

A mikro- és nanovilág megismerése anyagvizsgálati módszerekkel

Csík Attila, Hunyadi Mátyás, Vad Kálmán

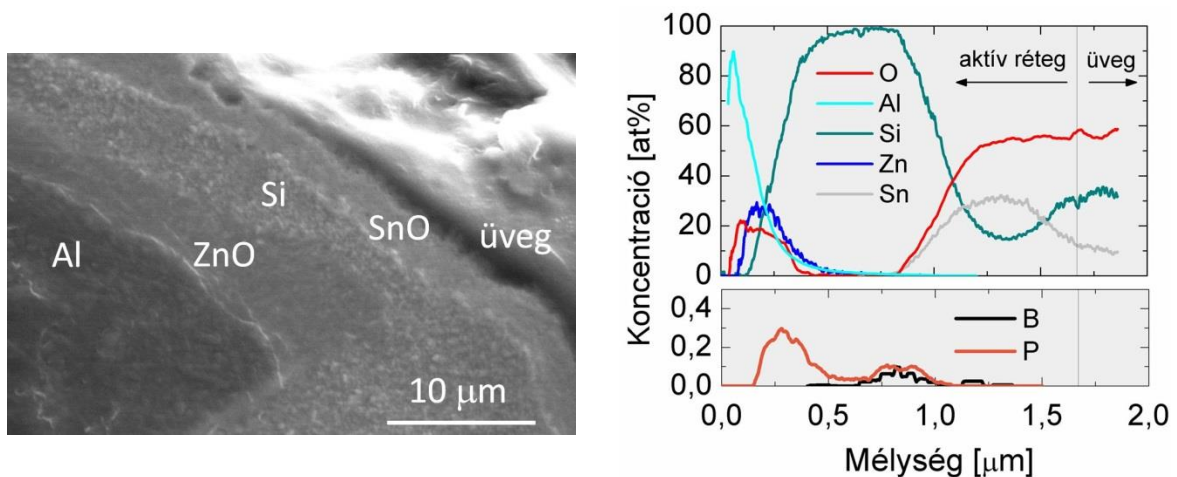
Az Atommagkutató Intézet 70 évvel ezelőtti alapításakor elsődleges kutatási irányvonalnak a magfizikai kutatást határozták meg. Színvonalas eredmények eléréséhez a folyamatosan bővülő és különböző energiatartományokban működő gyorsítók mellett – elsősorban a hidegháborús elszigeteltség okozta nyugati műszervásárlási tilalom miatt – szükséges volt saját fejlesztésű berendezések építésére, elektronikai és vákuumtechnikai eszközök fejlesztésére. Az Intézet munkatársainak ez irányú tevékenységei végül olyan új irányvonalak elindítását - és a későbbiek során magas színvonalra történő fejlődését - eredményezték, mint a kvadrupól tömegspektrometria (*Berecz István, Bohátka Sándor, Langer Gábor*), elektronspektroszkópia (*Varga Dezső, Kövér László, Tóth József*) vagy éppen az alacsony hőmérsékletű fizikája (*Novák Dezső, Mészáros Sándor, Vad Kálmán*). Felismerve a változás szükségességét, a magfizikai kutatások kiszolgálása mellett e területeken is saját kutatási témák indultak, majd kifejlődtek a napjainkban is elérhető műszeregyüttesek, amelyek elektronspektroszkópiái és tömegspektrometriai, röntgendiffrakciós és mikroszkópiái módszereken alapulva lehetővé teszik az anyagok felületének és határrétegeinek elemi, kémiai és szerkezeti analízisét.

A felületfizikai kutatási programjainkban e három tudományterületen elért eredményeink és tapasztalataink hasznosulnak. A megszerzett tapasztalatokra építve kutatási koncepciónk irányvonala a mikro- és nanométeres tartományban felületek, felületközeli rétegek, vékony- és többrétegű struktúrák fizikájának megismerése. Rendelkezünk olyan, a modern fizikai módszerek alkalmazásán alapuló vizsgálati eljárásokkal, melyek alkalmasak a felületek és vékonyrétegek elemzésére. Több évtizedes hagyománya van laboratóriumunkban az elektronspektroszkópiái kutatásoknak, mint önálló tudományterületnek, de felületvizsgálatokra alkalmazunk még kisenergiás ionszórás technikát és pásztázótűs mikroszkópiát is. Ugyancsak sokéves szakmai tapasztalattal rendelkezünk néhány nanométer vastagságú vékonyfilmek és vékonyfilm-szerkezetek előállításában és azok minősítésében. Függetlenül attól, hogy egy felületi réteg készítése fémre vagy szigetelőre történt, a rétegszerkezet feltárását és elemzését minden esetben el tudjuk végezni. A mérés technikánk alapelve, hogy a vizsgálandó mintát ismert energiájú és intenzitású fotonokkal vagy ionokkal besugározzuk és a visszaverődő, vagy a felületi rétegből kilépő másodlagos fotonokat és részecskéket elemezzük. A kilépő részecskék intenzitásából, energiájából, a kilépés szögéből lehet következtetni a felületi réteg szerkezetére. Attól függően, hogy mivel sugározzuk be a mintát és milyen kilépő részecskéket vizsgálunk, más és más felületvizsgálati módszerről beszélhetünk. Minden egyes módszer esetén az adott vizsgálatra jellemző információhoz jutunk, sok esetben egy többrétegű struktúra összetettsége megköveteli ugyanazon minta több módszerrel történő vizsgálatát a tulajdonságok teljes és pontos feltérképezése céljából.

