Fullerénszerű nanoszerkezetek jellemzése transzmissziós elektronmikroszkópiával

MTA doktori értekezés

Czigány Zsolt



Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

Budapest 2012

Tartalomjegyzék

	Bev	ezetés	3		
1 Alkalmazott kísérleti módszerek					
	1.1	Rétegelőállítás egyenáramú (DC) magnetron porlasztással	8		
	1.2	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	9		
	1.3	TEM mintakészítés – igények a mintával szemben	12		
	1.4	Egyéb fontosabb vizsgálati módszerek	14		
2	Széi	n alapú vékonyrétegek – irodalmi áttekintés	16		
	2.1	A szén allotróp módosulatai	16		
	2.2	Amorf szén bevonatok – DLC-től a fullerénszerű CN_x felfedezéséig .	19		
	2.3	Kötési környezet a CN_x -ben – XPS eredmények az irodalomban	22		
3 Eredmények		dmények	24		
	3.1	A fullerénszerű szerkezet HRTEM leképezése; TEM mintakészítés	24		
	3.1.1	A tömbi fullerén szerkezetek HRTEM leképezése [T3, T7, T12]	27		
	3.1.2	Az ionbombázás hatása a fullerénszerű szerkezetre [T3]	36		
	3.2	A CN _x nanohagymák felépítése és növekedése	40		
	3.2.1	A CN _x nanohagymák szerkezete és összetétele [T1, T2] $\ldots \ldots$	40		
	3.2.2	Nukleációs és növekedési modell [T1]	44		
	3.3	Porlasztott CN _x vékonyrétegek	47		
	3.3.1	Porlasztott CN _x vékonyrétegek szerkezete tulajdonságai [T4-T8, T13]	47		
	3.4	CP _x vékonyrétegek	56		
	3.4.1	CP _x vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai [T9, T11]	58		
	3.5	Nanoszerkezetű anyagok elektrondiffrakciójának modellezése	61		
	3.5.1	Nano szerkezetek elektrondiffrakciójának modellje [T10]	64		
	3.5.2	A diffrakciós modell alkalmazása kristályos szén módosulatokra [T10]	69		
	3.5.3	A diffrakciós modell alkalmazása fullerén szerkezetekre [T10]	69		
	3.5.4	A FL-CN _x és FL-CP _x rövidtávú szerkezete [T10, T11]	73		
	3.5.4a	A FL-CN _x rövidtávú szerkezetének modellje	73		
	3.5.4b	A FL-CP _x rövidtávú szerkezetének modellje	75		

4	Összefoglalás	79
	Új tudományos eredmények (tézisek)	80
	A tézispontokhoz kapcsolódó saját publikációk	84
	Köszönetnyilvánítás	86
	Irodalomjegyzék	87
	Rövidítések jegyzéke	95

Bevezetés

A dolgozatomban ismertetett jelenségek és kutatási témák a *vékonyrétegfizika*, tágabb értelemben az *anyagtudomány* körébe esnek. Az anyag mindig is fontos volt az ember számára. Gondoljunk csak arra, hogy az emberi történelem korszakai a kor jellemző anyagáról kapták a nevüket: pl. kőkorszak, bronzkor, vaskor stb. Az ember mindig is kiválasztott anyagokat különféle alkalmazásokhoz, bár gyakran nem értette, hogy az anyag összetétele, szerkezete hogyan függ össze a tulajdonságaival. Pedig éppen ez – az előállítás, az összetétel, a szerkezet és a tulajdonságok kombinációja – az anyagtudomány.

Az anyagtudomány utóbbi évtizedekben dinamikusan fejlődő irányzata a *nanotechnológia* [Csa09]. Általában véve a nanotechnológia olyan szerkezetekkel foglalkozik, melyek mérete legalább egy dimenzióban az 1-100 nanométer tartományba esik. A *nanosz* görög eredetű szó, jelentése törpe. A SI (System International) Nemzetközi Mértékegység rendszerben a *nano-* előtag azt jelöli, hogy a szóban forgó



1. ábra. a) Lepkeszárny pásztázó elektronmikroszkópos felvétele [Pis11]. b) Kettős magnetitlánc mágneses baktériumokban (transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel) [Pós09, Sim05].

mennyiség az utána következő mértékegység egymilliárdod része. Így egy nanométer 10^{-9} méter. Összehasonlításképpen az atomi méretek, kötéstávolságok 0,1-0,2 nm tartományba esnek, melyre az SI bevezetése óta is használt egység az Ångström (1Å = 0,1 nm = 10^{-10} m).

Bár a nanotechnológia újkeletű szó, a jelenségkör nem teljesen új. A természetben sok szerkezet és folyamat van, melynek jellemző mérete a mikroskálától a nanoskáláig terjed, mint például a lepkék szárnyának szerkezete [Pis11], a mágneses baktériumok

[Pós09, Sim05] (1. ábra) és a galambok [Han00] magnetoreceptorai. A galambok esetében a felső csőrkávát borító bőrben a mágneses térre érzékeny idegvégződések 1-5 nm-es magnetit-szemcsékből álló agglomerátumokhoz kapcsolódnak [Han00]. Ezen funkciók megértése, újszerű anyagok, folyamatok és jelenségek felfedezése nanoskálán, valamint a kutatáshoz szükséges új kísérleti és elméleti technikák fejlődése elvezethet minket a természetes nanoszerkezetek és nanoanyagok utánzásához és lehetőséget teremthet újszerű, mesterséges nanoszerkezetű anyagok előállítására.

Nagy valószínűséggel várható, hogy a nanotechnológia a huszonegyedik században hasonlóan nagy hatást fog gyakorolni a gazdasági és társadalmi életünkre, mint ahogyan a félvezető- és információtechnológia a huszadik század második felében. Az e mögött rejlő tudomány és technológia olyan területeken ígér áttöréseket, mint a nanoelektronika, gyógyszeripar, megújuló energiaforrások kiaknázása, biotechnológia és információtechnika.

A mesterségesen, ill. önszerveződéssel létrejött nanoszerkezetű anyagok kutatása és az arra alapozott új, különleges tulajdonságú anyagok fejlesztése széles interdiszciplináris terület, gyakran újszerű hozzáállást igényel mind a kísérletek, mind a tulajdonságok megértése terén. A nanoléptékű szerkezet és a makroszkopikus tulajdonságok (pl. mechanikai, elektromos jellemzők) közti összefüggés a nanoszerkezetű anyagok atomi szerkezetének és rövidtávú rendezettségének feltárásával érthető meg.

A mesterségesen létrehozott nanoszerkezetű anyagok jellemző példáját alkotják a vékonyrétegek, melyeknek legalább egy irányú kiterjedése - a réteg vastagsága - többnyire a nanométeres tartományba esik. Gyakori, hogy a rétegen belüli szerkezet is a nanométeres tartományba esik. A réteg belső szerkezete alatt érthetjük a kristályos anyag szemcseszerkezetét, mesterségesen vagy önszerveződéssel létrejött mintázatokat akár a réteggel párhuzamos, akár arra merőleges irányban, valamint kompozit anyagok komponenseinek szétválását, rendeződését. A nanoszerkezetű anyagok a belső szerkezetnek köszönhetően eltérő fizikai tulajdonságokat mutathatnak a homogén tömbi anyaghoz képest. Az alábbiakban néhány példával szeretném szemléltetni a vékonyrétegek gyakorlati fontosságát, valamint a nanoszerkezet szerepét a funkció hatékony megvalósításában.

4

Közismert a szemcseméret hatása az anyagok mechanikai tulajdonságaira: a szemcseméret csökkenésével nő az anyagok keménysége a mikrométeres tartományban (Hall-Petch összefüggés [Hal51, Pet53]), mely elsősorban a szemcsehatárok diszlokációmozgást gátló hatására vezethető vissza. Hasonló összefüggés állapítható meg egymásra rétegzett eltérő anyagi összetételű vékonyrétegek – úgy nevezett multirétegnek – esetén is rétegrendszer periódusának függvényében. A növekvő tendencia folytatódik a nanaométeres tartományban is, azonban egy kritikus szemcseméret ill. multiréteg periódus (~10 nm) alatt a növekedés megszűnik, esetenként csökkenő tendenciába megy át, ami arra utal, hogy ebben a mérettartományban más deformációs mechanizmusok érvényesülnek [Car07].

Egy másik példa a néhány nanométeres rétegekből álló rétegrendszerek alkalmazására a röntgentükrök, valamint UV (ultraibolya) szűrők és tükrök előállítása [Kai03], melyek működése az egymást követő rétegek határáról visszaverődött hullámok interferenciáján alapul. A rétegek vastagsága a hullámhossznak megfelelően az UV tartományban jellemzően 20-40 nm, röntgensugárzás esetén 1 nm körüli. A tükrök reflexiós tényezője a rétegek törésmutatójának eltérésétől, és a rétegek számától függ. Az ultraibolya tartományban a nagy törésmutató különbség miatt akár 10-20 rétegpár is közel 100%-os reflexiót eredményez [Kai03, Gun06]. Röntgensugarak esetében viszont a kis törésmutató különbség miatt még a legkedvezőbb anyagpár (pl. Sc/Cr, Ni/V) megválasztása estén is jellemzően ~500 periódus szükséges a 10-20 %-os reflexió eléréséhez [Eri08]. Ezért különösen lényeges gyakorlati probléma, hogy hogyan készíthető nagyszámú, kívánt vastagságú réteg, párhuzamos réteghatárokkal.

Harmadik példaként említem a számítógépek adattárolóinak rohamos fejlődését, melyek miniatűrizálását (2. ábra) a folyamatos fejlesztés és technológiaváltás tette lehetővé. A számítógépek merevlemezén a ferromágneses vékonyrétegekben a lokális mágnesezettség irányának beállításával írják be a bináris adatbiteket, az adatkiolvasás pedig a mágnesezettség detektálásán alapul. Az adathordozó réteg 10-20 nm vastag, általában Co alapú, ferromágneses vékonyréteg (pl. Co–Cr–Nb–Pt ötvözet). Napjainkra általánossá vált a nagy adatsűrűséget lehetővé tevő merőleges adatrögzítés, és a mágneses ellenállás változáson alapuló adatkiolvasás. Az óriás mágneses ellenállás

5

változáson [Bai88, Grü88] (angol rövidítése GMR) alapuló érzékelőkben a vezető ferromágneses (Fe, Co, permalloy) vékonyrétegeket ~1 nm vastagságú nem mágneses réteg (Cr, Pt, Cu) választja el. E szendvics szerkezet ellenállása eltérő, ferromágneses rétegek ha a mágnesezettsége párhuzamos, illetve ellentétes. Α két réteg eltérő koercitivitású, ezért a kiolvasandó jel hatására a mágnesezettség a "lágy" rétegben megváltozik, míg a másikban változatlan marad, így a



2. ábra. 120 Gbyte kapacitású 1"x1"-es miniatűr merevlemez 2003-ból.

rétegrendszer ellenállása egyértelműen jelzi beírt információt. Az adattároló rétegrendszer és az olvasófej felületén a rétegek korrózió és kopásvédelmére használt DLC (diamond like carbon) rétegeket napjainkra fokozatosan felváltják a 2 nm-nél is vékonyabb szénnitrid (CN_x) rétegek [Bog02].

E dolgozat egyik fő témaköre a szén alapú (elsősorban szénnitrid) vékonyrétegekben létrejövő ún. fullerénszerű (FL = fullerene-like) szerkezet kialakulása, mikroszkopikus jellemzői és makroszkopikus tulajdonságai közötti kapcsolat. A CN_x vékonyrétegekben az ún. fullerénszerű szerkezetet a szén grafén síkjaiba beépülő nitrogén idézi elő a grafén síkok meggörbítése és összekapcsolása révén, lokálisan a molekuláris fullerénekre emlékeztető szerkezetet hozva létre. A főként *sp*² hibridizációjú szénből álló szilárd szerkezet, a viszonylagos keménység mellett, egyedülálló rugalmasságot kölcsönöz az anyagnak [Nei08], mely jól hasznosítható tribológiai alkalmazásokban az ortopédiai protézisektől [Bro00] a gördülő csapágyakig [Bro10]. Napjainkban egyre elterjedtebben alkalmazzák a számítógépek merevlemezeiben az adattároló réteg és az olvasófej védőbevonataként.

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek alapján a fullerénszerű szénnitrid szerkezete nem írható le a kristályos szerkezetekre jellemző hosszútávú renddel, mégis bizonyos fokú rendeződést mutat, mely leginkább a fullerén szerkezetekre jellemző. A CN_x az elektrondiffrakciójára jellemző diffúz gyűrűk alapján viszont az amorf anyagokkal mutat rokonságot. Ilyen értelemben átmenetet képez az amorf és a kristályos anyagok között, a részlegesen rendezett szerkezetek közé sorolható. A dolgozatban a *fullerénszerű* jelzővel különböztetem meg az ilyen típusú részlegesen rendezett szerkeztet az amorf szerkezetek.

Kutatásaim fő részét mikroszerkezeti jellemzők transzmissziós а elektronmikroszkópos (TEM) felderítése tette ki, beleértve a mintakészítési és leképezési műtermékek kiküszöbölését is. A tömbi formában megjelenő fullerénszerű szerkezet új problémákat vet fel a CN_x szerkezetének elektronmikroszkópos leképezése szempontjából. A görbült fullerénszerű héjakból álló nanométeres szerkezeti elemek átfedése miatt nagyon vékony mintára van szükség. Tovább nehezítik a leképezést a mintakészítési eljárás során keletkező műtermékek, melyek az atomi szetkezet megváltozásában (amorfizáció) nyilvánulnak meg a minta felületén néhány nm-es vastagságban.

A szerkezet megértése szempontjából lényeges kérdések a N beépülésének módja, az elektronmikroszkópiával tapasztalt szerkezet és a spektroszkópiai módszerekkel nyert információk közti összefüggések megértése. További kérdés a rétegek előállítási paramétereinek hatása a szerkezetre, valamint az adalék bevitelének módja. A magnetron porlasztással növesztett CN_x rétegekben a nitrogén a semleges porlasztógázba kevert N_2 segítségével épül be, de más adalékok (pl. foszfor) bejuttatásának lehetősége is felmerült, melyek hasonló fullerénszerű szerkezette hozhatnak létre.

Az amorf és részlegesen rendezett amorf szerkezetek megértésében alapvető szerepe van a diffrakciós technikáknak. A dolgozatban a különféle fullerénszerű szerkezetek elektrondiffrakciójának modellezésére kinematikus elméletre alapozott szórási modellt alkalmaztam.

7

1 Alkalmazott kísérleti módszerek

1.1 Rétegelőállítás egyenáramú (DC) magnetron porlasztással

A magnetronos katódporlasztás a félvezetőipartól kezdve a kemény bevonatokig az egyik legelterjedtebb vákuumtechnikai eljárás vékonyréteg-bevonatok létrehozására. Elterjedtségét indokolja viszonylagos olcsósága mellett, hogy paraméterei jól kézben tarthatók, valamint nagy felületű egyenletes réteg előállítására alkalmas, bonyolult alakú hordozók esetében is. A dolgozatban bemutatott rétegek is egyenáramú (DC) magnetron porlasztással készültek (3. ábra).

A katódporlasztásos módszernél a kisülés létrehozásához használt gáz jelenléte jelentős hatással van az épülő rétegre. A katód felől a hordozó felé tartó target atomok és



3. ábra. Csatolt mágneses terű magnetronok. A plazma kiterjed a két magnetron és a hordozó közötti térre.

a porlasztáshoz használt gáz visszaverődött targetről semleges atomjai a gáz atomjaival ütközhetnek. hatására aminek eltérülhetnek. illetve energiát veszítenek. Az ütközések csökkentik mind a hordozóig eljutó atomok hozamát, mind a beérkező target atomok (adatomok) energiáját, így a felületi mozgékonyságát is. А rétegnövekedés szempontjából lényeges paraméter tehát, hogy a hordozó és a target

távolsága hogyan viszonyul

a munkagáz szabad úthosszához, amit mind a munkagáz nyomása, mind a forrás és a

hordozó távolsága befolyásol. A felületet érő bombázás szabályozásához alkalmazható megoldás, hogy a hordozóra negatív feszültséget kapcsolnak, hogy az elektromos tér a porlasztóforrás plazmájából ionokat szakítson ki, és a hordozó felé gyorsítsa azokat. A hordozó előfeszítésének (angolul: *bias*) beállításával hangolható az érkező ionok energiája az ideális értékre.

A plazma sűrűsége megnövelhető a hordozó közelében a magnetronok mágneses terének csatolásával és kiterjesztésével (3. ábra). A plazma sűrűsége tovább növelhető a magnetron teljesítményének növelésével. Ez azonban nem valósítható meg folyamatos üzemmódban a túlmelegedés veszélye nélkül. Ezért újabban, elsősorban ipari rendszerekben, kezd elterjedni a nagyenergiás impulzus magnetron porlasztás (angolul HiPIMS = High Power Impulse Magnetron Sputtering). Az impulzus üzemű porlasztásnál néhányszor 100µs hosszúságú impulzusok követik egymást néhányszor 100Hz sűrűséggel. Az impulzusok kitöltési tényezője 1-10%, ami 1-2 nagyságrenddel nagyobb teljesítménysűrűséget tesz lehetővé az impulzus időtartama alatt, mint a folytonos üzemű porlasztás. A nagy teljesítménysűrűség sűrűbb plazmát, nagyobb ionfluxust, megnövekedett ion/semleges arányt, ezáltal tömörebb réteget és a hordozóhoz való jobb tapadást eredményez.

A porlasztógáz másik fontos hatása a rétegnövekedésre, hogy reakcióba léphet a target felületével, ill. az elporlasztott target atomokkal. Ezt a jelenséget használják ki a reaktív porlasztásnál, amikor reaktív gázt (nitrogén, oxigén ...) kevernek a semleges porlasztógázba. Ilyen módszerrel hozhatók létre különféle nitrid (pl. GaN, CN_x , TiN) ill. oxid (pl. Al₂O₃, ZnO, ITO=InSnO) bevonatok.

1.2 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A mikroszkópos technikák nélkülözhetetlenek az atomi szerkezet megértéséhez, illetve más (főleg spektroszkópiai) módszerekkel nyert információk értelmezéséhez. Az anyagtudományban a transzmissziós elektronmikroszkópia egyaránt szerephez jut, mint képalkotó, diffrakciós és analítikai technika. A dolgozatban mindhárom módszert alkalmaztam.

Az elektronmikroszkópban a tárgy leképezésére szolgáló elektromágneses lencsék (elektromágneses tekercsek) leképezése megfelel a domború lencse optikában megszokott leképezésének. Azonban az elektromágneses lencsék hibája (elsősorban a gömbi hiba) az optikai lencsékhez képest nagyon nagy. Ennek köszönhető, hogy a hagyományos elektronmikroszkópok néhány (1,4-2Å) Ångströmös felbontása jelentősen rosszabb, mint az alkalmazott elektronok hullámhossza (pl. 200kV gyorsító feszültség mellett λ =0,0251Å). Általában nagyfeloldásúnak nevezzük a leképezést (HRTEM = High Resolution TEM), ha a kristályos anyag atomsíkjait képezzük le. Ehhez néhány kivételtől eltekintve <2Å feloldás szükséges. Az objektívlencse gömbi hibáját (C_s) korrigálni lehet hat- illetve nyolctagú (hexapol/octopol) tekercsekkel (4. ábra). Napjainkban a kereskedelmi forgalomban kapható legújabb generációs C_s korrigált elektronmikroszkópok feloldása eléri a 0,5Å-t (=50pm).

Ugyancsak hatással van a felbontásra a mikroszkóp megvilágító rendszere. Az

elektronforrás hagyományosan elektromosan fűtött volfrámszál LaB_6 Utóbbi vagy csúcs. évtizedben egyre elterjedtebben (Cs korrigált mikroszkópokban kivétel nélkül) alkalmazzák a téremissziós katódokat (FEG = Field Emission Gun) melyek koherensebb elektronnyalábot biztosítanak а termikus katódoknál.

A mikroszkóp felbontásának javítása mellett kulcsfontosságú maga a minta. Az objektívlencse átviteli függvénye (CTF=contrast transfer function) ugyanis általános



4. ábra. Hatpólusú tekercsrendszer TEM objektívlencse gömbi hibájának korrigáláshoz.

esetben oszcillál a térbeli frekvencia függvényében. Ideálisan vékony (~nm) minták esetén definiálható egy ú.n. Scherzer defókusz [Wil09a], amely mellett az átviteli függvény a névleges felbontásnak megfelelő térbeli frekvenciánál kisebb értéknél nem

vált előjelet: $\Delta f_{sch} = -1,2(C_s\lambda)^{1/2}$. Ekkor a kapott kép intuitiven értelmezhető, általános esetben viszont a HRTEM felvételek szimulációkkal való összevetésére lehet szükség.

A keletkezett kép rögzítésére a hagyományos fotografikus eljárást napjainkban egyre inkább felváltja a CCD (Charge Coupled Device) kamerával, illetve képrögzítő lemezzel (IP = Image Plate) történő digitális képrögzítés is. A digitális képrögzítés előnyei nem csak a képek könnyebb és gyorsabb kezelésében mutatkoznak meg, hanem a szürkeárnyalatos képek finomabb árnyalatbeli különbségeinek rögzítésére alkalmasak. A hagyományos film dinamikus tartománya kb. 3 nagyságrend szélességű, melynek lineáris tartománya csupán kb. 2 nagyságrend széles. Ezzel szemben a digitális képrögzítő technikák dinamikus tartománya lineáris, a CCD kameráé ~3-5, az IP lemezeké ~6 nagyságrend szélességű. Az MFA-ban alkalmazott IP képrögzítés nagy dinamikus tartományát elsősorban az amorf és fullerénszerű CN_x és CP_x vékonyrétegek határolt területű elektrodiffrakcióinak (SAED = selected area electron diffraction) kiértékelésekor használtam ki. A dolgozatban alkalmazott transzmissziós elektronmikroszkópok fontosabb paraméterei:

gyorsító	katód	pontfeloldás	analitika	képrögzítés
feszültség				
200 kV	LaB ₆	2,8Å	EDS	IP
200 kV	LaB_6	1,9Å	-	fotó
300 kV	LaB_6	1,7Å	EELS	CCD
200 kV	FEG	1,9Å	EDS+EELS	CCD
	gyorsító feszültség 200 kV 200 kV 300 kV 200 kV	$\begin{array}{ll} gyorsító & katód \\ feszültség \\ 200 kV & LaB_6 \\ 200 kV & LaB_6 \\ 300 kV & LaB_6 \\ 200 kV & FEG \end{array}$	$\begin{array}{ccc} gyorsító & katód & pontfeloldás \\ feszültség & & \\ 200 \ kV & LaB_6 & 2,8 \mbox{\AA} \\ 200 \ kV & LaB_6 & 1,9 \mbox{\AA} \\ 300 \ kV & LaB_6 & 1,7 \mbox{\AA} \\ 200 \ kV & FEG & 1,9 \mbox{\AA} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} gyorsító & katód pontfeloldás analitika \\ feszültség \\ 200 kV & LaB_6 & 2,8 Å & EDS \\ 200 kV & LaB_6 & 1,9 Å & - \\ 300 kV & LaB_6 & 1,7 Å & EELS \\ 200 kV & FEG & 1,9 Å & EDS+EELS \end{array}$

A minta elemi összetételének meghatározására is lehetőség nyílik az elektronmikroszkópban. Az EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) detektorban a mintán áthaladó elektronok által gerjesztett belső elektronhéjak relaxációjakor keletkező karakterisztikus röntgensugarak energiáját érzékeli egy félvezető detektor. A röntgen fotonok energiája megfelel az adott elem elektronhéjai közti energiakülönbségnek, ami jellemző az elemekre. Az EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) mintán áthaladt elektronok energia szerinti eloszlását határozza meg egy mágneses téren való áthaladás után bekövetkezett térbeli eloszlásból. Az energiaveszteség szintén jellemző a minta elemeire, ami elemtérkép, energiaszűrt nagyfeloldású kép, illetve energiaveszteségi spektrum felvételét teszi lehetővé. Az analitikai módszerek térbeli felbontását elsősorban

11

a gerjesztő nyaláb foltmérete határozza meg, mivel a TEM-ben alkalmazott vékony mintákban az elektronnyaláb csak kis mértékben szóródik szét. Erre specializált jelenlegi csúcs készülékekben a felbontás megközelíti a 0.1 nm-t. A dolgozatban alkalmazott VG HB501 (Orsay, Paris) pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóp (STEM) térbei febontása ~1nm.

