

## DIFFÚZIÓ NANOSKÁLÁN

Beke Dezső

a fizikatudomány doktora  
dbeke@delfin.klte.hu

Szabó István

a fizikatudomány kandidátusa

Langer Gábor

a fizikatudomány kandidátusa

Erdélyi Zoltán

PhD

Cserhádi Csaba

PhD

Daróczi Lajos

PhD

Debreceni Egyetem, Szilárdtest Fizika Tanszék

Diffúzió nanokristályos anyagokban több szempontból is fontos és érdekes. Fontos, mert a nanotechnológiai folyamatokat, illetve a nanoszerkezetek stabilitását meghatározó egyik alapjelenségről van szó, és érdekes, mert új alapkutatói kérdéseket is érint. Korábban széles körben elfogadott volt az a nézet, hogy például egy újabb félvezető integrált áramkörti egységben a kívánt koncentrációeloszlás kialakításához, vagy a kialakított eloszlás időbeli stabilitásának becsléséhez elegendő elővenni számítógéppontot, be kell táplálni a megfelelő adatokat és – minthogy a diffúzió alapegyenleteit, a Fick egyenleteket, ismerjük – „csak meg kell várni, amíg az ismert egyenletek megoldását megkapjuk”. Eszerint az alapelveket ismerjük, és mint „szerszámokat” alkalmazhatjuk, legfeljebb a technológiai problémák bonyolultsága okozhat némi fejtörést.

A nanoszerkezetű anyagok két csoportjának diffúziós viselkedését (térfogati nanokristályos anyagok diffúziós átjárhatósága (permeabilitása); multirétegek termikus stabilitása, illetve térfogati diffúzió néhány nanométeres távolságokon) szeretnénk bemutatni, amelyek azt is bizonyítják, hogy az eddig elfogadott alapegyenletek érvényességi

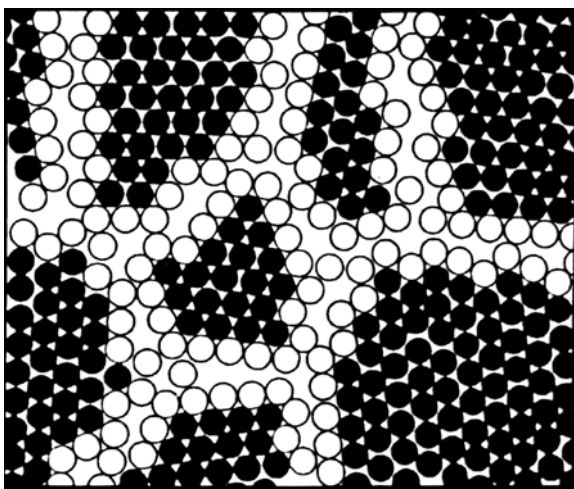
körét nem mindig lehet nanoskálára automatikusan kiterjeszteni, és új, tipikusan „nanodiffúziós” jelenségek is léteznek.

Az utóbbi húsz év nanotechnológiai sikereinek köszönhetően többféle módon is előállítható akár tömbi nanokristályos próbatest (amelyben a szemcsék átmérője a 10 nm nagyságrendjébe, vagy esetleg az alá esik) is. Az látható, hogy a szemcsék belsejében szabályos, az ideális kristályokhoz közeli, atomi rend van, míg a közöttük lévő szemcsehatárok atomi szerkezete jelentősen rendezetlenebb (de általában nem teljesen rendezetlen, azaz nem amorf), és függ attól is, hogy a szomszédos szemcsék mennyire vannak egymástól elfordulva. A nanokristályos anyagok termikus stabilitása, a hőkezelések hatására bennük végbenő atomi átrendeződések ismerete a technológia számára is alapvető. Egyik legfontosabb csoportjuk a ma már tonnaszámra gyártott amorf szalagok részleges átkristályosításával előállított mágneses szűrők és relék; ilyen technológiák fejlesztésében tanszékünk is részt vesz – a Magnetec Ungarn cég gyöngyösi üzemével közösen –

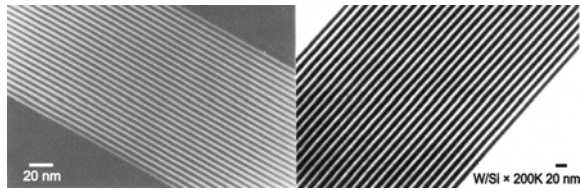
a című NKFP pályázat (064/2001, konzorciumvezető Gyulai József) keretében. Ezekben az anyagokban amorf mátrixban „úsznak” a más összetételű és fázisú, nanokristályos szemcsék.