A modern szilárdtestfizika egyik aktívan kutatott területe a nanométer közeli méretskálán lejátszódó folyamatok tanulmányozása. A méret csökkenésével, nanoskálájú anyagokban, a fizikai törvényszerűségek megváltoznak a tömbi anyagokra érvényesekhez képest. Módosulnak az elektronállapotok, az optikai tulajdonságok, az elektromos vezetőképesség, a mechanikai tulajdonság, vagy szupravezető estében a szupravezető

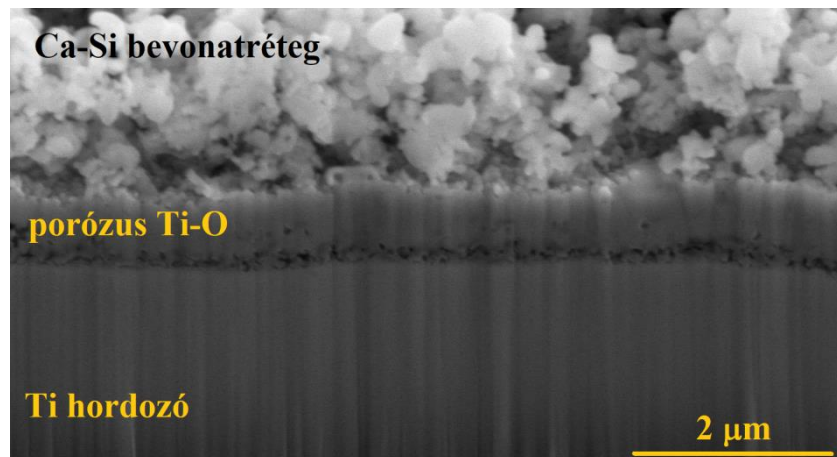
átmeneti hőmérséklet. Elég csak az egyik dimenzióban lecsökkenteni a méretet, a kvantumos jelenségek már megjelennek az anyagban. Ezért a nanoskálájú anyagok tanulmányozása az alapfizikai ismeretszerzésen túlmutatóan gyakorlati jelentőséggel is bír, hiszen az ipari technológiák az egyre vékonyabb rétegek és az ezekből kialakított egyre bonyolultabb rétegszerkezetek előállítását teszik lehetővé, melyeknek fontos szerepük van a modern technológiákban. Ma már néhány nanométer vastag, egy- és többrétegű struktúrák kialakítására is lehetőség van, egyre kisebb és több funkciót ellátó eszközök megépítését biztosítva ezzel. Néhány nanométeres rétegvastagsággal rendelkező felületi bevonatokat igen elterjedten alkalmaznak pl. hőszigetelő üvegek, gázérzékelők, élelmiszer csomagolóanyagok, színes tűzihorganyzott felületek, vagy éppen forgácsoló eszközök élettartalmát növelő rétegek előállítására.

A felületi bevonatok szerkezeti feltárása és az alkotóelemek kémiai állapotának a meghatározása fontos alapkutatási terület mind kutatás-fejlesztési, mind technológiai szempontból. Ezek minősítésére és vizsgálatára alkalmas a felületfizikai kutatócsoport másodlagos semleges-részecske tömegspektrométere (angol nevén *Secondary Neutral Mass Spectrometer (SNMS)*) [1]. Segítségével vizsgálhatjuk az anyagok felületi és határrétegeinek elemi és szerkezeti összetételét. Többrétegű struktúrákkal találkozhatunk például a napelemek, hőszigetelő ablaküvegek vagy a szemüveglencsék esetében. Egy napelem táblából kivágott minta vizsgálata során megállapíthatjuk például a minta elemi összetételét és egy következő lépésben a már ismert elemek mélységi eloszlását is feltérképezhetjük. Ezzel információt kaphatunk a napelem teljes szerkezetére, az egyes rétegek elemösszetételére és a rétegek vastagságára is (1. ábra).



1. ábra. Vékonnyréteg-napelem rétegszerkezetéről készített elektronmikroszkópos felvétel és a kémiai alkotóelemek mélységi eloszlása.

