annealing probed by resistometry,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, no. 28, p. 285401, 2019.