

## **CN<sub>x</sub>-Ni nanokompozit vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai**

A doktori értekezés tézisei

**Kovács György János**

Doktori iskola: Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest  
Természettudományi Kar  
Fizika doktori iskola

Doktori iskola vezetője: Horváth Zalán akadémikus, egyetemi tanár

Doktori program: Anyagtudomány és szilárdtest-fizika

Doktori program vezetője: Lendvai János egyetemi tanár

Témavezető: Radnóczy György, az MTA doktora,  
főosztályvezető (MFA)

MTA MFA

Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

Budapest, 2007



## A munka előzményei, célkitűzés

Az MFA-ban a vékonyréteg-fizikai kutatások több évtizedes, jelentős eredményeket hozó múltra tekintenek vissza. Az intézet az 1990-es években kapcsolódott be a fullerénszerű szerkezetek kutatásába. 2002-ben a magnetronos porlasztással előállítható, szén és szén-nitrid alapú vékonyrétegek tanulmányozásába fogtam. Témavezetőmmel, Radnóczy Györggyel az ilyen rétegek fém adalékkal történő módosítását, illetve ezen módosítás hatásainak megismerését és megértését tűztük ki célul. Fő motivációm olyan rétegek létrehozása volt, melyek fém diszperz fázisból és fémet nem tartalmazó szén vagy szén-nitrid mátrixból állnak, és a fém diszperz fázis jelentős hatást gyakorol a mátrix szerkezetére, azaz a kompozit rétegben kialakuló szén/szén-nitrid szerkezete eltér a tiszta szén/szén-nitrid rétegektől. Az ilyen kompozit rétegek tanulmányozása értékes tudásanyagot szolgáltat a szénalapú védőbevonatok, dekoratív bevonatok, illetve olyan adathordozó vékonyrétegek készítésében, ahol a fémes szemcsék közötti mágneses kölcsönhatást szén/szén-nitrid mátrixszal kívánják megszüntetni. *Ezen értekezés célja a szén és nikkell, illetve szén, nitrogén és nikkell egyidejű kondenzációjakor keletkező nanokompozit rétegek morfológiájának, mikro- és atomi szerkezetének meghatározása, a rétegek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata, a szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolat megtalálása, végül pedig mindebből a növekedési mechanizmus modelljének megalkotása.* Munkám során az előállított nanokompozit vékonyrétegeket elsősorban transzmissziós elektron-mikroszkópiával vizsgáltam. Emellett igyekeztem minél több korszerű vizsgálati módszert felhasználni annak érdekében, hogy az értekezésben vizsgált anyagrendszerrel az egymást kiegészítő mérési adatok alapján átfogó és pontos képet kaphassak.

## Alkalmazott módszerek

A C-Ni és CN<sub>x</sub>-Ni rétegeket egyenáramú magnetronos porlasztással készítettem nagyvákuumú (turbomolekuláris szivattyúval szerelt) rendszerben, szén és nikkelt egyidejű porlasztásával, argon (C-Ni rétegek) illetve nitrogén (CN<sub>x</sub>-Ni rétegek) porlasztógáz használatával.

A rétegek vizsgálata többféle módszerrel történt:

*Transzmissziós elektron-mikroszkópia* (TEM), illetve *nagyfeloldású TEM* (HRTEM), az MFA Philips CM20 és JEOL3010 berendezéseivel.

*Energia-diszperzív röntgen-spektroszkópia* (EDS), az MFA Philips CM20 mikroszkópjával.

*Elektron energia-veszteségi spektroszkópia* (EELS), a méréseket a francia CEMES-CNRS Toulouse-ban lévő laboratóriumában Giovanni Bertoni és Virginie Serin végezték, Philips CM20 és Vacuum Generators HB501 típusú berendezésekkel.

*Pásztázó alagút-mikroszkópia* (STM) és *spektroszkópia* (STS), a méréseket az MFA-ban Koós Antal végezte, Digital Instruments Nanoscope E mikroszkóppal.