A tömegspektrometriás módszert kiegészítve a minta mikroszkópos keresztmetszeti vizsgálatával direkt információt is kapunk a rétegek belső szerkezetéről, a határfelületek minőségéről. A keresztmetszeti vizsgálattal nem csak az elemek mélységi eloszlás változása követhető nyomon, de kimutatható volt például a titán hordozó felületén kialakuló titán-oxid réteg porozitása, mely magyarázatot adott a 'bevonat réteg-hordozó' közötti kötési szilárdság csökkenésére.



2. ábra. Fogászati implantátumok és orvosi protézisekként alkalmazott titán hordozók felületén kialakított nanoszemcsés CaSi-kerámia bevonatréteg. Jól látható a hordozó határfelületnél hőkezelés hatására létrejövő titán-oxid réteg porozitása.

A mikroelektronika által használt áramkörök szinte kivétel nélkül fém/félvezető rétegszerkezetek és többrétegű struktúrákból épülnek fel. Működés közben fellépő hőterhelés e rendszereket instabillá teszi, így termikus stabilitásuk megismerése a hosszútávú működés biztosítása érdekében fontos paraméter. Az elmúlt évek során nanométeres méretskálán végbemenő atommozgások tanulmányozására kidolgoztunk egy mérés technikai módszert, mellyel érzékenyen tudjuk mérni atomok felületközeli és felületi koncentrációit. Termikusan előidézett gyors atomi mozgás jelenségeit elsősorban az elektronikai alkalmazások szempontjából fontos anyagpárok alkotta nanoréteg szerkezetekben (Cu/Si, Cu/Ni) vizsgáljuk, alacsony hőmérsékleti tartományban (150-200 °C). A vizsgálati módszerek (*kisenergiás ionszórás (LEIS) és pásztázó tűszondás mikroszkópia (SPM)*) érzékenysége lehetővé teszi, hogy kísérleteink során a mintákat hőkezelve, az elektronikus berendezések üzemi körülményeit modellezve vizsgáljuk az atommozgási folyamatokat. Az izraeli Bar-Ilan Egyetemmel együttműködésben a Si atomok felületi koncentrációját és elrendeződését mérve polikristályos Cu rétegen történő átvándorlásuk hatására megállapítottuk, hogy az általánosan elfogadott elméleti kép helyett, mely szerint folytonos 2D atomi réteg alakul ki a felületen, atomi szigetképződés valósul meg [2,3].

Az anyag mikro- és nanoszerkezeti tulajdonságainak megismerésére a hagyományos anyagtudományi eszközök mellett az ATOMKI-ban rendelkezésre álló nukleáris mérés technikát is felhasználjuk. Ilyen munka a szintetikus perovszkit kristályok különböző vékonyréteg-struktúráinak vizsgálata, különböző gerjesztések hatására történő lumineszcens tulajdonságainak megismerése. Az újgenerációs fotovoltaiikus és fotoemissziós eszközökben funkcionális elemként alkalmazható perovszkit kristályok fotokonverziós hatásfoka egyedülálló optoelektronikai tulajdonságaiknak köszönhetően ma már összemérhető az

általánosan használt szilícium-alapú napelemekével, nanokristályos formában pedig erős és stabil fotolumineszcenciát mutatnak. Kutatásaink ezen új anyagok kémiai szintézisét, anyagszerkezeti karakterizálását, és funkcionális paramétereinek meghatározását foglalják magukban. Vizsgáljuk ezen anyagok radioaktív sugárzásokra adott szcintillációs választát. Kísérleteink bizonyítják, hogy a nanométeres kristálméretnek köszönhetően a manapság legelterjedtebben használt szcintillátorokhoz képest jelentősen gyorsabb, időzítésre alkalmasabb jelalakkal rendelkezik egy CsPbBr₃ nanokristályos réteggel kiegészített detektorrendszer [4]. A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékével együttműködésben előállított rézközpontú perovszkit vékonyrétegről (Cs₃Cu₂X₅, CsCu₂X₃, ahol X: I és/vagy Br) kimutattuk, hogy alkalmasak töltött részecskék spektroszkópiai detektálására, ugyanakkor érzéketlenek a gamma-sugárzásra, ami bizonyos mérési körülmények között kifejezetten előnyös [5]. Megmutattuk, hogy a fotolumineszcens hatásfok és bomlási idők érzékenyen függenek a bróm-jód tartalom arányától, valamint meghatároztuk a vegyületek sáv szerkezetét, abban a csapdaállapotok helyzetét és sűrűségét [6]. Bizonyítottuk, hogy a perovszkit vékonyrétegeink alkalmasak töltött részecske-sugárzások spektroszkópiai elemzésére és képesek akár egyetlen radioaktív bomlás detektálására is. Emellett vizsgáltuk a rétegeink stabilitását extrém vákuum- és hőmérsékleti körülmények között, valamint nagy besugárzási dózisok esetén azok sugártűrő képességét fókuszálva az űralkalmazások területére. Eredményeinkre alapozva egy nemzetközi szabadalmi beadvány is született.



