

Szakdolgozat

Réz-cirkónium vékonyréteg kristályszerkezet vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkóppal

Márton Tamás

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Informatikus Fizikus Bsc.

Témavezetők

Kovácsná Dr. Kis Viktória, EK MFA, tudományos főmunkatárs

Dr. Radnóczki György, EK MFA, professzor emeritus

Belső konzulens

Dr. Kovács Zsolt, Anyagfizikai Tanszék, egyetemi docens



Budapest, 2020

NYILATKOZAT

Név: Márton Tamás
ELTE TTK Fizika BSc
Neptun azonosító: PJF19C

Diplomamunka címe:
Réz-cirkónium vékonyréteg kristályszerkezet vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkóppal

A diplomamunka szerzőjeként büntetőjogi felelősségem tudatában kijelentem, hogy e dolgozat önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2020. július 22.

.....
a hallgató aláírása

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszöni Kovácsné Dr. Kiss Viktória-nak, Dr. Radnóczti Györgynek és Dr. Kovács Zsoltnak, hogy elvállalták a téma vezetést, valamint lelkismeretes munkájukkal folyamatosan lektorálták a kiértékeléseket és koordinálták a mérések elvégzését. A projektet a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta az OTKA NN112156 projekten keresztül.

Kivonat

Szakdolgozatomban bemutatom a vékonyrétegek növekedési mechanizmusait egyfázisú és kétfázisú rendszerek esetében, valamint irodalmi áttekintést nyújtok az általunk vizsgált réz-cirkónium kétkomponensű rendszerről. Magnetronporlasztással Cu-Zr kétkomponensű vékonyréteget növesztettünk egy speciális mintatartó segítségével [1]. Az így előállított kombinatorikus minta a Cu-Zr rendszer teljes összetéltartományát lefedi. Vizsgáltuk, hogy a növesztett minta megfelel-e az úton számolt összetétel gradiensnek. Elektronidiffrakcióval vizsgáltuk a vékonyréteg szerkezetét a réz-cirkónium arány függvényében, és feltérképeztük a mintában előforduló fázisokat. Az egyes szerkezetekhez tartozó összetételeket energiadiszperzív rötgenspekrometriával határoztuk meg. Kiértékelésünk során kitértünk a mintában található oxigén tartalom vizsgálatára, valamint a kiértékeléshez használt *Process Diffraction* programmal, kellő pontossággal meghatároztuk a diffrakciós csúcsok pozícióját, hogy össze tudjuk hasonlítani az irodalomból és az ICSD [2] adatbázisból vett értékekkel a fázisazonosításhoz.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Vékonyrétegek	2
2.2. Vékonyrétegek növekedési mechanizmusa	2
2.2.1. Magképződés	4
2.2.2. Koaleszcencia	6
2.2.3. Csatornák feltöltődése	6
2.2.4. Összefüggő réteg növekedése	6
2.2.5. Szerkezet-kialakulás egyfázisú rendszerekben	7
2.2.6. Szerkezet-kialakulás kétfázisú rendszerekben	9
2.3. Réz-cirkónium kétkomponensű rendszer	12
3. Kísérleti módszerek	15
3.1. Kombinatorikus minta előállítása	15
3.1.1. Magnetronos porlasztás	15
3.1.2. A porlasztási sebesség	16
3.1.3. Kombinatorikus minták készítése	19
4. Vizsgálati módszerek	23
4.1. A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)	23
4.1.1. Felépítése	23
4.1.2. Üzemmódjai	25

Tartalomjegyzék

4.1.3. Energiadiszperzív röntgenspektrométer (EDS)	27
4.1.4. Diffrakciós képek értelmezése	31
4.2. Process diffraction	34
5. Eredmények	36
5.1. Összetételvizsgálat	36
5.2. Fázisazonosítás	40
5.3. Összefoglalás	62
6. Eredmények	64
Irodalomjegyzék	65

Ábrák jegyzéke

2.2.1. Vékonyréteg kialakulásának folyamatai	3
2.2.2. Klaszterek kialakulása	4
2.2.3. A szabadenergia változása a klaszterek méretének függvényében.	5
2.2.4. Az egyfázisú rendszerek szerkezeti zóna modellje, homológ hőmérséklet és rétegvastagság függvényében	8
2.2.5. Növekedési módok vékonyréteg esetén, ahol Θ a rétegvastagság monorétegekben (ML) mérve.	9
2.2.6. Kétfázisú rendszer ($Al-O$) zónadiagramja a második fázis mennyiségenek, valamint a homológ hőmérsékletnek a függvényében	11
2.3.1. Lukas et al.[11] által Cu-Zr kétkomponensű rendszerre számított fázisdiagram	12
2.3.2. Arias által Cu-Zr kétfázisú rendszerre számított fázisdiagram [12]	13
3.1.1. Működő magnetronok a porlasztóban	15
3.1.2. A porlasztó sematikus ábrája	15
3.1.3. A kalibrációhoz használt minta pásztázó mikroszkópos keresztmetszeti képe	16
3.1.4. A rétegnövekedési sebesség függése a porlasztók teljesítményétől és a mérési pontokhoz illesztett egyenesek	17
3.1.5. A kombinatorikus minta elkészítéséhez használt berendezés sematikus rajza	19
3.1.6. A kombinatorikus minta készítésére alkalmas mintatartó.	20
3.1.7. A kombinatorikus minta készítéséhez kialakított rések.	20
3.1.8. TEM rostély.	21
3.1.9. $NaCl$ hordozóról leírt statisztikai CuZr kombinatorikus laterális minta TEM rostélyon (a nyil a Cu mennyiségek növekedését mutatja)	22
3.1.10. Vertikális kombinatorikus minta TEM képe teljes összetétel-gradienssel	22
4.1.1. Transzmisszív elektronmikroszkóp felépítése	24

4.1.2. Diffrakciós és képalkotó üzemmódok sugármenetei	25
4.1.3. Gerjesztett elektronok által kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzáshoz tartozó intenzitás csúcsok elnevezései [13]	27
4.1.4. TEM EDS detektora és a nem kívánatos röntgen gyűjtési szög.	29
4.1.5. EDS mérés grafikonja és táblázata. A kiértékelésnél szándékosan kihagytuk Zr és Cu -tól különböző elemeket, hiszen Mo rácsra helyeztük a leúsztatott mintát, valamint tudjuk, hogy a Ti csúcs a mintatartó környezetéből származik.	30
4.1.6. Bragg-törvény szemléltetése	33
4.1.7. Polikristályos réz-cirkónium vékonyréteg elektronidiffrakciós képe	33
4.1.8. Nanokristályos réz-cirkónium vékonyréteg elektronidiffrakciós képe	33
4.1.9. Egykristály elektronidiffrakciós képe	33
4.2.1. Process diffraction program beállítása 1.	34
4.2.2. Process diffraction program beállítása 2.	35
4.2.3. Intenzitásgörbe a szórási vektor függvényében	35
5.1.1. A laterális minta összetétele.	36
5.1.2. A laterális minta összetétele oxigén figyelembevételével.	37
5.1.3. A laterális minta készítéséhez elméleti úton meghatározott összetétel gradiens.	38
5.1.4. A laterális minta mért összetétel gradiens és a rá illesztett egyenes.	39
5.1.5. A laterális minta mért összetétel gradiensre illesztett egyenes és az elméleti úton számolt összetétel gradiens.	39
5.2.1.4_2090-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.	40
5.2.2.4_2088-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.	41
5.2.3.4_2091-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.	41
5.2.4.4_2093-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.	42
5.2.5.4_2094-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.	42

5.2.6.4-2095-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról	43
5.2.7.4-2096-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról	43
5.2.8.4-2097-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról	44
5.2.9.4-2098-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról	44
5.2.10.4-2100-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról	45
5.2.11.4-2102-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról	45
5.2.12.4-2101-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról	46
5.2.13.4-2090-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	47
5.2.14.4-2088-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	47
5.2.15.4-2091-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	47
5.2.16.4-2093-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	47
5.2.17.4-2094-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	48
5.2.18.4-2095-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	48
5.2.19.4-2096-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	48
5.2.20.4-2097-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	48
5.2.21.4-2098-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	49
5.2.22.4-2100-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	49
5.2.23.4-2102-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	49
5.2.24.4-2101-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról	49

Táblázatok jegyzéke

1.	Lukas et al.[11] és Arias [12] által számolt egyensúlyi fázisok	14
2.	A Cu és Zr rétegek vastagsága és növekedési sebességei	16
3.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu fázis azonosításhoz és az adatokból számolt kamerahossz	51
4.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai ZrO fázis azonosításához [2].	51
5.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu_5Zr fázis azonosításához [2].	52
6.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu_9Zr_2 fázis azonosításához [16].	52
7.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu_8Zr_3 fázis azonosításához [16].	53
8.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai $CuZr$ fázis azonosításához [2].	53
9.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai $CuZr_2$ fázis azonosításához [2].	54
10.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Zr fázis azonosításához [2].	54
11.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai fcc Zr fázis azonosításához [2].	55
12.	A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai $Cu_{10}Zr_7$ fázis azonosításához [17].	56
13.	4_2090 -es mérés 5%Zr tartalommal	57
14.	4_2088 -as mérés 8%Zr tartalommal	57
15.	4_2091 -es mérés 14%Zr tartalommal	58
16.	4_2093 -as mérés 19%Zr tartalommal	58
17.	4_2094 -es mérés 27%Zr tartalommal	58
18.	4_2095 -ös mérés 39%Zr tartalommal	59

Táblázatok jegyzéke

19.	4_2096 -os mérés 54%Zr tartalommal	59
20.	4_2097 -es mérés 67%Zr tartalommal	59
21.	4_2098 -as mérés 76%Zr tartalommal	60
22.	4_2100 -as mérés 81%Zr tartalommal	60
23.	4_2102 -es mérés 87%Zr tartalommal	60
24.	4_2101 -es mérés 90%Zr tartalommal	61

1. Bevezetés

Szakdolgozatomban réz-cirkónium kétkomponensű ötvözetet állítok elő magnetronos porlasztással, kombinatorikus vékonyréteg minta formájában. A magnetronos porlasztást széles körben alkalmazzák vékonyrétegek előállításához, mivel a legkülönbözőbb anyamagokból lehet réteget előállítani a források magas hőmérséklete nélkül. A mintát elektronmikroszkópos anyagvizsgálati módszerrel vizsgáltam amely elterjedt az anyagok rácísszerkezetének, elemi cella paramétereinek és szimmetriájának, valamint az elemi cellában lévő atomok minőségének meghatározásában, melyekre szüksége volt a kétkomponensű ötvözetben található fázisoknak a beazonosításához. A nanoszerkezetek kutatása fontos alapkutatás, hiszen sokrétűen felhasználhatóak, egyedi keménység, hő és elektromos tulajdonságuk miatt. Jelen kutatásban megkezdett vizsgálataim további mérésekkel folytathatóak, hiszen a $CuZr_2$ fázis félvezető tulajdonságokat mutat [3]. Így érdekes lehet megvizsgálni, hogy a porlasztással létrehozott kombinatorikus minták milyen vezetési tulajdonságokkal bírnak.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Vékonyrétegek

Vékonyréteg alatt, olyan hordozóra leválasztott anyagot értünk, amelynek vastagsága nagyságrendekkel kisebb a másik két térbeli kiterjedéséhez képest. Ez a tulajdonság az, ami miatt az egyik térbeli irány kitüntetett szerepet játszik az anyag vizsgálata és viselkedése során. A vékonyrétegek vastagsága jellemzően mikro- vagy nanométeres tartományokban mozog. Legszélesebb körben felületmódosító anyagokként használják őket, de önálló eszközököt is készíthetünk belőlük, ilyen például az integrált áramkör. A különböző rétegek felhasználásától függetlenül az alkalmazásuk során az anyag olyan fizikai tulajdonságát használják ki, ami a növekedési folyamatnak köszönhetően a tömbi anyag tulajdonságaihoz képest megváltozik.

A gyártástechnológia szempontjából az egyik legfontosabb tulajdonság a jó reprodukálhatóság. Ennek érdekében a vékonyrétegek megjelenésekor felmerült az igény arra, hogy a rétegek növekedési mechanizmusát feltérképezzék, anyagrendszertől függetlenül. A rétegek növekedési elmélete a technológia fejlődésével sokat pontosodott, de vannak olyan növekedési jelenségek, amelyek a mai napig feltérképezésre várnak. A korszerű vizsgálati módszereknek köszönhetően a rétegpülési folyamatokat atomi szintű folyamatokként vizsgálhatjuk.

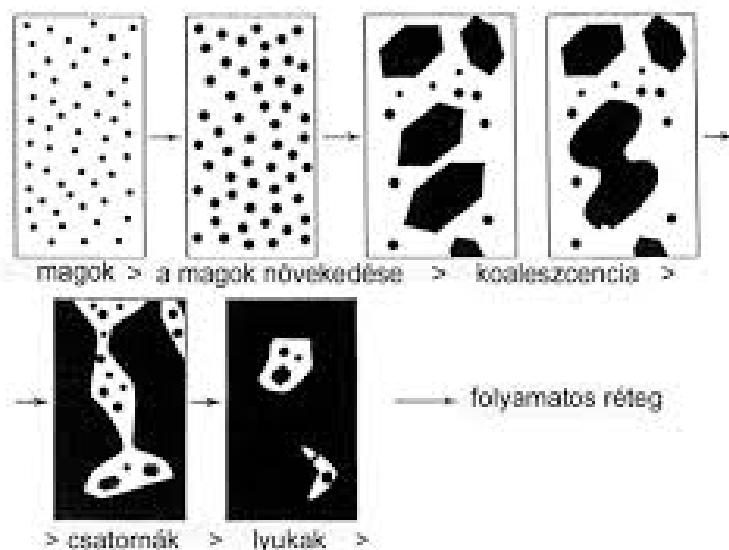
2.2. Vékonyrétegek növekedési mechanizmusa

Egy vékonyréteg kialakulásánál általában a réteget kialakító atomok gőz fázisból válnak ki a hordozó felületén. Gyártása leggyakrabban vákuumtérben történik, kémiai reakcióval, párologtatással vagy porlasztással. Gőz fázisból a hordozó felületére érkező atomokat, amíg nem hoznak létre kristályt vagy amorf szerkezetet, adatomoknak nevezzük [4]. Az adatomok általában többlet energiával rendelkeznek, emiatt a felületi diffúzió révén mozoghatnak, újra elpárologhatnak vagy felületi atommá válhatnak beépülve egy szerkezetbe. Ezen atomok átlagos száma, a növekedési sebesség és a felületen átlagosan eltöltött idő függvénye, és hatással lehet a végső kialakult szerkezetre. A hordozó felületén végbemenő folyamatokra a termodinamikai erőkből adódó kinetikai változások vannak befolyásoló hatással, mivel a hőmérséklet csökkenése növeli az adatomsűrűséget, hiszen ekkor a diffúzió lelassulásával később képződnek belőlük felületi atomok. Valamint, nagyobb növekedési sebesség mellett sűrűbben érkeznek az atomok a felületre, így ez nagyobb adatom koncentrációt eredményez.

2. Irodalmi áttekintés

Vékonyrétegek növekedésére több elmélet is született. Pashley 1964-ben írt munkájában [5] különített el először általános alapfolyamatokat, mely alapján egy vékonyréteg keletkezését öt egymásra épülő szakaszra bonthatjuk (2.2.1 .ábra):

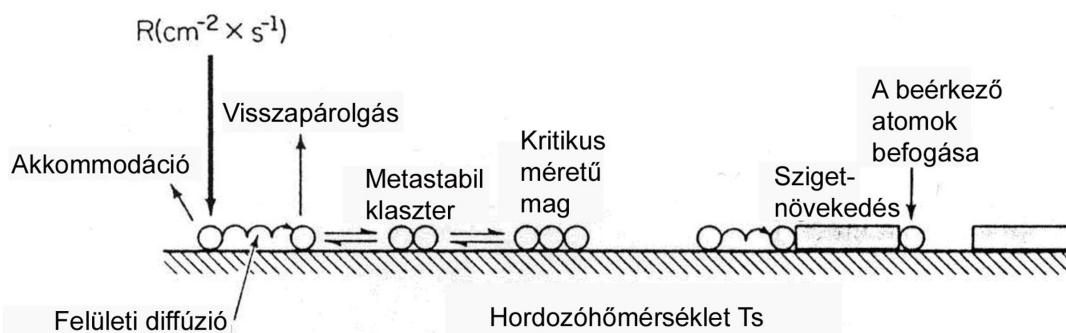
1. nukleáció (*magképződés*),
2. magok növekedése
3. koaleszcencia (*összenövés*),
4. csatornák feltöltődése,
5. összefüggő rétegek növekedése.



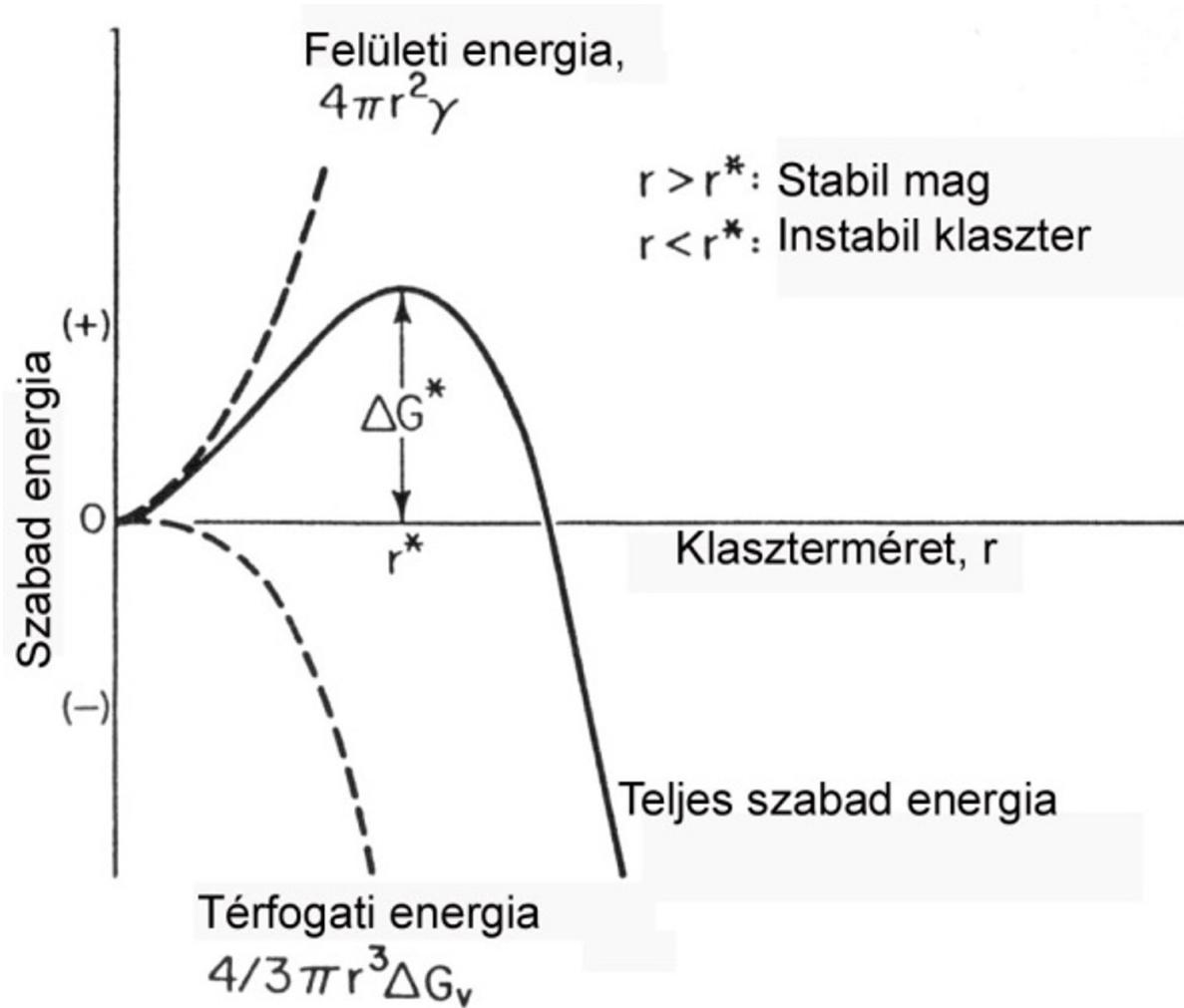
2.2.1. ábra.
Vékonyréteg kialakulásának folyamatai

2.2.1. Magképződés

A hordozó felületére kondenzálódó adatomok mozoghatnak a felületi diffúzió által, aminek következtében klaszterekbe rendeződhetnek. Ezek a klaszterek egy kritikus méret alatt még instabilak, ami miatt széteshetnek és a bennük lévő atomok egy másik felületi klaszterbe épülhetnek (2.2.2. ábra). A felületi és térfogati energiák meghatározzák a klaszter szabadenergiáját [6] (2.2.3. ábra). A szigetek növekedésének kezdetekor a felületi energia a meghatározó, de amennyiben a kialakult klaszter sugara elér egy r^* kritikus méretet, utána az újabb atombeépülések esetén a térfogati energia lesz a meghatározó. Tehát ha a klaszter eléri a kritikus méretet, úgy a szabadenergiája a további atomok csatlakozásának függvényében csökken, ami miatt stabil maggá válik. A továbbiakban ezek a magok fogják be az adatomokat. E folyamat során a magok koncentrációja olyan nagy lesz, hogy az adatomokat szinte azonnal befogják, amivel a mag körül kialakul egy kiürített zóna. A zóna méretét az adatomok átlagos szabad úthossza határozza meg. A zónák létrejöttével több mag nem tud létrejönni, hiszen a kialakulóban lévő klaszterek kis adatom sűrűség miatt nem tudják elérni a kritikus r^* sugarat. A magképződés sűrűségét a hőmérséklet változtatásával tudjuk szabályozni, a hőmérséklet növekedésével nő a szabad úthossz.