Diffúziós szempontból itt az is érdekes, hogy az atomok mozgékonyasága (diffúziós együtthatója) több nagyságrenddel különbözik a szemcsék belsejében, illetve a határokbán. Minthogy az atomok vándorlásához kristályhibák (leggyakrabban üres rácshelyek) szükségesek, nyilván a határokbán a nagyobb ( $> 10^5$ ), és az is ismert, hogy még az amorf állapotban mérhető értékeknél is nagyobb (Beke, 1995). Ezért például a félvezető integrált áramkörökben ott, ahol fém-félvezető kontaktus kialakítására van szükség, néhány nanométer vastag amorf diffúziós „gátat” építenek be, hogy elkerüljék a fématomok nemkívánatos diffúzióját a félvezetőbe. Más szóval az amorf réteg diffúziós permeabilitása jóval kisebb, mint egy nanokristályos filmé.

A multirétegek nanoskálán egyirányban kémiailag modulált szerkezetek, ahol az egymást követő rétegek vastagsága, vagy a periódushossz szintén általában kisebb,



• Nanokristályos anyag atomi szerkezete sematikus. Az üres körök a szemcsehatárokbán lévő atomok.



• a) amorf Si/Ge multiréteg; b) kristályos W/amorf Si multiréteg transzmissziós elektronmikroszkópos képe (a világos csíkok a Si-nak felelnek meg).

mint 10 nm. Amorf Si/Ge multirétegről készült transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételt láthatunk a (a világos csíkok a Si, a sötétek a Ge rétegeket ábrázolják). A multirétegek gyakorlati alkalmazása igen széleskörű, speciális mágneses, elektromos vagy éppen optikai tulajdonságaik miatt. Ha az egyes rétegek vastagsága valamely kritikus hossz közelébe kerül (például az elektronok szabad úthossza; mágneses kicserélődési kölcsönhatás távolsága stb.), akkor számos új fizikai tulajdonság figyelhető meg, ami a nagy számban jelenlévő határfelületekre, vagy éppen az egyedi rétegek vastagságának véges méretére vezethető vissza (Ohring, 1992). Ma már igen elterjedt a multirétegek alkalmazása röntgentükrökként is, ahol a két réteg között meglevő nagy elektronsűrűség-különbség miatt a röntgensugárzásnak a határfelületeknél történő szóródását használják fel (például a

mutatott W/Si multiréteg alkalmas erre). A röntgensugarak kis hullámhossza miatt szükséges, hogy a rétegek vastagsága a nanométeres tartományba essen, és a határfelületek élesek legyenek. Ezért lényeges gyakorlati probléma, hogy hogyan készíthető nagyszámú, kívánt vastagságú réteg párhuzamos réteghatárokkal.

Az utóbbi években jelentős az olyan multirétegek kutatása, amelyek alkalmasak lehetnek az információs technológia számára adattárolásra, illetve kiolvasásra. Adattároláshoz azt lehet felhasználni, hogy a 'ferromágneses - nem mágneses' anyagból készült rétegrendszernek mágneses térben, ill. tér

nélkül jelentősen különbözik az ellenállása (GMR-óriás mágneses ellenállás). E technika rohamos fejlődését mutatja, hogy a GMR közel 2 évtizedes felfedezése után ma már a számítógépek adattároló lemezeinek kiolvasására 90%-ban ilyen olvasófejeket alkalmaznak: a forgó diszken lévő mágneses jelek az olvasófej előtt elhaladva (annak ellenállását megváltoztatva) elektromos jelet keltenek.

