

dc_214_11

**HATÁRFELÜLETEK ÉS SZENNYEZŐK
NANOSTRUKTÚRÁLT ANYAGOKBAN**

Doktori értekezés

Balogh Judit

2011

dc_214_11

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS.....	1
2. A MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIA ÉS ALKALMAZÁSA NANOFIZIKAI KUTATÁSOKBAN	4
3. NANOSZEMCSÉK MÉRETE, ÖSSZETÉTELE ÉS A HATÁRRÉTEG VASTAGSÁGA	12
3.1 MECHANIKAI ÖRLÉSEL ELŐÁLLÍTOTT NANOSZERKEZETEK	14
3.1.1 A mechanikai őrléshez használt kísérleti berendezés	15
3.1.2 Tércentrált köbös Fe mechanikai őrlése	16
3.1.3 Fe-B fémközi ötvözetek mechanikai őrlése és ötvözése	22
3.2. KÉMIAI ÚTON ELŐÁLLÍTOTT NANOKRISTÁLYOS ANYAGOK	28
3.2.1 Szonokémiai eljárással előállított γ' -Fe ₄ N	29
3.2.2 Szonokémiai eljárással előállított CoFe ₂ O ₄	31
3.3 AMORF ÖTVÖZETBŐL HŐKEZELÉSEL KIALAKÍTOTT NANOKOMPOZITOK	34
3.3.1 HITPERM ötvözetek vizsgálata	36
4. RÉTEGSORRENDFÜGGŐ HATÁRRÉTEGEK MULTIRÉTEGEKBEN	43
4.1 ALSÓ ÉS FELSŐ HATÁRRÉTEGEK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA	45
4.2 MINTAKÉSZÍTÉS	47
4.3 FE-B, FE-AG ÉS B-AG MULTIRÉTEGEK	48
4.4 KÜLÖNBÖZŐ RÉTEGSORRENDŰ FE-B-AG MULTI-HÁRMASRÉTEGEK	51
5. ULTRAVÉKONY VASRÉTEGEK.....	59
5.1 FE-AG GRANULÁRIS MULTIRÉTEGEK	62
5.2 FE-AL MULTIRÉTEGEK	73
5.3 FEAL NANOKRISTÁLYOS ÖTVÖZET	81
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	88
6.1 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	88
6.2 A TÉZISEK ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK	91
KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS	93

dc_214_11

1. Bevezetés

A néhány nanométeres méretű vagy a nanométeres skálával jellemezhető szerkezetű anyagok előállítása és vizsgálata napjainkban a tudományos és technológia kutatások középpontjában áll, sok eredmény már gyakorlati hasznosításra is került. A nanostruktúrák az egyszerű nanokristályos fémektől a bonyolult szerves nanoszerkezetekig sokféle anyagot ölelnek fel. A méretek kicsinységén kívül ezek közös jellemzője, hogy a határfelületeken elhelyezkedő atomok száma megközelíti, vagy esetleg meghaladja a szerkezeti egység belsejében levő atomok számát és számos alkalmazás szempontjából a határfelületi atomok tulajdonságai döntő fontosságúak (pl. katalizátorok, orvosi alkalmazások). Valójában nem is egy felületről, hanem egy határfelületi rétegről kell beszélnünk, ha mindazokat az atomokat tekintjük, amelyeknek a rövidtávú (lokális) környezete eltér a nanoszerkezet belsejében lévő atomok lokális környezetétől. Ennek a határfelületi rétegnek a szerkezete, kémiai összetétele és vastagsága – az adott összetevők atomi tulajdonságain túl – általában függ a nanoszerkezet előállításának körülményeitől is. Szennyező atomok jelenléte szinte minden mintaelőállítási technológia esetén felvetődik, de a határfelületi réteg megnövekedett aránya miatt azok beépülése a szerkezetbe sokkal nehezebben kerülhető el, mint tömbi anyagok esetén és kimutatásuk vagy helyzetük meghatározása is nehezebb. A határfelületi réteg és az esetlegesen beépülő szennyező atomok természetesen jelentősen befolyásolják az anyag fizikai tulajdonságait és fontos, hogy hatásukat különválasszuk a méretcsökkenésből származó változásoktól. Jelen munka tárgya a mágnességet mutató egyszerű, egyfázisú nanokristályos anyagokban és különböző nanométeres skálájú kompozit anyagokban végzett ilyen irányú kutatásaim.

A folyadék állapotból történő lassú kristályosodás során kialakuló szerkezet többnyire polikristályos, azaz a különböző orientációjú egykristály-tartományokat szemcsehatártartományok választják el egymástól. Az olvadékból lassú hűtéssel előállított kristályos anyagok többsége esetén az egykristály-tartományok mérete a mikrométeres skálán jellemezhető. A nanokristályos anyagok – azaz olyan polikristályos anyagok ahol az egykristály-szemcsék a nanométeres tartományba esnek – az 1980-as évek elején kerültek az érdeklődés középpontjába mint ígéretes új típusú anyagok. Ebben nem elhanyagolható szerepe volt a nem sokkal korábban felfedezett amorf ötvözetek, vagy más néven fémüvegek, rohamosan bővülő kutatásának, ahol a mintaelőállítás során -a lehűtési sebességtől függően- esetenként a nanokristályos állapot volt megfigyelhető. A két anyagcsalád rokonsága – a mind az előállításukhoz használatos módszerekben, mind pedig a vizsgálatukkal foglalkozó kutató csoportokban tapasztalható átfedéseken túl – abban is megnyilvánul, hogy a nanokristályos szemcseméret csökkenésével az

amorf és a nanokristályos szerkezet a szerkezetvizsgálatra széles körben használt diffrakciós módszerekkel egyre kevésbé megkülönböztethető egymástól.

A kezdetben előállított amorf ötvözetek fém- és metalloid-összetevőket egyaránt tartalmazó többkomponensű anyagok voltak és a kísérleti vizsgálatok nemsokára nyilvánvalóvá tették, hogy ez hozzájárult mind az előállíthatósághoz, mind a szobahőmérsékleten mutatott évtizedes skálájú stabilitáshoz. Ennek ellenére sok kísérlet történt tiszta fémek amorf formában történő előállítására is, és talán nem meglepő, hogy a nanokristályos anyagok kutatása ezen a területen indult meg először. Nanokristályos fémeket először az úgynevezett hideg kondenzációs módszerrel sikerült előállítani, melynek során a fémét jó hővezetésű héliumgáz áramoltatása közben párologtatják úgy, hogy egy hűtött felületen kondenzálódjon. Az így nyert fémszemcséket összegyűjtik és tömörítik. Az ilyen típusú anyagokon történt kezdeti kutatások sokáig rányomták bélyegüket a nanokristályos anyagok szerkezetéről alkotott képre. A nanokristályos és a polikristályos szemcsehatár között kezdetben látni vélt jelentős különbségeket valójában az így előállított minták nem tökéletes tömörítése és az ennek következtében megnövekedett felületen kötött oxigén hatása okozta. A nanokristályos és a különböző nanostruktúrált kompozit anyagok előállításának módszerei később rohamosan bővültek, és ezek nyomán világossá vált, hogy a szemcsehatárok szerkezetét az előállítás módja alapvetően befolyásolja.

A nanokristályos állapot létrehozására egyszerű módszer a polikristályos anyag mechanikai őrlése, de előállítható sok más eljárással is, például amorf állapotú anyag hőkezelésével, kémiai eljárásokkal, vagy különböző, a vékonyrétegek előállításához használt technológiákkal.

A nanostruktúrált anyagok különleges mágneses tulajdonságai a kutatásoknak egy jelentős területe. A méretskála csökkenése hatással van az alapvető mágneses jellemzőkre (például mágneses anizotrópia, hőmérsékleti viselkedés) és a tömbi anyagokban nem tapasztalható jelenségekre vezethet (például szuperparamágnesség, óriás mágneses ellenállás). A méret csökkenésével azonban a felület vagy a határrétegek anyagi tulajdonságai is befolyásolják a mágneses viselkedést. Kutatásaim célkitűzése az volt, hogy Fe-atomok lokális környezetének vizsgálatán keresztül tanulmányozzam nanokristályos anyagok határrétegének szerkezetét és szétválasszam a szerkezeti jellemzők és a kémiai keveredés, illetve az esetleges szennyező atomok jelenlétének hatását a mágneses tulajdonságokra. Ennek feltétele volt, hogy meghatározzam a szemcseméret, a kémiai összetétel, és a határfelületi viselkedés függését a mintakészítési paraméterektől. A vizsgálatokhoz az előállítási módszerek széles körét alkalmaztam, és amikor ez lehetséges volt, összehasonlítottam különböző eljárásokkal készített

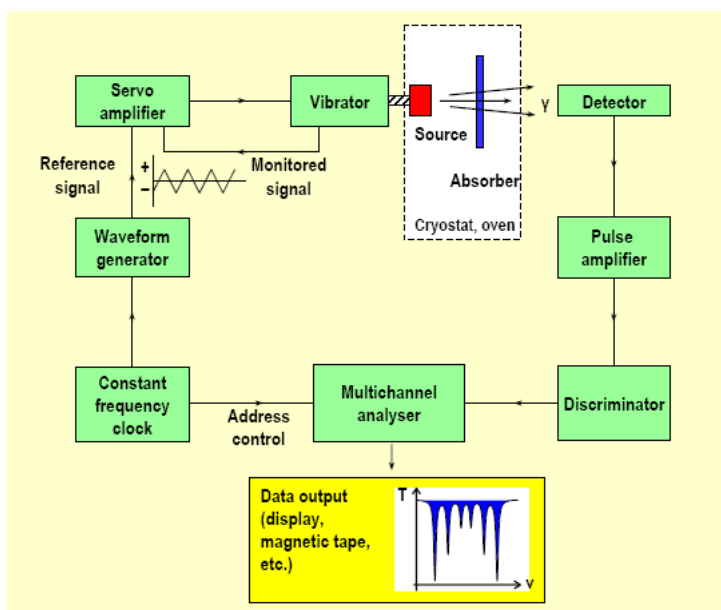
hasonló típusú anyagokat. Ez hozzájárult az egyes nanokristály-előállítási technikákra jellemző speciális tulajdonságok feltérképezéséhez is. Vizsgálataim fontos célja volt, hogy azonosítsam azokat a szerkezeti vonásokat, amelyek az egyes esetekben tapasztalt nem szokványos tömbi mágneses viselkedés hátterében állnak.

Alapvető módszerként a ^{57}Fe -izotóp hiperfinom paramétereinek laboratóriumi, azaz ^{57}Co radioaktív forrást alkalmazó Mössbauer-spektroszkópai mérését alkalmaztam. A rövidtávú rendet tükröző hiperfinom paraméterek értelmezéséhez esetenként felhasználtam direkt szerkezetvizsgálati módszerek eredményeit is: Gubicza Jenő és Szabó Sándor röntgendiffrakciós méréseit, valamint Kovács András elektronmikroszkópos vizsgálatait. A Fe-atomok lokális mágneses tulajdonságainak a hőmérséklettől és a külső mágneses tértől való függését a tömbi mágneses és esetenként mágnesesellenállás-mérések eredményeivel kiegészítve magyaráztam. Ehhez Kiss László Ferenc mágnesezettség, valamint Csontos Miklós, Kézsmárki István és Halbritter András magnetotranszport méréseit használtam. A vizsgálatok többsége Bujdosó László által készített mintákon történt. Kivétel ez alól a mechanikailag őrölt vas minta, amit Szabó Sándor készített és néhány Fe-Ag multiréteg minta, ami a Leuveni Katolikus Egyetem molekulásugaras epitaxia berendezésén készült Kristiaan Temst közreműködésével.

Az értekezésben először a Mössbauer-spektroszkópiának a dolgozat szempontjából legfontosabb tulajdonságait foglalom össze, majd az új eredményeket három fejezetre bontva tárgyalom. Először a 3. fejezetben több különböző előállítási módszert ismertetek és az alkalmazásukkal előállított egyes anyagoknak a nanoszerkezetet jellemző valamely tulajdonságát vizsgálom. A 4. fejezetben kiemelten foglalkozom az alulról építkező, atomi szinteken felépített nanoszerkezetekben, az úgynevezett multirétegekben létrejövő határrétegek vizsgálatával. Erre egy új megközelítést alkalmazok, különböző rétegsorrendű hármásrétegekből felépített multirétegek vizsgálatát. Az 5. fejezetben két multirétegrendszer különleges mágneses tulajdonságait és azoknak a nanoszerkezeten alapuló értelmezését mutatom be. Végezetül a 6. fejezetben összefoglalom az új tudományos eredményeket. A hivatkozások jegyzékét fejezetenként adtam meg, olyan számozással, ami a fejezet számával kezdődik.

2. A Mössbauer-spektroszkópia és alkalmazása nanofizikai kutatásokban

A visszalökődés nélküli magrezonancia-abszorpció jelenségén alapuló, és a jelenség felfedezőjéről elnevezett módszer, a felfedezés [2.1] óta eltelt több mint 50 év alatt alapvető szerepet játszott az anyagok atomi szerkezetének megismerésében mind a szilárdtestfizika, mind a kémia területén. Legfontosabb jellemzője, hogy a magnívók hiperfinom felhasadása révén, a vizsgált atom és az annak közvetlen környezetében lévő atomok elektronállapotait tükrözi, azaz a lokális atomi környezetekre érzékeny módszer.



2.1 ábra

Transzmissziós Mössbauer-spektrum mérési vázlata [2.2].

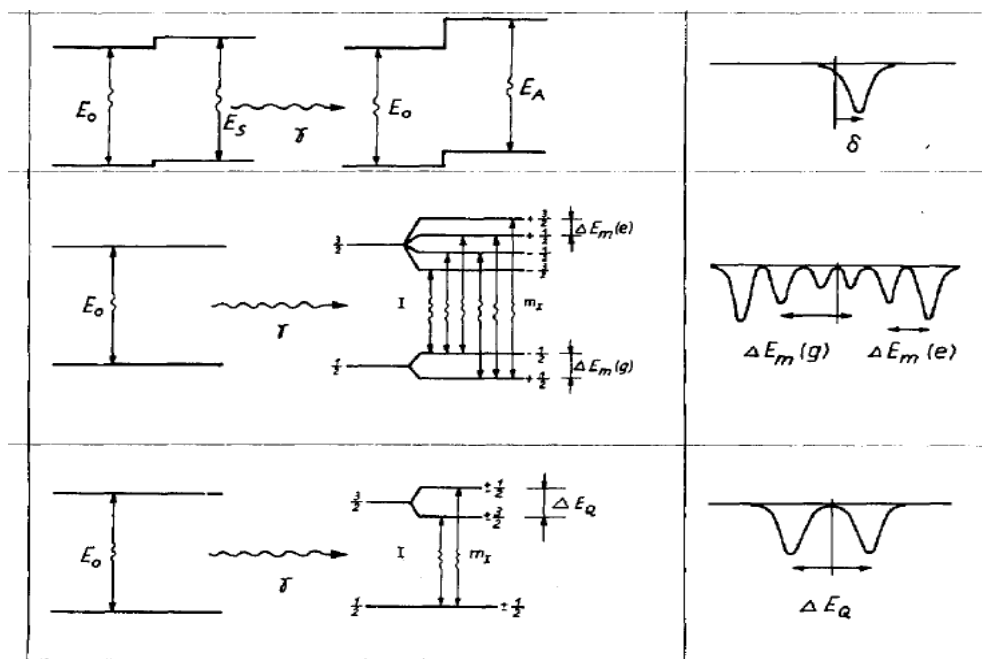
A Mössbauer-effektus alapjait és különböző alkalmazásait az irodalomban több könyv is részletesen tárgyalja [2.2-2.4]. A leggyakrabban használt transzmissziós elrendezés sematikus felépítését a 2.1 ábra mutatja. A mag és az elektronok közötti elektromos monopól, mágneses dipól és elektromos kvadrupól kölcsönhatások által okozott nívóeltolódásokat az alábbi képletek írják le:

$$E_I = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.1)$$

$$E_M(m_I) = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_N \beta_N H m_I \quad (2.2)$$

$$E_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (2.3)$$

amelyekben a magnívó I és m_I spin- és mágneses kvantumszáma, a mag Ze töltése, r sugara, $g_N\beta_N$ mágneses momentuma és Q kvadrupól momentuma szerepel. Az elektronállapotokat a mag helyén mérhető $e|\psi(0)|^2$ töltéssűrűség, a mag helyén keltett H mágneses tér és a nem gömbszimmetrikus töltéseloszlást leíró tenzor V_{zz} és $\eta=(V_{xx}-V_{yy})/V_{zz}$ főtengelyre transzformált komponensei jellemzik.



2.2 ábra

A ^{57}Fe -mag nívóinak az elektromos és mágneses hiperfinom kölcsönhatások hatására történő lehetséges eltolódása, illetve felhasadása a mintában, és az egyvonalas forrás esetén mérhető Mössbauer-spektrumok [2.3].

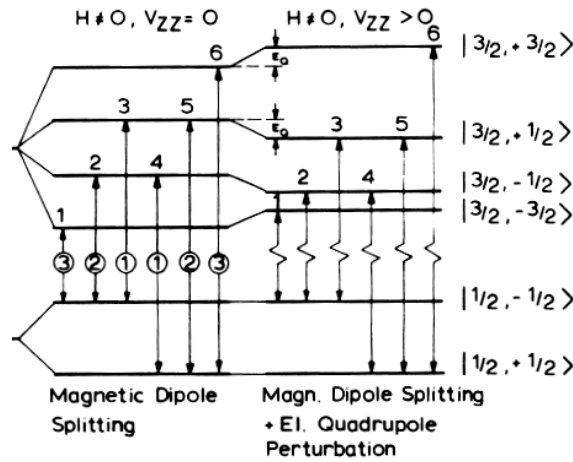
A Mössbauer-spektrumot a forrás és az abszorbens magnívói közötti különbségek határozzák meg. A 2.2 ábra a ^{57}Fe mag esetében szemlélteti az egyvonalas forrás alkalmazásával mérhető spektrumokat az abszorbensben jelentkező három alapvető hiperfinom kölcsönhatás esetén. Az irodalomban általánossá vált gyakorlat szerint a monopól kölcsönhatások következtében létrejövő, úgynevezett izomér eltolódást, mindig az ugyanazon forrással mért tércentrált köbös szerkezetű Fe (tck-Fe) fólia szobahőmérsékleti spektrumának középpontjához, azaz izomér eltolódásához viszonyítva adjuk meg.

Általános esetben természetesen a három kölcsönhatás együttesen határozza meg a spektrumvonalak helyzetét. A magnívók eltolódása együttes kvadrupól és a mágneses kölcsönhatás során akkor adható meg zárt formában, ha az elektromos térgradiens tengelyszimmetrikus és a kvadrupól kölcsönhatás energiája kicsi a mágneses kölcsönhatás

energiájához képest. A magnívók eltolódását ekkor a mágneses tér és az elektromos térgradiens által bezárt β szög az alábbi képlet szerint befolyásolja:

$$E_{M,Q}(I, m_I) = -g_N \beta_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{eQV_{zz}}{8} (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (2.4)$$

A tisztán mágneses kölcsönhatáshoz viszonyított nívóeltolódásokat a 2.3 ábra szemlélteti. Látható, hogy a kvadrupól kölcsönhatás megbontja a mágneses felhasadás révén létrejövő hatvonalas spektrum középpontos szimmetriáját (2.2 ábra). A mágnesesen felhasadt hatvonalas spektrumokra a továbbiakban röviden a „szextett” kifejezést használjuk.



2.3 ábra

A ^{57}Fe magnívók eltolódása a mágneses kölcsönhatás mellett jelentkező kis kvadrupól kölcsönhatás esetén [2.2].

A különböző mágneses Fe-ötvözetekben a Mössbauer-spektrum általában több spektrumkomponens összege, annak megfelelően, hogy adott kristályszerkezet és összetétel mellett milyen lokális környezetek valósulhatnak meg. Kétkomponensű híg ötvözetek és véletlenszerű atomi eloszlások esetén, a spektrumok általában jól leírhatóak azzal a feltételezéssel, hogy a szomszédok hatása additív és csak a másodsomszéd környezetig terjed [2.5]. Így az első, illetve másodsomszéd környezetben n , illetve m számú, vastól különböző szomszédokkal rendelkező Fe-atom H mágneses felhasadása és IS izomér eltolódása a következő alakban írható fel:

$$H(n, m) = H_0 + n\Delta H_1 + m\Delta H_2, \quad (2.5)$$

$$IS(n, m) = IS_0 + n\Delta IS_1 + m\Delta IS_2, \quad (2.6)$$

$$Q(n, m) = Q_0 + n\Delta Q_1 + m\Delta Q_2, \quad (2.7)$$

ahol ΔH_1 és ΔH_2 , ΔQ_1 és ΔQ_2 , illetve ΔIS_1 és ΔIS_2 az első- és a másodsomszéd környezetben elhelyezkedő egyes szennyező atomok által okozott változás a mágneses és kvadrupól felhasadásban, valamint az izomér eltolódásban. H_0 , IS_0 , Q_0 a csak Fe-szomszédokkal rendelkező

Fe-atomok paramétereit. A különböző n és m értékekhez tartozó komponensek relatív arányát az $I(n,m)=P(n)P(m)$ eloszlás írja le, ahol P a c koncentrációhoz és z koordinációs számhoz tartozó binomiális eloszlás:

$$P(n) = \binom{z}{n} (1-c)^{z-n} c^n. \quad (2.8)$$

Bonyolultabb ötvözetrendszerek, amorf vagy nanostruktúrált anyagok esetén gyakori eset, hogy a lehetséges atomi környezetek száma nagyon nagy és a hiperfinom paraméterek a vonalszélesség nagyságrendjébe eső léptékekkel változnak, azaz folytonos eloszlásként írhatók le. Általános esetben a három paraméter (izomér eltolódás, kvadrupól felhasadás és hiperfinom tér) eloszlása nem határozható meg egyértelműen a mért spektrumból, csak ha korrelációt tételezünk fel közöttük. Miután fémes mágneses rendszerekben az izomér eltolódás és kvadrupól felhasadás nagysága általában két nagyságrenddel kisebb, mint a mágneses felhasadás, előbbieket gyakran egy eloszlásmentes érték vagy a mágneses felhasadással való lineáris korreláció gyakran feltételezhető. A hiperfinomtér-eloszlások meghatározása azonban még a fenti feltételek mellett sem mindig oldható meg egyértelműen. További problémát jelent, hogy a mágneses felhasadás következtében megjelenő szextett vonalainak intenzitásarányai függnek a γ -sugarak iránya és a mag helyén érzékelhető mágneses tér iránya közötti szögtől (ϑ). A hat vonal intenzitásának aránya általános esetben $3:I_{2-5}:1:1:I_{2-5}:3$, ahol

$$I_{2-5} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{1 + \cos^2 \vartheta}. \quad (2.9)$$

Az egyértelmű meghatározáshoz többnyire szükséges, hogy ismerjük a mágneses momentumok mintán belüli irányeloszlását, ami fennállhat például a mágneses momentumok külső térrel történő orientálása esetén. A hiperfinomtér-eloszlásoknak a mért spektrumból történő meghatározására kidolgozott eljárásoknak két alapvetően különböző típusa van: az eloszlásra konkrét függvényalakot feltételező módszerek [2.6, 2.7], illetve az azt nem feltételező eljárások. A második csoportba tartoznak a Lorentz-görbét Fourier-transzformáció segítségével leválasztó [2.8], és az eloszlást trigonometrikus [2.9] vagy lépcsőfüggvények bázisán [2.10] illesztő módszerek. Utóbbi két eljárás hátránya, hogy véges sebességtartományokra alkalmazva nem-fizikai oszcillációkat eredményezhet. A dolgozatban, ha másként nem említjük, az eloszlás alakját binomiális eloszlással közelítő módszert [2.6] alkalmaztuk. Ez esetben a 2.8 egyenletben szereplő z és c paramétereknek nem tulajdonítunk fizikai jelentést, csak az eloszlás alakját határozzák meg.

Külső mágneses tér alkalmazása a mérés során, a hiperfinomtér-eloszlás meghatározásának problémáján kívül is, sok esetben felvetődik. Ilyenkor a mért mágneses felhasadásban (B_m) több tényezőt is figyelembe kell venni:

$$\vec{B}_m = \vec{B}_{hf} + \vec{B}_{ext} + \vec{B}_D + \vec{B}_L + \vec{B}_{dip}, \quad (2.10)$$

ahol az egyes tagok rendre a hiperfinom kölcsönhatásból származó, az alkalmazott, a lemágnesezési, a Lorentz és a dipólus terek. Miután a hiperfinom teret elsődlegesen a Fermi féle kontakt kölcsönhatás határozza meg, azaz az s-elektronok spin-polarizációja a mag helyén, a hiperfinom tér iránya mindig ellentétes az atomi mágneses momentum irányával. Ez abban nyilvánul meg, hogy teljes ferromágneses rendeződés esetén az abszolút értékekre fennáll a következő egyenlőség:

$$B_m = B_{hf} - B_{ext} + B_d, \quad (2.11)$$

ahol (2.10) két utolsó, kísérletileg nem különválasztható és általában nagyon kis járulékot képező tagját elhanyagoltuk. Antiferromágneses rend esetén a lemágnesezési tér nem lép fel, és ha a külső tér iránya a megfelelő anizotrópiatengely irányába mutat, a két mágneses alrácnak megfelelően a spektrum két $B_{hf} - B_{ext}$ és $B_{hf} + B_{ext}$ komponensre hasad, de az átlagos B_m nem változik. Ha a külső tér θ szöget zár be a mágneses momentumok irányával, akkor a két felhasadás közti különbség $2B_{ext}\cos\theta$ és ennek megfelelően egy polikristályos mintában változatlan átlagérték mellett vonalkiszélesedést, illetve hiperfinomtér-eloszlás megjelenését tapasztalhatjuk. Ferromágnesesen csatolt, de nem kollineáris momentumok esetén ugyancsak kiszélesedést várunk, de növekvő külső térrel B_m átlagértéke és a kiszélesedés mértéke is csökken. Utóbbi a szögeloszlás koszinuszára átlagolt, $B_{ext}[\cos\theta]_{av}$, mértékben. A teljesen kollineáris állapot elérését az $I_{2-5}=0$ vagy 4 (attól függően, hogy $\vec{B}_{ext}$ a minta síkjára merőleges vagy párhuzamos) amplitúdóarányok és az alábbi egyenlettel definiált mennyiség,

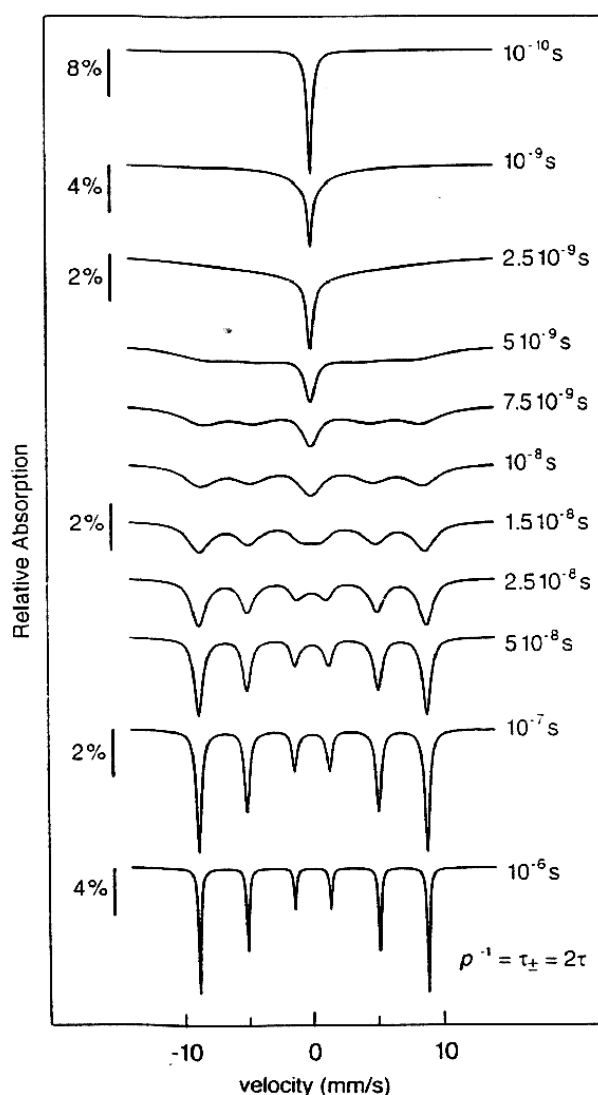
$$B^+ = B_{ext} + B_m \quad (2.12)$$

(2.11) egyenlet szerinti konstans értéke jelzi.

A Mössbauer-spektrum, az atommagot jellemző karakterisztikus idők által megszabott határok között, az elektronrendszerben bekövetkező időbeli változásokat is tükrözi. Mágneses felhasadás akkor tapasztalható, ha a mag mágneses momentumának precessziós ideje (Larmour precesszió) alatt az elektronok által a mag helyén keltett mágneses tér állandó. A ^{57}Fe mag esetében ez $\sim 10^{-8}$ szekundumos időhatárt jelent és tömbi mágneses anyagokban a kicserélődési kölcsönhatás által csatolt mágneses momentumok hőmérsékleti fluktuációja ennél lényegesen lassabb, még a mágneses fázisátalakulás hőmérsékletének közelében is. Nanométeres szemcsék esetében viszont az is lehetséges, hogy a termikus energia a csatolt momentumok összességének

az irányát változtatja meg és ilyenkor a hőmérsékleti fluktuációk időskáláját a kicserélődési kölcsönhatásnál lényegesen kisebb mágneses anizotrópiaenergia, határozza meg. Ez a mágneses adattárolás kapcsán napjainkban gyakran emlegetett szuperparamágnesség jelensége. Ennek révén a nanométeres szemcseméret tartományban már megfigyelhető a Mössbauer-spektrum alakjának változása és a mágneses felhasadás megszűnése a hőmérsékleti gerjesztések hatására [2.11].

A 2.4 ábra elméleti számolással kapott spektrumokat mutat a mágnesezettség fluktuációját jellemző, úgynevezett relaxációs idő függvényében. A tömbi mágneses mérésekhez hasonlóan a relaxációs idő, annak hőmérséklet, illetve külső mágneses tér függése információt hordoz a mágneses részecskék átlagos méreteloszlásáról [2.11]. Fontos különbség viszont, hogy Mössbauer-mérésekkel több fázisú rendszerek esetében az egyes komponensekről szelektív



2.4 ábra

Elméletileg számított Mössbauer-spektrumok két ellentétes irány között különböző relaxációs idővel fluktuáló hiperfinom tér esetén [2.11].

módon kaphatunk információt. Az ily módon történő szemcseméret-meghatározásban problémát jelenthet még, hogy a relaxációs időt a részecskék közötti mágneses kölcsönhatások is befolyásolják. A statikus, azaz a Larmor-precesszióhoz viszonyítva nagyon hosszú relaxációs idejű, Mössbauer-spektrum meghatározása megoldhatja ezt a problémát, ha a felületi réteghez tartozó elkülöníthető és a felületarányából következtethetünk a szemcse méretére.

A nanoszerkezetek vizsgálata szempontjából nagyon fontos, hogy a Mössbauer-effektus mérése nem csak a 2.1 ábrán vázolt módon történhet. A γ -sugarak mintában történő abszorpciója helyett, vizsgálhatjuk a forrás által gerjesztett minta atommagjainak emisszióját is. Ez lehetséges a szórt γ -sugárzás mérésével – ezt az eljárást alkalmazták például a Mars-expedíciók során –, de miután a magok gerjesztetből alapállapotba történő átmenete ^{57}Fe esetén 91%-ban konverziós elektronok keltésével történik, felületi rétegek esetében a konverziós-elektron Mössbauer-spektroszkópia (CEMS) az effektívebb módszer. Az elektronok a mintán belül jóval erősebben szóródnak, mint a γ -sugarak, így szemben az utóbbiak által elérhető mikronos tartománnyal, a konverziós elektronok egy 100-200 nm vastag felületi rétegből szállítanak információt. A CEMS-mérések területén jelentős metodikai fejlődés ment végbe az idők során. A legfontosabbak a mélységszelektivitás [2.12, 2.13], és az alacsony hőmérsékletek [2.14] hatékony elérését lehetővé tevő mérési technikák valamint a mágneszettség térbeli irányának meghatározást lehetővé tevő CEMS-polarimetria kidolgozása [2.15, 2.16].

Fontos még megemlíteni, hogy a szinkrotronok fényességének nagymértékű növekedése alapvetően új lehetőségeket teremtett a Mössbauer-spektroszkópia számára is. Laboratóriumi források helyett szinkrotron sugárzással történő mérésre 1974-ben történt javaslat [2.17], amelyet először 1985-ben sikerült megvalósítani [2.18]. Az inkohérens emissziós és abszorpciós folyamatokon nyugvó hagyományos módszerekhez viszonyítva alapvető különbség, hogy koherens nukleáris szórás lehet létrehozni és ennek révén a hiperfinom kölcsönhatásokról kapott információt össze lehet kapcsolni diffrakcióból származó információkkal [2.19]. Ily módon a hiperfinom paraméterek által jellemzett atomi környezetek nanométeres skálájú térbeli eloszlása is meghatározható.

Referenciák:

- 2.1. R. L. Mössbauer, Z. Physik **151**, 124 (1958).
- 2.2. P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag, 2011.
- 2.3. Mössbauer Spectroscopy, edited by U. Gonser, Springer-Verlag, 1975.
- 2.4. lásd még a <http://www.mossbauer.org/books.html> internet címen.

- 2.5. Vincze Imre, A lokális atomi környezet hatása mágneses ötvözetekben, MTA doktori értekezés, 1982.
- 2.6. I. Vincze, Solid State Communications **25**, 689 (1978).
- 2.7. T. E. Sharon, C. C. Tsuei, Phys. Rev. B **5**, 1047 (1972).
- 2.8. I. Vincze, Nuclear Instruments and Methods **199**, 247 (1982)
- 2.9. B. Window, J. Phys. E: Sci. Instrum. **4**, 401 (1971).
- 2.10. J. Hesse and A. Rübartsch, J. Phys. E: Sci. Instr. **7**, 526 (1974).
- 2.11. J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, Adv. Chem. Phys. **98**, 283 (1997).
- 2.12. D. Liljequist, M. Ismail, K. Saneyoshi, K. Debusmann, W. Keune, R. A. Brand, and W. Kiauka, Phys. Rev. B **31**, 4137 (1985).
- 2.13. B. Stahl, E. Kankeleit, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **122**, 149 (1997).
- 2.14. K. Fukumura, T. Kobayashi, A. Nakanishi, R. Katano, Y. Isozumi, Hyperfine Interactions **69**, 755 (1991).
- 2.15. F. Tanczikó, L. Deák, D.L. Nagy, L. Bottyán, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **226**, 461 (2004).
- 2.16. F. Tanczikó, Sz. Sajti, L. Deák, D. G. Merkel, G. Endrőczy, D. L. Nagy, L. Bottyán, W. Olszewski, K. Szymanski, Review of Scientific Instruments **81**, 023302 (2010).
- 2.17. S. L. Ruby : J. de Physique **35**, C6-209 (1974)
- 2.18. E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages, and J. P. Hannon, Phys. Rev. Lett. **54**, 835 (1985).
- 2.19. R. Röhlberger, Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation, Springer Tracts in Modern Physics **208** (2004).

3. Nanoszemcsék mérete, összetétele és a határréteg vastagsága

A különböző módszerekkel előállított nanoszemcsék méretének meghatározására számos módszert alkalmazhatunk, mégsem könnyű feladat. A legközvetlenebb eredményt az elektronmikroszkópos vizsgálatok szolgáltatják, ahol a valós térben lehet a szemcsék méretét megfigyelni és az adott méretű szemcsék számát meghatározni. E módszer alkalmazásának - azon kívül, hogy nagyon munkaigényes és csak "nanoszkópikus" mennyiségű mintáról ad információt - gyakran a minta megfelelő preparálásának nehézségei szabnak határt. Sokszor probléma, hogy a kapott eredmény mennyire jellemző a vizsgált minta egészére és hogy hogyan egyeztethető össze a makroszkópikus átlagolást végző más mérések eredményével. Többfázisú rendszerek esetén a különböző fázisok megkülönböztethetősége sem mindig teljesül, amint majd láthatunk erre példát a 4. és 5. fejezetben.

A leggyakrabban alkalmazott módszer a röntgendiffrakciós vonalak kiszélesedéséből történő szemcseméret-meghatározás. Itt az első alapvető problémát az jelenti, hogy a különböző rácshibák, így például a szemcsékben fellépő mechanikai feszültségek hatására keletkező rácstorzulások is kiszélesedést okoznak. Ennek figyelembevételéhez több diffrakciós vonal kiszélesedését kell meghatározni és bizonyos feltételezéseket kell alkalmazni. További problémát jelent a szemcseméret eloszlás figyelembevétele és a legtöbb esetben csak egy átlagos szemcseméret adható meg. A módszer amorf anyagok esetén nem használható és többfázisú anyagok esetében is problémát jelenthet a diffrakciós vonalak egybeesése vagy átlapolása.