2.2.2. ábra.
Klaszterek kialakulása



2.2.3. ábra.

A szabadenergia változása a klaszterek méretének függvényében.

2.2.2. Koaleszcencia

A szigetek növekedésével, amik idáig külön-külön növekedtek, kölcsönhatás jön létre közöttük, majd később egy közös szigetet alkotnak ([2.2.1 .ábra](#)). Ez az a jelenség amit koaleszcencianak nevezünk. A folyamat hajtóereje a felületi energiák csökkenése az összenövés során.

A koaleszcencia lehet:

- folyadék-szerű, minden teljes,
- szilárd fázisú, lehet teljes vagy részleges.

Teljes összenövés esetén az átlapoló vagy érintkező szemcsék között a határfelület teljesen eltűnik és egyetlen kristály keletkezik, míg a részleges összenövés esetében szemcsehatárokkal rendelkező szigetek jönnek létre. A szilárd fázisú teljes koaleszcencia esetén a szemcsehatár kimegy az újonnan keletkező szigetből, méghozzá mondhatjuk úgy, hogy az egyik kristály ráerőlteti a másikra a rendjét. Folyadék-szerű koaleszcenciánál a kristályok egészé vagy csak egy része a felszabaduló felületi energiát használja fel arra, hogy megolvadjon, majd együtt újra kristályosodjon. Ezen újrakristályosodás során az anyag törekszik a felületi energia, valamint a hordozó és a növekvő réteg közötti határfelületi energia minimalizálására ennek következtében a rétegen textúra alakulhat ki.

2.2.3. Csatornák feltöltődése

A koaleszcencia következménye, hogy az összeolvadás során kiürülő területeken egy úgynevezett másodlagos magképződés történhet meg, a magképződés itt előlről kezdődhet ([2.2.1 .ábra](#)). Az új magképződésnek köszönhetően egy feltöltődési folyamat indul meg, majd egy idő után már csak lyukak maradnak, végül teljesen feltöltődnek és egy összefüggő folytonos réteg alakul ki.

2.2.4. Összefüggő réteg növekedése

Az összefüggő vékonyréteg növekedésekor a szemcsehatárok mozgása lesz a meghatározó, mivel már csak ennek segítségével tudják a szemcsék változtatni a méretüket. A folyamat során egyes szemcsék eltűnnék és velük együtt eltűnhet a hozzájuk tartozó orientáció is. Történhet versengő növekedésként. A teljes koaleszcencia után ez a második textúra-képző mechanizmus a rétegnövekedés során. Valamint rekrisztaillizációs folyamatként is megvalósulhat. Az, hogy melyik folyamat megy végbe az a rétegnövekedés közbeni hőmérséklettől függ.

2.2.5. Szerkezet-kialakulás egyfázisú rendszerekben

A fent tárgyalt növekedési szakaszokba (2.2.1. alfejezet, 2.2.2. alfejezet, 2.2.3. alfejezet, 2.2.4. alfejezet) való átmenet különböző vastagságoknál következik be, függően a növekedési paramétereiktől és a réteg, valamint a hordozó anyagától. Az egyik első általános összefüggés, amit megfogalmaztak, az a hőmérséklet hatása volt az elérni kívánt szerkezetre. Hiszen a hőmérséklet nagy szerepet játszik az atomi folyamatokban, úgy mint a kondenzáció, diffúzió és a szemcsehatár mozgás. A hőmérsékletnek a réteg növekedésére gyakorolt hatását a szerkezeti zónamodellel szemléltethetjük (2.2.4. ábra) [7]. Ahhoz, hogy egy pontos, anyagi paramétertől mentes eredményt kapjunk, nem egyszerűen a hordozó hőmérsékletének a függvényében vizsgáljuk a réteképződést, hanem a homológ hőmérséklet függvényében is kell. Ami nem más, mint a hordozó hőmérsékletének (T_s) és a növekvő réteg olvadáspontjának (T_m) a hányadosa. Ezért a zónadiagramok esetében a vastagság és a homológ hőmérséklet függvényében szemléltetjük a szerkezet morfológiáját. A jelenkorú kutatások Barna és Adamik nevéhez fűződő szerkezeti zónadiagramot fogadják el [8](2.2.4 .ábra). A munkájuk legfontosabb állítása az, hogy a magképződés kizárolag a hordozó felületén történik egyfázisú rendszerek esetében, mivel nem létezik olyan mechanizmus, ami egy növekvő szemcse felületén egy új eltérő orientációjú szemcse kialakulását tenné lehetővé. Következésképpen minden egyfázisú rendszernek a felépítése oszlopos szerkezetű, ahol az oszlopok a hordozó felületéről indulnak. A zónadiagram három hőmérsékleti tartományra osztható.

- I.Zóna
- T Zóna
- II. Zóna

I.Zóna

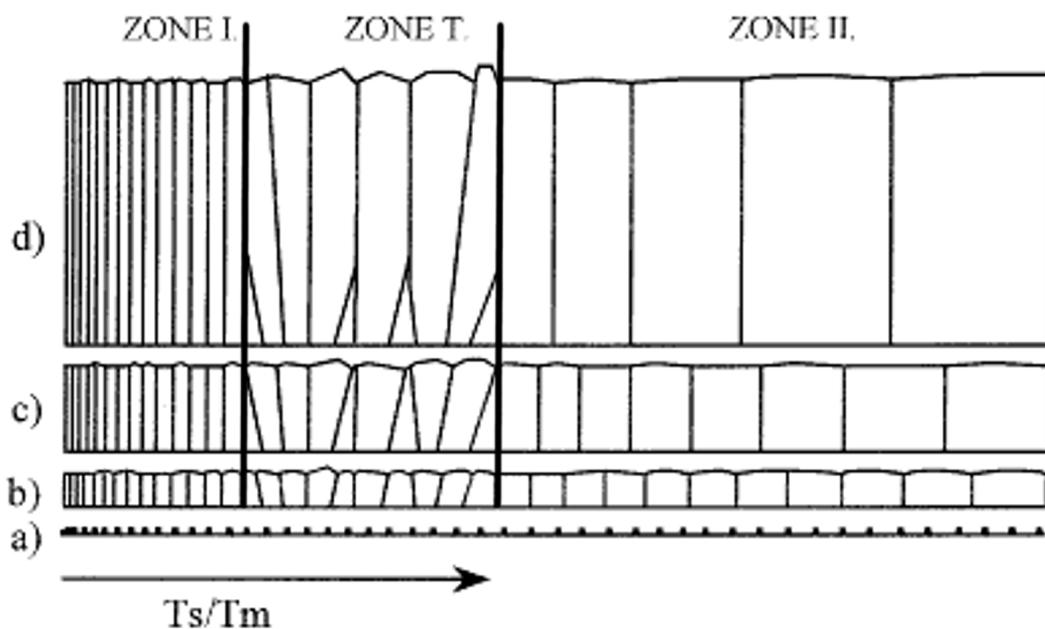
Az első zónába tartoznak az alacsony hőmérsékleten ($T_s < 0.1 \cdot T_m$) létrejövő szerkezetek. Ebben a tartományban a kiürítési zónák kisebbek, mivel az alacsonyabb hőmérséklet miatt az adatomok szabad úthossza kisebb, emiatt a képződő magok egymáshoz közel helyezkednek el. A réteg növekedése során a szemcsehatár és kezdeti orientáció is megmarad, mivel a magok csak a kiürítési zóna határáig növekednek. Ennek köszönhetően nincs koaleszcencia és a minta szálas növekedési szerkezetet mutat, melynek méretét a magok kiürítési zónamérete határozza meg. A kezdetben véletlenszerűen kialakult kristálytani orientációk megmaradása miatt az *I.Zónában* nem alakul ki textúra, valamint a kis szemcseméret miatt a minta felülete egyenletes lesz.

T.Zóna

A *T Zónában*, amit átmeneti tartománynak is hívunk, (ahol a hőmérséklet tartománya $0.1 \cdot T_m < T_s < 0.3 \cdot T_m$) a szerkezet a hordozóról V alakú kristályok növekedésével indul meg. Ezt nevezzük versengő növekedésnek. Ennek során a kisebb felületi energiával rendelkező szemcsék felülete nő a többiek rovására. A versengő növekedésben a győztesek a kis felületi energiával rendelkező szemcsék, ezek szélessége nő, és ez eredményezi a V alakú növekedést. Tovább növesztve a mintát a versengő szakasz után a már hasonló orientációjú szemcsék növekedése párhuzamos szemcsehatárokkal folytatódik, úgy mint az *I. Zónában*([2.2.4 .ábra](#)).

II.Zóna

A *II. Zóna* a magas hőmérsékletű tartomány ($T_s > 0.3 \cdot T_m$).Ebben a zónában az oszlopok vastagsága összemérhető a réteg vastagságával. Az oszlopok átmérője a hőmérséklettel és a rétegvastagsággal együtt növekszik. A rétegvastagság növelése miatt bekövetkezett oszlopátmérő növekedés, a szemcsehatárok mozgása miatt bekövetkezett szemcsenövekedéssel magyarázható. A koaleszcenciának és a szemcsehatárok mozgásnak köszönhetően ebben a zónában is kialakul textúra. A réteg felülete az azonos szemcseorientációk miatt sima lesz.



2.2.4. ábra.

Az egyfázisú rendszerek szerkezeti zóna modellje, homológ hőmérséklet és rétegvastagság függvényében

2.2.6. Szerkezet-kialakulás kétfázisú rendszerekben

Egy szerkezet-kialakulás folyamatának pontos leírását nagyban megnehezíti az, hogy a jelenlévő szennyező anyag már kis koncentrációban is befolyásolja a növekedést. A rendszerbe kerülő szennyező anyag második fázist hozhat létre és ugyanígy kell eljárni egy szándékosan hozzáadott adalékanyag esetében is. A szennyező vagy adalék komponens, amennyiben nem épül be a növekvő kristályokba, feldúsul a növekedési felületen. Egy kritikus koncentráció elérése esetén a belőlük kialakuló klaszterek elérik a kritikus méretet, és megindul egy második fázis növekedése. Ennek növekedési morfológiája [9] szerint három féle lehet (2.2.5. ábra). Ha a növekedés Volmer-Weber típusú, akkor a növekedési felületen az új fázis $3D$ szemcséi alakulnak ki. Ezek zárványként lesznek jelen a növekvő többségi fázis kristályaiban. Ha a növekedés Frank-van der Merwe típusú, akkor az új fázis a felületen egy $2D$ záróréteget hozhat létre. Ezzel meg tudja akadályozni a többségi fázis kristályainak növekedését és ennek adatomjai a záróréteg felületén új magképződéssel folytatják a növekedést. A jelenséget ismétlődő magképződésnek nevezzük, mivel a réteg növekedése során többször is ismétlődhet.

Mechanizmus	$\theta < 1 \text{ ML}$	$1 < \theta < 2$	$\theta > 2 \text{ ML}$
Volmer-Weber, 3D szigetes			
Frank-van der Merwe, 2D réteges			
Stranski- Krastanov, vegyes			

2.2.5. ábra.

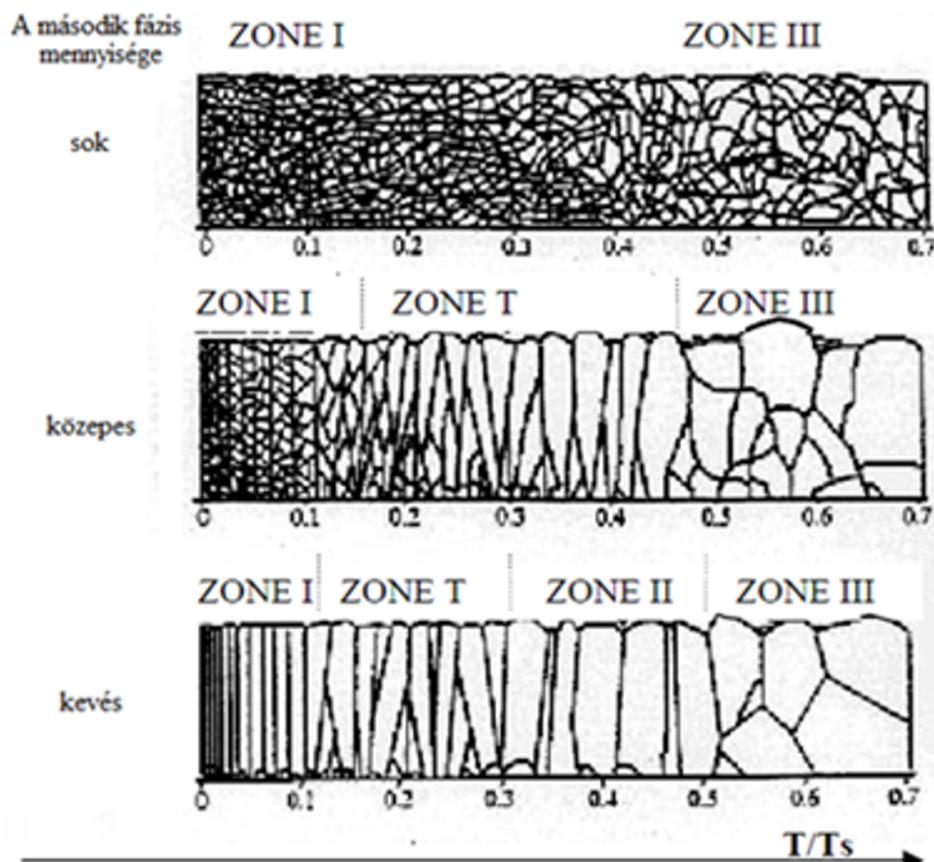
Növekedési módok vékonyréteg esetén, ahol Θ a rétegvastagság monorétegekben (ML) mérve.

A felületek energiaviszonyai különböző növekedési módok esetében ($E_s = A$ hordozó felületi energiája, $E_f = A$ növekedő réteg felületi energiája, $E_i = A$ hordozó és a rétek határfelületi energiája):

1. $E_s < E_f + E_i$, akkor Volmer-Weber-féle szigetes növekedés,
2. $E_s > E_f + E_i$, akkor Frank-van der Merve-féle, réteges növekedés,
3. $E_s \approx E_f + E_i$, akkor Stranski-Krastanov-féle vegyes növekedésről beszélhetünk.

2. Irodalmi áttekintés

Kétkomponensű rendszerekben, amikor a két komponens nem egy fázist (*pl. szilárd oldat, vegyület*) alkot már nem rajzolható fel egy általánosan érvényes zónadiagram, hiszen a két fázis nagyban befolyásolja a szemcsék növekedését. Kétfázisú rendszerek esetében Barna és Adamik [8] munkássága adja a legjobban kidolgozott zóna diagramot. Ók az *Al-O* kétkomponensű rendszert vizsgálták. A növekvő rétegek vizsgálata során arra a következtetésre jutottak, hogy a növekedésnek indult első fázis Volmer-Weber típusú növekedésbe kezd(*Al*), majd a második fázis (*Al₂O₃*) Frank-van der Merwe típusú növekedést folytat. A teljes koaleszcencia akkor jöhet létre az *Al* szemcsék között, ha a második fázis elegendően kevés (*textúra alakulhat ki az előnyösebb orientáció megőrzésével*). Amennyiben a második komponens mennyiségét növeljük, úgy csökken a teljes koaleszcencia esélye (*kevésbé textúrált eredményt hozhat*). Amennyiben tovább növeljük az *O* koncentrációját az *amorf Al₂O₃* olyan gyorsan tud növekedni, hogy a növekvő *Al* felületének egészét beborítja. Ekkor megáll az *Al* kristályok növekedése, mivel felületükön (monorétegnyi) amorf *Al*-oxid záróréteg alakul ki. Ennek felületén egy új magképződés (*Al*) indul meg. A záróréteg és a periódikus magképződés ismétlődése miatt, a kristály oszlop-szerű növekedése nem alakul ki, helyettük "*gómbolyded*" (*Al*) kristályok jönnek létre, melyek szemcsenövekedési struktúrával rendelkeznek. Az így kialakult szerkezetet globuláris szerkezetnek nevezzük. Természetesen a hőmérséklet itt is nagy szerepet játszik a szabad úthossz növekedésében, valamint a felületi diffúzió sebességének változásában. A kialakuló szerkezeteket a [2.2.6 .ábra](#) szemlélteti. Nanoszerkezetű rétegek hozhatók létre ezen a módon.

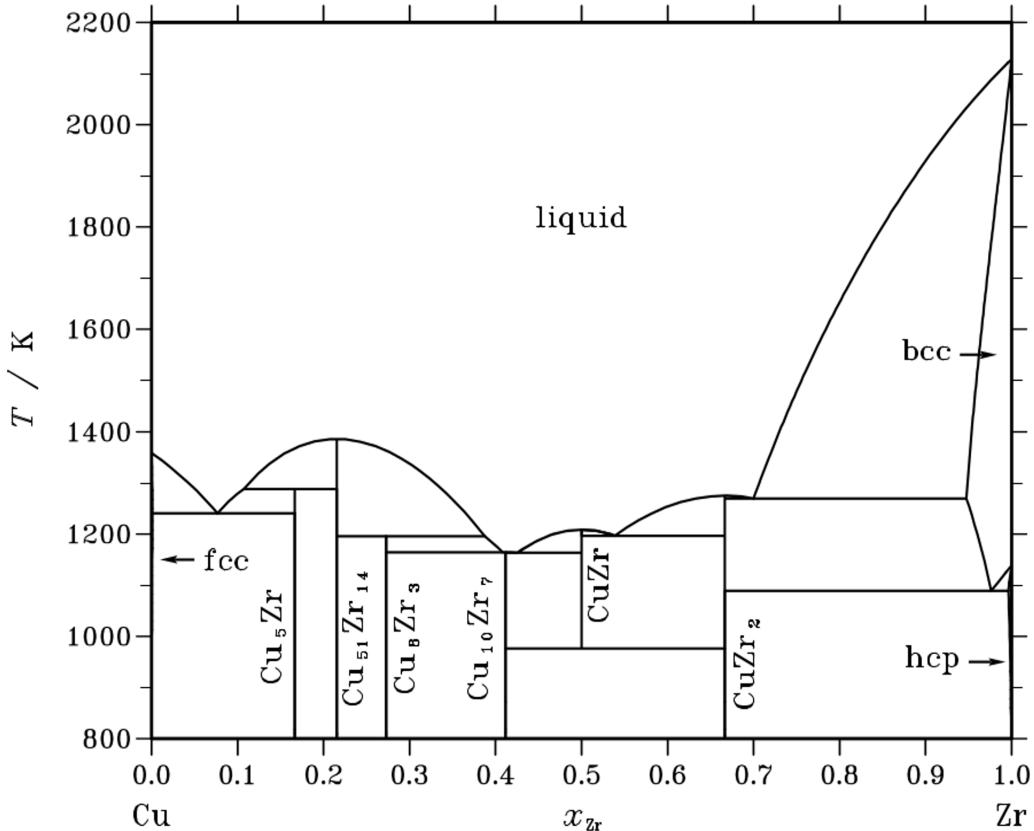


2.2.6. ábra.

Kétfázisú rendszer ($Al-O$) zónadiagramja a második fázis mennyiségének, valamint a homológ hőmérsékletnek a függvényében

2.3. Réz-cirkónium kétkomponensű rendszer

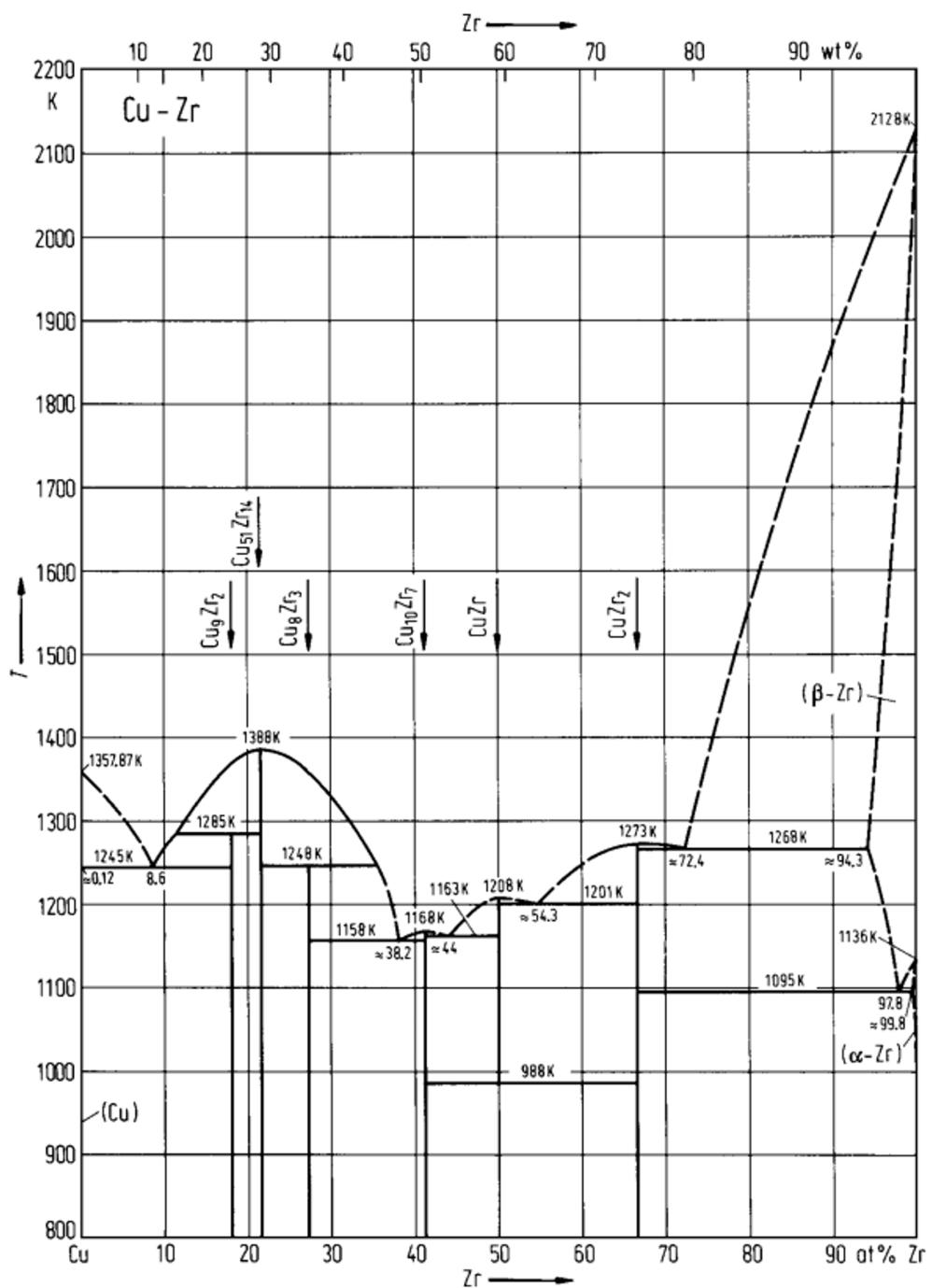
A réz-cirkónium fázisdiagramja még nincsen tökéletesen meghatározva, azonban karakteresen elkülöníthető egymástól 6 szilárd fázis [10]. A fázisdiagram(2.3.1 .ábra) számításához Lukas et al. által publikált adatokat használták [11].