3. ábra. Perovszkit vékonyréteg fotoelektron-sokszorozóval egybeépített detektor prototípusa.

Az Atommagkutató Intézet több évtizedes vákuumtechnikai, kriofizikai, elektronikai tervezési és kutatási tapasztalat birtokában nem csak alapkutatási tevékenységet végez, de sikerült a kísérleti kutatások és műszerfejlesztések során szerzett gyakorlatot ipari problémák megoldására is hasznosítani. A VákuumTömörség és MérésTechnika (VTMT) Kft. 2006-ban történő megalapításával létrehozott *spin-off* társasággal ipari körülmények között felmerülő szivárgásellenőrzési problémák megoldását tűzte ki célul és jelenleg is sikeresen működve

végzi ipari berendezések és tartályok tömörségvizsgálatát. Gyártósorba integrálható speciális tömörségvizsgáló célberendezéseket, egyedi ipari vákuum- és áramlástechnikai ill. kriotechnikai rendszereket tervez és készít. Széleskörű szolgáltatásai közé tartozik ipari hűtőrendszerek tömörségvizsgálata, rendszerépítés, célműszerek tervezése és építése, bakteriális és virológia tömörségi szintek ellenőrzése ipari körülmények között.

Összegzésként elmondhatjuk, hogy kutatási programjaink alapfizikai jelenségek feltárására mellett olyan eredmények elérésére irányulnak, melyek nemcsak alapkutatás szempontjából fontosak, de gyakorlati alkalmazásokban is hasznosulnak. Ipari együttműködések keretein belül végzett mintadarabok vizsgálatával a gyártástechnológia során felmerülő kérdések megválaszolására, hibák feltárásra törekszünk. Alapkutatási eredményeink társadalmi hasznosulását tekintve pedig, pl. a perovszkit alapú vékonyrétegek esetében, célunk egy olyan kisméretű detektor építése, mely könnyű és megbízható üzemképességű, még extrém környezeti körülmények között is (világűr, atomreaktor belseje), alkalmas a sugárzás típusának, irányának és energiájának meghatározására.

1 - K. Vad et al. (2009): Secondary neutral mass spectrometry - a powerful technique for quantitative elemental and depth profiling analyses of nanostructures. *Spectroscopy Europe* 21/4, 13-16.

[<https://www.scopus.com/record/display.uri?origin=inward&eid=2-s2.0-77950361012>]

2 - E. Bodnar et al. (2022): Grain boundary diffusion of Si in polycrystalline copper film. *Vacuum* 203, 111260. [<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25516>]

3 - V. Takáts et al. (2024): Characterization of nanoscale atomic motion of Si in polycrystalline Cu layer. *Heliyon* 10/3, e25516.

[<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25516>]

4 - M. Hunyadi et al. (2021): Charged-particle induced radioluminescence emitted by nanoclusters of lead-halide perovskite quantum dots. *Materials Letters* 289, 129398.

[<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129398>]

5 - M. Hunyadi et al. (2022): Scintillator of polycrystalline perovskites for high-sensitivity detection of charged-particle radiations. *Advanced Functional Materials* 32/48, 2206645.

[<https://doi.org/10.1002/adfm.202206645>]

6 - G. F. Samu et al. (2023): The effect of halide composition on the luminescent properties of ternary cesium-copper halide pseudo-perovskite films. *Advanced Optical Materials* 11/21, 2300825.

[<https://doi.org/10.1002/adom.202300825>]

	<p><i>Csík Attila okleveles fizikus, az ATOMKI tudományos főmunkatársa. Kutatási tevékenysége vékonyrétegek és rétegrendszernek magnetronos porlasztással történő előállítása, röntgendiffrakciós és tömegspektrometriás vizsgálata. Az ELFT Vákuumfizikai Szakcsoport és a Magyar Vákuumtársaság tiktára.</i></p>
	<p><i>Hunyadi Mátyás okleveles fizikus, az ATOMKI tudományos főmunkatársa. Nukleáris technológiai és anyagtudományi K+F projektek vezetője. Jelenleg új detektoranyagok és gyógyászati célú radioizotóp-eltávolítási módszerek fejlesztésével foglalkozik.</i></p>
	<p><i>Vad Kálmán okleveles fizikus, az ATOMKI tudományos főmunkatársa. Kutatási tevékenysége az alacsony hőmérsékleti fizika, vékonyrétegfizika, és a felületfizika témakörökhöz kapcsolódik. Vezető szerepet játszott a felületfizikai laboratórium és a hozzá kapcsolódó kutatási profil kialakításában.</i></p>