Nanoszemcsés mágneses anyagok esetén a szuperparamágnesség jelensége felhasználható az átlagos szemcseméret, és egyszerű szemcseméreteloszlás-alakok fennállása esetén azok paramétereinek, meghatározására. Erre többnyire tömbi mágneses mérést használnak, de többfázisú anyagok esetén szükséges az egyes fázisok mágneses tulajdonságainak, például Mössbauer-spektroszkópiával történő, szelektív vizsgálata is. Erre látható példa a 3.2 alfejezetben, a szonokémiai eljárással előállított anyagok vizsgálatánál.

A nanoszemcsék összetételének meghatározása vagy a bennük lévő szennyezők mennyiségének kimutatása sem minden esetben könnyű feladat. A fázisanalízisnek is alapvető módszere a röntgendiffrakció, de nanoszemcsék esetén a jelentős vonalkiszélesedések miatt a fázisarányok és a fázisösszetétel vizsgálata többnyire nem lehetséges, illetve amorf anyagok esetén egyáltalán nem lehetséges. Gyakran használt módszerek [3.1] a kémiai analízis, az energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX), a protonindukált röntgenemisszió (PIXE), vagy a Rutherford-visszaszórás (RBS). Egyfázisú rendszerek esetén ezek a módszerek általában alkalmazhatók, de a nanométeres skálán változó összetételű anyagok vizsgálata már mindegyik módszer számára nem, vagy csak igen nagy hibával megoldható feladat. A Mössbauer-

spektroszkópia nanokompozit rendszerekben is alkalmas lehet az egyes fázisok szétválasztására, azonosítására, mennyiségének és összetételének meghatározására. Erre láthatunk példát a 3.1.3 alfejezetben a mechanikailag őrölt Fe-B ötvözetek, a 3.2.1 alfejezetben a szonokémiailag előállított γ -Fe₄N, és a 3.3.1 alfejezetben egy amorf ötvözetből hőkezeléssel kialakított nanokompozit esetében.

A szennyezők jelenlétének kimutatásánál a Mössbauer-spektroszkópia komoly előnye a fenti módszerekkel szemben, hogy nem közvetlenül a szennyezőket, hanem a szomszédos rezonáns atomokon bekövetkező változást detektálja, így a szomszédok számától függően a detektálható jelet adó atomok aránya többszöröse a szennyező atomok arányának. Ez az érzékenység fel is veti a kérdést, hogy milyen módszerrel tudjuk a szennyezők jelenlétét egyértelműen kizárni a Mössbauer-vizsgálatok során. A vizsgált fázisban oldódó szennyezők esetén általánosan elfogadott feltételezés volt, hogy mivel a nanokristályos szerkezet termodinamikailag nem stabil állapot, a minta hőkezelésével a szennyező jelenléte egyszerűen kimutatható. A hőkezelés hatására a szemcsehatárok arányának csökkennie kell, de az oldott szennyező mennyisége változatlan marad. Mint a 3.1.2 alfejezetben a vasban oldott Cr szennyezők esetén látni fogjuk, ez nem feltétlenül igaz. A szemcsehatár megnövekedett aránya miatt egyes felületi kémiai folyamatok nagyobb szerepet kaphatnak, ami esetünkben még nagyvákuum körülmények között is a Cr felületi oxidációját és a Fe-szemcsékből történő kiürülését eredményezte.

A nanoszemcsék határréteg vastagságának meghatározásánál kiemelten fontos szerepet játszik a Mössbauer-spektroszkópia. Korábbi Mössbauer-spektroszkópai mérések hibás értelmezése adott alapot annak a ma már egyértelműen tévesnek mondható feltételezésnek, hogy a nanokristályos anyagok szemcsehatárának szerkezete a tömbtől lényegesen eltérő: sokkal több atomi rétegre terjed ki és amorf jellegű a szerkezete. A 3.1.2 alfejezetben a nanokristályos tck-Fe esetén megmutatjuk, hogy egyes szennyezők mennyiségének téves meghatározása a határréteg vastagságának jelentős felülbecslését eredményezte.

3.1 Mechanikai őrléssel előállított nanoszerkezetek

A nanokristályos állapot létrehozásának egyik legegyszerűbb módja a mechanikai őrlés. Ezt a mindennapi élet számos területén már régóta alkalmazott módszert az 1960-as években kezdték alkalmazni fémes elemet tartalmazó finom szemcsés kompozit anyagok létrehozására. A különböző típusú golyósmalmokban történő megvalósítás során [3.2] egy lezárt tégelyben gyorsan mozgó golyók végzik a folyamatos őrlést, miközben egymással vagy a tégely falával ütköznek. Az ütközések során a golyók vagy a golyók és a fal közé kerülő anyagban a mechanikai őrlés során két alapvető folyamat zajlik. Egyrészt az ütés hatására egy-egy anyagszemcse kettéhasadhat, másrészt az is előfordulhat, hogy két szemcse összetapad. Közben a szemcséket állandó deformációs hatások is érik, aminek következtében mechanikai feszültség halmozódik fel bennük. Megfelelő idő elteltével ezek a folyamatok azt eredményezik, hogy az őrlött por tipikusan néhányszor 10 mikron méretű szemcséin belül nanokristályos szerkezet alakul ki. Általános kísérleti tapasztalat, hogy a szemcseméret és a szemcsékben felhalmozódó mechanikai feszültség egy kritikus értéket elérve tovább már nem változik. Fe és általában fémek és ötvözetek esetén, 10 és 20 nm közé esik az elérhető legkisebb átlagos szemcseméret [3.3]. Ez már az a tartomány, ahol a szemcsehatárokon elhelyezkedő atomok száma nem elhanyagolható és lényeges szerepet kaphatnak a fizikai vagy kémiai folyamatokban. A szemcsehatárok mennyisége, szerkezete és szennyezettsége például fontos tényező a mágneses doménfalak mozgásában és így befolyásolja a ferromágneses anyagok koercitív erejét.

A kezdeti elképzelések a nanokristályos anyagok szemcsehatár-tartományát az egykristály-szemcsék véletlenszerű elrendezéséből következően, a hagyományos mikrokristályos anyagok szemcsehatáránál lényegesen kiterjedtebbnek tételezték fel, ahol az atomok egy kis sűrűségű, külön fázist képező, teljesen rendezetlen, még rövidtávú rendet sem mutató, „fagyott gáz” jellegű szerkezetet alkotnak [3.4]. Az elsőként hideg kondenzációs eljárással előállított nanokristályos mintákon végzett mérések ezt sok esetben még alátámasztani látszottak [3.5-3.8], de később mind röntgenabszorpciós spektroszkópiai (XASF) [3.9, 3.10], mind transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok [3.11, 3.12] azt mutatták, hogy a nanokristályos szemcsehatárok nem rendelkeznek ilyen különleges tulajdonságokkal. A Mössbauer-spektroszkópia mint a rövidtávú rendre érzékeny módszer alapvető szerepet kapott a szemcsehatárról alkotott kép formálásában. A hideg kondenzációs eljárással előállított nanokristályos Fe minták spektrumában megjelenő, alacsony hőmérsékleten a tömbi értékhez képest nagyobb hiperfinom terű, izomér eltolódású és vonalszélességű komponenst a szemcsehatár-fázissal azonosították, amit alátámasztani látszott az alacsonyabb Debye hőmérséklet és a hiperfinom tér eltérő hőmérsékletfüggése is [3.13].

Ha a mechanikai őrlésnek nem egy egyszerű fémeket vetünk alá, hanem összetettebb anyagokat, a nanokristályosodás mellett más érdekes jelenségek is bekövetkezhetnek [3.2]. Az őrlés hatására például a sztöchiometrikus, azaz kémiaiilag rendezett, fémközi ötvözetekben a rendezettség mértéke csökkenhet, aminek gyakori formája, hogy antifázisú szemcsehatárok jönnek létre, de a nanokristályokban felhalmozódó mechanikai és kémiai többletenergia fázisátalakulásokhoz is vezethet [3.14]. A kémiai és szerkezeti rendetlenedés hatására amorf állapot is létrejöhet [3.15]. Még változatosabbak a lehetőségek, amikor több komponens keverékéből indulunk ki és az őrlés hatására mechanikai ötvöződés [3.16, 3.17] vagy kémiai reakció [3.18] következhet be. Korábban nem ismert összetételű vagy szerkezetű, többnyire termodinamikailag metastabil anyagok széles skálája állítható elő ilyen módon [3.2, 3.17]: túltelített szilárd oldatok, amorf és kvázikristályos ötvözetek, vagy nagyon finom diszperziójú kompozit anyagok, úgynevezett granuláris ötvözetek. Még pozitív keveredéshőjű, azaz egyensúlyi állapotban egymással nem keveredő elemek is ötvözhetőek bizonyos mértékig [3.19] ezzel a módszerrel. A komponensek keveredésében gyakran fontos szerepet játszik a mechanikailag lágy összetevők révén kialakuló réteges szerkezet és az ebben a multiréteg jellegű szerkezetben, valamint a szemcsehatárok mentén történő diffúzió. Termodinamikai szempontból a folyamatok alapvetően különbözőek a mechanikai őrlés (mechanical milling, röviden MM) és a mechanikai ötvöztetés (mechanical alloying, röviden MA) során. MM esetében a szabadenergia-minimumban lévő rendszerbe többletenergiát juttatunk, míg az MA esetében a negatív keveredéshő termodinamikai hajtóereje is lehet a folyamatnak. Érdekes módon, ennek ellenére sok fémközi ötvözet esetében a MM és MA ugyanazt a metastabil fázist eredményezi, ha a kiinduló összetételek megegyezők [3.14]. Az őrlés során lejátszódó folyamatok összetettségét jelzi, hogy ugyanakkor a gyorsítással előállított amorf ötvözetek MM hatására kristályosodhatnak, de leírtak ciklikus átalakulást is az amorf és kristályos fázisok között [3.20].

Az általunk vizsgált, mechanikai őrléssel előállított különböző nanokristályos minták esetén azt állapítottuk meg, hogy a Mössbauer-spektrumban tapasztalt változásokat a bevitt szennyezők, vagy többlet Fe-atomok is eredményezhetik, és azt kerestük, hogy ezek hatása hogyan különíthető el a szerkezeti változásoktól.

3.1.1 A mechanikai őrléshez használt kísérleti berendezés

A minták őrléséhez többnyire egy egyedi készítésű berendezést [3.21] használtunk, ami egy rázóasztalból és egy folyamatosan szivattyúzható vákuumterű csőmalomból áll. A csőmalomhoz csatlakoztatott turbószivattyú 10^{-2} Pa vákuumérték fenntartását tette lehetővé az őrlés során. Más őrlésre használatos berendezések [3.2] őrlési hatásfoka általában nagyobb, de az elrendezés előnye, hogy a minta melegevése és az oxidáció mértéke a lehető legkisebb. Néhány

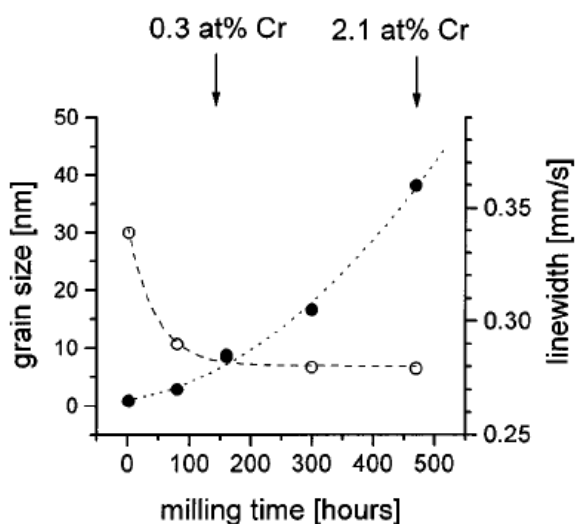
esetben egy Fritsch gyártmányú, "Pulverisette 7" típusú, úgynevezett bolygómalmos berendezést használtunk és a mintákat szárazdobozban, Ar-atmoszféra alatt zártuk le hermetikusan.

3.1.2 Tércentrált köbös Fe mechanikai őrlése

Golyósmalomban őrlött vas részletes Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát Del Bianco és munkatársai közölték [3.22], akik az őrlési idő függvényében a szemcsehatár-hányad mennyiségének és a hiperfinom terek eloszlásának folytonos változását állapították meg, még abban az őrlési idő tartományban is, ahol a röntgendiffrakciós mérések alapján az átlagos szemcseméret már gyakorlatilag nem változott. Ezt azzal magyarázták, hogy azonos szemcseméreteket mellett a szemcsehatár-tartomány válik rendezetlenebbé és jobban kiterjedtté. A golyós malomban őrlött minták az úgynevezett visszatérő, angol kifejezéssel re-entrant, spinüvegekhez hasonló mágneses viselkedést mutattak [3.23], amit a szemcsehatár topológiai rendezetlenségével hoztak összefüggésbe. A minták 570 és 670 K közötti hőkezelése során megjelenő, keskeny vonalszélességű és kis hiperfinom terű (21 T) komponens, a rendezetlen szemcsehatárokon kialakuló lck-Fe fázisként azonosították [3.24]. Annak a lehetőségét, hogy ezek a megfigyelések a minta előállítása során bevitt szennyezőkkel lennének összefüggésben energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX) mérésekre alapozva elvetették [3.25, 3.26]. A golyós malomban nanokristályosított Fe minták magas hőmérsékleten (970K) végzett hőkezelése után a Mössbauer-mérés [3.22] a kiinduló tömbi állapot jellemzőit mutatta, ami alátámasztani látszott az EDX mérések [3.25, 3.26] eredményét a szennyezők 0.1 at% alatti mennyiségére vonatkozóan.

Munkánk célkitűzése az volt, hogy megkülönböztessük a nanokristályos tck-Fe Mössbauer-spektrumában a szemcsehatár tömbtől eltérő rövidtávú rendjéből származó és az esetlegesen előforduló szennyező atomoktól származó járulékokat. Ezt több irányból is megközelítettük, egyfelől különböző időkhöz történő mechanikai őrléssel előállított nanokristályos Fe-minták Mössbauer-spektrumát vizsgáltuk az átlagos szemcseméret és a szennyező-koncentráció változásának figyelembevételével. Másfelől vizsgáltuk, hogy mi történik, ha az őrlés előtt különböző mennyiségben krómot adalékolunk a kiinduló Fe-porhoz, azaz a Fe és a Cr mechanikai ötvöződését. Végül összehasonlítottuk a nanokristályos Fe-mintákban mért Mössbauer-paramétereket olyan nanoméretű Fe-klaszterek adataival, amelyek különböző nanokompozit mintákban találhatók.

A mechanikai őrléshez 99,99%-os tisztaságú, 44 μm szemcseméret alatti Fe-porból indultunk ki. Az őrléssel nyert pormintákban az egykristály-szemcsék átlagos méretét először a röntgendiffrakciós vonalak szélességéből, a Debye-Scherrer formula alapján, gömb alakú szemcsék feltételezésével [3.27] határoztuk meg. A 3.1 ábrán feltüntetett eredményekből látható, hogy az így kapott átlagos szemcseméret 100 óra őrlési időig gyorsan változik és eléri a 10 nm



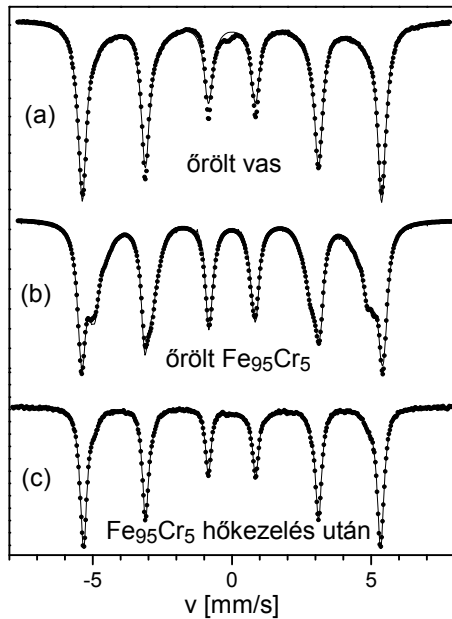
3.1 ábra

A röntgendiffrakciós vonalak szélességéből meghatározott szemcseméretet (üres körök és bal oldali skála) és a Mössbauer-spektrum vonalainak félérték-szélessége (teli körök és jobb oldali skála) az őrlési idő függvényében. A behúzott vonalak csak az áttekinthetőséget segítik. Az EDX és röntgen-fluoreszcens mérésekkel meghatározott Cr-koncentrációk a nyíllal jelölt őrlési időkre vonatkoznak.

körüli értéket, de tovább a mérés hibáján belül lényegesen nem csökken. A minták elektronmikroszkópos vizsgálata viszont megmutatta, hogy a szemcsék nem gömb alakúak és a 3.1 ábrán feltüntetett szemcseméretet a megnyúlt, és a hosszanti tengely mentén preferált orientációval rendelkező szemcsék átlagos vastagságát tükrözik. A 100 órás őrlési időn túl, közel állandó vastagság mellett, a szemcsék hosszanti méretének folyamatos csökkenése volt megfigyelhető, amiből a szemcsehatár-tartományok arányának további növekedésére lehetett következtetni. Az elektronmikroszkópos eredmények alapján a szemcsehatár-tartományok aránya 10 és 25%-ra volt becsülhető a 160 és 470 óra őrlési idejű mintákban. A szennyező-koncentráció meghatározása energiadisziperzív és fluoreszcens röntgenanalízis segítségével történt és a 3.1 ábrán feltüntetett mennyiségű Cr szennyezők jelenlétét mutatta ki a mintákban. A Cr szennyezők jelenléte, illetve mennyiségének növekedése nyilvánvaló módon a használt Cr-tartalmú acélszerszámoknak az őrlés során történő folyamatos kopásából származik.

A minták szobahőmérsékleten mért Mössbauer-spektrumai 300 h őrlési időig jól leírhatóak egy, a tck-Fe hiperfinom paramétereivel ($B_{hf}=33\text{T}$, $IS=0$, $QS=0$) rendelkező mágnesesen felhasadt spektrummal, különbség csak a vonalszélességekben jelentkezik. 470 h őrlési idő esetén (lásd a 3.2 ábrán) már kis intenzitású egyéb komponensek is szükségesek a spektrum leírásához. A tck-Fe hat vonalát egy közös vonalszélességgel leíró illesztés eredményeként kapott félérték-szélességek, az őrlési idő függvényében folyamatosan növekednek, amint a 3.1 ábrán látható. (Itt meg kell jegyezni, hogy a mérésekhez használt minták vastagsága minden esetben 10mg/cm^2 volt, azaz mintavastagságból származó vonalszélesség különbség nem léphetett fel. A kiinduló Fe-por esetén a mért vonalszélesség 0.25 mm/s volt.)

A vonalszélesség növekedése a mérési hibákon belül jól magyarázható pusztán a mért Cr-koncentrációértékekkel, ha feltételezzük, hogy a Cr-atomok oldott szennyezőként vannak jelen. Kis mennyiségű (1 at% alatti) szennyező hatása általában leírható a vonalszélesség hasonló



3.2 ábra

470 órát golyósmalomban őrlött Fe-por (a), Fe- és Cr-porok $\text{Fe}_{95}\text{Cr}_5$ arányú keverékéből 94 órás golyósmalomban történt őrléssel készített ötvözet (b) és a mechanikai ötvözéssel készített, majd 20 órát 970K-en Ar gázban hőkezelt $\text{Fe}_{95}\text{Cr}_5$ minta (c) szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma és a binomiális eloszlás illesztésével számított görbe.

nagyságrendű növekedésével. Nagyobb koncentrációknál a spektrumok jól leírhatóak az első és másodsomszéd szennyező atomok hatását figyelembe vevő binomiális eloszlással, amint a 470 h őrlési idejű mintára a 3.2 (a) ábrán látható. Az illesztés paraméterei jól egyeznek a $\text{Fe}_{98}\text{Cr}_2$ ötvözetre kapható értékekkel. Az illesztett és a mért görbe között a statisztikus hibánál nagyobb eltérés csak a spektrum közepén jelentkezik, ahol egy kis mennyiségű, oxidfázisból vagy nagy Cr tartalmú ötvözetből származó, paramágneses komponens is megjelenik.

Az eddigiekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a nanokristályos Mössbauer-spektrumában a szemcsehatár-járulék nem megkülönböztethető kis mennyiségű Cr szennyező által okozott változástól. Meg kell jegyezni, hogy a különböző típusú acélokban előforduló egyéb elemek (például C) a hiperfinom tér krómhoz hasonló mértékű változását okozzák híg ötvözetekben [3.28]. A hőkezelt mintákról közölt adatok alapján [3.24] például az L. Del Bianco és munkatársai által a szemcsehatárnak tulajdonított komponensek [3.22, 3.24] C szennyezőktől is származhattak. A lck-Fe fázis kialakulását a szemcsehatárokon, amivel a kiindulási tömbi állapottól jelentősen eltérő spektrumkomponens megjelenését a szerzők magyarázták, sem termodinamikai érvek, sem a Mössbauer- vagy az elektrondiffrakciós adatok nem támasztották alá. A Mössbauer-adatok alapján ebben az esetben C-szennyezők Fe_3C formájában váltak ki a hőkezelés hatására.

Az általunk vizsgált minták esetében a 970 K-en 10^{-4} Pa vákuumban történt hőkezelések hatására a 3.1 ábrán feltüntetett vonalkiszélesedések eltűntek, ami ellentmondani látszott annak a feltételezésnek, hogy az EDX mérések által kimutatott Cr oldott szennyező formájában van jelen. Ez felvetette annak szükségességét, hogy tanulmányozzuk a Cr-szennyezők valóban beötvöződnek-e az őrlés során, illetve, hogy a nanokristályos Fe-szemcsékben oldott Cr-atomok

hogyan viselkednek a hőkezelés hatására. A Cr-szennyezők viselkedésének vizsgálatához Fe- és Cr-por 95:5 at% arányú keverékét, illetve $\text{Fe}_{95}\text{Cr}_5$ ötvözetet őrltünk azonos időtartamig. Azt tapasztaltuk, hogy a két minta Mössbauer-spektruma 94 óra őrlési idő után már tökéletesen egyező volt és jól illeszthető az 5 at% Cr-hoz tartozó binomiális eloszlással. Az elemi komponensekből mechanikai ötvözéssel előállított minta mért, illetve binomiális eloszlással illesztett spektruma a 3.2 (b) ábrán látható. A mintákat Ar-atmoszféra alatt (970K-en 20 órát, hasonlóan, mint [3.22]) és nagyvákuum körülmények között is (10^{-7} Pa, 870K, 4 nap) hőkezeltük. A mért Mössbauer-spektrumok (lásd példaként a 3.2 (c) ábrát) mindkét hőkezelési eljárás hatására a Cr-tartalom látszólagos csökkenését (1, illetve 3at%-ra) mutatják. Ez csak úgy értelmezhető, hogy a Cr egy része a hőkezelés hatására kiválik a Fe-Cr ötvözet fázisból és a Fe-atomokon történő Mössbauer-mérésekkel már nem detektálható. Ezt az egyensúlyi fázisdiagramnak látszólag ellentmondó jelenséget a vizsgált minták nanokristályos szerkezetével és a felületi atomok számának jelentős növekedésével magyaráztuk.

Közismert, hogy a krómacél-ötvözetek nagymértékű korrózióállóságukat annak köszönhetik, hogy a Cr oxigén iránti affinitása lényegesen nagyobb, mint a Fe-atomoké és ennek következtében egy kevés oxigén jelenlétében történő hőkezeléssel a felületen egy Cr_2O_3 védőréteg alakítható ki [3.29]. Az alacsony oxigénnyomás alatt magas hőmérsékleten ($\sim 10^{-4}$ Pa, 800K) lejátszódó folyamat során egy tömbi minta felületén megfigyelhető a Cr szelektív oxidációja és annak következtében a Cr kiürülése a felületközeli zónából [3.30]. Az általunk vizsgált, őrlt pormintákban a felületek nagy aránya és a nanokristályos szerkezet vezethet a Cr teljes vagy részleges kiürüléséhez a szemcsék belsejéből. A Cr oxidációja az általunk alkalmazott hőkezelés hatására kimutatható volt egy $\text{Fe}_{97}\text{Cr}_2$ összetételű ötvözet felületén röntgenfotoelektron-spektroszkópia [3.31] segítségével, ami alátámasztotta a fenti magyarázatot.

Az eddigieket összefoglalva feltételezhető, hogy a 160, illetve 470 óra ideig őrlt Fe-mintában kimutatott 0.3, illetve 2.1 at% Cr túlnyomórészt szintén oldott szennyezőként van jelen a mintában és a Mössbauer-spektrumban tapasztalt változásokat alapvetően az oldott szennyezők mennyiségének növekedése magyarázza. Azt a következtetést is levonhatjuk, hogy a szemcsehatárokon elhelyezkedő Fe-atomok hiperfinom paramétereinek változása nem nagyobb, mint kevés Cr (vagy egyéb) oldott szennyező okozta perturbáció. Ez utóbbi állítást az irodalomban található kísérleti eredmények [3.22, 3.32-3.35] is alátámasztják. Amorf jellegű vagy a tömbi értéknél lényegesen kisebb sűrűségű szemcsehatár-szerkezet esetén a hiperfinom paraméterek sokkal jelentősebb változását tapasztalnánk [3.36]. A Mössbauer-spektroszkópiai eredmények így még a szemcsehatár-járulék elkülönítése nélkül is, egyértelműen cáfolják azt a feltételezést, hogy a nanokristályos szemcsehatár egy nagymértékben rendezetlen, sok atomi

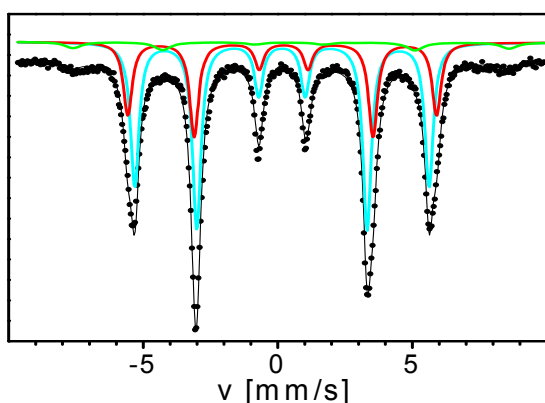
rétegre kiterjedő vagy külön fázisként viselkedő tartomány lenne. Ez a megállapítás összhangban van az elektronmikroszkópos vizsgálatokkal is, amelyek nem találtak különbséget a mikronos és a nanométeres méretű szemcsék közötti szemcsehatárok szerkezetében [3.37, 3.38]. Rendezetlenség, illetve a szemcse belsejétől eltérő atomtávolságok mindkét esetben csak a határfelület közvetlen szomszédságában, 1-2 atomi réteg mélységig tapasztalhatók.

A szemcsehatárokon elhelyezkedő Fe-atomok hiperfinom terének pontosabb meghatározásához olyan mintaelőállítási módszerre lenne szükség, amely során a szennyező atomok mennyisége olyan alacsony marad, hogy hatásuk nem összemérhető a szemcsehatár-atomok járulékával. Mechanikai őrléssel ez nem valósítható meg, mivel miközben a szennyező atomok mennyisége az őrlési idő függvényében folyamatosan növekszik, a szemcseméret nem csökkenthető tetszőlegesen kicsire. A legtisztábbnak tekinthető mintakészítési eljárásokat a vékony és multirétegek készítése során fejlesztették ki, mint például a nagyvákuumban történő termikus párologtatás. A nagy tisztaságú anyagok vízhűtött tégléből történő elektronsugaras párologtatása során a szennyezők mennyisége általában nem haladja meg a 0.1 at% -ot. A Fe-rétegeket tartalmazó nanométeres skálájú multirétegek, a speciális módon növesztett epitaxiális egykristály-rétegektől eltekintve, nanokristályos rétegekből álló olyan kompozit anyagok, amelyekben az egykristály-szemcsék laterális dimenziója általában a rétegvastagságok nagyságrendjébe esik [3.39]. Még tízszeres laterális szemcseméretet feltételezve is, 2-3 nm vastagságú rétegekben a szemcsehatárokon elhelyezkedő atomok aránya már 10% körüli, ha 1 nm szemcsehatár-vastagságot tételezünk fel. Ilyen nagyságrendű komponens a Mössbauer-spektrumban kimutatható, ha a hiperfinom paraméterei jól megkülönböztethetőek, figyelembe véve a másik réteggel alkotott határfelületet és a rétegek közötti esetleges kémiai keveredést. Ezért különösen érdekesek a Fe szemcsehatár-járulékának meghatározása szempontjából a pozitív keveredés hővel bíró, azaz a vassal nem keveredő, illetve a vasban csak igen kis oldékonyságot mutató elemekkel alkotott multirétegek, mivel ezek esetén csak elhanyagolható mennyiségű szennyező található a réteg belsejében. Két ilyen multiréteg alacsony hőmérsékleti spektrumára láthatunk példát a 3.3 és 3.4 ábrákon. (A multiréteg a szögletes zárójelen belüli szerkezeti egységnek, az alsó index által jelzett számú ismétlésével készült.) Az egymással nem keveredő Fe és Ag alkotta multiréteg esetén, a spektrumban a tömbi Fe hiperfinom paramétereivel rendelkező szextett mellett egy nagyobb hiperfinom terű (35.6T) és izomér eltolódású (0.05 mm/s) komponens jelenik meg, amit a Fe/Ag határrétegnek tulajdoníthatunk [3.40]. A nagy hiperfinom térrel (50 T) és izomér eltolódással (0.45 mm/s) jellemezhető kis mennyiségű (5%) komponens oxigén szennyezők jelenlétét mutatja. A Fe és B egymással olvadási állapotban keveredő, azaz negatív keveredéshőjű elemek, de a tck fázisban a B

oldékonysága csak ezrelékes nagyságrendbe esik. A negatív keveredéshő következtében viszont a multirétegek felépülése során határréteggént, a Fe-réteg mindkét oldalán, egy 1 nm körüli vastagságú amorf tartomány jön létre [3.41]. (A Fe-B amorf határréteg tulajdonságait egy későbbi fejezetben még részletesebben fogjuk vizsgálni.) Amikor a Fe rétegvastagság 4 nm, ez a spektrum körülbelül 50 %-át adja.

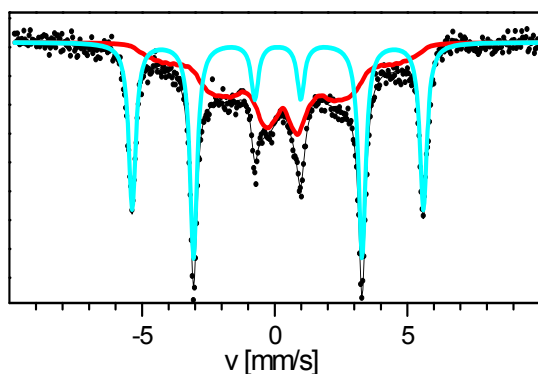
A Fe-Ag (3.3 ábra) és a Fe-B (3.4 ábra) multirétegek spektrumát összehasonlítva a következőket állapíthatjuk meg. Mindkét esetben van egy, a tck-Fe réteg belsejéhez rendelhető komponens, aminek hiperfinom paraméterei jó egyezést mutatnak a tömbi értékkel. Ez különösen figyelemreméltó a Fe/Ag multiréteg esetén, ahol ehhez a komponenshez a területarányok alapján 1 nm alatti rétegvastagság tartozik. A tömbitől eltérő spektrumkomponensek között gyakorlatilag nincs átfedés. Ez azt jelenti, hogy a szemcsehatár-atomokhoz csak a tömbi komponenssel átfedő, attól csak a vonalszélesség nagyságrendjébe eső mértékben ($\sim 1\text{T}$) különböző hiperfinom terű komponensek rendelhetők. Meg kell jegyezni még, hogy nincs tudomásunk róla, hogy az irodalomban felvetődött volna bármely multiréteg-rendszer Mössbauer-spektrumára vonatkozóan egy megkülönböztethető szemcsehatár-komponens jelenléte.

Összefoglalva a mechanikai őrléssel előállított nanokristályos vasra vonatkozó eredményeinket egyértelműen kijelenthetjük, hogy a szemcsehatárokból elhelyezkedő atomok hiperfinom paraméterei olyan kis mértékben különböznek a tömbi értéktől, hogy a Mössbauer-



3.3 ábra

A $[5.2 \text{ nm Ag} / 1.5 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]_{10}$ multiréteg Mössbauer-spektruma 4.2 K hőmérsékleten. A feltüntetett alspektrumok mint tck-Fe (kék), Fe/Ag határréteg (piros) és kis mennyiségű oxid (zöld) azonosíthatók.



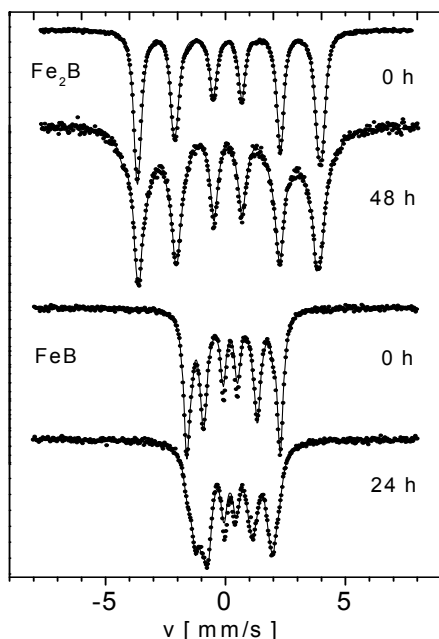
3.4 ábra

$[2 \text{ nm B} / 4 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]_2$ multiréteg Mössbauer-spektruma 4.2 K hőmérsékleten. A feltüntetett alspektrumok mint tck-Fe (kék) és amorf Fe/B határréteg (piros) azonosíthatók.

spektrumban csak a vonalak kiszélesedésében jelennek meg. Más megjelenő komponenseket a megmunkálás során beötvözött szennyezőknek kell tulajdonítani. Nanokristályos pormintákban szennyezők kimutatása a Mössbauer-spektroszkópiához hasonló érzékenységgel nem egyszerű feladat, ennek tulajdonítható, hogy a Mössbauer-spektroszkópiai eredmények értelmezése ezen a területen gyakran ellentmondásos. A szennyezők és a szemcsehatár-járulék elkülönítésére néha egyszerű és önkonzisztens eljárást kínál annak vizsgálata, hogy hőkezeléssel, azaz a szemcseméret növelésével, a kiinduló állapot visszakapható-e. Hőkezelt nanokristályos Fe minták Mössbauer-spektrumát elemezve tudtuk megmutatni például, hogy a téma egyik gyakran idézett cikkében [3.24] a kérdéses spektrumkomponensek C-szennyezőktől származhatnak. Nem szabad figyelmen kívül hagyni azonban, hogy a hőkezelés során felületi kémiai reakciók is nem elhanyagolható szerephez juthatnak, amint azt Cr-szennyezők esetén láthattuk.

3.1.3 Fe-B fémközi ötvözetek mechanikai őrlése és ötvözése

A Fe-B rendszer olvadékból gyorshűtéssel könnyen amorfizálható az eutektikus összetétel körüli széles B koncentráció-tartományban (12-40%). Két stabil (FeB és Fe_2B) és egy metastabil (Fe_3B) kristályos fémközi fázist ismerünk, és a szabadenergiákra vonatkozó számítások [3.42] alapján a 15-47 at%B koncentráció-tartományban várható amorfizáció MA vagy más szilárdtest-amorfizációs folyamat hatására. A multirétegekben történő diffúziós amorfizáció valóban megfigyelhető volt ebben a koncentráció-tartományban [3.41]. Amorf minta MA módszerrel történő előállításáról többen is beszámoltak, de az előállítható koncentrációkra vonatkozó eredmények ellentmondásosak [3.43-3.47]. Az MM kísérletek során a szemcseméret csökkenését mindkét stabil fémközi ötvözet esetén a Mössbauer-spektrum vonalainak kiszélesedése kíséri, majd a FeB esetében a spektrum paramétereinek jelentős változása mutatja a röntgendiffrakciós mérések által is jelzett $\beta \rightarrow \alpha$ szerkezeti átalakulást [3.48]. Hosszabb őrlési idők esetén azonban a FeB esetében Fe és Fe_2B , a Fe_2B esetében pedig Fe kristályos fázisok megjelenését detektálták Mössbauer-spektroszkópiai és röntgendiffrakciós (XRD) mérésekkel [3.49-3.51]. Oxigén jelenléte nyilvánvalóan hozzájárulhat a Fe_2B fázis kémiai felbomlásához [3.52]. Amorf ötvözetnek tulajdonítható spektrumkomponensek megjelenéséről is beszámoltak [3.52], de ezek mennyisége nagymértékben függött az őrlés körülményeitől (eszközök anyaga, védőgáz használata). MM hatására történő kémiai szétválást más rendszerekben is megfigyeltek, és azzal magyarázták, hogy rendezetlenség, valamint mechanikai feszültségek formájában olyan nagy többletenergia (40-50 kJ/mol) tárolható egyes anyagokban, ami a keveredéshővel összemérhető, és többfázisú, az amorf állapotnál is magasabb szabadenergiájú állapotok elérését teszi lehetővé [3.53]. Érdekes ugyanakkor, hogy a folyamat során amorf fázis megjelenéséről nem számoltak be.