2.3.1. ábra.

Lukas et al.[11] által Cu-Zr kétkomponensű rendszerre számított fázisdiagram

Egy másik tanulmányban, melyet Arias publikált [12] szintén fázisátmeneteket számoltak elméleti úton. Az általa számított egyensúlyi fázisdiagram (2.3.2. ábra) kicsit eltér a Lukas et al. által [11] publikálattól (2.3.1. ábra).



2.3.2. ábra.

Arias által Cu-Zr kétfázisú rendszerre számított fázisdiagram [12]

2. Irodalmi áttekintés

E két diagramon feltüntetett egyensúlyi fázisok a következők:

1. táblázat. Lukas et al.[11] és Arias [12] által számolt egyensúlyi fázisok

Lukas et al.		Arias	
Fázis	Típus	Fázis	Típus
CuZr	CsCl	CuZr	CsCl
<i>CuZr</i> ₂	<i>MoSi</i> ₂	<i>CuZr</i> ₂	<i>MoSi</i> ₂
<i>Cu</i> ₉ <i>Zr</i> ₂	<i>Ag</i> ₅₁ <i>Gd</i> ₁₄	<i>Cu</i> ₅ <i>Zr</i>	<i>AuBe</i> ₅
<i>Cu</i> ₅₁ <i>Zr</i> ₁₄	<i>Ag</i> ₅₁ <i>Gd</i> ₁₄	<i>Cu</i> ₅₁ <i>Zr</i> ₁₄	<i>Ag</i> ₅₁ <i>Gd</i> ₁₄
<i>Cu</i> ₈ <i>Zr</i> ₃	<i>Cu</i> ₈ <i>Hf</i> ₃	<i>Cu</i> ₈ <i>Zr</i> ₃	<i>Cu</i> ₈ <i>Hf</i> ₃
<i>Cu</i> ₁₀ <i>Zr</i> ₇	<i>Ni</i> ₁₀ <i>Zr</i> ₇	<i>Cu</i> ₁₀ <i>Zr</i> ₇	<i>Ni</i> ₁₀ <i>Zr</i> ₇

A diffrakciós képek kiértékeléséhez az 1. táblázatban feltüntetett fázisokat használtam. Valamint a kiértékelésnél felhasználtam még a *Cu*, *Zr*, *fcc Zr*, *ZrO*, *Cu*₁₀*Zr*₇, *CuZr*₂, *CuZr*, *Cu*₈*Zr*₃, *Cu*₉*Zr*₂, *Cu*₅*Zr*, paramétereit az azonosításhoz, melyeket az irodalomból és az [ICSD](#) adatbázisból kaptam.

3. Kísérleti módszerek

3.1. Kombinatorikus minta előállítása

3.1.1. Magnetronos porlasztás

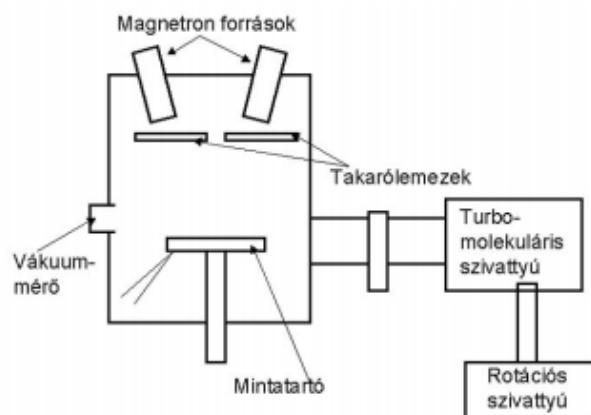
Az egyenáramú magnetronos porlasztás napjainkban az egyik legelterjedtebb módszer vékonyrétegek előállítására. A porlasztáshoz használt magnetronok ellenkező polaritásúak, így a plazma az egyik magnetrontól a másikig tart (3.1.1 ábra), ezért a kilépő elektronok nagyobb térrészben tudnak ionizálni (*unbalanced magnetrons*), ezt a folyamatot segíti még a magnetronok döntött pozíciója. A kamra, amiben a porlasztás történik argon gázzal van töltve ($p = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), aminek ionizációját először a kamrában található kóbor elektronok kezdik meg, majd a magnetronokból kilépő nagy energiájú elektronok folytatják a folyamatot. Az Ar^+ ionok a negatív feszültség alatt álló (-500V) magnetronok felé mozognak, ahol beleütköznek a vékonyréteg előállításához be helyezett céltárgyba (*target*).

Az ütközéseknek köszönhetően atomok és további elektronok válnak ki az anyagból, amik fenn tartják a porlasztás folyamatát. A kiütött atomok, melyek ekkor gőz fázisban vannak, kondenzálódni tudnak a hordozó felületén. Ahhoz, hogy tudjuk működtetni a magnetronokat és az atomok is el tudjanak jutni a hordozóra vákuumterben kell történnie a porlasztásnak. A szabad úthossz a target és a hordozó közötti távolság nagyságrendjébe kell hogy essen. A porlasztáshoz a kamrában turbomolekuláris szivattyúval vákuumot képezzük ($2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} - 4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$), majd csak ezután töltjük fel a porlasztáshoz használt tiszta, inert argongázzal a rendszert.



3.1.1. ábra.

Működő magnetronok a porlasztóban



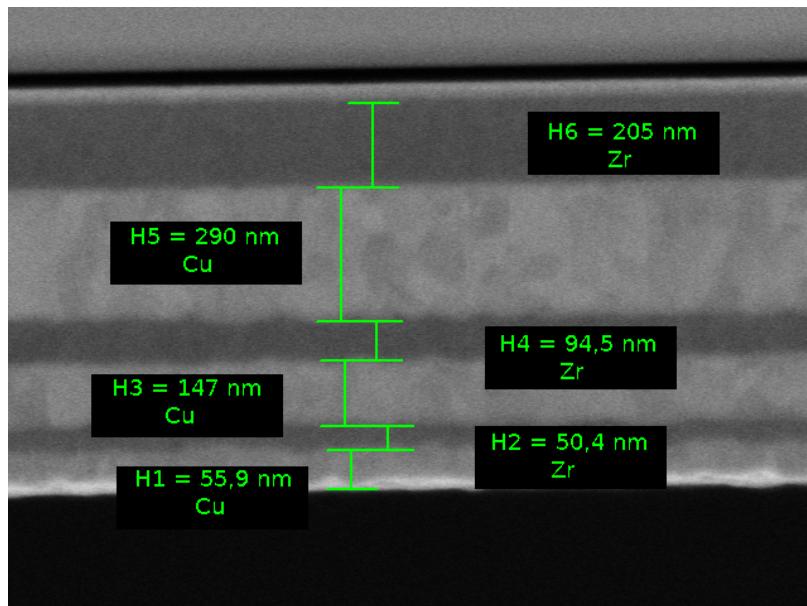
3.1.2. ábra.

A porlasztó sematikus ábrája

3. Kísérleti módszerek

3.1.2. A porlasztási sebesség

Ahhoz, hogy a számunkra megfelelő kombinatorikus mintát tudjunk növeszteni, ahol a rétegek vastagsága (h) megfelelő az összetétel gradiens vizsgálatához, első lépésben a porlasztási sebességet kell kalibrálnunk. Kísérleti összeállításunkban a magnetronokra kapcsolt áramerősséget, feszültséget és a teljesítményt is tudjuk szabályozni, de ahhoz, hogy lineáris összefüggést kapjunk a növekedési sebességre a porlasztó teljesítményét (P) kell fokozatosan állítani. Ezért különböző teljesítményeken azonos ideig (t) üzemeltetve a forrásokat (esetünkben ezt 10 percnek választottunk) Cu és Zr rétegeket növesztünk felváltva, majd megvizsgáljuk a növesztett rétegek vastagságát, hogy ki tudjuk számolni a rétegnövekedés sebességét (v) az előkészített (3.1.3 .ábra) mintából.



3.1.3. ábra.

A kalibrációhoz használt minta pásztázó mikroszkópos keresztmetszeti képe

2. táblázat. A Cu és Zr rétegek vastagsága és növekedési sebességei

Cu			Zr		
P[W]	h[Å]	v[Å/s]	P[W]	h[Å]	v[Å/s]
125	2900	4,83	180	2050	3,41
60	1470	2,45	90	945	1,58
30	559	0,93	45	504	0,84

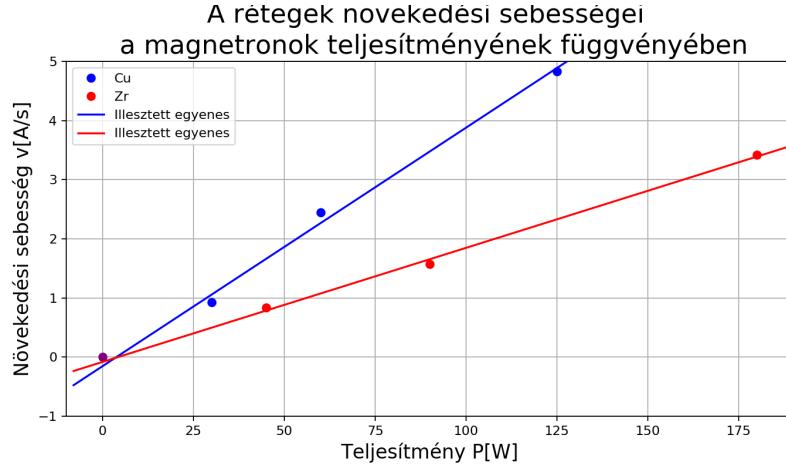
3. Kísérleti módszerek

Megfelelő h vastagságú réteg létrehozásához v sebességgel egy hordozóra t időn keresztül érkezik az anyag, akkor :

$$h = v \cdot t. \quad (3.1)$$

Tehát ha ismerjük a h vastagságot és t időt, a porlasztási teljesítmény függvényében egyértelműen adódik:

$$v(P) = \frac{h(P)}{t} \quad (3.2)$$



3.1.4. ábra.

A rétegnövekedési sebesség függése a porlasztók teljesítményétől és a mérési pontokhoz illesztett egyenesek

Az illesztés után az egyenesek egyenletei a következők, ahol P_{Cu} és P_{Zr} a Cu és Zr források porlasztási teljesítménye:

$$v_{Cu} = 0.04 \frac{\text{Å}}{\text{s}} \cdot P_{Cu} - 0.15 \frac{\text{Å}}{\text{s}} \quad (3.3)$$

$$v_{Zr} = 0.02 \frac{\text{Å}}{\text{s}} \cdot P_{Zr} - 0.08 \frac{\text{Å}}{\text{s}} \quad (3.4)$$

3. Kísérleti módszerek

Az illesztett egyenesek meredeksége és tengelymetszése hibával:

$$m_{Cu} = 0.040 \pm 0.003 \frac{\text{Å}}{s \cdot W} \quad (3.5)$$

$$m_{Zr} = 0.019 \pm 0.001 \frac{\text{Å}}{s \cdot W} \quad (3.6)$$

$$b_{Cu} = -0.153 \pm 0.274 \frac{\text{Å}}{s} \quad (3.7)$$

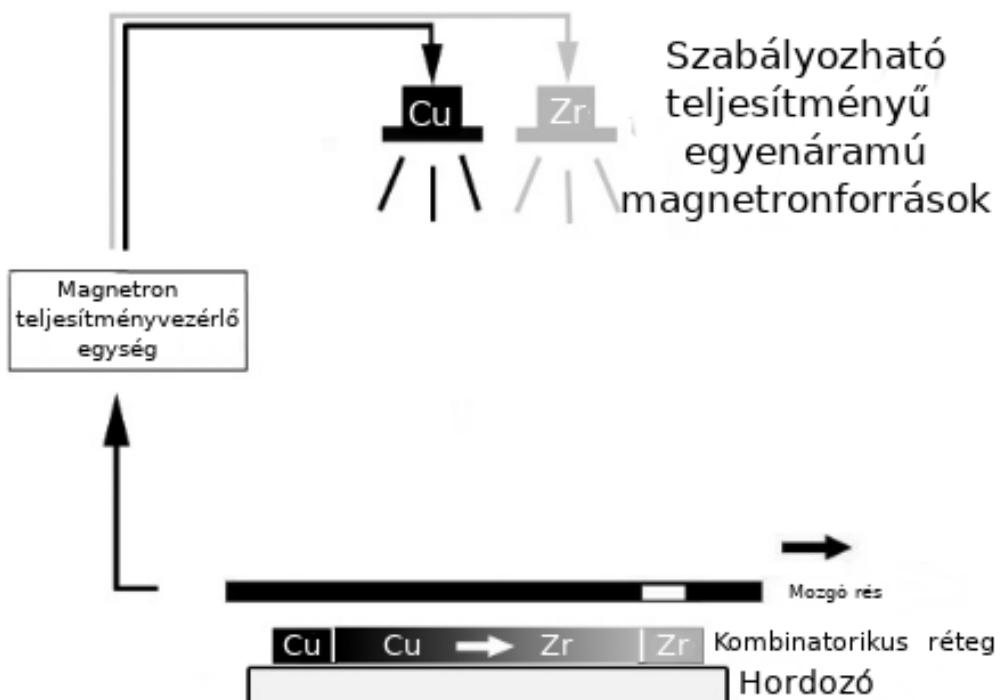
$$b_{Zr} = -0.081 \pm 0.122 \frac{\text{Å}}{s} \quad (3.8)$$

Az ábrázolásnál az illesztett egyenesek ugyan nem az origóból indulnak ki, de a kapott értékek hibahatáron belül áthaladnak a kezdőponton, így az illesztés és a mért értékek is jónak tekinthetők. Az illesztett egyenes meredeksége nem más, mint a meghatározandó sebesség. Jól látható, hogy a réz növekedési sebessége hibahatáron belül a kétszerese a cirkóniuménak, így a kombinatorikus minta készítésekor a magnetronok teljesítményét e szerint állítjuk be.

3. Kísérleti módszerek

3.1.3. Kombinatorikus minták készítése

A kombinatorikus minta [1] előnye elektronmikroszkópos vizsgálat szempontjából az, hogy egy mintán vizsgálhatjuk a szerkezet tulajdonságait egyenletesen változó összetétel mellett, különös tekintettel arra, hogy találunk egy olyan összetétel-tartományt az ötvözetben, ahol a réteg amorf tulajdonságokat mutat. A mintát egy kombinatorikus minta készítésére alkalmas mintatartóval [1] (3.1.5 .ábra, 3.1.6. ábra, 3.1.7. ábra) készítettük.



3.1.5. ábra.

A kombinatorikus minta elkészítéséhez használt berendezés sematikus rajza

A minta készítésének az egyik lényeges eleme a mintatartón (3.1.6 .ábra) található $0,2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ rés (3.1.7 .ábra). A vékonyréteg hordozók a rések alatt helyezkednek el. A hordozókat a rések irányára merőlegesen mozgatjuk, miközben a porlasztási sebességeket változtatjuk. Négy azonos minta készül egy növesztési folyamatban.



3.1.6. ábra.
A kombinatorikus minta készítésére alkalmas mintatartó.



3.1.7. ábra.
A kombinatorikus minta készítéséhez kialakított rések.

3. Kísérleti módszerek

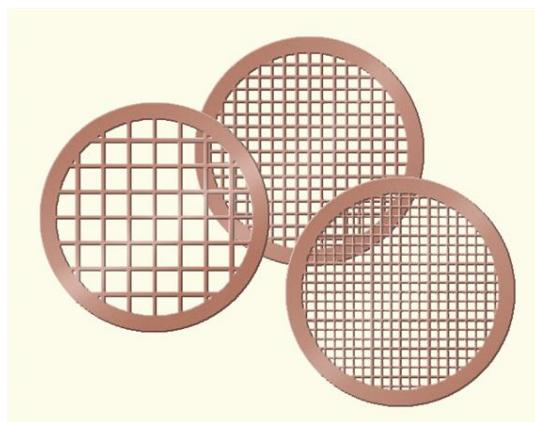
A méréseinkhez kétféle mintát készítettünk:

1. Vertikális mintát, ahol az összetétel gradienst a réteg vastagságában alakítottuk ki ([5.1.1](#) .ábra, [5.1.2](#) .ábra, [3.1.10](#) .ábra).
2. Laterális mintát, ahol az összetétel gradienst a réteg síkjában alakítottuk ki ([5.1.3](#) .ábra, [3.1.9](#) .ábra).

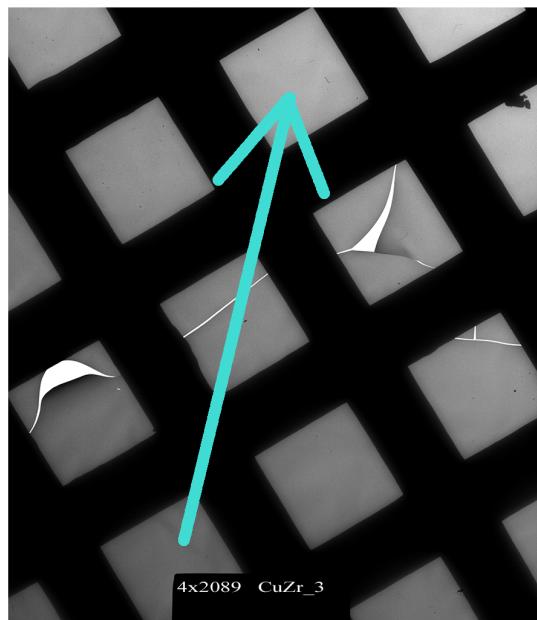
Míg a vertikális mintát szilícium lapkára növesztettük, a laterális mintát szén vagy SiO_x vékonyréteg hordozóra, esetenként $NaCl$ hasított egykristályra, amelyről azután leúsztattuk és egy mikrorostélyra (grid) ([3.1.8.](#) ábra) helyezve vizsgáltuk *TEM*-ben ([3.1.9.](#) ábra). A vertikális mintából fókuszált ionnalábbal (*FIB*) vágtunk a réteg síkjára merőleges és *TEM* vizsgálatra alkalmas la-mellát.

A minta növesztés lépései:

1. Tisztítás, ekkor minden két magnetront egyszerre üzemeltettük $P_{Zr} = 160W$, $P_{Cu} = 80W$ -on, összesen 2 percig úgy, hogy a magnetronok zárva voltak.
2. A magnetronokat leállítottuk és bekapcsoltuk a tányér forgását. A mintatartó 55-ször fordult körbe, ($55 \cdot 10\mu m$ mozdult a rés) ezzel a rés a hordozó fölé került.
3. 25 körbefordulásig ($25 \cdot 10\mu m$ mozdult a rés) a magnetronokat $P_{Zr} = 0W$, $P_{Cu} = 160W$ teljesítményen üzemeltetjük.
4. 50 körbefordulásig ($50 \cdot 10\mu m$ mozdult a rés) a magnetronokat teljesítményét folyamatosan változtatjuk $P_{Zr} = 0W \rightarrow 130W$, $P_{Cu} = 160W \rightarrow 0W$
5. 25 körbefordulásig ($25 \cdot 10\mu m$ mozdult a rés) a magnetronokat $P_{Zr} = 320W$, $P_{Cu} = 0W$ teljesítményen üzemeltetjük.

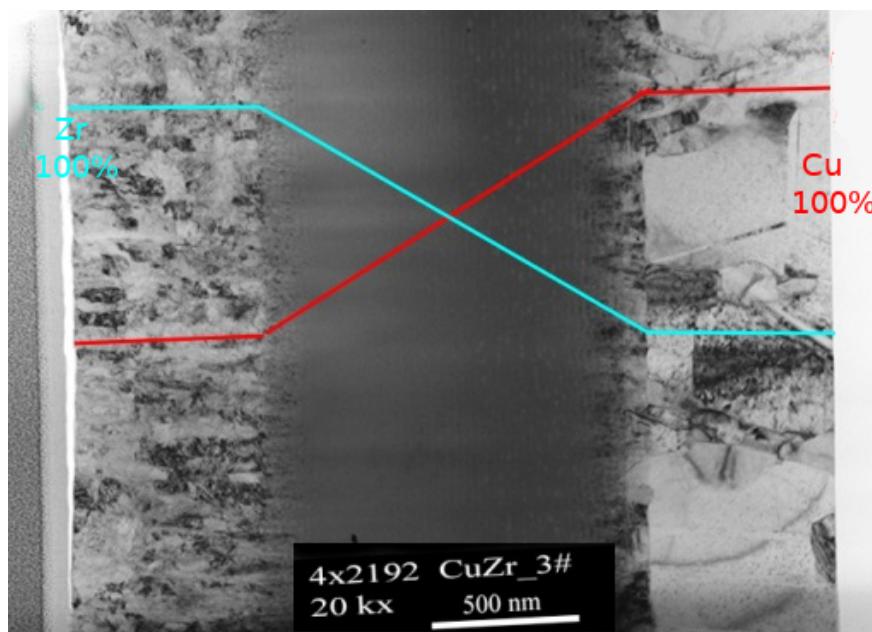


3.1.8. ábra.
TEM rostély.