1.3 TEM mintakészítés – igények a mintával szemben

A TEM vizsgálat egyik kritikus pontja a mintakészítés. A transzmissziós elektronmikroszkóppal való vizsgálhatóság feltétele, hogy a mintának elég vékonynak kell lennie ahhoz, hogy az elektronok számottevő energiaveszteség nélkül átmenjenek rajta. Hagyományos TEM munkához többnyire elegendő, ha a minta 100 nm-nél vékonyabb. Nagyfeloldású munkához szükséges, hogy a minta vastagsága néhányszor 10 nm tartományba essen. Nanoszerkezetű anyagok esetében újabb nehézséget okoz az egyes nanoméretű szerkezeti elemek (kristályos anyagoknál a szemcsék) egymásra vetítése a TEM felvételeken. Nanokristályos anyagokban, ahol a szemcseméret elérheti a néhány nm-t, a szemcsék átfedése gyakran Moiré effektust [Wil09b] okoz és megnehezíti a látott szerkezet értelmezését. Ezért ilyen esetben még szigorúbb a követelmény a műtermékektől mentes nagyfeloldású leképezéshez a minta vastagságára: a minta vastagsága nem haladhatja meg a szemcseméretet.

A TEM mintakészítés egyik lehetséges módja, hogy eleve olyan vékony réteget növesztenek, ami az elektronnyaláb számára átlátszó (≤ 100 nm). Ebben az esetben szükség van vékony hordozóra, amire a vizsgálni kívánt réteg felvihető (pl. mikrostélyra felvitt, <10 nm vastag amorf C vagy SiO_x (x=1-2) réteg). A hordozóval szemben a legfontosabb követelmény, hogy a réteggel szemben kémiailag semleges, öntartó, és elektromosan vezető legyen. Más esetekben a réteget leválasztják a hordozóról (pl. NaCl hordozó kioldásával) és mikrostélyra helyezik a kezelhetőség érdekében.

Vékonyréteg-minták esetén kitüntetett irány a rétegnövekedés iránya, ezért gyakran hasznos információt nyújt a rétegek keresztmetszeti TEM vizsgálata. Információ nyerhető a rétegek határfelületének simaságáról, a határátmenet élességéről, valamint a réteg növekedésének időbeli fejlődéséről, a hordozón történő magképződésről. Mivel a

réteg és a hordozó általában eltérő anyagból vannak, a keresztirányú metszetek vékonyításához legalkalmasabb módszer az ionsugaras vékonyítás. A keresztmetszeti minták vékonyítása az 5. ábrán látható Ti korongba ágyazott munkadarab mechanikai csiszolásával kezdődik (~50µm), mely után dimplerezéssel (homorú csiszolat készítése) a minta közepe még vékonyabbá tehető (<20µm). Ezt követően ionsugaras marással (jellemzően Ar⁺) vékonyítják a mintát egészen lyukadásig [Bar92]. Ideális esetben a TEM-mel vizsgálható vékonyságú terület a lyuk peremén levő 5-10 µm szélességű sávban található.



5. ábra. a) A keresztmetszeti TEM mintakészítéshez használt 3 mm átmérőjű Ti korong. b) a hordozó réteggel borított felületével egymás felé fordított darabjai a Ti korongba helyezve.

Az ionsugaras vékonyítás során a mintát forgatjuk, illetve a réteghatárokra merőleges irány körül billegtetjük. A billegtetés során a felület nem csak mélyül, hanem a felülettel kis szöget bezáró apró egyenetlenségek odébb mozdulnak a felületen, mintha az ionsugár tolná őket, ezért a vékonyítás billegtetéses szakaszában az ionsugár eltolja a rétegekről a forgatásos szakaszban keletkezett árkot [Bar92]. A vékonyítási folyamat végén kisebb energiájú (\leq 3 keV, atomi felbontás, illetve érzékeny minták (mint pl. CN_x) esetén ennél alacsonyabb energia az optimális. A legmodernebb eszközökben néhány 100 eV [Bar96, Bar98]) ion energia is elérhető, az ionbombázás felületet roncsoló hatásának mérséklésére. A dolgozatban alkalmazott ionsugaras vékonyító berendezések fontosabb paraméterei:

ionsugaras vékonyító	ion energia	ágyúk	ionombázás	mintamozgatás
		száma	szöge	
Technoorg Linda IV4	3-10 keV	2	0-90°	forgatás/billegtetés
Baltek RES010	3-10 keV	2	0-90°	forgatás/billegtetés
Technoorg Linda IV6	0.1-2 keV	1	0-90°	forgatás/billegtetés

1.4 Egyéb fontosabb vizsgálati módszerek

XPS (X-ray Photoelectron Sectroscopy): felületérzékeny spektroszkópiai módszer, melyben a felületet röntgensugárral (X-ray) gerjesztik, és a belső (K,L) elektronhéjakról kilépő fotoelektronok energiáját detektálják. A kilépő elektronok energiája a gerjesztő röntgenfoton (pl. Mg K_a (1253,6 eV)) energiájának és a gerjesztett héj energiájának különbsége. A gerjesztett héj energiáját kis mértékben befolyásolja az atom kötési környezete, így a módszer nem csak összetételi, hanem elsősorban kémiai információt szolgáltat. Ezért fontos a fotoelektronok jó energiafelbontású detektálása (pl. a dolgozatban alkalmazott VG Microlab 310F rendszerben a kalibrálásra használt Au (4f_{7/2}) csúcs félértékszélessége ~0,9eV). A fotoelektronoknak a röngenes gerjesztést követő energiaveszteség nélkül való kijutása a mintából korlátozott, ezért a módszer információs mélysége néhány nm. Az XPS csúcsokat etalonokon végzett mérések és/vagy elméleti számítások eredményével összehasonlítva értelmezik. Gyakran egyéb spektroszkópiai módszerek, mint pl. XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy), NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) és EELS eredményeit is igénybe veszik [Gag07, Hel05].

Keménységmérés indentációval: A módszerrel eredetileg az anyag a minta felületére adott erővel ható nyomófej által hagyott benyomódás méretével jellemezhető (angol: *to indent* = behorpad). Értelemszerűen minél kisebb a maradandó deformáció, annál nagyobb az anyag keménysége. A módszer bevonatok, ill. a nanoszerkezetű anyagok vizsgálatához is alkalmas továbbfejlesztett változatában a mérés során teljes terhelés-deformáció görbét vesznek fel akár nanoskálán (pl. a dolgozatban Triboscope Hysitron Inc. készülék, 0,2 μN és 0,5 nm felbontással). A növekvő és csökkenő terhelés mellett felvett görbéket kiértékelve nyerhetők az anyag rugalmas (E – Young modulus)

és rugalmatlan (H – hardness = keménység) jellemzői [Oli92]. A mérésekhez gyémánthegyű nyomófejet alkalmaznak, leggyakrabban háromszög alapú piramis csúcsalakkal a lapos Berkovich csúcstól (142,3° lap-él szög) a kocka csúcsig (90° lap-él szög). Utóbbi esetében nagyobb a rugalmatlan deformáció hányada, ami lehetővé teszi a keménységmérést kisebb benyomódás mellett. Vékonyrétegek esetén a hordozó hatása kiküszöbölhető az E és H értékének a deformáció függvényében történő mérésével [Kor98].

2 Szén alapú vékonyrétegek – irodalmi áttekintés

2.1 A szén allotróp módosulatai

A szén a periódusos rendszer hatodik eleme. Könnyen létesít kémiai kötést más atomokkal, beleértve más szénatomokat. 2s és 2p pályáinak sokoldalú hibridizációja, valamint kis mérete lehetővé teszi, hogy több atommal is erős kovalens kötést hozzon létre és egyben többszörös kötések kialakítására is alkalmassá teszi. E tulajdonságok révén a szén alapú vegyületek nagy száma egyedülálló, megteremtve a szerves molekulák változatosságát és az élet alapját. A tiszta szén természetes módosulatai a gyémánt és a grafit (6. ábra).



6. ábra. A szén természetes módosulatai



7. ábra. sp³ hibridizációjú szén atom elektronjainak koordinációja.

A gyémántban a szén sp^3 hibridizációjú, 4 szénatommal valósít meg kovalens σ kötést tetraéderes koordinációban, melyben a kötések szöge 109,5° (7. ábra). A kötések mindegyike σ kötés, vagyis hengeres szimmetriát mutat a kötés tengelyére. Az atomok tetraéderes hálózata lehetővé teszi, hogy 3 dimenziós kovalens kötésű szerkezetet hozzon létre, amit *gyémántrács*-nak

nevezünk. Elemi cellája két lapcentrált köbös rács 1/4 testátlónyival való egymásba csúsztatásával állítható elő (6. ábra). A 3 dimenziós kovalens kötésű szerkezetnek köszönhetően a gyémánt a legkeményebb anyag a világon. Keménysége: $H_{gyémánt} \sim 100$ GPa.

A grafitban a szén sp^2 hibridizációjú, 3 szénatommal valósít meg σ kötést egy síkban, melyben a kötések szöge 120° (8. ábra). A vegyértékelektron pálya negyedik a síkra merőleges, ezen elektronpályák sík alatt és felett létrejövő átfedése hozza létre a π kötéseket. Azonban a grafitban a π kötésék nem rendelhetők hozzá a σ kötésekhez, hanem delokalizált π felhőt létre. Ennek köszönhető, hoznak hogy a hexagonális hálózatú rétegekben az atomok



8. ábra. sp² hibridizációjú szén atom elektronjainak koordinációja.

távolsága az egyszeres és kétszeres kötésű szén-szén távolság közé esik (1,42 Å), és kisebb, mint a gyémántrácsban (1,542 Å), míg két szomszédos réteg ~3,35 Å távolságra van egymástól. A rétegsíkokat gyenge *Van der Waals* erők tartják össze (6. ábra). Ezért, bár a grafit síkjain belül erősebbek a kötések, mint a gyémántban, a síkok egymáson való könnyű elcsúszása miatt a grafit meglehetősen puha ($H_{grafit} < 1$ GPa).

Itt most elegendő a megjegyzés szintjén említeni, hogy a szénnek van egy további sp^1 (vagy egyszerűen *sp*) hibridizációja is, ahol 2 db σ és 2db π elektronpálya alakul ki, előbbiek lineáris elrendeződésben, melynek a szerves molekulák és polimer láncok kialakulásában van jelentősége.



9. ábra. A grafén, mint 2D kristály szerkezete

Visszakanyarodva az elemi szén módosulatokhoz ide sorolhatók még a XX. század vége felé felfedezett fullerének [Kro85, Kro88] és nanocsövek [Iij91; Iij93], valamint a XXI. század elején felfedezett *grafén* [Nov04] (9. ábra). A grafén a grafitból ismert egyetlen hexagonális hálózatú réteg, mely az első 2D kristálynak tekinthető. A szén nanocsövek elképzelhetők úgy, mint a csővé felcsavart

grafén síkok, melyből léteznek egy- [Iij93] ill. többfalúak [Iij91] (10.a ábra). A grafén és a nanocsövek kizárólag hatszögekből állnak (leszámítva a csövek végének lezárását ill. Y elágazásait), szemben a fullerénekkel, melyek ötszögeket is tartalmaznak. Ezek teszik lehetővé, hogy önmagába záródó, kalitkaszerű molekulákat hozzanak létre. Általánosan a fullerének 12 ötszögből és (n/2)-10 hatszögből állnak, ahol n a szénatomok száma [Fow86, Yos93]. Legismertebb képviselőjük a C₆₀ molekula (I_h szimmetriacsoport), mely 12 db ötszöget tartalmaz, mindegyiket hatszögek veszik körbe – összesen 20 db – akárcsak egy futball labdában. Nevüket a hasonló kupolaszerkezeteket tervező építészről, Buckminster Fuller-ről kapták (ld. fullerén, bucky-ball).



10. ábra. a) többfalú szén nanocső. b) szén nanohagyma C_{60} , C_{240} és C_{540} Goldberg poliéderekből

A fullerének és nanocsövek keletkezéséhez magas hőmérséklet szükséges. Felfedezésükhöz nagy nyomású (10⁶ Pa) héliumban lézerimpulzusokkal párologtatott grafit reakciótermékeinek tömegspektroszkópos elemzése vezetett [Kro85]. Mesterségesen "ipari" léptékben hélium atmoszférában, nagytisztaságú grafit elektródák közt létrehozott ívkisülésben (~6000°C körüli hőmérsékleten) állítják elő, de a csillagközi porok elnyelési spektruma alapján azonosítottak természetes eredetű fulleréneket is [Kro88, Cam10].

A többfalú nanocsövekhez hasonlóan többfalú, egymásba ágyazott zárt héjú fullerén jellegű nanoklaszterek, is létrejöhetnek [Iij80] például párologtatott C vékonyrétegekben, melyek valószínűleg az ívkisülés magas hőmérsékletű zónájában keletkeztek. A koncentrikus többhéjú szén szerkezeteket, melyeket szén *nanohagymák*-

nak neveznek (10.b ábra), egymásba ágyazott, hatszögeket és 12 db ötszöget tartalmazó, Goldberg poliéderekként írják le [Kro88, Kro92].

Ilyen szén nanohagyma szerkezetek létrejöhetnek például grafit ívkisülésekor előállított amorf réteg vagy szén korom nagyenergiás elektron-besugárzása [Uga92, Zwa95], valamint grafit elektródák lézer impulzusokkal gerjesztett nagyáramú ívkisülésében [Ale99], illetve magas nyomású ívkisűlésének plazmájában [Ama96].

2.2 Amorf szén bevonatok – DLC-től a fullerénszerű CN_x felfedezéséig

Az amorf szén vékonyréteg bevonatokat kemény- és védőbevonatként való alkalmazásuk lehetősége miatt kutatták. A DLC elnevezés gyémántszerű szenet (diamond like carbon) jelent, mely hasonlóság az esetek többségében a rétegek nagy (~30 GPa) keménységében ki is merül. Az amorf gyémántszerű szén vékonyrétegek történeti rokonságot mutatnak a CVD-vel (Chemical Vapour Deposition = kémiai gőzfázisú rétegnövesztés) előállított kristályos gyémánt rétegekkel a közös növesztési módszer miatt. A CVD rétegnövesztési folyamatban a szén forrása a metán gáz volt, ami jelentős, esetenként ~60 at%, hidrogéntartalmú rétegeket eredményezett, melyeket szintén a DLC családba soroltak. A DLC kifejezést tehát az irodalomban általánosabb értelemben használják, nem kizárólag a valódi gyémántszerű (tisztán *sp*³ hibridizációjú) szenet értenek rajta. Az amorf szén rétegek tulajdonságai széles tartományban változnak az sp^{3}/sp^{2} arány, a H tartalom és a szerkezet függvényében. Hidrogénmentes rétegekben a sűrűség, a mechanikai szilárdság és a sávszélesség egyaránt növekedést mutatnak az mivel az sp^3 szerkezet mindhárom dimenzióban tartalommal, sp^3 sűrűbb atomelrendeződést és erősebb szerkezetet biztosít, valamint az sp³ tartalom növekedésével a π -elektronok sűrűsége is csökken [Rob97]. A hidrogénezett rétegekben szintén lehet viszonylag magas az sp^3 kötések aránya, de mivel a 3D szerkezetet gyakran zárja le hidrogén, a mechanikai szilárdság és a sűrűség csökken a H tartalommal. Azonban a sávszélesség nő a H koncentráció növekedésével, mert a kötéseket lezáró H megszakítja az aromás (gyűrűs) szerkezeteket, ahol a π -elektronok szabadon delokalizálódhatnak [Tam89].

A DLC rétegek lényeges előnye a mesterséges gyémánt vékonyrétegekkel szemben, hogy viszonylag alacsony hőmérsékleten növeszthetők (<200°C), míg a gyémánt bevonatok növesztéséhez használt CVD folyamat ennél jóval magasabb hőmérsékletet igényel (>700°C [Liu95]). Ezért a DLC ideális kis súrlódású kopásálló bevonat hőérzékeny hordozók esetén, mint pl. a szerszámacélok és mágneses anyagok. Elterjedten használták mágneses adattároló rétegeken és pl. a Gillette cég "MACH3" fantázianéven forgalomba hozott borotvapengéin. Az utóbbi évtizedben a DLC védőbevonatokat fokozatosan felváltották a szénnitrid (CN_x) vékonyrétegek a mágneses adattárolók rétegein és olvasófejein.

Az első szénnitrid réteget Cuomo és társai [Cuo79] növesztették rádiófrekvenciás magnetron porlasztással. Az 1990-es években a CN_x kutatásban vezető szerepet játszott a



11. ábra. Fullerénszerű CN_x HRTEM felvétele [Sjö95]. A felvételen felismerhetők a nitrogéntartalmú görbült grafénsíkok

Northwestern University (USA) [Che92, Li95]. Munkájukat Liu és szuperkemény Cohen $\beta - C_3 N_4$ -ra vonatkozó elméleti jóslata inspirálta [Liu90]. Becslésük a $(\beta - Si_3N_4)$ szerkezetű) β –C₃N₄ kompressziós deformációra adott rugalmas viselkedésére vonatkozott. és a gyémántéhoz hasonló értéket szolgáltatott. Mivel az anyagok tulajdonságai rugalmas és а keménysége jó korrelációt mutat, várható volt, hogy a $\beta - C_3 N_4$ keménysége is a gyémántéhoz lesz hasonló.A CN_x fullerénszerű fázisát elsőként 1995-ben hozták létre a Linköpingi Egyetemen (Svédország)

[Sjö95]. Az új anyagot grafit reaktív DC magnetron porlasztásával hozták létre nitrogén és argon gázok keverékében. A CN_x vékonyréteg a nitrogéntartalmú görbült

grafénsíkokból áll, melyek távolsága ~3.5Å (11. ábra), ami arra utal, hogy a szén többségében 3-as koordinációjú (sp^2 hibridizációjú) formában épül be az anyagba. A réteg N tartalma alig haladta meg a 10 at%-ot.

A szénnitrid (CN_x) vékonyrétegekben grafén síkokba beépülő nitrogén atomok a grafén síkok meggörbítését idézik elő, lecsökkentve az ötszöges gyűrűk képződésének energiáját [Sjö95], ezzel lehetővé téve, hogy lokálisan a molekuláris fullerénekre emlékeztető szerkezet jöjjön létre viszonylag alacsony (300-400°C) hőmérsékleten, szemben a tiszta szénalapú fullerénekre jellemző ~6000°C-al. Az ötszögképződés elősegítése mellett a gyűrűs szén hálózatba a N szomszédságába beépült C stabilabb sp³as hibridizációs állapotban, ami elősegítheti a grafén síkok összekapcsolását [Sta00]. Így a beépült nitrogén a síkok meggörbítése és összekapcsolása révén, a főként sp^2 hibridizációjú szén kötéseinek hálózatát 3D szerkezetre kiterjesztve, összefüggő szilárd szerkezetet hoz létre, mely a viszonylagos keménység mellett, egyedülálló rugalmasságot kölcsönöz az anyagnak. Ez óriási előny a DLC bevonatokkal szemben, melyek főleg sp^3 hibridizációjú szerkezetük miatt ugyan keményebbek, de egyben ridegebbek is, ami tribológiai alkalmazásokban könnyen vezethet a réteg felpattogzásához. A fullerén molekulákat a szerkezetük révén a rugalmasság jellemzi. Erő hatására a fullerén molekula a kötésszögek torzulásával rugalmasan belapul, majd az erő megszűnte után visszanyeri eredeti alakját [Smi95]. Ez a jelenség fontos szerepet játszik a CN_x rétegek rugalmas viselkedésének magyarázatában [Sjö95].

A szénnitrid (CN_x) vékonyrétegek az előállítási paraméterek függvényében nagy változatosságot mutatnak a N tartalomban, az atomok kötési környezetében, valamint a grafén síkok görbülésében, kiterjedésében és csoportosulásában. Ezért a létrejött mikroszerkezetek is változatosak az amorftól a fullerénszerű szerkezetig. Következésképpen a makroszkopikus tulajdonságok, mint pl. a rugalmasság és keménység [Sjö95, Nei08], surlódás [Bro00, Nei04], valamint az elektromos ellenállás [Bro01] is széles skálán változnak. E szerkezetek és tulajdonságaik képezik a 2.2-2.4 fejezetek tárgyát, különös tekintettel az elektronmikroszkópos eredményekre.

2.3 Kötési környezet a CN_x-ben – XPS eredmények az irodalomban

A TEM révén a CN_x rétegekről szerzett szerkezeti információt a dolgozatban több helyen is az N1s csúcs XPS eredményeivel vetem össze. A C1s XPS csúcs kevésbé vizsgált, mivel - különösen a N beépülés hatására - széles és többszörösen átfedő, ezért nehezen szétválsztható alcsúcsokból áll [Hel05]. Ezért a N körüli kötési környezet elemzésére inkább használatos az N1s spektrum. A csúcsok értelmezésére eltérő magyarázatok jelentek meg. Például a ~398,2eV-os csúcsot a korábbi értelmezés szerint sp³ szén atomi környeztben lévő N járulékaként kezelték [Hel99], mely értelmezés a későbbiekben módosult [Hel05], és a *piridin-szerű* kötésben levő nitrogénhez rendeli (ld. alább). A jelenleg leginkább elfogadott értelmezés az XPS mérési eredmények röntgen abszorpciós (XANES, NEXAFS) spektrumokkal, Raman spekroszkópiával (összefoglaló mű: [Gag07]) valamint EELS eredményekkel [Hel01a] és elméleti szimulációkkal való egybevetés útján alakult ki. Itt a Hellgren által végzett legrészletesebb elemzést ismertetem [Hel05].



12. ábra. Nitrogén különféle kötési környezeteinek sematikus ábrázolása grafit jellegű környezetben, csökkenő koordinációval: a) és b) 3 szén atomhoz kapcsolódó (grafit-szerű környezet) nitrogén atom. c) két szén atomhoz kapcsolódó (piridin-szerű) és d) egy szénatomhoz hármas kötéssel kapcsolódó (nitril szerű) nitrogén [Gag07].

Az N1s spektrum 4 csúcsra bontható (13. ábra). A két legerősebb csúcs 400,1-400,7eV (P1) és ~398.2 eV (P2) energiánál található. E mellett két gyengébb komponens is megjelenik ~399 eV (P3) és ~402 eV (P4) energiáknál. Az alig érzékelhető P4 csúcs a N-O kötéseknek tulajdonítható, mely a réteg levegővel való érintkezésekor alakul ki

[Hul03]. A P1-P3 csúcsokat Hellgren a N 12. ábrán sematikusan ábrázolt kötési környezeteivel azonosította. A magasabb kötési energiának megfelelő P1 csúcs a három szén atomhoz kapcsolódó N-nek tulajdonítható, mely szubsztitúciósan (C atomot helyettesítve) helyezkedik el a főként sp^2 grafén hálózatban, de nem zárható ki sp^3 szén se a N környezetében (12.a,b). A fullerénszerű CN_x P1 csúcsa 400,7 eV felé tolódik el az alacsony hőmérsékleten növesztett amorf CN_x-re jellemző 400,1 eV-hoz képest [Hel05].



13. ábra. Fullerénszerű CN_x XPS spektrumának N1s csúcsa. A két legerősebb csúcs ~400,5eV (P1) és ~398.2 eV (P2) a N atom két jellemző kötési környezetéhez társítható.

Összehasonlítási alapul szolgálhatnak a CN_x vékonyrétegeknél jobban definiált aza-fullerén (N tartalmú fullerén) molekulák, mint pl. a C59N molekula, melyek stabil dimereket képeznek. $C_{59}N$ aza-fullerén Α molekulák közti kötést а Ν szomszédságában levő sp³ szén atomok hozzák létre [Pic97]. A (C₅₉N)₂ azafullerén dimerjében az N1s kötési energiája 400,7 eV [Pic97]. Ezért a CN_x P1 csúcsának említett 400,7 eV irányába történő eltolódását úgy értelmezik, hogy az N atom (valószínűleg összekapcsolt) fullerénszerű héjban helyezkedik el. A kisebb energiájú P2 csúcs a grafén síkokban *piridin*hez hasonló környezetben levő, két C atomhoz

kapcsolódó N atom (12.c ábra) jelenlétének következménye. A P1 és P2 csúcsok között, azokkal szinte egybeolvad egy jelentősen gyengébb járulék 399 eV-nál, ami *nitril*-szerű kötésben (egyetlen C atomhoz hármas kötéssel) kapcsolódó N atom (12.d ábra) jelenlétének köszönhető.

