



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar

Gépjárműtechnológia Tanszék

Nanorészecskékkel szennyezett fémüveg vékonyrétegek mechanikai vizsgálata

TDK dolgozat

Szerző: Könnyű Bence, Járműmérnök (Msc)

Konzulens: Dr. Lovas Antal

Külső konzulens: Pethő László

2017. November

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	4
2	Irodalomkutatás.....	5
2.1	Fémüveg állapot bemutatása	5
2.2	Vékonyréteg.....	7
2.3	Vékonyréteg előállítása fizikai rétegleválasztással [19].....	8
2.4	Fémüveg vékonyréteg.....	12
2.5	Fémüveg vékonyréteg alkalmazásai	12
2.6	(Nano)Kompozitok.....	14
2.7	Mechanikai erősítés nanorészecskékkel	14
2.8	Nanorészecskével szennyezett fémüveg vékonyréteg.....	15
2.9	„Terminated gas condensation”	16
2.10	Vékonyrétegek mechanikai tulajdonságainak mérése	18
3	Célkitűzés.....	20
4	Felhasznált módszerek, eszközök bemutatása	22
4.1	Szubsztrát bemutatása: Szilícium egykristály	22
4.1.1	A Si egykristály ostya bemutatása.....	22
4.2	Fizikai rétegleválasztás (PVD)	22
4.2.1	Vákuumkamra bemutatása	23
4.2.2	Magnetronok	26
4.2.3	Nanorészecske generátor	27
4.3	Analizáló technológiák	29
4.3.1	Négypólusú tömeg spektrométer.....	29
4.3.2	Röntgen fluoreszcens spektroszkópia (XRF).....	30
4.3.3	Röntgendiffrakció (XRD)	31
4.3.4	Nanoindentáció.....	32

4.3.5	Keresztmetszet vizsgálat elektronmikroszkóppal (X-section, SEM).....	35
4.3.6	Transzmissziós elektronmikroszkóp	35
5	Kísérletek és eredmények bemutatása.....	36
5.1	Mintakészítés	36
5.2	Nanorészecskék mennyiségének és átmérőjének mérése	38
5.3	Minta összetétel térképe	39
5.4	Vékonyréteg kristályszerkezete	41
5.5	A vékonyréteg mechanikai tulajdonságai	43
5.6	A vékonyréteg szerkezete, vastagsága.....	47
5.7	Transzmissziós elektron mikroszkóp vizsgált minták	49
6	Eredmények értékelése, konklúzió.....	51
7	Összefoglalás, Kitekintés	57
7.1	Kitekintés.....	57
8	Köszönetnyilvánítás	59
9	Hivatkozások.....	60

1 Bevezetés

Richaard P. Feynman híres „There's plenty of room at the bottom” című előadás hatására mára [1] a miniatürizálás soha nem látott méreteket öltött. Ennek köszönhetően a félvezető ipar, a szenzor technika, a számítástechnika és még sok más szakterületen rövid idő alatt nagyon sok áttörést értünk el. A szenzortechnika, amely olyan berendezések fejlesztésével foglalkozik, amelyek a természetben előforduló jelenségeket elektromos jellé alakítják át, minden eddiginél kisebb méreteket öltenek. Gondoljunk például a mobiltelefonokban megtalálható giroszkópra. Az ilyen szenzorokat mikro-elektromechanikus rendszereknek nevezzük. (MEMS)

A mikro-elektromechanikus rendszerek egyik alapanyagai a fémüveg ötvözetek. A fémüveg ötvözeteket leggyakrabban kiváló lágymágneses és elektromos tulajdonságai miatt használják, viszont nem elhanyagolható azon alkalmazások száma sem, ahol a fémüveget a rendkívül magas szilárdsága miatt alkalmazzák.

A fémüvegek másrésztől nagyon ridegek, azaz nagyon rossz képlékeny alakítási tulajdonsággal rendelkeznek. A fémüvegek ridegsége leszűkíti az ilyen anyagok alkalmazhatóságát, hiszen a kritikus terhelés elérése után visszafordíthatatlan károsodást szenvednek, „robbannak”.

Ezen parciális kikristályosítással változtatni lehet. [2]

Az elmúlt években elkezdődött a fémüvegek vizsgálata orvosi alkalmazások szempontjából is. Ennek kapcsán megjelent publikációk egyike a Zr alapú fémüveg vékonyrétegekről mutatta meg, hogy kiváló antibakteriális tulajdonsággal rendelkeznek. [3]

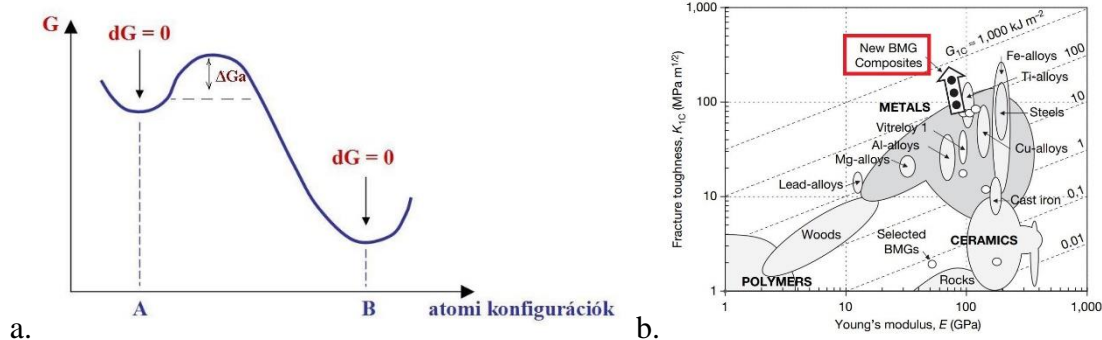
A dolgozatban olyan nanokristályos fémüveg vékonyrétegek mechanikai tulajdonságait vizsgálom, amelyeket nem hőkezelés során kristályosítottam ki. Az ilyen technológiával készített anyagok a szakterületen egy eddig ismeretlen területnek számítanak.

A mechanikai vizsgálat mellett sor került összetétel, kristályszerkezet és mikrostruktúra vizsgálatra is.

2 Irodalomkutatás

2.1 Fémüveg állapot bemutatása

A rendezetlen atomi szerkezettel rendelkező szilárd halmazállapotú fémeket fémüvegeknek nevezzük. Ilyen fémek a természetben nem fordulnak elő. Az első kristályszerkezettel nem rendelkező szilárd fémötvözetéről W. Klement, R.H. Willens és Pol Duwez számoltak be 1960-ban.[4] Egy $Au_{75}Si_{25}$ összetételű $\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ -os fémolvadékot rövid idő alatt szobahőmérsékletre hűtötték. A $\sim 0,2\text{ mm}^2$ nagyságú, $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ vastagságú megszilárdult anyagot röntgendiffrakcióval vizsgálták és azt találták, hogy nem rendelkezik kristályszerkezettel. A hűtés során az energiaelvonás olyan gyorsan zajlott, hogy a fém atomoknak nem volt idejük kristályrácsba rendeződni. Az ilyen anyagszerkezetet amorf szerkezetnek vagy amorf állapotnak nevezzük. A fémeknek az amorf állapot nem egy természetes állapota, mivel nem jön létre energiaminimum elve szerinti optimális kristályos szerkezet. Az anyagok azon állapotát, amelyek nem elégítik ki az energiaminimum elvét, metastabil állapotnak nevezzük.



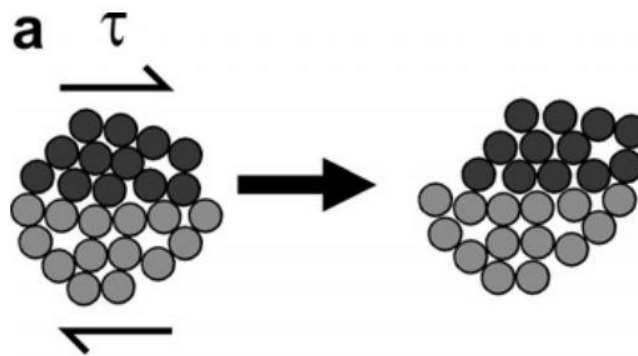
1. ábra: a. A szabadenergia és az atomi konfigurációk közötti összefüggés ahol $dG = 0$ egyensúlyi állapot. [5] b. Anyagok törési szívóssága a rugalmassági modulus függvényében. [6]

Ha egy metastabil állapotú anyaggal annyi energiát közlünk, hogy az fedezi azt az energiamennyiséget, amelyre szüksége van egy stabilabb állapot kialakításához, (ΔG_a) akkor az anyag kikerül a metastabil állapotából és átkerül egy stabilabb állapotba. (1. ábra a.) Ebből következik, hogy elegendően magas hőmérsékleten az amorf szerkezetű fémek kikristályosodnak, ha elég idő áll rendelkezésre.

A kristályszerkezet hiánya számos olyan, többek között mechanikai tulajdonságot von maga után, amely különbözik az ugyanolyan kémiai összetételű kristályos anyag mechanikai tulajdonságától. Nincsen kiemelt kristálytani irány, ezért a fémüvegek izotróp tulajdonságot mutatnak. Az amorf szerkezetű fémek diszlokáció mentesek, ezért szilárdságuk ridegségük és keménységük is sokkal magasabb mint a diszlokációt tartalmazó kristályos szerkezetű

anyagoké. Az új fémüveg kompozitok kiemelkedő törési szilárdságot mutatnak a rugalmassági modulus függvényében a ma használatos anyagok között. (14. ábra b.) A fémüvegek nem mechanikai szempontból, kiváló lágymágneses, kopás és korrózióálló tulajdonsággal rendelkeznek.

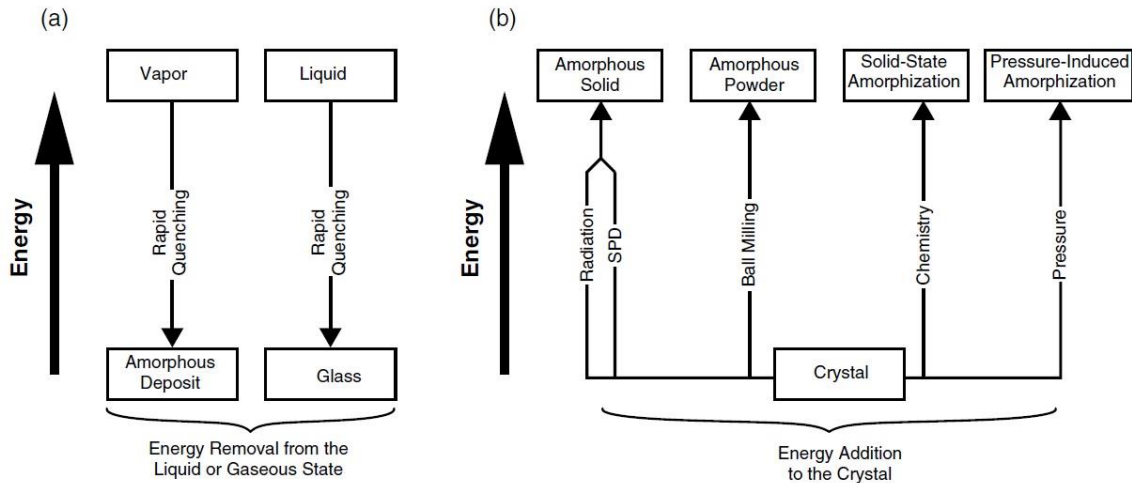
A fémüvegeket számos gyakorlati alkalmazás esetén használják, kiváltképp ott ahol a szilárdság kritikus tényező. Mindezek mellett a deformációs mechanizmusokat leíró modellek, amelyek meghatározzák a fémüvegek szilárdságát és alakíthatóságát máig nem teljesen kiforrottak. [7] A fémüvegek számos tulajdonsága részben az alkotók fizikai és kémiai tulajdonságaiból öröklődnek (pl.: ferromágnesesség) de több jellemzőjük az üvegállapot keletkezéséből vezethető le.



2. ábra: Kétdimenziós sematikus ábra az atomok deformációjáról a „shear transformation zone”-ban [8]

Azokat sávokat amelyek mentén az anyagban lévő atomok feszültség hatására elmozdulnak „shear bands”-eknek, azaz nyírási sávoknak nevezzük. (2. ábra) A fémüvegek képlékeny deformációja a nyírási sávok mentén megy végbe. Erre a jelenségre alkalmazott számos modell közül az egyik legelterjedtebb a „shear transformation zone” (STZ) modell. [9] A „shear transformation zone” modell szerint, a lokális nyírási sávok összességét „shear transformation zone”-nak nevezzük. Ezen a zónák a mennyisége és mérete határozza meg a fémüveg alakíthatóságát. A fémüvegekben lévő STZ-k mérete feszültség hatására nő. Amikor az STZ-k eléri a kritikus méretet, abban az esetben az anyag visszafordíthatatlan károsodást szenved. Ez a modell hasonlít a kristályos anyagok alakíthatósága és diszlokációi között tapasztaltakhoz. [7]

Amorf fémeket elő lehet állítani a korábban bemutatott gyorsűtéses technikával is, viszont 1960 óta egyéb technikák is megjelentek.



3. ábra: Amorf anyagok előállításának sematikus ábrája [10]

Amorf anyagok előállításának alapvetően két útja van. (3. ábra) [10]

Történhet gáz vagy folyékony halmazállapotú fémtől való gyors energiaelvonással,

- „Rapid Quenching” - gyorsshütéses technika [4]

vagy kristályos fémmel való energiaközléssel.

- „Radiation” - sugárzás segítségével, azaz nagyenergiájú neutronok, protonok, nehézionok vagy elektronok segítségével történő amorfizáció [11]
- „SPD” - „severe plastic deformation”, azaz képlékeny alakítás általi amorfizáció [12]
- „Ball Milling” - mechanikus ötvözés általi amorfizáció [13]
- „Chemistry” - kémiai reakció, úgynevezett „solid-state amorphization” során történő amorfizáció [14]
- „Pressure” - nyomás általi amorfizáció [15]

2.2 Vékonyréteg

Vékonyrétegnek nevezzük azt az anyagot, amelynek a vastagsága atomi méretektől néhány mikrométerig terjed. Ilyen vastagság tartományban az anyagok kétdimenziósoknak tekinthetők, emiatt a vékonyrétegek számos a tömbi anyagtól eltérő egyedi elektromos és mágneses tulajdonsággal rendelkeznek. A vékonyréteg technológia számos gyakorlati alkalmazásban jelen van, pl. bevonatok, elektromos félvezetők, LED-ek, vékonyréteg napelemcellák és vékonyréteg akkumulátorok.

Vékonyréteget rétegleválasztással lehet előállítani. Vékonyrétegleválasztásnak azt a folyamatot nevezzük, amikor vékonyrétegeképződést idézünk elő egy hordozóanyag (szubsztrát) vagy egy korábbi vékonyréteg felületén. A vékonyrétegeképződés három féle módon mehet végbe.

- Frank van der Merwe mód - egyenletes rétegnövekedés [16]
- Stranski - Krastanov mód – összenövő szigetekben való növekedés [17]
- Volmer - Weber mód - izolált szigetenkénti növekedés [18]

A vékonyrétegeképződési módokat az érkező atom és a felület között lévő kölcsönhatás energiaviszonya és az érkező atomok közötti kölcsönhatás energiaviszonya határozza meg. A Frank van der Merwe mód esetében energiaviszonyok kiegyensúlyozzák egymást. A Stranski - Krastanov mód esetében a felület és az érkező atom között létesülő kölcsönhatás dominál. A Volmer -Weber módnál az érkező atomok között létesülő kölcsönhatás dominál.

A vékonyrétegleválasztásnak két fő típusa van.

- kémiai rétegleválasztás
- fizikai rétegleválasztás

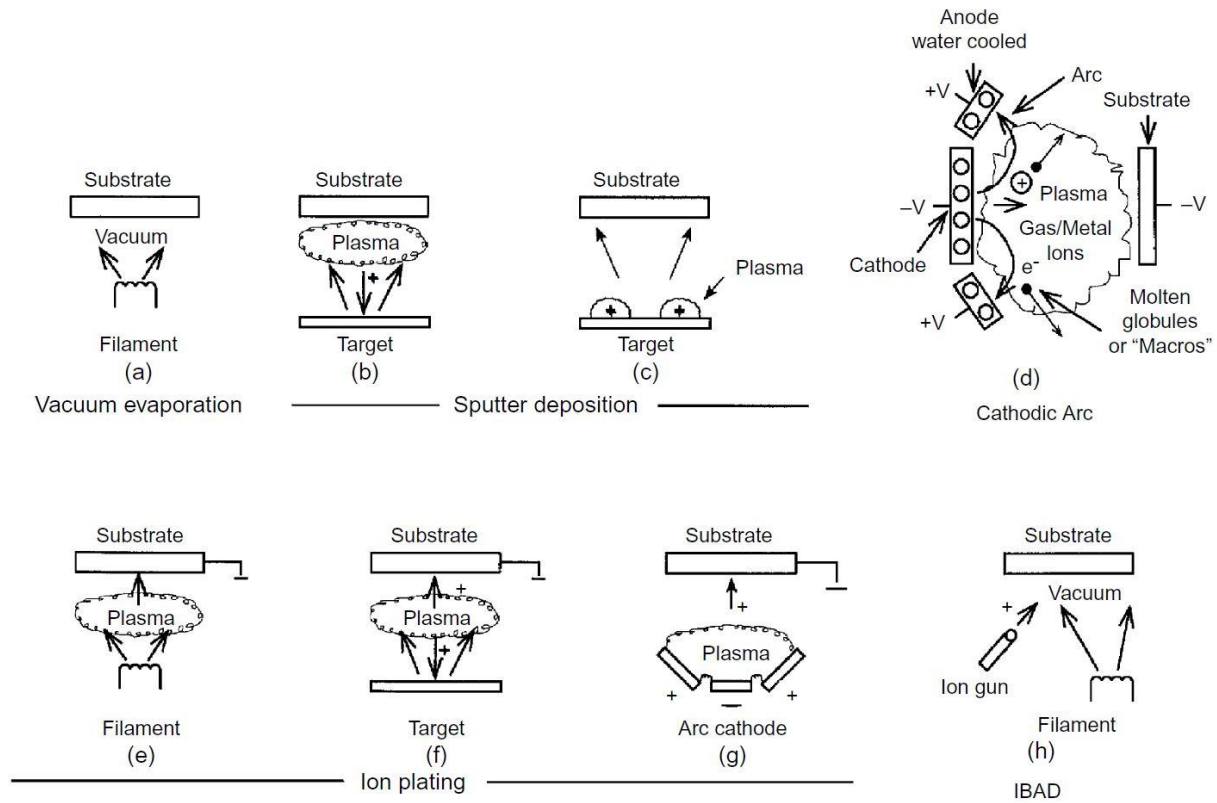
Kémiai rétegleválasztás során folyadék vagy gáz prekursor és a felület között létrejövő kémiai reakció során alakul ki a vékonyréteg. A kémiai rétegleválasztásra jellemző, hogy irányfüggetlen növekedésű, és az árnyékolt felületeken is kialakul a vékonyréteg.