3.1.9. ábra.

NaCl hordozóról leúsztatott CuZr kombinatorikus laterális minta TEM rostélyon (a nyíl a Cu mennyiségenek növekedését mutatja)



3.1.10. ábra.

Vertikális kombinatorikus minta TEM képe teljes összetétel-gradienssel

4. Vizsgálati módszerek

4.1. A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)

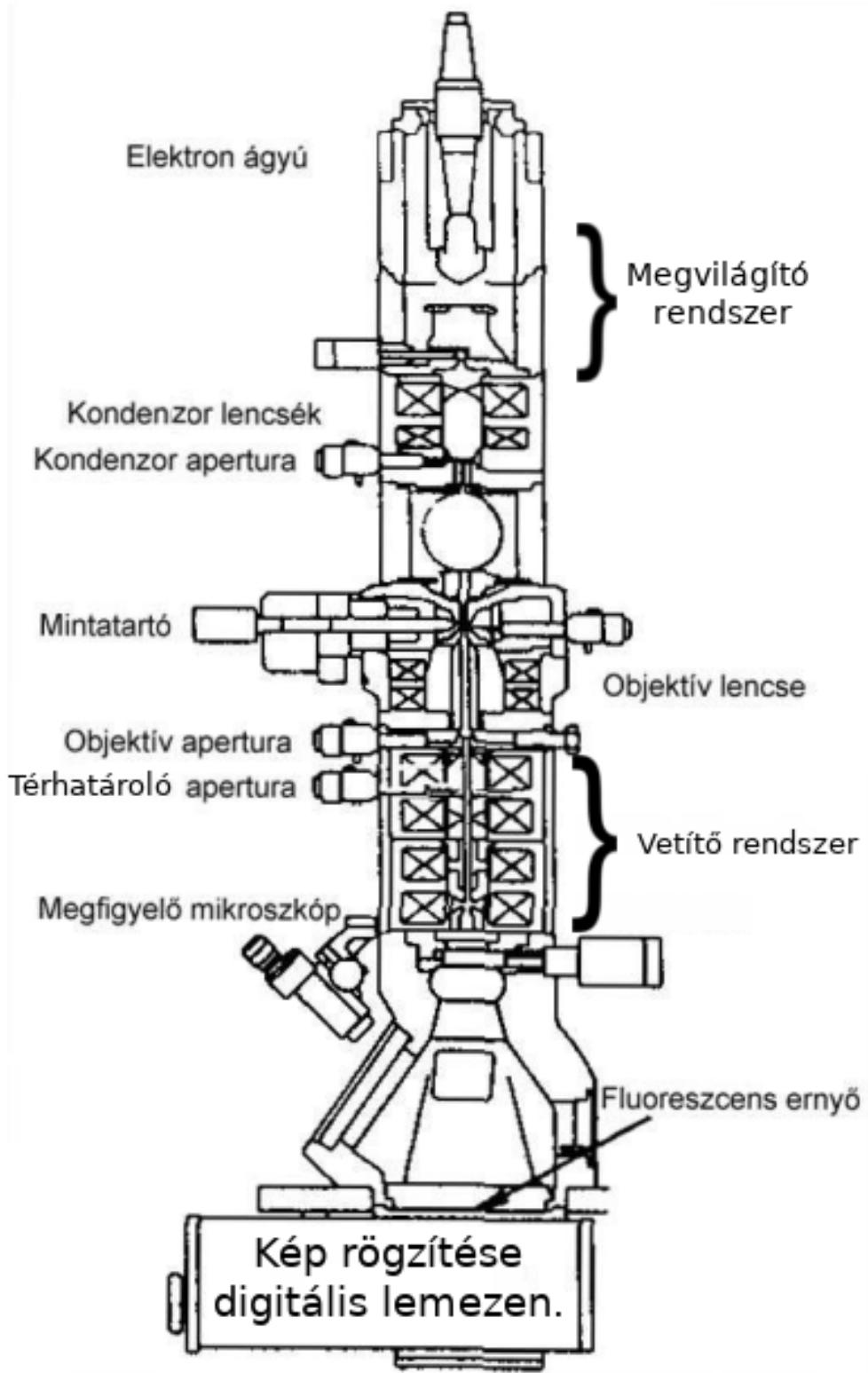
4.1.1. Felépítése

A TEM képalkotásának megértéséhez az optikai gyűjtőlencse képalkotásán keresztül juthatunk. Az optikai mikroszkóp és a TEM nem csak működésükben, de felépítésükben is hasonlítanak egymásra. Mindkét fajta mikroszkóp öt fő elemből áll ([4.1.1 .ábra](#)):

1. megvilágító rendszer,
2. mintatartó,
3. objektív lencse,
4. vetítő lencse,
5. megfigyelő egység.

Az optikai képalkotáshoz képest, a TEM-ben elektronokkal történik a leképezés, a lencsék helyett elektromágneses tekercsek áramerősségeinek szabályozásával fókusztáljuk a nyalábot.

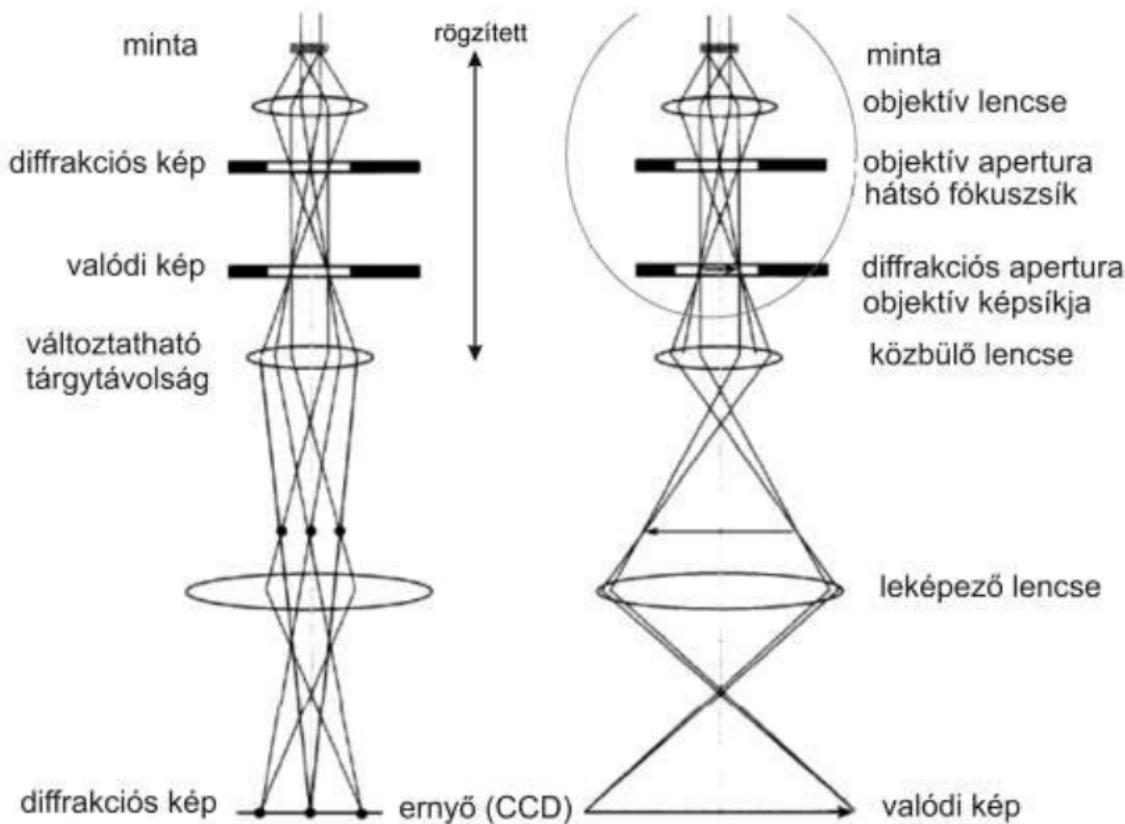
Az elektronok egy izzókatódos elektronágyúból lépnek ki, amely egy háromelektródos rendszer (*katód*, *Wehnelt-henger*, *anód*), ahol az elektronforrásból kilépő elektronokat a negatív feszültségre kapcsolt katód gyorsítja a szükséges $100 - 400\text{keV}$ -os energiára (*a gyorsító feszültségnak* 10^{-6} -ra stabilnak kell lennie). A *Wehnelt-henger* egy negatív feszültségen lévő elektróda (katódhoz képest $-10\text{V} - -100\text{V}$), sorban a második, ami a kilépő elektronokat fókusztálja. Így ez a fókusz tekintető a megvilágítás forrásának. Tudjuk, hogy a leképezéshez jól definiált, koherens elektronsugár szükséges, aminek feltétele, hogy az elektronok ne szóródjanak és ne ütközzenek, ezért a mikroszkópban vákuum uralkodik. A TEM egy kamrának tekinthető, azonban a különböző részein eltérő nagyságú vákuummal működik ([4.1.1 .ábra](#)). A megvilágító rendszer valamint a kondenzor apertúra és az objektív apertúra közötti részekben nagy vákuumra van szükségünk, a többi helyen nem szükséges (10^{-4} mbar - 10^{-7} mbar).



4.1.1. ábra.
Transzmisszós elektronmikroszkóp felépítése

4.1.2. Üzemmódjai

A TEM-nek alapvetően két üzemmódja van. A *képalkotó üzemmód*, ami klasszikus mikroszkópként viselkedik, valamint a *diffrakciós üzemmód*. Ezen két üzemmód sugármenetei, a klasszikus optikai analógiákat használva, a 4.1.2 ábrán láthatók.



4.1.2. ábra.
Diffrakciós és képalkotó üzemmódok sugármenetei

Mikroszkópos leképezés esetén háromféle képet különböztetünk meg:

- Világos látóterű kép (*bright field*). Ilyenkor csak a központi nyalábot használjuk képalkotásra.
- Sötét látóterű kép (*dark field*). Ilyenkor egy rugalmasan szort nyalábot használunk képalkotásra.
- Nagy felbontású kép (HRTEM). Amelynél egyszerre több rugalmasan szort nyaláb vesz részt a képalkotásban (*csak vékony mintán < 10nm*).

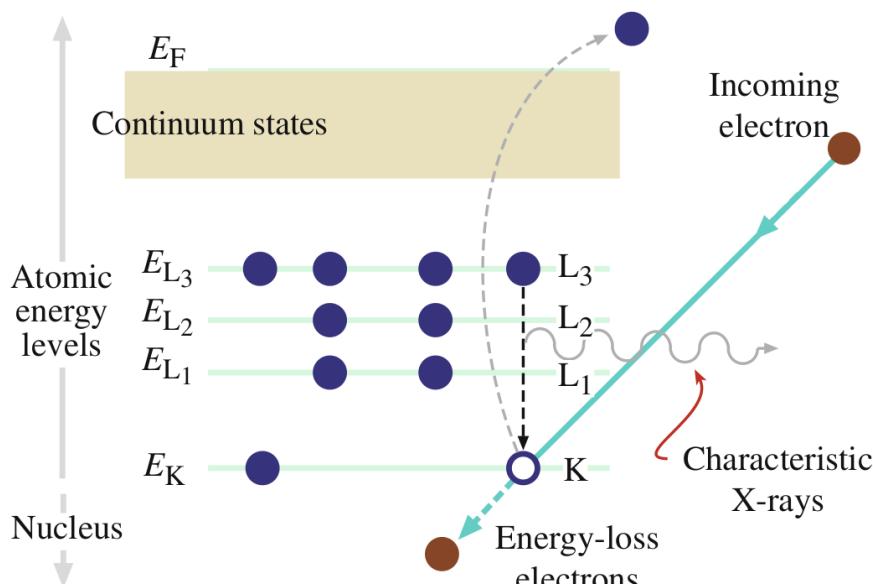
4. Vizsgálati módszerek

Azt, hogy melyik leképezési módszert használjuk, az objektív apertúra segítségével választhatjuk ki. A képalkotó üzemmódban, a közfülső lencse tárgysíkja az objektív lencse képsíkjával esik egybe. Ekkor a képernyőn a tárgy valódi, nagyított képe jelenik meg. Diffrakciós üzemmódban a minta által egy irányba szort elektronokat gyűjtjük egy pontba és az így rögzített intenzitás eloszlást nevezzük diffrakciós képnak. Ha diffrakciós üzemmódban használjuk a mikroszkópot, akkor a közfülső lencse tárgysíkja az objektív lencse hátsó fókuszsíkjával esik egybe. Ilyenkor a fókuszsíkban megjelenő diffrakciós képet látjuk az ernyőn.

4.1.3. Energiadiszperzív röntgenspektrométer (EDS)

Az összetétel vizsgálatokhoz energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS) méréseket végeztünk, hogy fel tudjuk térképezni a pontos összetétel gradienst.

A vizsgálat azon alapszik, hogy a mintát érő nagy energiájú elektronnyaláb, gerjesztés által lyukakat hoz létre az atomok belső elektronhéján. Mivel az atomok a legalacsonyabb energiaszintre törekednek, így ezekre a lyukakra magasabb energiaszintű pályáról ugrik le az elektron. Az energiák különbségét pedig egy röntgenfoton által adja le az atom az $E_1 - E_2 = hf$ egyenletnek megfelelően, ahol h a Planck-állandó, f a frekvencia, E_1, E_2 pedig az energiaszintek. Ezt a sugárzást karakteristikus röntgensugárzásnak hívjuk. Mivel a különböző elemeknek az elektronszerkezete egyedi, emiatt a kisugárzott foton frekvenciája is az. A módszerrel a kisugárzott fotonnak az energiáját mérhetjük, így beazonosíthatjuk a mintát alkotó elemeket, intenzitásából pedig az elemek relatív gyakoriságát tudhatjuk meg. Ehhez tudnunk kell azt is, hogy melyik elektron által kibocsátott röntgensugárzást detektáltuk. A csúcsokat az alapján nevezték el, hogy melyik szomszédos elektronhéjra ugrik le az elektron.



4.1.3. ábra.

Gerjesztett elektronok által kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzáshoz tartozó intenzitás csúcsok elnevezései [13]

4. Vizsgálati módszerek

Vékonyréteg vizsgálata esetén a mintát elhagyó karakterisztikus röntgensugárzásnak csak egy részét detektáljuk, ezért ezt az elemenként változó P_A detektálási valószínűséget is figyelembe kell vennünk a mérés során. Két különböző összetevőre egyszerű aránypárokkal meghatározható a minta összetétele az alábbi egyenlet alapján:

$$\frac{C_A}{C_B} \frac{P_A}{P_B} ZAF = \frac{I_A}{I_B} \quad (4.1)$$

Ahol a korrekciós tagok a következők: Z a rendszám, A az abszorpció, F a fluoreszcencia, ezeket ZAF korrekciós tagoknak hívunk. Mivel vékonyréteg közelítés alkalmazásánál eltekintünk a röntgensugárzás abszorpciójától és a röntgensugárzás fluorescenciájától az egyenletünk a következő alakra egyszerűsödik:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (4.2)$$

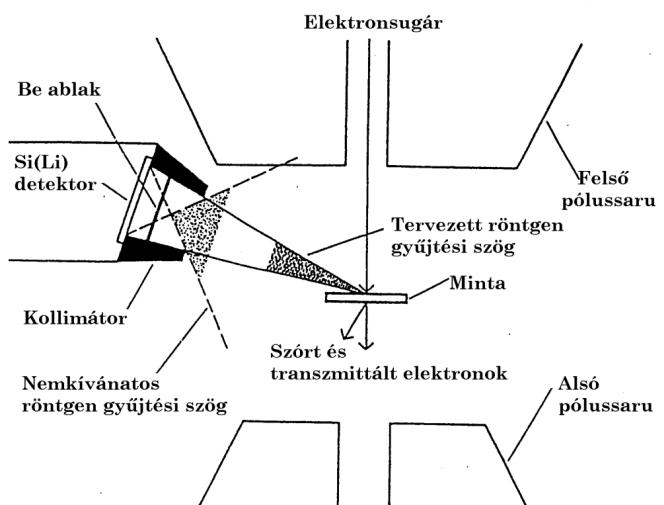
Ez a Cliff-Lorimer egyenlet és ennek alapján elvégzett analízis neve Cliff-Lorimer módszer. Ahol C_A és C_B az elemek koncentrációi, I_A és I_B a röntgensugárzás intenzitása és k_{AB} a Cliff-Lorimer faktor, ami egy érzékenységi faktor és nem egy állandó. Nagysága függ az analízishez használt mikroszkóptól és az alkalmazott gyorsítófeszültségtől, amely az egyenletben az elemek detektálási valószínűségének hányadosaként jelenik meg. A k_{AB} arányszám kizárolag egy atomszám korrekciós faktor, melynek alakja:

$$\frac{P_A}{P_B} Z = k_{AB} \quad (4.3)$$

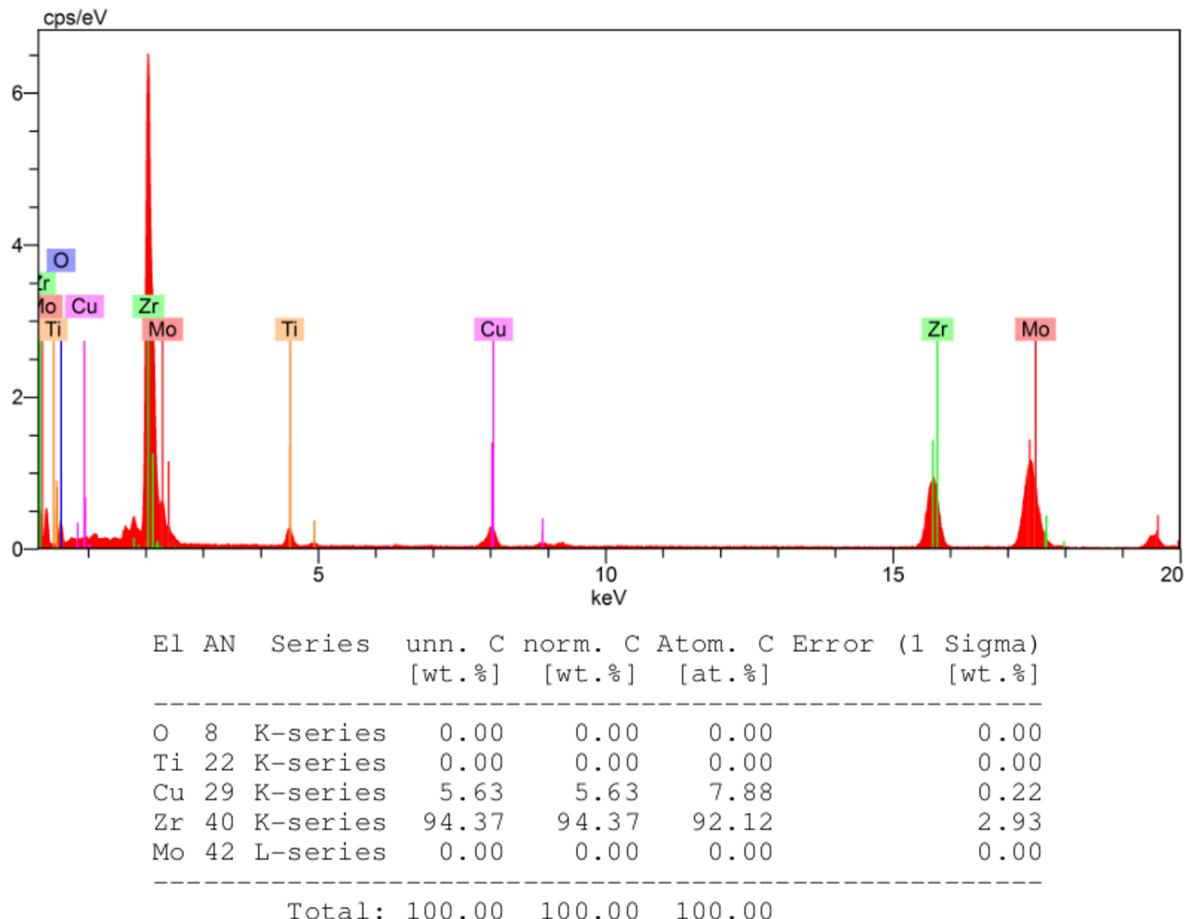
Majd a mérést elvégezve a kiértékelő program a beazonosított elemeket megjeleníti grafikusan és táblázatosan is ([4.1.5. ábra](#)).

4. Vizsgálati módszerek

Amennyiben pontos eredményt szeretnénk kapni, úgy fontos, hogy figyelembe vegyük azt, hogy az alkalmazott kollimátor ellenére, detektorunk nem csak a minta vizsgált tartományáról származó sugárzást érzékeli. A minta távolabbi részein, a minta-asztalban, a mintatartóban, a pólussarukban és a szennyezés-csökkentő lemezekben keletkező és ezeken a felületeken szóródó sugárzás is bejuthat a detektorba. A nem kívánt sugárzás csökkentésére kaphatók berilliumból készült alacsony hátterű mintatartók és rácsok. Az apertúrából érkező zavaró sugárzás csökkentésére egy vastag, nagyon pontos szögben haladó belsőlű apertúrát használnak. A mikroszkóp további részeiről származó műtermék csökkentésére, a környezet berilliummal való borítását és a minél kisebb döntési szögben végzett EDS mérést alkalmazzák.



4.1.4. ábra.
TEM EDS detektora és a nem kívánatos röntgen gyűjtési szög.



4.1.5. ábra.

EDS mérés grafikonja és táblázata.

A kiértékelésnél szándékosan kihagyott Zr és Cu -tól különböző elemeket, hiszen Mo rácsra helyeztük a leúsztatott mintát, valamint tudjuk, hogy a Ti csúcs a mintatartó környezetéből származik.