3. EREDMÉNYEK

3.1 A fullerénszerű szerkezet HRTEM leképezése; TEM mintakészítés

E fejezetben a fullerénszerű szerkezet HRTEM leképezésének, valamint a keresztmetszeti TEM vizsgálatokhoz szükséges mintakészítési eljárásoknak speciális vonásait ismertetem. A TEM leképezés, ill. mintakészítés lehetséges műtermékeire vonatkozóan felvetődő nehézségek általánosan is érvényesek, de különösen hangsúlyosan jelentkeznek a fullerénszerű szerkezetű CN_x esetén. A TEM műtermékek vizsgálatát 10% N₂-t tartalmazó, p=0,4Pa nyomású N₂/Ar keverékben, T_s=450°C és V_{bias}=-25V paraméterekkel előállított fullerénszerű szénnitrid (FL-CN_x) rétegen végeztem. Azért tartom fontosnak e kérdéskör külön fejezetben való tárgyalását, mert az itt bemutatott eredmények nélkülözhetetlen előfeltételei voltak a további vizsgálatoknak, melyek a rétegek szerkezetének, összetételének és felépülésének megértésére irányultak (3.2 és 3.3 fejezet).

A HRTEM vizsgálatokhoz általánosságban is nagyon vékony (néhányszor 10 nm) minta szükséges. Nanokristályos anyagok esetében még szigorúbb az igény: a minta vastagságára: a minta vastagsága nem haladhatja meg a szemcseméretet. Ellenkező esetben a szemcsék átfedése Moiré effektust okozhat [Wil09b], mely megnehezíti a látott szerkezet értelmezését. A fullerénszerű szerkezet esetén, amely egy részlegesen rendezett anyag, további nehézséget okoz, hogy a nanoszerkezet elemei nem atomi síkokból állnak, ezért ezek átfedésének hatása még bonyolultabb lehet, mint kristályos nanoszemcsék esetén. A minta vastagságán túl a HRTEM vizsgálatok másik nehézségét a vékony minták készítésekor fellépő műtermékek okozzák. A TEM mintakészítés által okozott szerkezetváltozások elkerülése érdekében a CN_x rétegek jelentős részét, hasított NaCl(001) hordozóra növesztettük. Ebben az esetben a rétegek a hordozóról desztilláltvízben leúsztathatók és mikrostélyra helyezve vizsgálhatók. Ebben az esetben is felmerül az apró szerkezeti elemek átfedéséből eredő leképezési nehézség, amely megkérdőjelezi a HRTEM felvételeken látott részleteknek a mintára vonatkozó

24

valósságát/realitását. Ezért tartottam fontosnak a leképezés sajátságainak felderítését, valamint a nagyon vékony minták létrehozását.

A vékonyrétegek keresztmetszeti TEM vizsgálata nélkülözhetetlen információt szolgáltat a réteg növekedés időbeli fejlődésének megértéséhez, különös tekintettel a réteg növekedésének kezdeti szakaszára jellemző magképződési (nukleációs) folyamatokra. A CN_x esetében a már említett mintavastagságból adódó nehézségek mellett újabb nehézség merül fel a mintakészítés szempontjából, különös tekintettel az ionsugaras mintakészítés által okozott műtermékekre. Az ionsugaras vékonyítás során a nagyenergiás (8-10 keV-es) ionbombázás hatására fellépnek nemkívánatos jelenségek is, ami a minta eredeti szerkezetének megváltozását okozzák. Általánosságban az ionbombázás egyik hatása a minta melegedése, ami például átkristályosodást, szemcsenövekedést, rétegek keveredését idézheti elő. Ez a hatás a bombázó Ar⁺ ionok energiájának és/vagy az ionáramnak a csökkentésével, valamint a mintatartó folyékony nitrogénnel való hűtésével csökkenthető. Az ionsugaras vékonyítás másik hatása a felületi amorfizáció, mely szintén hatékonyan csökkenthető a bombázó energia csökkentésével, valamint alacsony beesési szög (a felülettől 0-5°) alkalmazásával [Sch92, Bar98, McC01, Süe11]. A felületi amorfizált réteg vastagsága kevés anyagra ismert. A legtöbb mérés Si-ra vonatkozik [Sch92, Bar98, McC01, Süe11], ezen kívül GaAs-re vannak adatok [Bar98]. Az említett források nagyenergiás vékonyítás (3-10keV) esetén az amorfizált réteg vastagságára 5-10 nm-t adnak meg, ami egy nagyságrendbe esik a vizsgálandó nanoszerkezet vastagságával szemben támasztott követelménnyel. A fullerénszerű CN_x-re az amorfizált felületi réteg vastagsága nem ismert, de különösen érzékenynek tartották a TEM mintakészítésnél általánosan alkalmazott 3-10keV energiájú ionbombázásra [Sjö96]. Bár semmilyen publikáció nem látott napvilágot az okozott károsodás mértékéről és jellegéről, az ionsugaras módszerrel készült mintákról közölt felvételek [Sjö94, Zhe96] minősége nem tette lehetővé a CN_x rétegek valódi szerkezetének, ill. magképződési folyamatainak feltárását. Célom volt az ionbombázás által a CN_x felületén okozott amorfizált réteg vastagságának, valamint a kölcsönhatás jellegének felderítése. Ennek ismeretében határozható meg a módszer alkalmassága, illetve a TEM-el nyert információ megbízhatósága.

Fontos még megemlíteni, hogy ismeretesek a szén alapú szerkezetek TEM vizsgálata során az elektronok bombázásának hatására fellépő jelenségek, melyek a szerkezet átalakulásához vezethetnek [Uga92, Zwa95, Ban99]. E hatásokat jelemzően nagy energiájú (300-400keV) elektronbesugárzás váltja ki nagy intentitású (~100A/cm²) fókuszált elektronnyaláb mellett. A dolgozatban alkalmazott elektronmikroszkópokban fókuszált elektronnyaláb sem okozott érzékelhető változást a mintákban [**T3**]. Ezért leképezési feltételek mellett ettől a műtermék forrástól eltekinthetünk.

3.1.1 A tömbi fullerén szerkezetek HRTEM leképezés [T3, T7, T12]



14. ábra. NaCl hordozóról leúsztatott 50 nm-es vastagságú fullerénszerű CN_x HRTEM felvétele. Az elektrondiffrakcióban megfigyelhető diffúz gyűrűk átmérője megfelel ~1,2 Å, ~2 Å és ~3,5 Å-nek (a,b,c sorrendben). A nitrogéntartalmú görbült grafénsíkok távolsága megfelel ~3,5 Å-nek, görbületi sugara néhány nanométeres (<5nm).

A fullerén vékonyréteg szerkezetek leképezésében az okozza a nehézséget, hogy a fullerénszerű szerkezeti egységek összekapcsolódnak, és összefüggő vékonyréteget alkotnak. Szemben a magas hőmérsékletű gázfázisban létrehozott fullerén szerkezetekkel melyek izolált fulleréneket eredményeznek. A CN_x felvételek értelmezésének nehézségeit a tipikus fulelrénszerű szerkezetet mutató CN_x vékonyrétegről (T_s=450°C, p=0,4Pa, N₂/(N₂+Ar)=0.1, V_{bias}=-25V) készült saját HRTEM felvételen szemléltetem (14. ábra).

A NaCl hordozóról leúsztatott réteg nagyfeloldású felvétele (14. ábra) alapján a síkok görbületi sugara néhány nanométeresnek (<5nm) becsülhető, amit jóval meghalad a TEM minta ~50 nm-es vastagsága. Ezért ezen görbült elemek átfedése a mintában nyilvánvaló, ami megnehezíti a felvétel értelmezését. Valószínű, hogy a 2.2 fejezetben

bemutatott HRTEM felvételen is érvényesül ez a leképezési műtermék, mely inkább csak sejteni engedi a CN_x réteg valódi szerkezetét.

A HRTEM felvételen észlelhető görbült síkok távolsága ~3,5Å, ami a síkok görbesége ellenére közel esik a grafitra jellemző ~3,35Å-höz. Nem befolyásolja viszont a nanoméretű szerkezeti elemek átfedése az elektrondiffrakciót. A diffrakciós felvételeken (14. ábra) az amorf anyagokra jellemző szélességű diffúz gyűrűk figyelhetők meg ~1,2

Å, ~2 Å és ~3,5 Å-nek megfelelő átmérővel [T3]. A későbbiekben IP képrögzítés alkalmazásával а SAED gyűrűk leírását sikerült tovább finomítani: a ~2 Å-nek megfelelő átmérőjü gyűrű mellett észlehető egy gyengébb ~1,75 Ånek megfelelő gyűrű is (15. ábra) [**T7**]. Az ~1,2 Å és a ~2 Å két gyűrű minden amorf szén ill. CN_x vékonyrétegnél megjelenik. А legbelső ~3,5 Å-nek megfelelő összhangban gyűrű van a felvételeken nagyfeloldású is látható síktávolsággal. A ~3,5 Å és ~1.75Å távolságok az megfeleltethetők a grafit (002) ill. (004) síktávolságának. A CN_x



15. ábra. NaCl hordozóról leúsztatott fullerénszerű CN_x IP-re rögzített elektrondiffrakciója. Az ~1,2 Å, ~2 Å és ~3,5 Å-nek megfelelő átmérőjű diffúz gyűrűkön kívül egy a grafit (004) síktávolságának megfelelő ~1,75Å gyűrű is megfigyelhető.

elektrondiffrakciójában tapasztalt gyűrűk értelmezésének részletes tárgyalására a 3. fejezetben kerül sor. A nanoméretű szerkezeti elemek átfedését elkerülhetjük, ha a leúsztatott vékonyréteget a réteg szakadási élei mentén vizsgáljuk, ahol ~5 nm átmérőjű kerek alakzatok figyelhetők meg (16. ábra) [**T1-T3**], melyeket a szén nanohagymákhoz hasonlóan CN_x nanohagymáknak neveztünk el. A nanohagymák belső szerkezete is jól kivehető: 7-10 darab ~3,5 Å távolságra elhelyezkedő koncentrikus héjból állnak. A 16. ábrán a minta vastagsága a jobb felső saroktól a bal alsó sarokig növekszik.



16 ábra. CN_x nanohagymák HRTEM felvétele a NaCl hordozóról leúsztatott fullerénszerű CN_x vékonyréteg szakadási éle mentén. A nanohagymákat 7-10 darab ~3,5 Å távolságra elhelyezkedő koncentrikus héj alkotja.

А vastagabb mintaterületeken az átfedés miatt a nanohagymák nem különböztethetők meg. A CN_x réteg szakadása a hagymák határfelületén következik be, magukat a hagymákat érintetlenül hagyva, ami arra utal, hogy a nanohagymák belső szerkezete erősebb, mint közöttük a kapcsolódás. Ezért egy hagymányi vastagságú területek is találhatók a szakadási élek mentén. A jelenség hasonló ahhoz, mint ahogy egy eltépett papírlap tépett élén jól megkülönböztethetővé válnak a papír rostjai, míg az ép papírlap esetén a papír szerkezete a rostok átfedése miatt alig érzékelhető. A CN_x nanohagymákat a réteg spontán módon létrejött szakadásai mentén figyelhetjük meg, de hasonló szakadási élek mesterségesen is létrehozhatók HRTEM vizsgálat céljára. A technikát nanoméretű (~2nm) szemcsékből álló polikristályos CuMn ötvözet vékonyrétegek esetében alkalmaztam [T12]. A CuMn ötvözet vékonyrétegeket amorf szénhártyával borított TEM rostélyra növesztettem DC porlasztással. A minta réteggel borított felét a 17. ábrán látható módon a ragasztószalagra (pl. Kapton, Scotch) helyezve, az eltávolításkor a réteg elszakad. A réteg rostélyon maradt részének szakadási élei a nanoszemcsék méretével összemérhető vastagságú területet szolgáltatnak [T12].

dc_400_12



17. ábra. Vékony minták létrehozására alkalmas módszer: az ragasztószalaghoz érintett rostély eltávolításkor a réteg szakadási élei mentén a nanoszemcsék méretével összemérhető vastagságú vékony minta hozható létre. A módszer egyes nanoszerkezetű anyagok esetén alkalmazható.







NaCl hordozóról leúsztatott 18. ábra. fullerénszerű CN_x vékonyréteg fokozatosan vékonyodó szakadási éle. A defókusz sorozat a fullerénszerű szerkezet HRTEM képének defókusztól és mintavastagságtól való függését szemlélteti. *a*) $\Delta f = -40nm$ (Scherzer defókusz)

b) $\Delta f = Onm$ c) $\Delta f = +40nm$

szerkezet leképezhető.

Az átfedés nélküli vékony részen az optimális fókusz meghatározható és a Scherzer defókusznál a nanohagyma

A FL-CN_x HRTEM felvételein észlelhető atomsík elrendeződések csak az átfedés nelküli mintarészleteken értelmezhetők, a vastagabb mintarészleteken kapott kép félrevezető lehet [**T3**]. Erre mutat példát az (18. ábra) ábra, ahol a 16. ábrához hasonló, fokozatosan vastagodó él defókusz sorozata látható. A fókuszált felvételen (18.b ábra) az él szélén a nanohagymák nem mutatnak kontrasztot. A koncentrikus héjszerkezet a Scherzer defókusznál ($\Delta f = -40$ nm; Philips CM20 elektronmikroszkóp, ultratwin objektív lencse) válik láthatóvá (18.a ábra). Kicsit vastagabb mintarészlet esetén a kontraszt változik a defókusszal. Ilyen esetben a kontraszt nem feltétlen tűnik el a fókuszált felvételen sem. Egy tipikus, változó kontrasztot mutató terület látható az ábra kiemelt részén (téglalap). A legvastagabb részen (bal alsó sarok) ~3,5Å síktávolságú görbe síkok láthatók változó elrendeződésben, de a mintarészlet általános jellege nem változik a defókusszal. Éppen ezért sem az optimális defókusz, sem a nanohagymák szerkezete nem határozható meg ilyen vastag mintákon.



19. ábra. Véletlenszerűen eltolt grafén síkok közé beágyazott $C_{48}N_{12}$ aza-fullerén molekula. Modell szerkezet HRTEM képszimulációhoz [Vei05].

HRTEM képszimulációval igazolható [Vei05] hogy a vékony mintarészleteken megjelenő nanohagymák belső héjainak Scherzer defókusznál megjelenő kontrasztját burkoló külső héjak az őket nem befolyásolják jelentősen. Veisz a nanohagyma külső héjainak modellezésére a következő egyszerűsített modell szerkezetet alkalmazta [Vei05]: egy C₄₈N₁₂ aza-fullerént (ld. 3.2.1 fejezet) ágyazott be $2n (n = 5, 10, 15 \dots) db$, 3.35Å távolságra elhelyezett, véletlenszerűen eltolt grafén sík közé (19. ábra) így modellezve a hagymaszerkezet miatt felépő rendezetlenséget. Veisz eredményei szerint

2x15 grafénsíkkal közrefogott $C_{48}N_{12}$ aza-fullerén leképezése megbízhatóan értelmezhető a Scherzer defókusznál. Ez a 30 grafénsíkból álló szendvics szerkezet ~10 nm vastagságú, ami meghaladja az 16. ábrán látható CN_x nanohagymák átmérőjét.

További problémákat vet fel az átfedő nanohagyma szerkezetek képének értelmezése. Kristályos anyagokban a szemcsék átfedése Moiré effektust okozhat [Wil09b], a képben mesterséges periodicitáshoz vezetve. Sokkal nehezebben áttekinthető a görbült héjakból álló, néhány nanométeres objektumok átfedésének a képre gyakorolt hatása. Ennek tanulmányozására végeztem képszimulációkat különféle nanohagyma konfigurációkra. Háromhéjú nanohagymákat C₆₀, C₂₄₀ és C₅₄₀ fullerének (ld. még 3.2.1 fejezet) Yoshida [Yos08] fullerene adatbázisából letöltött koordinátáiból állítottam elő. A képszimulációkhoz 2, 4 illetve 13 hagymából álló klasztereket állítottam elő. A klaszterekben a szén atomok 1,7 Å-ös Van der Waals sugarát figyelembe véve a hagymák távolságát 3,4 Å -nak vettem, így a szomszédos hagymák középpontjának távolsága 24.4 Å. A 2, 4 és 13 nanohagymából összeállított klaszterek az elektronmikroszkópos képeken a minta vastagságával fokozatosan megjelenő műtermékeket, félreértelmezhető jellegzetességeket kívánom szemléltetni. A 4 hagymából álló klaszter tetraéderes elrendezésű, a 13 hagymából álló konfiguráció egy központi hagymából és annak 12 elsőszomszédjából áll a lapcentrált köbös (fcc) szerkezetnek megfelelő elrendezésben. A HRTEM képeket P. Stadelmann multislice algoritmust alkalmazó JEMS programjának segítségével számoltam. Az elektronmikroszkóp paraméterei a következők voltak: gyorsítófeszültség = 200kV; $C_c=1$ mm (színi hiha); $C_s=0.5$ mm (gömbi hiba), nyalábkonvergencia félszöge = 1 mrad, nyaláb energiaszórása: E_s=1.6eV (LaB₆ katód). E paraméterek megfelelnek a CN_x rétegek HRTEM felvételeihez használt Philips CM20 UT transmissziós elektron mikroszkóp paramétereinek.

A 20. ábrán. két nanohagyma szimulált HRTEM felvételei láthatók Scherzer defókuszra számolva. A hagymák átfedésének mértékét a vízszintes tengely körüli elfordítás szöge jellemzi. Kis átfedés (≤70°) esetén a hagymák héjai viszonylag jól felismerhetők, de esetenként a szomszédos hagymák héjainak egybeesése (pl 60°-os döntésnél mindkét hagyma második héjának egybeesése) olyan benyomást kelt, mintha a két objektumnak egy közös lapja lenne. A vonal egyenes megjelenése hasonlít grafitban is tapasztalt intersticiális hurok kontrasztjához [Ban99]. Nagyobb mértékű (75-80°) átfedés mellett a kontraszt értelmezhetetlenné válik.

dc_400_12



20. ábra. Két darab nanohagyma szimulált HRTEM felvételei (Scherzer defókusz) különböző mértékű átfedés mellett. Az átfedés mértékét a vizszintes tengely körüli elfordítás szöge jellemzi. A kontraszt félreértelmezhető lehet, különösen nagy átfedés esetén. Az a)-f) ablakok 5,5 nm szélesek.

A (21.a,b ill. d,e) ábrákon a tetragonális elrendezésű nanohagymákat láthatjuk két szimmetrikus elrendezésben. Α hagymapárok átfedésében a 20. ábrán is megfigyelt kis átfedésű esetek fordulnak elő a héjak egybeesésénél jellemző egyenes vonalú kontraszterősödésekkel. A (21.c ill. f) kevésbé szimmetrikus ábrák elrendezésében a kontraszt egyre kevésbé értelmezhető. Például а legfelső hagyma belső héja nem



21. ábra. Tetragonális elrendezésű nanohagyma klaszterek szimulált HRTEM felvételei (Scherzer defókusz) különböző orientációban. Több félreértelmezhető kontraszt jelenség is megfigyelhető (ld. szöveg). Az a)-f) ablakok 5,5 nm szélesek.

ismerhető fel, de a második héj felismerhetősége is bizonytalan.

Egy valódi nanohagymákból álló vékonyréteget jobban közelítő konfigurációt mutat a 22. ábra, melyen 13 nanohagymából álló sűrűn pakolt (fcc) klaszterek (22.a,b), valamint a szimulált felvételeik HRTEM (22.c,d)láthatók kétféle orientációban. A szerkezet alkalmas többszörös átfedések hatásának szemléltetésére. A szimmetrikus (fcc <111>) orientációban, bár a nanohagymák átfedései nem nagyobb mértékűek, mint a 22.a,d ábrán bemutatott esetben. Ennek ellenére a többszörös átfedések miatt félreértelmezhető kontrasztok jelennek meg a képben, nem valós atomsík elrendeződések és ezek



22. ábra. 13 nanohagymából álló sűrűn pakolt (fcc) klaszter különböző orientációkban, valamint a szimulált HRTEM felvételeik (Scherzer defókusz) láthatók. A központi régióban megtévesztő kontrasztelemek jellemzők az <111> orientációjú klaszter szimulált képében. A a zónatengelyből kidöntött ("off zone") orientációban pedig felismerhetetlen a héjszerkezet. Az a)-d) ablakok 8 nm szélesek.

összekapcsolódásai formájában, különösen a központi régióban. A központi 7 hagyma belső héjai nem ismerhetők fel. Általánosabb esetet szimulál a 22.b és 22.d ábrákon látható, zónatengelyektől távoli klaszter orientáció. Az alsó és felső részén kettős átfedések észlelhetők, a központi részen viszont háromszoros átfedések is jelen vannak nem periodikus elrendeződésben felismerhettelenné téve a nanohagymák valódi szerkezetét, összhangban a kisérleti tapasztalattal (18. ábra; **[T3]**).

A 23. ábrán a 13 darab nanohagymából álló, zónatengelyből kidöntött (22.b ábra - "off zone") sűrűn pakolt (fcc) klaszter szimulált HRTEM felvételei láthatók különböző defókusz mellett. A négy szimulált kép közt a defókusz különbség 21.5nm (a Scherzer defókusz fele). A klaszter központi, többszörösen átfedő része a kísérleti tapasztalatokkal egyezően (18. ábra; **[T3]**) a defókusz változásával változó képet mutat. A Scherzer

dc_400_12

defókusz mellett szimulált képet (23.d ábra) a 22. ábra kapcsán már tárgyaltam. A szimulált felvétel a 23.a ábrán leginkább amorf szerkezetre emlékeztet, a 23.b képben a nanohagyma szerkezet héjai sejthetők, mintha Möbius-szalag szerűen kapcsolódnának egymásba. Mivel az ilyen többszörös átfedésektől terhelt mintarészleteken a minta képe különféle defókusz értéknél is hasonló jelleget mutat (pl. 23.b és 23.d ábrák), a helyes (Scherzer) defókusz meghatározása és a szerkezet azonosítása egyaránt nehézségekbe ütközik – összhangban a kísérleti tapasztalattal (18. ábra; [T3]).



23. ábra. A 13 nanohagymából álló, zónatengelyből kidöntött ("off zone") sűrűn pakolt (fcc) klaszter szimulált HRTEM felvételei különböző defókusz mellett. A klaszter központi, többszörösen átfedő része a defókusz változásával változó képet mutat. Az a)-d) ablakok 8 nm szélesek.
3.1.2 Az ionbombázás hatása a fullerénszerű szerkezetre [T3]

Az ionsugaras vékonyítás CN_x -re való alkalmazhatóságának vizsgálatához meghatároztam a roncsolt felületi réteg vastagságát [**T3**]. Ehhez a Barna által Si-ra elvégzett kísérleti eljárást alkalmaztam [Bar98]. A kísérletben Si hordozóra felvitt fullerénszerű CN_x réteget bombáztam adott energiájú Ar^+ inokkal a mintavékonyításnál alkalmazott szögben (a felülethez képest ~5°) ügyelve arra, hogy a kísérlet során a CN_x réteg ne fogyjon el. Ennek érdekében a kezelés időtartamának megválasztásakor az eredetileg 400 nm vastag CN_x rétegből 100 nm eltávolítása volt a cél. Így a becsült porlasztási sebességek viszonylag nagy (2-3x) hibája esetén is teljesült a fenti feltétel. Majd az ionbombázással kezelt felületet beborítottam egy fém fedőréteggel, mely kristályos szerkezetével nyilvánvalóan felismerhetővé teszi az roncsolt réteg tetejét. Különben a fémréteg helyén a mintakészítésnél használt Araldit ragasztó lenne, mely amorf szerkezetű és a CN_x -hez hasonlóan szén alapú, ezért a minta és a ragasztó határfelülete nehezen lenne azonosítható. A 800eV és 250eV Ar⁺ ionokkal bombázott



 CN_x felületek TEM keresztmetszeti képei a 24. ábrán láthatók **[T3]**. Az ionbombázás felületet roncsoló hatása a fullerénszerű CN_x -nek a grafithoz hasonló görbült réteges szerkezet megszűnésében és a HRTEM felvételeken homogénebb megjelenésű amorf szerkezet kialakulásában nyilvánul meg. Az előző fejezetben bemutatott elektrondiffrakciók diffúz gyűrűi alapján a fullerénszerű szerkezet is besorolható az amorf szerkezetek közé, ám a HRTEM felvételeken észlelhető részleges rendeződés miatt a fenti szerkezetekre a *fullerénszerű* és *amorf* megkülönböztetést használom. Az ionbombázás fent leírt hatását pedig a továbbiakban *amorfizáció*-nak nevezem.