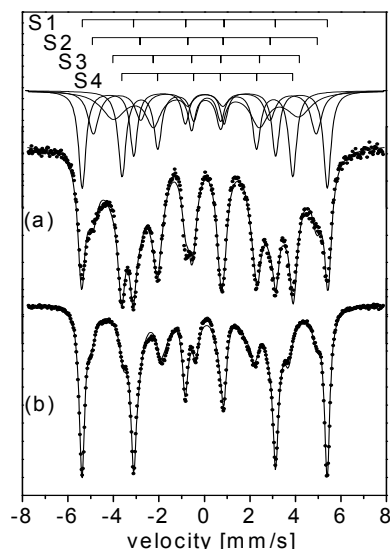
3.5 ábra

A kiinduló Fe_2B és FeB öntecseknek és a 48 illetve 24 óra mechanikai őrléssel készített mintáknak szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma.

Célkitűzésünk annak vizsgálata volt, hogy az acélszerszámok révén, az őrlés folyamán elkerülhetetlenül bevitt Fe-szennyezők milyen, a kiinduló fázistól eltérő fázisok megjelenéséhez vezetnek. Ennek megválaszolásához a tck-Fe esetén követett módszerhez hasonlóan összehasonlítottuk a tiszta és a szennyezővel adalékolt kiinduló anyagban bekövetkező változásokat.

A tiszta kiinduló anyagok esetén az 1-2 napos őrlések eredménye a 3.5 ábrán látható. A Fe_2B kiinduló öntecsben az irodalmi adatokkal egyezően két mágnesesen különböző Fe-hely található ($H=24.1$ T és 23.2 T) egyforma izomér eltolódással (0.11 mm/s) és különböző kvadrupól (0.11 és 0.01 mm/s) felhasadással. A 2 napos őrlés hatására a spektrum jellege nem változik, de az abszorpciós vonalak jelentősen kiszélesednek, amit egy hiperfinomtér-eloszlással ($H_{av}=22.9$ T, $\sigma=2.4$ T) írhatunk le. Hasonló változást tapasztaltak Rodríguez Torres és mtsai [3.50] is az őrlési folyamat kezdetén és elsősorban a kémiai és szerkezeti rendetlenedésnek tulajdonították. Az eloszlás szélessége alapján amorf fázis kialakulása sem kizárható, de amint azt másutt megmutattuk [3.54], az eloszlás alakját jelentősen befolyásolja az őrléshez használt eszköz anyaga, azaz a beötvöződő szennyezők. A FeB öntecs darálása során a korábban is leírt [3.48] $\beta \rightarrow \alpha$ szerkezeti átalakulást figyelhetjük meg.

Hosszabb őrlési idők esetében mindkét összetételnél tck-Fe megjelenése volt megfigyelhető, amint a 3.6 ábrán, a 21 napig őrlött Fe_2B Mössbauer-spektrumában is látható. Ennek magyarázatául a Fe és B kémiai szétválása, amint az irodalomban többen is feltételezték [3.49-3.52], azért lenne meglepő, mert az ehhez szükséges energia (35 kJ mol^{-1}) nagyságrendjébe eső energia felszabadulását nanokristályos anyagok átkristályosodása során nem tapasztalták [3.48, 3.55]. Ugyanakkor a krómacél-szerszámok révén bejuttatott többlet Fe-tartalomra utal,



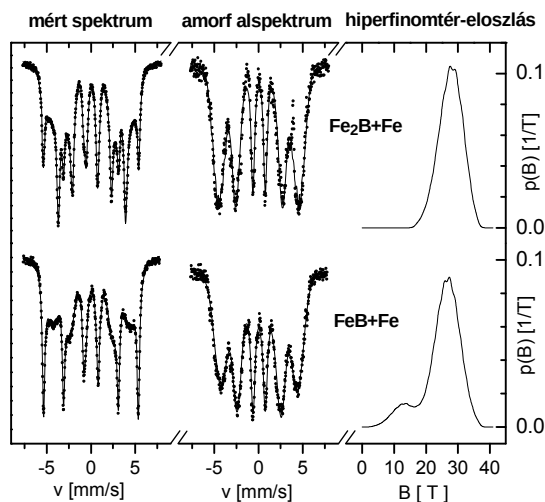
3.6 ábra.

Mechanikailag őrölt Fe_2B szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma: 21 nap őrlési idő után (a) és az azt követő 1200 K-en történt hőkezelés után (b). A tck-Fe (S1), Fe(Cr) híg ötvözet (S2), amorf $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (S3), és Fe_2B (S4) fázisokhoz rendelhetőek, illetve azok vonalhelyei az ábra tetején vannak feltüntetve.

hogy a tömbi Fe spektrumát jellemző szextett (S1) mellett megjelenik egy kisebb terű (30.6 T) komponens (S2), ami Cr-szennyezők jelenlétét valószínűsíti.

Figyelemre méltó még, hogy a Fe(Cr) és a Fe_2B (S4) vonalai mellett felfedezhető a spektrumban egy nagy vonalszélességű, amorf ötvözetre utaló komponens (S3) is. Az átlagos hiperfinom tér alapján $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ összetételűnek becsülhető amorf jellegű komponens a spektrum területének mintegy 30%-át adja. A kiinduló értéknél (67 at%) nagyobb Fe-arány (74 at%) és Cr-szennyező jelenléte (2 at%) atomabszorpciós spektroszkópia segítségével kimutatható volt a mintában. A minta hőkezelése után ezt Mössbauer-mérésekkel is alá tudtuk támasztani. Az Ar-atmoszféra alatt 20 K/s felfűtési sebességgel 1200 °C-ig történt hőkezelés eredményeként (3.6 (b) ábra) az amorf komponens átkristályosodik ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$) és ennek következtében a tck-Fe aránya tovább növekszik a mintában. A Fe és a Fe_2B fázisokhoz tartozó területarányok alapján az átlagos összetétel $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$. A Cr-szennyezőkre jellemző komponens a hőkezelés után is látható és a területarányokból 3 at% mennyiségűnek határozható meg. Ezen mérések, valamint volfrámkarbid eszközökkel végzett kísérleteink [3.54] alapján egyértelműen megállapítható volt, hogy a tck-Fe fázis megjelenése az őrlés során bevitt Fe-többletnek tulajdonítható, nem pedig a Fe_2B fázis kémiai bomlásának. Fennmarad még a kérdés, hogy az amorf Fe-B fázis megjelenése összefüggésbe hozható-e a többlet Fe esetleges mechanikai ötvöződésével.

A Fe és a fémközi Fe-B fázisok mechanikai ötvöződését $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ átlagos összetételű $\text{Fe}_2\text{B}+\text{Fe}$, illetve $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$ átlagos összetételű $\text{FeB}+\text{Fe}$ porkeverék esetén vizsgáltuk. A 4 napos őrlés után kapott minták Mössbauer-spektruma a 3.7 ábrán látható. A $\text{Fe}_2\text{B}+\text{Fe}$ porkeverék esetén a kiinduló kristályos fázisok mellett megjelenő amorf komponens a spektrum területének 40%-át adja és a hiperfinomtér-eloszlás 27 T körüli csúcsa $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ közeli összetételt jelez [3.56]. Amint az előzőekben láttuk a hasonló körülmények között őrölt Fe_2B -ban több mint ötszörös őrlési idő esetén is csak a Fe-atomok kisebb hányada (30%) képez amorf ötvözetet. A $\text{FeB}+\text{Fe}$

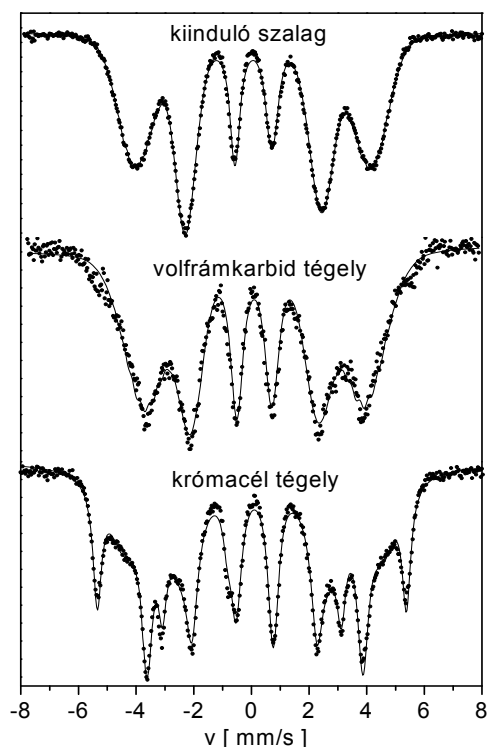


3.7 ábra

A feltüntetett porkeverékek 4 nap őrlési idő után mért szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma. Az amorfspektrumok a mért görbékben a kristályos komponensekre (Fe és Fe_2B) illesztett görbék levonásával álltak elő. A hiperfinomtér-eloszlások az így meghatározott alspektrumokat írják le.

porkeverék esetén kristályos komponensként csak a tck-Fe volt azonosítható és a hiperfinomtér-eloszlással leírt komponens aránya még nagyobb, 70% körüli, de nem kizárható, hogy a téreloszlás 10 T körüli kisebb csúcsa még a kristályos FeB fázishoz tartozik. Az egy komponensből kiinduló őrlési kísérletekkel összehasonlítva a FeB és a Fe_2B esetén egyaránt elmondható, hogy amorfs ötvözet rövidebb őrlési idő után képződik, ha a kiinduló porban Fe is található. Ez arra utal, hogy a többlet Fe mechanikai ötvöződése révén létrejövő nem-sztöchiometrikus összetétel, azaz a kémiai rendetlenedés játszik elsődlegesen szerepet az amorfs állapot kialakulásában.

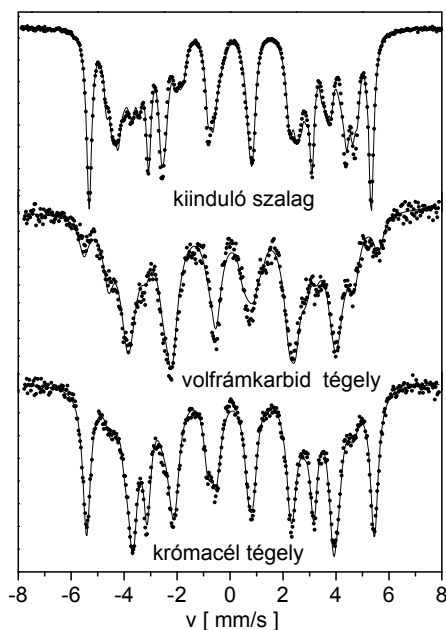
Az amorfs ötvözet mechanikai őrlése esetében a Fe-szennyezők hatásának vizsgálatához azt az eljárást alkalmaztuk, hogy a krómacél-tégelyben történő őrlést, egy vas összetevőt nem tartalmazó tégelyben történő őrléssel hasonlítottuk össze. Az összehasonlításhoz használt tégely



3.8 ábra

Amorfs $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ ötvözet és az ábrán jelzett különböző anyagú tégelyekben volfrámkarbid golyókkal 1 napig őrölt minták szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma.

anyaga Co-mátrixba ágyazott volfrámkarbid (WC) volt, amely igen nagy keménységű és az acélnál nagyobb fajsúlyú kompozit anyag. Az összehasonlításhoz fontos volt még, hogy minták hőmérséklete az őrlés során egyforma legyen. Ezért egy úgynevezett bolygó-malmoz berendezést használtunk, ahol a két tégely egy közös tengelyen, illetve saját tengelye körül egyszerre forog. Az oxidáció megakadályozására a tégelyeket szárazdobozban zártuk le hermetikusan, Ar-atmoszféra alatt. Mivel az őrlés intenzitását a golyók súlya és mérete egyaránt meghatározza, mindkét tégelyben egyformán WC-golyókat alkalmaztunk. Az 1 napos őrlés után felvett, a 3.8 ábrán látható, szobahőmérsékleti spektrumok jelentős különbséget mutatnak. Az acéltégelyben őrlött mintában az amorf ötvözetre jellemző mellett jelentős mennyiségű kristályos fázis, tck-Fe és Fe_2B , azonosítható. A vasmentes eszközökkel őrlött minta spektruma is kissé különböző a kiinduló amorf szalag spektrumától, de amorf jellegű, tck-Fe és Fe_2B nem mutatható ki benne. Az átlagos hiperfinom tér kismértékű csökkenése (1 T) és az eloszlás szélességének növekedés (0.7 T) mellett, a legfőbb változás a szextettek 2. és 5. vonalainak intenzitáscsökkenése a porítás következtében bekövetkező alaki anizotrópiaváltozás miatt. Az őrlés során a mintába került szennyezők mennyiségéről itt is a minták kristályosításával kaphatunk képet. A kaloriméteres mérések alapján a 950 K-ig történő hőkezelés során a kristályosodás mindkét mintában lezajlik, hasonlóan az eredeti amorf szalaghoz [3.56]. A hőkezelés után a különböző mintákon mért szobahőmérsékleti spektrumok a 3.9 ábrán láthatók. Az eredeti amorf szalagban tck-Fe és metastabil Fe_3B [3.56], valamint kis mennyiségű Fe_2B található. Látható módon mindkét őrlött minta fázisösszetétele ettől lényegesen eltér. Ennek oka lehet egyrészt a kristályosodás kinetikájának lényeges módosulása, amit a kaloriméteres mérések mutattak, másrészt különböző szennyezők, W, C, Co, Cr beépülése az őrlés hatására. A Co beépülése tetten érhető például a tck-Fe komponens hiperfinom terének kismértékű megnövekedésében [3.28]. Ugyanakkor a kiinduló szalag és az acéltégelyben őrlött minta hőkezelés utáni spektrumát összehasonlítva, a Fe mennyiségének növekedése a kiértékelés hibáján belül a különböző fázisok területarányaiból nem kimutatható, azaz csak néhány at% nagyságrendű lehet. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy az őrlés hatására történő kristályosodást ebben a rendszerben a Fe-szennyezők beépülésének kell tulajdonítani, de a kristályosodás oka nem elsődlegesen az amorf ötvözet összetételének megváltozása. Valószínű, hogy a Fe-szennyezők beépülése növeli azon helyek számát, ahol a kristályosodási folyamat megindulhat, azaz a kristályos csírák számát. Más szennyezők esetében ez nem áll fenn, sőt esetenként növelhetik is az amorf állapot stabilitását.

**3.9 ábra**

Fe₈₃B₁₇ amorf szalag és a különböző anyagú tégelyekben volfrámkarbid golyókkal 1 napig őrlött minták szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma DSC kaloriméterben 950 K-ig történt hőkezelés után.

Összefoglalva az eredményeket megmutattuk, hogy a Fe-B fémközi ötvözetek mechanikai őrléssel történő nanokristályosítása során Fe-szennyezők hozzáadása elősegíti mind a kristályos Fe-B fázisok (FeB és Fe₂B) amorfizálódását, mind az amorf Fe-B ötvözet kristályosodását a mechanikai őrlés során. Ezek a folyamatok, figyelembe véve az acélszerszámok használata következtében a mechanikai őrlés közben folyamatosan növekvő Fe-koncentrációt, lehetséges magyarázatát adják annak az irodalomban leírt jelenségnek, hogy a FeB, illetve a Fe₂B nanokristályosítása során, az őrlési időtől függően, más kristályos fázisok (Fe₂B, illetve Fe) megjelenése és amorf Fe-B ötvözet kialakulása is megfigyelhető.

3.2. Kémiai úton előállított nanokristályos anyagok

Ferro- vagy ferrimágneses anyagok kolloid jellegű diszperzióját, az úgynevezett ferrofluidokat, először az 1960-as években állították elő [3.57]. Az ehhez szükséges kisméretű mágneses szemcsék előállítása kezdetben magnetit (Fe_3O_4) golyósmalomban való hosszú idejű őrlésével történt és a 10 nm körüli méretű szemcsék összetapadásának megakadályozására megfelelő folyadékokat alkalmaztak az őrlés során. Később vas-sók különböző oldatokban lejátszódó kémiai reakcióját, pontosabban az ennek során keletkező nanoméretű reakciótermék-kiválásokat használták fel a kolloid előállításához [3.58]. Nemsokára kémiai módszerrel fémes Co-nanoszemcséket tartalmazó ferrofluidot is sikerült előállítani dikobalt-oktakarbonil ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) vegyületből kiindulva [3.59]. A várakozással ellentétben viszont vas-pentakarbonil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) szerves oldatban történt hevítése nem kristályos Fe-szemcséket eredményezett, hanem 10 at% körüli C tartalmú amorf ötvözetet [3.60]. A nanométeres szemcseméretű mágneses anyagok kémiai előállításában jelentős előrelépést jelentett és az ilyen irányú kutatások rohamos növekedését indította el annak a korábbi felismerésnek [3.61] a kihasználása, hogy a folyadékban zajló kémiai reakciók ultrahangos besugárzással befolyásolhatók [3.62].

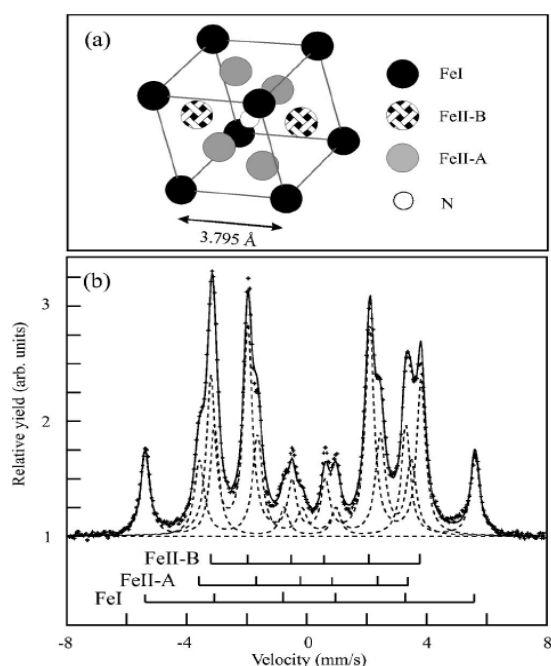
Ultrahang hatására folyadékban az úgynevezett kavitáció jelensége lép fel, amit először hajócsavarok által keltett rezgések formájában észleltek és a tengerészet megbízásából Rayleigh kezdte el vizsgálni 1917-ben. A kavitációt gyorsan változó nyomásviszonyok idézik elő, aminek hatására a folyadékban gáz- és gőzbuborékok keletkeznek, növekednek, és robbanásszerűen összeomlanak. A kavitáció a kémiai folyamatokat a változó nyomás és hőmérsékleti viszonyokon keresztül befolyásolja. Becslések szerint a buborékok összeroppanása során fejlődő hő hatására a gáz hőmérséklete több ezer fokot is elérhet, amit alátámaszt az ennek nyomán gyakran tapasztalható fénykibocsátás, az úgynevezett szonolumineszcencia [3.63] is. A kis térfogatban fejlődő óriási hőt a környező nagy tömegű folyadék gyorsan elvezeti, ami igen nagy, akár 10^{10} K s^{-1} körüli hűtési sebességet is jelenthet, és amorf anyagok kialakulását eredményezheti. Szilárd felületek közelében a buborék összeomlása által keltett turbulenciák roncsolják a felületet vagy kis szemcsék esetén, azok széttöredezését és nanométeres szemcseméret kialakulását okozzák. A szonokémiai folyamatok elméleti leírása nem könnyű feladat, de kísérletileg sok paraméterrel befolyásolható. Hatással van a folyamatokra az ultrahang frekvenciája és intenzitása, a folyadék összetétele és hőmérséklete, az oldott anyag mennyisége, valamint a folyadékkal határos gáz nyomása és összetétele.

A vas-pentakarbonil vegyület ultrahangos besugárzásával [3.64, 3.65] a korábbi egyszerű kémiai eljáráshoz [3.60] hasonlóan amorf anyag keletkezett, amit a legtöbb cikkben amorf vasként említene, de a kimutatott 3 súly% (12 at%) C-szennyező és a mágneses tulajdonságok

valószínűsítik, hogy ez esetben is egy metalloidd által elősegített amorfizációról van szó. A szonokémiai eljárással előállított amorf anyag, nanoszemcsés szerkezete révén, jól hasznosíthatónak bizonyult további kémiai reakciók kiinduló anyagaként. A ferrofluidok lehetséges mágneses alkalmazásai szempontjából fontos célkitűzés a minél nagyobb mágneses momentummal rendelkező és oxigén környezetben is stabil anyagok előállítása. A következőkben két ilyen szempontból ígéretes anyag vizsgálatával foglalkozunk.

3.2.1 Szonokémiai eljárással előállított γ' -Fe₄N

A vas-nitridek mint a mágneses alkalmazások szempontjából ígéretes anyagok már régóta széleskörű kutatások tárgyát képezik [3.66, 3.67]. A γ' -Fe₄N különösen érdekes, mert ebben a 400 C⁰-ig stabil fázisban az elméleti számítások szerint [3.68] a lapcentrált köbös rács sarkain ülő Fe-atomok a tck-Fe momentumánál ($2.2 \mu_B$) nagyobb mágneses momentumot hordoznak. A különböző módokon előállított γ' -Fe₄N fázis mágneses tulajdonságaira vonatkozó kísérleti eredmények még ma is ellentmondásosak [3.68-3.70], de általában $2.2 \mu_B$ értéket meghaladó egy Fe-atomra jutó mágnesszettséget jeleznek. A γ' -Fe₄N 3.10 ábrán látható köbös szerkezetében a Fe-atomok két kristálytanilag különböző, FeI és FeII, helyet foglalnak el 1:3 arányban, de a FeII helyek mágneses szempontból további két osztályba sorolhatók. Az A és B helyeken 2:1 arányban ülő Fe-atomok különböznek a kocka lapjaira merőleges, tengelyszimmetrikus elektromos térgradiens és a kocka élei irányába mutató könnyűmágnesezési irányok közötti szög tekintetében és így a FeII-A és FeII-B helyeken a mágneses és kvadrupól kölcsönhatás együttes hatása különböző lesz. A Mössbauer-spektrumban a különböző típusú Fe-atomok járuléka jól elkülöníthető és tükrözi az egyes helyek számarányát, amint a 3.10 ábrán egy epitaxiálisan



3.10 ábra

(a) A γ' -Fe₄N kristályszerkezete, feltüntetve a három kristálytanilag (FeI, FeII) és mágnesesen (FeII-A és FeII-B) különböző Fe-helyeket.

(b) 36 nm γ' -Fe₄N epitaxiális vékonyréteg konverziós elektron Mössbauer-spektruma, feltüntetve a különböző helyekhez tartozó szextettek vonalpozícióit.

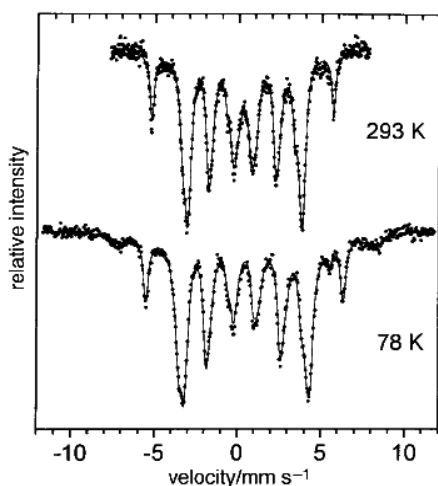
(Ref. 3.71-ből átvéve.)

növesztett vékonyréteg CEMS-mérése [3.71] mutatja.

A γ' -Fe₄N előállítása legegyszerűbben tiszta vas ammónia (NH₃) és hidrogén (H₂) gázok áramoltatása mellett történő hevítésével történhet. Az így nyert polikristályos anyag többnyire tartalmaz visszamaradó tck-Fe frakciót is. A γ' -Fe₄N előállítható különböző módszerekkel epitaxiális vékonyréteg formájában is, amit a mágneses adattárolásban való lehetséges felhasználás kapcsán kiterjedten vizsgáltak [3.68]. A ferrofluidokban vagy katalitikus célokra történő alkalmazások kis szemcseméretű anyagot igényelnek, amit tiszta vas ammónia-atmoszférában történő párologtatásával próbáltak elérni [3.72], de a kapott anyag tck-Fe és lck-Fe komponenst is tartalmazott és széles szemcseméret eloszlást mutatott. Úgyszintén nem hozott kielégítő eredményt a vas-pentakarbonil és ammónia lézerrel indukált pirolízise [3.73].

Vizsgálataink célja egy korábban nem alkalmazott szonokémiai eljárással előállított anyag fázisösszetételének és mágneses viselkedésének meghatározása volt. Az előállítás a dekánban (C₁₀H₂₂) oldott vas-pentakarbonil (Fe(CO)₅) ultrahangos besugárzásával kapott amorf anyag [3.64], ammónia (NH₃) és hidrogén (H₂) gázok áramoltatása mellett, 400 °C-on 4 óra hosszat tartó hőkezelésével történt. Az elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint az így kapott anyag 30 és 50 nm közötti szemcsékből álló γ' -Fe₄N volt. A szobahőmérsékleti mágneses mérések viszont azt mutatták, hogy a mágnesezettség 1.5 T térben még nem telítődik és lényegesen kisebb (160 emu g⁻¹), mint az irodalom alapján várt (190 emu g⁻¹ és 220 emu g⁻¹ közötti) érték [3.68].

A szoba- és nitrogén-hőmérsékleten mért Mössbauer-spektrumokat a 3.11 ábra mutatja és a spektrumokra illesztett komponensek paramétereit a 3.1 táblázat tartalmazza. Megállapítható, hogy a röntgendiffrakciós mérésekkel összhangban, a minta elsődlegesen γ' -Fe₄N fázist tartalmaz, a hiperfinom paraméterek jól egyeznek az irodalomban található értékekkel [3.68]. Ugyanakkor a Mössbauer-mérések szerint a Fe-atomok több mint 10 %-a más fázishoz tartozik. Ez többségében amorf oxidként (Fe₂O₃) azonosítható [3.78, 3.79], ami szobahőmérsékleten nem



3.11 ábra

Szonokémiai úton előállított és röntgen diffrakcióval γ' -Fe₄N fázisként azonosított minta különböző hőmérsékleteken mért Mössbauer-spektruma.

hőmérséklet [K]	hiperfinom tér [T]	izomér eltolódás [mm/s]	kvadrupól felhasadás [mm/s]	vonalszélesség [mm/s]	relatív mennyiség [%]	fázis
78	36.8	0.38	0.03	0.37	18	Fe ₄ N
	23.9	0.41	−0.17	0.55	43	
	23.8	0.45	0.27	0.35	22	
	47.7	0.59	−0.20	1.18	13	amorf Fe ₂ O ₃
293	31.8	0.35	0.10	0.41	4	Fe _{1-x} N _x
	33.9	0.22	0.01	0.31	18	Fe ₄ N
	21.9	0.29	−0.18	0.51	39	
	21.6	0.31	0.19	0.36	31	
	0	0.35	0.94	0.87	12	amorf Fe ₂ O ₃

3.1 táblázat

Szonokémiaiag előállított γ' -Fe₄N Mössbauer-spektrumában azonosított fázisok paraméterei

mágneses. A nem mágneses fázis jelenléte magyarázza a szobahőmérsékleti mágnesezettség vártnál kisebb értékét, de ehhez a γ' -Fe₄N szemcsék méreteloszlása is hozzájárulhat. Az amorf szerkezetnek és/vagy a kis szemcseméretnek tudható be, hogy a Fe₂O₃ komponens a röntgen-diffrakciós mérésekben nem volt kimutatható. Az alacsony hőmérsékleti Mössbauer-mérés egy további fázis kis mennyiségben való (kb. 4 at%) jelenlétét is kimutatta, de kis mennyisége és vonalainak a többi komponenssel való átfedése miatt ez nem azonosítható, feltehetően egy más összetételű vas-nitrid fázis.

3.2.2 Szonokémiai eljárással előállított CoFe₂O₄

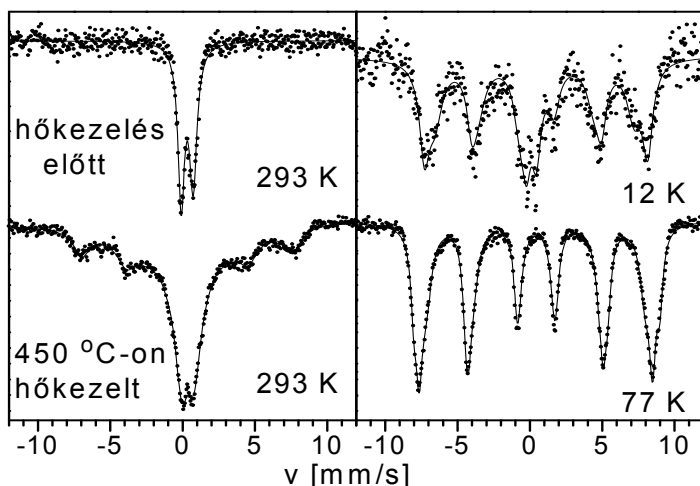
A kobalt-ferrit (CoFe₂O₄) már régóta jól ismert, nagy mágneses anizotrópiájú, keménymágneses anyag. A magnetithez hasonlóan a ferrimágneses spinelek családjába tartozik. Az AB₂O₄ általános képlettel megadható spinelek szerkezetének alapját az oxigénatomok által alkotott szoros pakolású köbös rács alkotja, amiben a kétszeresen töltött A²⁺ fémionok tetraéderes, a háromszorosan töltött B³⁺ fémionok oktaéderes üregeket foglalnak el rendezett módon. A tetraéderes és oktaéderes helyek alrácsain belül ferromágneses a csatolás, míg a két alrács között az oxigénatomok antiferromágneses csatolást hoznak létre. Az úgynevezett inverz spinelekben az A²⁺ ionok oktaéderes helyeken ülnek és a B³⁺ ionok megoszlanak az oktaéderes és a tetraéderes helyek között. A CoFe₂O₄ inverz spinel, de nem tökéletesen, a tetraéderes és az oktaéderes helyeken ülő Fe³⁺ ionok aránya, és ezzel együtt a ferrimágneses momentum nagysága az előállítás körülményeitől függően változhat. A tömbi anyag Mössbauer-spektrumában ennek megfelelően változó lehet az oktaéderes és a tetraéderes helyen ülő Fe-atomokhoz rendelhető alspektrumok aránya és a kémiai rendezetlenség vonalkiszélesedésben is jelentkezik [3.74]. A különböző alrácsokhoz tartozó spektrumkomponensek kémiai eljárással előállított nano-szemcsés anyagokban is megfigyelhetők [3.75] és csak néhány nanométeres szemcseméret esetén szélesednek ki olyan mértékben, hogy már nem megkülönböztethetők [3.76]. A kémiai és

szerkezeti rendetlenedés mellett ehhez hozzájárul a szuperparamágneses viselkedésből származó kiszélesedés és az alacsony blokkolási hőmérséklet is [3.76].

A vizsgálatok célja ez esetben is egy korábban nem alkalmazott szonokémiai eljárással előállított anyag fázisösszetételének és mágneses viselkedésének meghatározása volt. Az előállítás dekalinban ($C_{10}H_{18}$) oldott $Fe(CO)_5$ és kobaltnitrozil-trikarbonil ($Co(NO)(CO)_3$) több órás ultrahangos besugárzásával történt 100-150 kPa nyomású oxigén-atmoszféra alatt. Ezt többszöri pentánnal (C_5H_{12}) történő átmosás és centrifugálás követte, majd vákuum alatti szárítás. Az így nyert minta kémiai összetétele energiadiszperzív röntgenanalízissel (EDX) történt. Ez 2:1 arányú Fe- és Co-mennyiséget és kis mennyiségű (< 3 at%) C-szennyezőt mutatott. A röntgendiffrakciós mérések a mintát teljes mértékben amorf szerkezetűnek mutatták és ezt elektronmikroszkópos vizsgálatok is alátámasztották. Vizsgáltuk a minták kristályosodási folyamatát is és a minta megfelelő kémiai összetételét a kialakuló kristályos fázis is alátámasztotta. A röntgen- és elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján, a 450 és 700 °C hőmérsékleteken normál atmoszféra alatt végzett hőkezelések hatására 5, illetve 10 nm körüli átlagos szemcseméretű és a spinel szerkezetű $CoFe_2O_4$ fázisként azonosítható minta keletkezett.

A minták szobahőmérsékleti mágnesezési görbéi szuperparamágneses jellegűek. Az amorf minta mágnesezési görbéje közel lineárisan növekedett és még 1.5 T térben is csak 1 emu/g értéket ért el. A 700 °C-on hőkezelt minta már mutatott hiszterézist, de a még 1.5 T térben sem telítődő viselkedés és a tömbi értéknél (72 emu/g) lényegesen kisebb érték (45 emu/g) kis szemcseméretű frakció jelenlétére utal.

A mért Mössbauer-spektrumok a 3.12 ábrán láthatók. A hőkezeletlen minta a mágneses méréssel összhangban szobán nem mágneses és nagy izomér eltolódás (0.31 mm/s), valamint kvadrupól felhasadás (0.82 mm/s) jellemzi. Itt meg kell jegyezni, hogy ionsugaras porlasztással [3.80] készített amorf vékonyréteg esetén kissé különböző izomér eltolódás (0.35 mm/s), és kvadrupól felhasadás (1.05 mm/s) volt megfigyelhető. Különbség van a mágneses viselkedésben is, míg a porlasztott mintában paramágneses komponens 77 K-en már nem volt kimutatható, esetünkben jelentős paramágneses komponens (~20%) figyelhető meg még 12 K-en is. Valószínű, hogy a szonokémiailag előállított amorf minta szemcsemérete lényegesen kisebb. A megjelenő mágneses komponens átlagos hiperfinom tere (~46 T) lényegesen alacsonyabb, mint a tömbi vagy a 30-50 nm szemcseméret tartományban megfigyelhető érték (~52 T) [3.75]. A hiperfinom tér csökkenése és a spektrumvonalak kiszélesedése összefügghet az amorf szerkezettel, de lehet a szuperparamágneses relaxáció és az alacsony blokkolási hőmérséklet következménye is.



3.12 ábra

CoFe₂O₄ minta szoba- és alacsonyhőmérsékleti spektruma szonokémiai előállítás, illetve az azt követő hőkezelés után. A spektrumok mellett a 0.5% relatív transmisszióknak megfelelő amplitudókat jelöltük.

A hőkezelt minta is szuperparamágneses viselkedést mutat, de a blokkolási hőmérséklete lényegesen magasabb, 77 K feletti. A 77 K-en mért spektrum paramágneses komponenst nem tartalmaz, de a mágneses felhasadás széles eloszlást mutat, aminek az átlagos értéke (49.4 T) még alatta marad a tömbi értéknek. A mért spektrumokat összehasonlítva kémiai úton előállított nanokristályos mintákon végzett részletesebb vizsgálatokkal [3.76], a 450 °C-on hőkezelt minta szemcseméretét 3 és 5 nm közöttinek becsülhetjük. Ez jó egyezésben van az elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményével.

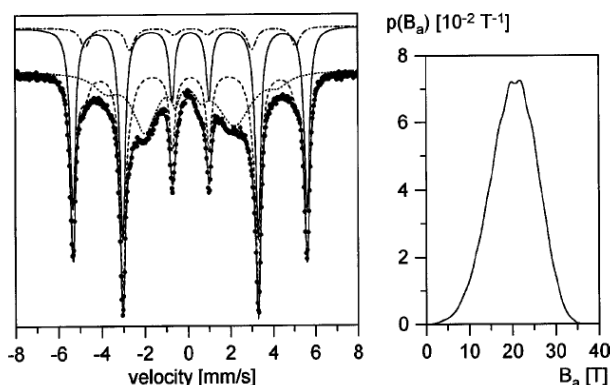
Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a Mössbauer-mérések nem utalnak a diffrakciós mérések által kimutatott CoFe₂O₄ mellett más fázis jelenlétére és a tömbi anyagtól eltérő mágneses viselkedés egyértelműen az amorf és a hőkezelés során kialakuló nanokristályos fázis néhány nanométeres szemcseméretével hozható összefüggésbe.