Fizikai rétegleválasztás folyamata a következő fejezetben kerül részletesebb bemutatásra.

2.3 Vékonyréteg előállítása fizikai rétegleválasztással [19]

Fizikai rétegleválasztás során szilárd, vagy folyékony részecskeforrásból származó atomokat juttatunk el gőz formájában alacsony nyomású vagy plazma közegben a szubsztrátig ahol az atomok kicsapódnak.

A fizikai rétegleválasztás megvalósítására számos technológia létezik.



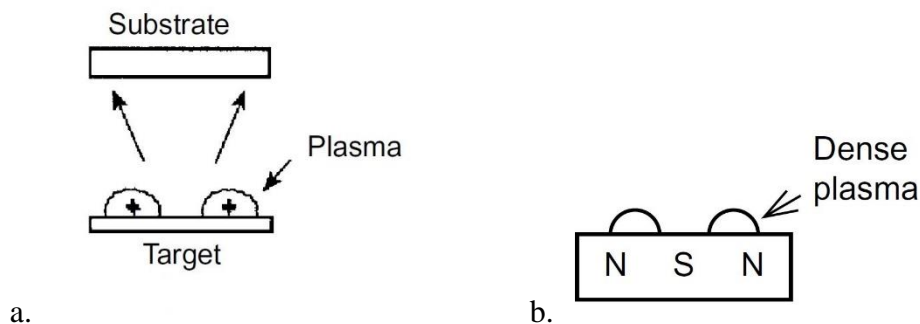
4. ábra: Fizikai rétegleválasztás technikái [19]

- „Vacuum evaporation” - Vákuum párologtatás (a)
- „Sputter deposition in Plasma Environment” - Vákuumporlasztás plazma környezetben (b), (c)
- Sputter deposition in Vacuum - Vákuumporlasztás vákuumban (d)
- „Ion Plating in Plasma Environment with Thermal Evaporation Source” - Ionos bevonás plazma környezetben termikus párologtató forrással (e)
- „Ion plating with a Sputtering Source” - Ionos bevonás porlasztó forrással (f)
- „Ion plating with an Arc Vaporization Source” - Ionos bevonás szikrapárologtató forrással (g)
- „Ion Beam-Assisted Deposition with a Thermal Evaporation Source and Ion Bombardment from an Ion Gun” - Ion sugaras depozíció termikus párologtató forrással és külön ionforrással (h)

A felsorolt technológiák közül a „Sputter deposition in Plasma Environment” vagyis a vákuumporlasztás plazma környezetben azon belül is a magnetronos porlasztás kerül részletesebb bemutatásra, mivel ez a technológiát alkalmaztunk a kutatás során.

Magnetronos porlasztás során a részecskeforrás vagy másnéven target felszínén létrehozott argon plazmában lévő nagyenergiájú argonionok összeütköznek a target felszínén található részecskékkel. A momentumátadás hatására a felszínen található atomok, fizikai módon kiszakadnak a korábbi környezetükből és elektromosan töltött állapotba kerülnek. A kiszakadt atomokat az áramló argon a szubsztrát felé tereli. (5. ábra a.)

Az argonplazmát úgy hozzuk létre, hogy nagy tisztaságú argongázt áramoltatunk át olyan térrészen, ahol néhány száz voltos elektromos potenciál különbséget csatolunk ki. Ennek hatására az argongáz argonionná alakul. Az argonplazma sűrűségét és ezáltal a leválasztott részecskék mennyiségét mágneses térrel növeljük meg. (5. ábra b.) A targettól távolodó töltött részecskéket a Lorentz-erő visszatéríti a target felé. Ezzel a technikával a magnetronos porlasztás hatékonyságát növeljük meg.



5. ábra: a. Magnetronos porlasztás sematikus ábrája, b. Plazma sűrűségének megnövelése mágneses térrel [19]

Az elektromos potenciál kicsatolásához áramforrásra van szükség. Többféle áramforrás típus létezik.

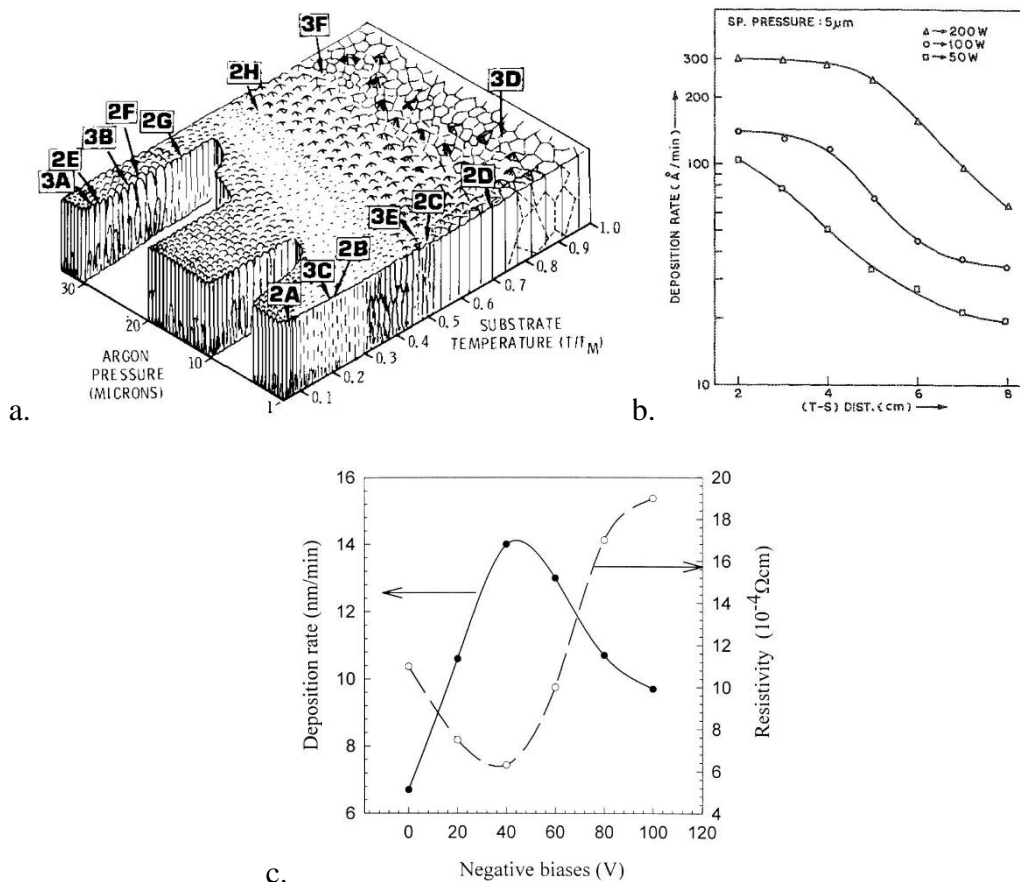
- egyenáramú áramforrás
- váltakozó áramú áramforrás
- „High Power Impulse Magnetron Sputtering” áramforrás - Nagy teljesítményű impulzus üzemű magnetronos porlasztó áramforrás

A különböző áramforrások különböző módon hozzák létre az elektromos potenciálkülönbséget, emiatt a különböző áramforrással előállított argonplazmában lévő részecskék energiája eltérő lesz. Ezáltal a leválasztott részecskék energiája sem lesz megegyező, így különböző szerkezetű vékonyréteget hoznak létre eltérő sebességgel. Ez azt jelenti, hogy a különböző áramforrások különböző szerkezetű vékonyréteget hoznak létre különböző sebességgel.

A leválasztott részecskék energiáját ezen kívül befolyásolni lehet az alkalmazott depozíciós nyomással, a szubsztrát hőmérsékletével, a magnetronok szubsztráttól való távolságával és a szubsztrátra kicsatolt a fématomokat „gyorsító” elektromos tér segítségével. (BIAS)

John A. Thornton az 1970-es években megmutatta, hogy a fizikai leválasztás során alkalmazott depozíciós nyomás és szubsztrát hőmérséklet miképpen változtatja meg a leválasztott atomok energiáját (mobilitását) és egyúttal a vékonyréteg szerkezetét tiszta fémek esetében. [20] Thornton arra a megállapításra jutott, hogy a depozíciós nyomás növelésével és a szubsztrát hőmérséklet növekedésével, a vékonyréteg szerkezete oszlopos szerkezetből átalakul egyforma nagyságú szemcsés felépítésűvé. (6. ábra a.)

Egy 1989-es tanulmányban megmutatták, hogy indium ón oxid (ITO) vákuumporlasztása közben váltakozó áramú áramforrás esetén a target-szubsztrát távolság növelésével és a kicsatolt teljesítmény csökkentésével egyaránt lecsökken a rétegleválasztás sebessége. (6. ábra b.) [21]



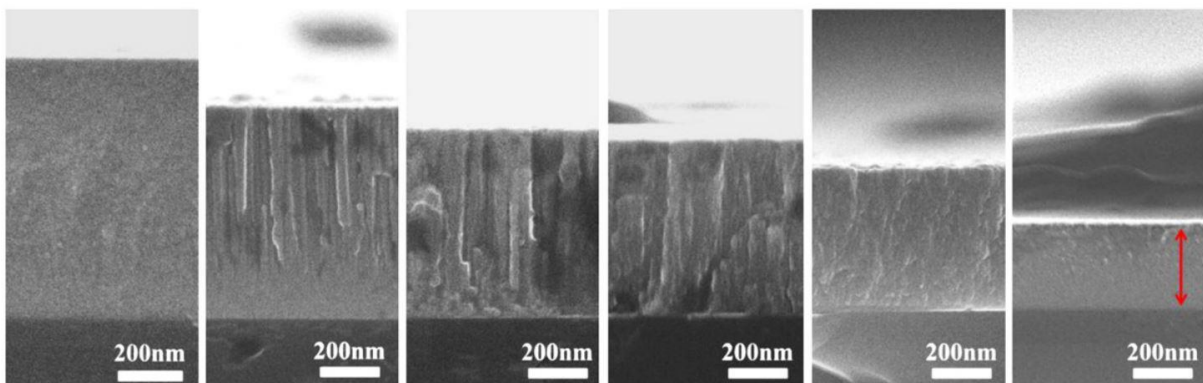
6. ábra: **a.** Thornton diagramm. [20] **b.** A rétegleválasztás sebessége a target-szubsztrát távolságának a függvényében különböző kicsatolt teljesítmények esetében. [21] **c.** Rétegleválasztás sebessége a szubsztrátra kicsatolt teljesítmény függvényében [22]

Egy 2000-ben kiadott publikáció ITO vákuumporlasztása során a BIAS hatását vizsgálta. [22] Megmutatták, hogy a szubsztrátra kicsatolt negatív feszültség egy bizonyos mértékig növeli a rétegleválasztás sebességét, majd csökkenti. (6. ábra c.)

2.4 Fémüveg vékonyréteg

Abban az esetben, ha a leválasztott vékonyréteg nem rendelkezik kristályszerkezettel, fémüveg vékonyrétegeknek nevezzük. A fémüveg vékonyrétegek is rendelkeznek fémüvegektől megszokott egyedülálló tulajdonságokkal. Fémüveg vékonyrétegeket elő lehet állítani vákuumporlasztással (vacuum evaporation), vákuum párologtatással (Sputter deposition) és kémiai reakcióval (solid-state reaction).

H. J. Leamy és A. G. Dirks már az 1970-es években is választottak le fémüveg vékonyréteget vákuumporlasztással. [23] Ekkor megfigyelték ahogy azt J. A. Thornton leírta, hogy fizikai rétegleválasztás során az atomok limitált mobilitása a szubsztrát felszínén HoCo összetételű fémüveg vékonyrétegek esetében is okozhatnak oszlopos növekedést. Egy Tajvani kutatócsoport 2013-ban ugyan ezt az oszlopos növekedést figyelte meg Zr alapú fémüveg vékonyrétegek esetében. (7. ábra) [24]



7. ábra: Különböző paraméterek mellett leválasztott Zr alapú fémüveg vékonyrétegek keresztmetszeti képe [24]

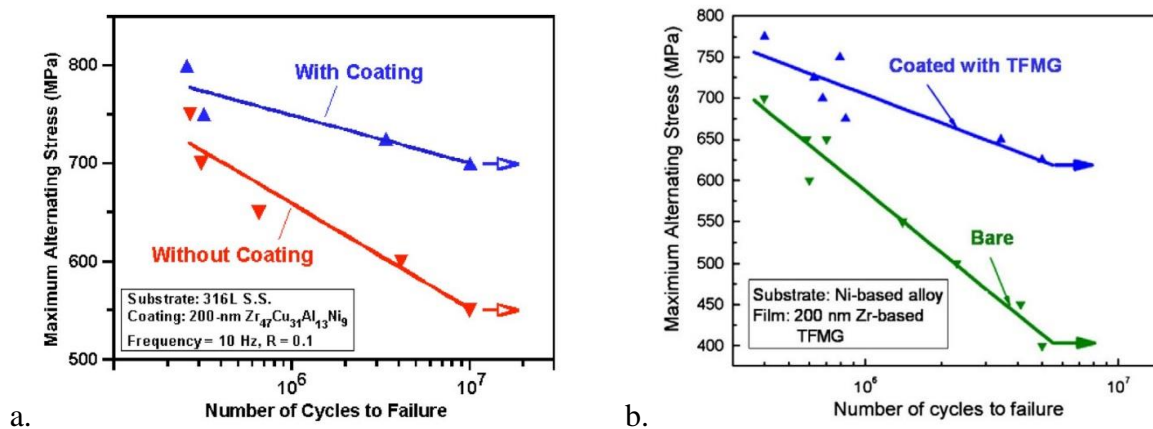
Mindkét esetben azt a konklúziót vonták le, hogy az oszlopos növekedés ellenére a vékonyrétegek amorf szerkezetűek. A leválasztás paramétere miatt alakulnak ki nagyobb sűrűségű zónák a filmben, amiket körbe fognak kisebb sűrűségű zónákat és ezeket lehet pásztázó elektronmikroszkópban úgy látni, mintha oszlopos növekedésűek lennének.

2.5 Fémüveg vékonyréteg alkalmazásai

A fémüveg vékonyrétegek kutatása jelenleg is folyik. A tény, hogy viszonylag fiatal anyagról van szó mi sem támasztja alá jobban, hogy ezidáig mindössze két nagyobb mű született, ami

összefoglalja a fémüveg vékonyréteg kutatásban eddig elért eredményeket. [25], [26] A fémüveg vékonyrétegek alkalmazásait ezen cikkekre támaszkodva mutatom be.

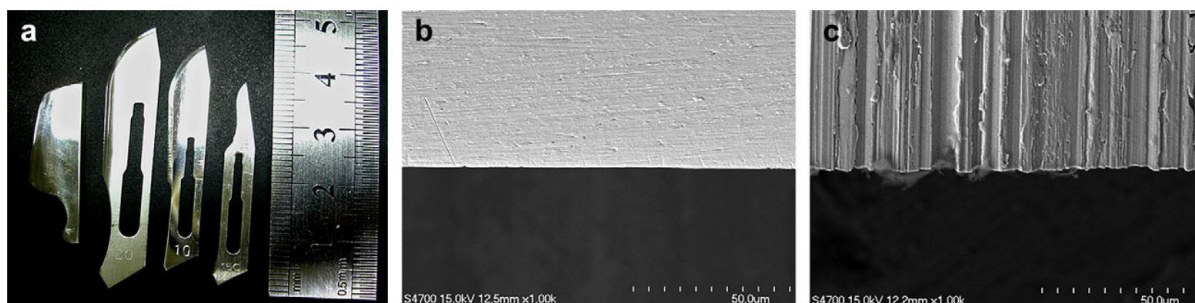
A fémüveg vékonyrétegek felhasználása elsősorban a mikro-elektromechanikai rendszerek alkatrész bevonataként jellemző. Egy 2006-os tanulmány megmutatta, hogy 316L rozsdamentes acélnak 200 nm vastag $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$ összetételű fémüveg vékonyréteg bevonat hatására a kifáradási élettartama 30-szorosára nőtt, 30%-al nagyobb kifáradási határ mellett. (8. ábra a.) [27] Ez volt az első bizonyítéka annak, hogy a fémüveg vékonyréteg bevonatok segítségével hasonló hatást lehet elérni, mint a keménybevonatokkal. Egy évvel később ugyan ezt a hatást mutatták ki Ni alapú szubsztrát esetében is. (8. ábra b.) [28]



8. ábra: A maximális alternáló feszültség a kifáradási ciklusok függvényében. **a.** 316L rozsdamentes acél esetében [27] **b.** Ni alapú ötvözet esetében [28]

A fémüveg vékonyrétegek alkalmazása javasolt az orvosi eszközök bevonataként is. Egy 2016-os tanulmány $ZrCuAlAg$ összetételű fémüveg vékonyréteg ötvözetek antibakteriális tulajdonságait vizsgálta. [3] Azt találták, hogy magasabb antibakteriális tulajdonságot azok a $ZrCuAlAg$ ötvözetek, ahol az ötvöző elemek mennyisége $Zr = 30 - 50\%$, $Cu = 33 - 36\%$, $Al = 10 - 25\%$, $Ag = 5 - 10\%$. Ebből látszik, hogy az antibakteriális tulajdonság érzékeny a Cu és Ag jelenlétére, míg kevésbé érzékeny a Zr és az Al elemek jelenlétére.

J.C. Huang, J.P. Chu és J.S.C. Jang 2009-ben megjelent publikációjában rámutatott arra, hogy pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva, milyen különbség van a kereskedelemben kapható S-15C típusú (marteniztes rozsdamentes acél) penge éle, és egy Zr alapú fémüveg penge éle között. [29] A fémüveg vékonyrétegek felülete és éle sokkal egyenletesebb. Ez még egy olyan tulajdonság, ami lehetővé teszi az anyag alkalmazását orvosi eszközök bevonataként.