Az ionbombázás hatására vonatkozó kísérleteim eredményei szerint az amorfizált réteg vastagsága erősen függ az ionenergiától **[T3]** A 3keV ionenergia mellett (ami a legtöbb kereskedelmi forgalomban kapható ionsugaras vékonyítóban elérhető legkisebb energia) az amorfizált réteg vastagsága ~13 nm, mely a várakozásoknak megfelelően valóban nagy: a Si-ra mért érték ~3 szorosa [Bar98; **T3**]. Az amorfizált réteg vastagsága 800eV-ig alig csökken (24.a ábra), az alatt viszont jelentősen változik: 250eV-on a roncsoló hatás alig érzékelhető (~1nm - 24.b ábra), igazolva, hogy a TEM mintakészítésnél hathatós segítség az ionbombázás energiájának csökkentése.

Az ionsugaras módszernél várható műtermékek elkerülése érdekében más mintakészítési eljárás is szóba jöhet, mint például a kisszögű hasítás [McC91, McC93] (SACT=small angle cleavage technique). A módszer lényege, hogy a hátsó oldala felől vékonyra (~100 μ m) csiszolt hordozót az egymással kis szöget bezáró hasadási síkok mentén hasítva ék alakú darabkát hasítunk, melyet ezután élére állítva egy speciális TEM rostélyra ragasztunk fel. Si(001) hordozó esetében a célnak megfelelő kis szög 18,43°, amely az {110}, illetve a {120} síkok mentén történő hasítással érhető el [McC91, McC93]. Ez a szög jelentősen nagyobb, mint az ionsugaras vékonyítással elérhető ~1° körüli érték. Ennek megfelelően a SACT-al nyerhető TEM-re alkalmas mintaterület jelentősen kisebb, valamint a minta vastagsága is jelentősen változik, viszont az ionbombázás okozta károsodástól mentes. Szénnitridre korábban is alkalmazták a SACT [Sjö95, Sjö96, Joh00] mintakészítési módszert, de a közölt felvételek minősége vagy a hordozó-réteg határfelület hiánya nem adott támpontot a CN_x magképződési folyamatait illetően. A SACT módszer alkalmazására irányuló saját kísérleteim [Sch11; **T13**] tapasztalatai alapján a CN_x szerkezete általában jól jellemezhető az ilyen mintákon, de a

hordozó-réteg határfelületről nem sikerült a kisenergiás ionsugaras vékonyítással készült minta (3.2.2 fejezet, 30. ábra) információtartalmát elérni.

Az irodalomban az ionbombázás okozta felületi károsodás mélységének vizsgálatára kevés anyagra vonatkozó mérések ismeretesek, gyakran a felülethez képest nagy beesési szög, ill. nagy energia mellett [Bar99]. Az érzékeny minták TEM mintakészítéshez kapcsolódó jelen vizsgálat szempontjából fontosabb a felülethez képest kis beeséséi szög (<10°) és energiatartományban Si-ra és GaAs-re, találunk példát [Sch92, Bar98, McC01, Süe11]. Az ionbombázott felületen lezajló folyamatok elméleti leírása is rendkívül bonyolult. A legegyszerűbb elképzelést megvalósító ballisztikus elméletek szerint, melyek a felületen zajló folyamatokat a beérkező ionok által kiváltott ütközések láncolatával (ütközési kaszkád) írják le, az ionbombázás roncsoló hatása a bombázó ionok energiájának (E), függvényében $E^{1/2}$ jellegű függés várható. Az ionok E^{1/2}-jellegű függést való energiájától Si esetében Ar bombázásra széles energiatartományban (0.25-10keV) igazolták [McC01, Bar98], ami Si esetén jó egyezést mutat a TRIM (Transport and Range of Ions in Matter) szimulációkkal [McC01, Bar98]. A ballisztikus modellek (ide tartozik a TRIM is) azonban nem veszik figyelembe a pozíciójukból kimozdított atomok relaxációját. Ezért a GaAs esetén a TRIM szimulációktól való eltérést Barna és társai [Bar98] az amorfizálódott felületi réteg újrakristályosodásával magyarázták. Hasonlóan szokatlan viselkedést mutat a fullerénszerű CN_x, mely esetén az amorfizált réteg vastagsága a 0.8-3keV-es tartományban szokatlanul nagy, másrészt a 800eV fölött tapasztalható lassú csökkenést követően viszonylag hirtelen ~10-es faktorral csökken 800 és 250eV között. Sem az amorfizált réteg vastagsága, sem a hírtelen csökkenés magyarázata nem egyértelmű, de a TEM mintakészítés szempontjából hasznos információ.

Az ionsugár okozta szerkezetváltozás további vizsgálatára végeztünk *in-situ* XPS méréseket az Ar^+ ionokkal bombázott CN_x felülen. Az ionbombázás egyben összetételés kötésállapotváltozást is okozhat, ami a TEM minták spektroszkópiai vizsgálatánál (EDS, EELS, ELNES=Edge loss near edge spectroscopy) fontos ismeret. E mellett a felületérzékeny spekroszkópiai módszerek (XPS, AES=Auger electron spectroscopy) esetén is alkalmaznak ionsugaras kezelést (sputter cleaning) a felületen adszorbeálódott oxigén, vízpára eltávolítására, ahol e hatás szintén kritikus lehet. Példa kedvéért

említhető egy merevlemez védőbevonat céljából növesztett CN_x bevonat, melynek felületén ionbombázás nélkül és ionbombázás után is készítettek XPS spektrumot [Sch99]. A két spektrum eltéréséből azt a következtetést vonták le, hogy a kötésszerkezet a réteg felületen és a réteg belsejében eltérő. Ez a megállapítás az alább bemutatott eredmények tükrében kétségbe vonható.

А felületi szerkezet és összetétel változására mutatnak példát a 0,8-5keV-es Ar⁺ ionokkal bombázott CN_{x} felület XPS vizsgálatával nyert eredmények [T3] (25. ábra). Az XPS mérések igazolták, hogy az ionbombázás hatására a felületre adszorbeált szennyezőktől származó oxigén jel valóban csökken (8,3at%-ról 0,7at%-ra). Mérhető a bombázó Ar⁺ ionok beépülése is: az Ar



25. ábra. Ar^+ inokkal bombázott CN_x réteg N1s csúcsának XPS spektrumai. a) bombázás nélkül b) 800 eV, 2 h, 10° c) 3 keV, 2 h, 10° d) 5 keV, 1 h, 10° e) 5 keV, 1 h, 30° (beesési szög a felülethez képest)

koncentráció növekedik, ami legszembetűnőbb a bombázási szög függvényében ($10^{\circ} \rightarrow 2^{-3}$ 3at%Ar; $30^{\circ} \rightarrow -6$ at%Ar). E mellett jelentős a N veszteség a mintában. Az eredeti 9,6at%-hoz képest 800eV-10° valamint 5keV-10° bombázás esetén az eredeti érték 10, illetve 20 %-ával csökkent. 5keV-nél a bombázás szögét 30°-ra emelve a relatív N veszteség 27%-os. A nitrogén 1s (N1s) csúcsának XPS elemzése arra mutat rá, hogy nem csak a N tartalom változik meg, hanem a megmaradt N kötésállapota is. A 25. ábrán a N1s csúcsában két domináns (P1 és P2-vel jelölt) komponens különíthető el (2.3 fejezet). A P1 csúcs csökkenése és a csúcs kisebb energiák felé tolódása, arra utal, hogy a bombázás hatására egyre kevesebb N kötődik *sp*² hálózatba, valamint az *sp*² domének kiterjedése is egyre kisebb. A P2 csúcs relatív intenzitásának növekedése annak a következménye, hogy a N egyre inkább a domének szélét lezáró pozíciókba kerül. Mindez összhangban van az ionbombázott CN_x TEM eredményeivel (24. ábra), ahol a felvételeken a fullerénszerű *sp*² szerkezet amorfizációja (görbült grafén síkjainak szétbombázása) észlelhető.

3.2 A CN_x nanohagymák felépítése és növekedése

3.2.1 A CN_x nanohagymák szerkezete és összetétele [T1, T2]

14. és 16. ábrákon Α bemutatott fullerénszerű CN_v vékonyrétegről, a 16. ábrához hasonló, vékony mintarészleteken készült HRTEM felvételek alapján meghatároztam több a nanohagyma héjainak görbületét. A gömbszerű nanohagymák többségében az



26. ábra. Az ötszögeket elválasztó hatszögek elrendeződési elve 1. és 2. típusú Goldberg poliéderekben [Yos93].

egymást követő héjak sugarai: 3,5 Å; 7 Å; 11,5 Å; 14 Å; 17,5 Å; 21 Å; ... (\pm 1 Å) [**T1**]. A CN_x nanohagymákon mért sugár értékek megfelelnek a szén nanohagymák leírásában használt Goldberg poliéderek méretének [Kro88, Kro92]. A Goldberg poliéderek 12 db ötszöget és hatszögeket tartalmaznak, és az ötszögeket elválasztó hatszögek elrendeződése alapján osztályozhatók [Yos93]. Két speciális szimmetriájú osztály elrendeződési elvét mutatja a 26. ábra.

Az 1. típusú Goldberg poliéderek (legkisebb képviselőjük a C_{60}) 60, 240, 540 60n² atomot tartalmaznak [Fow86, Yos93], ahol n egész szám. A héjak átmérője megközelítőleg nr₀ ([Yos93] képletének közelítése), ahol r₀ a C_{60} molekula sugara: r₀≈3,5Å. A CN_x nanohagymák közepén lévő legbelső héjak a TEM felvételeken nem minden esetben vehetők ki, ezért nem egyértelmű, hogy a hagymák képződésének kezdetén kialakuló magok amorf klaszterek vagy fullerénszerű héjak, héjtöredékek. A mért görbületi sugarak 1. típusú Goldberg poliéderekkel való gyakori egybeesése miatt feltételezhetjük, hogy a központi magok is fullerén jellegű (ötszögeket is tartalmazó görbült grafén) klaszterek. A görbületi sugár sorozatok belsejében mérhető (vagy 1. típusú Goldberg poliéder sorozatok esetében extrapolálható) C₆₀-ra jellemző sugár is ezt a gondolatot erősíti, mivel ez a legstabilabb fullerén [Kro88].

Az 1. típusú Goldberg poliéder sorozatoktól eltérő mért sugárértékek (mint pl. 5,5 Å; 12,5 Å... (±1 Å) [**T1**]) szintén közel esnek valamelyik, a 2. típusú Goldberg poliéderek csoportjába tartozó, fullerén sugarához (pl. C_{180} (r = 6,1 Å), C_{720} (r = 12.2 Å) [Yos93]), de egyéb (kevésbé speciális szimmetriájú) Goldberg poliéderek se zárhatók ki (pl. C_{720} helyett C_{740} , C_{780} [Yos93]). Feltételezhetjük, hogy a nem 1. típusú Goldberg poliéder sorozatok belsejében a központi magok szintéen fullerén jellegű szerkezetek. Kísérleti [Lóp09, Vaz06] és elméleti [Son10] eredmények egyránt utalnak ~30 atomos stabil aza-fullerének létezésére.

EELS analízis alapján a nanohagymákat tartalmazó fullerénszerű CN_x réteg átlagosan N-t tartalmaz. ~12 at% А szakadási élek mentén található különálló (átfedésektől mentes) nanohagymákról készített vonal menti EELS spektrumok alapján a hagyma széle és a közepe eltérő összetételt mutat [T2]. A 27. bemutatott ábrán spektrumok szerint a hagyma közepén és peremén a N koncentráció 13±2,2



27. ábra. CN_x nanohagymáról készített vonal menti EELS analízis 1 nm-es elektronnyaláb átmérővel. A hagyma közepén és peremén a N koncentráció eltérő: $13\pm2,2$ at% ill. $8,2\pm1,3$ at%.

at% ill. 8,2±1,3 at%. Figyelembe véve, hogy a vonal menti EELS spektrumok felvételekor az elektronsugár foltmérete ~1nm, az egyes pontokban meghatározott értékek nem rendelhetők valamely héj pontos összetételéhez, mivel az elektronsugár több héjat is "átszúr" és 1 nm-es szélessége miatt a szomszédos héjakra is kiterjed. A mért értékek különbsége azonban egyértelműen jelzi, hogy a nanohagymák középpontjában a N koncentráció nagyobb, mint a külső héjakon, ami az első kísérleti bizonyítéka a Sjöström [Sjö95] által javasolt modellnek, mely szerint a N beépülése segíti elő a CN_x ben az ötszögképződést. Ezért a N koncentráció korrelációt mutat az ötszögek számával, így a héj görbületével is. A N jelenléte a poliéderes héjak ötszögeiben, valamint a belső héjak esetében gyakran mérhető (vagy 1. típusú Goldberg poliéder sorozatokból

extrapolálható) ~3,5Å-ös sugár arra utal, hogy a belső, C_{60} méretű, héj szerkezete leírható $C_{60-n}N_n$ formulával. Az ilyen fullerénszerű molekulákat, ahol C atomok egy részét N helyettesíti, aza-fulleréneknek nevezzük (a IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry által javasolt szakkifejezést használva: n-aza[60]fullerén). Tetszőleges $C_{60-n}N_n$ aza-fullerén molekulának rengeteg izomerje képzelhető el a szerint, hogy a 60 db szén atom közül melyik n darabot cseréljük nitrogénre. Az C_{60} geometriájú

aza-fullerének stabilitásának vizsgálatához szerzőtársaimmal gondolatmenetet alábbi az követtük [T2]. Először érdemes megvizsgálni a $C_{58}N_2$ diaza[60]fullerén molekula stabilitását, melynek csak 23 izomerje van. Ezek közül energetikailag legkedvezőbb az, amikor a N atomokat 3 kötés választja el egymástól (N-C-C-N) [T2; Sta01]. Ebből az is következik, hogy egy ötszögben egynél több N elhelyezése nem nyereséges. А $C_{59}N$ aza[60]fullerénen a második N számára energetikailag a legkedvezőbb pozíció a N-t



28. ábra. $C_{48}N_{12}$ aza-fullerén molekula. A N atomok (kék) a hatszög legtávolabb eső csúcsában helyezkednek el. Minden ötszögben egy N foglal helyet.

tartalmazó egyik hatszög N-től legtávolabb eső csúcsa (IUPAC jelölés: (1,4)diaza[60]fullerén). A hatszög szemközti csúcsain elhelyezkedő N atomok stabil "párokat", ú.n. *dimer*eket alkotnak. A dimerek stabilitása arra utal, hogy célszerű a vizsgálatokat a páros számú N-t tartalmazó $C_{60-2n}N_{2n}$ típusú aza-fullerénekre szűkíteni, melyek nitrogén dimerekből állnak. A $C_{60-2n}N_{2n}$ aza-fullerének energetikai stabilitását megerősíti az a kísérleti tapasztalat, miszerint a pyrrol gőzben ívpárologtatott grafit ívkisülésében is ilyen páros számú nitrogént tartalmazó klasztereket detektáltak tömeg-

dc_400_12

spektroszkópos módszerrel [Gle94]. Α Ν dimerek rövidtávú kölcsönhatása taszító [Sta01]: ha a szomszédos dimerek N-jei közelebb kerülnek, mint a dimeren belüli N távolság, az jelentősen növeli a szerkezet energiáját, azonban nagyobb távolság esetén nem mutat jelentős függést. Így további dimerek távoli elhelyezésével minden további dimer elhelyezése megközelítőleg ugyanannyi energianyereséggel jár. dimerek Α nitrogén kölcsönhatásának taszító tartományát elkerülve maximum 6 db N-pár nyereséges elhelyezése (minden ötszögben pontosan egy N). A 7-ik dimer elhelyezése már energianövekedéssel járna. A C₄₈N₁₂ molekula speciális stabilitását az egymástól lehető legtávolabb elhelyezkedő N-párok által létrehozott magas szimmetriájú szerkezet (28.okozza ábra). Figyelemre méltó, hogy а szimmetrikus konfigurációt létrehozó



29. ábra. A $C_{48}N_{12}$ dodeka-aza-fullerén (DAZAF) molekula Stafström [Sta01] (DAZAF1) és Manaa [Man04] (DAZAF2) által javasolt két változatai [Bre03].

6-ik dimer elhelyezésével járó energianyereség megközelítöleg 10%-al nagyobb, a megelőző dimerekből származó átlagos energianyereségnél [Sta01]. A $C_{48}N_{12}$ molekula szimmetriáit, mely S₆ pontcsoporttal és C₆ ill. σ_h (forgatás, tükrözés) szimmetriaoperátorokkal írható le, a 28. ábra szemlélteti [**T2**; Sta01]. Későbbiekben Manaa [Man04] más, energetikailag kedvező elrendezést is javasolt C₄₈N₁₂ dodeka-azafullerén (DAZAF) szerkezetére (29. ábra [Bre03]).

3.2.2 Nukleációs és növekedési modell [T1]



30. ábra. A CN_x vékonyréteg keresztmetszeti HRTEM felvételén a fullerénszerű szerkezet magképződése figyelhető meg. A kiemelések a Si hordozón képződött nanohagymák metszetét mutatják

A 30. ábrán a fullerénszerű CN_x TEM atomi felbontású keresztmetszeti felvétele látható [**T1, T3**]. A hordozó közelében néhány, kupola alakú, koncentrikus ív figyelhető meg, melyek a felülnézeti ábrán (16. ábra, 3.1.1 fejezet) látható hagyma jellegű képződmények keresztmetszeti képei. Két ilyen hagyma metszetét mutatja a kiemelés az 30. ábrán. A bal oldalin a félgömb alakú héjszerkezet közvetlenül a hordozón képződött, a jobb oldalin egy kicsit nagyobb többhéjú szerkezet látszik, amely a hordozótól kb. 2 nm-es távolságra keletkezett kisebb héjszerű magok tetején. További hasonló képződmények figyelhetők meg a kiemeltek környezetében, melyek az alattuk levők

felszínén jöttek létre másodlagos magképződés révén, később azonban egyre kevésbé azonosíthatók a keresztmetszeti képen a hagymaszerű képződmények.

A fullerénszerű CN_x rétegek kialakulásának sematikus ábrázolása látható az 31. ábrán. A növekedés kezdeti szakaszában létrejövő magokat kupolaszerűen beborítják a fullerénszerű (ötszögeket is tartalmazó, görbült) CN_x héjak. Amikor a szomszédos hagymák közel párhuzamos felületén a N atom szomszédságában kialakuló kémiailag aktív pontok [Sta00] kerülnek egymás mellé, lehetségessé válhat a hagymák kovalens kötéssel való közvetlen összekapcsolódása (III eset az 31.b ábrán).



31. ábra. A fullerénszerű CN_x vékonyrétegek keresztmetszeti HRTEM felvétel alapján kidolgozott szerkezeti és növekedési modellje. A N környezetében kialakuló kémiailag aktív pontok magképződési helyként szolgálnak a nanohagymákat összekötő héjak nukleációjához (I), újabb nanohagymák kialakulásához (II) és nanohagymák közvetlen összekapcsolásához (III).

Stafström szerint ilyen kémiailag aktív pontok lehetnek a grafén síkba beépült N szomszédságában levő C atomok, melyek sp^3 koordinációban a legstabilabbak [Sta00]. Az sp^3 kapcsolódás lehetőségét támogatja a ~400,7 eV-os csúcs a fullerénszerű CN_x N1s spektrumában, mely egybeesik a (C₅₉N)₂ aza-fullerén dimerjének 400,7 eV-os N1s kötési energiájával [Pic97]. A C₅₉N aza-fullerén molekulák közti kötést a N szomszédságában levő sp^3 szén atomok hozzák létre [Pic97]. Ezért a fullerénszerű CN_x P1 csúcsának (ld. 2.3 fejezet) említett 400,7 eV-os energiája úgy értelmezhető, hogy a N atom (valószínűleg összekapcsolt) fullerénszerű héjban helyezkedik el. Hasonlóan, ezek az sp^3 koordinációjú C atomok teszik lehetővé a fullerénszerű héjak összekapcsolódását, és

ezek szolgálnak potenciális magképződési helyként a fullerénszerű héjak következő generációjának a felületéből kifelé mutató negyedik σ kötéssel.

Mivel az sp^3 C atomok kimutatása spektroszkópiai módszerekkel nem egyértelmű [Hel05, Gag07], alternatív kapcsolódás lehetőségét kínáló modell is napvilágot látott [Gue05]. E szerint a hatszöges C hálózat peremébe beépült N, illetve a hozzá kapcsolódó C atom stabilabb, ha a kötés a szerkezet síkjából ~65°-al kifordul [Gue05], ezzel is kapcsolódási és nukleációs pontként szolgálva.

Amikor a növekvő héjszerkezetek befedik a hordozót megindul a nanohagymák folyamatos magképződése és növekedése a legkülönfélébb méretű hagymákon. A növekvő görbült héjak összekapcsolhatnak hagymákat (I eset a 31.a ábrán), de újabb hagyma kialakulhat egy meglévő tetején is (II eset a 31.4a-b ábrán). A növekedés előrehaladtával a képződő héjszerkezetek egyre kevésbé lesznek szabályos gömbszerűek, mivel a másodlagos nukleáció geometriailag véletlenszerű pozícióban bekövetkezhet.

3.3 Porlasztott CN_x vékonyrétegek

A Liu és Cohen [Liu90] által megjósolt ultrakemény C₃N₄ fázis előállítására irányuló kísérletek során sokféle, többnyire amorf, szénnitrid (CN_x) réteget állítottak elő különféle módszerekkel. A CN_x fullerénszerű fázisát elsőként 1995-ben hozták létre [Sjö95] grafit reaktív DC magnetron porlasztásával nitrogén és argon gázok keverékében. A legáltalánosabban alkalmazott módszer, a DC porlasztás mellett alkalmaztak egyéb módszereket is, mint például az ionbombázással elősegített rétegnövesztés (IBAD = Ion Beam Assisted Deposition) [Gag05, Ujv02a] (ide sorolható az ionsugaras porlasztás (IBS=Ion Beam Sputtering) is [T8]), ívpárologtatás [Rad03], valamint az impulzuslézeres abláció (PLA = Pulsed Laser Ablation) [T4; Zoc02, Ber02]. A különféle módszerek közös jellemzője, hogy a CN_x rétegek N tartalma többnyire nem haladja meg a 20-25 at%-ot [T4-T6, T8], valamint a hordozóhőmérséklet és a növekedő felületet érő ionbombázás jelentős hatással van a réteg növekedésére és a felületen kialakuló C_xN_y (x,y≤2) komplexek deszorpciójára. A Liu és Cohen által feltételezett C₃N₄ fázisnak megfelelő összetétel csak néhányszor 10 atomos aza-fullerén klaszterek esetén fordult elő [Lóp09]. A következő fejezetben elsősorban a DC magnetron porlasztás során lezajló jelenségekről, valamint a kialakult rétegek szerkezeti jellemzésének módszereiről lesz szó.

3.3.1 Porlasztott CN_x vékonyrétegek szerkezete [T4-T8;T13]

A felsorolt módszerek közül az ipari léptékű rétegnövesztés megvalósíthatósága mellett a rétegnövesztési paraméterek szabályozhatóságának is köszönhetően a legáltalánosabban alkalmazott módszer a DC porlasztás. A porlasztási paraméterek sokasága (T_s , V_{bias} , N_2 /Ar, p, $I_{discharge}$) indokolja bizonyos paraméterek rögzítését. A dolgozatban bemutatott eredmények [**T1, T2, T5-T7**] nagy része is rögzített $I_{discharge}$ =400mA és $p_{N_2/Ar}$ =0,4Pa mellett készült. Mivel a szén porlódási sebessége kicsi, ezért a kisülés áramát célszerű viszonylag magas értéken rögzíteni. A porlasztógáz nyomása (p) és az előfeszítés (V_{bias}) egyaránt a növekvő felületre érkező részecskék

energiáját befolyásolják, ilyen értelemben egymást kiegészítő paraméterek, tehát célszerű a gáz nyomását rögzíteni egy viszonylag alacsony értéken, ahol a magnetron működése stabil. A paramétertér még így is 3 dimenziós (T_s, V_{bias}, N₂/Ar). Szerzőtársaimmal igyekeztünk feltérképezni a porlasztási folyamatban érvényesülő tendenciákat a teljes paramétertérben [**T5**, **T6**, **T7**], kiégészítve a meglevő ismereteket [Hel00]. A kísérletek amorf rétegeket eredményeztek különböző mértékű részleges rendezettséggel. Az érvényesülő tendenciákat sematikusan a 32. ábra szemlélteti [**T6**]. A T_s=450°C, V_{bias}=-25V, N₂/Ar=16% paraméterek környezetében alakult ki a 3.2 fejezetben ismertetett fullerénszerű szerkezet. Magas hőmérsékleten (T_s~500°C) a porlasztott C rétegek grafit jellegűek, míg alacsony hőmérsékleten (T_s≤200 °C) amorfok.