*Röntgen-gerjesztésű fotoelektron-spektroszkópia* (XPS/ESCA), a méréseket Bertóti Imre és Ujvári Tamás végezték a KKKI-ban, Kratos XSAM 800 berendezéssel.

*Raman spektroszkópia*, a méréseket Veres Miklós végezte a SZFKI-ban, Leica Dm/LM optikai mikroszkópra szerelt Renishaw 1000 B spektrométerrel.

*Nanoindentáció*, a méréseket Ujvári Tamás (KKKI) végezte Micro Materials Nanotest 600 típusú nanoindentorral.

## Eredmények (tézisek)

1. 25 és 800°C növekedési hőmérsékletek között szén és nikkelt egyidejű magnetronos porlasztásával, argon illetve nitrogén porlasztógáz használata mellett nanokompozit szerkezetű rétegeket állítottam elő. A nanokompozitok egy kristályos diszperz fázisból és egy összefüggő amorf mátrixból állnak. A diszperz fázis 400±50°C növekedési hőmérséklet alatt hexagonális nikkelt-karbid (Ni<sub>3</sub>C), felette fcc nikkelt.  
A mátrix amorf szén, illetve szén-nitrid. A mátrixban HRTEM módszerrel réteges rendeződést mutattam ki a diszperz fázis határfelülete mentén [1].
2. A C-Ni rétegek morfológiájának kialakulását 25 és 800°C növekedési hőmérsékletek között egy egységes növekedési modellel magyaráztam meg. Megmutattam, hogy a folyadékszerű koaleszcencia 600°C-on és magasabb hőmérsékleteken domináns folyamat a CN<sub>x</sub>-Ni rétegek növekedésében, míg a C-Ni rétegek esetén 800°C-ig nem jut vezető szerephez.
3. Nanoindentációs mérésekkel meghatároztam a rétegek keménységét, mint a növekedési hőmérséklet függvényét 25 és 800°C között. Megállapítottam, hogy a keménységnek 200°C-nál maximuma van (~14 Gpa). A maximum léte a mátrix ballisztikus növekedésének megszűnésére, illetve a diszperz fázis diszlokációs deformációs mechanizmusának megjelenésére vezethető vissza [1, 4].
4. A C-Ni rétegek XPS (ESCA) mérései során a szén 1s XPS-sávjában új komponenszt találtam 282,9 eV-nál, a fém-karbidokra jellemző 284 eV alatti kötési energia-tartományban. Megmutattam, hogy az új komponens a Ni<sub>3</sub>C, illetve Ni diszperz fázis és a mátrix közötti határfelületekben kötött szénatomokhoz rendelhető [2].
5. Lokális EELS mérésekkel megmutattam, hogy mátrix-diszperz fázis határfelületek mentén a mátrix π\* állapotainak száma megnő. Ezt a hatást a nikkelt- és a szénatomok közötti elektronátadással magyaráztam [3].

6. Az STM és STS mérések alapján megállapítottam, hogy a rétegek felületének kiemelkedő pontjai a diszperz fázis fémes elektromos viselkedésű szemcséivel azonosíthatóak, és 200°C növekedési hőmérséklet felett a rétegek felületének durvaságát a diszperz fázis morfológiája határozza meg [3].
  
7. A Raman és a TEM mérések alapján megállapítottam, hogy a fémes diszperz fázis jelenléte a C-Ni és CN<sub>x</sub>-Ni nanokompozit rétegek mátrixában elősegíti a kétdimenziós sp<sup>2</sup>-kötött klaszterek növekedését. A klaszterek szerkezete különbözik a kétféle kompozittípus esetén. A klaszterek
  - a C-Ni rétegekben grafénszerűek, azaz kondenzált hatszöges gyűrűkből állnak,
  - a CN<sub>x</sub>-Ni rétegekben fullerénszerűek, azaz nemhatszöges gyűrűket is tartalmaznak.