A multirétegek az egyensúlyi (a homogén) állapothoz képest jelentős szabadenergiafelesleggel rendelkeznek, ami a határfelületek és a feszültségek energiájából, valamint a kémiai energiafeleslegből tevődik össze. Ebből adódóan az ilyen rendszerek hajlamosak a különböző átalakulásokra. A leggyakoribb szerkezeti változások a diffúziós keveredés, illetve szilárdtest reakciók a két anyag között. E folyamatok adott anyagpár esetén akár szobahőmérsékleten, de a különböző eszközökbe beépítve a működés közben fellépő hőterhelésből adódóan is, végbemehetnek. Következésképpen e rendszerek termikus stabilitását és szerkezeti változásait befolyásoló paraméterek (például diffúziós együttható) ismerete igen fontos az élettartam előrejelzése szempontjából.

Multirétegek előállítása elsősorban magnetronos porlasztással vagy molekulásugár epitaxia (MBE) módszerével történhet. Az első esetben nagytisztaságú argonban elhelyezett két céltárgy Ar ionokkal való bombázásával lehet igen pontosan ellenőrzött váltakozó kémiai összetételű rétegeket leválasztani (a mágneses tér a céltárgy mögött van, és éppen ez teszi lehetővé a finom leválasztást). A másik módszer mintegy egy nagyságrenddel drágább, viszont koherens határfelületek kialakítását teszi lehetővé, továbbá biztosítható, hogy az egyedi filmek nem tartalmaznak szemcsehatárokat sem. A '90-es évek elején a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszékén megépült egy olyan magnetronos porlasztó berendezés, mely jó minőségű, éles határfelületekkel rendelkező

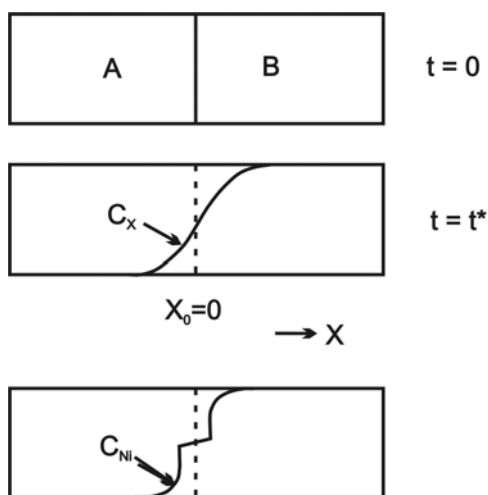
multirétegek előállítását tette lehetővé, megteremtve ezzel – Magyarországon először – a lehetőséget ilyen rendszerek hazai kutatására.

A diffúziót lehet külön is vizsgálni a szemcse- vagy fázishatárok (ha a szomszédok két különböző fázis szemcséi) mentén. A szemcse-, illetve fázishatár menti diffúzió klasszikus tárgyalásaiból jól ismert, hogy három diffúziós rezsimit lehet megkülönböztetni (Bernardini – Beke, 2001). rezsimben a diffúzió csak a határok mentén történik, rezsimben van diffúzió a határokon merőlegesen a szemcsék belsejébe is, míg rezsimben a szemcsékbe befolyó áramok diffúziós terei átlapolnak. Az alapján érthető, hogy nanokristályos anyagokban, a hőkezelési időtől függően, az illetve rezsim lesz a fontos, és a mikrokristályos mintákban 80-90%-ban megvalósuló rezsim nem is érhető el (Bernardini – Beke, 2001), hiszen a szemcsékben az átlapolás nagyon gyorsan megtörténik. rezsimben tehát a diffúziós keveredés vagy a diffúzió által lehetővé tett szilárdtest reakció (például felületi ötvözés vagy vékonyfilm-reakciók) egy jelentős gyorsulása figyelhető meg. Ugyanakkor igen sok esetben ( típusú rezsimek) a folyamat csak a szemcse- vagy fázishatárok mentén megy végbe. Például vékony nanokristályos filmek vagy multirétegek degradációja szemcsehatárok befűződésével, majd szemcsehatár-áthidalások vagy izolált szemcsék keletkezésével és ezek durvulásával történik, és gyakran a szilárdtest reakciók is ilyen effektív együtthatóval zajlanak.