32. ábra. DC magnetron porlasztott CN_x vékonyrétegek szerkezeti tartományai és a szerkezetben érvényesülő tendenciák

Hamarosan a tendenciák részletesebb bemutatására [**T5**, **T7**] is sor kerül, előtte azonban érdemes szót ejteni a CN_x rétegek felépülése során zajló összetett fizikai-kémiai porlasztási folyamatról, melynek következtében a nitrogén beépülése pedig viszonylag kis N₂ tartalomnál (N₂/(N₂+Ar)=20-30%) telítésbe megy és ~20-25 at% körül korlátozott [**T5**], magas hőmérsékleten és intenzív felületi bombázás mellett pedig a rétegnövekedés meg is szűnik.

A porlasztásos technikák esetén a hordozóhőmérséklet mellett meghatározó paraméter a növekvő felületre adszorbeált adatomok száma, valamint a porlasztógáz

atomjai/ionjai által a felületnek átadott energia, amit elsődlegesen a porlasztógáz nyomásával, ill. a hordozóra kapcsolt előfeszítéssel lehet szabályozni. A CN_x rétegek növekedésében meghatározó szerepet játszik a N beépülés, amely a grafén síkok fullerénszerű héjakká görbülését és összekapcsolódását idézi elő. Ezért az alkalmazott reaktív porlasztásnál a hordozóhőmérséklet és a hordozó előfeszítésével szabályozott ionbombázás mellett további meghatározó paraméter a porlasztógáz N_2 tartalma. Azonban, a keletkező amorf ill. fullerénszerű CN_x szerkezetek kialakulása, mechanikai tulajdonságai, N tartalma nehezen értelmezhetők egyedül a porlasztógáz N_2 tartalmával vagy akár a rétegekbe beépült N tartalommal. A rétegek szerkezete jelentősen változik a héjak kiterjedése és görbülete tekintetében a gáz N_2 tartalma függvényében, miközben a nitrogén beépülése a porlasztógáz viszonylag kis N_2 tartalmánál ($N_2/(N_2+Ar)=20-30\%$) telítésbe megy [**T5**]. Ennek oka, hogy a grafit N_2/Ar keverékben való porlasztása bonyolult reaktív porlasztási folyamat.

A grafit N_2 tartalmú gázban való polasztásakor $C_x N_y$ (x,y \leq 2) klaszterek keletkeznek [Nei03], melyek forrása Neidhardt [Nei03] szerint maga a target. A grafit porlasztásakor a szén atomok alacsony porlasztási hozama az eltemetett N atomok koncentrációjának telítődéséhez vezet a target felületén ~2nm mélységig (SRIM = stopping range of ions in matter szimuláció [Nei03]). A grafitba implantált reaktív N atomok már a target felületén létrehozzák a C-N kötéseket, sőt minden bizonnyal metastabil C_xN_y klaszterek is létrejönnek a felületi tartományban, ahol a porlasztás zajlik. A C_xN_y (x,y≤2) klaszterek jelenléte a plazmában más növesztési eljárásokra (pl. PLA, IBS [T4, T8]) is jellemző. A növekedő réteg felületére érkezve ezek a C_xN_v klaszterek bonyolult kémiai folyamatok révén épülnek be vagy deszorbeálódnak (33. ábra). Ezt a jelenséget elterjedten kémiai porlasztásnak (chemical sputtering) nevezik. A kémiai porlasztást az IBAD módszernél fedezték fel [Tod94, Ham95] és minden plazmakisüléssel elősegített rétegnövesztési módszernél meghatározó szerepet játszik [Kal97, Hel99]. A kémiai porlasztást CN_x-re Hellgren [Hel01b] vetette fel először, de későbbi szerzők is alkalmazzák [Jac05, Hop08]. A kémiai porlasztás jellemzője, hogy a növekvő felületen létrejöhetnek olyan, néhány atomból álló, N tartalmú stabil komplexek (pl. C₂N₂, N₂ molekula), melyek távoznak a felületről. E jelenség korlátozza a N beépülését. A N tartalmú stabil komplexek deszorpcióját fokozhatja az ionbombázás és a magas hőmérséklet [Hel01b, Jac05, Hop08, Ujv01; T4, T5, T8].



33. ábra. A növekvő CN_x felületén lejátszódó folyamatok (illusztráció [Gag07] alapján).

Tömegspektroszkópiai vizsgálatokkal több szerző [Hel01b, Nei03; T13] is vizsgálta N₂ tartalmú gázban DC magnetron porlasztott grafit target plazmájának ionösszetételét és a növekvő CN_x felületet érő bombázás energiáját is meghatározták a porlasztógáz N₂ tartalmának függvényében. A target felől érkező klasztereket energia és tömeg szerint analizálták energia érzékeny tömegspektroszkóppal egyenáramú [Nei03; T13] ill impulzusüzemű (HiPIMS) [T13] porlasztás esetén. Jelen eredményekhez leginkább kapcsolódik Neidhardt [Nei03] analízise, melyet az itt bemutatott rétegek [T5-T7] növesztésekor alkalmazott magnetron konfiguráció mellett végzett. A plazma tömegspektruma alapján, a porlasztógáz ionjain (gyakoriság szerint: N2+, Ar+, N+, Ar2+) kívül legfőként $C_x N_y$ (x,y ≤ 2) klaszterekből áll. Közülük legnagyobb számban $C_2 N_2^+$ és a CN^+ ionok fordulnak elő, csak ezután következnek a C^+ , valamint a C_2^+ és a C_2N^+ klaszterek. A C_xN_y klaszterek jelenléte és a kémiai porlasztás jelensége magyarázatot ad arra, hogy a CN_x rétegek N tartalma miért megy telítésbe 20-25at% környékén. A beérkező C_xN_y klaszterek N tartalma ~40at%-os értéknél telítésbe megy a porlasztógáz [Nei03], de a N2 és/vagy C2N2 molekulák ~10%-os N₂ tartalma fölött hordozóhőmérséklettől és a bombázó részecskék energiájától [T4, T5, T8; Ujv01] függő deszorpciója miatt a rétegbe beépült N tartalom nagyjából a fele a beérkező C_xN_y klaszterek N tartalmának [T5; Nei03]. Hasonlóan a C_xN_y klaszterek jelenléte adhat magyarázatot arra a 34. ábrán bemutatott jelenségre, hogy a CN_x rétegek növekedése az előfeszítésen keresztül miért olyan érzékeny a felületet érő ionbombázás energiájára.

Különböző porlasztógáz N₂ tartalom és előfeszítés mellett növesztett CN_x vékonyrétegek felülnézeti HRTEM felvételei láthatók a 34. ábrán [**T5**]. A felvételeken felismerhető a fullerénszerű CN_x szerkezet 3,5Å síktávolságú görbült síkokkal. A szerkezetek közt a fő különbség a síkok görbülésében, kiterjedésében és elrendeződésében rejlik. A porlasztógáz alacsony N₂ tartalma (N₂/(N₂+Ar) \approx 0,1) mellett is a CN_x rétegek N tartalma jelentős (~10at%), mely a grafén síkok görbüléséhez és a legjellemzőbb, újlenyomatra emlékeztető, fullerénszerű szerkezet kialakulásához vezet - 25V és -40V előfeszítés mellett egyaránt. A kisebb előfeszítés mellett növesztett rétegek esetén a N₂ tartalom növelésével a síkok egyre kevésbé görbültek. Ellenben a -40 eV előfeszítés esetén a fullerénszerű szerkezet a N₂ tartalom növelésével a síkok vezet a N₂ tartalom növelésével egyre töredezettebb és egyre kevésbé rendezett. A 100% N₂-ben porlasztott réteg szinte teljesen amorf. A HRTEM felvételek alapján tehát a -40 V-os előfeszítés mellett szembeötlően kevésbé jön létre fullerénszerű szerkezet, mint -25V előfeszítéssel. Hasonlóan amorfizációhoz vezet a fokozott ionbombázás ionsugaras porlasztással növesztett rétegeknél is [**T8**].



34. ábra. Különböző porlasztógáz N2 tartalom és előfeszítés mellett, 450°C hordozóhőmérsékleten növesztett CNx vékonyrétegek felülnézeti HRTEM felvételei.

A többatomos C_xN_y klaszterek fullerénszerű síkokba történő beépülését ez a kis energiatöbblet is hatékonyan megakadályozza a molekulák közti kovalens kötések szétbombázásával. A fullerénszerű héjakban az ionbombázással létrehozott hibahelyek lehetőséget teremtenek a héjtöredékek közti összekapcsolódásra, ami makroszkopikus szinten a magasabb előfeszítés mellett növesztett rétegek mechanikai jellemzőiben nyilvánul meg: a -40V előfeszítéssel növesztett rétegek rugalmas együtthatója és keménysége 2-3x nagyobb, mint a -25V-osoké [**T5**].



35. ábra. Különböző hordozóhőmérséklet és porlasztógáz N_2 tartalom (16%, 50%, 100%), valamint -25V hordozó előfeszítés mellett növesztett CN_x vékonyrétegek SAED felvételei.

A 3.1.1 fejezet tapasztalatai alapján a HRTEM felvételek értékelése különösen vékony minták alkalmazása nélkül a nanoméretű szerkezeti elemek átfedése miatt nem mindig egyértelmű. Hasonlóan követhető a szerkezet alakulása a rétegnövesztési paraméterek függvényében az elektrondiffrakción keresztül. Az elektrondiffrakcióban a gyűrűk átmérőjét és intenzitását nem befolyásolják a nanoméretű szerkezeti egységek HRTEM leképezést zavaró átfedései. A 35. ábrán [T7] különböző porlasztógáz N₂ tartalom és hordozóhőmérséklet mellett növsztett CN_x vékonyrétegek SAED felvételei láthatók. A felvételeken négy diffúz gyűrű azonosítható: ~1,15 Å, ~1,75 Å, ~1,95 Å és ~3,5 Å-nek megfelelő átmérővel. A ~1,15 Å és ~1,95 Å-nek megfelelő gyűrű az összes amorf szén és CN_x szerkezetben megtalálható. A legbelső ~3,5 Å-nek megfelelő gyűrű a hexagonális szerkezetű grafit (002) síktávolságának feleltethető meg. Egy további, a grafit (004)-nek megfeleltethető, ~1,75 Å-ös gyűrű is felismerhető, melynek intenzitása a ~3,5 Å-ös gyűrű intenzitásával korrelál. A ~3,5 Å és ~1,75 Å-ös a gyűrűk intenzitása szolgáltat információt a grafitra jellemző rendeződést mutató fullerénszerű szerkezetelemek megjelenésére és kiterjedésére. Egyértelműen felismerhető tendencia, hogy a porlasztógáz N_2 tartalmának növelésével és a hőmérséklet csökkenésével a ~3,5 Å-ös gyűrű intenzitása csökken, ami arra utal, hogy a rendezettség mértéke és kiterjedése csökken.

Erdemes összevetni a CN_x rétegekről az elektrondiffrakció révén nyert szerkezeti információkat a rétgek spektroszkópia jellemzőivel. A 36. ábrán [**T7**] a 35. ábrán bemutatott CN_x rétegek N1s XPS spektrumai láthatók. Az XPS spektrum N1s csúcsának 2.3 fejezetben ismertetett értelmezése szerint a P1 (~400,5eV) csúcs az sp² grafén jellegű környezetbe beépült N-hez, a P2 (~398,2eV) csúcs a piridin szerű környezetben lévő Nhez köthető. A P2 ill. P1 csúcsok arányának változását a 37. ábra szemlélteti. A P2/P1 arány mindhárom hőmérsékleten (150°C, 300°C és 450°C) növekvő tendenciát mutat a porlasztógáz N₂ tartalma függvényében. Hasonló P2/P1 arány növekedés figyelhető meg a hordozóhőmérséklet csökkenésével is mindhárom porlasztógáz összetételnél (16%, 50% és 100%N₂). A fenti értelmezés szerint a P2/P1 arány növekedése arra utal, hogy egyre kevesebb N kötődik kiterjedt *sp*² hálózatba, vagyis az *sp*² domének kiterjedése is egyre kisebb, a N egyre inkább a domének szélét lezáró (piridin ill. nitril szerű) pozíciókba kerül. A P2/P1 arány növekedése tehát a szerkezet növekvő

rendezetlenségére utal. A grafén síkok kiterjedtségében és a szerkezetben kialakuló domének méretének változásában felfedezhető tendenciák követésére közvetlen szerkezeti információt nyertünk az elektrondiffrakcióval a ~3,5Å-nek megfelelő gyűrű intenzitásán keresztül. A tapasztalt tendenciák szerint (35. ábra) a ~3,5Å-nek megfelelő szintén a szerkezet növekvő rendezetlenségére gyűrű intenzitása utal а hordozóhőmérséklet csökkenésével és porlasztógáz N2 tartalma függvényében. Tehát az N1s XPS spektrumokban P2/P1 intenzitásarány változásában megfigyelt tendenciák összhangban vannak az elektrondiffrakcióban a ~3,5Å-nek megfelelő gyűrű intenzitásán tapasztalt tendenciákkal. [T7].









Tehát megmutattuk, hogy a 450°C alatti hordozóhőmérsékleten növesztett CN_x vékonyrétegek SAED és XPS eredményi azonos szerkezeti következtetéseket engednek meg a kémiai (XPS) és szerkezeti (SAED) paraméterek fentiekben javasolt megválasztása esetén. A P2/P1 intenzitásarány növekedésével a ~3,5Å-nek megfelelő SAED gyűrű intenzitása csökken, a grafit jellegű rövidtávú rendeződés mértékének csökkenését jelezve. A P2/P1 arány növekedése arra utal, hogy egyre kevesebb N kötődik összefüggő sp^2 hálózatba, vagyis az sp^2 domének kiterjedése egyre kisebb, a N egyre inkább a domének szélét lezáró piridin-szerű (esetleg nitril szerű) pozíciókba kerül, ami a (görbült) sp^2 hálózat darabolódását (amorfizációját) jelenti. A ~3,5Å-nek megfelelő SAED gyűrű intenzitása csökken (a P2/P1 arány növekszik) a porlasztógáz N₂ tartalmával, az előfeszítéssel előidézett ionbombázással, valamint a hordozóhőmérséklet csökkenésével.

3.4 CP_x vékonyrétegek

A CN_x esetében láttuk, hogy N beépülésével megváltoztatva a C atomok lokális kémiai környezetét, az anyag szerkezete is megváltozik. A fullerénszerű szénnitrid vékonyrétegek esetében a beépült N az ötszög alakú gyűrűk képződésének elősegítésével módosítja a grafén szerkezetet és a fullerénekre emlékeztető héjak kialakulásához vezet. Hasonlóan az aza-fullerénekhez a CN_x vékonyrétegekben is a görbült héjak összekapcsolását idézi elő, ezzel lehetővé téve a fullerénszerű szerkezet megvalósulását szilárd fázisban. Hasonló összekapcsolt szerkezetek jöhetnek létre egyéb adalék elemek beépülésével létrejött fullerének (ú.n. heterofullerének [Vos06]) esetén is. Kézenfekvő gondolat a fullerénszerű tulajdonságokkal rendelkező vékonyrétegek családjának bővítésére N helyett más adalék, mint pl a P [Sei01, Che02, Vos06, Fur06, Gue06] vagy S [Vos06, Den09, Gar02, Goy11], alkalmazása. A P a N-hez hasonlóan három vegyértékű, de elektronegativitása a N-nál alacsonyabb, a S-nek viszont a N-nél eggyel több vegyértékelektronja van. Alapállapotban se a foszfornak, se a kénnek nincs elektronja a d pályán, de a d pálya is részt vehet az s és p pályák hibridizációjában. Ennek köszönhető, hogy létrejöhetnek olyan vegyületeik is, melyekben a P ill. a S a szokásos vegyértékénél több kötést létesítenek, mint pl. PF5 és az SF6 molekulák. Az ilyen vegyületekben levő P-t ill. S-t hipervegyértékűnek (angolul hypervalent) nevezzük. E különleges hibridizációs jelenségnek köszönhető, hogy a P-ra és az S-re egyaránt jellemző a kötési konfigurációk változatossága.

Több, első elvekből kiinduló (*ab initio*), vizsgálat irányult a P ill. S alapú stabil fullerén(szerű) szerkezet lehetőségére. Felmerült a stabil P fullerének elméleti gondolata, de [Sei01] számításai szerint a tiszta P héjszerkezetek metastabilak azonban a kötési konfigurációk változatossága alkalmassá teszi a P-t arra, hogy szén alapú fullerénekbe kis koncentrációban beépülvestabil kondigurációt hozzanak létre [Che02]. Hasonlóan akadnak arra utaló közlemények, hogy a S a grafén síkba épülve elősegíti a grafén síkok görbülését, mely kedvező a fullerénszerű CS_x szerkezet megvalósíthatósága szempontjából [Den09, Gar08].

A Linköpingi Egyetemen alkalmaztak olyan megfontolásokat, mely nemcsak a feltételezett szerkezetek stabilitását, de a felépülésük folyamatát is figyelembe veszik.

Módszerük, melyet Synthetic Growth Concept-nek (SGC) neveztek el, a sűrűségfunkcionál elméleten (DFT=density functional theory) alapul [Gue05a, Gue05b, Fur06, Gue06, Goy11]. A módszer feltételezi, hogy DC porlasztással növesztett CN_x plazmájában tapasztalt C_mN_n (n,m \leq 2) molekulák és molekulaionokhoz [Nei03; **T13**] hasonlóan a CP_x ill. CS_x rétegek esetében C_mX_n (X=P,S) klaszterek érkeznek a növekvő felületre [Gue06, Goy11]. E megfontolások alapján mind a P, mind az S adalék alkalmas stabil fullerénszerű szerkezet létrehozására.

E modellek számításai alapján a P grafén síkba épülése négyszögletes gyűrűk megjelenéséhez vezet, mely a síkokat a N beépülésnél létrejött ötszögeknél jobban meggörbíti. Ezért a CP_x a CN_x-hez viszonyítva kisebb kiterjedésű, de görbültebb fullerénszerű doméneket tartalmaz, melyek közt nagy mennyiségben fordulnak elő áthidaló kötések, ami miatt nagy a CP_x amorfizációra való hajlama [Gue06]. A fullerénszerű szerkezet legvalószínűbb a CP_x-ben az x = 5–15 at% koncentráció mellett, szemben a CN_x-re jellemző x = 10–30 at%-al [Gue05b].

Hasonló ab-initio számítások alapján a CS_x -ben a négyszögletes gyűrűk kialakulása nem jellemző. A CS_x a grafén felületben előidézett, túlnyomóan ötszöges, hibaszerkezetével a CN_x és a CP_x között helyezkedik el a fullerénszerű héjak görbülete és kiterjedése tekintetében: a fullerénszerű domének görbültebbek és kisebbek, mint a CN_x -ben, viszont kiterjedtebbek és kevésbé összekapcsoltak, mint a CP_x -ben [Goy11].

Hasonlóan fluor szén (grafén) hálózatba való beépülését is vizsgáltuk mind elméletileg a C_mF_n klaszterek beépülésének számításával, mind kísérletileg grafit target HiPIMS porlasztásával CF₄ gázban [Sch11]. Az előállított rétegek magas F tartalommal (16-35at%) rendelkeztek, és az elektrondiffrakció alapján amorf szénre jellemző gyűrűket mutattak [Sch11]. Az C1s XPS spektruma alapján magas F tartalom mellett egyre nagyobb volt a két, ill. három F atommal kötést létesítő C aránya, ami polimerizációra utal [Sch11]. A fullerénszerű szerkezet gyakorlati megvalósítására eddig a CN_x–en kívül csak a CP_x esetében történt sikeres kísérlet. Ennek eredményeit ismerteti a 3.4.1 fejezet.

3.4.1 CP_x vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai [T9, T11]

A CP_x vékonyrétegeket 12 at% foszfort tartalmazó grafit target Ar gázban való DC porlasztásával növesztettük [**T9**]. A kevert összetételű target vörös foszfor és grafitpor keverékének összepréselésével készült.



38. ábra. a) 300°C, V_b =-25V, 1,2 Pa paraméterekkel növesztett CP_x vékonyréteg elektrondiffrakciója. A három gyűrű grafit jellegű amorf szerkezetre utal. b) 300°C, V_b =-25V, 0,4 Pa paraméterekkel növesztett CP_x vékonyréteg elektrondiffrakciója. A szénalapú amorf szerkezeteknél tapasztalt értékekhez képest szokatlan (~1,6Å, ~2,6Å és ~5,9Å-nek megfelelő) gyűrűk új típusú szerkezetre utalnak.

A rétegek a vizsgált hőmérséklet (150-600°C) és Ar nyomás (0,4-1,2 Pa) tartomány nagy részében HRTEM-el amorf szerkezetet mutattam ki, azonban az elektrondiffrakciók alapján két eltérő amorf szerkezetről van szó [**T9**]. A növesztési paramétertér nagy részében a CP_x a grafithoz hasonló rövidtávú renddel jellemezhető amorf szerkezetű. Az elektrondiffrakcióban amorf szerkezetre jellemző széles csúcsok maximumai ~1,2Å, ~2,1Å és ~4Å-nek felelnek meg (38.a ábra). E három gyűrű a grafithoz hasonló rövidtávú renddel jellemzhető amorf szerkezetre jellemző. A harmadik gyűrű méretének a grafit 002 reflexiójától (~3.35Å) való eltérését a beépült P atomok nagy méretével magyaráztuk [**T11**]. E gyűrű kis intenzitása pedig arra utal, hogy a grafit jellegű rendeződés kis távolságra terjed ki, ami összhangban van azzal, hogy a rétegek a

HRTEM felvételeken is amorfnak bizonyultak, vagyis se kristályos, se fullerénszerű domének nem voltak kimutathatók.

A legmeglepőbb szerkezet $T_s=150-300^{\circ}$ C, $U_b=-25V$, $p_{Ar}=0,4$ Pa növesztési paraméterek mellett alakult ki (38.b és 39 ábrák). ERDA mérések szerint a réteg e növesztési paraméterek mellett ~10at%P-t tartalmaz (CP_{0,1}). A HRTEM felvétel alapján a szerkezet amorf jellegű (39. ábra). Az elektrondiffrakció is az amorf anyagokra jellemző kiszélesedett gyűrűkből áll, ám a gyűrűk átmérője a szénalapú amorf szerkezeteknél (beleértve a FL-CN_x-et is) tapasztalt értékekhez képest szokatlan ~1,6Å, ~2,6Å és ~5,9Å-nek felel meg. A szokatlan, ~1,6Å és ~2,6Å, értékek a nagy lokális görbületű [Gue06] fullerénszerű klaszterek jelenlétével magyarázhatók (ld. részletesen a 3.5 fejezetben). Ezért nevezhetjük a CP_{0,1} réteget fullerénszerű FL-CP_{0,1}-nek. Az ~5,9Å-nek megfelelő gyűrű azonban semmilyen szén allotropra nem jellemző, és nagy értékével se illik bele a többi diffrakciós gyűrű rendszerébe. E különleges szerkezet magyarázatára javolt modellemet a 3.5.4 fejezetben ismetetem.



39. ábra. NaCl hordozóról leúsztatott 50 nm-es vastagságú fullerénszerű CP_x (x=0.1) HRTEM felvétele és elektrondiffrakciója, valamint annak intenzitáseloszlása (háttérlevonás után). Az elektrondiffrakcióban megfigyelhető diffúz gyűrűk átmérője megfelel ~1,6 Å, ~2.6 Å és ~5,9 Å-nek.

A 40. ábra a CP_x és a FL- CN_x rétegek kockacsúcs alakú indentorral mért nanoindentációs terhelés-deformáció görbéit mutatja 2 mN maximális terhelés mellett. Mechanikai tulajdonságait tekintve (40. ábra) a $CP_{0,1}$ vékonyréteg a 24GPa-os keménységével keményebbnek bizonyult más összetételű CP_x rétegeknél (pl. $CP_{0,025}$ – 18,2GPa) és a FL- $CN_{0,16}$ -nél (15,4GPa). 72%-os rugalmas relaxációja is magas, megközelíti a FL- $CN_{0,16}$ -re jellemző 74%-ot [**T9**].



40. ábra. CP_x és CN_x rétegek nanoindentációs terhelés-deformáció görbéi. A $CP_{0.1}$ és $CP_{0.025}$ rétegek 12at% P tartalmú C target DC magnetron porlasztásával készültek $P_{Ar} = 0,4$ Pa, $U_b = -25$ V és $T_s =$ $300^{\circ}C$ ($CP_{0.1}$) valamint $600^{\circ}C$ ($CP_{0.025}$) paraméterekkel. Összehasonlításként a 450°C-on növesztett FL- $CN_{0.16}$ (p = 0,4 Pa, U_b = -25 V, 16% N_2) réteg terhelés-deformáció görbéje is látható az ábrán.