9. ábra: a. Kereskedelemben kapható és Zr alapú fémüveg pengék. b. Zr alapú penge éle. c. Kereskedelemben kapható S-15C típusú penge éle. [29]

További mikroelektronikai és optoelektronikai alkalmazásként megemlíthető, hogy ZrCu alapú fémüveg vékonyréteg alkalmazásával teljesítménynövekedést lehet elérni az indium ón oxid (ITO) elektródák esetében, amelyet a folyékony kristályos kijelzőkben (LCD) használnak fel. [30] Másik elektronikai példa fémüveg vékonyréteg anyagok alkalmazására az úgynevezett „resistive random acces memory” (RRAM) modulok gyártása. [31]

2.6 (Nano)Kompozitok

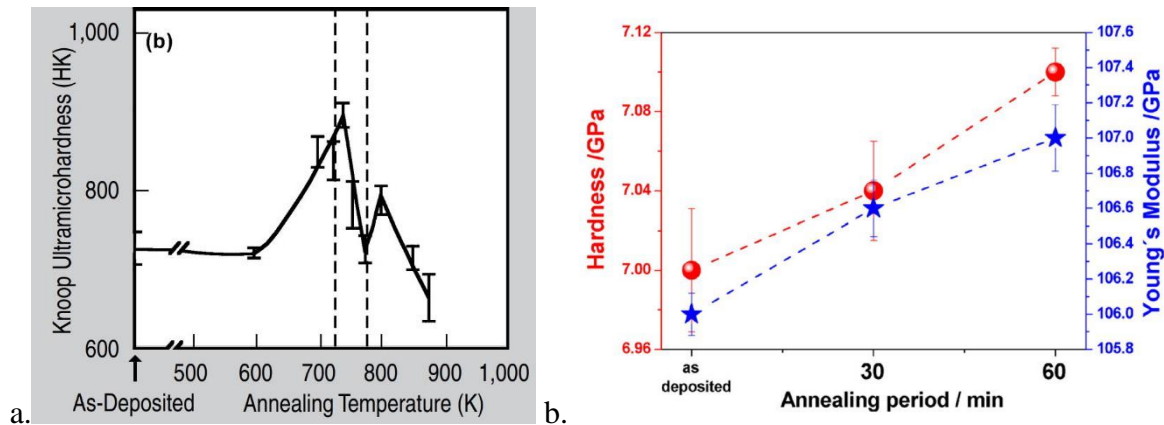
A kompozitok olyan anyagok, amely kettő vagy több önálló lényegesen eltérő szerkezetű anyagból épül fel, egy olyan kívánt tulajdonság (fizikai, kémiai, stb.) elérése érdekében, amely egyik önálló anyagra sem jellemző. A kompozitot felépítő anyagok önállóan elkülönülnek a kompoziton belül is. Az alapanyagot mátrixnak nevezzük, míg a többi elemet második fázisnak. A ma legnépszerűbb kompozitok a szálerősítésű műanyagok, viszont a második fázis sokféle szerkezetű lehet, pl. rövid szál, hosszú szál, részecske, stb.

A kutatás során vizsgálat alá vont anyag fémüveg mátrixú nanorészecske második fázisú vékonyréteg volt. Ha a második fázisú anyag méretei nanométeres tartományba esnek, abban az esetben nanokompozitokról beszélünk. Tehát a kutatás során egy nanokompozit mechanikai tulajdonságait vizsgáltam.

2.7 Mechanikai erősítés nanorészecskékkel

A már bemutatott „shear transformation zone” (STZ) modell szerint a shear transformation zónák mérete meghatározza a fémüveg alakíthatóságát illetve méretnövekedésük a fémüveg töréséhez vezet. Az „shear bands”-ek mozgását, így az „shear transformation” zónák növekedését meg lehet állítani. Tanulmányok rámutattak, hogy a fázis kiválás általi parciális kristályosodás megtudja állítani a nyomófeszültség hatására kialakuló nyírási sávok mozgását. [2], [32] Ennek hatása van az anyag makroszkopikus tulajdonságaira is, pl. képlékeny alakíthatóság, keménység.

A fémüvegek hőkezelés hatására parciálisan kikristályosodnak, ezáltal bizonyos tartományban nő a keménységük. Abban az esetben, ha a hőkezelés hőmérséklete meghaladja az üvegképző hőmérséklet ez a hatás mérséklődik. [33] A magnetronos porlasztással létrehozott $Cu_{51}Zr_{42}Al_4Ti_3$ fémüveg vékonyréteget 100 K/min fűtési sebességű hőkezelésnek vetették alá. A keménységmérést Knoop keménység mérővel mérték. (10. ábra a)

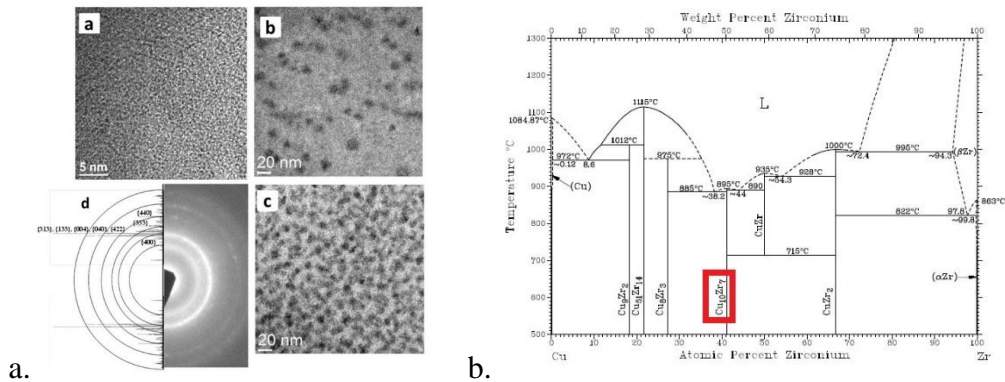


10. ábra: a. $Cu_{51}Zr_{42}Al_4Ti_3$ összetételű fémüveg vékonyréteg keménysége a hőkezelés hőmérsékletének függvényében. [33], b. $Zr_{59}Cu_{41}$ összetételű fémüveg vékonyréteg keménysége és rugalmassági modulusa 30 vagy 60 perces 370°C -os hőkezelés után [34]

Hasonló változást figyeltek meg egy 2016-os publikációban. [34] Magnetronos porlasztással leválasztott $Zr_{59}Cu_{41}$ összetételű fémüveg vékonyréteget 370°C hőmérsékletű 30 vagy 60 perc hosszú hőkezelésnek vetették alá. A mechanikai tulajdonságokat (keménység, rugalmassági modulus) nanoindentációval határozták meg. (10. ábra b.)

2.8 Nanorészecskével szennyezett fémüveg vékonyréteg

Mikrostrukturális inhomogenitást létre lehet hozni fémüvegek esetében -a metastabil állapot miatt- hőkezelés általi fáziskiválással. A hőkezelés során kiváló második fázis a fémüvegből „olvad ki”. Ezen technológia esetében egyértelmű, hogy a nanokristályok a fémüveget felépítő anyagok által közösen alkotott szövetelemek lesznek. Erre példa a $Zr_{59}Cu_{41}$ összetételű fémüvegből hőkezelés hatására $Cu_{10}Zr_7$ intermetallikus vegyület válik ki. [34] A szakirodalomban eddig csak ilyen, hőkezelés által létrejött fémüveg mátrixú nanokristályos kompozitokat vizsgáltak.

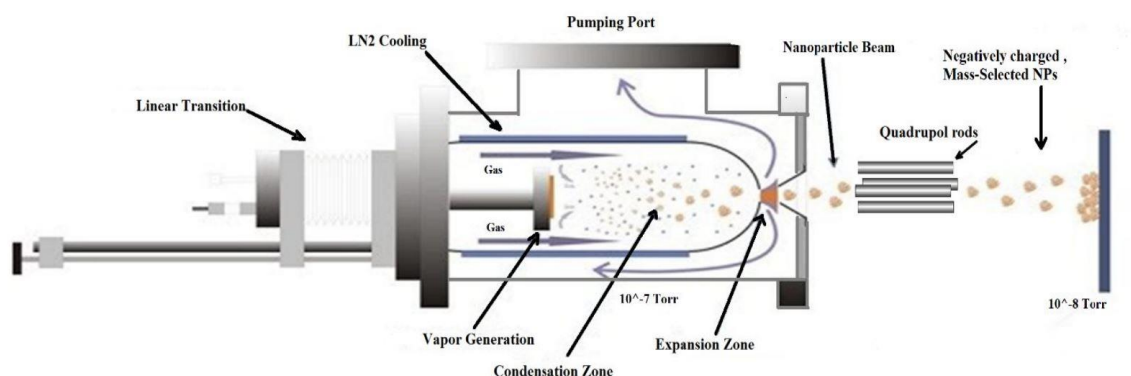


11. ábra: a. Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp képek $Zr_{59}Cu_{41}$ mátrixú $Cu_{10}Zr_7$ második fázisú nanokompozitról. (a) hőkezelés előtt, (b) 30 perces hőkezelés után, (c) 60 perces hőkezelés után, (d) összetétel analízis [34] b. Cu-Zr fázisdiagramja [35]

2.9 „Terminated gas condensation”

A brit Mantis Deposition Ltd. kifejlesztett fizikai rétegleválasztó kamrákhoz egy olyan magnetronos porlasztót, ami a részecskeforrásból nem atomokat választ le, hanem nanorészecskéket. [36] Ezt „energetic cluster impact” [37] vagy „gas-aggregation” [38] vagy „terminated gas condensation” [39] technikának nevezzük. A „terminated gas condensation” technika segítségével fizikai rétegleválasztás közben a leválasztott vékonyrétegbe nanorészecske második fázist is be tudunk vinni. Ez a technika eltér az eddigi szakirodalomban látott hőkezelés által véghezvitt parciális kristályosítástól. A „terminated gas condensation” technika lehetőséget ad olyan nanorészecskék bevitelére a fémüveg vékonyrétegbe, amely nincs is benne az eredeti filmben.

Ilyen módon történő fémüveg alapú nanokompozit készítésről a szakirodalomban még nem számoltak be.

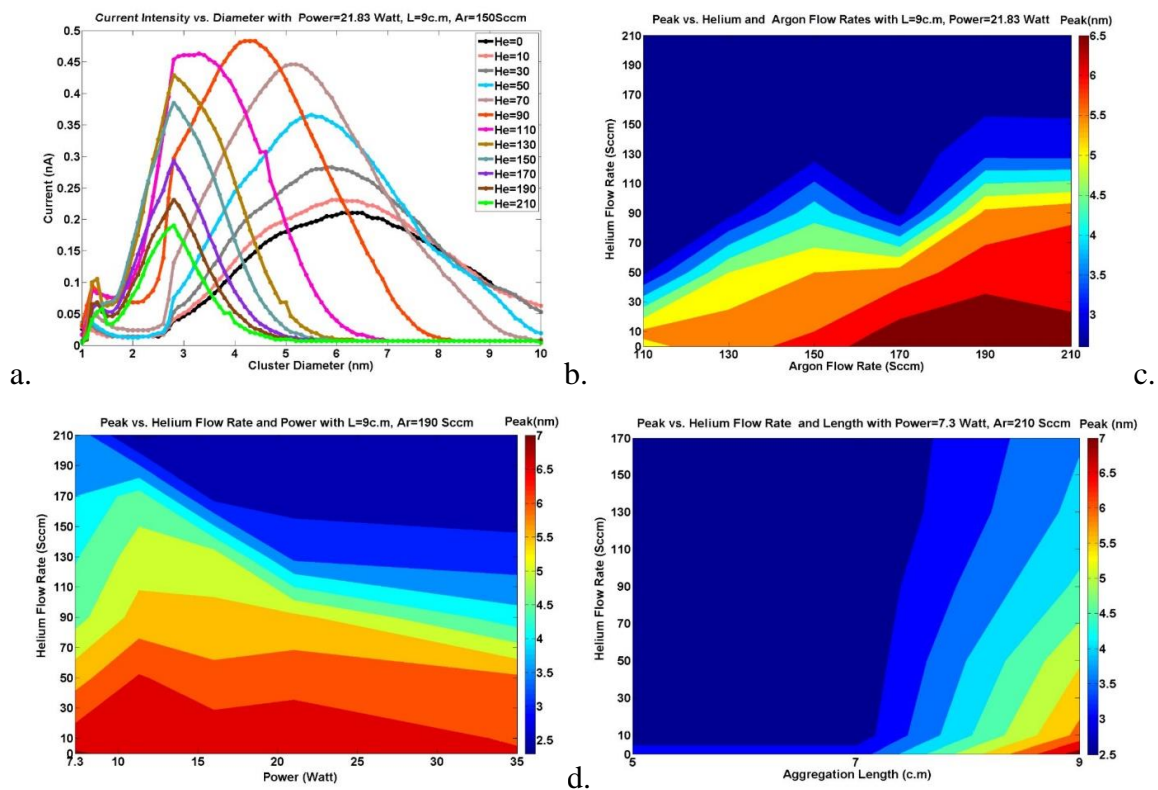


12. ábra: Mantis Deposition Ltd. által kifejlesztett nanorészecske generátor sematikus ábrája. [40]

A technológiát először 1980-ban publikálták „energetic cluster impact” néven. [41] A technológia alapja a magnetronos porlasztás. A fizikai módon leválasztott részecskék egy

szabályozott hőmérsékletű relatíve magas nyomású zárt térbe kerülnek. (agregációs zóna) Az ebben a térrészben eltöltött idő alatt a részecskék összeütköznek és többségük elektromosan töltött nanorészecskéket alkotnak. A nanorészecskék kialakulásának termodinamikai feltétele, hogy a zárt tér hőmérséklete alacsonyabb legyen, mint a leválasztott részecskék hőmérséklete. Ebben az esetben a leválasztott atomok leadják a belső energiájukat a környezetüknek és így egy másik atommal való ütközés során nagyobb az esélye annak, hogy a belső energiájuk lecsökkenése miatt, együtt folytassák az útjukat, így elősegítve a nanorészecske képződést.

A nanorészecskék mennyiségét és méretét egyéb paraméterek is befolyásolják, mint például a magnetronos porlasztóra kicsatolt teljesítmény, a porlasztás közben használt argon és néhány esetben hélium mennyisége és az agregációs zóna nagysága. Egy kutatócsoport 2016-ban megvizsgálta a „terminated gas condensation” technológia paraméter függését Mn részecskeforrás esetében. [40] A vizsgálat során Mantis Deposition NanoGen50 típusú nanorészecske generátort használtak. A nanorészecskék méretének és mennyiségének mérését négypólusú tömegspektrométerrel végezték. (13. ábra)



13. ábra: Mn nanorészecskék mérete és mennyisége a paraméterek függvényében. a. A nanorészecskék mennyisége és méreteloszlása a He áram függvényében b. A nanorészecske eloszlás maximumának helyzete az Ar és He áram függvényében c. A nanorészecske eloszlás maximumának helyzete a magnetronra kicsatolt teljesítmény és He áram függvényében d. A nanorészecske eloszlás maximumának helyzete az agregációs zóna mérete és a He áram függvényében. [40]

2.10 Vékonyrétegek mechanikai tulajdonságainak mérése

A mechanikai tulajdonságok mérése két csoportba oszthatók.

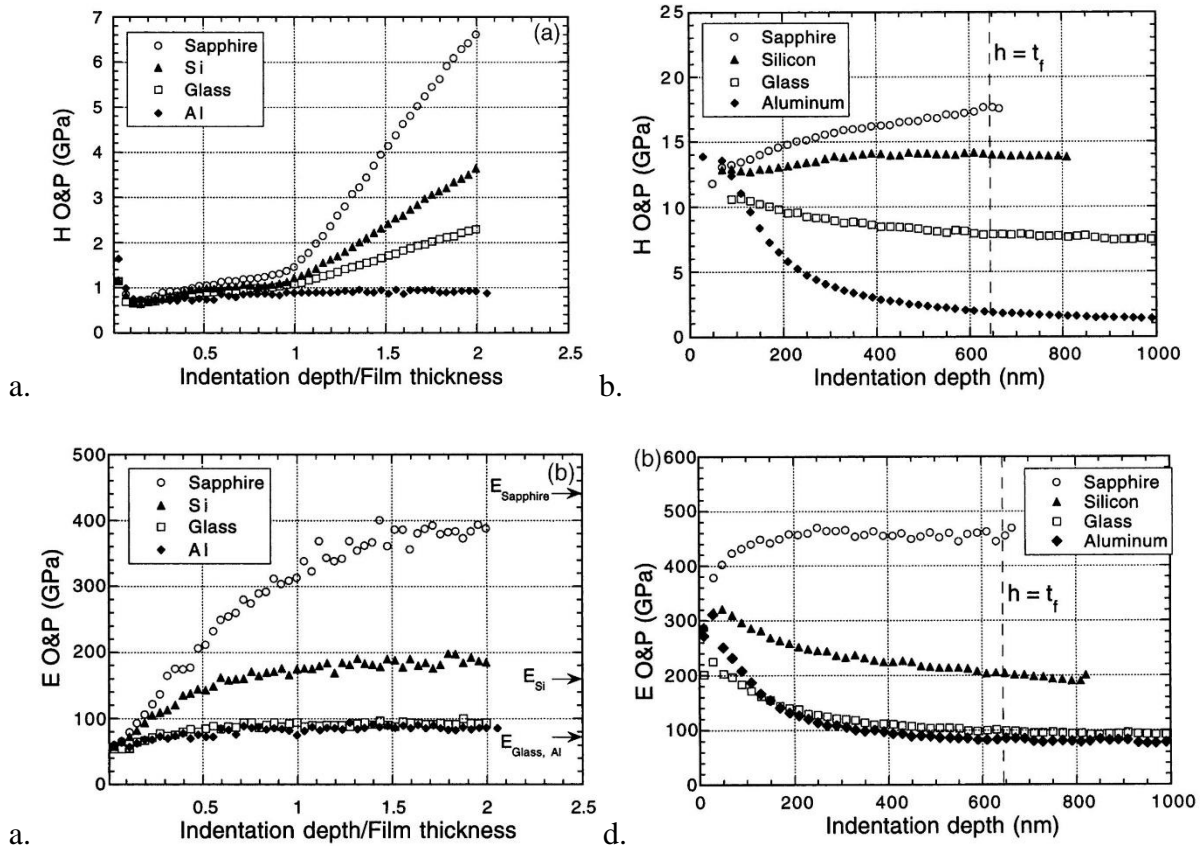
- az anyag mechanikai tulajdonságainak mérése, amely független a geometriától. pl.: keménység-, rugalmassági modulus-, szakítószilárdság mérése
- A szerkezet ellenőrzése egy adott feladat elvégzésére, ez nem független a geometriától. pl.: alkatrészek ellenőrzése kifáradásra

A kutatás során létrehozott anyag vékonyréteg formában lett előállítva és ennek az anyagnak a geometriafüggetlen mechanikai tulajdonságainak a meghatározása volt a cél.

A vékonyrétegek geometriafüggetlen mechanikai tulajdonságainak a mérése nem triviális feladat. A vékonyrétegek vastagsága definícióból nem haladja meg a néhány mikrométert. Ebből az okból kifolyólag a hagyományos szakítóvizsgálatok nem jöhettek szóba. Vékonyrétegek mechanikai tulajdonságainak mérésére elterjedt eljárás a keménységmérés. A keménység mérés meghatározza az anyagok ellenállóságát a képlékeny deformációval szemben. A különböző keménységmérési technikák más skálával rendelkeznek, így nem lehet őket egyértelműen összehasonlítani. Kis méretekben keménységmérésre a nanoindentáció a jellemző eljárás.

A vékonyrétegek rendszerint a szubsztrátra, hordozóra vannak leválasztva. Keménységmérés közben számolni kell azzal, hogy a mért mechanikai tulajdonságokra hatással lesz a vékonyrétegen kívül a szubsztrát mechanikai tulajdonságai. Ez az úgynevezett szubsztrát hatás. Egy 2002-es kutatás, ami a szubsztrát hatás jelenségét vizsgálta megmutatta, hogy keménység mérésnél, kemény szubsztrát és lágy vékonyréteg esetén a szubsztrát hatás elhanyagolható. (pl. Al vékonyréteg Si vagy üveg szubsztráton, 14. ábra a.) Fordított esetben -lágy szubsztrát, kemény vékonyréteg- hatása volt a szubsztrátnak a keménységmérésre. (pl. W vékonyréteg Al vagy üveg szubsztráton, 14 ábra b.) Ebben az esetben a szubsztrátnak akkor nincs hatása a vékonyréteg keménységének a mérésére, ha a keménységmérés mélysége kevesebb mint 10%-át teszi ki a vékonyréteg vastagságának. [42]

A rugalmassági modulus esetében nem lehet ilyen egyszerű következtetéseket levonni. A rugalmas mező kiterjed a szubsztrátra is, ezáltal a szubsztrát hatás nagyban befolyásolja a rugalmassági modulus mérés eredményét. (14. ábra c. d.)