Jelenleg is vitatott az irodalomban hogy a nanokristályos anyagokban mért szemcsehatár diffúziós együtthatók megegyeznek-e a mikrokristályos állapotban mért értékekkel vagy sem (Bernardini – Beke, 2001). Az megállapítható, hogy nanokristályos anyagokban a – gyártási körülményektől is füg-

gőn – kialakuló nem-egyensúlyi szemcsehatár-szerkezetek könnyen és gyorsan relaxálnak, és szerkezetük is és a diffúziós együtthatók is jól egyeznek a mikrokristályos anyagok szemcsehatáraiéval. A vitatott pont az, hogy a relaxáció ideje és a diffúziós idő viszonya milyen, és reális kísérletekben ez mennyire figyelhető meg.

Sok esetben – például molekula sugár epitaxia (MBE) módszerével növesztett vékony filmekben vagy multirétegekben – a térfoigati diffúziós távolságok rövidebbek lesznek, mint a diffúziós hibák (például vakanciák) forrásai és nyelői közötti távolságok. „Normális” diffúzióban ezeknek a hibáknak az egyensúlyi koncentrációját a források és nyelők állítják be, ha a közöttük lévő átlagos távolság sokkal kisebb, mint  $L = (\frac{D}{k})^{1/2}$  ( $t$  a hőkezelési idő). Ellenkező esetben a diffúziós mechanizmus megváltozhat, mint ahogy ezt meg is figyelték bizonyos szennyezőkre – ugyan nanométeresnél nagyobb méretskálán – diszlokációmentes szilíciumban (Bernardini – Beke, 2001).

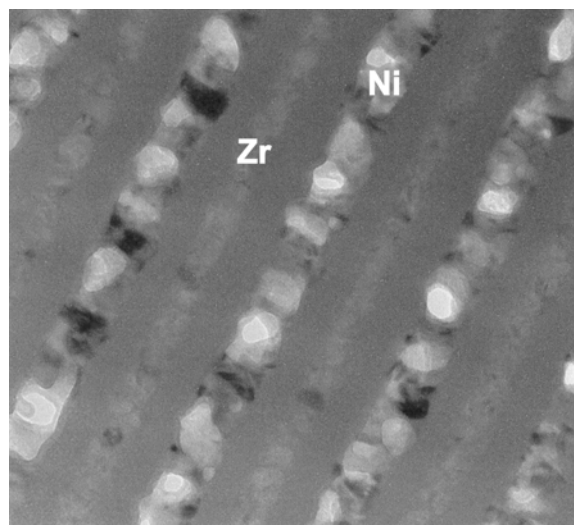


- Koncentráció-eloszlás diffúziós párban ha szilárdoldat keletkezik (középső ábra), vagy ha új fázis növekszik (alsó ábra).

A mutatja sematikususan egy diffúziós párban a kiindulási koncentrációt, illetve a koncentráció-eloszlást adott hőkezelési idő után akkor, ha a két kiindulási anyag egymást korlátlanul oldja szilárd állapotban (szilárdoldat keletkezik), illetve, ha a diffúzió során új szilárd fázisok keletkeznek. A mutat egy példát az utóbbi esetre.

Ismert, hogy egy új fázis nukleációjakor (ahogy a sókristályok kikristályosodnak túltelített oldatból, ha a sóoldatot lehűtjük) mindig van egy kritikus – rendszerint a nanométeres tartományba eső – sugár, és csak az ennél nagyobb kristálymagok képesek növekedésre. Ha például egy szilárdtest reakcióban a diffúziós zóna szélessége,  $L$ , kisebb, mint ez a sugár, akkor a fázis nem képződhet. Ha a diffúziós termékek száma egynél több, akkor ez például a könnyen nukleálódó fázisok korai megjelenéséhez vezethet, sőt nem egyensúlyi (amorf) fázis is megjelenhet rövid hőkezelési időknél (lásd a is).