3.5 Nanoszerkezetű anyagok elektronszórásának modellezése

A diffrakciós módszerek, köztük az elektrondiffrakció, a fázisazonosítás alapvető módszerei az anyagtudományban. Kristályos mintákon végzett diffrakciós kísérletekben azt tapasztaljuk, hogy csak bizonyos orientációk esetén, kizárólag bizonyos irányokban (Bragg feltétel) mérhető intenzitás. Ezeknek az irányoknak megfeleltethető egy 3 dimenziós rács, melyet reciprok rácsnak, illetve a befogadó teret reciprok térnek nevezzük.

A valós térbeli atomi szerkezet és a reciprok tér között matematikailag a Fourier transzformáció teremt egyértelmű kapcsolatot, mely a reciproktér-béli pontokba szórt hullámokhoz amplitúdót és fázist rendel. Diffrakciós mérésekben azonban csak az intenzitást mérjük, ami a szerkezet-

meghatározást nehezíti. Ideális kristályok (végtelen) esetén а reciprokrács pontjainak helyét a valós térben periodikusan ismétlődő egységek (elemi cella) periodikus rendje határozza meg a Bragg feltételen keresztül. A Bragg törvény szerint a szórt hullámok interferenciája erősítést eredményez, ha $n\lambda = 2d \sin(\theta)$, ahol *n* egész szám, λ a beeső hullám hullámhossza, *d* az atomsíkok távolsága, θ pedig a szórási szög. A



41. ábra. Intenzitáseloszlás a Bragg csúcsok környezetében. A maximum körül a klaszter méretével (D) fordítottan arányos periódusú oszcilláció jelenik meg.

rácspontok relatív intenzitását az elemi cella szerkezeti tényezőjének (adott reciprok rács pontba szórt amplitúdó) négyzete határozza meg.

Véges kristályok (klaszterek) esetén a szóráskép abban különbözik az ideális esettől, hogy nem csak a reciprok rács pontjaiban van mérhető intenzitás, hanem a reciprok térben folytonosan (41. ábra): a klaszter méretével fordítottan arányos periódusú oszcilláció jelenik meg az intenzitásban a Bragg csúcsok környezetében, maga a csúcs

pedig a klaszter méretével fordított arányban kiszélesedik. A méret okozta kiszélesedéshez járul hozzá a rácstorzulásból származó kiszélesedés, amely a kristályhibák típusától függően a polikristályos anyagok diffrakciós csúcsainak alakját is befolyásolja [Ung09].



42. ábra. Véges méretű nanoklaszter szórásának illusztrációja [Hir11]. A reciproktérben folytonos az intenzitáseloszlás kiterjedt maximumokkal.

Nem kristályos szerkezetű klaszterek, (pl. fullerén molekulák) szórása hasonlít a hasonló méretű klaszterekéhez kristályos а széles tekintetben, hogy a intenzitásmaximumok (42. ábra) közt az intenzitás-eloszlás a reciprok folytonos, ám térben а széles intenzitásmaximumok nem rendeződnek periodikus rácsba, mint kristályos anyagok а klaszterei esetében. Α nanoklaszterek szórásának tárgyalása átvezet a nanokristályos, illetve amorf (fullerénszerű) anyagok diffrakciójának leírására általam javasolt modell kérdéskörébe (3.5.1 fejezet). Előtte azonban ejtsünk néhány szót az amorf anyagok szórásáról és annak leírásának

lehetőségeiről. Az amorf anyagok nem rendelkeznek hosszú távú periodikus szerkezettel, mint a kristályos anyagok. Azonban az első szomszédok, esetleg két-három atomtávolság, szintjén minden szilárd anyag, de még a folyadékok is rendelkeznek szerkezettel, amit rövidtávú rendnek (SRO = short range order) nevezünk. A hosszú távú renddel nem rendelkező szilárd fázisokat (pl. üveg) amorf anyagnak nevezzük (a latin *amorf* jelentése alaktalan). Az amorf anyagok atomi szerkezetének leképezése technikailag nehézségekbe ütközik, de diffrakcióval statisztikus információ nyerhető az

atomok korrelációját leíró radiális eloszlásfüggvényre vonatkozóan (RDF = radial distribution function). A g(r) radiális eloszlásfüggvény azt adja meg, hogy egy atomtól r távolságra (elhelyezkedő dr vastagságú gömbhéjban) lévő atomok száma $dN(r)=4\pi r^2 g(r) dr$. A szórt intenzitás kapcsolatba hozható az RDF Fourier transzformáltjával [Gas91]. A leírás magába foglalja azt az egyszerűsítő feltételezést, hogy az atomok egymáshoz viszonyított helyzete az anyagban mindenütt azonos, vagyis az anyag atomi skálán homogén és izotróp. Azonban (többek között) szén alapú amorf szerkezeteknél előfordulhat anizotrópia makroszkópikus és mikroszkópikus (atomi) szinten is. Előbbi a grafit jellegű alapsíkok irányított megjelenésében (textúra) nyilvánul meg [**T8**], utóbbi pedig a rövidtávú rend eltérő kiterjedésében az alapsíkok mentén és arra merőlegesen [Kra09]. Az RDF meghatározásánál mindenképpen fellépő technikai nehézség, hogy a szórt intenzitás mérését véges tartományra végezzük el, ami a Fourier transzformációnál ú.n. levágási jelenségek (termination effect) megjelenéséhez vezet [Gas91]. A nehézségek ellenére a módszerrel meghatározható a koordinációs gömbök sugara, a koordinációs számok (mindkettő leginkább az első szomszédokra megbízható), valamint meghatározható, hogy az amorf anyag rövidtávú rendje a folyadék vagy valamely kristályos fázis szerkezetéhez mutat-e inkább hasonlóságot.



43. ábra. Sűrűn pakolt atomok a) fcc kristályban b) ikozaéderes elrendeződésben c) közös él mentén elhelyezett 5 tetraéder hiányos térkitöltése [Spe00].

A levágási effektus miatt gyakran alkalmazzák a mért, ill. modell alapján számolt szórási intenzitás összehasonlítását [Gas91, Ber60, Gas78, Spe00, Coc00], akár kristályos [Gas78], akár folyadék jellegű [Ber60, Spe00, Coc00] rövidtávú rend feltételezésével. A rövid és hosszú távú rendeződés közti alapvető különbséget szemléletesen világítja meg Speapen [Spe00] a véletlenszerű sűrűn pakolt (DRP = dense

random packing) modell segítségével. A sok anyagra jellemző lapcentrált köbös szerkezetben a közel pakolt gömbök (atomok) hosszú távú sűrűsége maximális (43.a ábra). A folyadékok leírására javasolt, tertraéderekből felépülő, politetraéderes rendeződés (43.b ábra) rövidtávon maximalizálja az atomok sűrűségét, mivel négy atom legsűrűbb elrendezése a tetraéder. Ennek viszont az az ára, hogy a tér nem tölthető ki hézagmentesen tetraéderekkel. Pl. ha egy közös él mentén öt tetraédert helyezünk el, ~7° hiányzik az alakzat záródásához (43.c ábra). Hasonlóan, ha egy közös csomópont köré csoportosítunk húsz tetraédert, egy ikozaéder jön létre, amit elképzelhetünk egymásra épülő ötös tetraéder-gyűrűk együtteseként. Mivel az ötfogású szimmetria nem kompatibilis a hosszú távú rendeződéssel (térkitöltéssel), a politetraéderes modellek a kristályostól eltérő amorf szerkezetet eredményeznek. A modellek a térkitöltés problémáját a DRP domainek közötti illeszkedési hibák (hézagok) [Spe00] ill. kötéstávolság deformáció (~15%) [Ber60] beiktatásával hidalják át. A modell pontosítható a kezdeti atomelrendeződés ab initio molekuladinamikai számításokra alapozott relaxációjával [Coc00]. A modellek jellemzően 100-150 atomos (~ 1 nm átmérőjű) klaszterrel dolgoznak [Ber60, Gas78, Spe00, Coc00]. Újabb keletű, amorf fémekre vonatkozó modellekben az amorf anyag sokféle, jellemzően 10-15 atomból álló, poliéderes felépítésű nanoklaszterek együtteseként épül fel [Mir06, She06, Hir11]. E modellek a nanoklaszterek illeszkedésének módját is vizsgálják, ami már az 1-2 nm-es skálán megjelenő középtávú rend (MRO = medium rande order) leírásához tartozik.

3.5.1 Nanoszerkezetek elektrondiffrakciójának modellje [T10]

Ebben a fejezetben ismertetem azt a kinematikus elméretre alapozott modellt, melyet amorf és nanoszerkezetű anyagokra alkalmaztam [**T10**]. A modellben az anyagot nanoméretű, átlagosan 10-100 atomot tartalmazó, nanoklaszterek alkotják [**T10**]. A klaszterek együttese méreteloszlással jellemezhető. Ilyen értelemben a modell eltér a koordinációs poliéderekkel dolgozó modellektől [Mir06, She06, Hir11], formailag inkább analóg a polikristályos anyagok leírásával. Természetesen figyelembe véve, hogy az amorf és polikristályos anyagok közt nincs folytonos átmenet, hiszen az amorf szerkezetben nem feltétlen azonos a rövidtávú rend az anyag valamelyik kristályos

fázisával. Ez utóbbit az alkalmazott klaszterek típusának megválasztásával vittem bele a modellbe.

Tetszőleges atomcsoport (klaszter) szórásának számításakor a kinematikus elmélet szerint egyszeres rugalmas szórást veszünk figyelembe. Ebben a megközelítésben a klaszter minden atomját szórócentrumnak tekintjük, melyből (távoltér közelítésben) síkhullám érkezik. Az $\mathbf{r}_h = \mathbf{r} + \mathbf{R}_h$ koordinátákkal rendelkező, h indexű atom $f_h(\mathbf{k})$ szórási amplitúdóval jellemezhető (\mathbf{r} a klaszter tetszőleges pontjába mutató vektor). A beérkező \mathbf{k}_0 hullámvektorú síkhullám hatására a szórt \mathbf{k} hullámvektorú síkhullám:

 $\Psi_{\rm h}(\mathbf{k}) = f_{\rm h}(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{R}_{\rm h}),$

ahol **K** a szórási vektor (**K**=**k**-**k**₀). Mivel az atomi szórási amplitúdó csak a szórási vektor abszolút értékétől függ, valamint a **K** egyértelmű függvénye **k**-nak, a továbbiakban $\Psi_h(\mathbf{k})$ és f_h(**k**) helyett $\Psi_h(\mathbf{K})$ -t és f_h(K)-t használhatunk. Az atomcsoport összes atomja által szórt hullámok összege az eltérő amplitúdót és kiindulási helyet figyelembe véve fázishelyesen:

$$\Psi(\mathbf{K}) = \sum_{h} f_{h}(\mathbf{K}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{R}_{h}).$$

Az atomcsoport által szórt hullámok mérhető intenzitása $|\Psi(\mathbf{K})|^2$, vagyis

$$Int(\mathbf{K}) = \sum_{h,j} f_h(\mathbf{K}) f_j(\mathbf{K}) \exp[2\pi i \mathbf{K} (\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_j)].$$
(Debye formula [Gas91])

Az egyes atomok elektronszórásra vonatkozó [Edd74] $f_h(K)$ szórási amplitudója paraméterezhető $f(K)=a/(b+K^{\gamma})$ alakú függvénnyel [**T10**] (a,b>0), γ kitevő értéke pedig a legtöbb anyagra 2-höz közeli (pl. C-re $\gamma=2$ alkalmazható [**T10**]).

A fenti képlet egyetlen klaszter szórását írja le a beeső hullámhoz és a szórási vektorhoz képest egy adott pozícióban. A határolt területű elektrondiffrakció (SAED) esetén a térhatároló blende által határolt terület (0,1-5µm) jóval meghaladja a 10-100 atomos nanoklaszterek méretét, sok klaszter szórásaként a diffrakcióban gyűrűk jelennek meg. A modellt első közelítésében azonos méretű (adott számú atomot tartalmazó) gömbölyű nanoklaszeterekre alkalmazva az intenzitás:

Int(K) = $\sum_{orientation}$ Int(K) / N_{orientation}, ahol N_{orientation} a szórási folyamatban résztvevő különböző orientációjú klaszterek száma. Ilyen szórt intenzitás látható az 44. ábrán kristályos grafit klaszterekre [**T10**]. Már 10-15 atomos klaszterméretnél széles intenzitásmaximumok észlelhetők a Bragg pozíciókban, melyek 30 atomos klaszterméret fölött válnak jól felismerhetővé. A széles Bragg csúcsokon kívül, a K<0,5Å⁻¹ tartományban, további maximumok észlelhetők, ami a klaszterek véges méretének következménye. Mivel ebben a közelítésben a klaszterek egyforma gömbök, a véges méret által okozott intenzitásmaximumok adott klaszterméret mellett minden klaszterre ugyanoda esnek, nemkívánatos melléktermékként befolyásolva a számított értéket.



44. ábra. Azonos méretű gömbölyű grafit nanoklaszterek számított elektronszórása. A görbék paramétere a klasztereket alkotó atomok száma.

A kristályos klaszterekre vonatkozó fenti egyszerű modell reálisabbá tehető az által, hogy figyelembe vesszük, hogy a valódi nanokristályos anyagokban nemcsak a szemcsék orientációja eltérő, hanem a mérete és alakja is [**T10**]. A klaszterek méreteloszlására Gauss eloszlást alkalmaztam:

$$(\mathbf{f}(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} * e^{-\frac{(n-N_{average})^2}{2\sigma^2}}),$$

amely $N_{average}$ átlagos atomszámmal jellemezhető, félértékszélességét pedig $\sigma = N_{average}/3$ választással rögzítettem. A klaszterek mérete n=1-től n=2· $N_{average}$ -ig változott. A klaszterek alakja véletlenszerű elnyúltságú ellipszoid alakot vett föl. Az algoritmus egy

rács-eltolást is alkalmazott, hogy a kivágott elliptikus klaszter középpontja véletlenszerű legyen a kristályrácshoz képest. Az orientációkra való átlagolást a klaszter véletlenszerűen választott szöggel való elforgatása biztosította. Az ily módon számolt intenzitás eloszlások (ld. grafit, 45. ábra) mentesek a véges méret és alak okozta ingadozásoktól, mert a klaszterek méret és alakbeli sokfélesége miatt az egyes klaszterekhez tartozó intenzitás oszcillációk (K-ban) eltérő helyre esnek, ezért kiátlagolódnak, és a háttérhez járulnak hozzá.



45. ábra. Eltérő méretű, alakú és orientációjú klaszterekből álló nanokristályos grafit számított elektronszórása. A görbék paramétere a szemcséket/klasztereket alkotó atomok átlagos száma.

A nanokristályos anyagokra alkalmazott modell amorf anyagok modelljeként is alkalmazható, ha az anyagot felépítő nanoklaszterek mérete csak néhány atomi távolságra terjed ki, vagyis a klaszterméret nem haladja meg a néhányszor 10 atomot. Természetesen figyelembe kell venni, hogy az amorf szerkezetben nem feltétlen azonos a rövidtávú rend az anyag valamelyik kristályos fázisáéval, ezért a modellezett amorf anyag feltételezett rövidtávú rendjét megvalósító klasztereket/klasztercsaládot kell alkalmazni a modellben.

dc_400_12



46. ábra. Nanokristályos grafit, grafén és gyémánt számított elektronszórásának hasonlóságai és különbségei. A görbék paramétere a szemcséket/klasztereket alkotó atomok átlagos száma.

3.5.2 A diffrakciós modell alkalmazása kristályos szén módosulatokra [T10]

A modell lehetővé tette a különféle nanokristályos szén módosulatok elektrondiffrakciójának összehasonlítását (46. ábra) [T10]. A szórási görbék közös jellemzője, hogy már egészen kicsi, 10-15 atomot tartalmazó, átlagos klaszterméret mellett érzékelhetők széles maximumok az intenzitás-eloszlásban a Bragg feltételnek megfelelő K értékeknél. A Bragg csúcsok az n_{average}≈30 atom klaszterméretnél válnak jól felismerhetővé. Az átlagos klaszterméret további növekedésével a Bragg csúcsok egyre inkább egyértelművé válnak és magasabb *hkl* indexű reflexiók is megjelennek (pl. grafit: 004, gyémánt: 311). A három szén módosulat elektronszórása egyaránt mutat hasonlóságokat és különbségeket. Hasonló helyeken jelennek meg csúcsok, pl. mindhárom módosulatnak van csúcsa ~1,2Å ill. 2Å-nél. E két említett Bragg csúcs pozíciója ugyan a három módosulatra kissé eltér, ez nanoméretű szemcsék esetén nem alkalmas a fázisok egyértelmű azonosítására, részben a csúcsok nagy szélessége miatt, másrészt - ahogy azt hamarosan látni fogjuk - mert a maximumok helye függ a szemcsemérettől is. A grafit mégis könnyen azonosítható a ~3,34 Å-nél lévő további csúcsa alapján. A grafén és a gyémánt megkülönböztethető a csúcsok intenzitásarányai alapján. A grafén ~1,2Å ill. 2Å-nél lévő csúcsa hasonló intenzitású (hasonlóan a grafithoz), míg a gyémánt ~1,2Å ill. 2Å csúcsainak aránya ~1/4. A gyémántnak további csúcsai is vannak 1Å közelében (311 és 400 reflexiók), ami csak nagyobb klaszterméretnél (n_{average}>30 atom) észlelhető.

3.5.3 A diffrakciós modell alkalmazása fullerén szerkezetekre [T10]

A fent ismertetett modellt alkalmaztam nem kristályos renddel rendelkező anyagokra is, nevezetesen fullerén nanoklaszterekre [**T10**]. A fullerén héjak koordinátái M. Yoshida fullerén adatbázisából [Yos08] származnak. A 47. ábrán [**T10**] egyedi C₆₀ (47.a ábra) és C₂₀ (47.b ábra) molekulák számított elektronszórása látható. A fullerén molekulák a méretük (görbületük) által meghatározott helyeken mutatnak maximumokat

a szórt intenzitásban. Hogy a maximumok helyét valóban a molekulák a mérete (görbülete) határozza meg, jól szemlélteti ezt az ugyanezen az ábrán ábrázolt C_{60} -random ill. C_{20} -random molekulák szórása, melyek modell molekula szerkezetek, melyben a 60 illetve 20 szénatom egy valódi C_{60} ill C_{20} méretű gömbön helyezkedik el véletlenszerű eloszlásban. Látható, hogy a random molekulák szórási maximumai egybeesnek a valódi C_{60} és C_{20} molekulák maximumhelyeivel, legfeljebb a háttérintenzitás mértéke változik meg.



47. ábra. a) C_{60} és b) C_{20} molekulák (kék görbék), valamint azonos méretű, de véletlen atomelrendezésű " C_{60} -random" (a) és " C_{20} -random" (b) molekulák számított elektronszórása (lila görbék).

A nanokristályos anyagokhoz hasonló szórási intenzitásszámítások elvégezhetők fullerénekre jellemző rövidtávú rendet megvalósító, különféle méretű és alakú nanoklaszterekből álló anyagokra is [**T10**]. Erre láthatunk példát a 48. ábrán, ahol a nanoklaszterek rövidtávú rendje a C_{20} (48.a ábra). illetve a C_{60} (48.b ábra) molekuláéval egyezik meg. A C_{20} -töredék klaszterek átlagos atomszáma 10, 12 és 15, a szórt intenzitás maximumai pedig ~3Å és 1,7Å-nél vannak. Megfigyelhető, hogy a különböző átlagos atomszámú C_{20} klasztertöredékeket tartalmazó modellek maximumhelyei nem függenek számottevően a klasztermérettől, vagyis nem szükséges teljes fullerén héj a szórási maximumok megjelenéséhez, hanem adott görbülettel rendelkező héjtöredékek is elegendők. Hasonló állapítható meg C_{60} molekula 25, 30 és 36 atomos héjtöredékeire is, ha az átlagos klaszterméret meghaladja a molekula felét [**T10**]. A modell további ide kapcsolódó eredménye a C_{60} -random és a C_{20} -random molekulákon tapasztalt jelenség,

hogy az intenzitásmaximumok helye adott görbületű héjon nem függ az atomok héjon belüli elhelyezkedésétől. A héjtöredékeken és random fulleréneken tapasztalt maximumhely-stabilitás együttesen igazolja, hogy a maximumok helyét elsősorban héjszerkezetek görbülete határozza meg.



48. ábra. a) C_{20} molekula és b) C_{60} molekula-töredékekből álló nanoklaszterek együttesének számított elektronszórása. A görbék paramétere a klasztereket alkotó atomok átlagos száma. A szórási maximumok megjelenéséhez adott görbülettel rendelkező héjtöredékek is elegendők, ha az átlagos klaszterméret meghaladja a molekula felét.

A fullerénekre jellemző rövidtávú renddel rendelkező nanoklaszterekből álló anyagok, valamint a grafit és grafén adatait egybevetve meghatározható a szórási intenzitásmaximumok pozíciójában az átlagos klasztermérettől és a fullerénhéjak görbületétől való függése (49. ábra). A grafén (mint végtelen görbületi sugarú fullerén) két legerősebb intenzitású csúcsa ~1,2Å ill. 2Å-nél jelenik meg (UltramFig3). A grafénsík fokotzatos görbítésével (grafén $\rightarrow C_{540} \rightarrow C_{60} \rightarrow ..., C_{20}$) a két maximum helye egyre kisebb értékék felé tolódik, ami az görbítéssel járó első- és második szomszéd távolságok megváltozásának következménye. A két csúcs helyére a legnagyobb értékek a grafénra adódtak: 1,22Å és 2,13Å értékekkel (n_{average}=120). C₆₀-ra már csak 1,19Å ill. 2,00Å adódik, nagyobb görbület mellett (C₃₀, C₂₄) tovább csökken egészen a C₂₀-ra jellemző 1,08Å ill. 1,72Å értékig. Grafit esetében egy további, a grafén síkok távolságának megfelelő, csúcs jelenik meg 3,34Å-nél (n_{average}=120). A grafit ~1,2Å ill. 2Å-nél megjelenő csúcsai a grafénéhoz nagyon közel esnek különféle klaszterméretekre, annak ellenére, hogy a szórási folyamatban a grafénsíkok közti korreláció is szerepet játszik.
Kristályos (grafit, grafén) nanoklaszterek szórásában ugyancsak jól érzékelhető függést mutat a csúcsok helye az átlagos klasztermérettől (49. ábra). Például a grafitban a grafén síkok távolságát leíró, 3,34Å-nek megfelelő, 002 csúcs 3,7Å-ről ($n_{average}=20$) 3,34Å-re ($n_{average}=120$) tolódik. A grafit és grafén ~ 2Å-nél lévő csúcsa szintén eltolódik ebben a klaszterméret tartományban 2,4Å-től 2,13Å-re, ha az átlagos klaszterméretet 15 atomról 120 atomra növeljük. A grafit és a grafén ~1.2Å-nek megfelelő csúcsa, valamint a C₆₀ és a kisebb fullerének csúcsai mérsékeltebb klaszterméret-függést mutatnak. A taglalt, mérettől és görbülettől függő, csúcseltolódások befolyásolják a modell szerkezet számolt elektrondiffrakciós intenzitását.



49. ábra. Grafit, grafén és fullerén héjak elektronszórási maximumhelyeinek görbületés klaszterméret függése a számított intenzitáseloszlások alapján.

3.5.4 A FL-CN_x és FL-CP_x rövidtávú szerkezete [T10, T11]

3.5.4a A FL-CN_x rövidtávú szerkezetének modellje

A felülnézeti (16. ábra; 3.1.1 fejezet) és keresztmetszeti (30. ábra; 3.2.2 fejezet) HRTEM felvételek alapján a FL-CN_x 2D görbületű fullerénszerű héjakból, illetve a belőlük felépülő nanohagyma szerkezetekből épül fel. A nanohagymákon további hasonló fullerénszerű héjszerkezetek magképződése révén (3.2.2 fejezet) a fullerénszerű héjak összekapcsolt rendszere jön létre, összefüggő és rugalmas réteget hozva létre. A HRTEM-el nyerhető lokális képi információt jól egészíti ki a SAED, mely a nanohagymák ~5nm-es méreténél nagyságrendileg nagyobb (~5µm-es) területre jellemző szerkezeti információt szolgáltat. E mellett a diffrakcióval nyerhető információt nem korlátozza HRTEM leképezés feloldáskorlátja, valamint kevésbé érzékeny a nanoszerkezetek leképezési műtermékeire (3.1.1 fejezet). A FL-CN_x diffúz gyűrűkből álló diffrakciója (15. ábra; 3.1.1 fejezet) a grafit nanoklaszterek számolt diffrakciójához hasonlít [**T10**], ami arra utal, hogy az atomok rövidtávú környezete a grafitéhoz hasonló. Azonban a grafithoz hasonlítva a többfalú fullerénszerű szerkezetek héjai között a korreláció nem tökéletes. Ezért még a kizárólag hatszöges hálózatból álló többfalú szén nanocsövek (MWCNT = Multiwall Carbon Nanotube) 1D görbületű falai közti korreláció is gyengül a grafithoz képest. Nanohagyma szerkezetekben a héjak számára kedvezőbb a gömb alak a poliéderesnél [Uga96], ezért a héjak közti korreláció a 2D görbület miatt még inkább csökken.