4.1.4. Diffrakciós képek értelmezése

A diffrakciós képalkotás nagy jelentőséggel bír az anyag atomi szerkezetének vizsgálatában, ugyanis a diffrakciós képek olyan jelentős információkat tartalmaznak mint:

- A minta állapota (kristályos vagy amorf).
- A minta elemi cellájának mérete és szimmetriája.
- A minta orientációja a vizsgáló nyalábhoz képest.

Egy diffrakciós képet az úgynevezett reciprokrács segítségével értelmezünk. A reciprokrács egy olyan pontrács, amelynek minden vektora az eredeti kristályráacs egy párhuzamos síkseregeinek feleltethető meg. Az eredeti kristály bázisvektorait $\vec{a}_{1,2,3}$ -mal jelöljük, míg a reciprokrács vektorait $\vec{b}_{1,2,3}$ -mal.

A bázisvektorok és a reciprokrácsvektorok közötti összefüggés :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.4)$$

A reciprokrácsvektorok az alábbi módon számíthatók:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\det \mathbf{A}} \quad (4.5)$$

$$\det \mathbf{A} = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

Ahol \mathbf{A} mátrix egy az $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ egységvektorok által kifeszített derékszögű koordinátarendszerben kifejtett $\vec{a}_{1,2,3}$ vektorokból áll.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Ezután a \mathbf{B} mátrixot a következőképpen definiáljuk:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Az $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ szorzást elvégezve az 4.4. szabály miatt az eredmény:

$$\begin{bmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\pi & 0 & 0 \\ 0 & 2\pi & 0 \\ 0 & 0 & 2\pi \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

4. Vizsgálati módszerek

Ebből jól látható, hogy a reciprokrácsvektorok mindegyike merőleges a két másik indexű elemi rácsvektor által kifeszített síkra. Az eredeti kristályban a kristály egy pontjába mutató vektor felírható a bázisvektorok lineáris kombinációjaként.

$$\vec{r} = x_1 \cdot \vec{a}_1 + x_2 \cdot \vec{a}_2 + x_3 \cdot \vec{a}_3 \quad (4.9)$$

$$x_{1,2,3} \in N^+$$

Ugynézen analógiával élve a reciprokrácsban is lehet irányt definiálni úgy, hogy a reciprokrácsvektorokat használjuk fel ($h, k, l \in Z$, a legnagyobb közös osztó(h, k, l)=1).

$$\vec{g}_{h,k,l} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3 \quad (4.10)$$

Az itt definiált h, k, l indexek neve *Miller indexek*.

A reciprokrácsstérben levő sík egyenlete (4.4. szabály miatt):

$$\vec{r} \cdot \vec{g}_{h,k,l} = 2\pi(h \cdot x_1 + k \cdot x_2 + l \cdot x_3) \quad (4.11)$$

$$m = h \cdot x_1 + k \cdot x_2 + l \cdot x_3 = \text{állandó} \quad (4.12)$$

Ahonnán a tengelymetszetek:

$$x_1 = \frac{m}{h}$$

$$x_2 = \frac{m}{k}$$

$$x_3 = \frac{m}{l} \quad (4.13)$$

Ezekből már kiszámolható a síkok távolsága, ami a diffrakció geometriai leírásának alapját képezi.

A síkok távolsága:

$$d_{hkl} = \vec{a}_1 \cdot \left(\frac{m}{h} - \frac{m-1}{h} \right) \cdot \frac{\vec{g}_{h,k,l}}{|\vec{g}_{h,k,l}|} = \frac{2\pi}{|\vec{g}_{h,k,l}|} \quad (4.14)$$

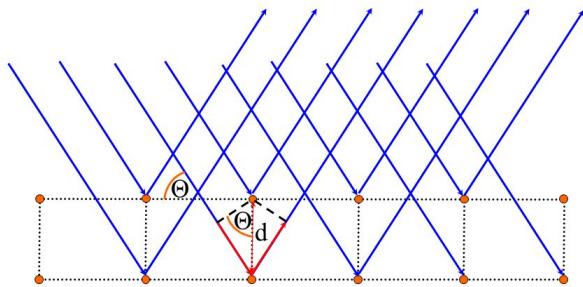
Ez a h, k, l Miller-indexű síkoknak a távolsága. Kóbös kristályokra ez egzaktul:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.15)$$

Bragg-törvény:

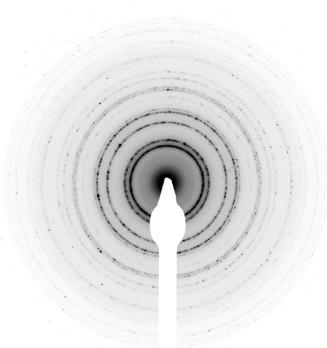
$$2|\vec{k}| \sin(\Theta) = |\vec{g}_{h,k,l}| = \frac{2\pi m}{d_{h,k,l}}$$

$$m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\Theta)$$
(4.16)

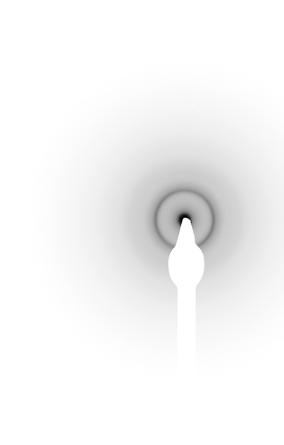


4.1.6. ábra.
Bragg-törvény szemléltetése

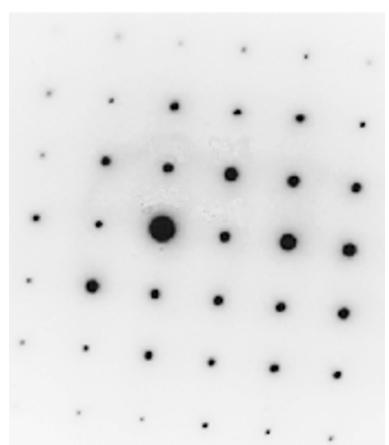
Az így definiált reciprokrácsnak egy síkmetszetét láthatjuk az alábbi ábrákon, melyek diffrakciós üzemmódban készültek elektronmikroszkóppal. Az diffrakciós kép mintázatának kialakulását a Bragg-törvény magyarázza (4.1.6. ábrán). Egykristály esetén a diffrakciós képen a kristály reciprokrácsának a pontjai látszanak (4.1.9. ábra). Ha a vizsgált térfogatban több kristály is található (polikristály), akkor az egyes kristályokhoz tartozó diffrakciós képek szuperpozíciójaként áll elő a végleges kép. Random orientáció esetén a diffrakciós képen körgyűrűket láthatunk (4.1.7. ábra). Amennyiben az anyag amorf-ötvözöt, akkor transzlációs szimmetria hiányában a diffrakciós képen diffúz körök jelennek meg.



4.1.7. ábra.
Polikristályos
réz-cirkónium vékonyréteg
elektronendiffrakciós képe



4.1.8. ábra.
Nanokristályos
réz-cirkónium vékonyréteg
elektronendiffrakciós képe



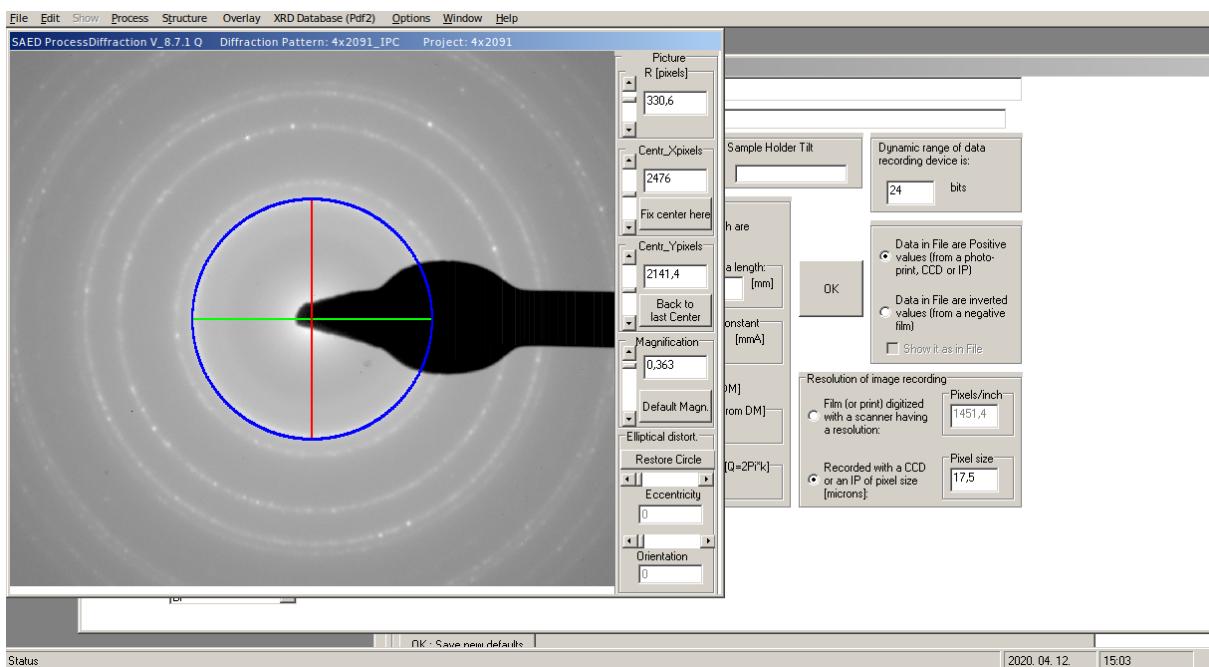
4.1.9. ábra.
Egykristály
elektronendiffrakciós képe

4.2. Process diffraction

A készített felvételeket a **Process diffraction** [14] nevű program segítségével értékeltem ki. A program az elektronidiffrakciós mérés alatt készült gyűrűs képről az intenzitást a szórási szög függvényében jeleníti meg. A Bragg-törvény (4.16 .egyenlet) kifejezve a mikroszkóp paramétereivel kis szögek esetén a következő:

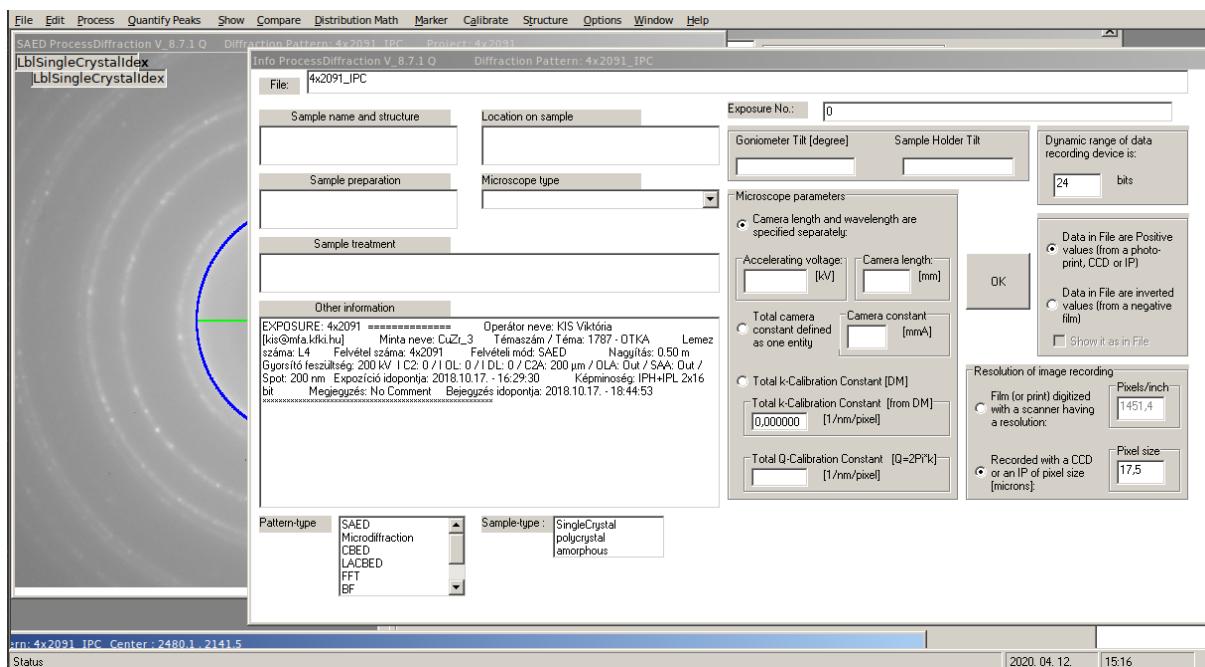
$$\begin{aligned}2d\theta &= \lambda \\2\theta &= \frac{R}{L} \\\frac{\lambda}{d} &= \frac{R}{L} \\\lambda &= d \cdot \frac{R}{L} = \text{állandó.}\end{aligned}$$

Ahol R a keletkező diffrakciós gyűrűk sugara és L a kamerahossz, λ pedig az elektron hullámhossza. Első lépésekben a vezérsugár által meghatározott középpontot kell beállítani, egy jól látható gyűrű segítségével (4.2.1 .ábra). Következő lépésekben, hogy a feldolgozás során helyes eredményeket kapjak, meg kell adnom a kamerahosszt mm -ben (esetünkben 114mm), valamint az alkalmazott gyorsító feszültséget kV -ban (esetünkben 200keV, ez definiálja a hullámhosszt) (4.2.2 .ábra). A fázisazonosításhoz a kétdimenziós intenzitás görbéről jól leolvashatók az intenzitás maximumok, amelyekhez tartozó d értékeket a program csúcspontokra való kattintással ad meg (4.2.3 .ábra).

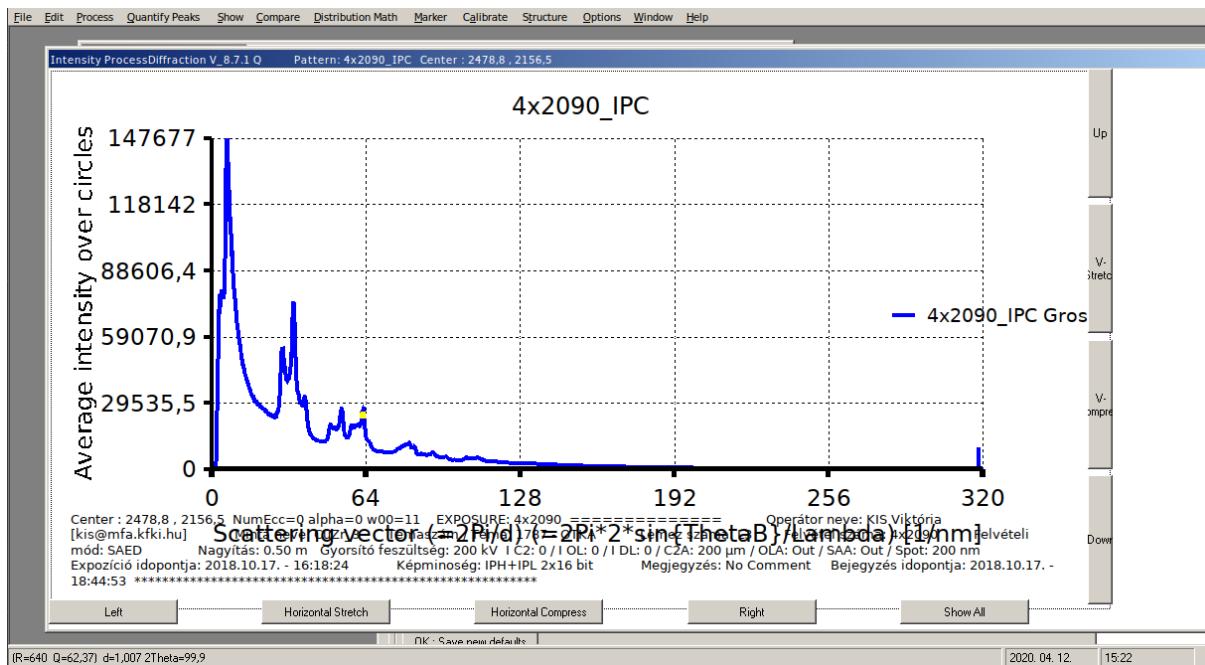


4.2.1. ábra.
Process diffraction program beállítása 1.

4. Vizsgálati módszerek



4.2.2. ábra.
Process diffraction program beállítása 2.

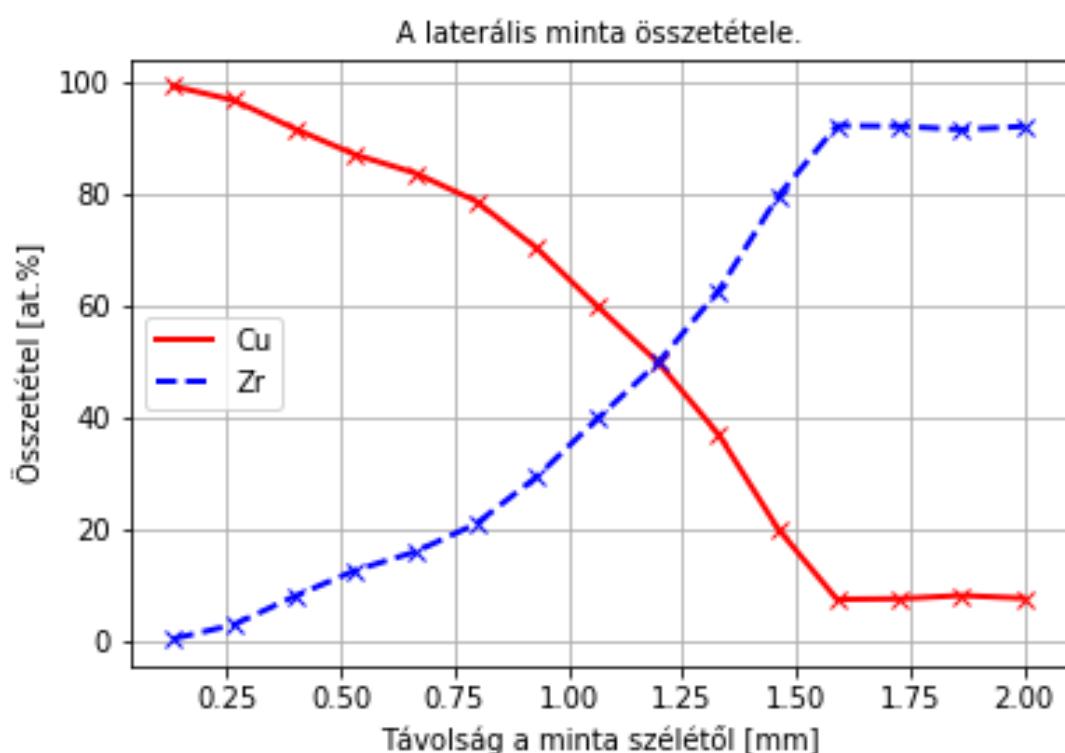


4.2.3. ábra.
Intenzitásgörbe a szórási vektor függvényében

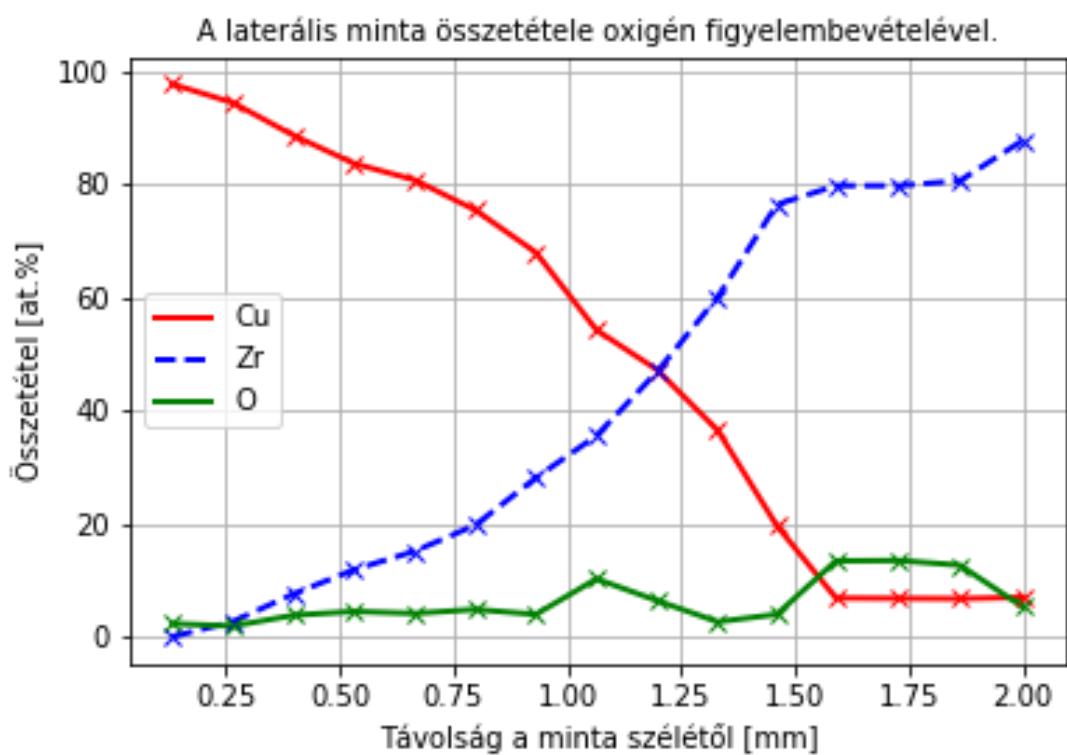
5. Eredmények

5.1. Összetételvizsgálat

Az összetétel vizsgálatot EDS módszerrel végeztük (4.1.3. alfejezet). Megvizsgáltuk, hogy az elmeleti úton számolt növekedési profil, hogyan illeszkedik a kísérletileg megmért profilhoz, valamint vizsgáltuk az oxigén jelenlétét a mintában. Abban a kiértékelésben, ahol az oxigént is figyelembe vettük (5.1.2. ábra) jól látható, hogy az oxigén nélküli értékekhez képest (5.1.1. ábra) a cirkónium értékeiben történt nagyobb változást. Ez azért látható, mert a kiértékelő program normálja az értékeket, és az oxigén figyelembevételével a százalékban megadott összetételeből, az összetételhez képest arányosan módosítja az adatokat.