A nanodiffúzió legfontosabb jellemzője – a hosszú távú, azaz az atomi távolságnál jóval hosszabb diffúziós úthosszú jelenségekhez viszonyítva – az, hogy a klasszikus (kon-



- Amorf NiZr fázis keletkezik szilárdtest reakcióban nanokristályos Ni/Zr multirétegekben (300 °C-on, 4 óra)

tinuum) diffúziós egyenleteket nem lehet automatikusan alkalmazni. Már évtizedekkel ezelőtt megmutatták, hogy – még akkor is, ha a diffúziós együttható független az összetételtől – ha  $L < 6$  diszkrét (atomisztikus) modellt kell alkalmazni. A klasszikus egyenletek „javítása”, érvényességük kiterjesztése azért is lényeges lenne (lásd például Beke et al., 2003), mert amorf anyagokban nanoskálán csak az így javított egyenletekre hagyatkozhatunk. Ez egy igen vonzó és még megoldandó nanodiffúziós probléma.

A diffúziós folyamatok atomi/nano szinten történő leírására a következő diszkrét (kristályos szerkezetben érvényes), egydimenziós modellt használhatjuk. Ebben az ún. determinisztikus kinetikus modellben (Beke et al., 2003) a kijelölt irányra merőleges atomi síkok kezdeti (átlagos) összetételének ismeretében számítható az egyes síkok közötti atomi ugrások valószínűsége (ugrási frekvenciája), melyből meghatározható az egyes síkok összetételének időbeli változása. A modell – nevének megfelelően – determinisztikus, azaz a véletlen fluktuációk hatását nem tartalmazza.

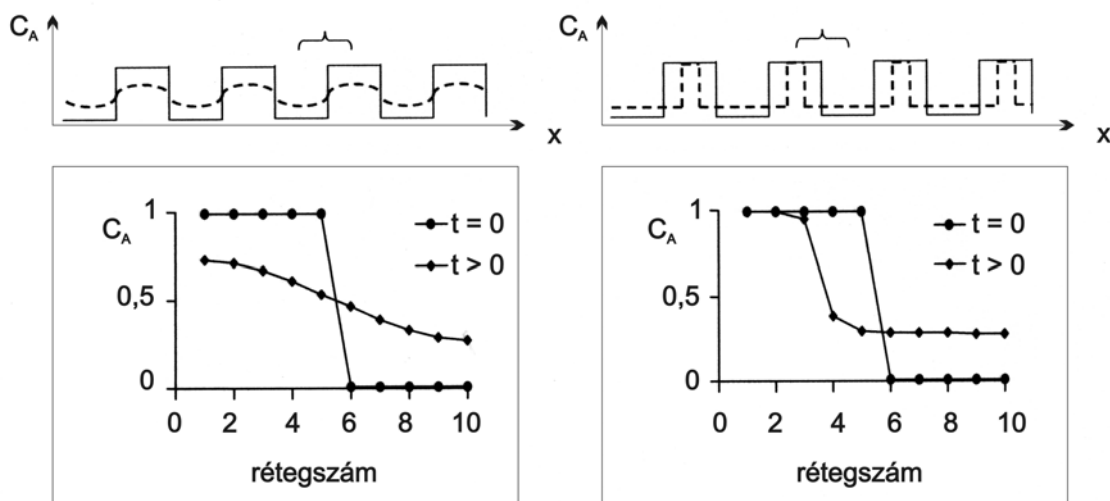
Az irodalomban korábban szinte kivétel nélkül elhanyagolták a diffúziós együttható összetétel-függését, ami általában nagyon durva közelítés.

Modellszámításokból azt kaptuk, hogy erősen összetétel-függő esetén a klasszikus egyenletek érvényességi határa akár egy nagyságrenddel is kitolódhat, azaz a 20–50 nm nagyságrendjébe eshet (Erdélyi et al., 1999), tehát ilyenkor nanoskálán a klasszikus diffúziós egyenletek nem használhatók.