## Következtetések

A magnetronos porlasztással előállítható szén-nikkel illetve szén-nitrid-nikkel rétegekben kompozit szerkezet alakul ki. A kompozit lényegében szemcse-erősítésű, a diszperz fázis szemcséinek nagysága kb. 3 és 100 nm között változtatható a növekedési hőmérséklet változtatásával, tehát jogos ezen anyagokra a nanokompozit jelző használata. A diszperz fázis szemcséinek nanométeres méretéből adódik, hogy a mátrix-diszperz fázis típusú határfelületek mennyisége nagy, a határfelületekben lévő atomok száma a rétegben lévő összes atomok számával összemérhető (~10%). Ez azt jelenti, hogy a határfelületi kölcsönhatások (a különböző fázisok elektronpályáinak átfedése) által okozott effektusok mérhetővé válnak.

A szén-nikkel és szén-nitrid-nikkel rétegek növekedési mechanizmusa 600°C-on és magasabb hőmérsékleteken eltérő. Ilyen hőmérsékleteken a szén-nitrid felületen 100 nm-t meghaladó méretű nikkelszemcsék jönnek létre, a szemcsék réteges szerveződése mellett. A réteges szerveződés azt jelenti, hogy a réteg két, eltérő összetételű és morfológiájú részre válik szét: a réteg alsó, hordozóhoz közeli részében kevés, nanométeres méretű nikkelszemcse található a mátrixban eltemetve, míg a réteg felső részén gyűlnek össze a folyadékszerű koaleszcenciával kialakuló, ~100 nm átmérőjű nikkelszemcsék. A szén-nikkel rétegekben a folyadékszerű koaleszcencia 800°C-ig nem jut lényeges szerephez, a szemcsék mérete 50 nm alatt marad.

A nikkell jelenléte a rétegekben módosítja a szén/szén-nitrid szerkezetét és tulajdonságait. A szén-nikkel rétegekben a grafénes rendezettség növekedésével, illetve a fémes diszperz fázis perkolációjával lehetőséget teremt fémes viselkedésű (jól vezető, ~130 GPa rugalmas modulusú), de alacsony sűrűdési együtthatójú (~0,3) és nagy rugalmas deformációra képes (H/E ~ 0,1) bevonatok készítésére. A diszperz fázis kémiai úton eltávolítható az oszlopos morfológiájú vékony rétegekből, ami lehetőséget ad porózus, magas  $sp^2$ -rendezettségű szén/szén-nitrid rétegek, egyfajta szén/szén-nitrid hab előállítására.

Az értekezésben kapott eredmények a kb. 17 at% nikkelt tartalmazó rétegekre vonatkoznak. A nikkeltartalom változtatásával a fizikai tulajdonságok némelyike szélesebb határok között hangolható, mint az értekezésben leírt értékek. A jövőben érdemes lesz megvizsgálni pl. a vastagság mentén változó összetételű kompozit rétegek tulajdonságait is.

## A tézisekhez kapcsolódó közlemények

1. Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti, G. Radnóczy  
“Structure and mechanical properties of carbon-nickel and  $CN_x$ -Ni nanocomposite films”  
Surface and Coatings Technology, **180-181**, 331-334 (2004)
2. Ujvári T., A. Tóth, Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, O. Geszti, G. Radnóczy, I. Bertóti  
“Composition, Structure and Mechanical Property Analysis of DC Sputtered C–Ni and  $CN_x$ –Ni Nanocomposite Layers”  
Surface and Interface Analysis, **36**, 760-764 (2004)
3. Gy. J. Kovács, A. Koós, G. Bertoni, G. Sáfrán, O. Geszti, V. Serin, C. Colliex, G. Radnóczy  
“Structure and spectroscopic properties of C-Ni and  $CN_x$ -Ni nanocomposite films”  
Journal of Applied Physics **98**, 034313 (2005)
4. G. Radnóczy, Zs. Czigány, K. Sedláčková, Gy. J. Kovács, F. Misják  
“Structure and Physical Properties of Nanocomposite Coatings”  
Nanopages **1** (2), 241-252 (2006)