A síkok közötti csökkent korreláció modellje a turbosztratikus szén, melyben a grafit grafén síkjai rendezetlenül eltolva és elforgatva követik egymást. Li [Li07] az egymást követő grafén síkok véletlenszerű eltolását vagy/és elforgatását korlátozva a geometriai korreláció mértékének függvényében számolta a röntgendiffrakciót (XRD = X-ray diffraction). Mivel az eltolás (vagy/és elforgatás) nem változtatja meg az atomi elrendeződést a grafén síkokon belül, a *hk* (grafén) ill. a 00*l* (grafit) reflexiókat az eltolás (vagy/és elforgatás) nem befolyásolja. A 3D korrelációkat leíró *hkl* (grafit) reflexiók intenzitása viszont csökken, a síkok 10°-ot meghaladó elforgatása esetén meg is szűnik [Li07]. A turbosztratikus szénben (002) síkok távolsága, részben a síkok ideális

helyzetből való kimozdulása, részben az e miatt a síkok alakjában bekövetkező torzulások következtében növekszik [Li07].

Ez utóbbi megállapítás összhangban van a MWCNT [Bal07, Bur99] és a FL-CN_xnél [**T7**] tapasztalt ~3,5 Å körüli értékekkel. A MWCNT elektrondiffrakciója [Bal07], valamint neutrondiffrakciója [Bur99] nagyobb hasonlóságot mutat a grafit diffrakciójához, mint a FL-CN_x a nanocsövek hatszöges hálózatú falainak 1D görbülete által okozott kisebb mértékű rendezetlenség miatt. Ez abban nyilvánul meg, hogy a 3D korrelációra utaló *hkl* reflexiók se tűnnek el teljesen [Bal07].

A FL-CN_x-ben a fullerénszerű héjak 2D görbülete miatt a héjak közti korreláció gyengébb, mint a MWCNT-ben. Ehhez járul hozzá, hogy még a nanohagymák héjainak belső szerkezete is rendezetlenebb a hatszögek közé beépült ötszögek (vagy egyéb rácshibák) miatt. Ezt a nagy hibasűrűségű szerkezetet a 3.5.1 fejezetben ismertetett modell [**T10**] a kis klasztermérettel közelíti: a grafitra jellemző rövidtávú rend az atomok kis környezetére (N_{average} = néhányszor 10 atom) terjed ki. A 002 és a 004 reflexiók kísérletileg tapasztalt eltolódása ~3,5 Å ill. ~1,75 Å felé (15. ábra; [**T7**]) a turbosztratikus szénhez hasonlóan [Li07] magyarázható a lokálisan grafit szerkezetű héjaknak a görbület, illetve a héjakba beépült ötszögek alakbeli torzító hatása miatt bekövetkező eltávolodásával. Ugyanakkor, a ~3,5 Å-ös érték összhangban van a 1. típusú Goldberg poliéder sorozatok héjai közti távolsággal is [Yos93].

3.5.4b A FL-CP_x rövidtávú szerkezetének modellje

 CP_x esetében az előállítási paramétertartomány nagy részében a ~1.2Å és ~2Ånek megfelelő gyűrűk dominálnak az elektrondiffrakcióban (38.a ábra; 3.4.1 fejezet; [**T9**]). Némileg meglepő viszont, hogy a harmadik gyűrű átmérője közel ~4 Å-nek felel meg, ami meghaladja a grafitra jelemző~3,35 Å-ös ill. a FL- CN_x -ben tapasztalt ~3,5 Å értéket. Szerzőtársaimmal az ab-inito modellszámításokkal adtunk magyarázatot a csúcseltolódásra [**T11**]: a grafithoz hasonló rövidtávú renddel jellemezhető amorf hálózatba beépült nagyméretű P atomok hatására megnő a fullerénszerű héjtöredékek távolsága. Ennek kövezkeztében a ~3,35 Å-től a csúcs 4 Å felé tolódik el.

A FL-CP_{0.1} (T_s=300°C, U_b=-25V, p_{Ar}=0,4 Pa) diffrakciójában (38.b ábra; 3.4.1 fejezet; [T9]) széles maximumok tapasztalhatók ~2,6Å és ~1,6Å értéknél, melyek eltérnek minden eddig tapasztalt szén allotrópra jellemző értéktől [T10]. A ~2,6Å és ~1,6Å értékek közel esnek a C_{20} molekulára és annak töredékeire jellemző ~3Å és 1,7Å értékhez (48.a ábra; [T10]), ami arra utal, hogy a FL-CP_x elsődlegesen a C₂₀-hoz hasonló nagy lokális görbületű egységekből áll. Nemcsak a maximumok helye, de a maximumok széles alakja is hasonló jelleget mutat. Nagyobb átmérőjű fullerén töredékek jelenléte együtt járna a ~1,2Å ill. 2Å-nél lévő csúcsok megjelenésével, mely csúcsok uralnák a diffrakciót [**T10**]. A diffrakció tehát arra utal, hogy a CP_x-ben az atomi síkok görbülete a C₂₀-hoz hasonló, esetleg még nagyobb. Ez összhangban van azzal a szerkezet felépülésére vonatkozó elméleti számítással [Gue06], hogy a P adalék hatására energetikailag kedvező a négyszög alakú gyűrűk kialakulása, ami nagy lokális görbülethez vezet. Azonban a C20 molekulára jellemző rövidtávú renddel rendelkező nanoklaszterek szórásának elemzése nem magyarázza meg a ~6Å-nél tapasztalt csúcsot. Gyanítható, hogy a ~6Å-ös csúcs az anyagot felépítő C₂₀ méretű nagy lokális görbületű klaszterek közti rövidtávú rendeződés eredménye. E gondolatra alapozva alkottam meg a különleges diffrakciót mutató FL-CP_{0.1} szerkezetének leírására az alábbi, foszforral adalékolt amorfizált C₂₀ fullerittel analóg modellt. (fullerit = fullerén molekulákból álló kristályszerkezet). Az FL-CP0.1 szerkezetét véletlenszerű elrendezésű, közel illesztett C20 méretű molekulákból álló klaszterrel közelítettem. Ab-initio számítások szerint [Gue06] a P-al adalékolt szén alapú klaszterek közt gyakran fordulnak elő áthidaló kötések, ezért

a modellben a C₂₀ méretű klaszterek távolságát az egyszeres C-C kovalens kötés hosszát alapul véve 1.5Å-nak vettem. A 10at% P adalékolást a C₂₀ molekulák C₁₈P₂ molekulákkal való helyettesítésével oldottam meg. A C₁₈P₂ molekuláknak három izomerjét is definiáltam, melyekben a P atomokat 3, 4 ill. 5 kémiai kötés választja el (50. ábra).



50. ábra. A C_{20} alakú molekulák 10 at% P adalékolását megvalósító $C_{18}P_2$ molekulák 3 izomerje. Az a) b) és c) ábrákon a P atomokat 3,4 ill. 5 kémiai kötés választja el.

Ez a megkötés biztosítja, hogy két P atom ne froduljon elő ugyanabban a gyűrűben és figyelembe veszi, hogy a foszforral adalékolt C klaszterek ≤10at% P tartalom mellett stabilak [Gue06]. Igy a C₁₈P₂ molekulák első szomszédjai középpontjának helyzetét véletlenszerűen definiáltam egy 5.5 Å sugarú gömbön (~4Å C₂₀ molekula átmérője+ ~1.5Å molekulatávolság). Ha a klaszterben újonnan definiált $C_{18}P_2$ molekula középpontja közelebb került 5.5 Å-nél bármelyik meglevő molekula középpontjához, a probálkozást figyelmen kívül hagytam. A sikertelen próbálkozások nagy valószínűsége miatt minden molekulához 10000-szer probáltam szomszédot illeszteni. Ilyen véletlen illesztési eljárással egy atomhoz átlagosan 8-9 szomszéd illeszthető. 10000 próbálkozás után a véletlen szomszéd-illesztési folyamat folytatódott a következő molekulával. A különféle C18P2 izomereket véletlenszerűen alkalmaztam és véletlenszerű orientációban helyeztem el a klaszterben. Az így előállított közel illesztett véletlen C₁₈P₂ izomerekből álló modell szerkezetre (ld illusztráció az 51. ábrán) alkalmazva a 3.5.1 fejezetben leírt modellt, az 51. ábrán látható elektronszórási intenzitást számoltam, 20, 30, 60 atomos átlagos klaszterméret paraméterekkel modellezve a rövidtávú rend kiterjedésének különböző mértékét. Az 51.a ábrán széles intenzitás-maximumok azonosíthatók. Hasonló, széles intenzitásmaximumok voltak tapasztalhatók az intenzív háttéren a FL-

 $CP_{0.1}$ kísérleti elektrondiffrakciójában is (ezért a 39. ábrán az elektrondiffrakció kísérleti intenzitáseloszlását háttérlevonás után ábrázoltam). A számolt intenzitás maximumainak jobb láthatósága, és a kísérleti eredményekkel való összehasonlítás érdekében a háttérlevonás utáni intenzitás látható az 51.b ábrán.

А számolt intenzitás maximumai (51. ábra) jó egyezést mutatnak a FL-CP_{0.1} maximumaival (markerek), igazolva, hogy a fent leírt modell szerkezet jó megközelítés a FL- $CP_{0.1}$ szerkezetének (rövidtávú rendjének) leírására. Α modell szerkezetben az ~1.6 Å and ~2.6 Å-nél tapasztalt intenzitásmaximumok C₁₈P₂ molekulán belüli rövidtávú rendet tükrözik. A ~6Å közelében megjelenő további csúcs a számított intenzitásban $C_{18}P_2$ a molekulák közötti rövidtávú rendeződés következménye. A szerkezet rövidtávú rendjének kiterjedését illetően, az ~1.6 Å and ~2.6 Å-nél tapasztalt intenzitásmaximumok arányát és alakját figyelembe véve, a 30 atomos klaszterméret hasonlít átlagos a leginkább a kísérleti görbére (39. ábra). A ~6Å közelében megjelenő csúcs intenzitása minden átlagos



51. ábra. a) Közel illesztett véletlen C₁₈P₂ izomerekből álló modell szerkezet (ld beszúrt illusztráció: piros C és kék P atomok) számolt elektronszórási intenzitása (gyökös intenzitás skála) a klaszterek átlagos atomszáma függvényében.
b) Ugyanezen C₁₈P₂ izomerekből álló modell szerkezet számolt elektronszórási intenzitása háttérlevonás után. Az intenzitásmaximumok jó egyezést mutatnak a FL-CP_{0.1} markerekkel megjelölt maximumaival.

klaszterméretre meghaladja a kísérletileg tapasztalt intenzitást, ami a modell szerkezet idealizált jellegének tulajdonítható. Teljes $C_{18}P_2$ molekulák kialakulása is valószínűtlen a porlasztási folyamtban. A FL-CP_{0.1} valódi szerkezete valószínűleg inkább analóg a nagy nyomáson (0.1–1.5 GPa) és magas hőmérsékleten (1000-1100°C) összepréselt C₆₀ fulleritekével [Bra07]. Brazhkin leírása szerint az összepréselt C₆₀ fulleritben a C₆₀

molekulák szerkezete töredezett, és lehetővé válik a molekulatöredékék összekapcsolódása [Bra07]. A FL-CP_{0.1} és az összepréselt C₆₀ fullerit szerkezete közti analógia mellett szól az is, hogy mindkét szerkezet hasonló mechanikai tulajdonságok, nevezetesen nagy keménység és rugalmas relaxáció, kombinációjával jellemezhető [**T9**; Bra07].



52. ábra. $C_{18}P_2$ izomerekből álló véletlen klaszterek szimulált HRTEM felvételei Scherzer defókusz mellett, FEI Tecnai G^2 elektronmikroszkóp paramétereivel. Az ábrán feltűntettem a klasztert alkozó molekulák számát és a klaszter átmérőjét. A szimulált képek már néhány nm-es klaszterátmérő esetén is amorf jellegűek. Az a)-f) ablakok 5,5 nm szélesek.

összepréselt Az C_{60} fulleritben lehetséges volt görbült fullerénszerű szerkezetek kimutatása HRTEM-el [Bra07]. Hasonló fullerénszerű szerkezetek észlelését a FL-CP_{0.1} HRTEM felvételein (39. ábra) a nagyon kisméretű szerkezetek (Ø $C_{18}P_2 \sim 4\text{\AA}$) átfedése nem tette lehetővé [T9]. A fent leírt P-al adalékolt amorf C₂₀ fullerittel analóg szerkezet klasztereinek képét szimuláltam a multislice algoritmust alkalmazó JEMS programmal a CP_x rétegek vizsgálatához [T9] használt FEI Tecnai G² elektronmikroszkóp

paramétereivel (52. ábra). Az elektronmikroszkóp paraméterei a következők voltak: gyorsítófeszültség = 200kV; $C_c=1mm$ (színi hiha); $C_s=0,5mm$ (gömbi hiba), nyalábkonvergencia félszöge = 1 mrad, nyaláb energiaszórása: $E_s=0,7eV$ (Schottky FEG katód). A szimulációk azt igazolták, hogy a szerkezet már néhány nm-es mintavastagság esetén is amorfhoz hasonló jellegűek a szimulált HRTEM felvételeken összhangban a kísérleti tapasztalattal [**T9**]. E szimulációk egyben általánosabb vonatkozásban is mutatják, hogy bizonyos nanoszerkezetű anyagok egészen összetett felépítésük ellenére tűnhetnek amorfhoz hasonló jellegűnek a HRTEM felvételeken.

4 Összefoglalás

A CN_x és CP_x vékonyrétegekben igen változatos mikroszerkezet alakul ki az amorf szerkezettől az ún. fullerénszerű szerkezetig, amit a szén grafén síkjaiba beépülő nitrogén, ill. foszfor idéz elő a grafén síkok meggörbítése és összekapcsolása révén, lokálisan a molekuláris fullerénekre emlékeztető szerkezetet hozva létre. Az ilyen módon létrehozott vékonyrétegek, a viszonylagos keménység mellett, egyedülálló rugalmassággal rendelkeznek, mely jól hasznosítható tribológiai alkalmazásokban az ortopédiai protézisek, gördülő csapágyak valamint merevlemezek védőbevonataként. Mivel a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok szoros kapcsolatban vannak, a mikroszerkezet megismerése fontos feladat. Kutatásaim fő részét a mikroszerkezeti jellemzők transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felderítése tette ki, beleértve a mintakészítési és leképezési műtermékek kiküszöbölését is. A tömbi formában megjelenő fullerénszerű szerkezet megnehezíti a TEM leképezést az önálló fullerén szerkezetekhez képest. Kísérletileg és képszimulációval meghatároztam a TEM mintával szemben támasztott követelményeket, módszert dolgoztam ki a követelményeknek megfelelő minta létrehozására és meghatároztam az ionsugaras vékonyítási módszer hatásait, műtermékeinek kiküszöbölésének módját. E módszertani fejlesztések tették lehetővé a CN_x szerkezetének feltárását és a N beépülés és a héjak görbülete közti összefüggés kísérleti igazolását. Korrelációt állapítottam meg a CN_x elektrondiffrakciója és spektroszkópiai (XPS) jellemzői közt. CP_x esetében a CN_x-től gyökeresen eltérő fullerénszerű szerkezetet azonosítottam és értelmeztem. A FL-CN_x és FL-CP_x szerkezete alapján átmenetet képez az amorf és a kristályos anyagok között: a részlegesen rendezett szerkezetek közé sorolható. Főként a fullerénszerű szerkezetek elektrondiffrakciós vizsgálatai inspirálták a dolgozat utolsó fejeztében ismertetett eredményeket, melyben különféle fullerénszerű nanoszerkezetek elektrondiffrakciójának modelljét dolgoztam ki kristályos és poliéderes (molekuláris fullerén) nanoklaszterek eletronszórásának számítására alapozva. A modellben alkalmazott megközelítés alkalmazhatósága kiterjeszthető más amorf és nanoszerkezetű anyagok atomi környezetében uralkodó rövidtávú rend meghatározására is.

Új tudományos eredmények (tézisek)

1 Az ionbombázás hatása a fullerénszerű CN_x szerkezetére. [**T3**]

Meghatároztam az Ar⁺ ionbombázás hatására kialakuló felületi roncsolt réteg vastagságát fullerénszerű CN_x vékonyrétegeken. Az ionbombázás roncsoló hatása a grafithoz hasonló réteges szerkezet megszűnésében (amorfizáció) nyilvánul meg. A 3keV ionenergia mellett az amorfizált réteg vastagsága ~13 nm, mely a Si-ra mért érték ~3 szorosa. Az amorfizált réteg vastagsága 800eV-ig alig csökken, az alatt viszont jelentősen változik: 250eV-on a roncsoló hatás nem érzékelhető.

A minta XPS összetételmérésével megmutattam, hogy a felületi réteg amorfizálódása mellett a rétegek N tartalma csökken az ionbombázás hatására, valamint az N1s XPS csúcs elemzése arra utal, hogy a megmaradt N kötésállapota is megváltozik. A bombázás hatására egyre kevesebb N kötődik összefügő sp^2 hálózatba, vagyis az sp^2 domének kiterjedése egyre kisebb. A N egyre inkább a domének szélét lezáró (piridinvagy nitril-szerű) pozíciókba kerül.

2 Fullerénszerű nanoszerkezetek HRTEM leképezése. [T3, T12]

A szilárd fázisban létrejövő fullerénszerű szerkezetek görbült grafén síkokból álló kisméretű (~5nm-es) egységei a szerkezet összefüggő volta miatt átfednek a TEM felvételeken. Kísérletileg és képszimulációval is megmutattam, hogy a szerkezeti elemek átfedése esetén a HRTEM felvételeken megjelenő kontraszt defókusztól és a mintavastagságától való függése nem teszi lehetővé a szerkezet egyértelmű meghatározását. A fullerénszerű CN_x esetén a nanoméretű szerkezeti elemek átfedését azzal kerültem el, hogy a NaCl hordozóról leúsztatott vékonyréteget a réteg szakadási élei mentén vizsgáltam, ahol ~5 nm átmérőjű kerek alakzatok (nanohagymák) figyelhetők meg. Az ilyen vékony mintarészletekről Scherzer defókusznál nyert felvételek értelmezhetők. Ez lehetővé tette a nanohagymák szerkezetének meghatározását, valamint a nanohagymákon belüli összetételváltozás meghatározását

A réteg szakadási élei mentén feltárt egyedi nanohagymák megfigyelésével egyben rámutattam, hogy a CN_x réteg szakadása a hagymák határfelületén következik be, magukat a hagymákat érintetlenül hagyva, ami arra utal, hogy a nanohagymák belső szerkezete erősebb, mint közöttük a kapcsolódás. E jelenség más anyagoknál is előfordulhat, amire alapozva kidolgotam egy nanoszerkezetű anyagok esetében alkalmazható módszert nagyon vékony, HRTEM leképezésre alkalmas, szakadási élek mesterséges létrehozására.

3 FL-CN_x szerkezete [**T1-T3**, **T7**, **T10**]

HRTEM módszerrel igazoltam, hogy a DC magnetron porlasztással előállított FL-CN_x (x \approx 0,1, előállítási paraméterek: T_s=450C, V_{bias}=-25V, p_{Ar}=0,4Pa) szerkezete a tiszta szén szerkezetekben is tapasztalt nanohagymákéval analóg. A nanohagymákban a fullerénekhez hasonló szerkezetű héjak leírhatók Goldberg poliéderek sorozataként. Vonalmenti EELS analízissel igazoltam, hogy a beépült N koncentrációja a nanohagymák közepén nagyobb, mint a felszínén, ami igazolja, hogy a fullerénszerű héjakba beépült N mennyisége a héjba beépült ötszögek mennyiségével és a héj görbületével függ össze. Nanoklaszterek elektronszórására alapozott modellel igazoltam, hogy a FL-CN_x-re jellemző rövidtávú rend a grafitéhoz hasonló.

4 Magképződés és növekedési mechanizmus a FL-CN_x-ben [**T1**]

A szénnitrid (CN_x) vékonyrétegekben az ún. fullerénszerű szerkezetet a szén grafén síkjaiba beépülő nitrogén idézi elő a grafén síkok meggörbítése és a lokálisan a molekuláris fullerénekre emlékeztető szerkezetek összekapcsolása révén. Keresztmetszeti HRTEM-re alapozva megalkottam a fullerénszerű CN_x rétegek magképződési és növekedési modelljét, mely leírja, hogy hogyan alakul ki összefüggő szilárd szerkezet a főként *sp*² hibridizációjú szén egységekből. A növekedés kezdeti szakaszában létrejövő magokat kupolaszerűen beborítják a fullerénszerű (ötszögeket is tartalmazó, görbült) CN_x héjak. A növekvő fullerénszerű héjszerkezetek felszínén is bekövetkezhet a nanohagymák magképződése és növekedése. Az újabb hagymák (fullerénszerű héjak) nukleációjában a N atom szomszédságában található kémiailag

81

aktív atomok játszanak szerepet, ezáltal a növekvő görbült héjak összekapcsolhatnak hagymákat.

5 DC porlasztott CN_x rétegek szerkezete [**T4-T8**, **T13**]

A CN_x szerkezetben kialakuló (grafit jellegű rövidtávú renddel jellemezhető) domének kiterjedtségében felfedezhető tendenciák jól követhetők elektrondiffrakcióval (SAED). 450°C hordozóhőmérséklet alatt a ~3,5Å-nek megfelelő SAED gyűrű intenzitása csökken a porlasztógáz N₂ tartalmával, az előfeszítéssel előidézett ionbombázással, valamint a hordozóhőmérséklet csökkenésével, a grafit jellegű rövidtávú rendeződés mértékének csökkenését jelezve. A ~3,5Å-nek megfelelő SAED gyűrű intenzitása korrelációt mutat a CN_x rétegek N1s XPS spektrumának két domináns P1 (~400,5eV) és P2 (~398,2eV) komponenseivel. A P2/P1 intenzitásarány növekedésével a ~3,5Å-nek megfelelő SAED gyűrű intenzitása csökken. A P1 és P2 csúcsok értelmezése szerint a P2/P1 arány növekedése arra utal, hogy egyre kevesebb N kötődik összefüggő *sp*² hálózatba, vagyis az *sp*² domének kiterjedése egyre kisebb, a N egyre inkább a domének szélét lezáró piridin-szerű (esetleg nitril szerű) pozíciókba kerül, ami a (görbült) *sp*² hálózat darabolódását (amorfizációját) jelenti.

6 A fullerénszerű CP_x szerkezete [**T9-T11**]

A FL-CP_{0.1} (T_s=300°C, U_b=-25V, p_{Ar}=0,4 Pa) diffrakciójában széles intenzitás maximumokat tapasztaltam a szén alapú bevonatoktól eltérő ~5.9Å ~2,6Å és ~1,6Å értéknél. SAED szimulációjával igazoltam, hogy a ~2,6Å és ~1,6Å értékek közel esnek a C₂₀ molekulára és annak töredékeire jellemző ~3Å és 1,7Å értékhez, ami arra utal, hogy a FL-CP_x elsődlegesen a C₂₀-hoz hasonlóan nagy lokális görbületű egységekből áll. Nemcsak a maximumok helye, de a maximumok alakja is hasonló jelleget mutat. A nagy görbületű, ezért nagyon kisméretű, domének HRTEM leképezése nem lehetséges, de az eredmény összhangban van a CP_x szerkezet felépülésére vonatkozó elméleti számítással, miszerint a P adalék hatására energetikailag kedvező a négy atomból álló gyűrűk kialakulása, ami nagy lokális görbülethez vezet. Foszforral adalékolt amorf C₂₀ fullerittel analóg modellszerkezeten végzett SAED számítással igazoltam, hogy a FL-CP_{0.1}

elektrondiffrakciójában ~5,9Å-nél kísérletileg tapasztalt intenzitásmaximum magyarázható az anyagot felépítő, nagy lokális görbületű, klaszterek egymás közti véletlenszerű rövidtávú rendeződésével.