Érdekes eredmény volt az is, hogy míg koncentráció-független esetén, a

hasonlóan, a kezdetben éles határfelületek ellaposodtak, addig összetétel-függésének figyelembevételével a határfelületek továbbra is élesek maradtak, csupán eltolódtak (Erdélyi et al., 1999). Kon-

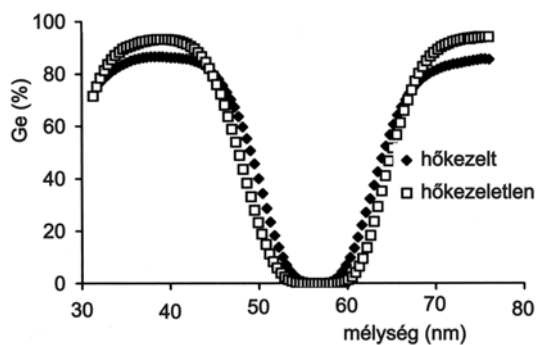
centráció-független esetben az eloszlás időben csak annyiban fejlődik másként, hogy a multiréteges szerkezetben a rétegek végesek, és így gyorsan „feltöltődhetnek”, és a végállapot egy AB szilárdoldat. Az éles eltolódás oka, hogy az A atomok diffúziója nagyságrendekkel gyorsabb a B mátrixban, mint az A-ban, és így a B atomok gyakorlatilag



• Az összetétel változása a hőkezelés során A/B multirétegben koncentrációtól független, illetve erősen koncentráció-függő esetén (jobb- illetve baloldali ábrák). A felső ábrák sematikususan mutatják a változást, míg az alsó ábrákon a számított összetételek láthatók a kapcsos zárójellel mutatott tartományban két különböző időnél.

nem képesek behatolni az A mátrixba, míg a határfelület közelében levő A atomok könnyűszerrel bediffundálnak B-be, ahol gyorsan eloszlanak. Következésképpen, az A tiszta marad, csupán vékonyodik, míg B egyre inkább feltöltődik A atomokkal, AB szilárdoldatot alkotva, és vastagszik. Ezt, a nanoelektronika egyik ígéretes anyagában, amorf Si-Ge multirétegeken, kísérletileg is megfigyeltük Auger mélységi feltárásos módszer segítségével (Csik et al., 2001). Az MTA MFA-ban kifejlesztett módszer lényege az, hogy ionbombázással lényegében atomi lépésenként tudjuk meghatározni a kémiai összetételt, ha a felületről kiváltott speciális elektronok energiáját elemezzük. A látható, hogy a Si a hőkezelést követően elvékonyodott, azonban tiszta maradt, ezzel szemben a Ge feltöltődött Si-mal és megvastagodott.

Néhány atomi réteg vastagságú film beoldódását is modelleztük egy félvégtelen mátrixba, ahol a film, illetve a mátrix atomjai szintén korlátlanul oldják egymást, azonban a mátrix atomok sokkal lassabban diffundálnak a filmben, mint a film atomjai a mátrixban. A beoldódás során itt is éles maradt a határfelület, és eltolódott a szabad felület felé. Nem is a határfelület alaktartó (éles) eltolódása volt igazán meglepő, hanem hogy az eltolódás az idővel volt arányos

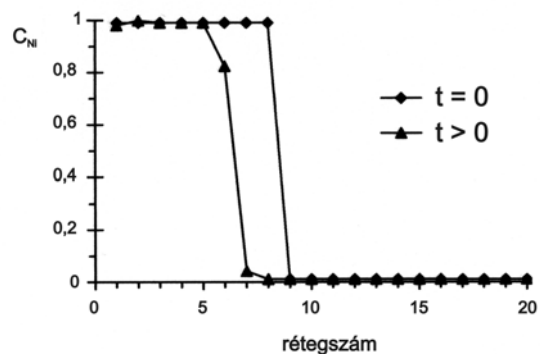


- Hőkezeletlen, illetve hőkezelt amorf Si/Ge multirétegek Auger mélységi profilja. Látható, hogy a hőkezelt minta esetében a Ge réteg Si-mal töltődött és megvastagodott, miközben a Si réteg tiszta maradt és elvékonyodott.