3.3 Amorf ötvözetből hőkezeléssel kialakított nanokompozitok

Nanokristályos szemcsék az amorf állapotból kiindulva is létrehozhatók. Az előállítható amorf anyagok mindig két vagy többkomponensű ötvözetek és már a kezdeti kristályosodási vizsgálatok során kiderült, hogy a kristályosodás többnyire valamelyik komponens kiválásával kezdődik. Például a kiterjedten vizsgált Fe-B amorf ötvözetekben 25 at%-nál kisebb B-tartalom esetén a kristályosodás első lépcsőjében tck-Fe válik ki [3.56]. Ebben a kétkomponensű anyagban azonban a Fe-szemcsék mérete a hőkezelés során igen gyorsan eléri a mikronos tartományt és a kristályosodás második lépcsője, amikor a visszamaradt amorf ötvözet is kikristályosodik, jelentősen átfed az első folyamattal.

Az első anyagcsaládot, amelyben a kristályosodás két lépcsőjének hőmérséklete jól elkülönül és az első lépcsőben a szemcsenövekedés folyamata megáll a néhány nanométeres méret elérése után, 1988-ban fedezték fel [3.81]. Ezek a $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}\text{B}_x)$ összetétel környékén néhány százalék Cu- és Nb-ötvözővel adalékolt anyagok voltak. A Fe-Cu-Nb-B-Si amorf ötvözetekből előállított kristályos-amorf nanokompozitok "FINEMET" fantázianéven váltak ismertté és a mágneses tulajdonságaik révén keltettek különösen nagy érdeklődést. A hőkezeléssel történő előállíthatóságnak két fontos feltétele, hogy nagyszámú kristálycsíra alakuljon ki és ezek növekedése gyorsan leálljon. A későbbi vizsgálatok megmutatták, hogy az első feltételt a Cu [3.82], míg a másodikat a Nb [3.83] összetevő biztosítja. A későbbiekben több más nanokristályosítható amorf anyagcsalád került felfedezésre [3.84] és ezek alapján megállapítható, hogy a Nb jól helyettesíthető más átmeneti fémekkel, de nagyszámú kristálycsíra képződésének elősegítésére a Cu bizonyult a legalkalmasabbnak [3.85]. Az így előállított kristályos-amorf nanokompozitok a ma ismert anyagok körében a lehető legjobb lágymágneses tulajdonságokkal rendelkeznek, azaz kis koercitív erő és nagy mágneses indukció kombinációjával. Ezekben ötvöződni látszik az amorf anyagok kis mágneses anizotrópiája a kristályos anyagok nagyobb telítési mágnesszettségével. A mágneses tulajdonságok magyarázatára kidolgozott modell [3.86] azon alapszik, hogy a kristályos szemcsék mérete sokkal kisebb, mint az anyagra jellemző mágneses doménméret, de az egyes szemcsék mágnesesen nem függetlenek egymástól – a független szemcséket szuperparamágneses viselkedés és a blokkolási hőmérséklet alatt megnövekedett koercitív erő jellemezné – hanem az amorf szemcséken keresztül egy kicserélődési kölcsönhatás jellegű csatolással kapcsolódnak össze. A kölcsönhatás erőssége jellemezhető egy kritikus hosszúsággal, amelyen belül – hasonlóan a ferromágneses doménekhez – a mágneses momentumok azonos irányba mutatnak. Ha ez a hosszúság lényegesen nagyobb, mint a szemcsék mérete, akkor ezen a hosszon belül a magnetokristályos anizotrópiatengelyek széles eloszlása következtében a mágneses

anizotrópiaenergia kiátlagolódik. Ez a modell magyarázza [3.86] azt a kísérleti tapasztalatot, hogy a koercitív erő a szemcseméret függvényében maximummal rendelkezik a mikron alatti tartományban.

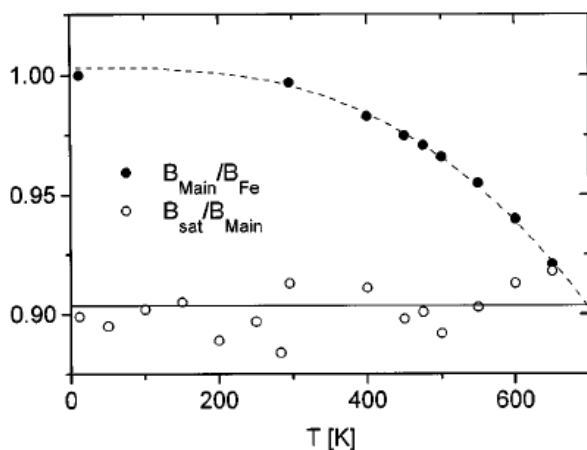


3.13 ábra

Nanokristályosított $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$ amorf ötvözet 12 K-en mért Mössbauer-spektruma és az amorf komponenst leíró hiperfinomtér-eloszlás. A kristályos és az amorf alspektrumokat szaggatott, illetve pontozott vonal jelöli. A kristályos alspektrum további felbontását fő és szatellit komponensre a teli és a pontozott-szaggatott vonal jelöli.

A mechanikailag örölt vashoz hasonlóan (lásd a 3.1.2 fejezetben leírtakat), a hőkezeléssel nanokristályosított anyagok esetében is felvetődött az a gondolat, hogy a nanokristályos szemcsék különleges szemcsehatár-szerkezettel bírnak [3.87, 3.88], amit ez esetben is a Mössbauer-spektrum egy meghatározott komponense jellemez. A kérdéses komponenst, amit a $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$ összetételű, NANOPERM fantázianevű anyag esetében az 3.13 ábra mutat (pontozott-szaggatott vonallal jelölt szextett), ez esetben a tck-Fe szemcsékben visszamaradó kis mennyiségű Zr-szennyező (esetleg hozzá kötődően B) jelenlétével magyaráztuk [3.89].

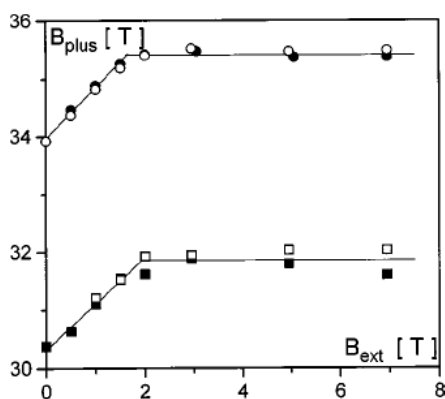
Az egyensúlyi fázisdiagramok alapján mind a Zr, mind a B csak igen kis mértékben oldható a tck-Fe fázisban, de nem-egyensúlyi folyamatok során a keveredés mégis létrejöhet. Például alacsony Zr tartalmú Fe-Zr öntecs gyorshűtésekor amorf ötvözet nem képződik, de az oldott Zr-atomokhoz köthető kisebb terű komponens megjelenik. Az oldott szennyezőkkel



3.14 ábra

Nanokristályosított $Fe_{80}Zr_7B_{12}Cu_1$ Mössbauer-spektrumában a kristályos alspektrum fő és szatellit komponensének hőmérsékletfüggése relatív egységekben megadva. A fő komponens hiperfinom tere (B_{Main}) a tömbi tck-Fe terével, a szatellit komponens hiperfinom tere (B_{sat}) a fő komponens terével van normalva.

történő magyarázatot támasztja alá a kristályos alspektrum fő- és szatellitkomponensének hőmérséklet és külső tér függése, amit az 3.14 és 3.15 ábrák mutatnak. Az 3.14 ábrán látható, hogy a nanokristályos szemcsék hiperfinom tere lényegesen gyorsabban csökken, mint a tömbi tck-Fe esetén és a szatellitkomponens széles tartományban a főkomponens hőmérsékletfüggését követi. A szatellitkomponens külső térben is teljes mértékben követi a főkomponens változását és a 1.5 T körüli lemágnesezési tér felett mindkettő a külső térrel párhuzamos irányba mutat. A szatellitkomponens eredetének tisztázása azért is fontos, mert jelentős mértékben befolyásolja a kristályos szemcsék mintán belüli arányának a Mössbauer-spektrumból történő megállapítását, ami további leszámaztatható mennyiségeket is érint, mint például az amorf mátrix összetétele a kompozitban, vagy a kristályos szemcsék közötti átlagos távolság.



3.15 ábra

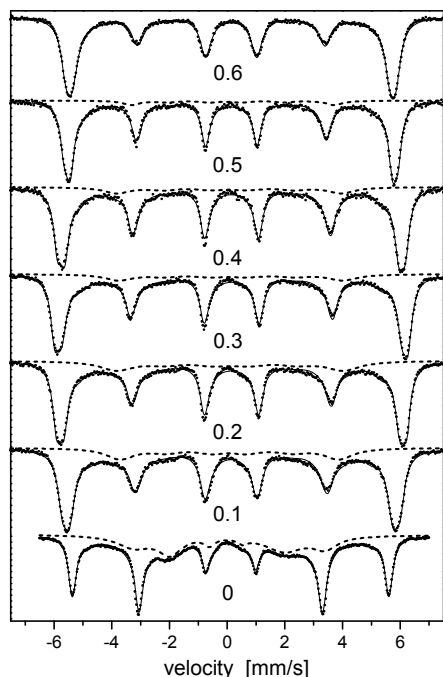
A kristályos alspektrum fő (kör) és szatellit (négyzet) komponensének külső térrel korrigált mágneses felhasadása ($B_{plus}=B_{hf} + B_{ext}$) a minta síkjára merőleges külső tér függvényében, $Fe_{90}Zr_7B_2Cu_1$ és $Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$ (teli és üres szimbólumok) nanokristályosított mintákra.

3.3.1 HITPERM ötvözetek vizsgálata

A HITPERM fantázianevű [3.90], a NANOPERM anyagokban a Fe kobalttal történő helyettesítésével kapott Fe-Co-Zr-B-Cu összetételű anyagcsalád, a magashőmérsékleti alkalmazások szempontjából ígéretes tulajdonságú. A FINEMET és a NANOPERM típusú anyagokban az amorf komponens Curie hőmérséklete lényegesen alacsonyabb, mint a kristályos szemcséké, ami a mágneses csatolás és ezzel együtt a jó lágymágneses tulajdonságok megszűnését eredményezi magasabb hőmérsékleten [3.84]. A Co-összetevő a Curie hőmérséklet növekedését eredményezi mind az amorf, mind a kristályos anyagban [3.90] és a Fe-atomok mágneses momentumát is növeli a tck fázisban [3.91].

Vizsgálatainkkal arra kerestünk választ, hogy milyen hatása van a Fe-atomok Co-helyettesítésének a nanokristályos kompozit szerkezeti tulajdonságaira. A vizsgálatokhoz olyan mintasorozatot készítettünk, amelyben a többi komponens aránya változatlan volt. A $(Fe_{1-x}Co_x)_{90}Zr_7B_2Cu_1$ összetételű amorf ötvözetek Ar-atmoszféra alatt, olvadákból, forgó rézhengeren történő gyorshűtéssel készültek. A DSC (differenciális pásztázó kaloriméter) mérések 20 K/min felfűtési sebesség mellett két, hőmérsékletben jól elkülönülő kristályosodási

csúcsot mutattak, és a nanokristályosítás az első kristályosodási csúcs végéig való felfűtéssel történt. Ez a vizsgált $x=0$ és 0.6 közötti koncentrációkra a 820 K és 870 K közötti tartományban



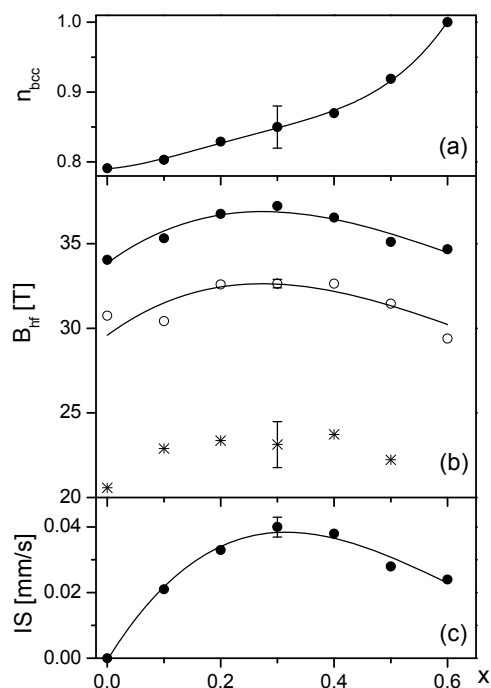
3.16 ábra

(Fe_{1-x}Co_x)₉₀Zr₇B₂Cu₁ ($0 \leq x \leq 0.6$) amorf ötvözetből nanokristályosított minták Mössbauer-spektruma 12 K hőmérsékleten. Az illesztett spektrumok (folytonos vonal) mellett az amorf (szaggatott vonal) alspektrumok is fel vannak tüntetve.

változott. A minták röntgendiffrakciós vizsgálata tck szerkezetű kristályszemcsék megjelenését mutatta, 20 nm és 30 nm közötti, koncentrációtól független átlagos szemcsemérettel. Ez alátámasztja azt a korábbi megállapítást, hogy a kristályos szemcsék méretét és számát az átmenetifém-összetevő mennyisége határozza meg [3.92].

A nanokristályosított minták 12 K-en mért Mössbauer-spektruma a 3.16 ábrán látható. A spektrumokat az 3.13 ábrán látható kiértékeléshez hasonlóan, két alspektrumra lehet bontani, a 3.16 ábrán csak az amorf komponenst jellemző alspektrumokat (szaggatott vonal) tüntettük fel külön. A legszembeötlőbb változás az amorf alspektrum területarányának csökkenése a Co-koncentráció növekedésével. Az illesztett spektrumkomponensek területaránya alapján, a kristályos szemcsékben található Fe-atomoknak az összes Fe-atomra vonatkoztatott arányát (n_{bcc}) a 3.17 (a) ábra mutatja. Itt fontos megjegyezni, hogy a kristályos hányadot a fő- és a szatellit-komponens (lásd 3.13 ábra) összegéből számítottuk. Az egyes komponensek hiperfinom terének és a kristályos főkomponens izomér eltolódásának a koncentrációfüggését a 3.17 (b) és 3.17 (c) ábra mutatja. A kristályos komponens hiperfinom tere és izomér eltolódása a tömbi Fe-Co ötvözetekhez hasonlóan ebben a koncentráció-tartományban nagyobb, mint a tiszta vasé [3.93, 3.94]. A kristályos komponens fő- és szatellitvonalának korrelált változása alátámasztja azt a korábbi megállapítást, hogy ezek egy közös fázis különböző környezetű helyeihez tartoznak.

A Mössbauer-vizsgálatok legérdekesebb eredménye az amorf komponens látszólag teljes eltűnése a Co-koncentráció növekedésével. Ugyanakkor a DSC mérések egyértelműen mutatnak

**3.17 ábra**

A 3.16 ábrán látható spektrumok egyes paramétereinek koncentráció függése.

(a) A kristályos szemcsékben lévő Fe-atomoknak az összes Fe-atomra vonatkoztatott aránya.

(b) Hiperfinom tér a kristályos alspektrum fő- (teli kör) és szatellitkomponensére (üres kör), valamint az amorf alspektrum átlagos tere (csillag).

(c) A kristályos főkomponens izomér eltolódása

A behúzott vonalak csak az áttekinthetőséget segítik.

egy második exoterm csúcsot a nanokristályosítási hőmérséklet felett. Egy kisebb mágneses momentumú amorf komponens jelenlétét alátámasztják a mért tömbi mágnesezettségnek az irodalom alapján várhatónál [3.91] kisebb értékei is a teljes koncentráció-tartományban. Ezek alapján az amorf komponens arányának csökkenését a Mössbauer-spektrumban annak kell tulajdonítanunk, hogy a Fe-Co arány a Co-koncentráció mértékétől függően különböző az amorf és a kristályos szemcsékben. Az amorf mátrix Co-ban, míg a kristályos szemcsék Fe-ban dúsabbak, mint a kiinduló amorf ötvözet. Az $x=0.6$ Co-koncentrációnál Fe-atomok csak a kristályos szemcsékben találhatók. A Co feldúsulását az amorf szemcsékben annak tulajdonítjuk, hogy a Co-B és Co-Zr kémiai kötések erősebbek, mint a Fe-B és Fe-Zr kötések [3.95] és ezért a hőkezelés során a diffúzió a Fe-dús környezetekben indul meg hamarabb.

Hivatkozások

- 3.1 Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr., S. Wilson, Eds., Manning Publications Co., 1992.
- 3.2. C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York, 2004.
- 3.3. H.J. Fecht and Yu. Ivanisenko, in Nanostructured Materials: processing, properties, and applications, Ed. by C. C. Koch, William Andrew Publishing, Norwich, NY, U.S.A., p. 119.
- 3.4. H. Gleiter, Proceedings of the Second Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science, edited by N. Hansen et al., Roskilde, Denmark, Risø National Laboratory, 1981, pp.15.

- 3.5. R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein and P. Marquardt, Phys. Lett. A **102**, 365 (1984).
- 3.6. X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, and H. Gleiter, Phys. Rev. B **35**, 9085 (1987).
- 3.7. R. Birringer, Mater. Sci. Engr. A **117**, 33 (1989).
- 3.8. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
- 3.9. E. A. Stern, R. W. Siegel, M. Newville, P. G. Sanders, and D. Haskel, Phys. Rev. Lett. **75**, 3874 (1995).
- 3.10. F. Boscherini, S. de Panfilis and J. Weissmüller, Phys. Rev. B **57**, 3365 (1997).
- 3.11. S.K. Ganapathi and D.A. Rigney, Scripta Metall. Mater. **24**, 1675 (1990).
- 3.12. R. W. Siegel, in Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials having Ultra-Fine Microstructures, edited by M. Nastasi, D. M. Parkin, and H. Gleiter, Kluwer Academic, Dordrecht, 1993, p. 509.
- 3.13. U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser, and H. Gleiter, Appl. Phys. Lett. **50**, 472 (1987).
- 3.14. H. Bakker, G. F. Zhou, and H. Yang, Prog. Mater. Sci. **39**, 159 (1995).
- 3.15. A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurchikov and Barinov V A 1981 Fiz. Met. Metalloved. **52**, 1184 (1981), Phys. Met. Metallogr. **52**, 50 (1981).
- 3.16. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, and J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. **43**, 1017 (1983).
- 3.17. C. Suryanarayana, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 203 (2008).
- 3.18. P. Baláž, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- 3.19. E. Ma, M. Atzmon, Materials Chemistry and Physics **39**, 249 (1995).
- 3.20. M. Sherif El-Eskandarany, K. Akoi, K. Sumiyama, and K. Suzuki, Appl. Phys. Lett. **70**, 1679 (1997).
- 3.21. L. M. Di, P. I. Loeff, and H. Bakker, J. Less-Common Met. **168**, 183 (1991).
- 3.22. L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti, and E. Navarro, Phys. Rev. B **56**, 8894 (1997).
- 3.23. E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, and A. Hernando, Phys. Rev. Lett. **83**, 2829 (1999).
- 3.24. L. Del Bianco, C. Ballestros, J. M. Rojo, and A. Hernando, Phys. Rev. Lett. **81**, 4500 (1999).
- 3.25. L. Del Bianco, C. Ballestros, J. M. Rojo, and A. Hernando, Phys. Rev. Lett. **82**, 4151 (1999).
- 3.26. L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti, C. Ballestros, Phys. Rev. B **59**, 14788 (1999).
- 3.27. A. L. Patterson, Phys. Rev. **56**, 978 (1939).

- 3.28. V. V. Ovchinnikov, Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys, Cambridge International Science Publishing, 2006.
- 3.29. D. R. Baer, Appl. Surf. Sci. **7**, 69 (1981).
- 3.30. M. Seo, G. Hultquist, F. Baba, N. Sato, Oxidation of Metals **25**, 163 (1986).
- 3.31. L. Kövér, D. Varga, I. Cseny, J. Tóth, and K. Tőkési, Surf. Interface Anal., **19**, 9 (1992).
- 3.32. Q. A. Pankhurst, N. S. Cohen, and M. Odlyha, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1665 (1998).
- 3.33. J. Rawers and D. Cook, NanoStructured Materials **11**, 331 (1999).
- 3.34. A. Slawska-Waniewska, M. Grafoote, and J. M. Greneche, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2235 (2006).
- 3.35. A. Guittouma, A. Layadi, H. Tafat, N. Souami, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **322**, 566 (2010).
- 3.36. Kemény Tamás, A vas atomi térfogatának hatása amorf és nanokristályos ötvözetek mágneses sajátságaira, MTA doktori értekezés, 2000.
- 3.37. R. W. Siegel, in Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials having Ultra-Fine Microstructures, edited by M. Nastasi, D. M. Parkin, and H. Gleiter, Kluwer Academic, Dordrecht, 1993, p. 509.
- 3.38. H.J. Fecht and Yu. Ivanisenko, in Nanostructured Materials: processing, properties, and applications, Ed. by C. C. Koch, William Andrew Publishing, Norwich, NY, U.S.A., 2007, p. 119.
- 3.39. Zs. Czigány and G. Radnóczy, Thin Solid Films **347**, 133 (1999).
- 3.40. J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, T. Kemény, I. Vincze, S. Szabó, and D.L. Beke, Hyperfine Interactions **126**, 171 (2000).
- 3.41. J. Balogh, L. Bujdosó, T. Kemény, T. Pusztai, L. Tóth, and I. Vincze, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **65**, 23 (1997).
- 3.42. M. Palumbo, G. Cacciamani, E. Bosco and M. Baricco, Calphad **25**, 625 (2001).
- 3.43. J. Jing, A. Calka, and S. J. Campbell, J. Phys. Condens. Matter **3**, 7413 (1991).
- 3.44. P. Ruuskanen, and R. Heczko, Key Eng. Mater. **81–83**, 159 (1993).
- 3.45. S. Surinach, M. D. Baró, J. Segura, N. Clavaguera, and M. T. Clavaguera-Mora, Mater. Sci. Forum **88–90**, 275 (1992).
- 3.46. H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu, H. S. Park, and S. Nasu, J. Mater. Sci. **27**, 153 (1992).
- 3.47. J. Balogh, T. Kemény, I. Vincze, L. Bujdosó, L. Tóth, and G. Vincze, J. Appl. Phys. **77**, 4997 (1995).

- 3.48. J. Balogh, L. Bujdosó, Gy. Faigel, L. Gránássy, T. Kemény, I. Vincze, S. Szabó, and H. Bakker, *Nanostruct. Mater.* **2**, 11 (1993).
- 3.49. A. Ye. Yermakov, *Mater. Sci. Forum* **179-181**, 455 (1995).
- 3.50. C. E. Rodríguez Torres, F. H. Sánchez, and L. A. Mendoza Zélis, *Phys. Rev. B* **51**, 12 142 (1995).
- 3.51. C. Rodriguez Torres, M. B. Fernandez Van Raap, F. H. Sanchez, and L. Mendoza-Zelis, *Mater. Sci. Forum* **225-227**, 447 (1996).
- 3.52. E. P. Yelsukov, G. A Dorofeev, V. A. Barinov, *Czech. J. Phys.* **47**, 499 (1997).
- 3.53. P. I. Loeff and H. Bakker, *Europhys. Lett.* **8**, 35 (1989).
- 3.54. J. Balogh, Z. E. Horváth, T. Pusztai, T. Kemény, and I. Vincze, *Phys. Rev. B* **57**, 29 (1998).
- 3.55. H. J. Fecht, *Nanostruct. Mater.* **6**, 33 (1995).
- 3.56. T. Kemény, I. Vincze, B. Fogarassy and S. Arajcs, *Phys. Rev. B* **20**, 476 (1979).
- 3.57. S. S. Papell, U.S. Patent No. 3 215 572, 1965.
- 3.58 R. E. Rosensweig, *Scientific American* **247**, 136, 1992.
- 3.59. J. R. Thomas, *J. Appl. Phys.* **37**, 2914 (1969)
- 3.60. J. van Wonterghem, S. Mørup, S. W. Charles, S. Wells, and J. Villadsen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 410 (1985).
- 3.61. W. T. Richards, & A. L. Loomis, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3086 (1927).
- 3.62. K. S. Suslick, *Scientific American* **260**, 62 (1989).
- 3.63. H. Frenzel, & H. Schultes, *Z. Phys. Chem.* **27b**, 421 (1934).
- 3.64. K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, and M. W. Grinstaff, *Nature* **353**, 414 (1991).
- 3.65. G. J. Long, D. Hautot, Q. A. Pankhurst, D. Vandormael, F. Grandjean, J. P. Gaspard, V. Briois, T. Hyeon, K. S. Suslick, *Phys. Rev. B* **57**, 10716 (1998).
- 3.66. K. Tagawa, E. Kita, A. Tasaki, *Japanase Journal of Applied Physics* **21**, 1596 (1982)
- 3.67. H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fuji, M. Takahashi, F. Kanamaru, *Hyperfine Interactions* **69**, 455 (1991).
- 3.68. E. L. P. Blancá, J. Desimoni, N. E. Christensen, H. Emmerich, and S. Cottenier, *Phys. Status Solidi B* **246**, 909 (2009).
- 3.69. S. Atiq, H. S. Ko, S. A. Siddiqi, and S. C. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222507 (2008).
- 3.70. K. Ito, G. H. Lee, K. Harada, M. Suzuno, T. Suemasu, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Ye, A. Kimura, and H. Akinaga, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 102507 (2011).
- 3.71. J. L. Costa-Krämer, D. M. Borsa, J. M. García-Martín, M. S. Martín-González, D. O. Boerma, and F. Briones, *Phys. Rev. B* **69**, 144402 (2004).
- 3.72. K. Yamauchi, S. Yatsuya, and K. Mihama, *J. Crystal Growth* **46**, 615 (1979).

- 3.73. X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, G. B. Zhang, *Materials Letters* **23**, 305 (1995).
- 3.74. G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish, *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- 3.75. K. Haneda, A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **63**, 4258 (1988).
- 3.76. N. Moumen, P. Bonville, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **100**, 14410 (1996).
- 3.78. A. M. van Diepen and Th. J. Popma, *Solid State Communications* **27**, 121 (1978).
- 3.79. L. Machala, R. Zboril, and A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4003 (2007).
- 3.80. S. N. Okuno, S. Hashimoto, K. Inomata, S. Morimoto, and A. Ito, *J. Appl. Phys.* **69**, 5072 (1991).
- 3.81. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- 3.82. T. H. Noh, M. B. Lee, H. J. Kim, and I. K. Kang, *J. Appl. Phys.* **67**, 5568 (1990).
- 3.83. K. Hono, A. Inoue, and T. Sakurai., *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2180 (1991).
- 3.84. M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, *Progress in Materials Science* **44**, 291 (1999).
- 3.85. L.K. Varga, A. Lovas, L. Pogány, L.F. Kiss, J. Balogh and T. Kemény, *Mater. Sci. Eng. A* **226–228**, 740 (1997).
- 3.86. G. Herzer, *Sripta Metallurgica et Materialia*, **33**, 1741 (1995).
- 3.87. M. Miglierini and J.M. Grenèche, *J. Phys. Cond. Matt.* **9**, 2303 (1997).
- 3.88. M. Miglierini and J.M. Grenèche, *Hyp. Interact.* **113**, 375 (1998).
- 3.89. T. Kemény, L. K. Varga, L. F. Kiss, J. Balogh, T. Pusztai, L. Tóth, and I. Vincze, *Materials Science Forum* **269**, 419 (1998).
- 3.90. M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, D. Thoma, K. Sickafus, J.O. Cross, and V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **84**, 6773 (1998).
- 3.91. J. M. MacLaren, T. C. Schulthess, W. H. Butler, R. Sutton, and M. McHenry, *J. Appl. Phys.* **85**, 4833 (1999).
- 3.92. D. Kaptás, T. Kemény, J. Balogh, L. Bujdosó, L.F. Kiss, T. Pusztai and I. Vincze, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L179 (1999)
- 3.93 B. de Mayo, D. W. Forester, and S. Spooner, *J. Appl. Phys.* **41**, 1319 (1970).
- 3.94. I. Vincze, I. A. Campbell, and A. J. Meyer, *Solid State Commun.* **15**, 1495 (1974).
- 3.95. J.H. Li, Y. Dai, Y.Y. Cui, B.X. Liu, *Materials Science and Engineering R* **72**, 1 (2011).

4. Rétegsorrendfüggő határrétegek multirétegekben

A néhány nanométer vastag rétegekből felépített multirétegekben számos érdekes, a tömbi anyagok körében nem tapasztalható mágneses jelenség lép fel. Ilyen jelenségek például a mágneses csatolás jellegének változása a mágneses réteget elválasztó réteg vastagságával, az óriás mágneses ellenállás vagy a ferromágneses és antiferromágneses rétegek között kialakuló csatolás következtében történő hiszterézishurok-eltolódás, angol kifejezéssel exchange-bias [4.1]. Ezek mindegyikét alapvetően befolyásolja a határrétegek felépítése. Az előző fejezetben láthattuk, hogy a különböző módszerekkel előállított minták határrétegének szerkezete és kémia összetétele különböző lehet. Atomsorok szekvenciális lerakásával előállított multirétegek esetén azzal a speciális problémával is szembesülnünk kell, hogy egy mintán belül is különbség lehet a határrétegek között, attól függően, hogy a növesztés irányához viszonyítva az adott réteg alján vagy tetején találhatók.

Multirétegekben a határréteg tulajdonságait az összetevők anyagi tulajdonságai mellett a rétegnövekedés módja határozza meg [4.2]. A rétegnövekedésnek három alapvető típusát különböztethetjük meg:

- i) rétegről rétegre történő növekedés esetén egy új atomsor felépülése csak akkor kezdődik el, amikor az előző atomi réteg kialakulása már befejeződött,
- ii) szigetes a növekedés, ha egyes helyeken több atomi réteg is egymásra rakódik mielőtt az első atomi réteg felépülne
- iii) és az ún. Stranski-Krastanov típusú növekedésről beszélünk, ha a növekedési mód a növesztés folyamán változik és a rétegről rétegre történő növekedés szigetesbe megy át.

Ha a növekedés csak egyensúlyi folyamatok során történne, akkor az alkotóelemek felületi energiája és a közöttük lévő határfelület energiája szabná meg a növekedés módját. Ha annak a rétegnek a felületi energiája, amelyen a növekedés megindul, nagyobb mint a növekvő réteg felületi energiájának és a határfelületi energiának az összege, akkor a növekedés rétegről rétegre történik, míg ellenkező esetben szigetes növekedést várunk. A fenti feltételek mellett a multirétegben egy réteg alsó és felső határrétege mindig különböző lenne, de miután a rétegnövekedés általában nem egyensúlyi állapotokon keresztül történik és a határrétegek tulajdonságait olyan technológiai paraméterek is meghatározzák, mint például a minta hőmérséklete, a rétegnövesztés sebessége vagy a mintanövesztéshez használt hordozó minősége, a határrétegek tulajdonságai elméletileg nehezen megjósolhatók.

Az alsó és felső határrétegek megkülönböztetése nanométeres skálájú multirétegekben kísérletileg nem könnyű feladat, miután az alkalmazható módszerek többsége egy

makroszkópikus felületre kiátlagolt információt szolgáltat. Ebben a fejezetben egy új megközelítést adjuk a problémának a rétegsorrend-permutált, háromelemű, Fe-B-Ag multirétegek vizsgálatával. A Fe/B és a B/Fe határrétegek a közbeiktatott, egyik elemmel sem keveredő Ag-rétegek segítségével elkülönítetten vizsgálhatók a különböző rétegsorrendű mintákban. Multi-hármasrétegek vizsgálata még csak elvétve található az irodalomban [4.3-4.6] és az eddigiekben azt célozta, hogy egyes alkalmazások szempontjából megfelelőbb fizikai tulajdonságú anyagot állítsanak elő egy harmadik elem beépítésével. Az alsó és felső határrétegek szerkezetének és elemeloszlásának vizsgálata alapvetően fontos a tömbi anyagok körében nem tapasztalható mágneses jelenségek megértéséhez, és egyre fontosabbá válik a különböző technikai alkalmazások számára is [4.7-4.10].

4.1 Alsó és felső határrétegek kísérleti vizsgálata

A felületek atomi érzékenységgű letapogatásának technikája a pásztázó alagútmikroszkóp felfedezése óta rohamos léptékben fejlődött, de az eltemetett határfelületek kísérleti vizsgálata nanométeres skálájú multirétegekben továbbra sem egyszerű probléma. A mélységi elemeloszlás vizsgálatára általában héliumionok visszaszóródásának mérését (Rutherford backscattering spectroscopy, röviden RBS) [4.11] vagy a felületről folyamatos porlasztással eltávolított atomok különböző módszerekkel történő analízisét [4.12], mint például az Auger-elektron-spektroszkópiát [4.13] szokták használni. A nanométeres rétegvastagságú multirétegek esetén e módszerek alkalmazása már számos problémát felvet, például, hogy a mért makroszkópikus nagyságú felület egyenetlenségei hogyan vehetők figyelembe vagy maga a mérés mennyiben befolyásolja a minta szerkezetét. A határréteg vastagságáról a sűrűdőbeeséses-röntgen-reflektometriai mérések ugyancsak makroszkópikus méretre kiátlagolt információt szolgáltatnak. Egyes esetekben, például alumínium-átmenetifém kettős rétegekben, még így is jelentős különbség volt kimutatható a különböző rétegsorrendek esetén [4.14]. A keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok már az atomi méretskálán történnek, de ennél a módszernél gyakran a minta megfelelő vékonyítása jelent problémát. A Mössbauer-spektroszkópiai mérések szintén makroszkópikus mennyiségű mintáról tudnak csak információt adni, viszont a különböző környezetek járuléka ebből gyakran jól különválasztható és következtetni enged mind a határréteg kémiai összetételére, mind annak vastagságára.

Fe-rétegek alsó és felső határrétegének különbségével foglalkozó korábbi Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok [4.15, 4.16] a különböző típusú határrétegek járulékának megkülönböztetésére azt a módszert alkalmazták, hogy a természetes Fe-rétegen belül ^{57}Fe -réteget helyeztek el különböző mélységben. Miután a természetes Fe csak 2%-ban tartalmazza a Mössbauer-effektus megfigyelésére alkalmas ^{57}Fe -izotópot, ez lehetővé teszi az így megjelölt réteg szelektív vizsgálatát. E módszer alkalmazásának a Fe öndiffúziója szab határt, ami lehetetlenné teszi például a hőkezelések rétegszerkezetre gyakorolt hatásának a vizsgálatát. A rétegszerkezet elemei közötti nagymértékű keveredés is szélesebbé teszi a ^{57}Fe -atomok mélységeloszlását és megakadályozza a határréteg tulajdonságainak kvantitatív elemzését.

Az értekezésben a probléma egy új megközelítését, különböző rétegsorrendű háromelemű multirétegek összehasonlító vizsgálatát mutatjuk be. A továbbiakban a rétegsorrendet mindig a hordozótól kiindulva, azaz a rétegek felépülésének sorrendjében adjuk meg. Három elem, A, B és C esetén, két különböző rétegsorrend, A/B/C és A/C/B, lehetséges és a különböző rétegsorrendű multi-hármásrétegekben mindegyik elempárra különböző a határréteg típusa (pl. A/B és B/A). (Ez könnyen látható a 4.3 ábrán, ami az általunk tanulmányozott Fe-, B- és Ag-

rétegekből felépített mintapárok vázlatos szerkezetét mutatja.) Mössbauer-spektroszkópiával a hat különböző határrétegből csak négyet vizsgálhatunk, így multi-hármasrétegek tanulmányozásánál mindig szükség van arra, hogy más mérési módszereket is alkalmazzunk. A vizsgálatok eredményességének fontos feltétele, hogy az összehasonlított mintákban valóban csak a rétegsorrend különbözzön, a megfelelő rétegek vastagsága azonos maradjon. Ezt úgy oldottuk meg, hogy a vizsgált mintapárok együtt készültek, és két összetevő párologtatása egyszerre történt. A párologtatási sorrend 4.3 ábrán látható megválasztásával és egyik vagy másik minta időközönkénti kitakarásával mindig biztosítható hogy két kiválasztott összetevő párologtatása egyszerre történjen. A Fe-B-Ag rendszerben erre a Fe- és a B-rétegeket választottuk, miután elsődleges célunk a köztük levő határréteg tanulmányozása volt és a harmadik összetevő vastagságkülönbségének esetleges hatásait külön vizsgáltuk. A Mössbauer-vizsgálatok eredményességéhez szükséges még az is, hogy a Fe-réteg mellett a másik két elem olyan legyen, hogy az azokkal alkotott határrétegek spektrumai között ne legyen lényeges átfedés.