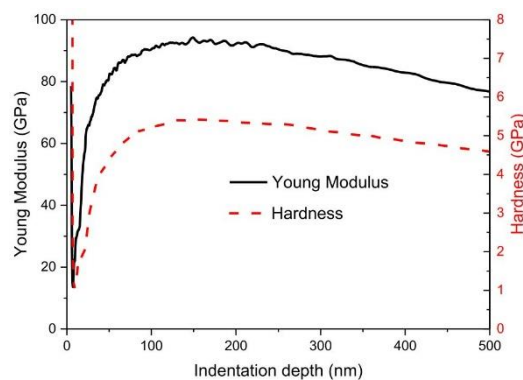
14. ábra: a. Al vékonyréteg keménységmérése nanoindentációval különböző szubsztrátokon. b. 650 nm vastag W vékonyréteg keménységmérése nanoindentációval különböző szubsztrátokon. c. Al vékonyréteg rugalmassági modulus mérése nanoindentációval különböző szubsztrátokon. d. 650 nm vastag W vékonyréteg rugalmassági modulus mérése nanoindentációval különböző szubsztrátokon. [42]

3 Célkitűzés

A kutatásom egy alapkutatás, ami a fémüveg vékonyrétegek mechanikai tulajdonságait hivatott megvizsgálni. Ez egy korábbi alapkutatás folytatása, ami szintén az Empa anyagkutatóintézetben zajlott. [43] Ipach Robin Máté diplomamunkájában *ZrCu*, *ZrCuAl*, *ZrCuAg* és *ZrCuTi* fémüveg vékonyrétegek termikus stabilitását és üvegeképző hajlamát vizsgálta. Rámutatott arra, hogy a *ZrCuAg* és *ZrCuAl* fémüveg vékonyrétegek, nagyon jó termikus stabilitást és széles összetételi tartománnyal rendelkeznek, amelyen belül a vékonyréteg szerkezete amorf.

A Zr alapú fémüveg vékonyrétegeket számos helyen felhasználgják. Kezdve az optoelektronikai alkalmazásokkal, át a mikro-elektromechanikai alkalmazásokon, egészen az orvosi eszközök bevonatáig. A *ZrCuAlAg* kémiai összetételű fémüveg vékonyréteg, kiváló antibakteriális tulajdonságot mutat. Ezen példák jól mutatják, hogy a Zr alapú fémüveg vékonyrétegek hatalmas potenciállal rendelkeznek a bevonatok között. Érdemes tehát ezen anyagokban rejlő további lehetőségeket megvizsgálni.

Robin a munkájának a folytatásaként választottam ki a *ZrCuAg* összetételű fémüveg vékonyréteget, hogy mechanikai vizsgálatokat végezzek rajta. A Zr alapú fémüveg vékonyrétegek mechanikai tulajdonságait már többen vizsgálták. Az irodalomban megtalálhatóak a keménység és rugalmassági modulus értékek. [44]



15. ábra: $Zr_{39}Cu_{36}Ag_{22}$ összetételű fémüveg vékonyréteg keménysége és rugalmassági modulusa a nanoindentáció mélységének a függvényében [44]

Az irodalomban nem található jelen pillanatban olyan publikáció, amely olyan nanorészecskével szennyezett fémüveg vékonyréteget vizsgálna, amely nem hőkezeléssel lett létrehozva. A „terminated gas condensation” technika megadja azt a lehetőséget, hogy a *ZrCuAg* fémüveg vékonyréteget bármilyen más anyagú nanorészecskével szennyezzük. Az

ilyen módon előállított nanokompozitok a szakirodalomban még nem kerültek vizsgálat alá. Ezért az elvégzett munka ebből a szempontból egyedülállónak mondható.

Ahogy az irodalomkutatás fejezetben be lett mutatva a nyírási sávok mozgását, így a „shear transformation” zónák növekedését a nanorészecskék megakadályozzák. Ez változást eredményez a fémüveg képlékeny alakíthatóságában, ezen kívül a nanorészecskék egyes esetekben változást okoznak az anyag keménységében és rugalmassági modulusában. A vizsgált fémüveg vékonyréteg formában előállítva, így a képlékeny alakíthatóságát nem triviális, hogy hogy lehet megmérni. Egyéb geometriafüggetlen mechanikai tulajdonságokat mint a keménység és a rugalmassági modulus nanoindentáció segítségével lehet jellemezni.

A projekt során arra számítottak, hogy a TGC technikával létrehozott *ZrCuAg* kémiai összetételű fémüveg vékonyréteg és W és Cu nanorészecske második fázisú vékonyrétegek magasabb keménységgel és rugalmassági modulussal rendelkeznek, mint a nanorészecske nélküli ugyanolyan kompozíciójú *ZrCuAg* fémüveg vékonyrétegek.

4 Felhasznált módszerek, eszközök bemutatása

A kutatás során fémüveg vékonyrétegek, illetve fémüveg nanokompozitokat választottam le szilícium egykristályra. A következőkben a felhasznált szubsztrát, a fizikai réteg leválasztó rendszert, illetve az analízis közben felhasznált technológiákat mutatom be.

4.1 Szubsztrát bemutatása: Szilícium egykristály

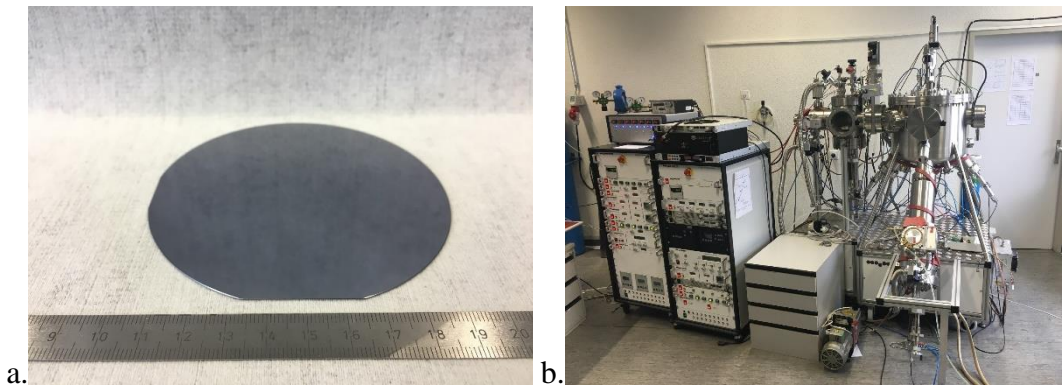
A szilícium sötétszürke, fémesen csillogó kemény anyag. A rendszáma 14, vegyjele Si. Elektromos vezetés szempontjából a félvezetők közé tartozik. Félvezetők közül épülnek fel az elektronikában az egyenirányító diódák, tranzisztorok, tirisztorok, ledek, fotodiódák, stb. Ezek alapján kijelenthető, hogy a szilícium az egyik legáltalánosabban használt anyag a félvezető iparban. A szilíciumot a félvezető ipar leggyakrabban egykristály formában használja fel. A szilícium egykristály folytonos szerkezetű, diszlokációtól és rácsihibától mentes kristály. Ezek előállítása nagy tisztaságú, teljes mértékben kontrollált folyamatok segítségével történik, ilyen pl. a Czochralski eljárás. Mivel az egykristályok igen nagy tisztaságú homogén anyagok, többek között a mechanikai tulajdonságaik nagyon pontosan meghatározhatók. Anyagtechnológiai vizsgálatok során ez egy fontos szempont. A szilícium egykristály ostya kereskedelemről egyszerűen beszerezhető, nagy számú félvezető ipari alkalmazása miatt. A felsoroltak miatt a kutatás során szilícium egykristály ostyát választottam a szubsztrát anyagának.

4.1.1 A Si egykristály ostya bemutatása

A felhasznált Si ostya egy 100 mm átmérőjű, $525 \pm 25\ \mu\text{m}$ vastagságú lapos henger, amiből két szeletet levágtak. (16. ábra a.) Az ostyában az egykristály orientációja meg van határozva, a levágott szeletek mutatják a kristályorientáció irányát. A szilícium egykristály anizotropikus tulajdonságot mutat, ez azt jelenti, hogy a Si szubsztrát mechanikai tulajdonságai a különböző kristálytani irányoktól függően különböző értéket mutatnak. A felhasznált Si ostya felső lapja az $\langle 100 \rangle$ sík, a rá merőlegesen mérhető rugalmassági modulus 130 GPa , a keménység pedig $12,75\text{ GPa}$.

4.2 Fizikai rétegleválasztás (PVD)

Az elkészített mintákat magnetronos porlasztással készítettem. A felhasznált fizikai rétegleválasztó rendszer az angol Mantis Deposition Ltd. terméke. (16. ábra b.) A Mantis Deposition Ltd. specialista depozíciós rendszerek fejlesztésében. A következőkben a rendszer egyes elemei kerülnek bemutatásra.



16. ábra: a. Szilícium egykristály ostya. b. A Mantis rétegleválasztó rendszer.

4.2.1 Vákuumkamra bemutatása

A felhasznált rendszer a Mantis Deposition Ltd. által tervezett kereskedelemben kapható fizikai rétegleválasztó kamrából (fő kamra) és az Empa és a Mantis Deposition Ltd. közös tervezésű atomi rétegleválasztó kamrájából (ALD kamra) áll, amely az úgynevezett „Load Lock”-ban foglal helyet. A rendszer képes ALD-PVD multiréteg vékonyréteget készíteni a vákuum megtörése nélkül. Ez a funkció a világon egyedülálló, rengeteg lehetőséget hordozva magával a vékonyrétegekutatás területén.

A kamra a szerteágazó kutatási témák igényeinek megfelelően moduláris. Így a kamrához többféle depozíciós berendezést lehet csatlakoztatni:

- „E-beam evaporation” - elektronsugaras párologtatás
- „Magnetron sputtering” - Magnetronos porlasztás
- „Thermal evaporation” - Termikus párologtatás
- „Nanoparticle deposition” - Nanorészecske leválasztás

A projekt során vizsgált mintákat magnetronos porlasztással és nanorészecske leválasztással készítettem.

4.2.1.1 Vákuumszivattyúk

A kamrában turbómolekuláris szivattyúk alakítják ki az ultranagy vákuumot. Olyan turbómolekuláris szivattyú, amelyek légköri nyomástól az ultranagy vákuum tartományáig tud üzemelni, nem létezik. Ezért a vákuumot kialakító rendszer kétlépcsős. Első lépésként elsődleges vákuumot alakít ki az elővákuum szivattyú, majd miután a nyomás eléri a turbómolekuláris szivattyúk működési határát, ($P < 1 \text{ mBar}$) a turbómolekuláris szivattyúk kialakítják az ultranagy vákuumot. ($P < 10^{-9} \text{ mBar}$)

A vákuumkamrában a nyomást kétfajta nyomásmérő szenzor méri. Erre azért van szükség, mert a szenzorok különböző nyomástartományokban pontosak. A

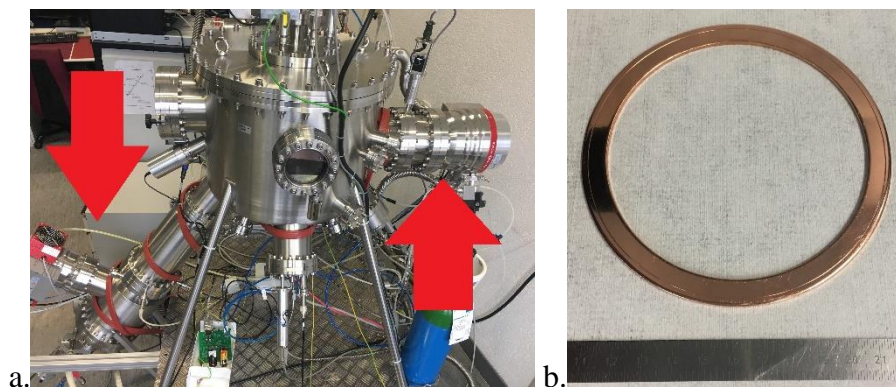
$$10^{-4} \text{ mBar} < P < 10^3 \text{ mBar}$$

tartományban egy úgynevezett Pirani szenzor méri a vákuumkamrában lévő nyomást. A

$$P < 10^{-4} \text{ mBar}$$

tartományban egy ionizációs elven működő szenzor méri a nyomást.

A fő kamrához 2 db turbómolekuláris szivattyú csatlakozik. Minkét turbómolekuláris szivattyúhoz ugyanaz az elővákuum szivattyú csatlakozik. (17. ábra a.)

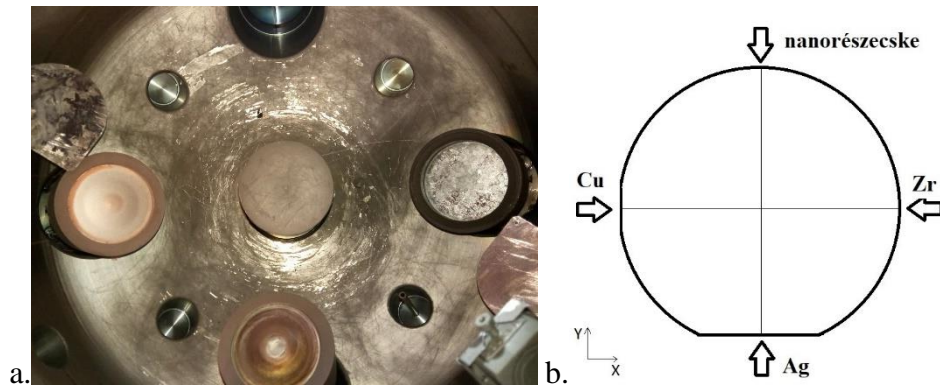


17. ábra: a. Turbómolekuláris pumpák, nanorészecske generátor, tömegspektrométer elhelyezkedése. b. Használt réz tömítés. A gyűrű szélén látható, ahogy a csatlakozó alkatrészek pereme nyomot hagyott a réztömítésben.

A kamra a többcélú felhasználás érdekében moduláris. Ez magában hordozza a funkcióváltás miatti szerelés számának megnövekedését. Ahhoz, hogy a vákuumkamra a szerelések elvégzése után is meg tudja tartani az ultranagy vákuumot, stabil tömítésrendszere van szükség. A vákuumkamrában fém-fém tömítéstípus használatos. Két vákuumkamra alkatrész közötti csatlakozásban egy puhafém alátét helyezkedik el, amelybe a csatlakozásoknál lévő peremek belemélyednek a vákuumkamra alkatrészek összeszorításakor. (17. ábra b.)

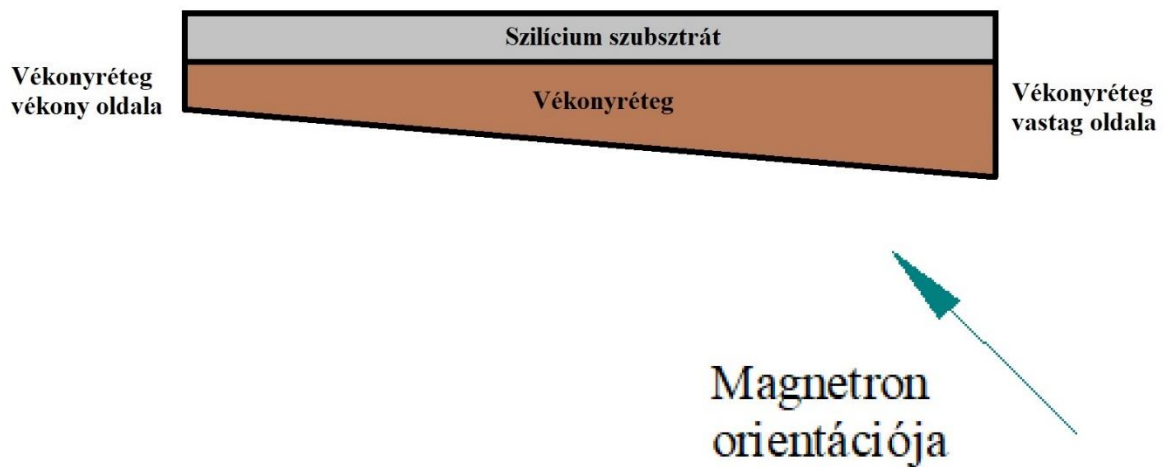
4.2.1.2 A magnetronok és a nanorészecske generátor elhelyezkedése

A fő kamrában 3 db magnetron és 1 db nanorészecske generátor található. Ezek a vákuumkamra alján helyezkednek el ugyanazon az átmérőn és a szubsztrát tartó felé állnak. (18. ábra a.)



18. ábra: a. A magnetronok és a nanorészecske generátor elhelyezkedése a kamrában felülnézetből. b. Sematikus ábra a magnetronok elhelyezkedéséről a vákuumkamrába behelyezett Si szubsztráthoz képest.

A magnetronok elhelyezkedése azt a következményt vonja maga után, hogy amennyiben a szubsztrát tartót nem fogatjuk a depozíció közben, a szubsztráton létrejövő vékonyréteg kompozíciós gradienst mutat, mivel a szubsztrát minden egyes pontja más távolságra esik a magnetrontól és a szubsztráton kicsapódó fémgőz mennyisége nagyban függ a magnetron és a szubsztrát távolságától. (19. ábra)



19. ábra: Egy magnetron által létrehozott vékonyréteg vastagság gradiensének sematikus ábrája

Hogyha mindhárom magnetron egyszerre választ le egy különböző anyagot ugyanarra a szubsztrátra, abban az esetben a vékonyréteg minden egyes pontjának más a kémiai összetétele.

A nanorészecske generátor távolabb helyezkedik el a kamrától, mint a többi magnetron. Ennek hatására a nanorészecskék aránya a vékonyrétegben mindig kevesebb lesz, mint a katódporlasztással leválasztott anyagok aránya, mivel -ahogy már az meg lett említve- a szubsztrátra kicsapódó fémgőz mennyisége nagyban függ a párolgó forrás és a szubsztrát távolságától.