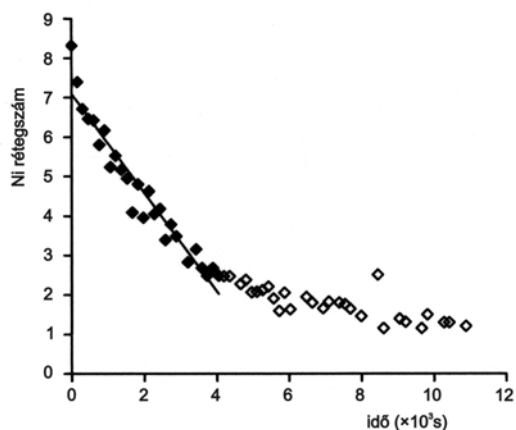
(Erdélyi et al., 2002a) (nem pedig annak négyzetgyökével, mely a klasszikus diffúziós elméletekből várható lenne: parabolikus szabály). Továbbá, hosszabb időknél – néhány száz atomi réteg beoldódása után – gyakorlatilag a parabolikus viselkedés figyelhető meg. Ez mutatja, hogy a talált effektus „nanojelenség”: erős összetétel-függése miatt a beoldódás gyakorlatilag rétegről rétegre történik. Amíg egy atomi réteg be nem oldódik teljesen, addig a rákövetkező réteg beoldódása nem kezdődik el. Így egy ismétlődő folyamat játszódik le, mely átlagosan egy állandó sebességű határfelület-eltolódást eredményez, azaz a határfelület elmozdulása arányos az idővel. Azonban az nem teljesen igaz, hogy amíg a határfelületnél levő réteg be nem oldódik egészen, addig a következő réteg beoldódása nem kezdődik el. Ez a kis „ismétlődési hiba” növekvő hőkezelési időknél egyre inkább halmozódik, míg végül a parabolikus törvényt fogjuk kapni.

A fenti következtetéseket is sikerült igazolnunk néhány atomi réteg vastagságú Ni film félvégtelen Cu mátrixba való beoldódásának Auger elektronspektroszkópos vizsgálatával (Erdélyi et al., 2002a)

Érdekes lehet továbbá, hogy milyen időfüggést követ a határfelület eltolódása korlátozott oldékonyságú (fázis-szeparációra



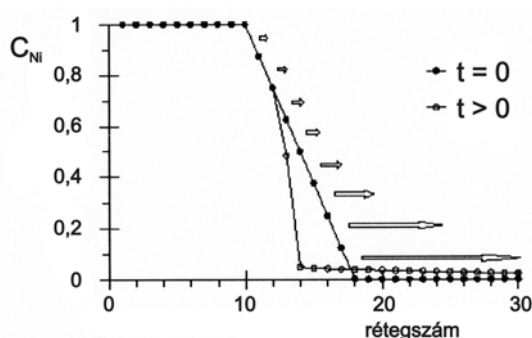
- Szimulációs eredmény 10 atomi réteg Ni félvégtelen Cu mátrixba történő beoldódására (az ábrán csupán a felső 20 réz-réteg látható – kezdetben 10 atomi réteg Ni és 10 atomi réteg Cu), két különböző időnél.



- A Ni film Auger elektronspektroszkóp segítségével meghatározott vastagságának időbeli változása. Kezdetben 8 atomi réteg vastagságú film volt a Cu mátrixon, melynek vastagsága időben lineárisan csökken.

hajlamos) rendszerekben, ahol a határfelület kémiai okokból éles. Modellszámolásokból azt találtuk, hogy korlátozott oldhatóságú rendszerekben is a nanoskálán eltérések várhatóak a klasszikus diffúziós törvénytől (Erdélyi et al., m. a., a), hasonlóan a mutatottakhoz.

Ugyancsak érdekes, hogy mi történik az A illetve a B mátrixot elválasztó, eredetileg elmosott (diffúz, nem éles) határfelülettel, ha A és B kölcsönösen oldják egymást. Ennek megválaszolására az eddigi négyzetes kiindulási profil helyett olyat választottunk



- Eredetileg elmosódott határfelület kiélesedése (szimuláció Ni-Cu rendszerre).