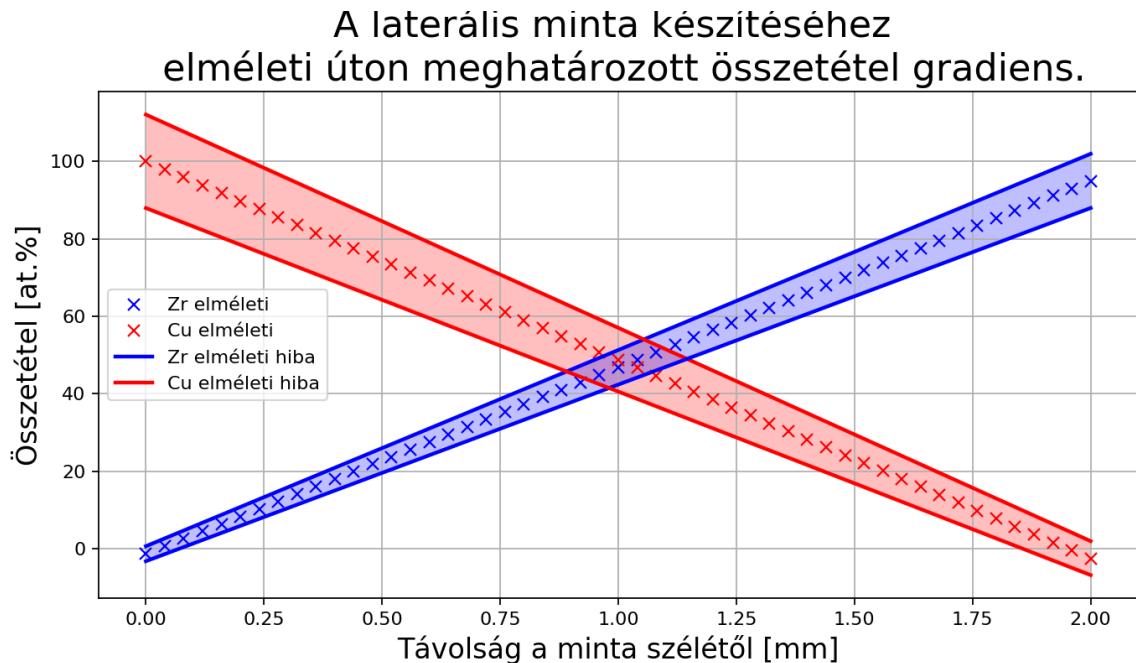
5.1.1. ábra.
A laterális minta összetétele.



5.1.2. ábra.
A laterális minta összetétele oxigén figyelembevételével.

5. Eredmények

Az elméleti összetételgradiens és a mért értékek összehasonlítását az alábbi módszerrel vizsgáltam. A laterális minta elméleti összetételgradiens görbüjét a rétegek növekedési sebességéből számoltam és ábrázoltam a 5.1.3 .ábrán, majd a laterális minta EDS (4.1.3 .alfejezet) mérés eredményeire egyenest illesztettem (5.1.4. ábra), hogy össze tudjam hasonlítani az elméleti úton számolt egyenesekkel.

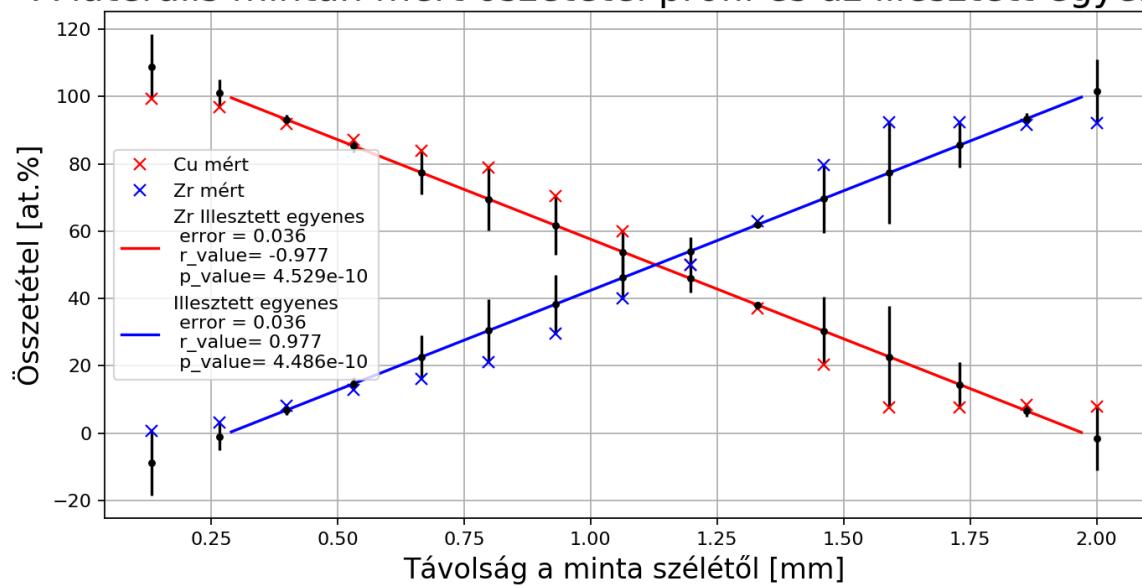


5.1.3. ábra.

A laterális minta készítéséhez elméleti úton meghatározott összetétel gradiens.

Az illesztett egyenesekből megállapíthatjuk, hogy ez elméleti úton számolt összetétel profil és a méréseink hibahatáron belül megegyeznek (5.1.5. ábra). Tehát sikerült, egy olyan mintát növesztenünk, ami a diffrakciós csúcsok meghatározásához jól használható lesz.

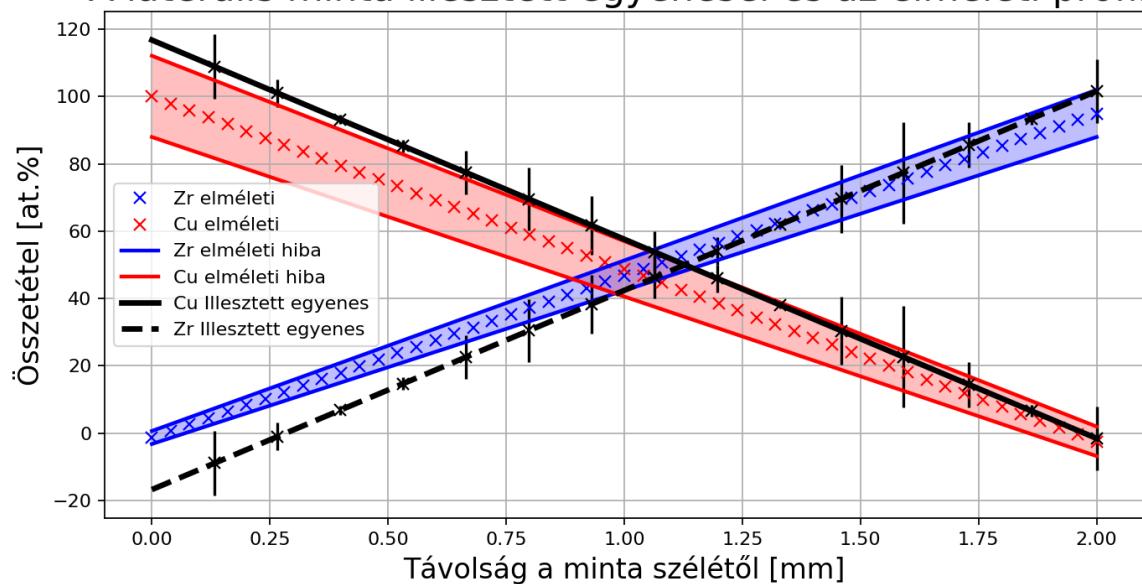
A laterális mintán mért összetétel profil és az illesztett egyenes.



5.1.4. ábra.

A laterális minta mért összetétel gradiens és a rá illesztett egyenes.

A laterális minta illesztett egyenesei és az elméleti profil.

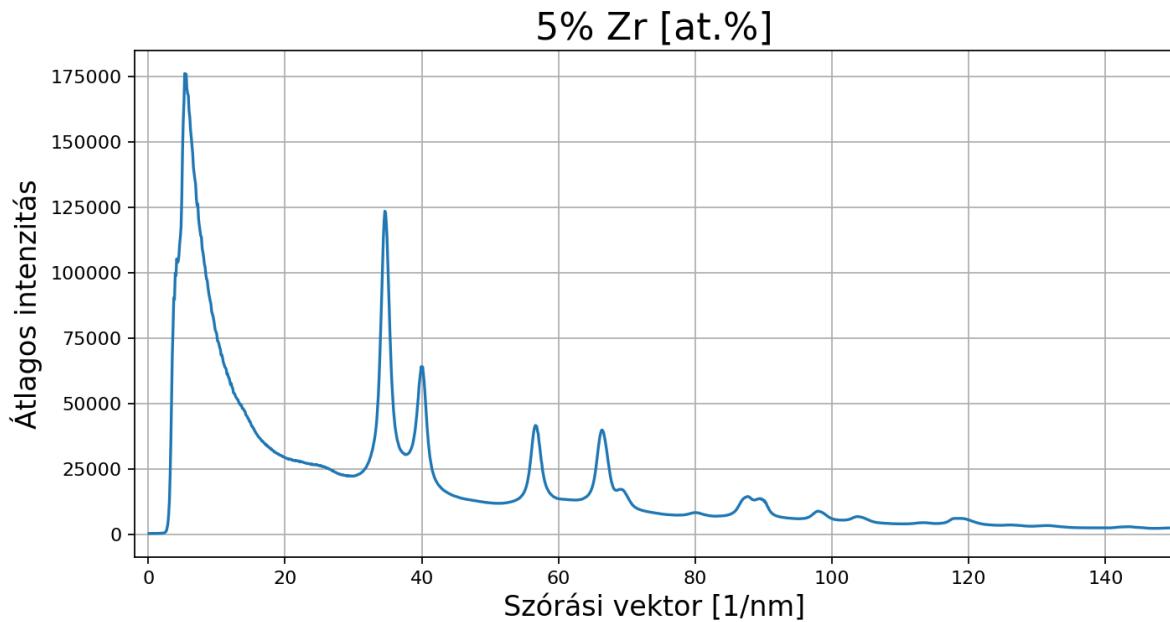


5.1.5. ábra.

A laterális minta mért összetétel gradiensre illesztett egyenes és az elméleti úton számolt összetétel gradiens.

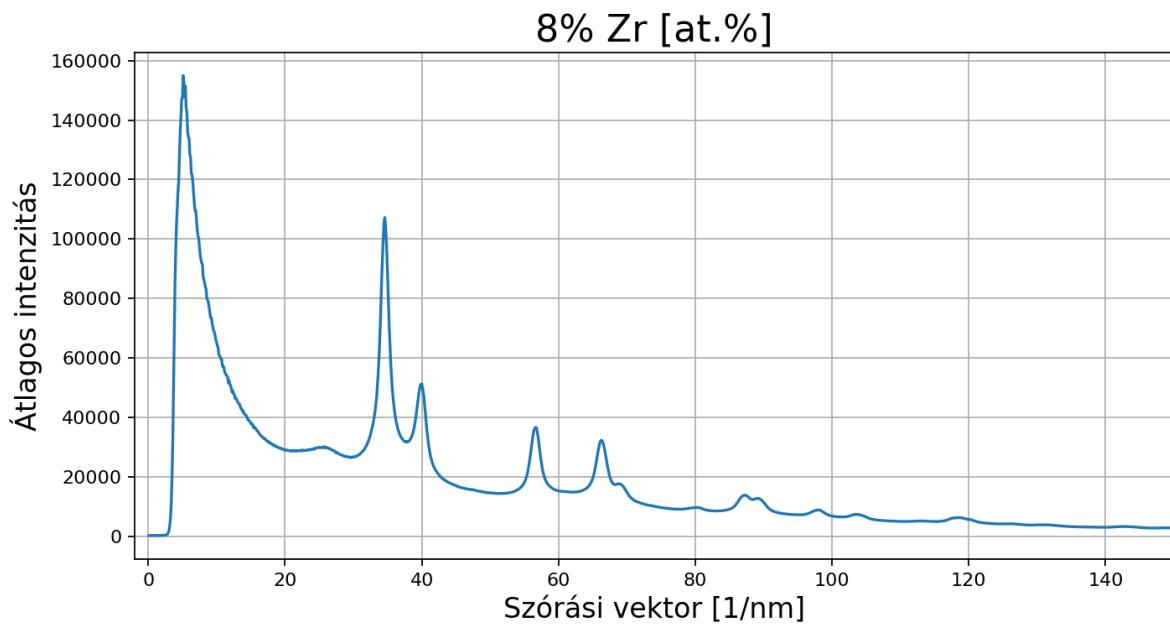
5.2. Fázisazonosítás

Az összetétel gradiens mentén végezett diffrakciós méréseket *Process diffraction*-al végzett kiértékelés után [Jupyter-notebook](#)-ban *python* programnyelv segítségével ábrázoltam. Az intenzitás görbék és a hozzájuk tartozó diffrakciós képek a cirkónium tartalom szerint növekvő sorrendben láthatóak.



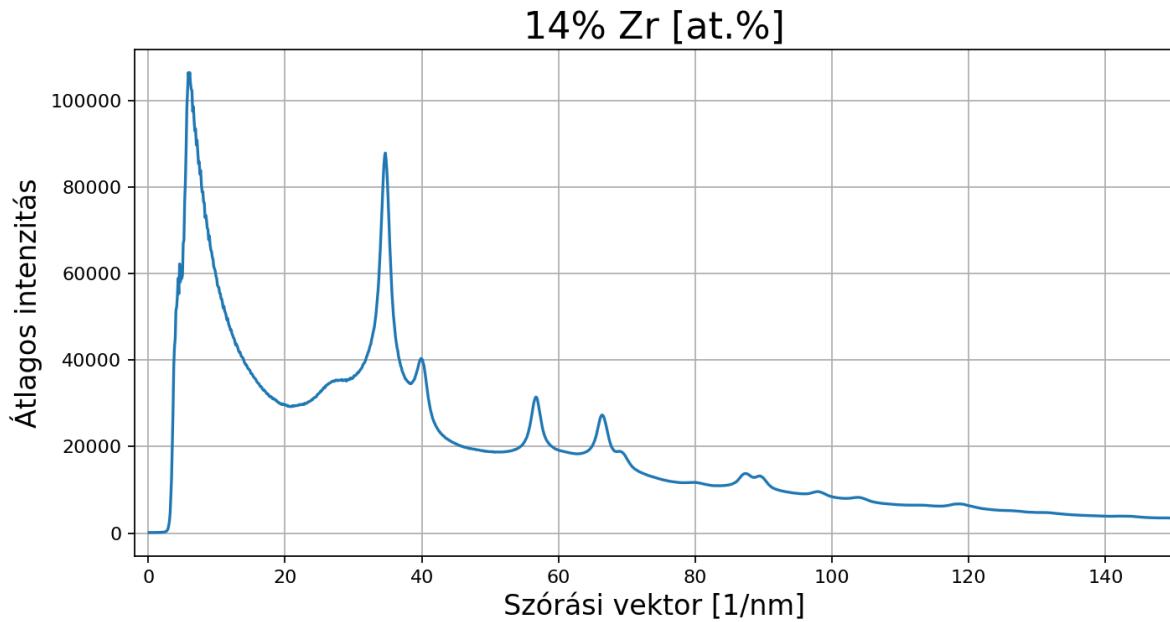
5.2.1. ábra.

4-2090-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



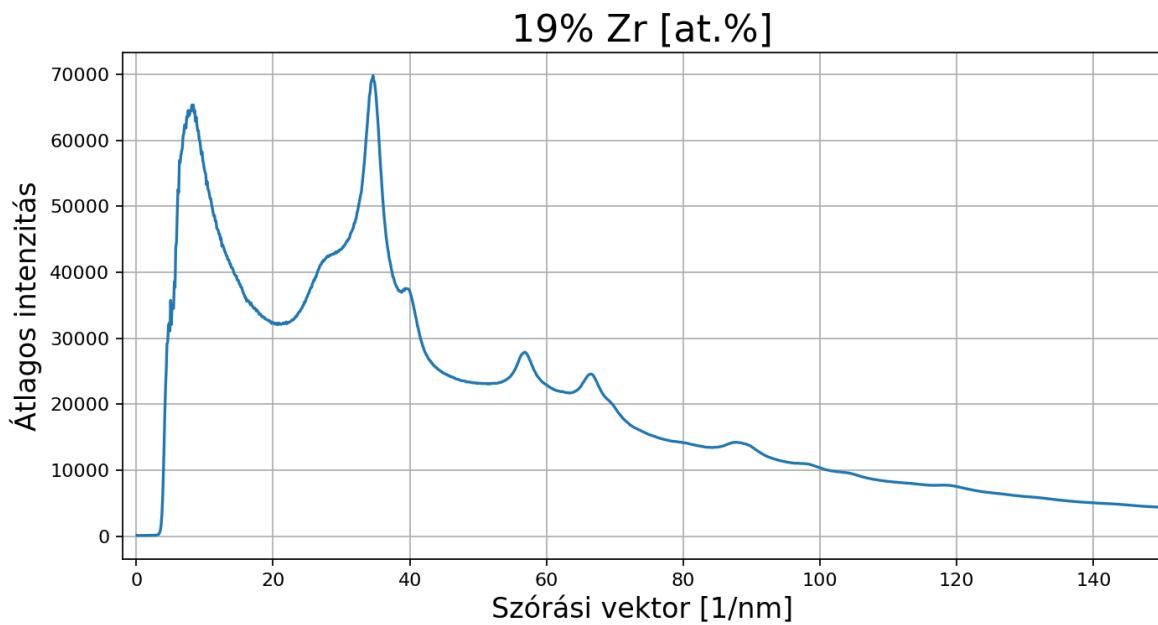
5.2.2. ábra.

4-2088-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



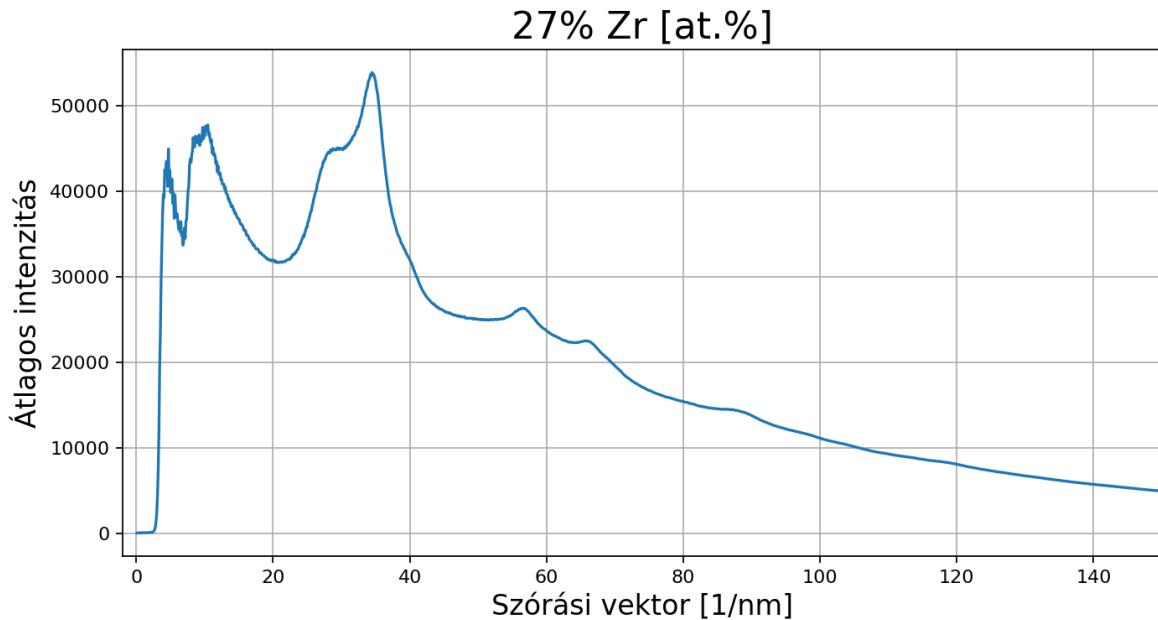
5.2.3. ábra.

4-2091-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



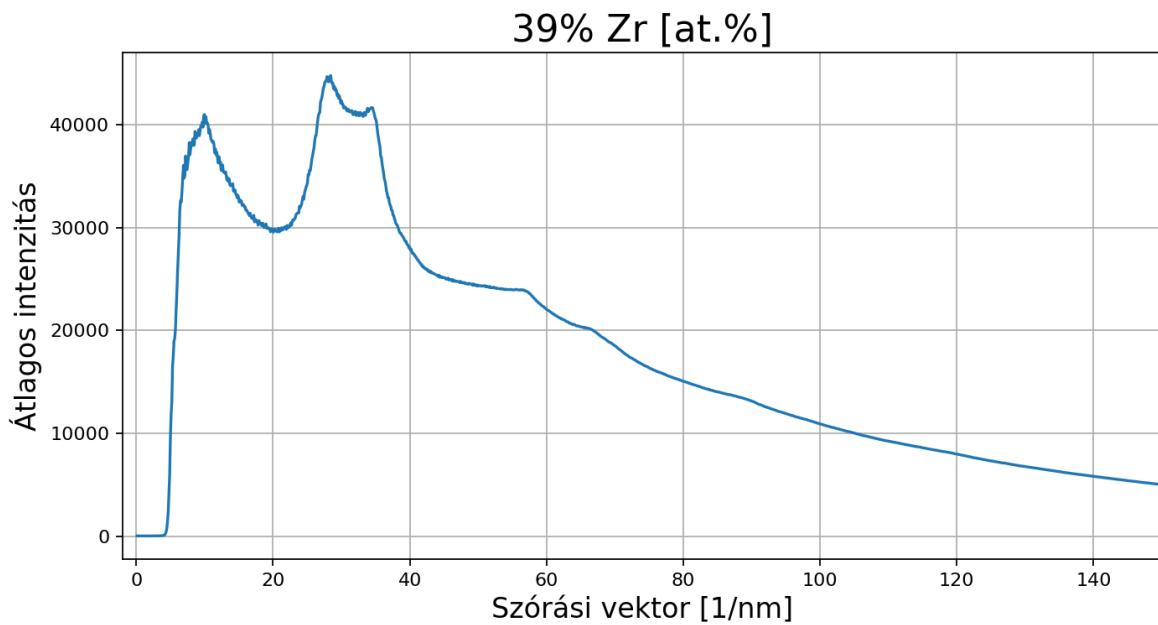
5.2.4. ábra.