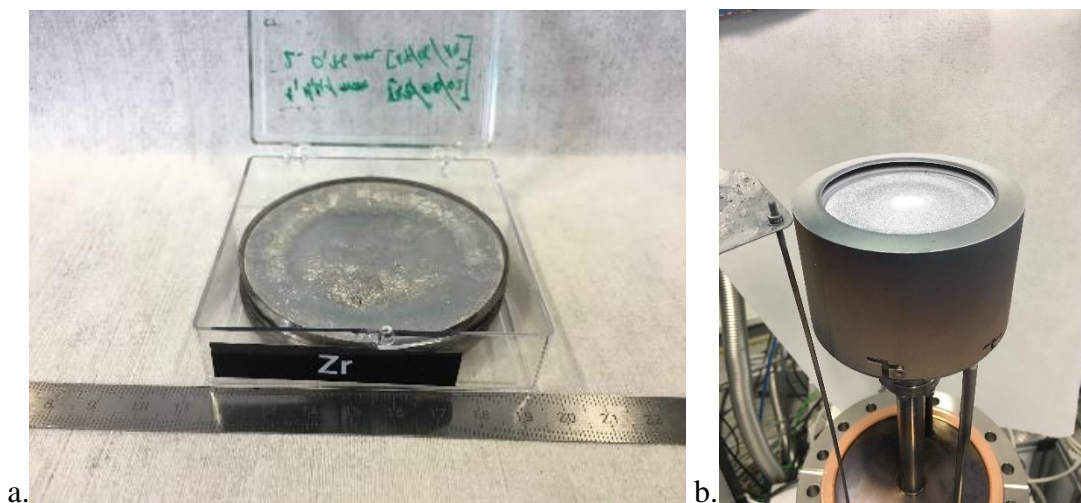
A nanorészecske generátor és a vákuumkamra közötti nagyobb távolság oka, hogy található közöttük egy négy pólusú tömegspektrométer. (21. ábra) Ez az eszköz méri a nanorészecske generátorból távozó nanorészecskék mennyiségét, illetve adott pillanatban lévő átmérő eloszlását.

A szubsztrát tartó a vákuumkamra tetején helyezkedik el. A szubsztrát lefelé, a magnetronok felé néz. A mintatartóban legfeljebb 4 inch-es ostyát lehet rögzíteni, vagy maximum 10 cm átmérőjű egyéb szubsztrátokat. A szubsztrát tartót lehet forgatni, függőleges irányban mozgatni, fűteni (800-900°C-ig), elektromos potenciált kicsatolni a szubsztrátra. (BIAS) A szubsztrát tartó hőmérsékletét egy termoelem méri.

A vákuumkamra rendelkezik egy kvarckristály mikromérleggel (QCM). Ez a szubsztrát tartó magasságában található, a mintatartó közelében. Ez az eszköz a rétegleválásztás közben tudja mérni a leválasztott réteg vastagságát, illetve a rétegleválásztás sebességét. Továbbá a vákuumkamrában lehetséges a reaktív rétegleválásztás is. Reaktív rétegleválásztás során a katódporlasztással leválasztott atomok miközben a szubsztrát felé tartanak, reakcióba lépnek egy vákuumkamrába bevezetett reakciógázzal, pl. oxigénnel. Ilyen módon oxid réteget is lehet választani a szubsztrátra.

4.2.2 Magnetronok

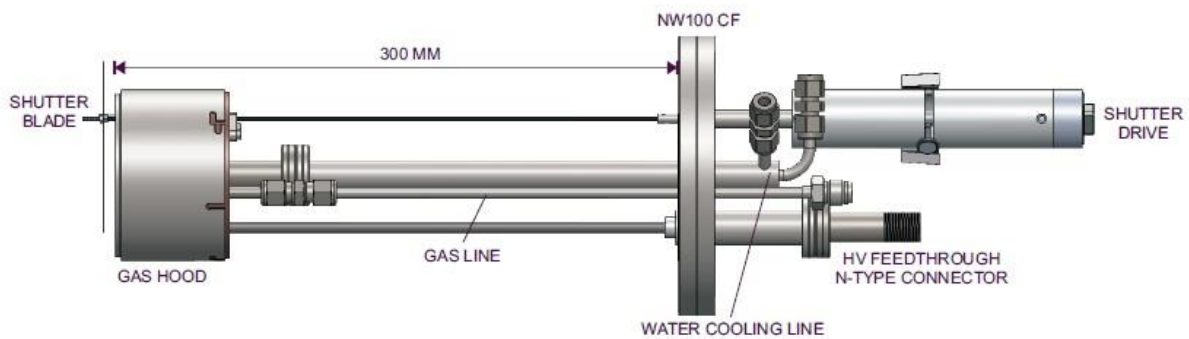
A mintákat magnetronos porlasztással készítettem. A vákuumkamrában található 3 db magnetron mindegyikébe 1 db 3 inch átmérőjű targetet lehet belehelyezni. A targetek anyaga sokféle anyag lehet. A legtöbb fém, dielektrikum leválasztható megnteronos porlasztással. Egy átlagos „target” legalább 99,95%-os tisztaságú.



20. ábra: a. 3 inches használt cirkónium target. b. Magnetron – a potenciálkülönbség, amely a plazmát gerjeszti a külső borítás és a target között jön létre.

Az 20. ábra a. képen látható, hogy a használt cirkónium target felszínéből az argon plazma gyűrű alakban választott le anyagot. Ez a magnetron felépítése miatt alakul így. (5. ábra b.) A target alatt egy mágnes található, ami a mágneses térnek segítségével a porlasztás közben keletkező másodlagos elektronokat visszatéríti a target felé. A mágneses tér iránya miatt, a plazma a target felett gyűrű alakba sűrűsödik, így onnan több anyag válik le a folyamat közben.

A felhasznált magnetronok felépítését a 21. ábra mutatja. A magnetront a vákuumkamrához NW100 CF típusú csatlakozáson keresztül lehet csatlakoztatni csavarok segítségével. A magnetronhoz kívülről csatlakozik az áramforrás, a hűtés, az argon gáz és a „shutter” másnéven az árnyékoló vezérlője. Az árnyékoló azokban az esetekben védi meg a targetet a szennyeződéstől, amikor a magnetron nincs használatban rétegleválasztás közben.

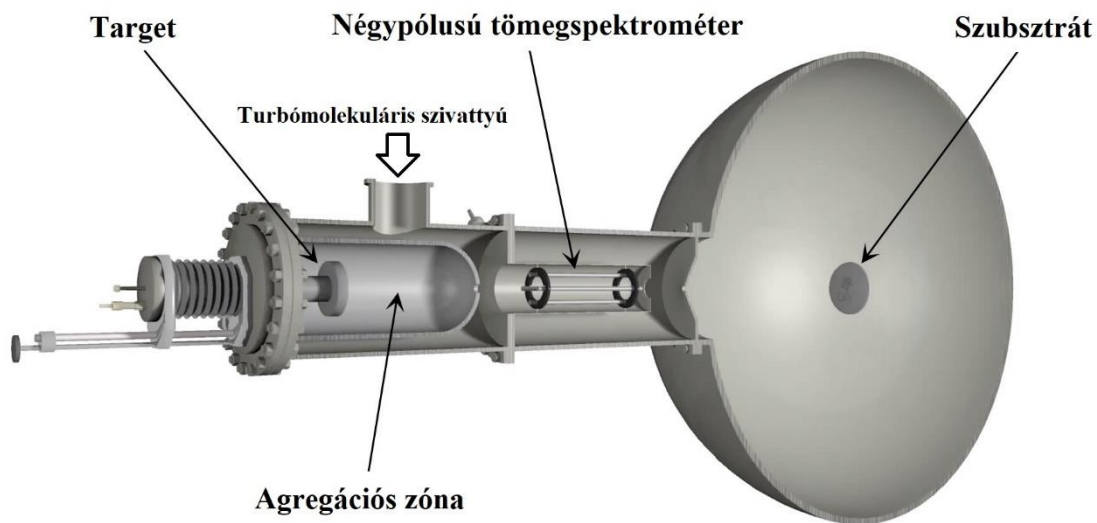


21. ábra: Magnetron felépítése

Minden egyes magnetronhoz többfajta áramforrást is lehetséges csatlakoztatni, úgy mint egyenáramú-, váltakozóáramú és HiPIMS áramforrást. Mindegyik áramforrástípus más szerkezetű plazmát hoz létre a target felszíne felett. Az áramforrás típusa és paraméterei hatással vannak a rétegleválasztás sebességére, a szubsztráton való rétegnövekedésre és a kialakult vékonyréteg szerkezetére egyaránt.

4.2.3 Nanorészecske generátor

A nanorészecskéket Mantis Deposition NanoGen50 berendezés segítségével állítottam elő, amely „terminated gas condensation” technikát használ. A nanorészecske generátor egy 2 inch átmérőjű target befogadására képes magnetronos porlasztóval rendelkezik.



22. ábra: Nanorészecske generátor felépítésének sematikus ábrája [45]

Az aggregációs zónában kialakult részecskék impulzusát a zónán kívül lévő nyomáskülönbség miatt kialakuló argonáramlás adja. A nyomáskülönbséget egy turbómolekuláris szivattyú alakítja ki, ami az aggregációs zóna fölött helyezkedik el közvetlenül. (22. ábra)

A 22. ábrán látható, a nanorészecske generátor az aggregációs zóna és a négypólusú tömegspektrométer miatt a fő kamrától távolabb helyezkedik el, mint a többi magnetron. Fontos még egyszer hangsúlyozni, a target és a szubsztrát távolsága meghatározó paraméter a vékonyréteg épülésének sebességében. Mivel a nanorészecske generátor távolabb helyezkedik el, a nanorészecskék mennyisége szignifikánsan kevesebb a leválasztott vékonyrétegekben, mint a magnetronos porlasztás során leválasztott anyagok mennyisége.

A nanorészecske generálás kulcsmomentuma az aggregációs zónában lejátszódó részecskék összeütközése. Termodinamikai szempontból azok a részecskék fognak nanorészecskéket alkotni az ütközés során, amelyeknek nincs elég belsőenergiájuk, hogy egyedül folytassák az útjukat. Ahhoz, hogy a megfelelő hőmérséklet biztosítva legyen részecskék számára a minél több és minél változatosabb átmérőjű nanorészecskék megalkotásához, az aggregációs zónát hűtőközeg veszi körül. (12. ábra) A jelenlegi infrastruktúra segítségével a hűtőközeg hőmérsékeltét $-50 \dots + 50 \text{ }^\circ\text{C}$ között lehet tartani.

4.3 Analizáló technológiák

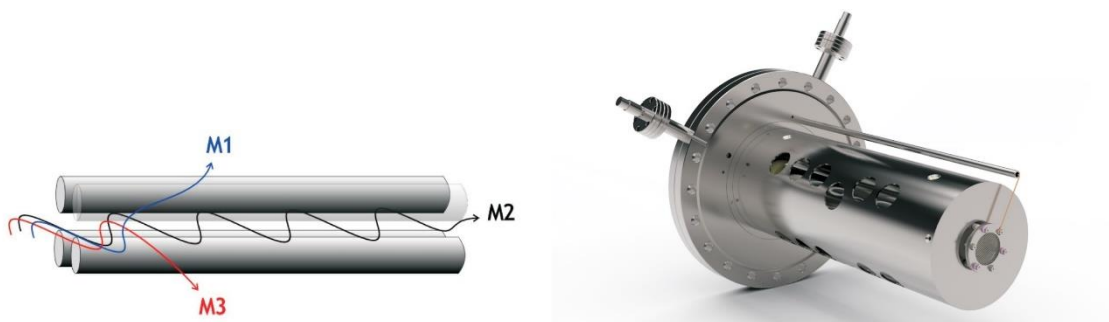
A projekt során a létrehozott film mechanikai tulajdonságainak vizsgálata volt a cél. Ezt nanoindentációval végeztem el. A mérés segítségével a vékonyréteg merevségét, keménységét és rugalmassági modulusát határoztam meg. Ahhoz, hogy ezek az eredményeket hiteles eredményeknek lehessen mondani, bizonyítani kell, hogy valóban fémüveg vékonyrétegen mértem-e, milyen volt az összetétele a fémüveg vékonyrétegnek, milyen átmérőjű nanorészecskék vannak a filmben és hogy a mérések eredményeire milyen mértékben hat a szubsztrát eltérő mechanikai tulajdonsága.

A következő fejezetekben az analizáló technológiákról lesz szó.

4.3.1 Négypólusú tömeg spektrométer

A részecskék az agregációs zónát elhagyva egy négypólusú tömegspektrométeren haladnak keresztül. A „terminated gas condensation” technika alkalmazott paraméterei alapvetően meghatározzák a nanorészecskék mennyiségét, és méreteloszlását. A négypólusú tömegspektrométer lehetőséget ad, a nanorészecskék méretének pontos mérésére és szűrésére.

A négypólusú tömegspektrométerben 4 db párhuzamos rúd található kör elrendezésben. Az egymással szemben elhelyezkedő rudak elektromosan össze vannak kötve. A rudak olyan oszcilláló elektromos mezőt hoznak létre, hogy a közöttük áthaladó elektromosan töltött részecskék közül, csak a megfelelő tömeg/töltés arányú részecskék jutnak el a detektorig.



23. ábra: a. Négypólusú tömegspektrométer működési elvének sematikus ábrája. b. A négypólusú tömegspektrométer renderelt ábrája [46]

A négypólusú tömeg spektrométer lényegében a részecskék pályájának a stabilitását méri, változó elektromos mező segítségével. A nem elég stabil részecskék a rudakba csapódnak.

A detektor méri a négypólusú tömegspektrométeren áthaladó töltött részecskék mennyiségét. A párhuzamos rudak által létrehozott oszcilláló elektromos mezőt megfelelően változtatva, széles skálájú tömeg/töltés arányú adott pillanatban a detektoron áthaladó részecskék mennyiségét is meg lehet mérni.

A mérési elv azt a következményt is maga után vonja, hogy amennyiben folyamatosan mérjük a töltött ionok méreteloszlását és mennyiségét, csak azon átmérőjű töltött részecskék jutnak át a négypólusú tömegspektrométeren, amelyeket az adott pillanatban a rendszer mér.

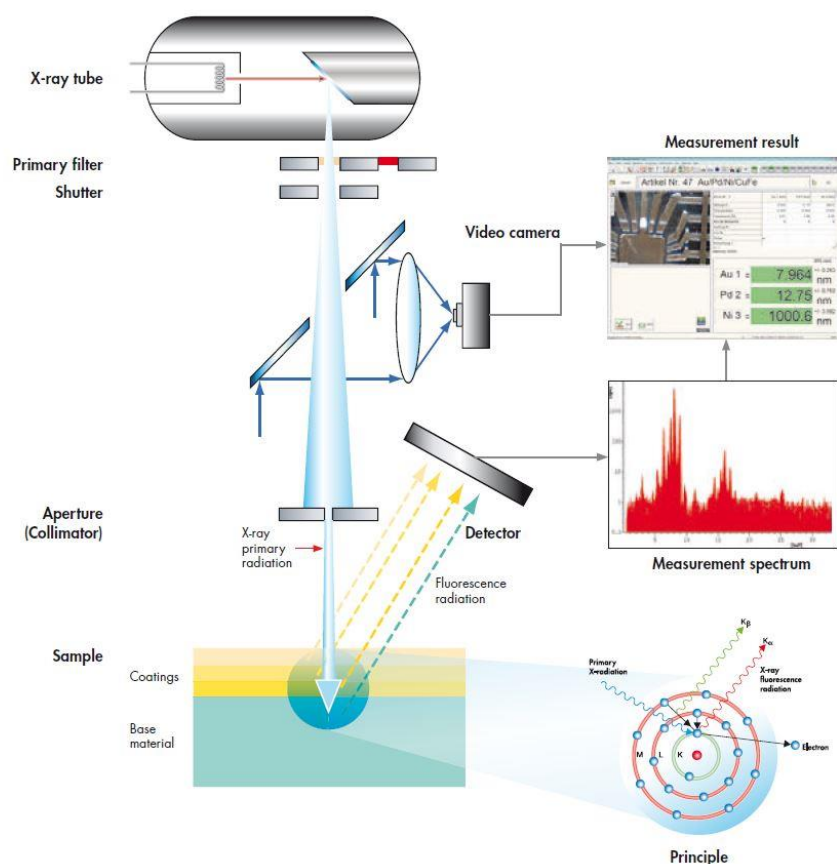
A méréseket a Mantis Deposition Ltd. MesoQ típusú négypólusú tömegspektrométerével végeztem.

4.3.2 Röntgen fluoreszcens spektroszkópia (XRF)

Az elkészült minták kémiai összetételét röntgen fluoreszcens vizsgálattal állapítottam meg.

Az eljárás egy roncsolás mentes vizsgálat, ami széles körben elterjedt a félvezető iparban, geológiában, archeológiában és még sok más egyéb szakterületen.

A technológia lényege, hogy a vizsgált minta széles spektrumú röntgen sugárzással gerjeszti a vizsgált anyagot, aminek hatására a vizsgált anyag atomjainak belső elektronhéján ionizáció jön létre. A kilépő elektron betöltetlen helyét egy külső elektronhéjról érkező elektron tölti be, amely mindeközben karakterisztikus energiamennyiséget ad le a környezetének. Ez az energia detektálható, és ez alapján kikövetkeztethető a minta anyaga.



24. ábra: Sematikus ábra a röntgen fluoreszcens spektroszkóp felépítéséről és működési elvéről. [47]

Ahogy a 28. ábrán látható, a röntgen forrás a minta felett helyezkedik el. A röntgennyaláb áthalad egy elsődleges szűrőn, aminek a nem megfelelő hullámhosszú röntgensugarakat szűri ki. A röntgennyaláb tovább haladva áthalad egy kollimátoron, ami a divergens sugarakat szűri ki. A röntgennyaláb ezután elnyelődik a mintában, amelynek hatására a minta az anyagra jellemző röntgensugarakat bocsájt ki, amelyeket a detektor rögzít. A rendszerben található egy videokamera, amely segítségével azonosítani lehet a mérés helyét a mintán, ezzel segítve a vizualizálást.

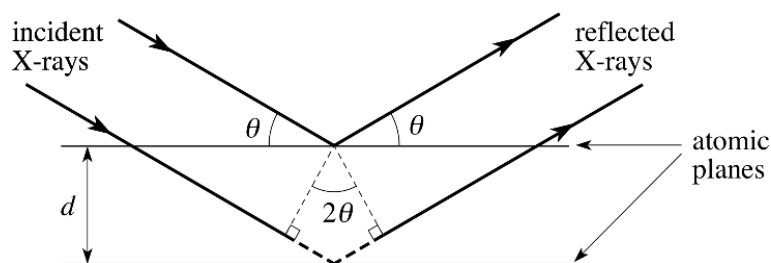
A mérésre felhasznált gép típusa: Fischerscope® X-ray XDV®-SDD

4.3.3 Röntgendiffrakció (XRD)

A minták szerkezetvizsgálata röntgendiffrakcióval történt.

A röntgendiffrakció szintén egy roncsolásmentes vizsgálat. Elve, hogy a röntgensugarak elhajlanak a kristályrácsokon áthaladva, mivel a röntgensugár hullámhossza összemérhető a rácssíkok közötti távolsággal. Szabályos kristályrácsok esetén, bizonyos irányokban a visszavert röntgensugaraknál erősítés jön létre és ezt detektálni lehet. Az erősítés geometriai feltételét a Bragg-egyenlet adja.