4.2 Mintakészítés

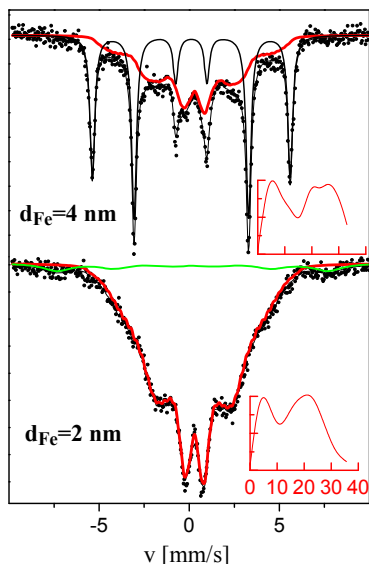
A multirétegeket termikus párologtatással készítettük egy 10^{-7} Pa alapvákuumú párologtató berendezésben. Két elektronsugaras párologtató forrást használtunk vízhűtött vörösréz téglével és egy átfolyó árammal fűthető volfrámcsonakot. A ^{57}Fe párologtatása mindig a volfrámcsonakból történt, a természetes vassal készült háromkomponensű minták esetében pedig az ezüst párologtatására használtuk. A párologtatott anyag mennyiségét kvarcoszcillátoros tömegméréssel határoztuk meg és a nominális rétegvastagságokat ezekből a tömbi sűrűség-értékekkel számítottuk. A multiréteg-szerkezet leírásához a $[x \text{ nm A} / y \text{ nm B}]_z$ jelölést használjuk, ahol a szögletes zárójelen belül adjuk meg az elemi rétegek vastagságát és sorrendjét, aminek z számú ismétlésével hozzuk létre a multiréteget. Hordozóként minden esetben Si (111) egykristályt használtunk, ami a két réztéglétől 34 cm távolságra, a volfrámcsonaktól 28 cm távolságra helyezkedett el. Ebből a geometriából adódóan a 2 inches Si-lapka két szélé között a rétegvastagságok legfeljebb 5% mértékben különbözhetnek. Különbség adódik azonban abból is, hogy a párologtató források közötti váltás ideje alatt a mintát kitakarjuk és a kitakaro lemez véges sebességgel mozog. Az ebből származó vastagságkülönbség a néhány tized nanométer rétegvastagságok esetén jelentős, akár 10% is lehet.

A Mössbauer-mérések effektivitásának növelése érdekében a Fe-rétegek párologtatásához ^{57}Fe izotópot használtunk. A transzmissziós Mössbauer-mérésekhez a mintákat eltávolítottuk a hordozóról, majd 1 cm^2 körüli darabokra szeleteltük és egymásra rétegeztük. A minták hordozóról való leválasztását segítette, hogy az első réteg mindig egy a szilíciumhoz rosszul tapadó, legalább 2 nm vastag Ag-réteg volt, valamint, hogy ha a vizsgálandó multiréteg-szerkezet összvastagsága nem érte el a 100-150 nm értéket, a mérést nem zavaró vastag fedőréteget is alkalmaztunk. Ily módon tudtuk elérni, hogy ultravékony Fe-rétegekből álló multiréteg-minták alacsony hőmérsékleti és külső mágneses térben végzett Mössbauer-mérése is megvalósítható volt, ami az irodalomban még a szinkrotronos mérési lehetőségek kibővülése mellett sem gyakori.

4.3 Fe-B, Fe-Ag és B-Ag multirétegek

A Fe-Ag és az Ag-B egyaránt pozitív keveredésű hőt mutató elempárok, azaz egymásban egyensúlyi állapotban tökéletesen oldhatatlan elemek. Ezzel szemben a Fe-B keveredéshője negatív és a teljes koncentráció-tartományban képződhetnek stabil vagy metastabil ötvözetfázisok [4.17].

A keveredéshők különbözősége megnyilvánul a határréteg-tulajdonságokban is. Amint a 3.1.2 fejezetben már láthattuk (lásd 3.3 ábra) a Fe- és az Ag-rétegek között nagyon kismértékű a keveredés és a határréteg csak egy-két atomi réteg vastagságú. Ezzel szemben Fe-B multirétegekben egy 1-2 nm közötti vastagságú, amorf jellegű határréteg figyelhető meg [3.41, 4.18].



4.1 ábra

4.2 K-en mért Mössbauer-spektrumok

$[4 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / 2 \text{ nm B}]_2$ és

$[2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / 2 \text{ nm B}]_4$ mintákra,

a Fe-réteg belsejének (fekete vonal) és az

amorf Fe-B határrétegnek (piros vonal)

tulajdonított komponensek feltüntetésével. A

betétek az amorf határréteg-komponensek

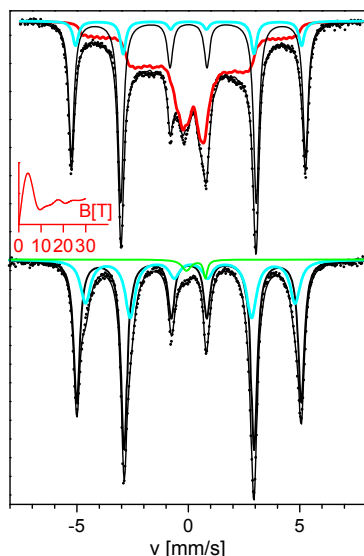
hiperfinomtér-eloszlásait mutatják az $x = 0 -$

40 T tartományon.

A határréteg vastagságát a nominális rétegvastagságok és Mössbauer-spektrum megfelelő komponenseinek arányából becsülhetjük meg, illetve a komponensek arányának módosulásából a rétegvastagságok változásával. A komponensek aránya természetesen csak a Fe-atomok arányát tükrözi és az ebből számított határréteg-vastagság csak azt mutatja, hogy milyen vastag Fe-rétegből képződik határréteg. A továbbiakban a határréteg-vastagságot ebben az értelemben használjuk. A tényleges határréteg-vastagságot ebből csak becsülni tudjuk a határréteg-ötvözet B-tartalma alapján. Erre vonatkozóan sajnos a korábbi elektronmikroszkópos mérések sem adtak információt, az amorf határréteg és a szintén amorf B-réteg között nem volt éles kontraszt [3.41]. Két különböző Fe rétegvastagságú Fe-B multiréteg spektruma látható a 4.1 ábrán. A 4 nm Fe rétegvastagság esetén még jól megfigyelhető a tck-Fe paramétereivel rendelkező komponens a széles hiperfinomtér-eloszlást mutató amorf határréteg mellett és a két komponens területaránya 50% körüli. (Megjegyezzük, hogy ebben a fejezetben a kiértékelések során a lépcsőfüggvények bázisán illesztő módszert [2.10] alkalmaztuk a NORMOS program segítségével.) Ha a keveredés

valóban egy összefüggő határréteg-tartományt hoz létre, a területarányokból az adódik, hogy 2 nm a réteg vastagsága és az alsó és felső határréteg együttes vastagsága is 2 nm. Ezt alátámasztja, hogy a 2 nm Fe rétegvastagság esetén már csak az amorf komponens figyelhető meg. (A kis mennyiségű, zöld színnel jelölt, 50 T körüli komponens oxigénszennyezőknek tulajdonítható.) Ezek az eredmények megegyeznek a korábbi vizsgálatainkban kapott eredményekkel [3.41], amelyeket nagyobb rétegszámú, természetes vasat tartalmazó mintákon végeztünk.

Az Ag- és B-rétegek vassal alkotott határrétegeinek kiterjedtsége közötti különbséget jól



4.2 ábra

Szobahőmérsékleti Mössbauer-spektrumok

[4 nm ^{57}Fe / 2 nm B] $_2$ (felső panel) és

[1.5 nm ^{57}Fe / 5.2 nm Ag] $_{10}$ (alsó panel) az

illesztett spektrumkomponensek feltüntetésével

A betét a piros színnel jelölt amorf Fe-B

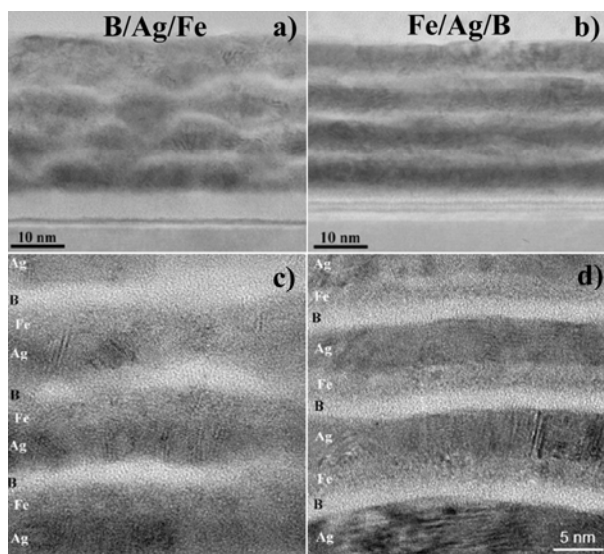
határréteg hiperfinomtér-eloszlását mutatja.

szemlélteti az 4.2 ábra, ahol az 4.1 ábrán mutatott egyik Fe-B minta és egy Fe-Ag multiréteg szobahőmérsékleti spektrumát hasonlítjuk össze. Látható, hogy a Fe-Ag esetén még 1.5 nm Fe rétegvastagságnál is két szextettel jól leírható a spektrum, ami megfeleltethető a Fe-réteg belsejében, illetve a felületén elhelyezkedő Fe-atomoknak. (A spektrum közepén jelentkező, kis mennyiségű, szobahőmérsékleten paramágneses, zöld színnel jelölt komponens oxidfázisnak tulajdonítható.) A határréteg-komponens aránya itt 34% körüli, ami egy határrétegre átlagosan 0.26 nm vastagságot jelent. Az is jól látható az ábráról, hogy a Fe-B és Fe-Ag határrétegek spektrumai között kicsi az átfedés. (Az összehasonlítás kedvéért itt a Fe-B multiréteg spektrumának kiértékelésénél a téreloszlást 30 T-ig engedjük csak meg, a 30 T feletti tartományt a Fe-Ag multiréteghez hasonlóan két szextett írja le.)

Ag-B multirétegek készítésére az irodalomban már történt kísérlet [4.19], de az előállított mintákban a rétegek felületi durvasága nagyon nagy volt, esetenként meghaladta a rétegvastagságot. Megállapításuk szerint ennek oka az Ag erőteljesen szigetes növekedése a B-rétegen. A röntgenfotoelektron-spektroszkópiával (XPS) végzett mérésekben a szigetek összenövését 2.5 nm Ag-vastagságnál tapasztalták, ezért a kezdeti vizsgálatainkban az Ag rétegvastagságnak az 5 nm értéket választottuk. Későbbi vizsgálataink megmutatták, hogy ez a

rétegvastagság szükséges a Fe-rétegen növekvő Ag-réteg esetén is ahhoz, hogy tökéletesen zárt legyen, és teljes mértékben megakadályozza az alatta, illetve felette elhelyezkedő Fe-, illetve B-rétegek közötti keveredést. Az 5 nm Ag rétegvastagság tehát mindenképpen szükséges ahhoz, hogy az egyes mintákban a Fe/B és B/Fe határrétegeket elkülönítsük.

Az eddigiek alapján megállapíthatjuk, hogy a Fe-B-Ag multi-hármasrétegek vizsgálata a különböző típusú Fe-B határrétegek tulajdonságainak tanulmányozására alkalmas. A határrétegek vastagsága mellett különösen érdekes azok kémiai összetétele. Az amorf Fe-B ötvözetek hiperfinom paramétereinek széles koncentráció-tartományban megmért [4.20, 4.21], karakterisztikus változása jó alapot szolgáltat a koncentráció meghatározáshoz. A Fe-B multirétegekben a határrétegnek tulajdonított, jellegzetesen kétcsúcsú hiperfinomtér-eloszlások [3.41] már felvetették a gyanút, hogy a két csúcs a különböző típusú határrétegektől származik.



4.4 ábra

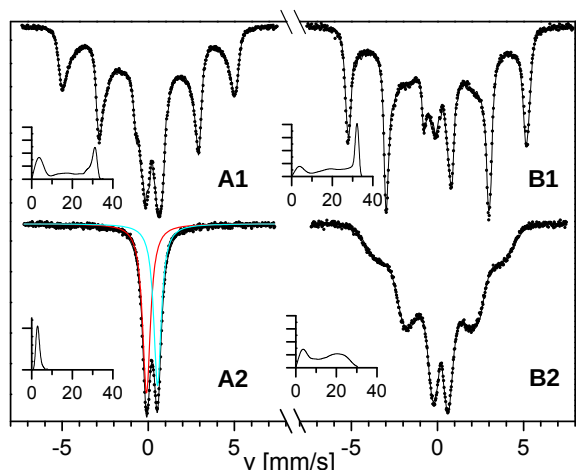
Világos látóterű [(a) és (b)] és nagyfelbontású [(c) és (d)] transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek az A1-e (bal oldalon) és B1-e (jobb oldalon) mintákon. A különböző kontrasztú rétegek a nagyfelbontású képen mint Ag, B és Fe vannak feltüntetve, de a két különböző kontrasztú keskenyebb réteg valójában B-dús és Fe-dús tartományként azonosítható.

Az A1-e mintában a rétegek hullámossága helyenként összemérhető az Ag-réteg vastagságával, de fontos megállapítanunk, hogy ennek ellenére az egyes rétegek többnyire összefüggőnek látszanak. Ezt az egyes elemekre részletesebben is vizsgáltuk és elektron-energiavesztési spektroszkópia (EELS) segítségével is alátámasztottuk.

A nagyfelbontású felvételeken - 4.4 ábra (c) és (d) - az Ag-rétegek között mindkét minta esetén két átlagosan egyforma vastagságú réteg különböztethető meg. A nominális szerkezet alapján ezt megfeleltethetnénk a Fe- és B-rétegeknek, de miután a Mössbauer-mérésekből tudjuk, hogy egy legalább 1 nm-es kémiai keveredett határréteg van közöttük, azt kell mondjuk, hogy a TEM képen a határréteg nem megkülönböztethető sem az amorf B-rétegtől, sem a nanokristályos Fe-rétegtől és a kontraszt a Fe-dús és B-dús tartományok határán változik. A szerkezet további részleteit a diffrakciós felvételekkel, illetve az abban megjelenő amorf gyűrűre leszűkített sötét látóterű kép készítésével sem sikerült feltárni.

Összefoglalva, a TEM mérések legfontosabb megállapításának azt tekinthetjük, hogy lényeges morfológiai különbségek vannak a rétegsorrendtől függően, de az Ag-rétegek mindkét mintában összefüggőek és a Fe-, illetve B-rétegek követik az Ag-réteg által meghatározott hullámosságot.

A Mössbauer-mérés céljára készített mintapárok szobahőmérsékleti spektruma és a hozzájuk illesztett hiperfinomtér-eloszlások a 4.5 ábrán láthatók. Mindkét mintapár esetén jól látható különbség van a spektrumok között. Az A1-B1 mintapár esetében a téreloszlás 33 T-ig terjed, azaz a tiszta tck-Fe jellemző értékéig és mindkét minta esetén a teljes tartományt lefedi. (A kiértékelések során mindkét minta esetén az $I_{2.5}=4$ amplitudóarány adta a legjobb eredményt, azaz a mágnesezettség a minta síkjával párhuzamos.) A legszembetűnőbb különbség a két minta

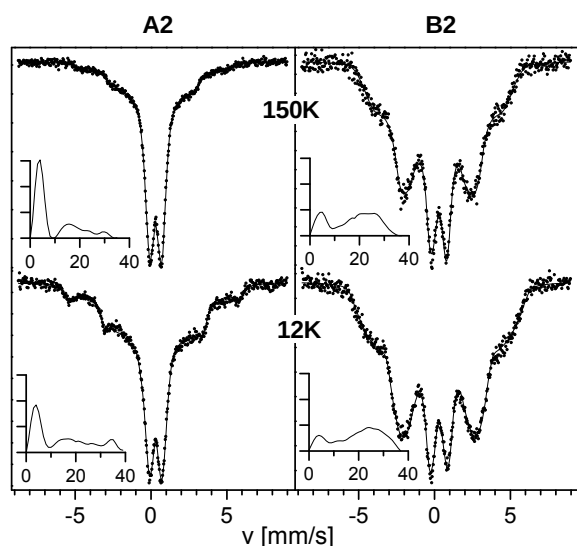


4.5 ábra

Az A1-B1 és A2-B2 szekvencia-permutált mintapárok szobahőmérsékleti Mössbauer-spektruma. A normált hiperfinomtér-eloszlásokat a betétek mutatják az $x=0-40$ T és $y=(0-16) \cdot 10^{-2} T^{-1}$ skálán. Az A2 minta esetén az y skála egy nagyságrenddel nagyobb és a spektrumra illeszthető két független vonal is fel van tüntetve.

között a 30 T körüli és a 3 T körüli csúcsok arányának változása. A 3 T körüli csúcsról el kell mondani, hogy nem valódi mágneses komponensekhez tartozik. Amint a 2. fejezetben leírtuk, a kiértékelési eljárások csak a kvadrupól felhasadásnak a hiperfinom térrel korrelált változását engedik meg, ezért a teljes spektrumot egy téreloszlással írtuk le és a mágneses felhasadás mellett kvadrupól felhasadást nem, vagy csak kis mértékűt engedélyeztünk az illesztésnél. Ennek következtében a nagy kvadrupól felhasadással rendelkező paramágneses komponensek kis hiperfinom terű csúcsként jelennek meg a téreloszlásban. Ezt szemlélteti a 4.5 ábrán az A2 minta spektruma, ahol a téreloszlásban csak a 3 T körüli csúcs látható, és a két független vonallal történő kiértékelésből $IS= 0.22$ mm/s izomér eltolódás és $Q= 0.64$ mm/s kvadrupól felhasadás határozható meg. Ezek az átlagos értékek jól összehelyeztetők a nagy B-koncentrációjú amorf Fe-B ötvözeteken mért adatokkal [4.20, 4.21]. Figyelemre méltó még, hogy az A2-B2 mintapár esetén a tck-Fe réteg járuléka, a 33 T komponens, teljes mértékben hiányzik. Ez azt mutatja, hogy mind a Fe/B, mind a B/Fe határréteg legalább 1 nm vastag. Az A1-B1 mintapár 33 T körüli és az alatti komponenseit tekintve a határréteg vastagságára 1, illetve 0.8 nm adódik.

A hőmérséklet csökkenésével tapasztalható változásokat az A2-B2 mintapár esetében a 4.6 ábra mutatja. Látható, hogy alacsony hőmérsékleten az A2 mintában is megjelenik mágneses felhasadás és a paramágneses komponens aránya mindkét mintában fokozatosan csökken a hőmérséklet csökkenésével. Az A1-B1 mintapár esetén az amorf komponens hasonló jellegű változást mutat, miközben a tck-Fe komponenshez viszonyított aránya a meghatározások hibáján belül ($\pm 5\%$) állandó marad. Annak lehetőségét, hogy a paramágneses komponens nem mágneses mátrixban (pl. Ag) elhelyezkedő kisméretű mágneses szemcsék szuperparamágneses viselkedéséből származna 150 K-en külső mágneses térben történt mérésekkel kizártuk. A 12 K-en mért széles hiperfinomtér-eloszlásokat, valamint a paramágneses komponens arányának hőmérsékletfüggését egyaránt az amorf határrétegben található koncentráció-eloszlás okozza.

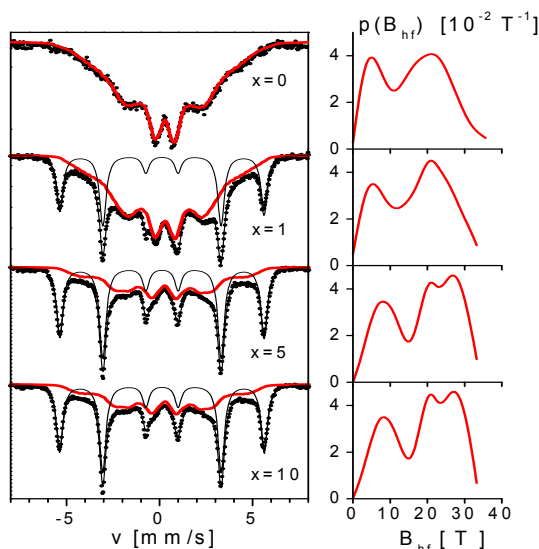


4.6 ábra

Az A2-B2 mintapár szobahőmérséklet alatti Mössbauer-spektrumai. A betétek a normált hiperfinomtér-eloszlásokat mutatják az $x=0-40$ T és $y=(0-16) \cdot 10^{-2} \text{ T}^{-1}$ skálán.

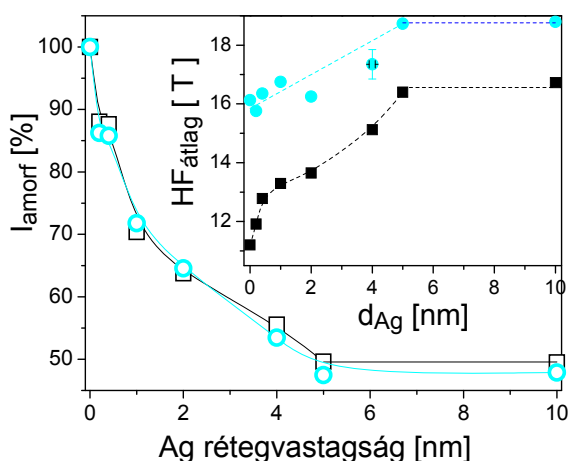
Az alacsony hőmérsékleti hiperfinomtér-eloszlások és az amorf Fe-B ötvözetre vonatkozó irodalmi adatok [4.21, 4.22] alapján a koncentráció-eloszlásról a következőket tudjuk megállapítani. A kisterű csúcs jelenléte 12 K-en, ami a Fe/B/Ag rétegsorrendű mintákban (A1, A2) meghatározó járulék, 60 at% feletti B-koncentrációt jelez, ahol az ötvözet nem-mágnesessé válik. (Az izomér eltolódás és a kvadrupól felhasadás nem változnak olyan mértékben ebben a tartományban, hogy a nagy B-koncentrációjú tartományra pontosabb becslést lehessen adni.) A kisterű csúcs arányának hőmérsékletfüggése szobahőmérséklet alatti Curie hőmérsékletű tartományokat jelez, ami az 50-60 at% B-tartományra jellemző. A 25 T körüli széles csúcs átlagosan 30 at% körüli B-tartalmat jelez, de ennek a csúcsnak a szélessége nagyobb, mint a gyorsított ötvözetekben tapasztalható, így ezen érték körül is egy szélesebb eloszlás található. Az átlagos hiperfinom terek alapján a Fe/B és a B/Fe határrétegekben az átlagos koncentráció $\text{Fe}_{59}\text{B}_{41}$, illetve $\text{Fe}_{47}\text{B}_{53}$ összetételnek felel meg. Kristályos Fe-B ötvözet jelenlétére utaló komponenst nem tudtunk elkülöníteni és az elektronmikroszkópia sem tudott kimutatni.

Az eddigieket összefoglalva, a vizsgált mintákban lényeges különbséget tudtunk kimutatni a Fe/B és B/Fe határrétegek között. Mind a két határréteg típusban egy nagyon széles, valószínűsíthetően a teljes koncentráció-tartományra kiterjedő atomi eloszlást tapasztaltunk, de a Fe/B határrétegben a 60 at% B körüli, míg a B/Fe határrétegben a 30 at% B körüli tartományok a meghatározóak. Az átlagos hiperfinom terek alapján az átlagos koncentrációk különbsége 12 at%-ra tehető. A vizsgált különböző rétegsorrendű mintáknak az elektronmikroszkópia által kimutatott különböző morfológiája azonban felveti a kérdést, hogy a különbség nem tulajdonítható-e a rétegek rétegsorrendfüggő hullámosságának. Erre a kérdésre azok a vizsgálatok adták meg a választ, amelyekben a kisebb hullámosságú, B/Fe/Ag rétegsorrendű mintákban az Ag rétegvastagságát változtattuk.



4.7 ábra

A $[2 \text{ nm B} / 2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / x \text{ nm Ag}]_4$ mintasorozat néhány kiválasztott elemének 12 K-en mért Mössbauer-spektruma az amorf Fe-B határréteghez (piros) és a réteghez (fekete) tartozó alspektrumok feltüntetésével. Az amorf komponensre meghatározott hiperfinomtér-eloszlások az ábra jobb oldalán vannak feltüntetve.



4.8 ábra

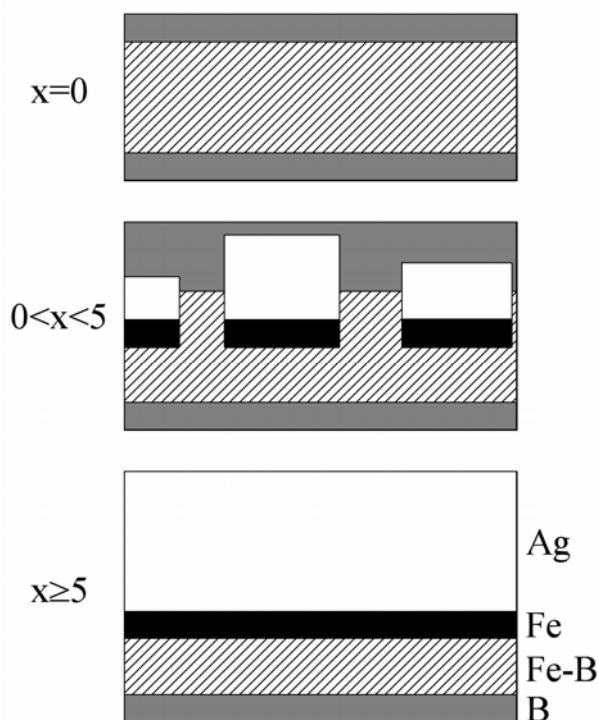
Szobahőmérsékleti (négyzet) és 13 K-es (kör) Mössbauer-mérésekben az amorf komponens aránya (üres szimbólum) és átlagos hiperfinom tere (teli szimbólum) a $[2 \text{ nm B} / 2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / x \text{ nm Ag}]_4$ mintasorozatra.

Az Ag-vastagság változásának a hatását az alábbi mintasorozaton vizsgáltuk:

Si / 5 nm Ag / $[2 \text{ nm B} / 2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / x \text{ nm Ag}]_4$ / fedőréteg,

amelyben az Ag $x=0.2, 0.4, 1, 2, 4, 5$, és 10 értékek szerint változott. A mintasorozat két-két elemét itt is együtt készítettük, azzal a különbséggel, hogy az egyik mintában az Ag-réteg mindig tovább lett növesztve, miközben a másik minta kitakarás mögött volt. A 12 K-en mért spektrumokra és az azokból meghatározott hiperfinomtér-eloszlásokra a 4.7 ábrán láthatunk néhány példát. Az amorf hányad területarányának és átlagos hiperfinom terének szobahőmérsékleti és 13 K-es értékeit a 4.8 ábrán tüntettük fel.

Látható, hogy 5 nm Ag vastagság alatt jelentős változás van az amorf határrétegi ötvözet arányában és hiperfinomtér-eloszlásában. A változásokat egy a 4.9 ábrán vázolt egyszerű kép alapján könnyen megérthetjük. Ez azon a feltételezésen alapul, hogy 5 nm vastagság alatt az Ag-réteg nem tökéletesen összefüggő. Tökéletesen összefüggő Ag-réteg esetén, a Fe-réteg nem keveredhet a felette levő B-réteggel, azaz csak B/Fe határrétegek vannak a mintában. Ha az Ag-



4.9 ábra

Az Ag-vastagság változásával, a határrétegi keveredés folyamán létrejövő szerkezet sematikus felépítése a $[2 \text{ nm B} / 2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / x \text{ nm Ag}]_4$ mintákban.

réteg teljes mértékben hiányzik ($x=0$), a Fe-réteg mindkét oldalán történik keveredés és amint korábban megállapítottuk [3.41] és a 4.1 ábrán is látható, a 2 nm Fe-réteget teljes mértékben érinti. E között a két véglet között különböző méretű Ag szigetek találhatók a mintában, amelyek az alattuk fekvő Fe-rétegbe a B felülről történő keveredését megakadályozzák. Az Ag által fedett területek aránya nyilvánvalóan növekszik az Ag vastagság növelésével. A lefedett területek arányának növekedésével folyamatosan csökkennie kell az amorf komponens arányának és ez a csökkenés a felső, azaz Fe/B határréteg arányának csökkenéséből származik. Az 4.7 ábrán látható hiperfinomtér-eloszlások, illetve az átlagértékek 4.8 ábrán látható változása tehát úgyszintén a Fe/B és B/Fe határrétegek különbözőségét bizonyítja. Az átlagos hiperfinom tér mintegy 3 T növekedése az Ag-záróréteg közbeiktatásának hatására a Fe-koncentráció körülbelül 6 at% átlagos növekedésnek feleltethető meg [4.21], azaz a B/Fe határréteg Fe-koncentrációja ennyivel nagyobb a két határréteg összességére vett átlagnál. Figyelembe véve a két határrétegben lévő Fe-atomok számának közel azonos mennyiségét, ebből a B/Fe és a Fe/B határrétegek között 12 at% körüli átlagos koncentráció-különbséget becsülhetünk. Ez jól egyezik az 5 nm Ag rétegvastagság mellett növesztett különböző rétegsorrendű minták összehasonlításából kapott értékkel alátámasztva azt az elektronmikroszkópos megállapítást, hogy az 5 nm vastag Ag-réteg már a Fe/B/Ag rétegsorrendű mintában is folytonos réteget képez.

A határrétegek átlagos koncentrációjából a B/Fe és a Fe/B határrétegek tényleges vastagságát is meg tudjuk becsülni. Az eddigiekben, amint a 4.3 fejezetben leszögeztük, határréteg-vastagságon csak azt értettük, hogy milyen vastag Fe-rétegből képződik határréteg. Ez

az alsó és a felső határréteg esetén egyaránt 1 nm körüli értéknek adódott. Ha kiszámítjuk, hogy milyen vastag B-réteg szükséges ahhoz, hogy a határrétegekre meghatározott átlagos $\text{Fe}_{59}\text{B}_{41}$, illetve $\text{Fe}_{47}\text{B}_{53}$ koncentráció kialakuljon, 0.5 nm és 0.7 nm értékeket kapunk. Ezek alapján a 4.4 ábrán látható két minta esetén az Ag-rétegek között az alábbi rétegek vannak:

$$1 \text{ nm Fe} / 1.7 \text{ nm Fe}_{47}\text{B}_{53} / 1.3 \text{ nm B} \quad (\text{A1-e})$$

$$1.5 \text{ nm B} / 1.5 \text{ nm Fe}_{59}\text{B}_{41} / 1 \text{ nm Fe} \quad (\text{B1-e}).$$

Ezek szerint a 4.4 ábrán az Ag-rétegek közötti tartományban jelentkező, a kontrasztok alapján egy viszonylag éles határvonallal szétváló, de egyaránt amorf jellegű tartományokat mint amorf Fe-B ötvözet és amorf B azonosíthatjuk. Az 1 nm körüli vastagságú Fe-rétegek nem megkülönböztethetők, vagy a nagyon kis szemcseméret vagy az Ag és a Fe közötti epitaxia miatt.

Felvetődhet még a kérdés, hogy a mindkét határréteg esetében tapasztalt széles hiperfinomter-eloszlás nem lehet-e laterális inhomogenitások következménye. Ezt a tapasztalt változások konzisztens rétegvastagság-függése (lásd a 4.1, 4.5 és 4.8 ábrákat) valószínűtlenné teszi. A hiperfinomter-eloszlások elsődlegesen a Fe-atomok környezeteinek a növesztés iránya mentén történő változását tükrözik. A bórréteg határán elhelyezkedő, ezért több B-szomszédal rendelkező Fe-atomok a kis hiperfinom terű, vagy nem mágneses komponensekhez, míg a Fe-réteg határán elhelyezkedő atomok a nagy hiperfinom terű komponensekhez adnak inkább járulékot.

Összefoglalóan tehát elmondhatjuk, hogy a Fe-B-Ag multirétegek vizsgálata megmutatta, hogy a multi-hármasrétegek szerkezeti tulajdonságai erőteljesen függhetnek a rétegsorrendtől. A Fe/B/Ag multirétegekben a rétegek hullámossága sokkal nagyobb, mint a B/Fe/Ag sorrendű multirétegekben és ez a különbség megnehezíti az alsó és felső, azaz esetünkben a B/Fe és Fe/B határrétegek összehasonlítását. Megmutattuk viszont, hogy egyfajta rétegsorrendet vizsgálva is megállapítható egy réteg alsó és felső határrétegének különbözősége, ha az elválasztó réteggént használt harmadik elem a másik két elemmel nem keveredik. B/Fe/Ag rétegsorrendű mintákban az Ag vastagság változtatásával egyértelműen kimutattuk a két fajta határréteg átlagos összetételének a különbségét. Megmutattuk, hogy a Fe/B határréteg B dúsabb, mint a B/Fe határréteg. Az átlagos koncentráció-különbséget 12 at%-ra becsüljük körülbelül azonos, 1.7 nm és 1.5 nm határréteg-vastagság mellett.

Hivatkozások

- 4.1. Nanomagnetism, Ultrathin Films, Multilayers and Nanostructures, D.L. Mills J., and A.C. Bland eds., Elsevier B.V., 2006.

- 4.2. F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey, and R. F. Willis, *Advances in Physics* **47**, 511 (1998).
- 4.3. I. N. Mastorakos, H. M. Zbib, and D. F. Bahr, *Appl. Phys. Letters* **94**, 173114 (2009).
- 4.4. B. Altunçevahir and A. R. Koymen, *J. Appl. Phys.* **90**, 2939 (2001)
- 4.5. R. Ranchal, C. Aroca, M. C. Sánchez, P. Sánchez, E. López, *Appl. Phys. A* **82**, (2006).
- 4.6. X. Li, Z. Zhao, S. Huang, L. Pan, Y. Chen, X. Yang, and Z. Sun, *Chinese Science Bulletin* **54**, 608 (2009).
- 4.7. C. Godet, J. Kanicki, and A. V. Gelatos, *J. Appl. Phys.* **71**, 5022 (1992).
- 4.8. B. Altunçevahira and A. R. Koymen, *J. Appl. Phys.* **90**, 2939 (2001).
- 4.9. J. Grabis, A. Bergmann, A. Nefedov, K. Westerholt, and H. Zabel, *Phys. Rev. B* **72**, 024438 (2005).
- 4.10. D. Lim, K. Kim, S. Kim, W. Y. Jeung, and S. Lee, *IEEE Transactions on Magnetics* **45**, 2407 (2009).
- 4.11. N.P. Barradas, J. C. Soares, M. F. Dasilva, F. Pászti, E. Szilágyi, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* **94**, 266 (1994).
- 4.12. S. Hofmann, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 827 (1998).
- 4.13. P. Süle, M. Menyhárd, L. Kótiş, J. Lábár, W. F. Egelhoff, Jr., *J. Appl. Phys.* **101**, 043502 (2007).
- 4.14. J. D. R. Buchanan, T. P. A. Hase, B. K. Tanner, P. J. Chen, L. Gan, C. J. Powell, and W. F. Egelhoff, Jr., *Phys. Rev. B* **66**, 104427 (2002).
- 4.15. T. Shinjo and W. Keune, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 598 (1999).
- 4.16. A. Gupta, D. Kumar, and V. Phatak, *Phys. Rev. B* **81**, 155402 (2010).
- 4.17. *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. Massalski, American Society for Metals, Materials Park, Ohio, 1986.
- 4.18. R. Steiner, H. G. Boyen, M. Krieger, A. Plettl, P. Widmayer, P. Ziemann, F. Banhart, R. Kilper, and P. Oelhafen, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **76**, 5 (2003).
- 4.19. P. A. Kearney, J. M. Slaughter, D. Hong Shen, and C. M. Falco, *J. Vac.Sci. Technol. A* **13**, 78 (1995).
- 4.20. W. Hoving, F. van der Woude, K. H. J. Buschow, and I. Vincze, *J. Non-Cryst. Solids* **61–62**, 421 (1984).
- 4.21. G. Xiao and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **35**, 8763 (1987).
- 4.22. C. L. Chien and K. M. Unruh, *Phys. Rev. B* **24**, 1556 (1981).

5. Ultravékony vasrétegek

Amikor egy elemi réteg vastagsága megközelíti az atomi távolságokat külön határréteg már nem különböztethető meg, a réteg maga egy kvázi kétdimenziós határfelület lesz. A kétdimenziós mágneses rendszerek tulajdonságai már régóta intenzív kutatások tárgya. Az elméleti modellszámítások [5.1, 5.2] alapján, egyetértés található abban, hogy egy egyatomos réteg csak nem elhanyagolható mágneses anizotrópia esetében lehet ferromágneses. A tömbi viselkedésből a kétdimenziós viselkedésbe való átmenet során, azaz a rétegvastagság csökkenésével, elméletileg és kísérletileg egyaránt az alábbi jellegzetes változások figyelhetők meg [5.3, 5.4]:

- i) csökken a Curie hőmérséklet
- ii) a redukált mágnesezési görbe ($M(T)/M(0)$ versus T/T_c) alatta marad a tömbinek,
- iii) a réteg síkjára merőleges felületi mágneses anizotrópiajárulék esetenként meghaladja az alaki anizotrópiát.