4-2093-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



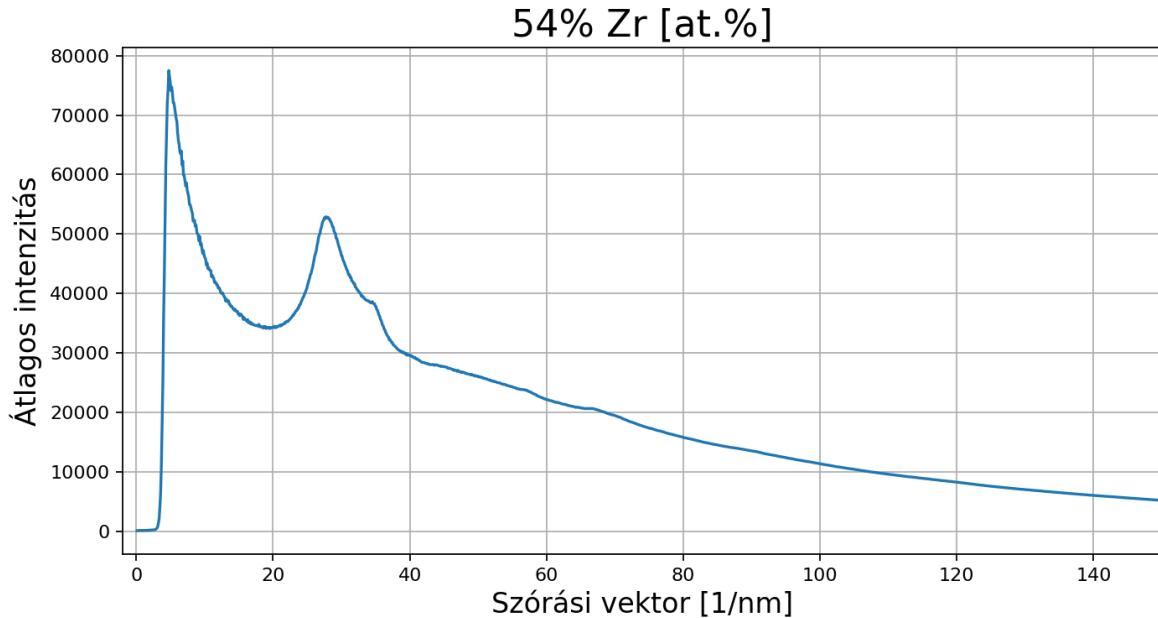
5.2.5. ábra.

4-2094-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



5.2.6. ábra.

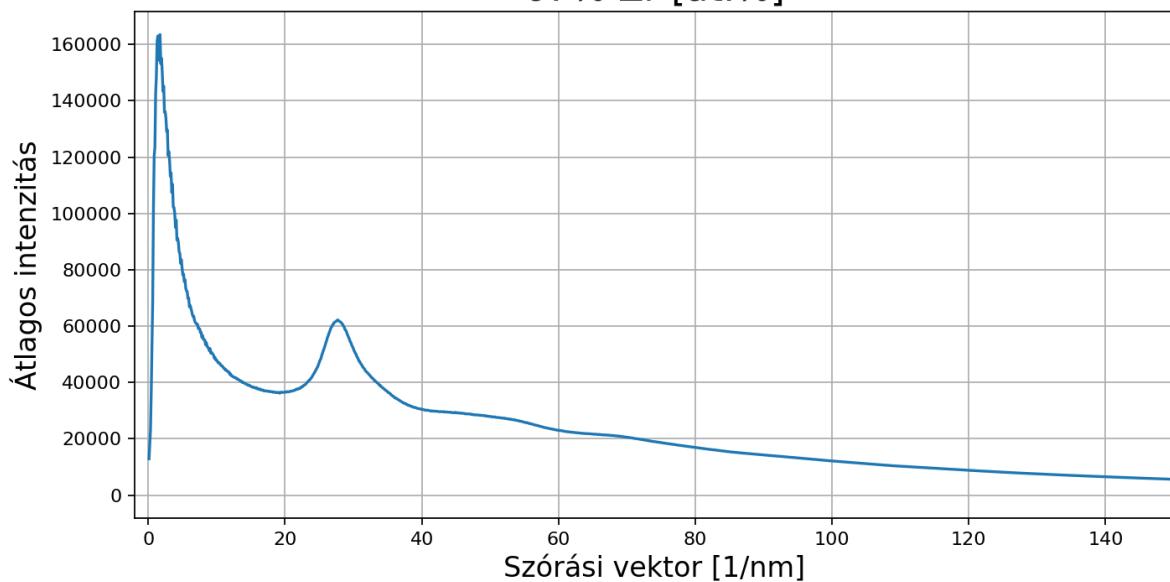
4-2095-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



5.2.7. ábra.

4-2096-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.

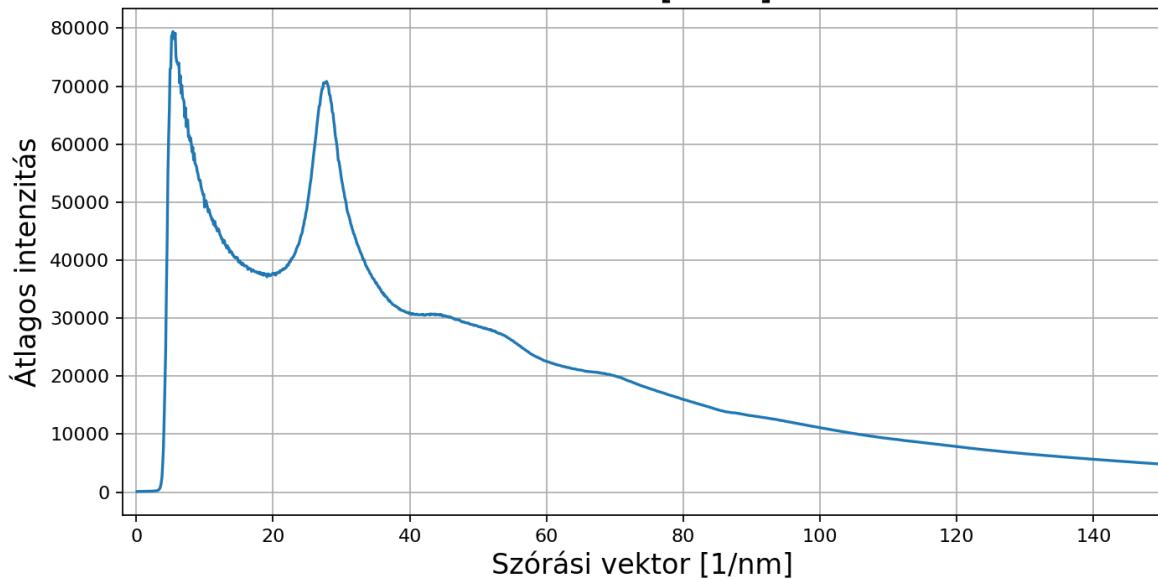
67% Zr [at.%]



5.2.8. ábra.

4-2097-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.

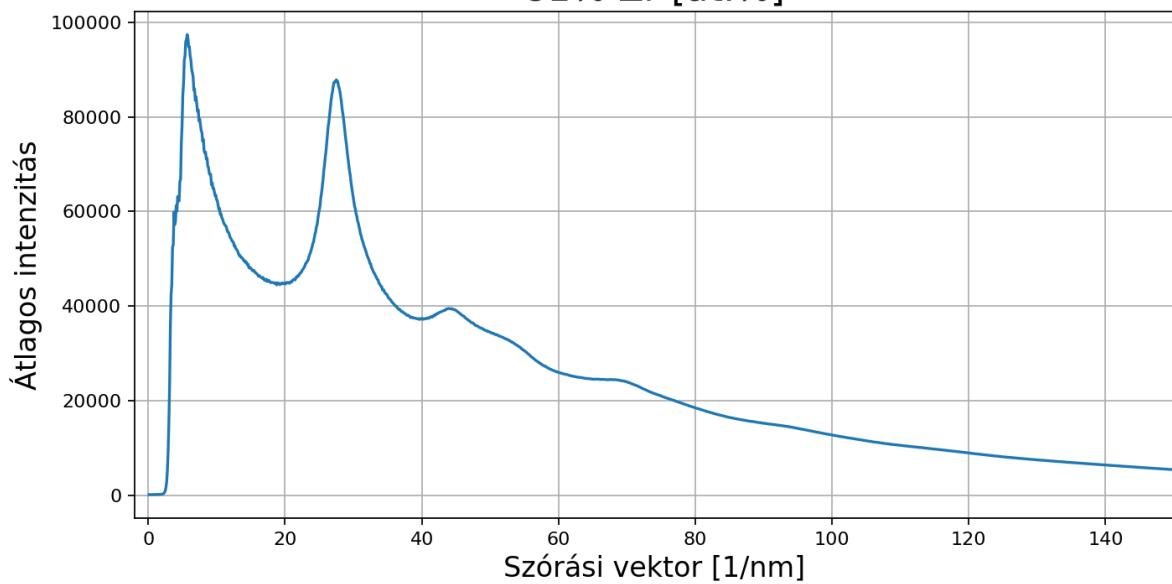
76% Zr [at.%]



5.2.9. ábra.

4-2098-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.

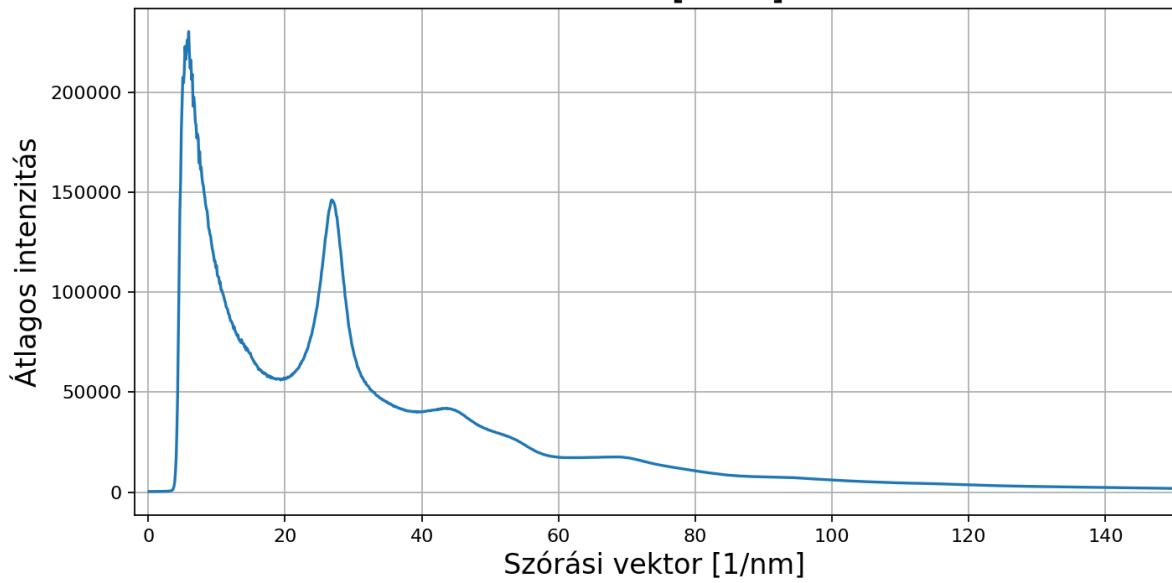
81% Zr [at.%]



5.2.10. ábra.

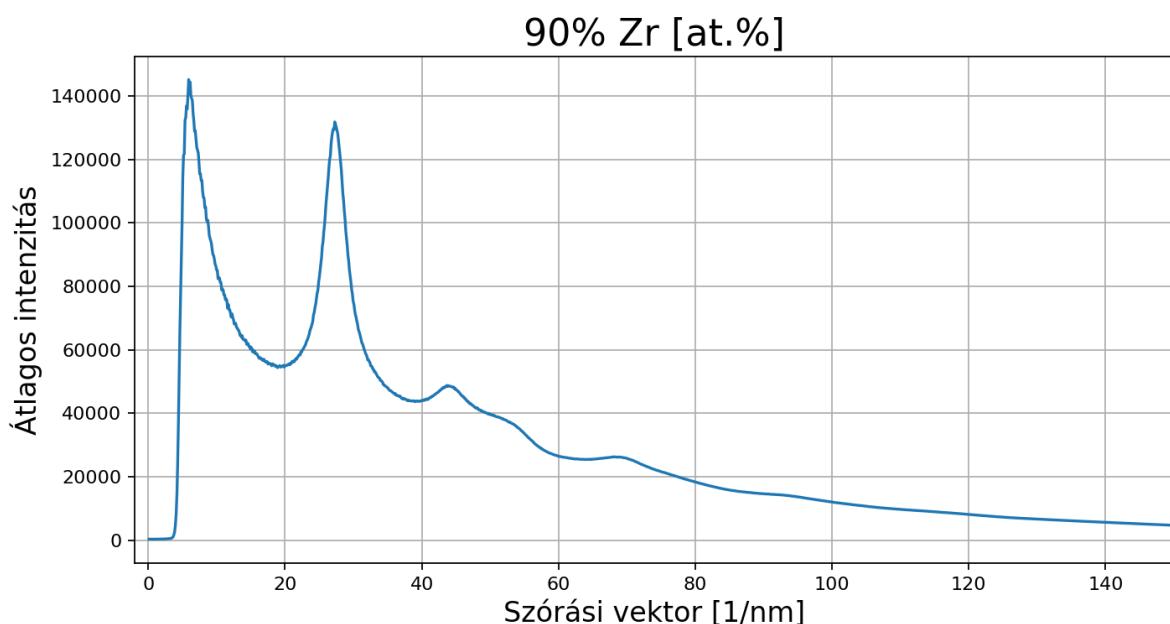
4-2100-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.

87% Zr [at.%]



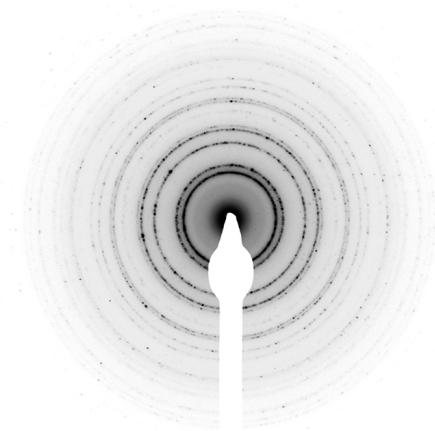
5.2.11. ábra.

4-2102-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



5.2.12. ábra.

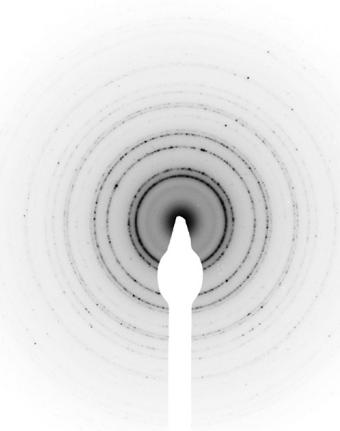
4-2101-es felvétel intenzitás adatai a szórási vektor függvényében a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2090 CuZr_3
5% Zr

5.2.13. ábra.

4-2090-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2088 CuZr_3
8% Zr

5.2.14. ábra.

4-2088-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2091 CuZr_3
14% Zr

5.2.15. ábra.

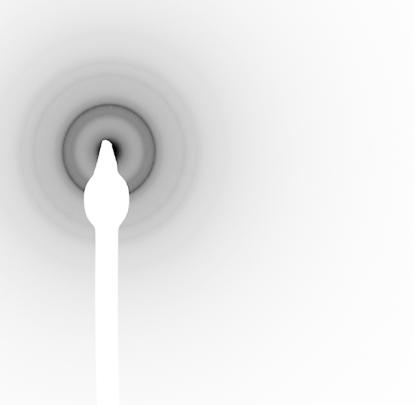
4-2091-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2093 CuZr_3
19% Zr

5.2.16. ábra.

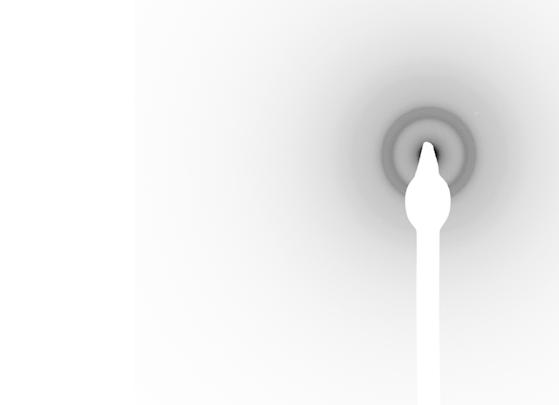
4-2093-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2094 CuZr₃
27% Zr

5.2.17. ábra.

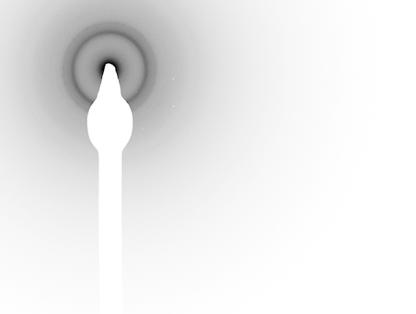
4-2094-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2095 CuZr₃
39% Zr

5.2.18. ábra.

4-2095-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2096 CuZr₃
54% Zr

5.2.19. ábra.

4-2096-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2097 CuZr₃
67% Zr

5.2.20. ábra.

4-2097-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2098 CuZr_3
76% Zr

5.2.21. ábra.

4_2098-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2100 CuZr_3
81% Zr

5.2.22. ábra.

4_2100-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2102 CuZr_3
87% Zr

5.2.23. ábra.

4_2102-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.



4x2101 CuZr_3
90% Zr

5.2.24. ábra.

4_2101-es felvétel diffrakciós képe a laterális gradienssel készült mintáról.

5. Eredmények

Az elméleti d távolságokat a következő képletek alapján számoltam [15], ahol a h, k, l számhármas a Miller-indexek, valamint a, b, c számok az elemi cella méretei :

Köbös rácsszerkezet esetén:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5.1)$$

Tetragonális rácsszerkezet esetén:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

Ortogonalis rácsszerkezet esetén:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.3)$$

Hexagonális rácsszerkezet esetén:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.4)$$

5. Eredmények

Ahhoz, hogy pontos síktávolságokat kapjak a kiértékelés során az elméleti d távolságokhoz kell kalibrálnom a kamerahosszt, ahol R a csúcsok távolsága a központi sugártól pixelben, d a valós rácssfíkok távolsága, L a kamerahossz. A kalibrációhoz a mintában jelen lévő Cu réteg adatait használtam.

3. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu fázis azonosításhoz és az adatokból számolt kamerahossz

R[px]	Miller-index	d[Å]	L[mm]
638,2	1,1,1	2,084	114.360
733,2	2,0,0	1,805	114.927
1037,6	2,2,0	1,276	114.568
1212,6	3,1,1,	1,088	114.212
1291,4	2,2,2	1,042	115.613
Cella paraméter:	3.61 Å	Rácsszerkezet:	Köböös, FCC

Az azonosításhoz szükséges rácssfíktávolságok a különböző fázisokra a következők, ahol FCC a lapcentrált köböös, BCC a tércentrált köböös, HCP a hexagonális szoros-pakolású rácsot jelenti, :

4. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai ZrO fázis azonosításához [2].

Miller-index	d[Å]
1,1,1	2.67
2,0,0	2.31
2,2,0	1.63
3,1,1,	1.39
3,3,1	1.06
4,2,0	1.03
2,2,2	1.33
4,0,0	1.155
4,2,2	1.94
4,4,0	0.816
5,3,1	0.78
Cellaparaméter: a = 4.62 Å	Rácsszerkezet: Köböös, FCC

5. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu_5Zr fázis azonosításához [2].

Miller-index	d[Å]
1,1,1	3,966
2,0,0	3,435
2,2,0	2,429
3,1,1,	2,071
2,2,2	1,983
4,0,0	1,717
4,4,0	1.214
6,2,2	1.035
Cellaparaméter: a = 6.87 Å	Rácsszerkezet: Köbös, FCC

6. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu_9Zr_2 fázis azonosításához [16].

Miller-index	d[Å]
1,1,1	3.068
2,0,0	2.969
2,2,0	1.714
3,1,1,	1.602
2,2,2	1.534
4,0,0	1.484
Cellaparaméter: a,b = 6.856 Å, c = 6.882 Å	Rácsszerkezet: Hexagonális
Prototípus: $Ag_{51}Gd_{14}$	Szimmetria: P6/m

5. Eredmények

7. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Cu_8Zr_3 fázis azonosításához [16].

Miller-index	d[Å]
0,2,1	3.753
1,2,1	3.383
2,1,3	2.417
0,4,2	1.875
4,2,6	1.209
Cellaparaméter: $a = 7.8113 \text{ \AA}, b = 8.1014 \text{ \AA}, c = 9.9470 \text{ \AA}$	Rácsszerkezet: Ortorombos
Prototípus: Cu_8Hf_3	Szimmetria: Pnma

8. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai $CuZr$ fázis azonosításához [2].