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$



25. ábra: a. Bragg törvényének sematikus ábrája [48]

ahol, d – rácssíkok közötti távolság (rácállandó); θ – diffrakciós szög; n – diffrakció rendje; λ – röntgensugár hullámhossza

Mivel minden egyes anyagnak más a rácállandója, illetve ismertek az anyagra jellemző rácsszerkezetek, meg lehet állapítani, hogy a vizsgált minta milyen kristályszerkezettel rendelkezik. A kristályszerkezet mérésére a legelterjedtebb eljárás Bragg-Brenatno módszer. A sugárforrás és a detektor egymással szemben helyezkednek el. A vizsgált anyagot a sugárforrás és a detektor által meghatározott tengelyre helyezzük. A sugárforrást θ szöggel, míg a detektort ugyanolyan hosszú karon a sugárforrás síkjához képest 2θ szöggel megdöntjük. A Bragg-egyenlet értelmében a visszavert sugár erősítéséből lehet a kristályszerkezetre következtetni.

A kutatás során amorf anyagokat vizsgáltam. Amorf anyagok esetében a diffrakciós görbe nem mutat erősítést egy egyetlen egy vizsgált szögnél sem. A görbén az „amorphous hump”-ot lehet látni, amit rövid távú atomi rendeződések okoznak.

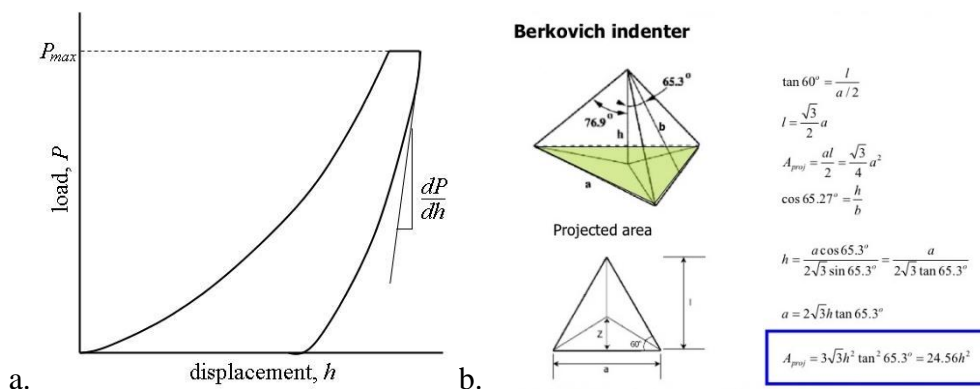
A projekt során egy Burker D8 Discover típusú gépet használtam a mérések elvégzéséhez.

4.3.4 Nanoindentáció

A film mechanikai tulajdonságait, úgy mint a keménységet és a rugalmassági moduluszt nanoindentációval határoztam meg. A nanoindentáció a keménységmérés egy fajtája nanométeres skálán.

A mérés során egy, gyémántból készült gúlát nyomunk bele a vizsgált anyagba. Eközben a fejen létrejövő erőt a benyomódás mértékét mérjük. Nanoindentációs során a faj általában egy szabványos méretű Berkovich fej. (26. ábra b.) A fej a minta fölött helyezkedik el. Először a minta felszínét detektáljuk a fejhez képest. A mérés során a benyomódás mélységét a minta felszínéhez képest határozzuk meg.

Az indentációt különböző indentációs stratégiák szerint végezhetjük el. Az indentáció törénthet meghatározott erő eléréséig, vagy meghatározott indentációs mélység eléréséig. Mindkét esetben a terhelés sebessége adott ütemben zajlik. Abban az esetben, ha a maximális erő/mélység elérése után az adott terhelést szinten tartjuk, az anyag kúszási tulajdonságait lehet vizsgálni. A leterhelés ugyanúgy mint a terhelés adott leterhelési sebességgel zajlik. (26 ábra a.)



26. ábra: a. Egy átlagos nanoindentáció sematikus terhelés-elmozdulás diagrammja b. Berkovich fej sematikus ábrája és a fej által hagyott lenyomat területe az indentációs mélység függvényében. [49]

Az ilyen módon kapott göbéből a következőképpen számíthatjuk ki a keménységet és a rugalmassági moduluszt.

4.3.4.1 A vékonyréteg merevségének meghatározása

Az anyagok merevsége geometriafüggő anyagi tulajdonság. A merevség bizonyos deformációhoz szükséges erőt jellemzi. [50] Nanoindentáció során az anyag merevsége a leterhelő szakasz kezdetekor adódó görbe meredeksége. (26. ábra a.)

$$S = \frac{dP}{dh}$$

4.3.4.2 A vékonyréteg keménységének a meghatározása

Az anyagok keménysége geometriafüggetlen anyagi tulajdonság. A keménység az anyag ellenállóságát fejezi ki a külső mechanikai behatásokkal szemben. Nanoindentáció során az anyagok keménységét a következő képlet adja.

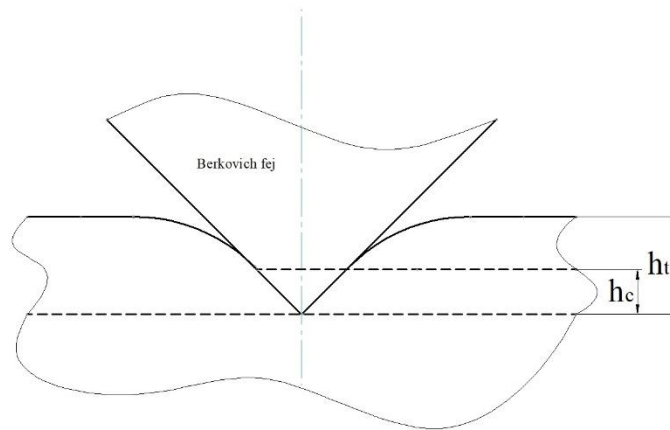
$$H = \frac{P_{max}}{A_c}$$

ahol, P_{max} - a fejen mért nyomás terhelő szakasz végén, A_c - a nanoindentáció után hátramaradt indentációs nyom területe.

Az indentáció után hátramaradt nyom területének meghatározásához több lehetőség van. Lehetséges mikroszkóppal megvizsgálni, és meghatározni a területét. Oliver W. C. és Pharr G. M. egy másik eljárást is kidolgozott 1992-ben. [51] Az általuk javasolt módszernél nincs szükség mikroszkópos vizualizációra, mert az indentációs nyom nagysága függvénye az indentációs mélységnek. A keménység kiszámítása közben én is az Olivier-Pharr módszert használtam.

$$A = f(h)$$

Modelljük szerint az anyag amelyen nanoindentációs mérést végzünk, a merevségük függvényében deformációt szenved el. (27. ábra)



27. ábra: Nanoindentáció közben létrejövő deformáció

A valódi indentációs mélység h_c kisebb lesz, mint amit nanoindentáció során mérünk h_t . A valódi indentációs mélységet a következőképpen számolhatjuk.

$$h_c = h_t - \epsilon \cdot \frac{P_{max}}{S}$$

ahol ϵ - az indentációs fej geometriájához köthető állandó. Berkovich fej esetében.

$$\epsilon = 0,72$$

Az indentációs nyom területét a valódi indentációs mélység függvényében a következő közelítéssel számítják.

$$A_c = C_0 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 \cdot h_c^{\frac{1}{4}} + \dots + C_8 \cdot h_c^{1/128}$$

ahol $C_0, C_1, C_2, \dots, C_8$ rendre a Berkovich fej kopásához köthető konstansok.

4.3.4.3 A vékonyréteg rugalmassági modulusának meghatározása

A rugalmassági modulus az anyagok geometriafüggetlen tulajdonsága. A rugalmassági modulus megmutatja, hogy az anyag egységnyi deformációt milyen nagyságú feszültség mellett szenved el. A rugalmassági modulus számítása közben nem hanyagolható el a mérést végző fej deformációja sem. Nanoindentációs mérés során első lépésként a vizsgált anyag – Berkovich fej rendszer rugalmassági modulusát, az úgynevezett csökkentett rugalmassági modulusát számítjuk ki a következő képlettel.

$$E_r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c(h_c)}}$$

ahol, β a mérést jellemző geometriai konstans. A következő lépésben az indentáló fej mechanikai tulajdonságainak ismeretében ki tudjuk számítani a vizsgált anyag rugalmassági modulusát.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s}$$

ahol, E_i és E_s a Berkovich fej illetve a vizsgált anyag rugalmassági modulusa, ν_i és ν_s a Berkovich fej illetve a vizsgált anyag Poisson-tényezője.

A mérésre az Anton Paar vállalat High Temperature Ultra Nanoindentation (UNHT³ HTV) típusú indenterét használtam.

4.3.5 Keresztmetszet vizsgálat elektronmikroszkóppal (X-section, SEM)

A projekt során a leválasztott vékonyrétegek vastagsága a forgatás hiányom miatt nem homogén. (19. ábra) A vékonyrétegek mechanikai tulajdonságainak mérése közben számolni kell a szubsztrát hatással. (14. ábra) Fontos, hogy azokon a pontokon ahol a nanoindentációs méréseket végezzük tudjuk, hogy milyen vastag a leválasztott vékonyréteg. A minták vastagságát pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam.

A pásztázó elektronmikroszkóp egy elektronoptikai eszköz. Irányított elektronnyaláb segítségével végig pásztázza a vizsgált tárgy felszínét. Az elektronsugár-tárgy kölcsönhatásból származó jeleket detektorok érzékelik. Ezekből a jelekből nagyfelbontású és nagy mélységélességű képet lehet alkotni a vizsgált tárgyról. [52]

A felhasznált elektronmikroszkóp egy Hitachi S-4800 típusú pásztázó elektronmikroszkóp volt.

4.3.6 Transzmissziós elektronmikroszkóp

A filmben lévő nanorészecskék kristályszerkezetéről eddig nem volt információnk. A nanorészecskék kristályszerkezetét, amelyeket „terminated gas condensation” technikával választottam le vékonyrétegleválasztás közben, transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltam.

A transzmissziós elektronmikroszkóp az elektronmikroszkópok azon fajtája, amely tárgyon áthaladó elektronsugarakat érzékeli, és ebből alkot képet. Ezért a vizsgált tárgy vastagságának olyannak kell lenni, hogy az elektronnyaláb át tudjon rajta hatolni.

5 Kísérletek és eredmények bemutatása

5.1 Mintakészítés

Ebben a dolgozatban négy minta eredményeit dolgozom fel. A mintákat a Mantis Deposition Ltd. QPREP 500 típusú fizikai rétegleválasztó rendszerében készítettem. Minden egyes minta esetében a vékonyrétegeket 4 inch átmérőjű Si egykristály ostyára választottam le. A magnetronok és szubsztrát közötti távolság minden esetben megegyezett.

A négy mintát egyedi azonosítószámokkal láttam el. A minták készítése közben alkalmazott paraméterek között lévő alapvető különbségeket az 1. táblázatban és a 28. ábrán szereplenek.

Azonosítószám:	#547	#548	#572	#587
Leválasztott kompozíció:	ZrCuAg	ZrCuAg + W nanorészecske	ZrCuAg	ZrCuAg + Cu nanorészecske
Depozíciós idő:	9 óra	9 óra	15 óra	15 óra
Magnetronokhoz csatlakoztatott áramforrás típusa:	Zr – DC Cu – DC Ag - RF	Zr – DC Cu – DC Ag - RF	Zr – DC Cu – DC Ag - DC	Zr – DC Cu – DC Ag - DC

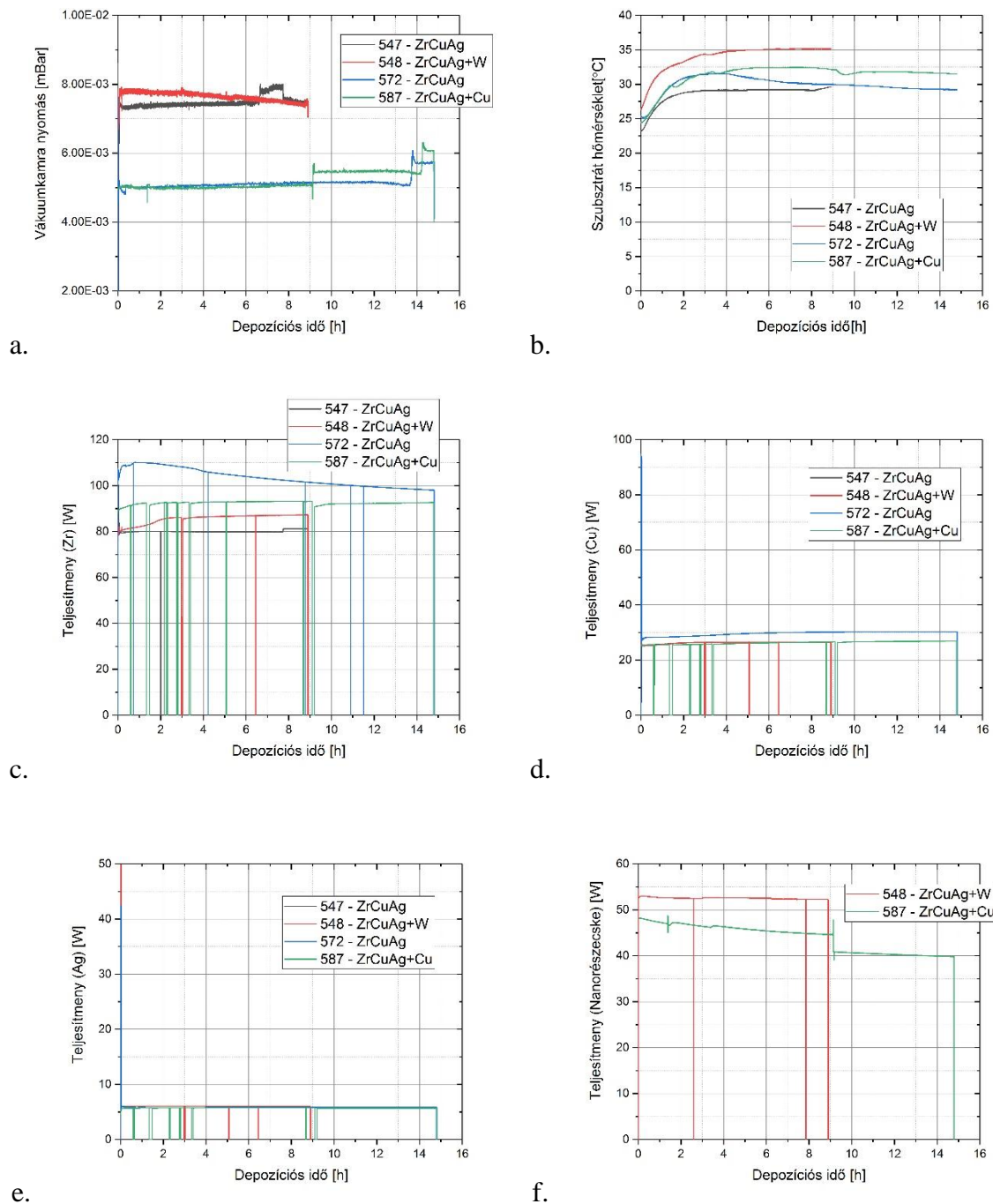
1. táblázat: Elkészített minták paraméterei (DC-egyáramú áramforrás, RF-váltakozó áramú áramforrás)

A mintakészítést elemezve elmondhatjuk, hogy minden egyes minta ZrCuAg alapú fémüveg alapú.

Az első két minta (#547, #548) esetében a fémüveget alkotó anyagok közül a Zr és a Cu egyenáramú áramforrással lett leválasztva míg az Ag váltakozó áramú áramforrással. Ezen minták esetében továbbá elmondható, hogy a depozíció ideje 9 óra volt, a depozíciós nyomás $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mBar} < P < 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mBar}$ között mozgott. Az #547-es minta esetében a depozíció vége felé volt egy ugrás a nyomásban. A szubsztrát hőmérséklete szobahőmérsékletű volt, amely a magnetronok által termelt hő miatt nőtt. A lényegi különbség az #547 és az #548-as minták között, hogy az #548-as vékonyrétegben W nanorészecskék is találhatóak, amelyek szintén egyenáramú áramforrással kerültek leválasztásra.

A második két minta (#572, #587) esetében az összes vékonyréteget alkotó elem egyenáramú áramforrással került leválasztásra. A depozíciós hőmérsékletet az első két mintához képest lecsökkentettem. $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mBar} < P < 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mBar}$ A depozíciós nyomásban itt is található egy ugrás az #587-es minta esetében 9 óra után.

A depozíciós időt megnőveltem 15 órára. A lényeges különbség a második két minta között, hogy az #587-esben Cu nanorészecskék is találhatóak.



28. ábra: **a.** Vákuumkamra nyomása az idő függvényében. **b.** Szubsztrát hőmérséklet a depozíciós idő függvényében. **c.** A Zr-t leválasztó magnetronra kicsatolt teljesítmény az idő függvényében. **d.** A Cu-t leválasztó magnetronra kicsatolt teljesítmény az idő függvényében. **e.** Az Ag-t leválasztó magnetronra kicsatolt teljesítmény az idő függvényében. **f.** A nanorészecskéket leválasztó magnetronra kicsatolt teljesítmény az idő függvényében.

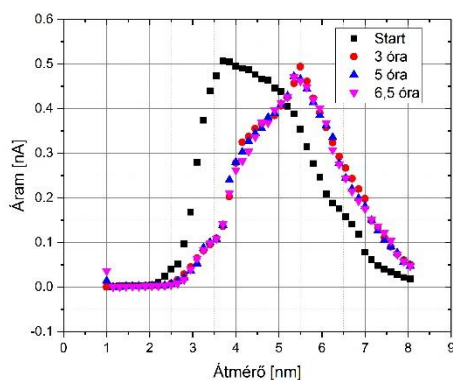
A teljesítményeket ábrázoló grafikonokon a nanorészecskés minták esetében több helyen lehet látni, hogy a teljesítmény leesik 0W-ra. Ez azért van, mert a nanorészecskék mennyiségét és

méreteloszlását a négypólusú tömegspektrométerrel, csak kikapcsolt magnetronok mellett lehet megmérni. Azokon a helyeken, ahol leesik a teljesítmény, a nanorészecske áramot ellenőriztem.

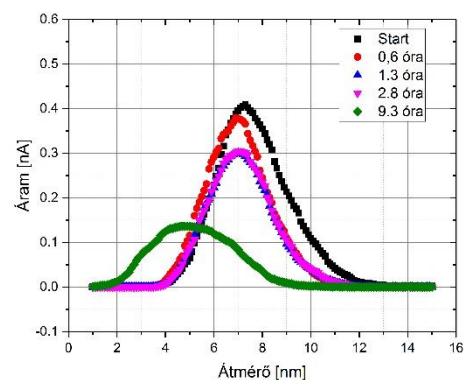
5.2 Nanorészecskék mennyiségének és átmérőjének mérése

A mintakészítés során nanorészecske generátorból távozó nanorészecskék mennyiségét és méreteloszlását a Mantis Deposition Ltd. MesoQ típusú négypólusú tömegspektrométerével mértem. Mivel mérés közben a mérőrendszer a részecskék nagyrészének megakadályozza négypólusú tömegspektrométeren való áthaladást, a mintakészítés során, csak bizonyos időközönként, mintavételszerű mérésekre került sor.