A kísérleti eredmények értelmezésénél általános problémaként vetődik fel, hogy milyen szerepet játszanak a megfigyelt változásokban a rétegek különböző jellegű tökéletlenségei (lépcsők, felületi durvaság, véges laterális kiterjedés, stb.) és a szennyezők, illetve a rétegnövekedés során fellépő atomi keveredés. Ennek egyik jó példája, a „mágnesesen halott” rétegek immár több mint 40 éves problémája. Nemesfémhordozóra (Cu, Ag, Au) elektrolitikusan növesztett Fe- és Ni-réteg mágnesezettségét mérve a mintanövesztés közben, a mágneses jelleg csak három atomi réteg vastagság elérése után jelent meg a makroszkópikus mérésben [5.5]. Ugyanakkor például különböző hordozókra ultravákuum körülmények között epitaxiálisan növesztett vékony Fe-rétegek in situ Mössbauer-vizsgálata nem támasztotta ezt alá [5.3]. Később, Ni esetén is bebizonyosodott, hogy az elektrolitikus előállítás műterméke a jelenség [5.6]. Nyilvánvaló, hogy a hordozó és a réteg közötti keveredésnek és a felületi durvaságnak a jelenségben játszott szerepét nem könnyű elkülöníteni és véges hőmérsékleteken a szuperparamágnesség lehetősége is fennáll. Mindezek ellenére a szupravezető és ferromágneses rétegek közötti kölcsönhatás vizsgálata kapcsán ez a kérdés más hordozókra, például Pb, vonatkozóan ismételten felvetődött [5.7].

A vákuummal vagy a nem-mágneses ezüsttel határos Fe felületen az elméleti számítások a mágneses momentum tömbihez viszonyított növekedését ($\approx 20\%$) jósolták [5.8, 5.9, 5.10]. Ugyanakkor a hiperfinom tér értékére, a felületi atomok által érzékelt kisebb vezetésielektronpolarizációs járulék miatt, a tömbi értéknél kisebb értéket adtak. Ez ellentmond azoknak a kísérleti eredményeknek [5.3, 5.11, 5.12, 5.13], amelyek mindegyike az alacsonyhőmérsékleti mérésekben egy 35 T és 36 T közötti mágneses felhasadású, szélesebb komponenst megjelenését

látta a Fe-réteg belsejének megfeleltetett 34 T körüli komponens mellett. A gyorsabb hőmérsékleti csökkenés miatt ugyanakkor a felületi komponens mágneses felhasadása szobahőmérsékleten kisebb a tömbi értéknél. Az egyes komponenseknek a réteg belsejéhez, illetve a határréteghez rendelése azonban csak a nominális szerkezeten alapult. Több komponens megjelenése esetén a spektrumok értelmezése különböző hibahelyek, például atomi lépcsők ad hoc feltételezésével történt [5.14].

Vizsgálataink során a Fe-Ag mutirétegek esetén azt tapasztaltuk, hogy ugyan a rétegek között nincs jelentős keveredés, de 1 nm vastagság alatt a Fe-rétegek nem összefüggőek és a Fe-szigetek morfológiája elektronmikroszkópiával sem határozható meg. Az alacsony hőmérsékleti és külső mágneses térben végzett Mössbauer-mérések, a szuperparamágneses tulajdonságok vizsgálatán keresztül lehetővé tették, hogy azonosítsuk a szemcsék átlagos méretét és megmutassuk, hogy a szemcsék felületén elhelyezkedő, Ag-szomszédokkal rendelkező Fe-atomok hiperfinom tere alacsony hőmérsékleten is kisebb, mint a szemcse belsejében lévő Fe-atomoké. A szuperparamágneses tulajdonságokkal összefüggésben vizsgáltuk a nagy mágneses terekben sem telítődő mágneses ellenállás okát. Megmutattuk, hogy azt az átlagos méretű szuperparamágneses szemcsék és a mágneses vagy Mössbauer-mérésekkel nem kimutatható mennyiségű, néhány atomból álló kis klasztereken történő együttes szórás magyarázza. Így a mágnesesellenállás-mérések kiegészítik a másik két módszerrel történő szemcseméret-meghatározást. A granuláris tulajdonságok ellenére a vizsgált minták mágneses tulajdonságai között megjelent az Ag-rétegre epitaxiálisan növesztett ultravékony felületi Fe-rétegek esetében is tapasztalt [5.13], merőleges mágneses anizotrópia. Ezt az epitaxiális növekedésből származó feszültségekkel magyaráztuk.

A néhány atomi síkból álló Fe-rétegek mágneses tulajdonságainak vizsgálatára a Fe-Al rendszer bizonyult alkalmasabbnak, bár multirétegek esetén nagymértékű keveredés történik a határfelületen [5.15-5.18]. Elektronmikroszkópos vizsgálataink szerint egy nem-mágneses FeAl határréteg képződik, és ezen épül fel a tck-Fe réteg. A tck-Fe rétegek tényleges vastagságát Mössbauer-mérésekből tudtuk meghatározni, a tck-Fe rétegben Al-szomszédokkal rendelkező Fe-atomok száma alapján. Ezt a lokális környezeteknek és a hiperfinom tereknek az ötvözet fázisokból ismert viszonya tette lehetővé. A vizsgálatokat kiterjesztettük mechanikailag őrlött sztöchiometrikus, és vastöbbletes FeAl ötvözetekre is. Ezekben az őrlés hatására a B2 típusú rendezettség megszűnik és antifázisú szemcsehatárok keletkeznek. Hőkezeléssel a szemcséken belül a B2 típusú rendezettség helyreállítható és a nanoszemcsék felületén a Fe-koncentrációjától függő vastagságú Fe-vékonyréteg hozható létre. A multirétegekben és az őrlött mintákban a Fe rétegvastagság függvényében a következőket figyeltük meg:

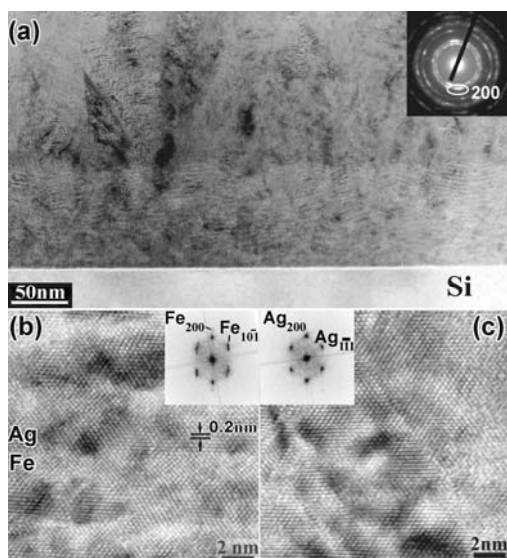
- i) Két atomsík vastagságú Fe-rétegek ferromágnesesek, és a multirétegek esetén szokatlanul nagy, a rétegek síkjában fekvő mágneses anizotrópia figyelhető meg. Az őrzött mintákban a néhány nanométeres sugarú görbült felület még nagyobb mágneses anizotrópiát eredményez. A ferromágneses viselkedést a hőmérséklet növelésével részben elfedi a szuperparamágnesség megjelenése.
- ii) Három vagy több atomsík vastagságú rétegek megjelenése a mágneses anizotrópia jelentős csökkenését eredményezi és a mágnesezettség tömbi jellegű hőmérsékletfüggése figyelhető meg. Az extrapolált Curie hőmérséklet a tömbi értéknél alacsonyabbnak adódott, ami azonban a Fe-rétegbe keveredett Al-szennyezőknek is tulajdonítható.

5.1 Fe-Ag granuláris multirétegek

A mintákat termikus párologtatással készítettük, részben a 4.2 fejezetben leírt berendezésben, részben egy Knudsen-cellákkal felszerelt molekulásugaras epitaxia (MBE) berendezésben, amelynek az alapvákuuma 10^{-8} Pa volt. A különböző berendezésben készült azonos nominális összetételű minták között nem találtunk különbséget. Az előforduló kis mennyiségű ($\approx 5\%$) oxidfázis elsősorban a minta utóéletének (hordozóról történő eltávolítás, normál atmoszféra alatti mintakezelés, stb.) tudható be.

Különböző rétegvastagságú mintákat vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy 1 nm alatti Fe rétegvastagságok esetén a minták szuperparamágneses tulajdonságokat mutatnak [5.19], ami arra utal, hogy a rétegek makroszkópiusan nem összefüggőek. Az ilyen nem keveredő elemekből álló és nem összefüggő rétegeket is tartalmazó szerkezetre az irodalomban gyakran a granuláris multiréteg elnevezést használják. A Fe-Ag granuláris multirétegek szerkezeti vizsgálatát nehezíti, hogy a tck-Fe diffrakciós vonalai szinte teljesen egybeesnek az lck-Ag vonalaival, ezért diffrakciós jellegű mérésből a szemcsék méretére és szerkezeti tulajdonságaira nem tudunk következtetni. A szemcseméretet megkíséreltük elektronmikroszkópos vizsgálatokkal meghatározni. A Fe-Ag multirétegek esetén a keresztmetszeti vizsgálatokhoz történő mintakészítést nehezíti, hogy az Ag diffúziója és a szemcseméret növekedése már $100\text{--}200^\circ\text{C}$ hőmérsékleten megkezdődik és ezért speciális vékonyítási eljárás szükséges. Ennek során egy folyékony nitrogénnel hűtött mintatartóban történt a kis energiájú és kis beesési szögű Ar^+ -ionokkal történő maratás. A különböző rétegvastagságú minták összehasonlításánál a mintavékonyításból esetlegesen adódó különbségeket kizártuk azzal, hogy egy olyan mintán történt a vizsgálat, amiben különböző rétegvastagságú tartományok voltak, amint az 5.1 mutatja.

5.1 ábra



Si/2.6 nm Ag/[2.6 nm Ag/1.5 nm Fe]₂₅/[2.6 nm Ag/0.2 nm Fe]₇₅/2.6 nm Ag minta TEM képe.

(a) a teljes minta világos látóterű képe mutatja a különböző periodicitású alsó és felső tartományokat. A betét a diffrakciós gyűrűket mutatja, kiemelve a 200 textúrát mutató vonást.

(b) a [2.6 nm Ag/1.5 nm Fe]₂₅ tartomány nagyfelbontású képe

(c) a [2.6 nm Ag/0.2 nm Fe]₇₅ tartomány nagyfelbontású képe

Az 5.1 (a) ábrán látható, hogy a minta polikristályos és jól megfigyelhető benne az oszlopos növekedésből származó szerkezet, valamint egy kis mértékű textúráltság. Az 5.1 (b) nagyfelbontású képen látszik, hogy az 1.5 nm vastag Fe-rétegek az oszlopos szerkezeten belül epitaxiálisan nőnek az Ag-rétegekre az $(100)\text{Fe} \parallel (100)\text{Ag}$, $[010]\text{Fe} \parallel [011]\text{Ag}$ orientációval. A granuláris tartományban viszont az 5.1 (c) nagyfelbontású képen sem különíthetők el tck-Fe tartományok és a Fe-szemcsék jelenlétére csak a nagyszámú diszlokáció utalhat. A TEM mérésekkel tehát a szuperparamágneses mérettartományban nem tudtunk képet kapni a szemcsék méretéről és alakjáról és felvetődött annak a lehetősége, hogy a Fe-szemcsék nem tck szerkezetűek. A nagyfelbontású képek lapcentrált köbös (lck), vagy esetleg tetragonálisan torzult (lct) szerkezetet valószínűsítene a kisméretű szemcsék esetén.

A szuperparamágneses anyagokban a mágnesezettség hőmérsékletfüggéséből és külső tértől való függéséből lehet a mágnese szemcseméretre következtetni. A Néel-Brown modell alapján a szuperparamágneses blokkolási hőmérséklet [2.11]:

$$T_B \sim \frac{KV}{k_B} \quad (5.1)$$

ahol k_B a Boltzmann állandó, K az anizotrópiaenergia, és V a szuperparamágneses szemcse térfogata. A mágnesezettség hőmérsékletfüggését külső térben az $L(T, B)$ Langevin-függvény írja le az alábbiak szerint:

$$\begin{aligned} M(T, B) &= M_s(T)L(T, B) \\ L(T, B) &= \coth \frac{\mu_G B}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu_G B} \end{aligned} \quad (5.2)$$

ahol $M_s(T)$ a telítési mágnesezettség, B a külső mágnese tér, μ_G a szemcse mágnese momentuma, μ_B a Bohr magneton.

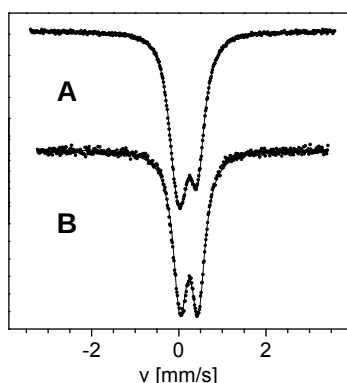
A szuperparamágneses tulajdonságok részletesebb vizsgálatára két mintát választottunk:

$$(A) \quad [0.2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / 2.6 \text{ nm Ag}]_{75}$$

$$(B) \quad [0.2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / 5.4 \text{ nm Ag}]_{75}.$$

A minták tömbi mágnesezettségének mérése 40 K és 12 K szuperparamágneses blokkolási hőmérsékletet mutatott. A mágnesezettség hőmérséklet- és külsőtér-függéséből (5.2) alapján 267 és 90 Fe-atomból álló szemcseméret adódott [5.20], ami (5.1) alapján összhangban van a kapott T_B értékekkel és 0.25 nm atomi távolságokkal számolva 1.8, illetve 1.2 nm átlagos szemcseméretnek feleltethető meg.

A szuperparamágneses tulajdonságok tehát arra engedtek következtetni, hogy a granuláris multirétegekben kialakuló Fe-szemcsék méretét az Ag rétegvastagság is befolyásolja. Nagyobb Fe rétegvastagságú Ag/Fe kettősrétegeken történt vizsgálat azt mutatta, hogy az Ag-réteg vastagsága befolyásolja a Fe-rétegek hullámosságát és felületi durvaságát [5.21]. Ez alapján



5.2 ábra

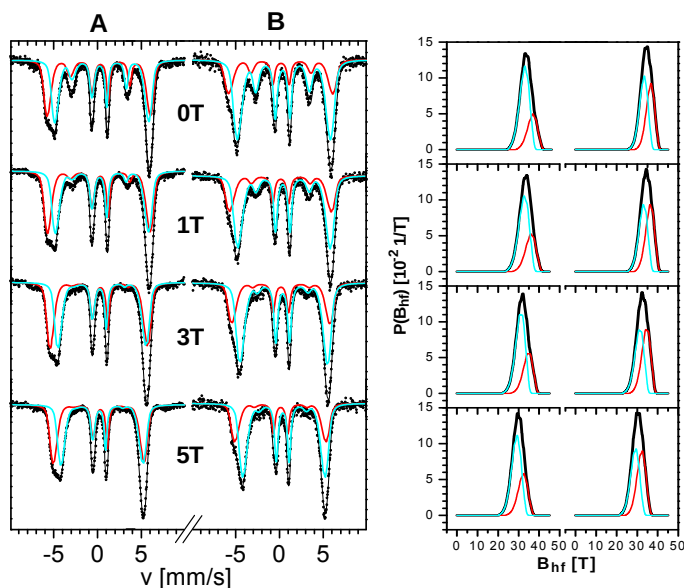
(A) $[0.2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}/ 2.6 \text{ nm Ag}]_{75}$ és(B) $[0.2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}/ 5.4 \text{ nm Ag}]_{75}$

granuláris multirétegek szobahőmérsékleti spektruma.

elképzeltető, hogy különböző hullámosságú Ag-felületeken a Fe-szemcsék növekedése különböző, ami kisebb rétegvastagságoknál a szemcseméret különbözőségében jelentkezik. A szemcseméret mágneses mérésekből történt fenti meghatározásának azonban még hiányossága, hogy azon a feltevésen alapszik, hogy az egyes szemcsék között nincs mágneses kölcsönhatás.

A szemcseméret Mössbauer-spektroszkópiai méréssel is meghatározható. A minták 5.2 ábrán látható szobahőmérsékleti spektruma az alacsony T_B -nek megfelelően paramágneses. A kvadrupól felhasadás nagysága (0.42 mm/s) és a nagy izomér eltolódás (0.24 mm/s) egyaránt arra utal, hogy a Fe-atomok többsége nem tck környezetben van. Mint láttuk a TEM eredmények is valószínűsítik, hogy a kisméretű szemcsék nem tck szerkezetűek, hanem lck vagy esetleg lct.

A két minta 4.2 K-en mért, valamint a minta síkjára merőlegesen alkalmazott külső terekben mért spektrumai az 5.3 ábrán láthatóak. Az első fontos megállapítás az, hogy a vonalintenzitások ($I_{2-5} < 1$) a mágnesezettségnek a minta normálisához közeli irányát mutatják, hasonlóan az epitaxiálisan növesztett multirétegekhez [5.13]. Ha a nominális Fe rétegvastagságot növeljük, a mágnesezettség fokozatosan változva 1 nm érték körül már a minta síkjába mutat [5.19]. A merőlegeshez közeli mágnesezettségi irány tehát a nemfolytonos rétegekhez köthető. Ez valószínűtlenné teszi, hogy a felületi anizotrópia magyarázza a mágneses anizotrópia síkból



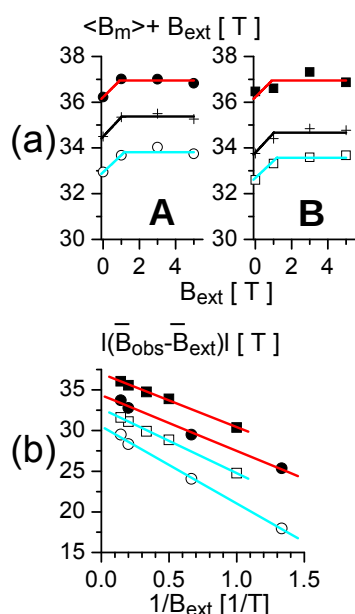
5.3 ábra

(A) $[0.2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}/ 2.6 \text{ nm Ag}]_{75}$, és(B) $[0.2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}/ 5.4 \text{ nm Ag}]_{75}$

granuláris multirétegek spektruma és hiperfinomtér-eloszlása 4.2 K-en, az ábrán feltüntetett külső térben. Az illesztett spektrumok és a teljes téreloszlások (fekete) mellett feltüntetjük a szemcse belsejéhez (piros) és a határfelülethez (kék) rendelt komponensét is.

kimutató irányát. Nagyobb rétegvastagság esetén a TEM mérésben (5.1 ábra) látható volt, hogy a Fe- és Ag-rétegek ugyan polikristályosak, de a növekedési oszlopokon belül fennáll az epitaxiális viszony a Fe és az Ag között. Valószínűsíthető, hogy az epitaxiális növekedésből származó feszültség okozza a merőleges anizotrópiát, ami a réteg további növekedése során diszlokációk képződése révén feloldódhat.

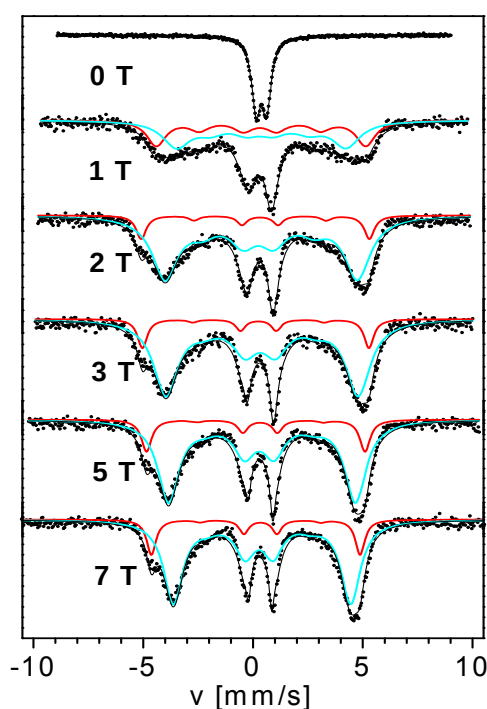
Az 5.3 ábrán látható spektrumok mindkét minta esetében széles, de jól láthatóan strukturált vonalakat mutatnak, amelyek két komponensre bonthatók. A kiszélesedett vonalak a hiperfinomtér-eloszlással történő leírást teszik szükségessé, amelyhez a binomiális eloszlások módszerét [2.6] alkalmaztuk. A spektrumok szembevető vonása, hogy a két szélső vonal intenzitása és szélessége nagyon különböző. Ezt az izomér eltolódások és a mágneses felhasadások közötti korreláció okozza, amit a binomiális eloszlások módszerével történt kiértékelésben (2.5) és (2.6) szerint lineáris összefüggéssel közelítünk. A kvadrupól felhasadás jelenléte, ami a szobahőmérsékleti spektrumok alapján nyilvánvaló, abban mutatkozik meg, hogy a 2. és 5. vonalak nem mutatják a két szélső vonal aszimmetriáját. (Itt meg kell jegyezni, hogy a mágneses felhasadás mellett jelentkező kvadrupól felhasadás (2.4) szerint kisebb, mint a paramágneses állapotban mérhető.) Az 5.4 (a) ábra a meghatározott hiperfinomtér-eloszlások és az azokban megkülönböztetett két komponens átlagértéke alapján számított $B^+ = \langle B_m \rangle + B_{ext}$ mennyiséget mutatja. Megállapítható, hogy mind az $I_{2,5}$ vonalintenzitások nullává válása, mind a B^+ mennyiség nagy terekben konstans értéke mindkét mintában a mágneses momentumoknak a tér irányával párhuzamos rendeződését mutatja. Ebből az következik, hogy a hiperfinomtér-eloszlásokat már nem befolyásolhatja a szuperparamágneses viselkedés, ami - amint a 2. fejezetben bemutattuk - lassú relaxáció esetén a mágneses felhasadás csökkenését és a spektrumvonalak kiszélesedését eredményezi. A mágneses térben végzett mérések bizonyítják,



5.4 ábra

(a) az 5.3 ábrán látható eloszlások (fekete), valamint nagy (piros) és kisterű (kék) komponensének átlagértékéből számított B^+ értékek a külső tér függvényében a két mintára.
(b) Az A minta (kör) 150 K és a B minta (négyzet) 50 K hőmérsékleten mért spektrumainak nagyterű (piros) és kisterű (kék) komponenséből meghatározott B_{hf} értékek a külső tér reciprokl értékének függvényében.

hogy a két minta spektrumában, illetve az abból meghatározott hiperfinomtér-eloszlásokban jelentkező különbségek a lokális környezetek különbözőségét tükrözik. A lokális környezetekben a legnagyobb különbség egy szemcse felületén és annak belsejében levő Fe-atomok között van. (Egyes nagyobb szemcsék tck szerkezete, vagy egy kevés Ag-szennyező jelenléte a szemcse belsejében csak kisebb arányú változást eredményezne.) Ha a mágneses mérések alapján azt feltételezzük, hogy a B minta átlagos szemcsemérete kisebb, úgy a két komponens arányának változása alapján a kisterű komponenszt kell a szemcsehatárhoz, a nagyterűt pedig a szemcse belsejéhez rendelni. A szemcsehatár-komponens arányából (53% és 70% az A, illetve B mintára) megbecsülhetjük a szemcseméretet. Gömb alakú szemcséket és 0.2 nm vastag (azaz kb. 1 atomi réteg) határréteget feltételezve 1.8 nm és 1.2 nm szemcseátmérőt



5.5 ábra

A [0.2 nm ^{57}Fe / 5.4 nm Ag] $_{75}$ multiréteg, (B minta) 50 K-en mért spektruma az ábrán jelölt külső mágneses terekben, a spektrumokra illesztett két komponens feltüntetésével.

kapunk. Ez megegyezik a mágnesezettség mérésekből számítható értékkel.

A mágneses mérésben meghatározott T_B hőmérséklet környékén a Mössbauer-spektrumban a 2.4 ábrán szemléltetett változások következnek be és elegendően magas hőmérsékleten a mágneses felhasadás megszűnik. Ezt mutatja a B minta esetén az 5.5 ábrán látható 50 K-es mérés. Külső mágneses tér alkalmazása esetén a relaxáció lelassul és a mágneses felhasadás ismét megjelenik, amint az 5.5 ábrán látható. A mágnesesen felhasadt spektrumoknak lényegesen szélesebbek a vonalai, mint 4.2 K-en, de a két komponenszt jelző struktúráltság felfedezhető bennük. A felhasadás térfüggéséből a mágneses mérésekhez hasonlóan az átlagos szemcseméret meghatározható. Elegendően nagy tér ($\mu B_{ext} \gg k_B T$, ahol μ a szemcse mágneses momentuma) esetén alkalmazható a Langevin függvény lineáris közelítése [5.22], ami az alábbi összefüggésre vezet:

$$\left| \vec{B}_{obs} - \vec{B}_{ext} \right| \cong B_{hf} \left(1 - \frac{k_B T}{\mu B_{ext}} \right) \quad (5.3)$$

A fenti mennyiséget az I_{2-5} amplitúdók figyelembevételével, a mért hiperfinom tér és a külső tér által bezárt szögre vonatkozó (2.9) összefüggés segítségével számítottuk ki és a külső tér reciprok értékének függvényében az 5.4 (b) ábrán mutatjuk. A szemcse belsejéhez rendelt nagyterű komponens térfüggésére illesztett egyenesek $B_{hf}k_B T/\mu$ meredekségéből és B_{hf} tengelymetszetéből meghatározott paramétereket az 5.1 táblázatban összegezzük a két mintára.

minta	B_{hf} [T]	μ [μ_B]
(A)	34.3	1121
(B)	37.0	420

5.1 táblázat

Az 5.4(b) ábra alapján a nagyterű komponensből meghatározott B_{hf} és μ paraméterek az (A) és (B) mintára.

Megállapítható, hogy a (B) minta esetében a B_{hf} jól egyezik az 5.4 ábrán látható 4.2 K-es értékkel. Az (A) minta esetén kevéssel alatta marad, amit a magasabb mérési hőmérsékletnek (150 K) tulajdoníthatunk. A meghatározott μ értékekből az (A) és (B) minta átlagos szemcsemérete 2.2 nm, illetve 1.6 nm, 2.2 μ_B átlagos Fe momentumot feltételezve. Az 5.4 (b) ábrán látható, hogy a kisterű komponens mágnesestér-függése jól követi a nagyterű komponensét. Ez alátámasztja, hogy a spektrumban megfigyelhető két komponenst a szemcse belsejéhez, illetve a határfelületéhez rendeljük, és nem különböző méretű vagy szerkezetű szemcsékhez tartozóknak feltételezzük. A kisterű komponensből az 5.4 (b) ábra alapján 1.9 nm és 1.4 nm szemcseméret adódik az (A), illetve (B) minta esetén. A különböző komponensekből számított szemcseméretkülönbsége, illetve a mágneses mérésekben kapott értékektől való eltérés nem haladja meg a röntgendiffrakciós vagy elektronmikroszkópos módszerekkel történő szemcseméret-meghatározás hibáját.

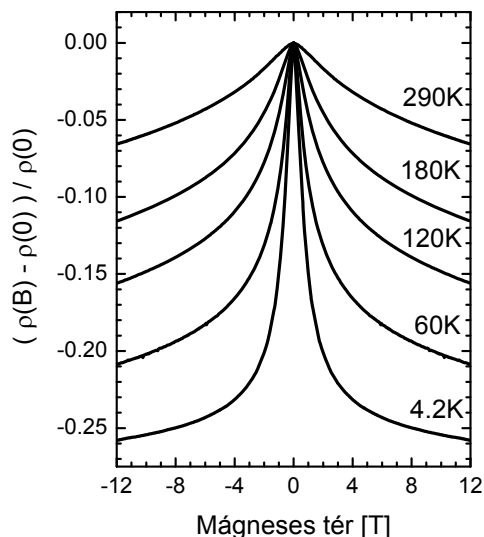
Összefoglalva az eddigieket, a Mössbauer-mérések alátámasztják azt az elektronmikroszkópos vizsgálatokban felvetődött lehetőséget, hogy a granuláris Fe-Ag multirétegekben lévő Fe-szemcsék nem tck szerkezetűek. Az alacsony hőmérsékleti mérések két jól elkülöníthető komponenst tártak fel, amelyek a felületen és a szemcse belsejében található Fe-atomokhoz rendelhetők. A felületi komponens arányából gömb alakú szemcsék feltételezésével számított szemcseméret jó egyezésben van a szuperparamágneses viselkedésből

mágnesezettség és Mössbauer-mérésekkel meghatározott szemcsemérettel. Ezekből az önkonzisztens eredményekből két további következtetés adódik:

- i) A Fe-Ag granuláris multirétegekben a Fe-szemcsék mérete nem csak a nominális Fe rétegvastagság függvénye, az Ag-réteg vastagságával is befolyásolható.
- ii) A Fe/Ag határfelületen elhelyezkedő Fe-atomok hiperfinom tere kisebb, mint a szemcse belsejében Ag-szomszédal nem rendelkező Fe-atomoké. Ez felveti azt a lehetőséget, hogy egyes mérésekben [5.3, 5.12] a Fe/Ag határfelülethez tartozó komponens azonosítása hibás volt.

Miután a mágneses szemcseméretet két különböző módszerrel, tömbi mágneses méréssel és Mössbauer-spektroszkópiával is meghatároztuk és jól egyezőnek találtuk, megmutatjuk, hogy a mágnesesellenállás-mérések alkalmasak a másik két módszer számára nem hozzáférhető szemcseméret-tartomány, a néhány atomból álló klaszterek feltérképezésére.

A mágnesesellenállás-mérések az (A) mintával nominálisan egyező összetételű, de természetes Fe felhasználásával készített mintán történetek, négy pontos módszerrel, a minta síkjában folyó áram alkalmazásával. A mágneses tér iránya szintén a minta síkjába mutatott. Az áram irányával párhuzamosan vagy arra merőlegesen alkalmazott mágneses térben mért ellenállások megegyezők voltak, ami a tér hatására történő nagy ellenállás csökkenés mellett az úgynevezett óriás mágneses ellenállás, az irodalomban használatos rövidítéssel GMR jellemző ismérve [5.23, 5.24]. Tömbi Fe-minta esetén az úgynevezett merőleges ($H \perp I$) és párhuzamos ($H \parallel I$) mágneses ellenállás előjelben is különböző. A tér nélkül mért értékkel normált, különböző hőmérsékleteken mért ellenállás-változásokat az 5.6 ábra mutatja. A nagy mágneses terekben is változó mágneses ellenállás az ún. granuláris ötvözeteket jellemzi, amelyek néhány nanométeres, fémes jellegű mágneses és nem mágneses szemcsékből épülnek fel [5.25, 5.26]. Azonos méretű szemcsékből álló szuperparamágneses rendszerre egyszerűen megmutatható, hogy a különböző

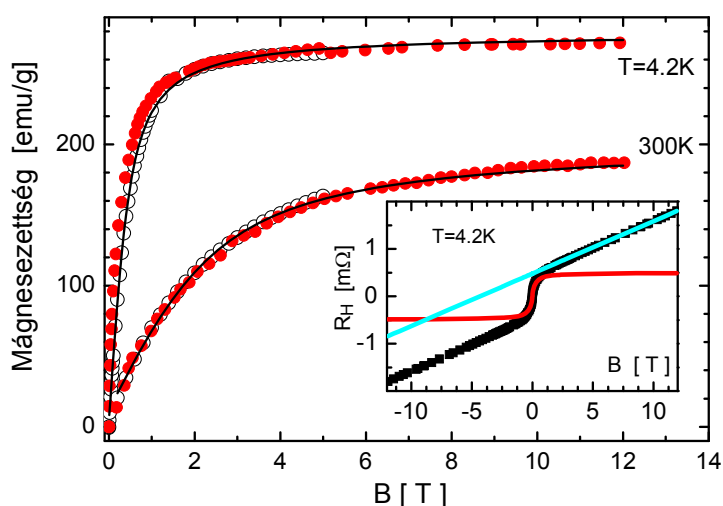


5.6 ábra

A $[0.2 \text{ nm } ^{57}\text{Fe} / 2.6 \text{ nm Ag}]_{75}$ granuláris multiréteg minta különböző hőmérsékleteken mért mágneses ellenállása.

mágnesezési irányú klasztereken rugalmasan szóródó elektronoktól származó mágneses ellenállás a minta mágnesezettségének négyzetével arányos [5.25].

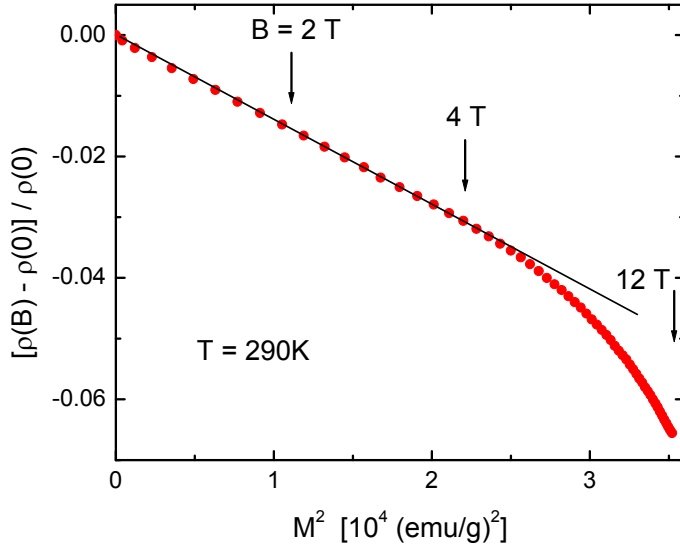
Annak érdekében, hogy a mágneses ellenállás és a mágnesezettség kapcsolatát vizsgálni tudjuk a mágnesezettség-méréseket ki kellett terjeszteni nagy mágneses terekre. A korábbiakban mutatott mágnesezettség mérések szupravezető kvantuminterferencia eszköz (SQUID) segítségével történtek, aminek a nagy érzékenysége lehetővé tette a vékony multiréteg-minták mágnesezettségének nagy pontosságú mérését, de ez csak az 5 T tér értékig alkalmazható. Az anomális Hall-effektus (AHE) méréseivel [5.27] a mágnesezettség változása nagy terekben is meghatározható, de a mágnesezettség abszolút értékét nem tudjuk belőle meghatározni. Amint az 5.7 ábrán látható, az 5 T-ig terjedő tartományban a SQUID és az AHE mérések jól összekálázhatók, így az AHE mérések alapján a nagyterű mágnesezettség értékek is extrapolálhatók.



5.7 ábra

A minta mágnesezettsége a külső tér függvényében SQUID (üres kör) és anomális Hall-effektus mérésekből (piros pont). A vonalak az (5.2) szerint illesztett görbét mutatják. A betétben a mért Hall-ellenállás (fekete), a lineáris Lorentz-járulék (kék) és az anomális Hall-járulék (piros) látható.

A mágneses ellenállást a mágnesezettség négyzetének függvényében az 5.6 és 5.7 ábrák alapján a szobahőmérsékleti adatokra az 5.8 ábra mutatja. A 4 T alatti terekben az arányosság jól teljesül, míg nagyobb terekben az eltérés egyre növekszik. Az M^2 -tel arányos viselkedéstől való eltérést más rendszerekben is tapasztaltak [5.28] és azzal magyarázták, hogy a mintában egy szélesebb szemcseméret-eloszlás van, és a mágneses ellenállásban a kisméretű szemcsék nagyobb súllyal szerepelnek, mint a mágnesezettség-mérésben. Ennek oka egyrészt a kisebb méretű szemcsék nagyobb szórási amplitúdója [5.29], másrészt az, hogy az ellenállásban a szóró centrumok száma is megjelenik. Erre tekintettel, a mágnesesellenállás-görbék leírásánál két átlagos szemcseméretet használunk, a mágneses mérésekből meghatározott néhány nanométeres szemcsék mellett, néhány atomból álló mágneses klasztereket is figyelembe veszünk.



5.8 ábra

A mágneses ellenállás a mágnesezettség négyzetének függvényében az 5.6 és 5.7 ábrák alapján.