Miller-index	d[Å]
1,0,0	3.262
1,1,0	2.307
1,1,1	1.883
2,0,0	1.631
2,1,0	1.459
2,1,1	1.332
2,2,0	1.153
2,2,1	1.087
Cellaparaméter: $a = 3.262 \text{ \AA}$	Rácsszerkezet: Köbös
Prototípus: $CsCl$	Szimmetria: Pm3m

9. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai $CuZr_2$ fázis azonosításához [2].

Miller-index	d[Å]
0,0,2	5,602
0,1,1	3,109
0,0,4	2,801
0,1,3	2,446
1,1,0	2,288
1,1,2,	2,118
2,0,0	1,618
0,2,2	1,555
Cellaparaméter: a,b = 3.236Å = 11.204Å	Rácsszerkezet: Tetragonális, BCC
Prototípus: $CuZr_2$	Szimmetria: I4/mmm

10. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai Zr fázis azonosításához [2].

Miller-index	d[Å]
1,0,0	2.8
0,0,2	2.573
1,0,1	2.460
1,0,2	1.895
1,1,0	1.617
1,0,3	1.463
2,0,0	1.4
1,1,2	1.369
2,0,1	1.351
0,0,4	1.287
2,0,2	1.230
1,0,4	1.167
Cellaparaméter: a,b = 3.232Å, c = 5.147Å	Rácsszerkezet: Hexagonális
Prototípus: HCP	Szimmetria: P6 ₃ /mmc

11. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai fcc Zr fázis azonosításához [2].

Miller-index	d[Å]
1,1,1	2.615
2,0,0	2.265
2,2,0	1.602
3,1,1	1.366
2,2,2	1.308
4,0,0	1.132
3,3,1	1.039
4,2,2	1.012
4,4,0	0.817
4,4,4	0.654
Cellaparaméter: a=4.53 Å	Rácsszerkezet: Köbös, FCC
Prototípus: NaCl	Szimmetria: $Fm - 3m$

12. táblázat. A különböző Miller indexekhez tartozó síkok távolságai $Cu_{10}Zr_7$ fázis azonosításához [17].

Miller-index	d[Å]
4,0,2	2,623
4,2,0	2,620
3,1,3	2,421
3,3,1,	2,417
5,1,1	2,366
0,0,4	2,337
0,4,0	2,328
4,2,2	2,285
0,4,1	2,259
1,1,4	2,231
2,0,4	2,193
2,4,0	2,185
5,1,2	2,167
1,3,3	2,167
6,0,0	2,113
3,3,3	1,951
Cellaparaméter: a,b = 9.342 Å, c = 12.675 Å	Rácsszerkezet: Ortorombos,
Prototípus: Zr_7Ni_{10}	Szimmetria: Cmca

5. Eredmények

A mért eredmények és a számolt d értékek a következők:

13. táblázat. 4_2090 -es mérés 5%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2,170	Cu	(1,1,1)	2.084
2	1.800	Cu	(2,0,0)	1.805
3	1.272	Cu	(2,2,0)	1.276
4	1.085	Cu	(3,1,1)	1.088
5	1.040	Cu	(2,2,2)	1.042
6	0.900	Cu	(4,0,0)	0.941
7	0.822	Cu	(3,3,1)	0.803
8	0.803	Cu	(4,2,0)	0.788
9	0.733	Cu	(4,2,2)	0.745
10	0.692	Cu	(5,1,1)	0.6456
11	0.600	Cu	(2,2,0)	0.601

14. táblázat. 4_2088 -as mérés 8%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.613	ZrO	(1,1,1)	2.6674
1	2,170	Cu	(1,1,1)	2.084
2	1.800	Cu	(2,0,0)	1.805
3	1.272	Cu	(2,2,0)	1.276
4	1.085	Cu	(3,1,1)	1.088
5	1.040	Cu	(2,2,2)	1.042
6	0.900	Cu	(4,0,0)	0.941
7	0.822	Cu	(3,3,1)	0.803
8	0.803	Cu	(4,2,0)	0.80249
9	0.733	Cu	(4,2,2)	0.745
10	0.692	Cu	(5,1,1)	0.6456
11	0.600	Cu	(6,0,0)	0.601

5. Eredmények

15. táblázat. 4_2091 -es mérés 14%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.613	ZrO	(1,1,1)	2.6674
2	2,076	Cu	(1,1,1)	2.084
3	1.805	Cu	(2,0,0)	1.805
4	1.270	Cu	(2,2,0)	1.276
5	1.085	Cu	(3,1,1)	1.088
6	1.040	Cu	(2,2,2)	1.042
7	0.823	Cu	(3,3,1)	0.803
8	0.802	Cu	(4,2,0)	0.80249
9	0.736	Cu	(4,2,2)	0.745
10	0.607	Cu	(2,2,0)	0.601

16. táblázat. 4_2093 -as mérés 19%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.563	ZrO	(1,1,1)	2.6674
2	2,082	Cu	(1,1,1)	2.084
3	1.814	Cu	(2,0,0)	1.805
4	1.272	Cu	(2,2,0)	1.276
5	1.086	Cu	(3,1,1)	1.088
6	1.049	Cu	(2,2,2)	1.042

17. táblázat. 4_2094 -es mérés 27%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.554	ZrO	(1,1,1)	2.6674
2	2,089	Cu	(1,1,1)	2.084
3	1.824	Cu	(2,0,0)	1.805
4	1.275	Cu	(2,2,0)	1.276
5	0.819	Cu	(3,3,1)	0.803
6	0.605	Cu	(2,2,0)	0.601

5. Eredmények

18. táblázat. 4_2095 -ös mérés 39%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.554	ZrO	(1,1,1)	2.6674
2	2,082	Cu	(1,1,1)	2.084
3	1.287	Cu	(2,2,0)	1.276
4	1.088	Cu	(3,1,1)	1.088
5	0.802	Cu	(4,2,0)	0.8024

19. táblázat. 4_2096 -os mérés 54%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.603	fcc Zr (esetleg ZrO)	(1,1,1)	2.615, (2.667)
2	2,089	Cu	(1,1,1)	2.084
5	1.814	Cu	(2,0,0)	1.805
4	1.651	fcc Zr (esetleg ZrO)	(2,2,0)	1.602, (1.633)
3	1.287	Cu	(2,2,0)	1.276
6	1.092	Cu	(3,1,1)	1.088

20. táblázat. 4_2097 -es mérés 67%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.623	fcc Zr (esetleg ZrO)	(1,1,1)	2.615, (2.667)
2	1.604	fcc Zr (esetleg ZrO)	(2,2,0)	1,602, (1.633)
3	1.345	fcc Zr (esetleg ZrO)	(3,1,1)	1.366, (1.393)
4	1.057	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,0,0)	1.132, (1.155)

5. Eredmények

21. táblázat. 4_2098 -as mérés 76%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.623	fcc Zr (esetleg ZrO)	(1,1,1)	2.615, (2.667)
2	1.655	fcc Zr (esetleg ZrO)	(2,2,0)	1.602, (1.633)
3	1.354	fcc Zr (esetleg ZrO)	(3,1,1)	1.366, (1.393)
4	1.066	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,0,0)	1.132, (1.155)
5	0.835	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,4,0)	0.817, (0.816)

22. táblázat. 4_2100 -as mérés 81%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.644	fcc Zr (esetleg ZrO)	(1,1,1)	2.615, (2.667)
2	1.651	fcc Zr (esetleg ZrO)	(2,2,0)	1.602, (1.633)
3	1.370	fcc Zr (esetleg ZrO)	(3,1,1)	1.366, (1.393)
4	1.061	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,0,0)	1.132, (1.155)
5	0.784	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,4,0)	0.817, (0.816)

23. táblázat. 4_2102 -es mérés 87%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.696	fcc Zr (esetleg ZrO)	(1,1,1)	2.615, (2.667)
2	1.659	fcc Zr (esetleg ZrO)	(2,2,0)	1.602, (1.633)
3	1.384	fcc Zr (esetleg ZrO)	(3,1,1)	1.366, (1.393)
4	1.043	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,0,0)	1.132, (1.155)
5	0.77	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,4,0)	0.817, (0.816)

24. táblázat. 4_2101 -es mérés 90%Zr tartalommal

Diffrakciós csúcs száma	Síkok mért távolsága [Å]	Fázis	Miller-index	Síkok számolt távolsága [Å]
1	2.675	fcc Zr (esetleg ZrO)	(1,1,1)	2.615, (2.667)
2	1.659	fcc Zr (esetleg ZrO)	(2,2,0)	1.602, (1.633)
3	1.384	fcc Zr (esetleg ZrO)	(3,1,1)	1.366, (1.393)
4	1.059	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,0,0)	1.132, (1.155)
5	0.774	fcc Zr (esetleg ZrO)	(4,4,0)	0.817, (0.816)

5.3. Összefoglalás

A tervezett összetételprofilnal hibahatáron (néhány at.%) belül megegyező kombinatorikus mintát ([5.1.4.](#) ábra) tudtunk növeszteni. A kiértékeléskor kapott eredmények jól illeszkednek a porlasztási sebességek alapján tervezett értékekhez. A mintákon a kiválasztott összetételeknél felvettük a diffraction képeket egy mikrométeres területhatárolást használva. A kísérleti elrendezést ismerve ekkora területen belül az összetétel konstansnak tekinthető. A tiszta Cu tartalmú mintát használtuk a kameralámpához meghatározására, amelyet a többi felvétel esetében állandónak tekintettünk.

Az 5%, 8% illetve a 14%-os cirkónium tartalommal rendelkező mintákban a diffraction képeken jól megfigyelhetők a polikristályos Cu szerkezetére jellemző gyűrűk ([5.2.13](#) .ábra, [5.2.14](#) .ábra, [5.2.15](#) .ábra). Lényegében minden Zr tartalmú mintában, de jól kimutathatóan 8 at% Zr tartalomtól megjelenik egy széles gyűrű 2,62 Å periódusnak megfelelően ([5.2.14](#) .ábrától [5.2.24](#) .ábráig). Ezt a gyűrűt kis Zr tartalmak esetében a ZrO (1,1,1) gyűrűjeként azonosítottuk, amely keletkezhetett a minta levegőn való rövid tárolása következtében is. A ZrO többi gyűrűje azonban kis Zr tartalmú területeken nem mutatható ki. Ennek oka lehet a ZrO fázis alárendelt mennyisége, illetve a domináns Cu(Zr) fázishoz képest jóval kisebb krisztallitlmérete és rendezetlenebb szerkezete (Zr oxid jó üvegképző).

A 19% -os minta diffraction képében a legerőteljesebb réz (1,1,1) és ZrO (1,1,1) gyűrű is kezd halványulni ([5.2.16](#) .ábra). A cirkónium arányának további növekedésével eltűnnek a polikristályos (fcc, $a=3,61$ Å) rács külső gyűrűi. 54 at% Zr-tól a legerősebb gyűrű a Cu(1,1,1) helyett a 2,62 Å-nél megjelenő gyűrű lesz, amelyet korábban a ZrO (1,1,1) gyűrűjeként azonosítottunk (még 8 at% Zr tartalomnál ([5.2.14](#) .ábra)). A folyamat 67 at% Zr tartalomnál tetőzik, ahol már lényegében csak ez az egy széles gyűrű van, a szerkezet az amorf állapothoz közeli diffraction képet mutat ([5.2.20](#) .ábra).

Tovább növelte a Zr tartalmat, a belső (2,62 Å) gyűrű mellett újra megjelennek külső gyűrűk, amelyek ismét kristályosabb fázis jelenlétét mutatják. Ez a kristályos fázis azonban már nem a kis Zr tartalmaknál megfigyelt $a=3,61$ Å-ös cellaméretű fázis, hanem a belső gyűrű alapján egy 4,5-4,6 Åcellaméretű fcc fázisként azonosítható, bár a fázisnak megfelelő (2,0,0) gyűrű vagy hiányzik, vagy nagyon gyenge és beolvad az (1,1,1) gyűrű külső, lecsengő részébe. Ez utóbbit elfogadva azt a következtetést vonhatjuk le, hogy 67 at% Zr tartalom fölött egyfázisú szerkezetünk van. Figyelembe véve azonban az összetétel analízis eredményét, mely szerint a legmagasabb oxigén tartalom sincs 20 at.% fölött ([5.1.2](#) .ábra) nem vonhatunk le olyan következtetést, hogy a minta ezen tartománya ZrO fázisnak felel meg, bár ennek jelenlétéit eddig sem zártuk ki. Nincs ugyanis elegendő oxigén a mintában a teljes Zr tartalom oxidálásához.

Így azt a megállapítást tesszük, hogy a 67 at% Zr tartalom fölötti összetételek esetében a domináns fázis a Zr fcc fázisa ($a=4,53$ nm) ([11](#) .táblázat). Természetesen emellett kisebb mennyiségen minden ott lehet a 4,62 Å-ös cellával rendelkező ZrO fázis is akár a réteg teljes térfogatában második fázisként, akár felületi oxidként, de a diffraction vonalak szélessége és a rácsparaméterek közötti kicsi különbség (rokon szerkezet) miatt ez a két fázis nem különböztethető meg.

Egy másik lehetőséggel is számolnunk kell, azért, mert nincsen kimutatható (2,0,0) reflexió a diffraction képben. Ekkor a kimutatható gyűrűket egy Fd-3m (gyémánt rács, ebben a (2,0,0) reflexió tiltott) szimmetriájú rács reflexióiként lehet azonosítani, az fcc Zr-mal azonos cellamérettel. Mivel erre a fázisra irodalmi referencia nem található, ezt egyelőre feltételezésként kell kezelnünk, de megjelenése valószínűsíthető. A 67 at% Zr-tartalomnak megfelelő diffraction van a legközelebb egy amorf szerkezet diffractionjához ([5.2.20](#) .ábra). Tehát ha amorf fázist szeretnénk létrehozni, azt ennek az összetételnek a környezetében kell keresni.

5. Eredmények

Az ábrázolt elektronendiffrakciós intezitás-görbék és a diffrakciós képek alapján sikerült beazonosítanom a Cu és a fcc Zr fázisokat. Ugyanakkor, Lukas et al. (2.3.1 .ábra) és Arias (2.3.2. ábra) által számított fázisdiagramokon szereplő egyensúlyi fázisok közül egyik sem található meg a vékonyréteg mintában. Ennek oka lehet a vékonyréteg szerkezet nem egyensúly állapota, de az is, hogy vékonyréteg formában más fázisok válnak dominánsára a Cu-Zr fázisdiagramban, mint tömbi minták esetében. A nem egyensúlyi állapot kialakulásához kinetikai tényezők is hozzájárulnak, pl. a jelentős túlhűtési sebesség a rétegnövesztés során. A diffrakciós csúcsok azonosításánál tapasztalható század Ångströmönyi eltéréseket Process Diffraction kiértékelő program manuális beállítása és véges felbontóképessége is eredményezheti, hiszen a d értékek keresésénél a görbüre való nagyítás után a program kissé szögletesen ábrázolja a csúcsokat, így nem lehet pontosan a csúcs tetejét kijelölni (kattintani).

A következő kutatásokhoz szükséges CuZr vagy $CuZr_2$ fázist az általunk készített mintában, nem sikerült azonosítanunk. Így érdemes lehet megfordítani a kísérletet és a különböző összetételű minták elektromos tulajdonságait vizsgálni, majd a megfelelő értékeket kapva az alkalmas mintának az összetételét és szerkezetét vizsgálni [3]. A másik kísérleti módszer a tisztább minta (kisebb oxigén tartalom) növesztésére az lehet, ha réteg növesztését a Zr gazdag rétegek felől indítjuk. Így a cirkónium –akár egy előporlasztás révén - megköti az oxigént a kamrában. Ezután már sikerülhet cirkónium tartalmú réteget növeszteni lényegében oxigén beépülés nélkül.

6. Eredmények

1. Megmértem az egyenáramú magnetron-forrásokban a Zr és Cu porlasztási sebességét a források teljesítményének függvényében (3.1.4 .ábra).
2. A porlasztási sebességek ismeretében megterveztem és megnövesztettem a lineáris és vertikális koncentráció-gradienssel rendelkező mintákat a teljes összetétel-tartományban (5.1.3 .ábra). A TEM EDS-sel (4.1.3 .alfejezet) mért koncentrációk hibahatáron belül egyeztek a tervezett összetételekkel.
3. minden összetétel-tartományról határolt területű elektronndiffrakciót készítettem az 5 at% - 90 at% Zr tartományban (5.2.13 . ábrától, 5.2.24 .ábráig).
4. A Cu-Zr egyensúlyi fázisdiagramoknak megfelelő Cu-Zr vegyületfázisok szerkezetét az irodalomból megkerestem és az ezekhez tartozó rácsei-k-távolságokat kiszámoltam illetve az ICSD [2] adatbázisból összegyűjtöttem.
5. Meghatároztam a különböző összetételekhez tartozó rétegek fázisösszetételét. Ennek megfelelően
 - 0-54 at% Zr tartalom esetében fcc Cu-Zr szilárd oldatot kapunk, amelynek rácsparamétere 3,61 Å. Emellett, a TEM EDS eredmények alapján, egy ZrO (NaCl típusú) fázis lehet jelen felületi oxid formájában ($a=4,62 \text{ \AA}$).
 - 54 at% Zr esetében egy kétfázisú rendszert kaptunk, amelyben az fcc 3,61 Å cellaméretű fázis mellett egy második fcc fázis is jelen van, ennek rácsparamétere 4,52 Å, ami jól egyezik az fcc (Fm-3m) Zr rácsparaméterével. Ugyanakkor, az elektronndiffrakciós eredmények alapján nem lehet kizárni, hogy ez egy gyémánt típusú, (Fd-3m) fázis ugyanekkor rácsparaméterrel. Jelen lehet továbbá a ZrO fázis is kis mennyiségen, ennek rácsparamétere 4,62 Å.
 - 54 at% Zr tartalom fölött a vékonyrétegek egyfázisúak és szerkezetüket fcc Zr (esetleg gyémánt típusú Zr), 4,52 Å cellaméretű rácsparaméterrel alkotja. Amorf fázis a 67 at% Zr tartalom közelében lehetséges.
6. A rétegek oxigén tartalma 80 at% Zr tartalom fölött 12-15 at%. Ez alkothat ZrO fázist, de ezt egyértelműen nem sikerült azonosítani a (2,0,0) reflexió hiánya miatt.
7. A fázisdiagramokban szereplő egyensúlyi Cu-Zr vegyületfázisok a vékonyréteg rendszerben nem mutathatók ki.
8. Valószínűsíthető egy Fd-3m típusú szerkezet ($a=4,52 \text{ \AA}$), amelynek az összetétel-vizsgálatok eredménye szerint Zr alapú ötvözeteink kell lennie (67-90 at% Zr) de nem található az irodalomban. Feltételezzük, hogy ez egy vékonyréteg specifikus fázis, amely a tömbi minták tanulmányozása során nem alakul ki.

Hivatkozások

- [1] Lohner Tivadar, Kalas Benjámin, Petrik Péter, Zolnai Zsolt, Serényi Miklós, Sáfrán György. *Refractive index variation of magnetron-sputtered a-si1xgex by one-sample concept combinatorial*. Applied Science, 2018. http://real.mtak.hu/79972/1/Refractive_applsci_08_00826_u.pdf
- [2] FIZ Karlsruhe – Leibniz Institute for Information Infrastructure. *Icsd database*
- [3] Roderick Melnik Yoshiyuki Kawazoe Jinglian Du, Bin Wen. *Phase stability, elastic and electronic properties of cu-zr binary system intermetallic compounds: A first-principles study*. Journal of Alloys and Compounds, (508):96–102, 2014
- [4] P. B. Barna G. Radnóczki. *Materials surface processing*. Journal of Alloys and Compounds, (13):443–474, 2006
- [5] M. H. Jacobs W. Pashley, M. J. Stowell and T. J. Law. *Philos. mag. 10.* page 127, 1964
- [6] B. Lewis and J. C. Anderson. *Nucleation and growth of thin films*. New York, Academic Press, (1), 1978
- [7] B. A. Movchan and A. V. Demchishin. *Oxide, fiz. met. metalloved.* (28):653, 1969
- [8] M. Adamik P. B. Barna. *Thin solid films.* (317):27, 1998
- [9] Z. Krist. E. Bauer. (110):372, 1958
- [10] P. Franke and D. Neuschütz. *Binary systems. part 2: Elements and binary systems from b – c to cr – zr · c-cu: Datasheet from landolt-börnstein - group iv physical chemistry · volume 19b2: „binary systems. part 2: Elements and binary systems from b – c to cr – zr” in springermaterials* (https://doi.org/10.1007/10757405_37). Copyright 2004 Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [11] H.L. Lukas K.-J. Zeng, M. Hämäläinen. *J. Phase Equilibria*, (15):577–583, 1994
- [12] Abriata J.P. Arias, D. Bull. *Alloy Phase Diagrams 11*, page 452, 1990
- [13] Carter C.B. Williams D.B. *Quantitative x-ray analysis. in: Transmission electron microscopy..* Springer, (ISBN 978-0-387-76502-0):639–662, 2009
- [14] János Lábár. *Process diffraction: A computer program to process electron diffraction patterns from polycrystalline or amorphous samples*. Proc. of EUREM 12, 2000
- [15] Dr. Bényei Attila, Dr. Harmat Veronika. *Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat*. 2013. <https://en.wikibooks.org/wiki/LaTeX>

- [16] Akihisa Inoue Naokuni Muramatsu, Hisamichi Kimura. *Microstructures and mechanical properties of highly electrically conductive cu0.5, cu1 and cu2 at 2012 Journal of Japan Institute of Copper, (Vol. 54, No. 2):176 to 183, 2013*
- [17] 4 848-851 Badaeva T.A. Alekseenko G.K. *Russ. J. Inorg. Chem., 1959*