A növesztési paramétertér nagy részében a CP_x a grafithoz hasonló rövidtávú renddel jellemezhető amorf szerkezetű. Társszerzőkkel megmutattuk, hogy a szén hálózatba beépült nagyméretű P atomok hatására megnő a héjak távolsága. Ennek kövezkeztében a grafit 002 csúcsa ~3,35 Å-től 4 Å felé tolódik el.

7 Amorf és nanoszerkezetű anyagok elektronszórásának leírása. [T10]

Kinematikus szórási elméletre alapozott modellt alkalmaztam amorf és nanoszerkezetű anyagok szórási képének és rövidtávú rendjének leírásához. Az általam kidolgozott modellben a nanoszerkezetű anyag kristályos és/vagy poliéderes (pl. molekuláris fullerén) rövidtávú renddel jellemzhető nanoklaszterek együttese. Az anyagot alkotó domének különböző alakú és orientációjú nanoklaszterek, melyekhez méreteloszlás is rendelhető. A modellben Gauss eloszlást alkalmazva (az eloszlás félértékszélességét a σ =N_{average}/3 értékkel rögzítve) a szórt intenzitást a klaszterek átlagos atomszámának (N_{average}) függvényében határoztam meg. Az amorf anyagok diffrakciója N_{average}=10-30 atom paraméterekkel modellezhető. Fullerén nanoklaszter esetében a szórási intenzitás maximumhelyeit a fullerénhéj görbülete határozza meg, amit a fullerénhéj töredékessége és belső szerkezete nem befolyásol számottevően. Az ismertetett modellt alkalmaztam a fullerénszerű CN_x és CP_x elektrondiffrakciójának értelmezésére és meghatároztam a két anyagrendszer rövidtávú atomi szerkezetét.

A tézispontokhoz kapcsolódó saját publikációk

- [T1] Zs. Czigány, I.F. Brunell, J. Neidhardt, K. Suenaga, and L. Hultman: Growth of fullerene-Like Carbon Nitride Thin Solid Films Consisting of Cross-Linked Nano-Onions Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2639-41
- [T2] L. Hultman, S. Stafström, Zs. Czigány, J. Neidhardt, N. Hellgren, I.F. Brunell, K. Suenaga and C. Colliex: Cross-Linked Nano-Onions of Carbon Nitride in Solid Phase; Existance of novel C₄₈N₁₂ Aza-Fullerene Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 225503-1-4
- [T3] Zs. Czigány, J. Neidhardt, I.F. Brunell and L. Hultman: TEM imaging of fullerene-like structures in CN_x thin films with respect to ion-beam milling sample preparation artefacts Ultramicroscopy 94 (2003) 163-173
- [T4] A.A.Voevodin, J.G. Jones, Zs. Czigány, L. Hultman and J.S. Zabinski: Growth and structure of fullerene-like CN_x thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen.
 J. Appl. Phys 92 (2002) 4980-4988
- [T5] J. Neidhardt, Zs. Czigány, I.F. Brunell and L. Hultman: Growth of fullerene-like CN_x thin solid films by reactive magnetron sputtering; Role of low energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties J. Appl. Phys. 93 (2003) 3002-3015
- [T6] J. Neidhardt, Zs. Czigány and L. Hultman: Superelastic fullerene-like carbon nitride coatings synthesised by reactive unbalanced magnetron sputtering Surface Engineering 19 (4) (2003) 299-303
- [T7] J. Neidhardt, Zs. Czigány and L. Hultman: Correlation of X-ray Photoemission Spectroscopy and High Resolution Transmission Electron Microscopy of Fullerene-Like Carbon Nitride Thin Solid Films Carbon 42 (2004) 2729-2734
- [T8] R. Gago, G. Abrasonis, A. Mücklich, W. Möller, Zs. Czigány and G. Radnóczi: Fullerene-like arrangements in carbon nitride thin films grown by direct ion beam sputtering Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 071901

- [T9] A. Furlan, G.K. Gueorguiev, Zs. Czigány, H. Högberg, S. Braun, S. Stafström and L. Hultman: Synthesis of Phospho Carbide Thin Films By Magnetron Sputtering Rapid Research Letter in Physica Status Solidi 2 (2008) 191-193
- [T10] Zs. Czigány and L. Hultman: Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes Ultramicroscopy 110 (2010) 815-819
- [**T11**] G.K. Gueorguiev, **Zs. Czigány**, A. Furlan, S. Stafström and L. Hultman: Intercalation of P atoms in Fullerene-like CP_x Chem. Phys. Lett 501 (2011) 400-403
- [T12] Zs. Czigány: Plan-View Preparation of TEM Specimens from Thin Films Using Adhesive Tape Microscopy and Microanalysis 17 (2011) 886-888
- [T13] S. Schmidt, Zs. Czigány, G. Greczynski, and L. Hultman: Ion Mass Spectrometry Investigations of the Discharge during Reactive High Power Pulsed and Direct Current Magnetron Sputtering of Carbon in Ar and Ar/N₂ J. Appl. Phys 112 (2012) 013305

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni az MTA Természettudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet (2012 előtt MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet; 1998 előtt MTA Műszaki Fizikai Kutatóintézet) munkatársainak, különösképpen közvetlen munkatársaimnak (Vékonyrétegfizika Osztály), a mindennapi munkában és az értekezés elkészítéséhez nyújtott segítőkész támogatásért.

Név szerint is szeretném kiemelni Dr. Radnóczi Györgyöt, aki PhD témavezetőm volt, és az óta is több nemzetközi és hazai tudományos együttműködésben vettünk rész közösen. Sokat segített kutatói pályafutásom alakításában és e dolgozat végleges formába öntése során is.

A PhD megszerzése utáni pályafutásomat nagymértékben elősegítette Prof. Lars Hultman, akinek meghívására 3 évet dolgoztam posztdoktori vendégkutatóként a Linköpigi Egyetemen. Irányítása alatt világszínvonalú nemzetközi együttműködésbe kapcsolódhattam be, és együttműködésünk Budapestre való visszatérésem után is folytatódott.

Köszönettel tartozom az összes társszerzőimnek is, akik közül csak a legjelentősebbeket emelem ki: Jörg Neidhardt, Ian Brunell, Sven Stafström, Andrej Furlan, Susann Schmidt, Gueorgui K. Gueorguiev, Raul Gago, Niklas Hellgren, Christian Colliex, Kazu Suenaga.

Köszönetemet fejezem ki a hazai és nemzetközi szervezeteknek, melyek anyagi támogatásukkal a bemutatott munkát lehetővé tették (MTA OTKA; EU FULLMAT és FOREMOST együttműködések), valamint az MTA Bolyai János Kutatói Ösztöndíj támogatásért.

Irodalomjegyzék

- [Ale99] I. Alexandrou, H.-J. Scheibe, C. J. Kiely, A. J. Papworth, G. A. J. Amaratunga, B. Schultrich: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 10903
- [Ama96] G. A. J. Amaratunga and M. Chhowalla: *Nature* **383** (1996) 321
- [Bai88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472-2475
- [Bal07] Cs. Balázsi, Zs. Czigány, F. Wéber, Zs. Kövér, Z. Kónya, Z. Vértesy, L.P. Biró, I. Kiricsi, P. Arató: Carbon nanotubes as ceramic matrix reinforcement *Mater. Sci. Forum* 537-538 (2007) 97–104
- [Ban99] F. Banhart: Irradiation effects in carbon nanostructures, *Rep. Prog. Phys.*62 (1999) 1181-1221
- [Bar92] Á. Barna: Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials III, R. Anderson, B. Tracy és J. Bravman (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 254, Pittsburgh, PA, 1992) 3-20
- [Bar96] Á. Barna, D. Szigethy; Word Patent (1996) N° PCT/HU96/00054
- [Bar98] Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhárd: *Ultramicroscopy* **70** (1998) 161
- [Bar99] Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhárd: *Micron* **30** (1999) 267–276
- [Bra07] V.V Brazhkin, V.L Solozhenko, V.I Bugakov, S.N Dub, O.O Kurakevych, M.V Kondrin and A.G Lyapin: J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 236209
- [Bro00] E. Broitman, W. Macdonald, N. Hellgren, G. Radnóczi, Zs. Czigány, A. Wennerberg, M. Jacobsson and L. Hultman: Carbon Nitride films on Ortopaedic Substrates *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1984-1991
- [Bro01] E. Broitman, N. Hellgren, K. Järrendahl, M. P. Johansson, S. Olafsson, G. Radnóczi, J.-E. Sundgren, L. Hultman: *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 1184-1190
- [Bro10] E. Broitman, Zs. Czigány, G. Greczynski, J. Böhlmark, R. Cremer and L. Hultman: Industrial-scale deposition of highly adherent CN_x films on steel substrates *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 3349-3357
- [Ber60] D. J. Bernal: *Nature* **185** (1960) 68-70

- [Ber02] I. Bertóti, T. Szörényi, F. Antoni, E. Fogarassy: *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1157–1160
- [Bog02] D.B. Bogy, W. Fong, B.H. Thornton, H. Zhu, H.M. Gross, C.S. Bhatia: *IEEE Trans. Magn.* **38** (2002) 1879
- [Bre03] B. Brena, Yi Luo: J. of Chem. Phys. 119 (2003) 7139
- [Bur99] A. Burian, J. C. Dore, H. E. Fischer, J. Sloan: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1665
- [Cam10] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S. E. Malek: *Science* **329** (2010) 1180
- [Car07] C.E. Carlton, P.J. Ferreira: Acta Materialia 55 (2007) 3749
- [Che92]. M. Y. Chen, X. Lin, V. P. Dravid, Y. W. Chung, V. W. Wong and W. D. Sproul: *Surf. Coat. Technol.* **55** (1992) 360-364
- [Che02] Z. Chen, G. Wang, X. Zhao, A. Tang: J. Mol. Model. 8 (2002) 223–229
- [Coc00] D.J.H. Cockayne, D.R. McKenzie, W. McBride, C. Goringe and D. McCulloch: *Microscopy and Microanalysis* **6** (2000) 329–334
- [Csa09] A. Csanády, E. Kálmán, G, Konczos: Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába. (ELTE Eötvös Kiadó, 2009, Budapest)
- [Cuo79] J. J. Cuomo, P. A. Leary, D. Yu, W. Reuter and M. Frish: J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 299
- [Den09] P.A. Dennis, R. Faccio, A.W. Mombrú: *Chem. Phys. Chem.* **10** (2009) 715.
- [Edd74] J.W. Eddington: *Practical Electron Microscopy in Materials Science* (Philips, Vol. 3, 1974) 103.
- [Eri08] F. Eriksson, N. Ghafoor, F. Schafers, EM. Gullikson, S. Aouadi, S. Rohde, L. Hultman, J. Birch: *Applied Optics* **47** (2008) 4196-4204
- [Fow86] P. W. Fowler: Chem. Phys. Lett. 131 (1986) 444
- [Fur06] A. Furlan, G.K. Gueorguiev, H. Högberg, S. Stafström, L. Hultman: *Thin Solid Films* **515** (2006) 1028.
- [Gag07] R. Gago, G. Abrasonis, I. Jiménez, and W. Möller: "Chapter 7: Growth mechanisms and structure of fullerene-like carbon-based thin films: superelastic materials for tribological applications", in Fullerene

Research Advaces (ISBN-1-60021-824-5) Ed. Carl N. Kramer (Nova Publishers Inc., 2007, USA) pp. 145-181.

- [Gar08] A.L.E. García, S.E. Baltazar, A.H. Romero, J.F. Pérez Robles, A. Rubio: *J. Comput. Theor.* **5** (2008) 1.
- [Gas78] P.H. Gaskell: *Nature* **276** (1978) 484-485
- [Gas91] P.H. Gaskell: Models for the Strusture of Amorphous Solids in RW.Cahn,
 P.Haasen és E.J.Kramer (Materials Science and Technology Vol. 9.
 Glasses and Amorphous Materials Weinheim, NewYork, Basel,
 Cambridge: VCH, 1991) 175-278
- [Gle94] S. Glenis, S. Cooke, X. Chen, and M. N. Labes: *Chem. Mater.* **6** (1994) 1850
- [Goy11] C. Goyenola, G.K. Gueorguiev, S. Stafström, L. Hultman: *Chemical Physics Letters* **506** (2011) 86–91
- [Gue05a] G.K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, L. Hultman: *Chem. Phys. Lett.* **401** (2005) 288.
- [Gue05b] G.K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, L. Hultman: *Chem. Phys. Lett.* **410** (2005) 228.
- [Gue06] G.K. Gueorguiev, A. Furlan, H. Högberg, S. Stafström, L. Hultman: *Chem. Phys. Lett.* **426** (2006) 374.
- [Gun06] S. Gunster, D. Ristau, A Gatto, N. Kaiser, M. Trovo, M. Danailov: Applied Optics 45 (2006) 5866-5870
- [Grü88] Peter Grünberg: US 4949039, EP 0346817, JP 2061572, DE 3820475, AT 113386 szabadalmak, 1988-89
- [Hal51] E.O. Hall: *Phys. Soc. Lond.* B **64** (1951) 747
- [Ham95] P. Hammer and W. Gissler: *Diamond and Relat. Mater.* **5** (1995) 1152
- [Han00] M. Hanzlik, C. Heunemann, E. Holtkamp-Rötzler, M. Winklhofer, N. Petersen & G. Fleissner: *BioMetals* **13** (2000) 325–331
- [Hel99] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J. E. Sundgren: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5162
- [Hel00] N. Hellgren, K. Macák, E. Broitman, M. P. Johansson, L. Hultman and J.E. Sundgren: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 524

- [Hel01a] N. Hellgren, N. Lin, E. Broitman, V. Serin, S.E. Grillo, R. Twesten, I. Petrov, C. Colliex, L. Hultman and J.-E. Sundgren: J. Mater. Res. 16 (2001) 3188
- [Hel01b] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, P. Sandström, L. Hultman, J.-E. Sundgren: *Thin Solid Films* **382** (2001) 146-152
- [Hel05] N. Hellgren, J.H. Guo, Y. Luo, C. Såthe, A. Agui, S. Kashtanov, J. Nordgren, H. Ågren, J.E. Sundgren: *Thin Solid Films* **471** (2005) 19
- [Hir11] A. Hirata, P.Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A.R. Yavari, T. Sakurai, M. Chen: *Nature Materials Letters* **10** (2011) 28-33
- [Hop08] C. Hopf, M. Schlüter, T. Schwarz-Selinger, U. von Toussaint and W. Jacob: *New Journal of Physics* **10** (2008) 093022
- [Hul03] L. Hultman, J. Neidhardt, N. Hellgren, H. Sjöström, J.-E. Sundgren: *Mater. Res. Bull.* **28** (2003) 194
- [Iij80] S. Iijima: J. Cryst. Growth **50** (1980) 675
- [Iij91] S. Iijima: *Nature* **354** (1991) 56
- [Iij93] S. Iijima, T. Ichihashi: *Nature* **363** (1993) 603
- [Jac05] W. Jacob, C. Hopf, and M. Schluter: *Applied Physics Letters* **86** (2005) 204103
- [Joh00] M.P. Johansson, N. Hellgren, T. Berlind, E. Broitman, L. Hultman, J.E. Sundgren: *Thin Solid Films* **360** (2000) 17
- [Kai03] N. Kaiser and H.K. Pulker: *Optical Interference Coatings*, (Springer, Berlin, 2003)
- [Kal97] R. Kaltofen, T. Sebald and G. Weise: *Thin Solid Films* **308** (1997) 118-125
- [Kor98] M. Korunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, and T.F. Page: Surf. Coat. Technol. 99 (1998) 171
- [Kra09] M. Krause, L. Bedel, A. Taupeau, U. Kreissig, F. Munnik, G. Abrasonis, A. Kolitsch, Gy. Radnoczi, Zs. Czigány and A. Vanhulsel: *Thin Solid Films* 518 (2009) 77-83
- [Kro85] H.W. Kroto, J.R. Heath, C.O. O'Brian, R.F. Curl, R.E. Smalley: *Nature* **318** (1985) 162
- [Kro88] H. W. Kroto: Science 242 (1988) 1139

- [Kro92] H. W. Kroto: *Nature* **359** (1992) 670
- [Li95] D. Li, S. Lopez, Y.-W. Chung, M. S. Wong and W. D. Sproul: *J. Vac. Sci. Technol.* A **13** (1995) 1063.
- [Li07] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo: *Carbon* **45** (2007) 1686–1695
- [Liu90] A. Y. Liu and M. L. Cohen: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10727
- [Liu95] H. Liu, D. S. Dandy: *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 1173-1188
- [Lóp09] V. López, G.R. Pérez, A. Arregui, E. Mateo-Marti, L. Bañares, J.A. Martín-Gago, J.M. Soler, J. Gómez-Herrero and F. Zamora: ACS-Nano 3 (2009) 3352
- [Man04] M. R. Manaa: Chem. Phys. Lett. 400 (2004) 23–25
- [McC91] J.P. McCaffrey: *Ultramicroscopy* **38** (1991) 149
- [McC93] J.P. McCaffrey: *Microsc. Res. Tech.* 24 (1993) 180
- [McC01] J.P. McCaffrey, M.W. Phaneuf, L.D. Madsen: *Ultramicroscopy* **87** (2001) 97
- [Mir06] D.B. Miracle: *Acta Materialia* **54** (2006) 4317–4336
- [Nei03] J. Neidhardt, B. Abendroth, R. Gago, W. Möller and L. Hultman: J. Appl. *Phys.* **94** (2003) 7059
- [Nei04] J. Neidhardt, L. Hultman, E. Broitman, T.W. Scharf, I.L. Singer: *Diamond & Related Materials* **13** (2004) 1882–1888
- [Nei08] J. Neidhardt, C. Walter, J.M. Molina-Aldareguia, M. Herrmann, W.J. Clegg and L. Hultman: *Journal of Applied Physics* **103**, (2008) 123515
- [Nov04] K. S. Novoselov A.K Geim, S.V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov: *Science* **306** (2004) 666
- [Oli92] W.C. Oliver and G.M. Pharr: J. Mater. Res. 7 (1992) 1564
- [Pet53] N.J. Petch: Iron Steel Instr. 25 (1953) 174
- [Pic97] T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, S. Haffner, R. Friedlein, J. Fink, W. Andreoni, A. Curioni, M. Keshavarz-K, C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.C. Hummelen, and F. Wudl: *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4249

- [Pis11] G. Piszter, K. Kertész, Z. Vértesy, Zs. Bálint and L.P. Biró: Anal. Methods 3 (2011) 78
- [Pós09] M. Pósfai: Mágneses baktériumok. Fizikai Szemle 2009/5. 174.0.
- [Rad03] G. Radnóczi, Gy.J. Kovács, B. Pécz, O. Geszti, G. Sáfrán: Vacuum 71 (2003) 185–191
- [Rob97] J. Robertson: *Phil. Mag. B* **76** (1997) 335
- [Sch99] T.W. Scharf, R.D. Ott, D. Yang and J.A. Barnard: *Journal of Applied Physics* **85** (1999) 3142
- [Sch92] T. Schuhrke, M. Mändl, J. Zweck and H. Hoffmann: *Ultramicroscopy* **41** (1992) 429-433
- [Sch11] S. Schmidt, G. Greczynski, C. Goyenola, G.K. Gueorguiev, Zs. Czigány,
 J. Jensen, I.G. Ivanov and L. Hultman: CF_x Thin Solid Films deposited by
 High Power Impulse Magnetron Sputtering: Synthesis and
 Characterization Surface and Coatings Technology 206 (2011) 646-653
- [Sei01] G. Seifert, T. Heine, P.W. Fowler: *Eur. Phys. Journal* D 16 (2001) 341.
- [She06] H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai & E. Ma: *Nature* **439** (2006) 419-425
- [Sim05] E. T. Simpson, T. Kasama, M. Posfai, P. R. Buseck, R. J. Harrison, R. E. Dunin-Borkowski: *Journal of Physics: Conference Series* **17** (2005) 108-121.
- [Sjö94] H. Sjöström, I. Ivanov, M.P. Johansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S.W. Hainsworth, T. Page, L.R. Wallenberg: *Thin Solid Films* **246** (1994) 103.
- [Sjö95] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman and J.-E. Sundgren: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1336
- [Sjö96] H. Sjöström, W. Lanford, B. Hjövarsson, K.Z. Xing, J.-E. Sundgren: J. Mater. Res. 11 (1996) 981
- [Smi95] R. Smith, K. Breadmore, A. Gras-Marti: *Vacuum* 46 (1995) 1195
- [Son10] J. Song, M. Parker, G. Schoendorff, A. Kus, M. Vaziri: Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 942 (2010) 71–76
- [Spe00] F. Speapen: *Nature* **408** (2000) 781-782
- [Sta00] S. Stafström: Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3941

- [Sta01] S. Stafström, L. Hultman, and N. Hellgren: *Chem. Phys. Lett.* **340** (2001) 227
- [Süe11] M.J. Süess, E. Mueller, R.Wepf: *Ultramicroscopy* **111** (2011) 1224–1232
- [Tam89] M.A. Tamor, C.H. Wu: J. Appl. Phys. 67 (1989) 1007
- [Tod94] S.S. Todorov, D. Marton, K.J. Boyd, A.H. Al-Bayati, and J.W. Rabalais: *J. Vac. Sci. Technol.* A **12** (1994) 3192
- [Uga92] D. Ugarte: *Nature* **359** (1992) 707
- [Uga96] D. Ugarte: "Onion-like graphitic particles" Carbon nanotubes Ed. M.Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus (Elsevier, Oxford, NewYork, Tokyo, 1996) 163-167.
- [Ujv01] T. Ujvári, A. Tóth, M. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Bertóti: *Solid State Ionics* 141–**142** (2001) 63–69
- [Ujv02a] T. Ujvári, A. Kolitsch, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti: *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1149–1152
- [Ujv02b] T. Ujvári, B. Szikora, M. Mohai, A. Tóth, G. Keresztury, I. Bertóti: *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1200–1204
- [Ung09] T. Ungár, E. Schafler, J. Gubicza: Microstructure of Bulk Nanomaterials Determined by X-Ray Line Profile Analysis. In: M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu (szerk.) Bulk nanostructured materials. (Weinheim: Wiley-VCH, 2009) 361-386
- [Vaz06] M. Vaziri: *Materials Letters* **60** (2006) 926–928
- [Vei05] B. Veisz, G. Radnóczi: *Microscopy Research and Technique* **67** (2005) 100-105
- [Vos06] O. Vostrowsky and A. Hirsch: *Chem. Rev.* **106** (2006) 5191-5207
- [Wil09a] D.B. Williams, C.B. Carter: *Transmission Electron Microscopy* (2nd edition, Springer, 2009) 490
- [Wil09b] D.B. Williams, C.B. Carter: *Transmission Electron Microscopy* (2nd edition, Springer, 2009) 393
- [Yos93] M. Yoshida & E. Osawa: Fullerene Sci. Technol. 1 (1993) 55
- [Yos08] M. Yoshida (2008) *http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/fsl/fsl.html*. Jelenleg a koordináták letölthetők a <u>http://www.mfa.kfki.hu/~czigany/FullereneLib.zip</u> oldalról.

- [Zhe96] W.T. Zheng, H. Sjöström, I. Ivanov, K.Z. Xing, E. Broitman, W.R. Salaneck, J.E. Greene, J.-E. Sundgren: J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 2696.
- [Zoc02] A. Zocco, A. Perrone, E. Broitman, Zs. Czigány, L. Hultman, M. Anderle and N. Laidani: Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive pulsed laser ablation *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 98-104
- [Zwa95] M. S. Zwanger and F. Banhart: *Philos. Mag. B* 72 (1995) 149

Rövidítések jegyzéke

AES	Auger Electron Spectroscopy
CCD	Charge Coupled Device
CTF	Contrast Transfer Function
CVD	Chemical Vapour Deposition
DC	Direct Current
DAZAF	dodeka-aza-fullerene
DFT	Density Functional Theory
DLC	Diamond Like Carbon
DRP	Dense Random Packing
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Sectroscopy
ELNES	Edge Loss Near Edge Spectroscopy
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
FEG	Field Emission Gun
FL	Fullerene-like
GMR	Giant Magnetoresistance
HiPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputtering
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
IBAD	Ion Beam Assisted Deeposition
IBS	Ion Beam Sputtering
IP	Image Plate
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MRO	Medium Range Order
MWCNT	Multiwall Carbon Nanotubes
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
PLA	Pulsed Laser Ablation
RDF	Radial Distribution Function
SACT	Small Angle Cleavage Technique
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SGC	Synthetic Growth Concept
SRIM	Stopping Range of Ions in Matter
SRO	Short Range Order
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TRIM	Transport and Range of Ions in Matter
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-ray Photoelectron Sectroscopy
XRD	X-ray Diffraction