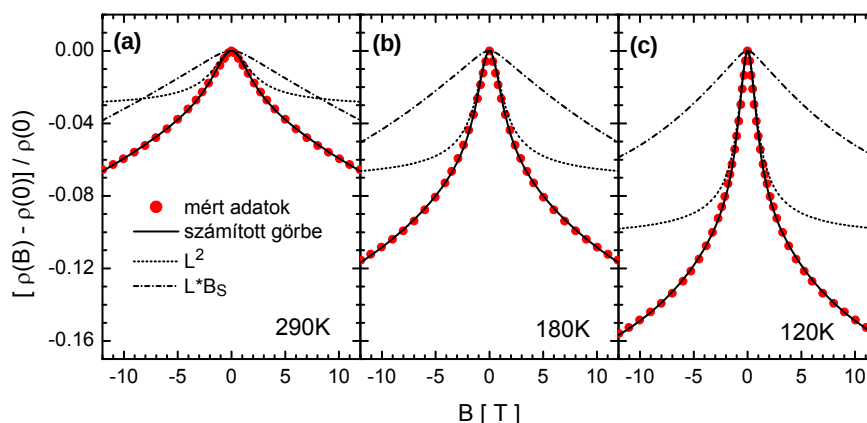
A számításban két nagyon különböző méretet tételeztünk fel, ezért a kisméretű, néhány atomból álló paramágneses *klaszterek* mágnesezettségét a Brillouin-függvénnyel, míg a nagyobb *szemcsék* mágnesezettségét a Langevin-függvénnyel írtuk le. A mágnesesellenállás-görbét a szemcséről szemcsére, a szemcséről klaszterre (vagy fordítva), valamint a klaszterről klaszterre történő szórási folyamatok határozzák meg. Ennek megfelelően a mágneses ellenállást a következő alakban írtuk fel:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -b_1 L^2 \left(\frac{\mu B}{kT} \right) - b_2 L \left(\frac{\mu B}{kT} \right) B_S(B, T) - b_3 B_S^2(B, T) \quad (5.4)$$

Ahol $L(x)$ az (5.2) szerinti Langevin függvény, $B_S(x)$ az S spinhez tartozó Brillouin függvény:

$$\left(S + \frac{1}{2} \right) \coth \frac{(2S+1)g\mu_B B}{2kT} + \frac{1}{2} \coth \frac{g\mu_B B}{2kT} \quad (5.5)$$

Továbbá B a külső tér, μ és S a szemcsék, illetve klaszterek mágneses momentuma, b_1 , b_2 , és b_3 pedig a különböző típusú szórási folyamatok relatív súlya. A nagy szemcsék mágnesezettségének a tömbi mágneses mérésekből (5.7 ábra) meghatározott átlagértéket vettük, $\mu=500 \mu_B$. A kis szemcsék nagysága a térben és tér nélkül mért ellenállás hőmérsékletfüggéséből becsülhető meg [5.30], amiből az $S=17 \mu_B$ érték adódott. Így az 5.6 ábrán látható, különböző hőmérsékleteken mért mágnesesellenállás-görbékre az (5.4) összefüggést illesztettük, $\mu=500 \mu_B$ és $S=17 \mu_B$ rögzített értékek mellett. Az 5.9 ábra néhány hőmérséklet esetén mutatja az illesztés eredményét. Az illesztett b_1 , b_2 , és b_3 paraméterekről minden esetben megállapítható, hogy a b_1 paraméter értéke a legnagyobb, a b_3 paraméter pedig a másik kettőhöz képest elhanyagolható. Ez tükrözi a klaszterek közötti szórási folyamatoknak a klaszterek kis számából adódó kis valószínűségét. A mágneses és Mössbauer-mérések alapján a kis klaszterekben lévő atomok száma kevesebb, mint az összes Fe-atom egy százaléka. A mágneses ellenállásban mégis

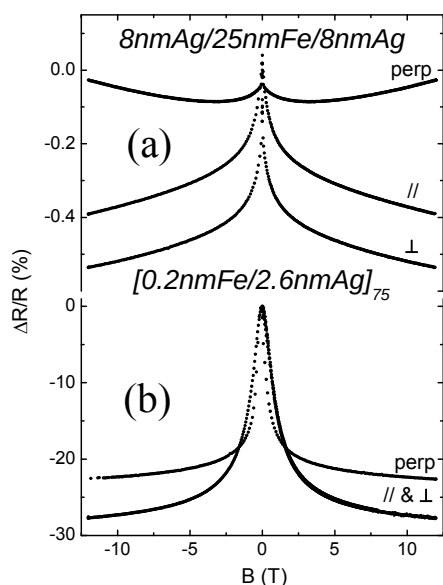


5.9 ábra

A feltüntetett hőmérsékleteken mért mágneses ellenállásokra az (5.2) összefüggés szerint illesztett görbék. A szaggatott és a szaggatott-pontozott vonal a szemcsék közötti és a szemcsék és a kis klaszterek közötti szórásból ered. (Lásd a szöveget.)

számításba kell venni a kis klasztereket is a szemcsék és a klaszterek közötti szórási folyamatok miatt.

A fenti leírásban két, nagyságrendileg különböző szemcsemérettel számoltunk és felvetődik a kérdés, hogy indokolt-e ilyen erőteljesen kétpólusú szemcseméret-eloszlást feltételezni, továbbá elképzelhető-e, hogy a ferromágnesesen rendeződő nagy szemcsék mellett a kis klaszterek mágnesesen független viselkedést mutassanak. Erre a kérdésre a vastagabb Fe-rétegű minták vizsgálatából kaptunk választ. Az 5.10 ábra egy 8 nm Ag/25 nm/8 nm Ag hármassréteg mágneses ellenállását mutatja három különböző mérési geometriában. A minta síkjában alkalmazott két mágnesestér-irány mellett fel van tüntetve a minta síkjára merőleges térben történt mérés is, ennél azonban figyelembe kell azt is venni, hogy a minta belsejében a



5.10 ábra

Mágneses ellenállások különböző mágnesestér-irányok mellett 4.2 K hőmérsékleten mérve:

(a) 25 nm-es Fe-réteg az ábrán jelzett Ag-rétegek között

(b) granuláris multiréteg az ábrán jelzett multiréteg szerkezettel.

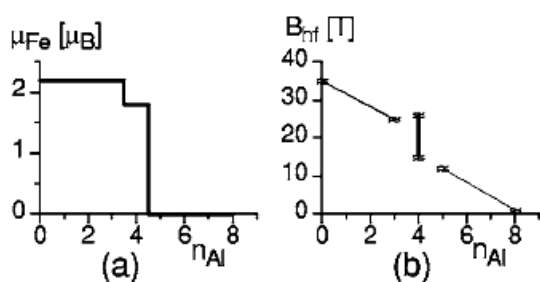
lemágnesezési tér miatt kisebb a tényleges mágneses tér. Összehasonlításképpen az eddigiekben mutatott granuláris multirétegen történt mérést is mutatjuk. Látható, hogy a mágnesesellenállás-változás nagyságában kisebb, de a granuláris multiréteghez hasonlóan még 12 T-ban sem telítődik a görbe. A tömbi Fe esetében fellépő anizotróp mágnesesellenállás-járulék miatt a minta síkjában alkalmazott különböző térirányokban mért görbék nem esnek egybe. Az anizotróp mágneses ellenállás azonban csak kis (0.01 T alatti terekben) okoz eltérést, nagy terekben a két görbe közti különbség már nem változik. A két görbe közötti eltolódás mértéke konzisztens a vékony Fe-rétegek esetében mért anizotrópiával [5.31]. Miután a 25 nm vastag Fe-réteg tömbi jellegű mágneses viselkedést mutat és néhány mT mágneses térben már mágnesesen telítődik, a nagy terekben sem telítődő ellenállásjárulékot a granuláris multirétegekhez hasonlóan a néhány atomból álló klasztereken történő szórásnak kell tulajdonítani. Ez azt mutatja, hogy a mintanövesztés során zajló nem-egyensúlyi folyamatokban még a pozitív keveredési hőt mutató elemek esetén is létrejöhet kismértékű keveredés. A mintanövesztés közben történt in situ alagútmikroszkópos mérések [5.32] például azt mutatták, hogy az Ag a Fe-réteg párologtatása során megjelenik a növekvő Fe-réteg felületén.

Összefoglalva a mágnesesellenállás-mérések eredményét, megállapítható, hogy egyrésről ezek is alátámasztják a mágneses és Mössbauer-mérések segítségével történt szemcseméret-meghatározást és ugyanakkor kiegészítik azt a néhány atom méretű mágneses klaszterek jelenlétének kimutatásával.

5.2 Fe-Al multirétegek

A Fe-Ag rendszer esetén, amint az előzőekben láttuk, a határfelületen lévő, tehát legalább 4 Ag-szomszédval rendelkező Fe-atomok hiperfinom tere csak 3 T körüli értékkel különbözik egy a szemcse belsejében levő Fe-atom hiperfinom terétől. Nem keveredő elemek lévén más információval nem rendelkezünk a lokális környezetek és a hiperfinom terek kapcsolatáról. A Fe-Al rendszer esetén viszont a különböző ötvözetfázisok tanulmányozása jó alapot adott ennek a kapcsolatnak a feltérképezéséhez.

5.11 ábra



A Fe-atomok mágneses momentumának (a) függése az elsőszomszéd-környezetekben lévő Al-atomok számától és az ezekhez rendelhető három hiperfinomtér-tartomány (b) tck szerkezeten alapuló Fe-Al ötvözetekben.

A Fe-Al rendszer fázisdiagramja a Fe-dús oldalon két kémiaiailag rendezett fázist tartalmaz, a CsCl típusú B2 szerkezetben rendeződő FeAl-ot és a DO_3 szerkezetű Fe_3Al -ot. Ezek úgy képzelhetők el, mint két egyszerű köbös alrács együttese, amelyek egymáshoz képest a testátló mentén vannak elcsúsztatva. A rendezett FeAl-ban a két alrácsot csak Fe-, illetve csak Al-atomok építik fel, míg a Fe_3Al -ban az egyik alrács csak Fe-atomokat, a másik pedig rendezett módon és egyenlő arányban Fe- és Al-atomokat tartalmaz. A tömbi ötvözetek 50 at% Fe-tartalom felett mutatnak mágneses jelenségeket, amit a teljes mágneses tartományt lefedő egyszerű tck alapú szerkezet miatt kiterjedten tanulmányoztak, hogy a kémiai rendezetlenség és a lokális környezetek változásának a mágneses tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgálják. A Fe-atomok mágneses momentumának és a hiperfinom terének változását az elsőszomszéd-környezetekben lévő Al-atomok számával az 5.11 ábra foglalja össze. A Fe-atomok mágneses momentumát elsődlegesen az elsőszomszéd-környezetekben található Fe-atomok száma határozza meg [5.33, 5.34], de a hiperfinom terekben az atom saját mágneses momentuma által meghatározott járulék mellett a szomszédos atomok hatása is megjelenik a vezetési elektronok polarizációján keresztül [2.5]. Ez magyarázza, hogy a négynél több Al-szomszédval rendelkező Fe-atomokon is mérhető mágneses felhasadás, illetve, hogy a mágneses Fe-atomok hiperfinom terét az Al-szomszédok száma nem határozza meg egyértelműen. Amikor az Al-szomszédok száma $n_{Al} \geq 5$, és ezért a Fe-atomnak nincs saját mágneses momentuma, a hiperfinom terét az határozza meg, hogy a szomszédos Fe-atomokon milyen a mágneses momentumok eloszlása és ettől

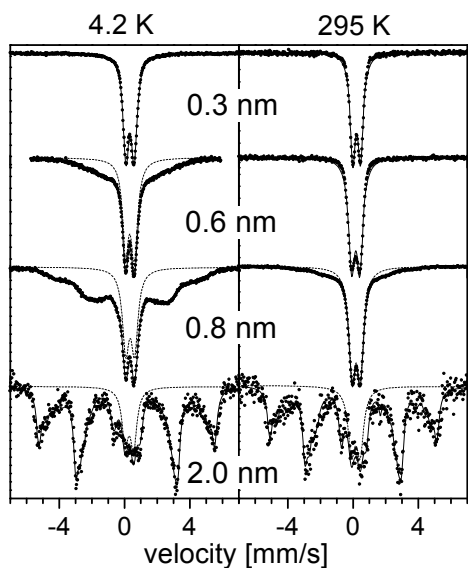
függően 0 és 10 T között változhat a hiperfinom tér azonos Al-szomszédok mellett. Az $n_{Al}=4$ esetben már $1.8 \mu_B$ saját momentummal rendelkezik egy Fe-atom, ezért a szomszédos Fe-atomok momentumától függően a 15 T és 26 T közötti tartományban változhat a hiperfinom tér. Végül $n_{Al} \leq 3$ esetén a saját momentum már független az Al-szomszédok számától, de a szomszédos Fe-atomok momentumának nagyságától függően a hiperfinom tér még változhat a 25 T és 33 T közötti tartományban.

A kristályos ötvözeteknél érdemes még megjegyezni, hogy a ferromágneses viselkedést 30 at% Al-tartalom felett bonyolultabb, spinüveg jellegű viselkedés váltja fel [5.35, 5.36, 5.37], mielőtt az ötvözet a FeAl összetételnél, teljes rendezettség esetén, nem mágnesessé válik [5.38]. Már régóta ismert a Fe-Al ötvözeteknek az az érdekes tulajdonsága is, hogy a mechanikai megmunkálás lényegesen befolyásolja a mágneses tulajdonságokat [5.39]. Ezt elsődlegesen az antifázisú szemcsehatárok számának növekedésén keresztül a Fe-atomok lokális környezetének változása okozza. Például a FeAl összetétel esetén, ahol a normál rácshelyen ülő, nem-mágneses Fe-atomnak 8 Al-elsősomszédja van, az antifázisú szemcsehatárok mentén a 4 Fe- és 4 Al-elsősomszédokkal rendelkező Fe-atomok már jelentős ($1.8 \mu_B$) mágneses momentummal rendelkeznek. Más összetételű minták esetén a folyamatot még a szemcsehatárok menti szegregáció is felerősítheti [5.40]. Az így létrejövő Fe-klaszterek nagy egytengelyű mágneses anizotrópiát mutatnak és mérettől függően szuperparamágnesek is lehetnek [5.41]. A mágneses tulajdonságok változását golyós malomban történő őrlés során is megfigyelték és a rácsávolságok változása mellett [5.42-5.44] elsődlegesen a kémiai rendetlenedésnek és antifázisú szemcsehatárok megjelenésének tulajdonították [5.45-5.48]. A kísérletek többsége a 30 -40 at% Al tartományban történt.

A vizsgálatokhoz készített mintasorozat összetétele a következő volt:

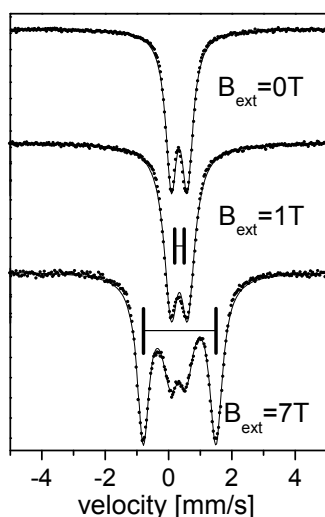
$$[3 \text{ nm Al} / x \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]_y, \quad \text{ahol} \quad 0.3 \leq x \leq 2, \quad \text{és} \quad 15 \geq y \geq 6.$$

Mindegyik minta esetén 10 nm Ag puffer réteget és 200 nm Al-fedőréteget alkalmaztunk a Si-hordozóról történő eltávolíthatóság érdekében és az oxidáció megakadályozására. Néhány tipikus szobahőmérsékleti és 4.2 K-en mért spektrumot az 5.12 ábra mutat. Szobahőmérsékleten a spektrumokat egy jól meghatározott paramágneses dublett dominálja, mágnesesen felhasadt komponens csak $x \geq 0.8$ nm esetén mutatható ki. Az $x=0.3$ nm mintában 4.2 K-en sem észlelhető mágneses komponens. A mágneses térben történt mérések – 5.13 ábra - azt igazolják, hogy ezek a Fe-atomok nem hordoznak mágneses momentumot, még 7 T külső térben is csak a külső tér nagyságával megegyező felhasadás látható. A paramágneses dublett szobahőmérsékleti izomér eltolódása (0.22 mm/s) és kvadrupól felhasadása (0.47 mm/s) jól egyezik az Al_3Fe_2 fázis irodalomban található értékével [5.49]. A minták elektronmikroszkópos vizsgálata megmutatta,



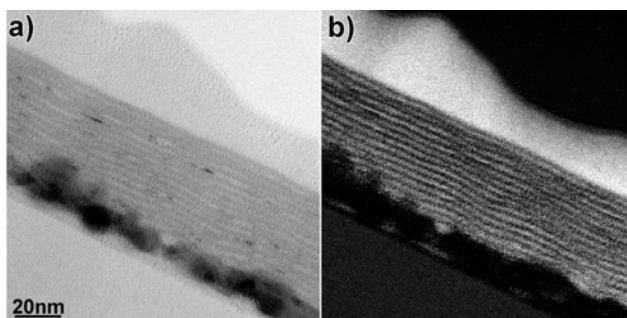
5.12 ábra

Szobahőmérsékleten és 4.2 K-en mért Mössbauer-spektrumok $[3 \text{ nm Al} / x \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]$ egységekből felépített multirétegekre, különböző, az ábrán jelölt nominális ^{57}Fe vastagságok esetén. A pontozott vonallal mutatott paramágneses dublett komponens az Al réteggel történő keveredés következménye.



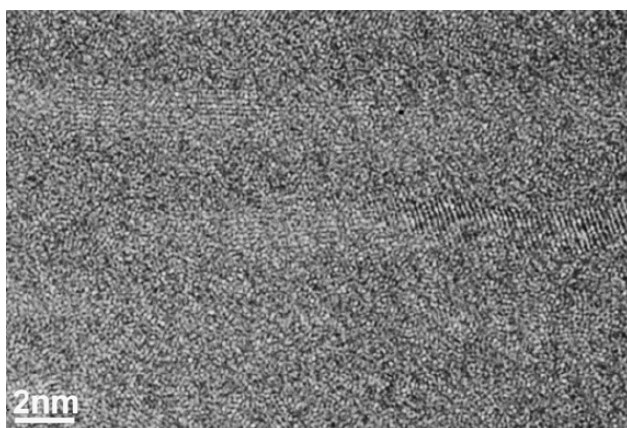
5.13 ábra

$[3 \text{ nm Al} / 0.3 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]_{15}$ multiréteg 4.2 K-en különböző külső térben mért Mössbauer-spektruma. A külső tér nagyságának megfelelő felhasadást a két összekötött vastag vonal mutatja.



5.14 ábra

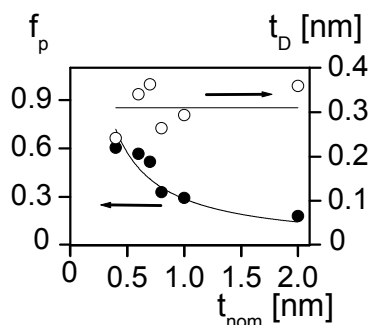
A $[3 \text{ nm Al} / 0.4 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]_{15}$ multiréteg elektronmikroszkópos keresztmetszeti világos látóterű képe (a) és ugyanazon terület energiafilterrel kimutatható Al-eloszlása (b).



5.15 ábra

A $[3 \text{ nm Al} / 0.3 \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]_{15}$ multiréteg nagyfelbontású elektronmikroszkópos keresztmetszeti képe.

hogy a keveredés nem a teljes Al-réteget érinti, és amint 5.14 ábrán látható a keveredés ellenére a multiréteg-szerkezet fennmarad. A nem mágneses fázis kristályszerkezetének azonosítása viszont nem volt lehetséges. A nagyfelbontású képek, mint például az 5.15 ábrán látható, a kristályos Al-rétegek mellett egy inkább amorf jellegű tartományt mutatnak. A világos és sötétebb kontrasztú tartományok területaránya mindazonáltal alátámasztja az Al_5Fe_2 összetételt. Ez az összekeveredett réteg az alacsony hőmérsékleti Mössbauer-mérések alapján mindegyik mintában jelen van és a területarányok, valamint a Fe rétegvastagságok nominális értékéből



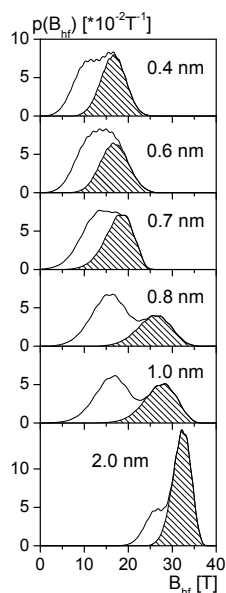
5.16 ábra

A 4.2 K-en mért Mössbauer-spektrumokban a paramágneses dublett területaránya (f_p) a nominális Fe rétegvastagság (t_{nom}) függvényében és a számított határrétegvastagságok, $t_D = f_p t_{nom}$

számítva, amint az 5.16 ábra mutatja, a teljes mintasorozatra 0.3 nm körüli vastagságú.

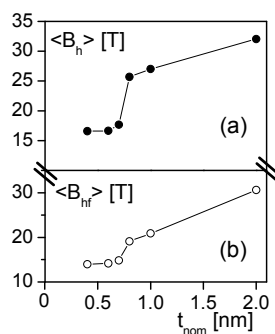
Az $x \geq 0.4$ nm esetén a mintákban megjelenő mágneses komponens 4.2 K-en is egy széles eloszlással írható le, amit az 5.17 ábra mutat. Jól látható, hogy $x=0.7$ és 0.8 nm között lényeges változás van az eloszlás alakjában, amit elsősorban egy nagyobb terű komponens megjelenése jellemez. Az ugrásszerű változást az eloszlás átlagértéke is mutatja, akár a teljes eloszlásra (5.18a), akár az eloszlásokban jelzett nagyterű komponensre számítjuk (5.18b). Ezt az ugrásszerű változást a mágneses vasréteg atomi rétegenként történő felépülésével magyarázzuk.

Ha a Fe-rétegek tökéletes atomi síkokat alkotnának, az 1, 2 és 3 monoréteg vastag rétegek Mössbauer-spektruma jól megkülönböztethető lenne, amint arra a köbös szerkezetű rendezett Fe-Al ötvözetek adataiból következtethetünk [5.39]. A rendezett FeAl ötvözetten végzett



5.17 ábra

A $[3 \text{ nm Al} / x \text{ nm } ^{57}\text{Fe}]_y$ minták 4.2 K-en mért Mössbauer-spektrumában található mágneses komponensre illesztett hiperfinomtér-eloszlások a feltüntetett nominális Fe rétegvastagságok mellett. A két binomiális eloszlással történt illesztés nagyterű komponensét csíkozással jelöltük.

**5.18 ábra**

Az 5.17 ábrán látható hiperfinomtér-eloszlásokra számított átlagértékek a nominális Fe rétegvastagság függvényében:

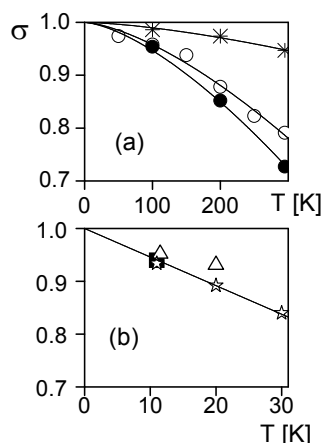
(a) teljes eloszlás

(b) nagyterű komponens

vizsgálatokból tudjuk, hogy az egy atomsík által alkotott Fe-réteg az Al-rétegek között nem mágneses és a köbös szimmetria miatt kvadrupól felhasadásnak sincs kitéve, tehát a spektrumhoz egy kis izomér eltolódású vonallal járulna hozzá. (Ilyen komponenst nem mutattunk ki, de a határréteg-komponenssel való átfedése miatt nem teljesen kizárható a jelenléte.) Két monoréteg Fe esetén már minden Fe-atomnak 4 Fe- és 4 Al-szomszédja van, tehát mindegyik atom egyformán mágneses lenne és 20 T körüli hiperfinom térrel rendelkezne (lásd az 5.11 ábrát). Ez némiképp kisebb, mint a Fe_3Al hasonló elsőszomszéd környezetű helyén (23.4 T), ami azzal magyarázható, hogy a Fe_3Al ötvözetben 8 Fe-szomszéddal rendelkező, nagyobb momentumú Fe-helyek is vannak, ezért ott a vezetéselektron-járulék nagyobb. Három atomi rétegnél a középső rétegben minden Fe-atom 8 Fe-szomszéddal rendelkezik, így a hiperfinom tere 33 T közeli lenne és a spektrum 1:2 arányban tartalmazna nagy és kisterű komponenst. A kísérletileg tapasztalt átmenet kevésbé éles, mivel a rétegszerkezet egyenetlenségei és a nem tökéletesen rétegenkénti növekedés a szomszédok számának a fent leírtnál szélesebb eloszlását okozzák. A hiperfinom terek eloszlásához hozzájárul még a távolabbi környezetek hatása is a vezetéselektron-polarizációs járulékon keresztül. A kísérleti adatokban látható ugrásszerű változás, ha tekintetbe vesszük a nemmágneses határrétegben lévő Fe-atomok számát az 5.16 ábra alapján, 0.4 és 0.5 nm effektív mágneses rétegvastagságok ($t_{eff} = t_{nom} - t_D$) között következik be. Ez a tck-Fe rácsállandóját (0.29 nm) figyelembe véve, átlagosan a 2 és 3 atomi réteg közötti határnak feleltethető meg.

Látható, hogy a mágneses komponens még $x=2$ nm ($t_{eff}=1.7$ nm) esetén is széles, kétcsúcsú eloszlást mutat, ami alatta marad a tck-Fe 33.8 T alacsonyhőmérsékleti hiperfinom terének (5.17 és 5.18 ábrák). Fe-Ag és Fe-B multirétegek esetében hasonló effektív rétegvastagságok mellett (azaz a kémiai keveredett határréteg vastagságát levonva) már megfigyelhető a 33.8 T nagyságú komponens. (Lásd a 4.3 fejezetet.) Így a szélesebb eloszlást és az alacsonyabb hiperfinom teret a Fe-rétegbe keveredett Al-szennyezőknek kell tulajdonítani, ami figyelembe véve az Al nagymértékű oldhatóságát a tck-Fe fázisban (≈ 20 at%) könnyen elképzelhető.

Az átlagosan 2, illetve 3 monorétegnek megfeleltethető effektív mágneses rétegvastagságú minták a mágneses momentumok hőmérsékletfüggését és a külső mágneses tér hatását tekintve is nagyon különbözőek. Miután a hiperfinomtér-eloszlás kisterű csúcsa elsősorban a saját mágneses momentummal nem rendelkező Fe-atomokhoz rendelhető, a mágnesezettség hőmérsékletfüggése a nagyterű csúcs átlagértékének változásával írható le, amint az az 5.19 ábrán látható.



5.19 ábra

$\sigma = \langle B_h(T) \rangle / \langle B_h(4.2 \text{ K}) \rangle$ a hőmérséklet függvényében

(a) 3 monorétegnyi

(b) 2 monorétegnyi

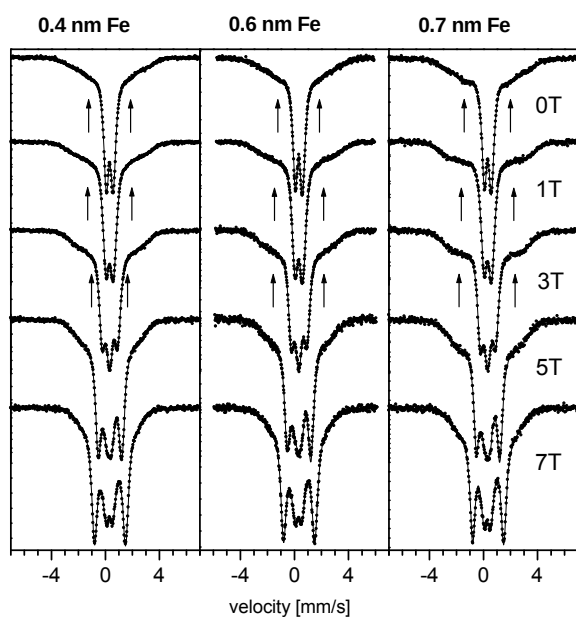
effektív vastagságú mágneses Fe rétegekben. A csillag, üres kör, teli kör, teli négyszög, háromszög és ötágú csillag rendre az $x = 2, 1, 0.8, 0.7, 0.6$ és 0.4 nm mintákat jelöli

A $\sigma = \langle B_h(T) \rangle / \langle B_h(4.2 \text{ K}) \rangle$ értékek a három monoréteg vagy azt meghaladó mágneses Fe-rétegekre jól illeszthetők egy $\sigma = 1 - bT^{3/2}$ jellegű hőmérsékletfüggéssel, amint az 5.19 (a) ábrán látható folytonos vonalak mutatják. Az illesztésből kapott b paraméter minden esetben nagyobb ($x=0.8 \text{ nm}$ esetén egy nagyságrenddel), mint a tömbi érték. A szobahőmérsékleti σ értékből extrapolálható Curie hőmérséklet függ a rétegvastagságtól, de mindegyik esetben lényegesen alatta marad a tck-Fe Curie hőmérsékletének. A Fe_3Al Curie hőmérsékletét tekintve (710 K), az $x=2 \text{ nm}$ minta esetében már azt meghaladó értéket extrapolálhatunk.

A két monoréteg effektív vastagsággal jellemzett minták szobahőmérsékleten nem mutatnak mágneses felhasadást. A hiperfinom tér gyors, lineáris csökkenése növekvő hőmérséklettel, amit az 5.19 (b) ábra mutat, szuperparamágneses viselkedésre utal. Ezt igazolta az is, hogy a paramágneses állapotban 1 T külső teret alkalmazva a mágneses felhasadás ismét megjelent, valamint, hogy a paramágneses komponens területaránya a hőmérséklet növekedésével folyamatosan növekszik. A szuperparamágneses viselkedés azt mutatja, hogy a Fe-rétegek makroszkópiusan még nem összefüggőek. Ezt eredményezheti a hordozó és a puffer réteg felületének durvasága, de a rétegek szigetes növekedésre való hajlama is.

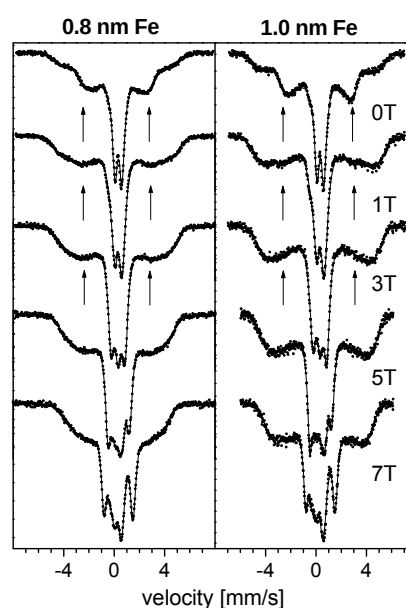
A 2, illetve 3 monoréteges tartományok a külső mágneses tér hatását tekintve is nagyon különbözően viselkednek. A 4.2 K -en különböző nagyságú külső terekben mért spektrumokat az 5.20, 5.21 és 5.22 ábrák mutatják. A spektrumokban két közös vonás fedezhető fel. Az egyik, hogy nem találunk arra utaló jelet, hogy a mágneses felhasadások közül valamelyik a külső tér hatására növekedne, azaz antiferromágneses csatolás (lásd (2.11)) egyik minta esetén sem

mutatható ki. A másik közös vonás, hogy a nemmágneses Fe-atomokon a külső tér nagyságrendjébe eső mágneses felhasadás jelenik meg, ami a kis sebességű tartományokban okoz jelentős változást, hasonlóan az 5.13 ábrán látotthoz. Ez nagy mágneses terekben már átfed a külső tér nélküli felhasadásokkal, különösen, hogy azok viszont a ferromágneses csatolás miatt a külső térrel csökkennek. Ezen átlapolás miatt a 3 T feletti külső térben mért spektrumok kiértékelése már nagyon bizonytalan. Az 5.20, 5.21 és 5.22 ábrákon 3 T külső tér értékig tüntettük fel az illesztett eloszlások nagyterű komponensének átlagértékéhez tartozó szextett 2. és 5. vonalának helyét.



5.20 ábra

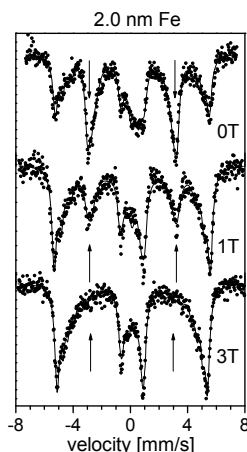
Két monoréteges tartományokkal jellemezhető, az ábrán feltüntetett nominális rétegvastagságú minták Mössbauer-spektruma 4.2 K-en, különböző nagyságú, merőleges mágneses terekben. A nyilak a $\langle B_h(T) \rangle$ értékhez tartozó szextett 2. és 5. vonalának pozícióját mutatják.



5.21 ábra

Három monoréteges tartományokkal jellemezhető, az ábrán feltüntetett nominális rétegvastagságú minták Mössbauer-spektruma 4.2 K-en, különböző nagyságú, merőleges mágneses terekben. A nyilak a $\langle B_h(T) \rangle$ értékhez tartozó szextett 2. és 5. vonalának pozícióját mutatják.

Amint az 5.22 ábrán látható a $t_{nom} = 2$ nm minta a ferromágneses vékonyrétegekre jellemző viselkedést mutatja. Külső tér nélkül a mágneses momentumok a minta síkjában vannak, amit az $I_{2-5} = 4$ amplitúdóarány mutat. A lemágnesezési tér felett (2.2 T a tck-Fe esetén a minta síkjára merőleges térben) a mágneses momentum a külső tér irányába mutat, azaz $I_{2-5} = 0$. Kisebb rétegvastagságoknál a szélesebb eloszlások miatt a változások kevésbé szembeötlőek és az amplitúdóarányok meghatározásának hibája is nagyobb, de a $t_{nom} \geq 0.8$ nm minták esetén is jól



5.22 ábra

A $t_{nom}=2$ nm minta 4.2 K-en mért Mössbauer-spektruma, különböző nagyságú, merőleges mágneses terekben. A nyilak a $\langle B_h(T) \rangle$ értékhez tartozó szextett 2. és 5. vonalának pozícióját mutatják.

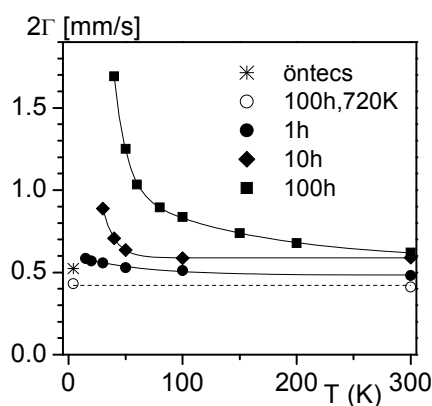
látható, hogy már 1 T tér hatására is jelentősen csökken az I_{2-5} . A korábbiak alapján két monoréteg vastag szuperparamágneses lapkákként jellemezhető $t_{nom} \leq 0.7$ nm minták spektruma ezzel szemben szinte semmi változást nem mutat még 3 T térben sem. Ez önmagában a tapasztalt szuperparamágneses viselkedéssel még nem magyarázható. Amint az 5.1 fejezetben a Fe-Ag multirétegek esetén láttuk, hasonló szuperparamágneses blokkolási hőmérsékletű Fe-szemcsék 4.2 K-en, 3 T térben már teljes mértékben orientálhatóak voltak a külső tér irányába. Miután az antiferromágneses viselkedés is kizárható, a mágneses anizotrópia szokatlanul nagy értéke marad az egyedül lehetséges magyarázat. Hasonló viselkedést az örölt FeAl minták esetén találtunk, ami a hiperfinom terek alapján szintén a két atomi sík által alkotott Fe-rétegek megjelenéséhez kapcsolható.

Összefoglalva tehát elmondhatjuk, hogy a Fe-Al multirétegekben nyomon követtük a mágneses Fe-réteg növekedésének különböző fázisait és jellemeztük ezek mágneses sajátságait. A Fe- és az Al-rétegek közötti keveredés egyrészt egy nem mágneses határréteg kialakulását eredményezi, másrészt hatására a mágneses réteg is tartalmaz jelentős (≈ 6 at%) mennyiségű Al-szennyezőt. A mágneses Fe-réteg növekedése nem tökéletesen rétegről rétegre történik, de az átlagosan 2, illetve 3 monoréteg vastagságok között a mágneses tulajdonságok ugrásszerűen változnak. A 2 atomi sík alkotta Fe-rétegeket nagy, a minta síkjába mutató mágneses anizotrópia jellemzi, ami további atomi rétegek megjelenésével gyorsan csökken. Ezt a vékony mágneses rétegek esetén szokatlan viselkedést a rendezett B2-típusú FeAl ötvözet antifázisú szemcsehatárainak viselkedéséhez hasonlíthatjuk, de különbség, hogy a multirétegekben a mágneses Fe síkokat elválasztó nem-mágneses közeg Al és a Fe_2Al_5 ötvözet, nem pedig FeAl.

Antifázisú szemcsehatárokat a FeAl ötvözetben mechanikai őrléssel is létrehozhatunk és érdekes kérdés, hogy milyen viselkedést mutatnak a várhatóan szabálytalanabb alakú, nem síkszerű Fe-rétegek. A Fe-rétegek vastagságának növelését ez esetben a Fe-koncentráció növelésével érhetjük el.