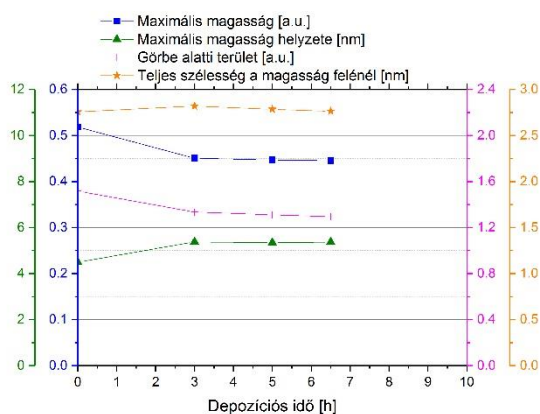
A 29. ábra a., b. diagrammjain az #548 (ZrCuAg+W) és #587 (ZrCuAg+Cu) minták esetében a MesoQ-val mért nanorészecske méreteloszlásokat láthatjuk a depozíció különböző időpillanataiban.



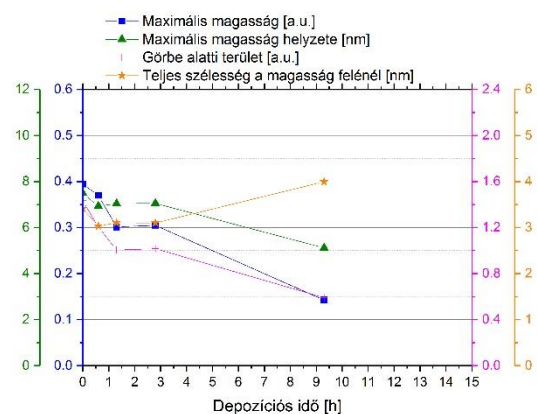
a.



b.



c.



d.

29. ábra: **a.** #548 - ZrCuAg+W minta W nanorészecske méreteloszlása a depozíció közben. **b.** #587 - ZrCuAg+Cu minta Cu nanorészecske méreteloszlása a depozíció közben. **c.** #548 - ZrCuAg+W minta W nanorészecske méreteloszlására illesztett Gauss görbék alakjai a depozíciós idő függvényében. **d.** #587 - ZrCuAg+Cu minta Cu nanorészecske méreteloszlására illesztett Gauss görbék alakjai a depozíciós idő függvényében.

Ahhoz, hogy jobban megtudjuk állapítani a nanorészecske áram stabilitását, az egyes eloszlásokra Gauss görbét illesztettem, és a Gauss görbe paramétereit (maximális magasság, maximális magasság helyzete, Görbe alatti terület, Teljes szélesség a magasság felénél) a depozíciós idő függvényében ábrázoltam. A Gauss görbe illesztés a mellékletek 1. – 9. ábráján látható. A Gauss görbék alakját vizsgálva megállapítható, hogy a nanorészecske mennyiség méreteloszlás az #587 minta esetében kevésbé volt stabilabb, mint az #548-as minta esetében.

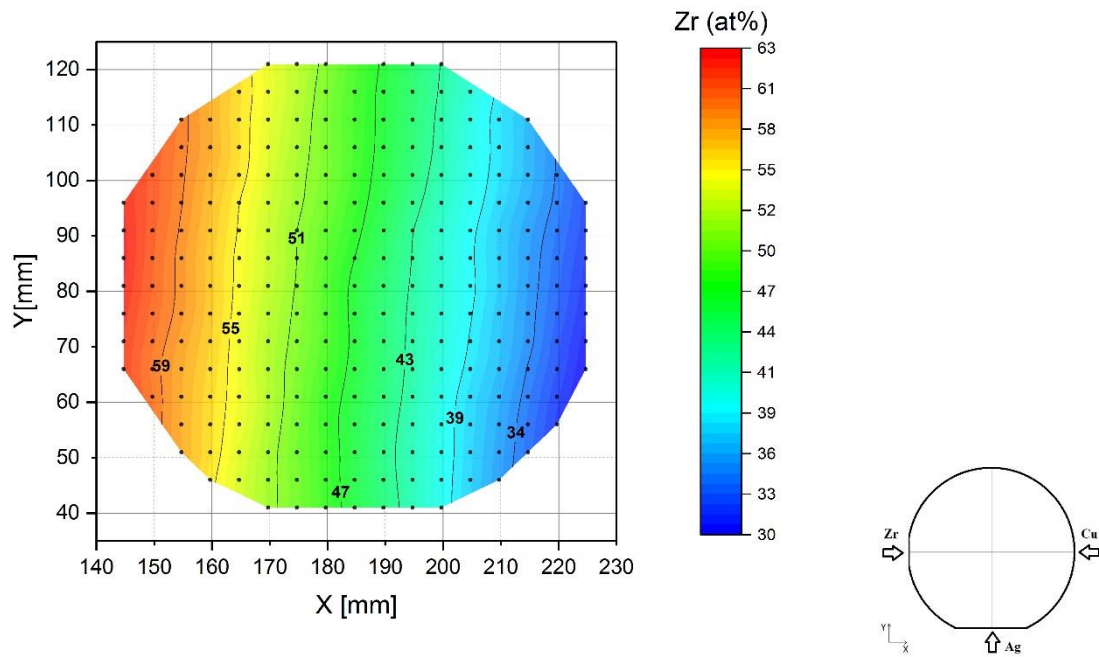
A projekt kezdetekor a nanorészecske generátorból távozó nanorészecske mennyiség feltehetően a nem megfelelő hűtés miatt instabil volt. A kutatás egyik legnagyobb kihívás a nanorészecske generátor stabil üzembehelyezése volt. A folyamat karakterizációja megtörtént, és az eredmények azt mutatták, hogy az agregációs zónában uralkodó hőmérsékletnek meghatározó szerepe van a stabil nanorészecske generálásnak.

Az agregációs zónában lévő hőmérsékletre számos tényező van hatással. A labor hőmérséklete, a target felszínének hőmérséklete, (ami az idővel folyamatosan változik) és a hűtőközeg hőmérséklete. Ez a dinamikusan változó rendszer határozza meg az agregációs zóna hőmérsékletét, ahol az alacsony nyomás miatt a hővezetés igen lassan megy végbe.

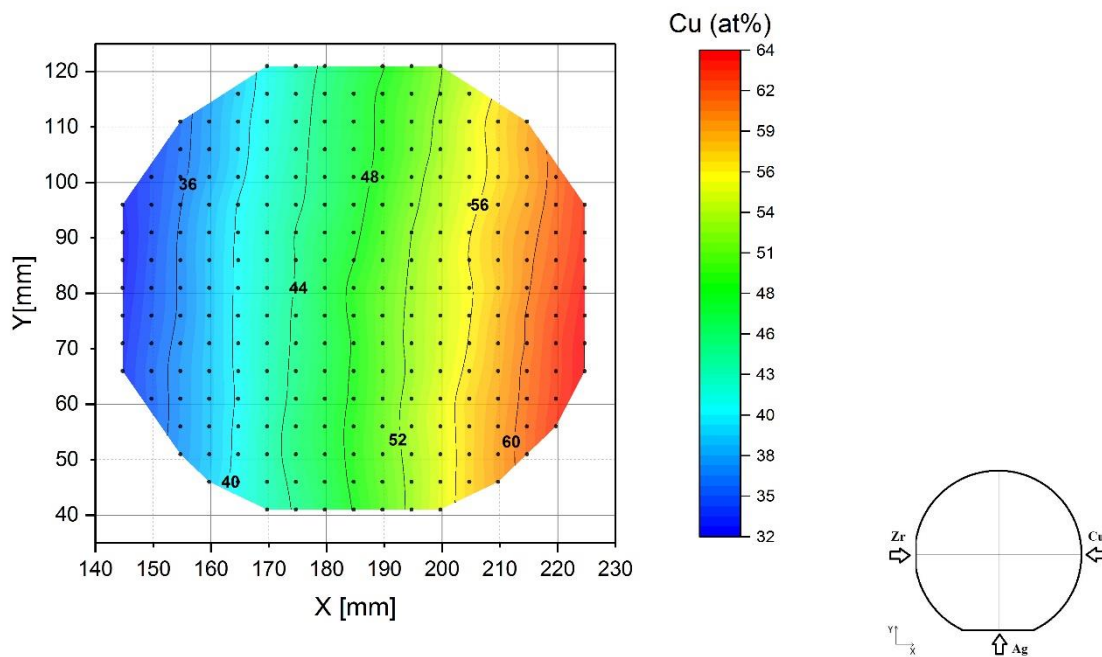
A kutatás tanulsága, hogy az agregációs zóna hőmérséklete kulcstényező a „terminated gas condensation” folyamatban, ami karakterisztikus minden egyes leválasztott anyag esetében.

5.3 Minta összetétel térképe

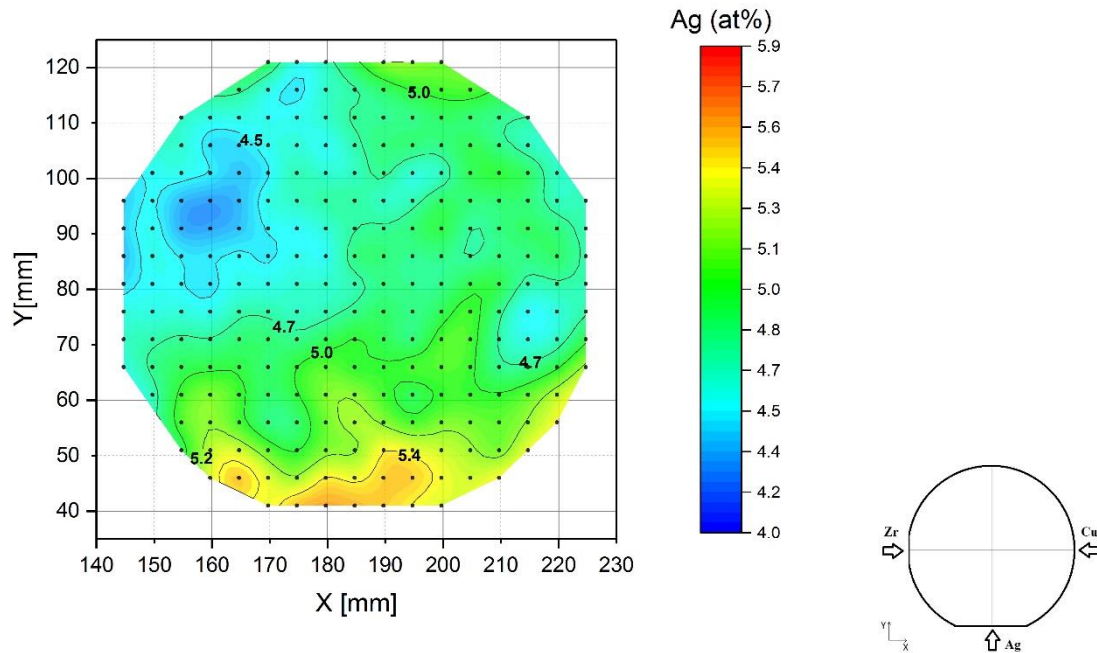
A 4 inch átmérőjű Si egykristályra leválasztott fémüveg vékonyrétegek kémiai összetételét az egész ostya felszínén meghatároztam. Az ostyán 0,5 cm-enként mértem a kémiai összetételt, ez 21 x 21 es mátrixot, azaz 441 mérést jelent. Azokat a pontokat amelyek nem az ostyára estek nem ábrázoltam. A mérés során 0,1 cm átmérőjű röntgensugárfolttal dolgoztam. Egy ponton 60 másodpercig mértem az anyag által kibocsátott karakterisztikus sugárzást. A mért adatokat a vékonyrétegben megtalálható elemenként ábrázoltam atomszázalékos eloszlásban. (30. 31. 32. ábra)



30. ábra: #547 ZrCuAg minta összetétel térképe a vékonyréteget felépítő Zr atomszázalékos arányának függvényében.



31. ábra: #547 ZrCuAg minta összetétel térképe a vékonyréteget felépítő Cu atomszázalékos arányának függvényében.



32. ábra: #547 ZrCuAg minta összetétel térképe a vékonyréteget felépítő Ag atomszázalékos arányának függvényében.

A 30. 31. 32. ábrán az #547 - ZrCuAg minta összetétel térképe látható a vékonyréteget felépítő elemek atomszázalékos arányának függvényében. A dokumentum terjedelmére való tekintettel az elkészített minták összetétel térképét a 10. - 19. ábra tartalmazza a mellékletekben.

A minták összetétel analízise alapján elmondható, hogy a vizsgált mintákban az ötvözők összetétele a következőképpen alakul.

$$30 \text{ at\%} < Zr < 63 \text{ at\%}$$

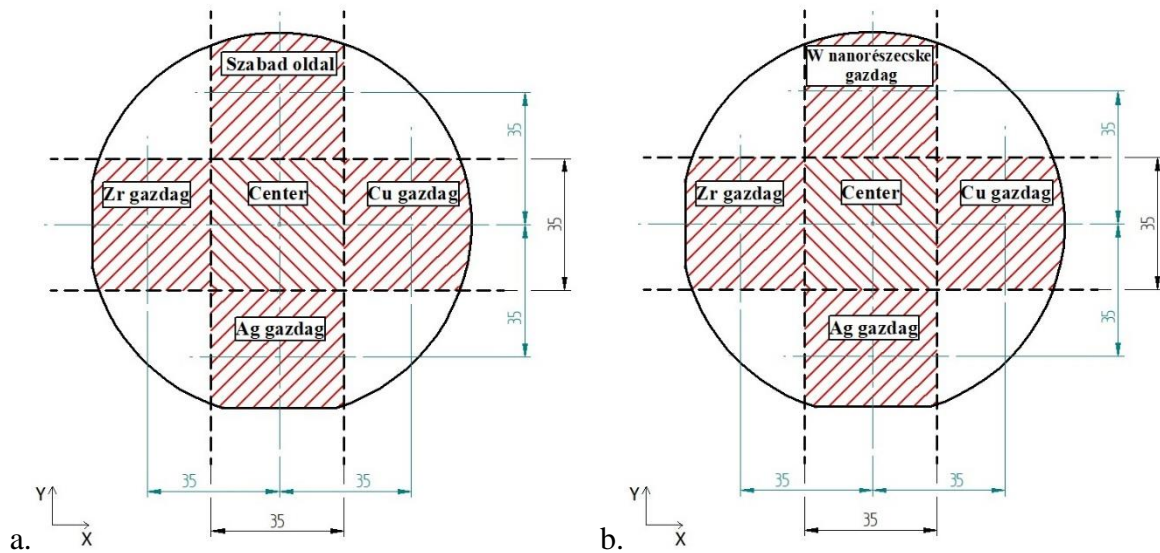
$$31 \text{ at\%} < Cu < 64 \text{ at\%}$$

$$4 \text{ at\%} < Ag < 9 \text{ at\%}$$

5.4 Vékonyréteg kristályszerkezete

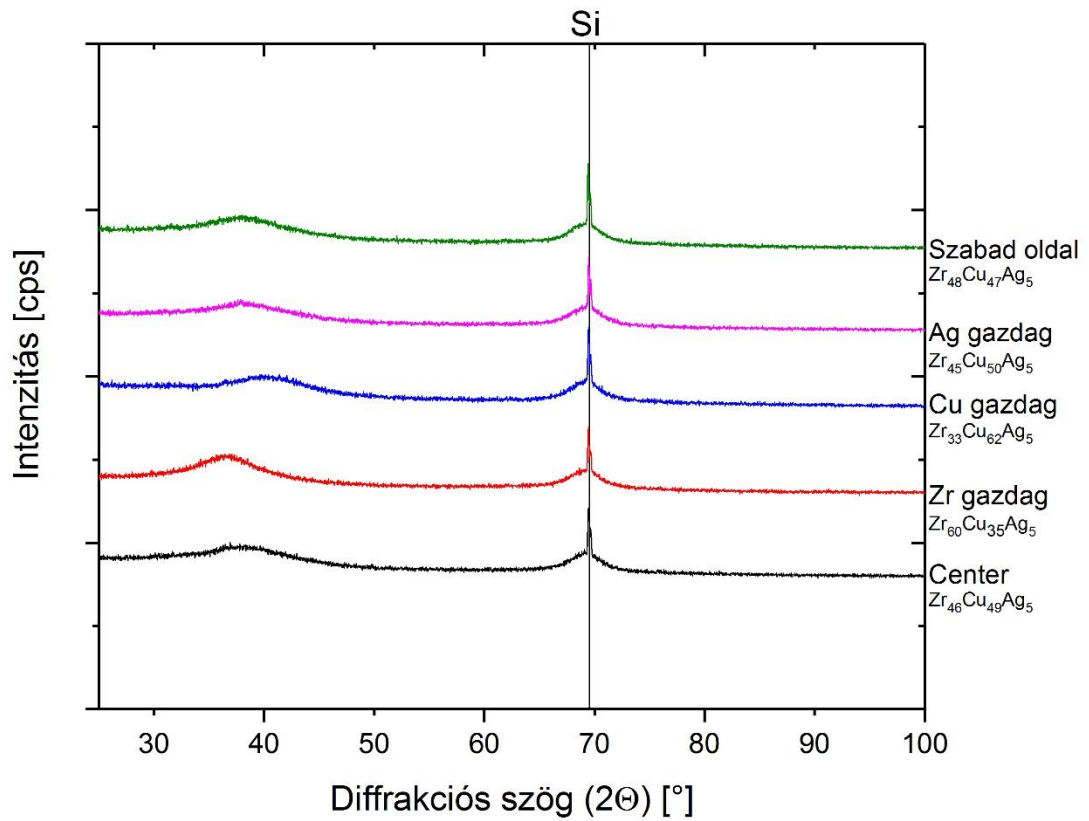
A vizsgálathoz használt Burker D8 Discover mérőgép Cu röntgenforrással rendelkezik, amelynek $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ a hullámhossza. A kristályszerkezetet Bragg-Brentano technikával vizsgáltam, $25\text{-}100^\circ$ között $1,2^\circ$ -os eltolással. A sugárforrás és a detektor a pályájuk közben 4400 mért 1 másodperc hosszú ideig, a megfelelő felbontás érdekében.

Minden egyes mintán öt ponton végeztem el a röntgendiffrakciós mérést. Egyet az ostyák közepén, 4-et pedig az ostya közepétől mért 35 mm-re a magnetronok felé. (33. ábra)



33. ábra: Röntgendiffrakciós mérések helye és a helyek elnevezése. a. #547, #572 minták esetében. b. #548, #587 minták esetében.