(Erdélyi et al., 2002b), melyben a tiszta A, illetve tiszta B mátrixot egy 10 atomi réteg szélességű határfelület választ el

Mint látható, a határfelület nem laposodik, ahogyan elsőre várnánk, hanem ellenkezőleg, kiélesedik. A jelenség ismét a diffúziós együttható erős koncentráció-függésének következménye. Az ábrán a nyilak érzékeltek, hogy kis Ni koncentrációnál a diffúzió sokkal gyorsabb.

Érdeemes megemlíteni, hogy a határfelületek kiélesedése technológiai szempontból is rendkívül fontos lehet. Ugyanis például az óriás mágneses ellenállású anyagok esetében (például Ni/Cu), vagy a röntgentükrök-nél (például Mo/Si, Mo/V), nem is beszélve a félvezető iparról (például Si/Ge) rendkívüli jelentőséggel bír a határfelületek minősége. A gyártási tökéletlenségből származó esetlegesen elmosódott határfelületek alacsony hőmérsékleten, rövid idejű hőkezeléssel történő kiélesítése fontos technológiai lépés lehet. Legújabb számításaink azt mutatják, hogy a diffúziós feszültségek a fenti éleledést nem rontják el, legfeljebb az éleledési folyamat lassul le (Erdélyi et al., m. a., b). Előzetes kísérleti eredményeink Mo/V multi-rétegekben megerősítik a szimulációkból levont következtetéseket.

A Szilárdtest Fizikai Tanszéken folyó kutatásokat számos OTKA, FKFP, NKFP és nemzetközi (EU-s és kétoldali TÉT) pályázat keretében elnyert források támogatták és támogatják. Jelenleg a most is folyó, T038125, T043464, F043372 OTKA, 3/064/2001 NKFP és az FKFP-0325/2000 támogatásoknak mondunk köszönetet.

Kulcsszavak:

## IRODALOM

- Beke Dezső L. (1995): Diffusion in Nonequilibrium Materials in Lendvai János (ed.): Nonequilibrium Materials. Key Engineering Materials. **103**, 51-78.
- Beke Dezső L. – Cserhádi C. – Erdélyi Z. – Szabó I. A. (2003): Segregation in Nanostructures. in Nalwa, Hari Singh (ed.):  
American Scientific Publ., California  
USA
- Bernardini, Jean – Beke, Dezső L. (2001): Diffusion in Nanomaterials in Knauth, Philippe – Schoonman, Joop (eds.):  
Kluwer Publ., Boston, 41-80.
- Csik Attila – Langer G. A. – Beke D. L. – Erdélyi Z. – Menyhárd M. – Sulyok A. (2001): Interdiffusion in Amorphous Si/Ge Multilayers by Auger Depth Profiling Technique. Journal of Applied Physics. **89**, **1**, 804-806.
- Erdélyi Zoltán – Beke D. L. – Nemes P. – Langer G. A. (1999): On the Range of Validity of the Continuum Approach for Non-linear Diffusional Mixing of Multilayers Philosophical Magazine A. **79**, 1757-1768.
- Erdélyi Zoltán – Girardeaux, Ch. – Tőkei, Zs. – Beke, D. L. – Cserhádi, C. – Rolland, A. (2002a): Investigation of the Interplay of Nickel Dissolution and Copper Segregation in Ni/Cu (111) System. Surface Science. **496**, **1-2**, 129-140.
- Erdélyi Zoltán – Katona, G. L. – Beke Dezső L.: Non-parabolic Shift of Phase Boundaries in Binary Systems with Restricted Solubility. Physical Review B. megjelenés alatt, a
- Erdélyi Zoltán – Szabó I. A. – Beke D. L. (2002b): Interface Sharpening Instead of Broadening by Diffusion in Ideal Binary Alloys. Physical Review Letters. **89**, **16**, 165901-165904.
- Erdélyi Zoltán – Beke D. L. (2003): Stress Effects on Diffusional Interface Sharpening in Ideal Binary Alloys. Physical Review B. **B68**, **5**, megjelenés alatt, b
- Ohring, Milton (1992):  
Academic Press