5.3 FeAl nanokristályos ötvözet

Az őrléshez használt kiinduló öntecs röntgendiffrakciós és Mössbauer-mérések alapján rendezett, B2 szerkezetű, alacsony hőmérsékleten sem mágneses FeAl ötvözet volt. A csőmalomban történt 1, 10 és 100 órás őrlési idők után röntgendiffrakcióval megállapítható volt az egykristály-szemcseméret csökkenése (21, 13 és 8 nm), és a kémiai rendezettség megszűnése. Kimutatható volt az is, hogy az őrlött minták kaloriméterben, Ar-gáz alatti, 700 K-ig történő hőkezelése visszaállította a B2-típusú rendezett állapotot. Szobahőmérsékleten mindegyik minta a FeAl ötvözetre jellemző paramágneses spektrummal rendelkezik, de a hőmérséklet csökkenésével az őrlött minták vonalszélessége (5.23 ábra) növekedést mutat, ami mágneses rend kialakulását jelzi. A 700 K-en hőkezelt minta jól reprodukálta az öntecs viselkedését (5.23 ábra), ami az őrlés során bevitt Fe-szennyezők elhanyagolható mértékét mutatja.

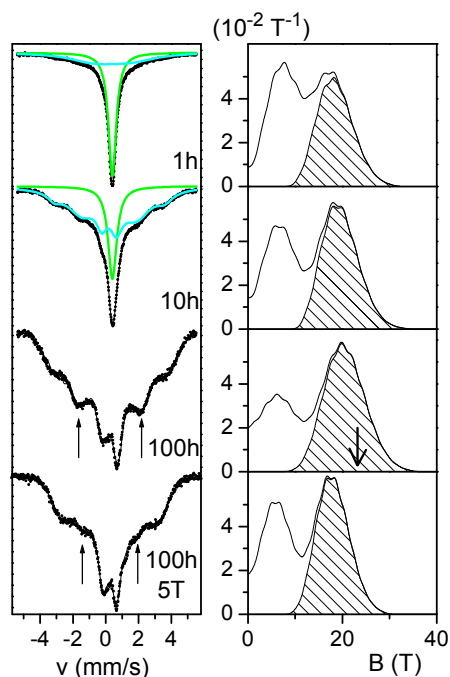


5.23 ábra

A paramágneses vonalra illesztett Lorentz-görbe félérték-szélességének hőmérséklet-függése a FeAl öntecs, a különböző időkhig őrlött és az őrlés után 700 K-en hőkezelt minta esetén.

A minták 4.2 K-en mért Mössbauer-spektruma az 5.24 ábrán látható. Már 1 h őrlési idő esetén is megjelenik egy mágneses komponens, aminek az aránya az őrlési idővel növekszik. A mágneses felhasadásra illesztett téreloszlások jól leírhatók két komponens változó arányú összegeként. A nagyterű komponens, amit a rácsos kitöltés jelöl, megfeleltethető olyan Fe-atomoknak, amelyek 4 Fe-elsősomszédval rendelkeznek, és így mágneses momentummal bírnak. Ennek a komponensnek az átlagos hiperfinom tere 15-20%-al kisebb, mint a Fe₃Al hasonló szomszédszámú helyeinek. Ez azzal magyarázható, hogy a Fe₃Al ötvözetben 8 Fe-szomszédval rendelkező, nagyobb momentumú Fe-helyek is vannak, ezért ott a vezetésielektron-járulék nagyobb. A növekvő számú és momentumú mágneses Fe-atom vezetésielektron-járulékával magyarázhatjuk azt is, hogy a nagyterű komponens átlagértéke az őrlési idővel növekszik. A kisterű komponens a nemmágneses, több mint 4 Al-elsősomszédval rendelkező Fe-helyekhez rendelhetjük, amelyek esetében a mágneses felhasadást a mágneses szomszédok vezetésielektron-járuléka adja.

A 4 Fe-szomszédval rendelkező mágneses Fe-atomok megjelenésének legkézenfekvőbb és már korábban mások által is felvetett magyarázata [5.43, 5.46, 5.48], hogy a mechanikai

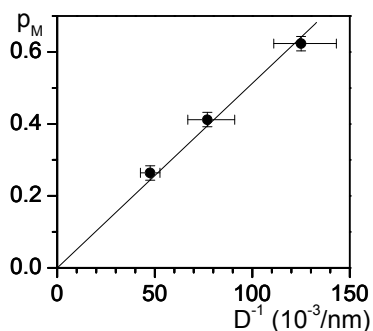


5.24 ábra

Örölt FeAl minták 4.2 K-en mért Mössbauer-spektruma. Az 1 és 10 óra örlési időkhöz tartozó spektrumokban a kék és zöld vonal külön mutatja a mágneses és nem mágneses komponenseket. A mágneses komponensekre illesztett hiperfinomtér-eloszlásokban a rácsozással jelölt komponens a mágneses momentummal rendelkező Fe-atomoknak tulajdonítható. A nyíl a 4 Al- és 4 Fe-elszomszédokkal rendelkező Fe-atomok hiperfinom terét jelöli a Fe_3Al ötvözetben. A 100 órás minta esetében a minta síkjára merőleges 5 T térben mért spektrum is látható és mindkét spektrum esetén nyíl jelöli az eloszlás maximumához tartozó szextett 2. és 5. vonalának a helyét.

megmunkálás hatására, a tömbi anyaghoz hasonlóan [5.39], antifázisú szemcsehatárok keletkeznek. Felvetődik a kérdés, megkülönböztethetőek-e ezek a szemcsehatárok az egyszerű kémiai rendetlenedéstől, illetve a nanokristályos szemcsehatárokból milyen arányban vannak jelen. Az 5.25 ábra a mágneses Fe-atomoknak az összes Fe-atomhoz viszonyított arányát (p_M) mutatja a röntgenméréssel meghatározott átlagos szemcseméret inverzének függvényében. A mérési hibákon belül a pontok jól illeszkednek egy nullából induló egyenesre, azaz a p_M arányos egy olyan felületi réteg térfogatával, amelynek a szélességét (d) az egyenes meredekségéből határozhatjuk meg a szemcsealak ismeretében. Kocka alakú szemcséket feltételezve a meredekség $6d$, amiből esetünkben 0.8 nm adódik a szemcsehatárréteg vastagságára. Ez reális értéknek tekinthető, ami mutatja, hogy a mágneses Fe-atomok főleg a szemcsehatárokon helyezkednek el és a mágneses szemcsehatárok adják a szemcsehatárok többségét.

Az antifázisú szemcsehatárok meghatározó szerepét alátámasztja az is, hogy 450 K-es hőkezeléssel a B2 típusú rend a röntgenmérések tanúsága szerint helyreállítható a szemcse



5.25 ábra

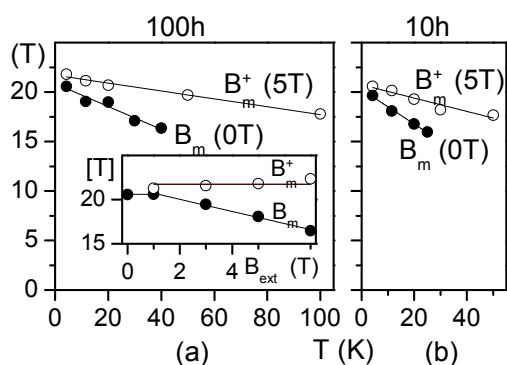
A mágneses Fe-atomok aránya (5.24 ábra hiperfinomtér-eloszlása alapján) az átlagos szemcseméret inverzének függvényében. Az origón átmenő egyenes illesztését, amelyből a határréteg vastagságra következtethetünk, a folytonos vonal mutatja.

belsejében, miközben a szemcseméret és a mágneses tulajdonságok, amit még a továbbiakban tárgyalunk, csak keveset változnak. Ezt a különleges szerkezetet, amiben néhány nanométeres méretű nem mágneses szemcséket mágneses szemcsehatárok vesznek körül, a mágneses folyadékokból létrehozható mágneses habokkal [5.50] hozhatjuk analógiába.

A tömbi mágnesezettség mérések a spinűvegekhez hasonló jellegű tulajdonságokat mutattak: nagy terekben alacsony hőmérsékleten (5 K, 5 T) sem telítődő mágnesezettséget és a lehűtés módjától függő szuszceptibilitást. Ugyanakkor meghatározható spinűveg-átalakulási hőmérséklet nem volt megfigyelhető. Az 5.24 ábrán látható 4.2 K-en 5 T külső térben történt Mössbauer-mérés is azt mutatja, hogy a mágnesezettség iránya még jelentősen eltér a külső tér irányától, $I_{2.5} \neq 0$. A spektrum külső tértől való függését vizsgálva viszont ferromágneses jellegű viselkedést látunk. Ha a Mössbauer-spektrumból az $I_{2.5}$ paraméter alapján meghatározzuk a mágnesezettség és a külső tér által bezárt θ szöget, majd (2.10) alapján ezt figyelembe vesszük, az átlagos $B_m^+ = B_m + B_{ext} \cos \theta$ értékekre az 5.26 ábrán látható módon konstans érték adódik. Ugyancsak ferromágneses jellegű viselkedésre utal a hiperfinomtér-eloszlások szélességének külső tér hatására bekövetkező csökkenése. (Például az 5.24 ábrán látható hiperfinomtér-eloszlások esetében a nagyterű csúcs szélessége 4.2 T és 3.4 T külső tér nélkül, illetve 5 T térben.) A tömbi ötvözetek esetén felvetett lehetőséget, hogy a spinűveg jellegű viselkedést az Al-atomokon keresztül történő szuperkicserélődés [5.51], és az ennek következtében a Fe-atomok között létrejövő antiferromágneses csatolás [5.52] hozza létre, nem támasztják alá a méréseink. A Mössbauer-mérésekből meghatározott θ és p_M paraméterek, valamint a mágnesezettség mérésekből kapott $\bar{\mu}_{Fe}$ átlagos mágnesezettség értékekből meghatározhatjuk a mágneses Fe-atomok μ_{Fe} momentumát is a $\bar{\mu}_{Fe} = \mu_{Fe} p_M \cos \theta$ összefüggés alapján. Az 1, illetve 100 órás mintára ebből $1.73 \mu_B$, illetve $1.78 \mu_B$ adódik, ami összhangban van azzal, hogy a

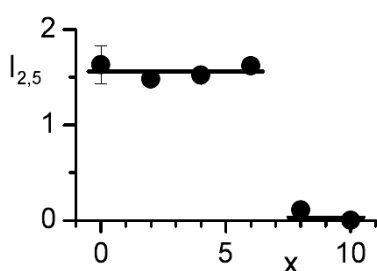
5.26 ábra

A hiperfinomtér-eloszlás nagyterű komponensének hőmérsékletfüggése 0 és 5 T külső térben, a 10 és 100 órát őrzött mintákra. B_m a nagyterű komponens átlagértéke, $B_m^+ = B_m + B_{ext} \cos \theta$ a külső térrel korrigált mágneses felhasadás. A 100 órás minta esetén a betét a külső tér függvényében mutatja a paraméterek 4.2 K-es értékét.



nagyterű csúcsot a 4 Al-szomszéddal rendelkező Fe-atomoknak feleltettük meg.

A mágneses Fe-atomok hiperfinom tere a ferromágneses jellegű csatolás mellett szuperparamágneses viselkedésre utaló lineáris hőmérsékletfüggést mutat, amint az 5.26 ábrán látható. Jól meghatározott mágneses átalakulási hőmérsékletet azonban a Mössbauer-spektrumok sem mutatnak. Figyelemre méltó még, hogy a mágneses és a Mössbauer-mérésekből extrapolálva a kollineáris mágneses rend kialakulása csak jóval 10 T feletti terekben várható. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy a szuperparamágneses leíráshoz [2.11], a tck-Fe vagy a Fe_3Al esetén tapasztalható mágneses anizotrópia-értékek mellett, nagyon kis szemcseméretű nagyon széles eloszlását kellene feltételezni. Figyelembe véve, hogy a 100 órát örlött minta esetén az összes Fe-atom több mint 60%-a mágneses, ez nehezen elképzelhető. Sokkal valószínűbb, hogy a nem szokványos mágneses viselkedés hátterében egy nagyon nagy mágneses anizotrópia áll és ez az antifázisú szemcsehatárok esetében tapasztalt nagy mágneses anizotrópiával [5.41], valamint azzal függ össze, hogy a mágneses atomok nanométeres szemcsék felületén helyezkednek el. Az antifázisú szemcsehatárokból két atomi réteget képező Fe-atomok nagy mágneses anizotrópiáját a Fe-Al multirétegekben végzett vizsgálataink is alátámasztották, amint azt az előzőekben bemutattuk.



5.27 ábra

100 órát örlött, majd 450 K-en hőkezelt $\text{Fe}_{50+x}\text{Al}_{50-x}$ minták 4.2 K-en, a minta síkjára merőleges 1 T külső térben mért Mössbauer-spektrumának $I_{2.5}$ vonalintenzitásai.

Ugyancsak a nagy mágneses anizotrópián alapuló magyarázatot támasztja alá a nem-sztöchiometrikus minták vizsgálata. Az 5.27 ábra 4.2 K-en 1 T külső térben – ami gömb alakú szemcsék és $1.8 \mu_B$ mágneses momentum esetén már a lemágnesezési tér felett van – vastöbblletes mintákon mért Mössbauer-spektrumok $I_{2.5}$ vonalintenzitásait mutatja. Láthatóan a koncentráció függvényében éles határvonal húzható a nem-kollineáris és a kollineáris ferromágneses tartományok között, ami egy széles szemcseméret-eloszláson alapuló szuperparamágneses modell esetén nem várható. Ezzel szemben a mágneses anizotrópia jelentős változását várjuk, amint a szemcsehatáron feldúsuló Fe-szennyezők elérik egy harmadik atomi réteg felépüléséhez szükséges mennyiséget. Ezt alátámasztják Fe-Al multirétegeken történt hasonló méréseink is, ahol a 0.4-0.7 nm Fe rétegvastagságok esetében megfigyelt nagy mágneses anizotrópia is a rétegvastagság növekedésével gyors csökkenést mutat.

Hivatkozások

- 5.1. R. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc. **32**, 477 (1936).
- 5.2. N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- 5.3. U. Gradmann, Handbook of Magnetic Materials, Volume **7**, edited by K. H. J. Buschow, 1993, Elsevier Science Publishers B. V.
- 5.4. C. A. Vaz, J. A. C. Bland, and G. Lauhoff, Rep. Prog. Phys. **71**, 056501 (2008).
- 5.5. L. N. Liebermann, D. R. Fredkin, and H. B. Shore, Phys. Rev. Lett. **22**, 539 (1970).
- 5.6. G. A. Mulhollan, A. R. Köymen, D. M. Lind, F. B. Dunning, G. K. Walters, E. Tamura, R. Feder, Surface Science **204**, 503 (1988).
- 5.7. G. Tateishi and G. Bergmann, Eur. Phys. J. B **73**, 155 (2010).
- 5.8. S. Ohnishi, A. J. Freeman, and M. Weinert, Phys. Rev. B **28**, 6741 (1983).
- 5.9. A. J. Freeman, and C. L. Fu, J. Appl. Phys. **61**, 3356 (1987).
- 5.10. C. O. Rodriguez, M. V. Ganduglia-Pirovano, E. L. Peltzer y Blancá, M. Petersen, and P. Novák, Phys. Rev. B **63**, 184413 (2001).
- 5.11. W. Keune, J. Lauer, U. Gonser, and D. L. Williamson, J. Phys. (Paris) **40**, C2-69 (1979).
- 5.12. G. Lugert, and A. Bayreuter, Phys. Rev. B **38**, 11068 (1988).
- 5.13. N. C. Koon, B. T. Jonker, F. A. Volkening, J. J. Krebs, and G. A. Prinz, Phys. Rev. Lett. **59**, 2463 (1987)..
- 5.14. P. J. Schurer, Z. Celinski, and B. Heinrich, Phys. Rev. B **48**, 2577 (1993).
- 5.15. M. Carbucicchio, G. Palombarini, M. Rateo, and G. Ruggiero, Philos. Mag. B **76**, 425 (1997).
- 5.16. M. Carbucicchio, C. Grazzi, M. Rateo, G. Ruggiero, and G. Turilli, Nanostruct. Mater. **11**, 775 (1999).
- 5.17. M. Carbucicchio, M. Rateo, G. Ruggiero, M. Solzi, and G. Turilli, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 33 (1999).
- 5.18. M. Carbucicchio, C. Grazzi, M. Rateo, G. Ruggiero, M. Solzi, and G. Turilli, J. Magn. Magn. Mater. **215-216**, 563 (2000).
- 5.19. J. Balogh, Cs. Fetzner, D. Kaptás, L. F. Kiss, I. S. Szűcs, I. Dézsi, and I. Vincze, phys. stat. sol. (a) **205**, 1828 (2008).
- 5.20. J. Balogh, D. Kaptás, L.F. Kiss, L. Pusztai, E. Szilágyi, Á. Tunyogi, J. Swerts, S. Vandezande, K. Temst, C. Van Haesendonck, Appl. Phys. Lett. **87**, 102501 (2005).
- 5.21. J. Swerts, S. Vandezande, K. Temst, and C. Van Haesendonck, Solid State Commun. **131**, 359 (2004).
- 5.22. S. Mørup, J. Magn. Magn. Mater. **37**, 39 (1983).

- 5.23. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- 5.24. T. Valet and A. Fert, Phys. Rev. B **48**, 7099 (1993).
- 5.25. J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, Phys. Rev. B **5**, 3609 (1972).
- 5.26. J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).
- 5.27. R. Karplus and J. M. Luttinger, Phys. Rev. **95**, 1154 (1954).
- 5.28. X. Battle and A. Labarta, J. Phys. D **35**, R15 (2002).
- 5.29. S. Zhang and P. M. Levy, J. Appl. Phys. **73**, 5315 (1993).
- 5.30. Csontos Miklós, High pressure magnetotransport study of (III,Mn)V dilute magnetic semiconductors, Ph.D. értekezés, BME, Budapest (2007).
- 5.31. P. Granberg, P. Isberg, T. Baier, B. Hjorvarsson, P. Nordblad, J. Magn. Magn. Mater. **195**, 1 (1999).
- 5.32. D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, D. M. Schaller, F. Meisinger, R. Hofer, and H. J. Güntherodt, Phys. Rev. B **56**, 4149 (1997).
- 5.33. T. M. Srinivasan, H. Claus, R. Viswanathan, P. A. Beck, and D. I. Bardos, *Phase Stability in Metals and Alloys*, edited by P. S. Rudman, J. Stringer, and R. I. Jaffee (McGraw-Hill, New York, 1967) p. 151.
- 5.34. I. Vincze, Phys. Status Solidi A **7**, K43 (1971).
- 5.35. R. D. Shull, H. Okamoto, and P. A. Beck, Solid State Commun. **20**, 863 (1976).
- 5.36. W. Bao, S. Raymond, S. M. Shapiro, K. Motoya, B. Fåk, and R. W. Erwin, Phys. Rev. Lett. **82**, 4711 (1999).
- 5.37. D. R. Noakes, A. S. Arrott, M. G. Belk, S. C. Deevi, Q. Z. Huang, J. W. Lynn, R. D. Shull, and D. Wu, Phys. Rev. Lett. **91**, 217201 (2003).
- 5.38. J. Bogner, W. Steiner, M. Reissner, P. Mohn, P. Blaha, and K. Schwarz, R. Krachler, H. Ipsen, B. Sepiol, Phys. Rev. B **58**, 14922 (1998).
- 5.39. G. P. Huffman and R. M. Fisher, J. Appl. Phys. **38**, 735 (1967).
- 5.40. R. Besson, A. Legris, and J. Morillo, Phys. Rev. B **64**, 174105 (2001).
- 5.41. S. Takahashi, X. G. Li and A. Chiba, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 11243 (1996).
- 5.42. S. Gialanella, Intermetallics **3**, 73 (1995).
- 5.43. R.A. Varin, T. Czujko, J. Bystrzycki, A. Calka, Materials Science and Engineering A **329–331**, 213 (2002).
- 5.44. A. Hernando, X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, M. R. Ibarra, Phys. Rev. B **58**, 11864 (1998).
- 5.45. M. J. Besnus, A. Herr and A. J. P. Meyer, J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 2138 (1975).

- 5.46. S. Gialanella, X. Amils, M. D. Baró, P. Delacroix, G. Le Caër, L. Lutterotti and S. Suriñach, *Acta mater.* **46**, 3305 (1998).
- 5.47. D. Negri, A. R. Yavari and A. Deriu, *Acta mater.* **47**, 4545 (1999).
- 5.48. R. A. Varin, T. Czujko, J. Bystrzycki, A. Calka, *Materials Science and Engineering A* **329–331**, 213 (2002).
- 5.49. M. Carbucicchio, G. Palombarini, M. Rateo, G. Ruggiero, *Philos. Mag. B* **76**, 425 (1997)
- 5.50 F. Elias, C. Flament, J.-C. Bacri, O. Cardoso, and F. Graner, *Phys.Rev. E* **56**, 3310 (1997)
- 5.51. H. Sato and A. Arrott, *Phys. Rev.* **114**, 1427 (1959).
- 5.52. P. Shukla and M. Wortis, *Phys. Rev. B* **21**, 159 (1980).

6. ÖSSZEFOGLALÁS

6.1 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Vizsgáltam a tck-Fe mechanikai őrléssel történő nanokristályosítási folyamatát és kritikusan elemeztem az irodalomban kiterjedten feltételezett, nem-szokványos szemcsehatár-szerkezet lehetőségét. Megmutattam, hogy a mechanikai őrléssel előállított nanokristályos, tércentrált köbös szerkezetű Fe (továbbiakban tck-Fe) tömbi értéktől eltérő hiperfinomtér-komponensei döntően a megmunkálás során beötvöződő Cr-szennyezők hatásával magyarázhatók. Megmutattam, hogy ezen komponensek arányának hőkezelés hatására történő csökkenése a nanokristályos szerkezet következménye. A felületi atomok megnövekedett hányada és a még nagyvákuum körülmények között is bizonyos mértékig jelenlévő oxigén, a Cr-szennyezők oxidációját és a mechanikai ötvözéssel létrehozott Fe-Cr ötvözetből történő kiválását eredményezik a hőkezelés során. Ezek az eredmények rávilágítottak egyes, a különleges szemcsehatár-szerkezetre vonatkozó irodalmi állítások tarthatatlanságára. Rámutattam továbbá, hogy az elektronmikroszkópos és Mössbauer-spektroszkópiai eredmények téves értelmezésén alapult az a feltevés, amely szerint mágneseszen rendezett lapcentrált köbös Fe jöhet létre nanokristályos tck-Fe hőkezelése során; a Mössbauer-spektrum C-szennyezők jelenlétét valószínűsítette a mintában. [5, 6, 7, 8]
2. A Fe-B fémközi ötvözetek mechanikai őrléssel történő nanokristályosítási folyamatának vizsgálata során kimutattam, hogy Fe-szennyezők hozzáadása elősegíti mind a kristályos Fe-B fázisok (FeB és Fe₂B) amorfizálódását, mind az amorf Fe-B ötvözet kristályosodását a mechanikai őrlés során. Ezek a folyamatok, figyelembe véve az acélszerszámok használata következtében a mechanikai őrlés közben folyamatosan növekvő Fe-koncentrációt, egy lehetséges magyarázatát adják annak az irodalomban leírt jelenségnek, hogy a FeB, illetve a Fe₂B nanokristályosítása során, az őrlési időtől függően, más kristályos fázisok (Fe₂B, illetve Fe) megjelenése és amorf Fe-B ötvözet kialakulása is megfigyelhető. [1, 3]
3. Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásával vizsgáltam a szonokémiai eljárást alkalmazó módszer hatékonyságát nanokristályos anyagok előállítására. A szonokémiai úton előállított nanoszemcsés vasból áramló NH₃ és H₂ gáz keverékében hőkezeléssel előállított nanokristályos mintáról kimutattam, hogy többségében Fe₄N összetételű, amit röntgen-diffrakciós mérés is alátámasztott. A többségi fázis mellett a röntgendiffrakciós mérésekkel nem kimutatható kis mennyiségű egyéb fázis - főleg amorf Fe₂O₃ - jelenlétét is

bizonyítottam. Az $\text{Fe}(\text{CO})_5$ és $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ kiinduló anyagokból szonokémiai úton előállított minta esetén a röntgendiffrakciós méréssel egyezően csak CoFe_2O_4 fázist azonosítottam a mintában. A minta szuperparamágneses viselkedését vizsgálva igazoltam az anyag nanoszemcsés szerkezetét. A paramágneses hányad hőmérsékletfüggése alapján becsült néhány nanométeres szemcseméretet transzmissziós elektronmikroszkópos mérések is igazolták. [2, 4]

4. Gyorshűtött $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{90}\text{Zr}_7\text{B}_2\text{Cu}_1$ amorf szalagból hőkezeléssel előállított nanokristályos-amorf kompozit mintákban vizsgáltam a vas kobalttal történő helyettesítésének hatását a nanokompozit szerkezetére. Az átmenetifém- és a metalloid-összetevők állandó arányával magyarázhatóan, a nanokristályos szemcsék átlagos mérete és száma nem változott, de Mössbauer-spektroszkópiai mérésekkel kimutattam, hogy a Fe- és Co-atomok nem az összetételnek megfelelő arányban válnak ki az amorf mátrixból a hőkezelés során. A kiinduló amorf ötvözetben a Co mennyiségét növelve, a hőkezelés után visszamaradó amorf ötvözet egyre Fe-szegényebb, míg a nanokristályos szemcsék egyre Fe-dúsabbak lesznek. Ezt a Co-B és Co-Zr rendszerekben tapasztalható, a Fe-B és Fe-Zr rendszerekhez viszonyítva erősebb kémiai kölcsönhatással magyaráztam. [8, 9]
5. A nem mágneses, rendezett B2 szerkezetű FeAl ötvözetből mechanikai őrléssel és azt követő hőkezeléssel olyan kémiaiilag továbbra is rendezett nanokristályos FeAl ötvözetet állítottam elő, ami mágneses viselkedést mutat. A mágneses Fe-atomok megjelenése elsősorban a mechanikai megmunkálás során létrejövő antifázisú szemcsehatároknak tulajdonítható, amelyekben minden Fe-atomnak 4 Fe-szomszédja is van. A Mössbauer-spektroszkópiai és a röntgendiffrakciós eredmények összevetésével megmutattam, hogy ezek elsősorban a néhány nanométeres szemcsék felületén helyezkednek el. Ez a felületi vasban dús réteg spinüveg jellegű mágneses viselkedést mutat, a mágneses momentumok között kimutatható ferromágneses jellegű csatolás ellenére. A nem szokványos mágneses viselkedést a néhány nanométeres szemcsék felületén lévő, átlagosan 2 atomi réteg vastagságú mágneses Fe-réteg szokatlanul nagy mágneses anizotrópiájával magyaráztam. Hasonlóan nem szokványos mágneses viselkedést mutattam ki Fe-Al multirétegek esetén azon Fe rétegvastagság tartományban, ahol egy, feltehetően Al_5Fe_2 összetételű, nem mágneses határréteg kialakulása mellett már a tck-Fe réteg felépülése is elkezdődik. A mért hiperfinom terek alapján a szokatlanul nagy mágneses anizotrópia ez esetben is a 4 Fe és 4 Al-szomszédal rendelkező Fe-atomokkal hozható összefüggésbe. [11, 13, 15]

6. Vákuum párologtatással előállított Fe-Ag granuláris multirétegekben kimutattam, hogy az Ag rétegvastagság növelése csökkenti az Ag-rétegek között kialakuló Fe-szemcsék méretét. Az átlagos szemcseméretet a szuperparamágneses viselkedés alapján, a hiperfinom térnek a külső mágneses tértől való függéséből határoztam meg és alátámasztottam a statikus, mágneses relaxáció és mágneses kölcsönhatások által nem befolyásolt, hiperfinomtér-eloszlások meghatározásával is. A statikus hiperfinomtér-eloszlásokból egy egyszerű modell - ami gömb alakú szemcséket, éles Fe-Ag határfelületeket és a hiperfinom térben csak elsőszomszéd-hatásokat tételez fel - alapján meghatározott átlagos szemcseméret jó egyeztet a hiperfinom terek, illetve a mágnesezettség hőmérséklet és mágneses tér függéséből meghatározott átlagos szemcseméret értékekkel. Ezekkel a vizsgálatokkal egyúttal egyértelmű kísérleti bizonyítékot adtam annak, hogy korábbi állításokkal szemben, az Ag-réteg, hasonlóan más nem mágneses rétegekhez, csökkenti a vele határos Fe-atomok hiperfinom terét. [14]
7. Egységes magyarázatot adtam az Ag/Fe/Ag hármasréteg és különböző rétegvastagságú Fe/Ag multirétegek óriás mágneses ellenállás jellegű viselkedésére. A 12T mágneses térben sem telítődő és a minta síkjában alkalmazott térben az áram ehhez viszonyított irányától független mágneses ellenállást az Ag-rétegbe keveredett, néhány atomnyi méretű Fe-klaszterek jelenlétével magyaráztam. Mössbauer-spektroszkópiai mérésekkel megmutattam, hogy az ilyen kis klaszterekben található Fe-atomok száma még az ultravékony Fe-rétegekből felépülő, ún. granuláris multirétegekben is csak 1% alattinak becsülhető. Ezek hatása a néhány atom méretű mágneses klasztereken és a nagyobb ferromágneses szemcséken együttesen történő elektronszórási folyamatokon keresztül válik kimutathatóvá a mágneses ellenállásban. [10, 12]
8. Új, az eddig alkalmazott módszereknél hatékonyabb megközelítést javasoltam annak vizsgálatára, hogy multirétegek esetén az egyes rétegeknek a növesztési irány szempontjából alsó, illetve felső határrétegei miben különböznek egymástól. Három-elemű multirétegek rétegsorrend-permutációját alkalmazva, Fe/B/Ag és Fe/Ag/B multirétegek vizsgálatával, az irodalomban elsőként mutattam meg, hogy a Fe/B és a B/Fe határrétegek különbözőek. A rétegnövekedés során történő diffúzió hatására a Fe/B határrétegben, azaz amikor a B réteg a már kialakult Fe-rétegen nő, egy bór dúsabb, míg a B/Fe határrétegben, azaz amikor a Fe-réteg nő a B-rétegen, egy bórban szegényebb, de mindkét esetben egy széles koncentráció-eloszlást lefedő amorf ötvözetből álló határréteg jön létre. [16]

6.2 A TÉZISEK ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK

1. J. Balogh, L. Bujdosó, T. Kemény and I. Vincze:
Mechanical milling of Fe-B intermetallics
J. Phys. Cond. Mat. 9, L503 (1997)
2. Y. Koltypin, X. Cao, R. Prozorov, J. Balogh, D. Kaptás and A. Gedanken:
Sonochemical synthesis of iron nitride nanoparticles
J. Mater Chem. 7, (12) 2453 (1997)
3. J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, T. Kemény and I. Vincze:
The role of impurities in the crystallization of ball-milled amorphous alloys
Materials Science Forum 269-272, 63 (1998)
4. K. V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov and J. Balogh:
Sonochemical Preparation and Size-dependent Properties of Nanostuctured CoFe_2O_4 Particles
Chemistry of Materials 10, 11, 3445 (1998)
5. J. Balogh, T. Kemény, I. Vincze, S. Szabó, D. Beke and J. Tóth:
Comment on the "Grain boundary structure and magnetic behavior in nanocrystalline ball-milled iron".
Physical Review B 59, 14786 (1999)
6. J. Balogh, D. Kaptás, T. Kemény, I. Vincze, and G. Radnóczy:
Comment on "Magnetically Ordered fcc Structure at the Relaxed Grain Boundaries of Pure Nanocrystalline Fe"
Phys. Rev. Letters 82, 4150 (1999)
7. J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, T. Kemény, I. Vincze, S. Szabó, D.L. Beke:
Mössbauer study of the interface of iron nanocrystallites
Physical Review B 61, 4109 (2000)
8. T. Kemény, D. Kaptás, L.F. Kiss, J. Balogh, I. Vincze, S. Szabó, D.L. Beke:
Structure and magnetic properties of nanocrystalline soft ferromagnets
Hyperfine Interactions 130, 181 (2000)

9. T.Kemény, D.Kaptás, L.F.Kiss, J.Balogh, L.Bujdosó, J.Gubicza, T.Ungár, I.Vincze:
Structure and magnetic properties of nanocrystalline $(Fe_{1-x}Co_x)_{90}Zr_7B_2Cu_1$ ($0 \leq x \leq 0.6$)
Applied Physics Letters 76, 2110 (2000)
10. J. Balogh, L.F. Kiss, A. Halbritter, I. Kézsmárki, G. Mihály:
Magnetoresistance of Ag/Fe/Ag and Cr/Fe/Cr trilayers
Solid State Communications 122, 59 (2002)
11. L.F. Kiss, D. Kaptás, J. Balogh, L. Bujdosó, T. Kemény, I. Vincze, J. Gubicza:
Rigid magnetic foam-like behavior in ball-milled FeAl
Physical Review B 70, 012408 (2004)
12. M. Csontos, J. Balogh, D. Kaptás, L. F. Kiss, A. Kovács, and G. Mihály:
Magnetic and Transport Properties of Fe-Ag granular multilayers
Phys. Rev. B 73, 184412 (2006)
13. D. Kaptás, J. Balogh, T. Kemény, L.F. Kiss, L. Bujdosó, A. Kovács, A. Hirata, and I. Vincze:
Mössbauer study of ultra-thin Fe/Al multilayer films
Phys. Rev. B 75, 014417 (2007)
14. J. Balogh, D. Kaptás, I. Vincze, K. Temst, and C. Van Haesendonck:
Determination of the size of Fe grains in Ag by Mössbauer spectroscopy
Phys. Rev. B 76, 052408 (2007)
15. L. F Kiss, J. Balogh, D. Kaptás, T. Kemény, and I. Vincze:
Magnetic Properties of Ball-milled Fe-rich $Fe_{50+x}Al_{50-x}$ Alloys
Rev. Adv. Mater. Sci. 18, 505-508 (2008)
16. J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, T. Kemény, I. Vincze, A. Kovács, and L. Tóth:
Interface properties in sequence permutated Fe–B–Ag multilayers
Journal of Applied Physics 105, 104303 (2009)

Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretnék köszönetet mondani Vincze Imrének, aki inspiráló ötleteivel, lényegre törő és kritikus szellemű látásmódjával mindenkor segítette a munkámat. Köszönettel tartozom Kemény Tamásnak is, a vele folytatott diszkussziók mindig hozzájárultak a problémák mélyebb megértéséhez és segítettek a kutatási terület szerteágazó irodalmának áttekintésében. Mindkettőjüknek szeretnék köszönetet mondani azért a támogatásért, amelyet ahhoz nyújtottak, hogy a pályám során előfordult hosszabb távolléteim után ismételten be tudtam kapcsolódni a kutatómunkába.

Őszintén köszönöm Dézsi Istvánnak és Nagy Dénes Lajosnak, hogy még doktori ösztöndíjasként megismertettek a Mössbauer-spektroszkópiával és annak széleskörű alkalmazási lehetőségével. Hasznos tanácsaikra még most is számíthatok.

Köszönettel tartozom közvetlen munkatársaimnak, Kaptás Dénesnek és Kiss Lászlónak, a mindennapi kísérleti munkában való együttműködésükért és a dolgozat szerkesztéséhez nyújtott segítségükért. Az értekezésben ismertetett kísérletek jelentős része Bujdosó László gondos munkáján alapult, aki a vizsgált minták többségét készítette. A kísérletek eredményességéhez sokban hozzájárult az a technikai segítség, amelyet Pesti Györgytől kaptam.

Köszönettel tartozom azoknak az itthoni és külföldi együttműködő partnereimnek, akik jelentős mértékben hozzájárultak az értekezésben foglalt munka létrejöttéhez. A Debreceni Egyetemmel folytatott együttműködés kapcsán Beke Dezsőnek, Szabó Sándornak és Tóth Józsefnek, a budapesti BME Fizika Tanszékkal folytatott együttműködés kapcsán Mihály Györgynek, Csontos Miklósnak, Kézsmárki Istvánnak és Halbritter Andrásnak szeretnék köszönetet mondani. Az MTA MFA munkatársai közül Radnóczy Györgynek, Tóth Lajosnak és Kovács Andrásnak mondok köszönetet. Kovács Andrásnak külön köszönöm, hogy csoportunkkal az együttműködést több külföldi intézetben dolgozva is tovább folytatta. Az ELTE Anyagfizikai Tanszék munkatársai közül Ungár Tamásnak és Gubicza Jenőnek szeretném köszönetemet kifejezni. Köszönettel tartozom továbbá Kristiaan Temstnek és Chris Van Haesendoncknak a Leuveni Katolikus Egyetemen.

Végül őszinte tisztelettel gondolok volt igazgatómra, néhai Kollár Jánosra, aki olyan tudományos légkört biztosított, ami segítette a kutatások öntörvényű fejlődését és kibontakozását.