## A tézisekhez kapcsolódó egyéb publikációk

5. T. Ujvári, A. Tóth, Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, O. Geszti, G. Radnóczy, I. Bertóti  
„Composition, Structure and Mechanical Property Analysis of DC Sputtered C-Ni and  $CN_x$ -Ni Nanocomposite Layers”  
ECASIA 2003 conference (Berlin, Germany), poszter
6. G. Radnóczy, Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, K. Sedláčková, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti:  
„Structure and properties of carbon based nanocomposite films”  
Metallic Materials with High Structural Efficiency (Eds: O.N.Senkov, D.B.Miracle, S.A.Firstov) 101-112, Kluwer Acad.Publ. (2004), könyvfejezet



7. G. Radnóczy, Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, K. Sedlácková, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti  
„Structure and properties of carbon/Ni and CN<sub>x</sub>/Ni nanocomposite films”  
Proc. Nanotechnology in Research and Application, ed. by I. Horváth, Bratislava, March 2004, előadás
8. G. Radnóczy, Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, K. Sedlácková, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti  
“Structure and properties of carbon based nanocomposite films”  
Bay intézet-Fraunhofer Int. közös szemináriuma, Budapest, 2004, poszter
9. Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, O. Geszti, A. Koós, K. Sedlackova, G. Radnóczy, V. Serin, G. Bertoni, L. Calmels  
„Structure, formation and electric properties of C-Ni and CN<sub>x</sub>-Ni nanocomposite films”  
Strasbourg (France), E-MRS 2004 Spring Meeting, előadás
10. Gy. J. Kovács, M. Veres, A. Koós, G. Sáfrán, G. Radnóczy  
“Spectroscopic properties of CN<sub>x</sub>-Ni nanocomposite thin films”  
Strasbourg (France), E-MRS 2005 Spring Meeting, poszter
11. G. Radnóczy, Gy. J. Kovács, K. Sedlácková, Zs. Czigány, T. Ujvári, I. Bertóti  
„Structure and physical properties of Ni-C nanocomposite thin films”  
Hungarian Nanotechnology Symposium, NENAMAT, Budapest, 2005. March 21-22, előadás
12. G. Radnóczy, Zs. Czigány, K. Sedlácková, Gy. J. Kovács  
„Structure and physical properties of nanocomposite thin films”  
MCEM, Portoroz, 2005, meghívott előadás

13. G. Radnóczy G, Zs. Czigány, K. Sedlácková, Gy. J. Kovács  
“Structure and Physical Properties of Nanocomposite Thin Films”  
Proc. 7th Multinational Congr. On Microscopy, Portoroz, Slovenia,, ed. by M. Ceh, G. Drazic, S. Fidler, Slovene Soc. for Microscopy, 2005, p. 67-70.  
Meghívott előadás
14. G. Radnóczy, R. Grasin, Gy. J. Kovács, K. Sedlácková, G. Sáfrán, O. Geszti, Zs. Czigány, J. Lábár  
“Nem kristályos szénszerkezetek elektrondiffrakciós vizsgálata”  
ELFT, Anyagtudományi Őszi Iskola, Visegrád (Hungary), 2005, meghívott előadás
15. Gy. J. Kovács  
“Szén+nikkel és szén-nitrid+nikkel nanokompozitok szerkezete és spektroszkópai tulajdonságai”  
ELFT szeminárium, ELFT Székház, Budapest, 2006. május 9., előadás
16. Gy. J. Kovács  
“Szén+nikkel és szén-nitrid+nikkel nanokompozitok spektroszkópai tulajdonságai”  
2006 Congress of the Hungarian Microscopic Society (May 20, 2006)  
A Magyar Mikroszkópos Társaság éves konferenciája, 2006. május 20, előadás