Az egyes pontokon amelyeken a mérést elvégeztem elneveztem (33. ábra) és a későbbiekben ezeken a neveken fogok rájuk hivatkozni. (34. ábra)



34. ábra: #547-ZrCuAg minta röntgendiffrakciós mérése

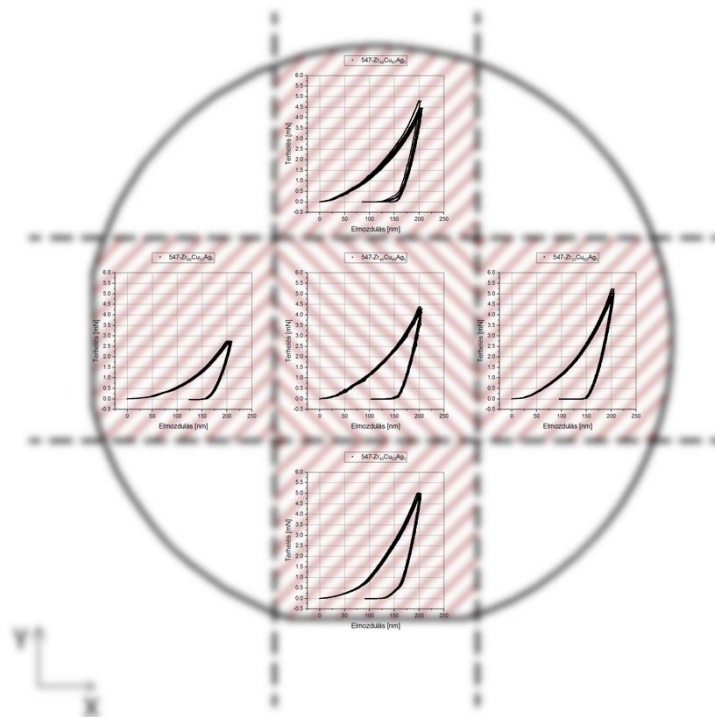
Az ugyanazon mintán mért pontokat egy diagrammon egymáshoz képest eltolva ábrázoltam. A kompozíciókat amelyeken az analízást végeztem, szintén fel vannak tüntetve.

A többi minta röntgendiffrakciós diagrammja a mellékletekben (20.-22. ábra) található meg.

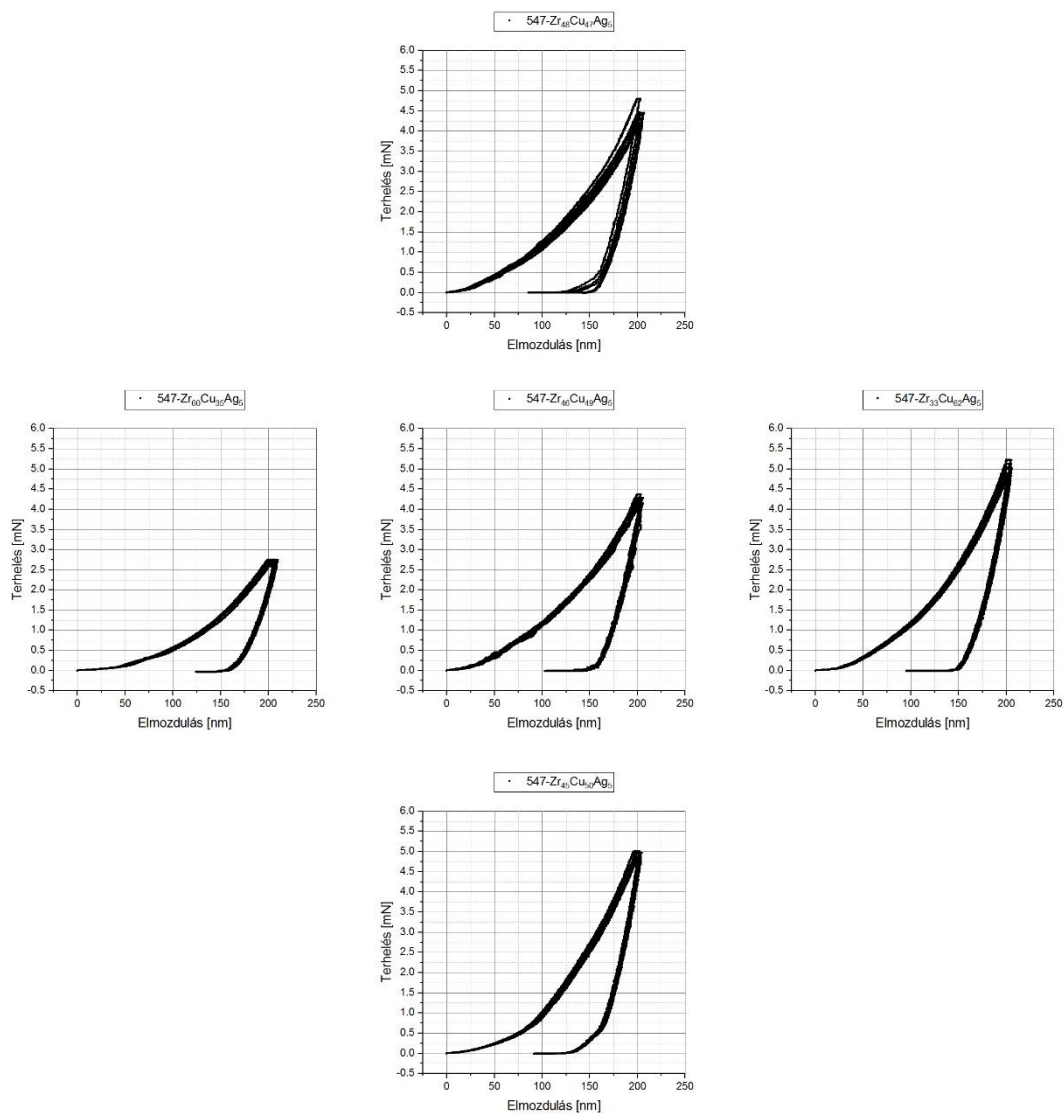
A leválasztott fémüveg vékonyrétegekről elmondható, hogy a röntgendiffrakció számára amorf. A nanorészecskéket tartalmazó minták is amorfak, ennek az oka a nanorészecskék kis mennyisége a vékonyrétegben. A grafikonokon csak csúcs látható, ez a Si egykristály szubsztráthoz köthető. Továbbá az „amorphus hump” helye a fémüveg összetételének függvényében változik.

5.5 A vékonyréteg mechanikai tulajdonságai

Nanoindentációs méréseket ugyanazon az öt ponton végeztem el, ahol a röntgendiffrakciós méréseket. (33. ábra) Minden egyes ponton kilenc mérést végeztem 3 x 3-as mátrixban. A mérések egymástól 40 μm távolságra voltak. Az egyes indentációk mélysége 200 nm, terhelési sebessége $10 \frac{mN}{perc}$, a 200 nm mélység elérése után a terhelési szint szinten tartása 10 másodpercig tartott, a leterhelés sebessége $20 \frac{mN}{perc}$ volt. Az indentációs görbéket egy ábrán mutatom be ugyanolyan elrendezésben, ahogy az ostyán a mérések helye van.



35. ábra: Indentációs görbék ábrázolásának sematikus ábrája.

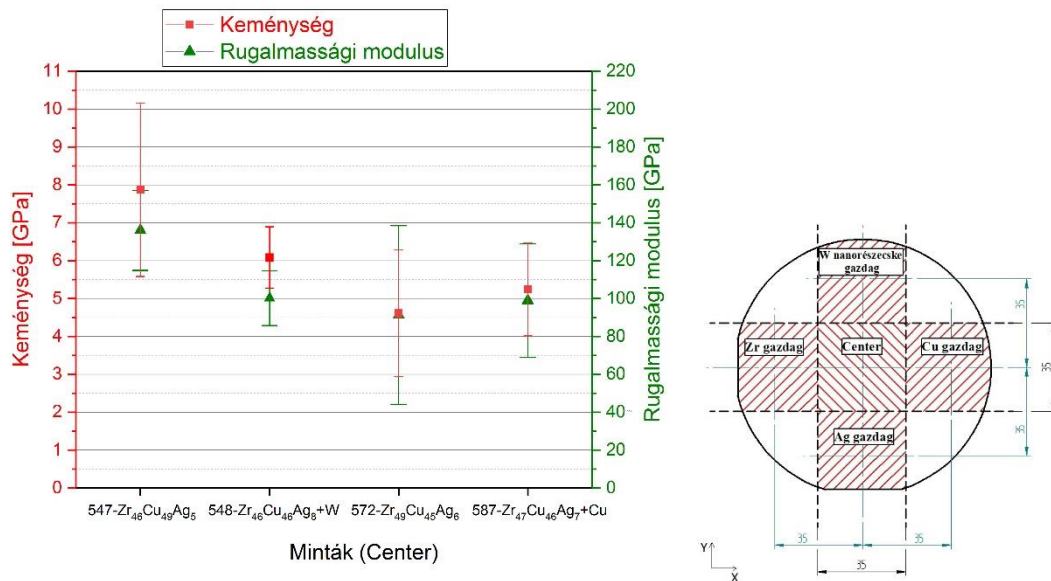


36. ábra: #547-ZrCuAg minta nanoindentációs görbéi

A másik három minta nanoindentációs görbéi a mellékletben (23.-25. ábra) találhatóak meg.

A görbékéről általánosságban elmondható, hogy az első két minta esetében (#547, #548) a görbék összetartanak, míg a második két minta esetében (#572, #587) jobban szóródnak.

Minden egyes mérés esetén kiszámítottam a mért keménységet és rugalmassági moduluszt, majd az egy ponton mért kilenc görbe értékeiből átlagot vontam és kiszámoltam a szórást. Az eredményeket először a különböző minták ugyanazon pontjain ábrázoltam.



37. ábra: A minták keménysége és rugalmassági modulusa az ostya közepén

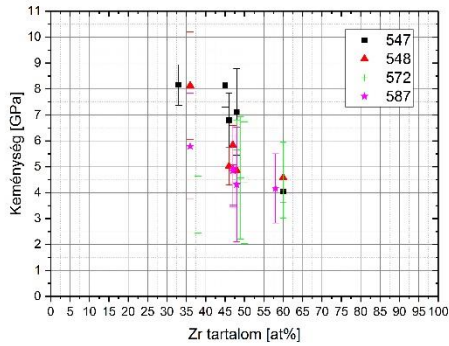
A minták többi pontjain végzett mérésekből kalkulált keménység és rugalmassági modulus a mellékletekben (26.-29. ábra) találhatóak meg.

Általánosságban el lehet mondani, hogy az értékeknek nagy a szórása. Továbbá az is látszik, hogy a nanorészecskék nem okoztak változást a keménység és rugalmassági modulus értékekben. Az eredmények nagy eltérést mutatnak viszont az ugyanazon a mintán mért különböző pontok között.

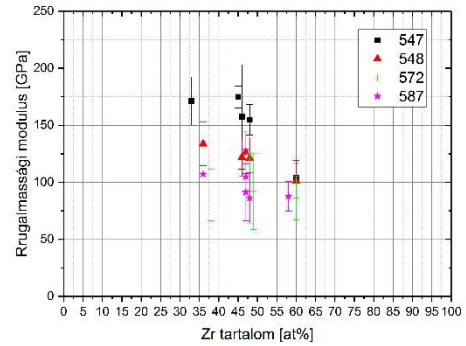
A Si egykristály keménysége 12,75GPa. A mért keménységértékek közül egy sem éri el ezt az értéket, így a szubsztrát hatás nem befolyásolja a vékonyréteg keménységmérését. (14. ábra) A mért rugalmassági modulus értékek a Si egykristály rugalmassági modulusa körül szóródnak. (130 GPa)

A minták keménységéről elmondható, hogy többségében magasabb, mint a szakirodalomban korábban beszámolt hasonló kompozíójú fémüvegek keménysége. (15. ábra)

Az eredményeket az összetevők pontos koncentrációja függvényében is ábrázoltam.

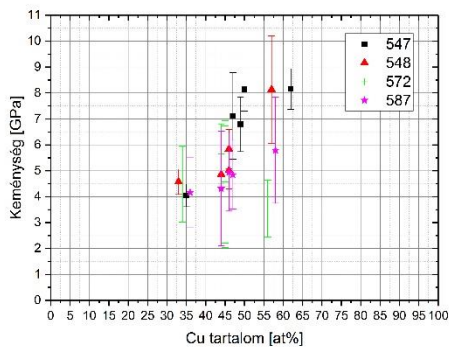


a.

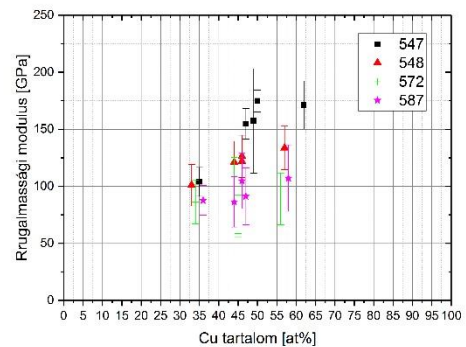


b.

38. ábra: a. A minták keménysége a Zr tartalom függvényében b. A minták rugalmassági modulusa a Zr tartalom függvényében

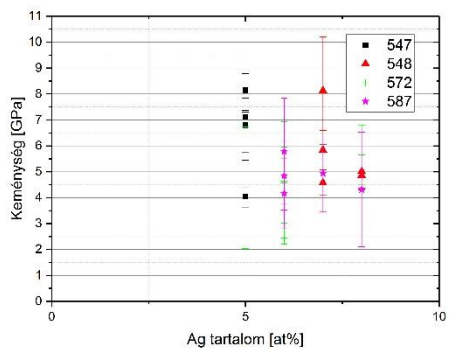


a.

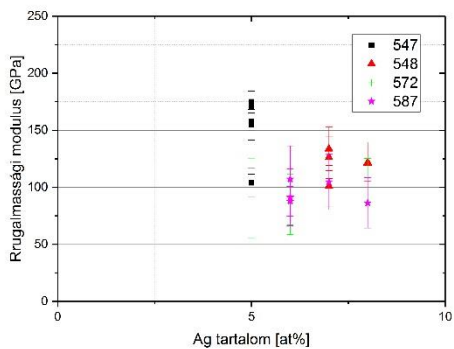


b.

39. ábra: a. A minták keménysége a Cu tartalom függvényében b. A minták rugalmassági modulusa a Cu tartalom függvényében



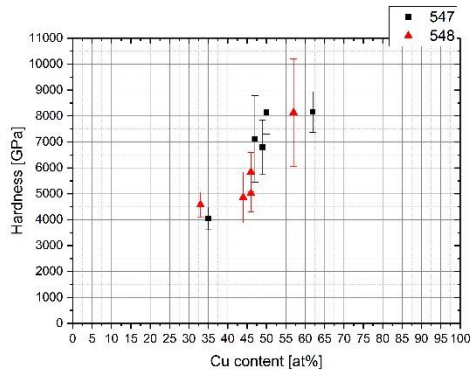
a.



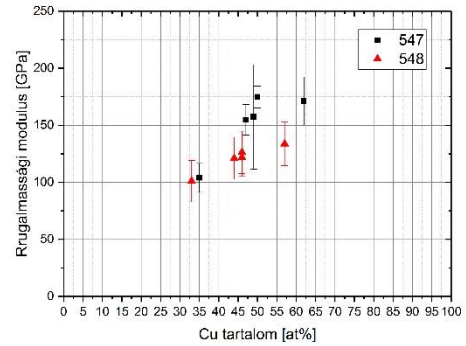
b.

40. ábra: a. A minták keménysége az Ag tartalom függvényében b. A minták rugalmassági modulusa az Ag tartalom függvényében

Ilyen ábrázolás mellett megállapítható, hogy azon koncentrációk mellett, ahol a Cu van többségben a Zr-hez képest, a keménység és a rugalmassági modulus értéke is jelentősen nő. Az #547 és #548 minták esetében jól megfigyelhető az ugrás az értékekben 45-50 at% között.



a.



b.

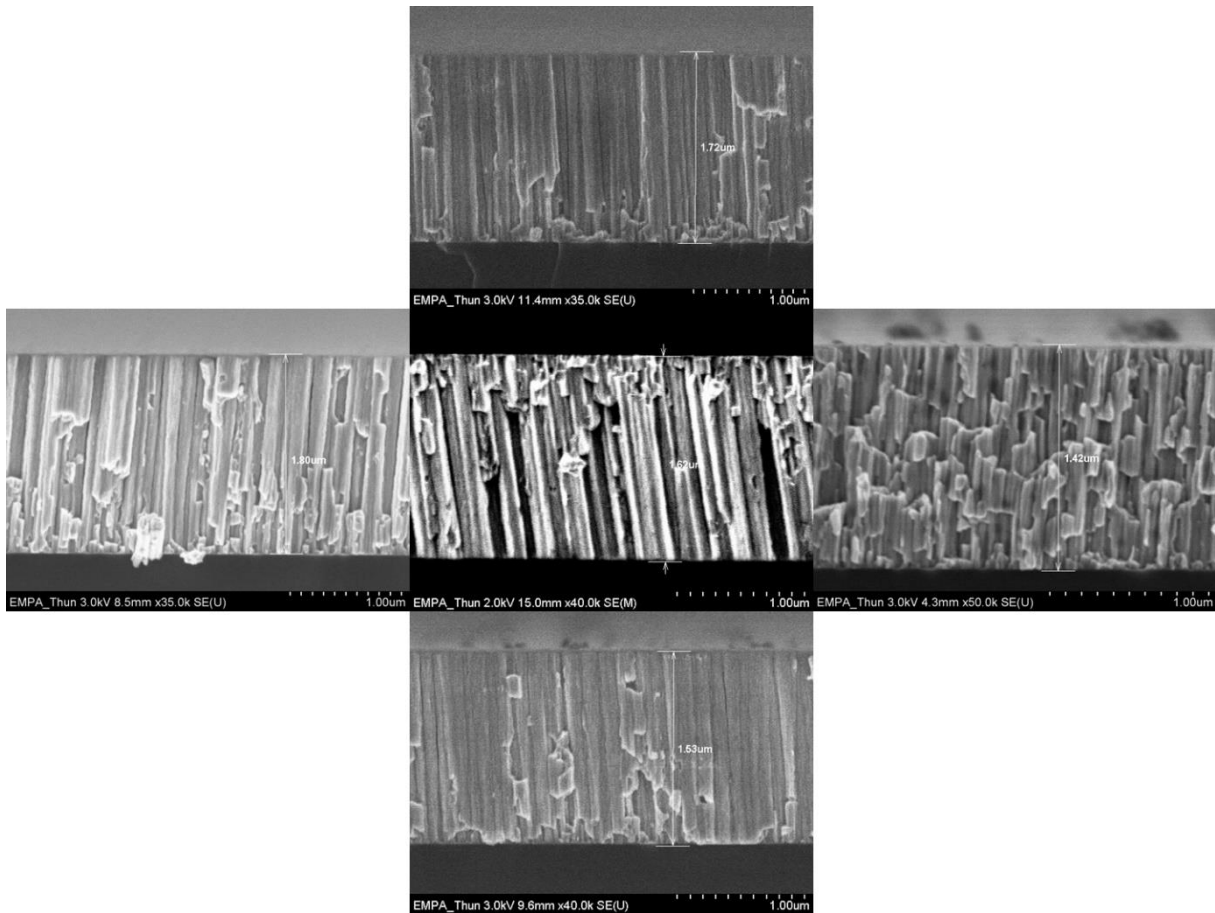
41. ábra: a. #547, #548 minták keménységének változása a Cu koncentráció függvényében. b. #547, #548 minták rugalmassági modulusának változása a Cu koncentráció függvényében.

Ez a jelenség alátámasztja azt az állítást, hogy a fémüvegek tulajdonságai az összetevőktől öröklődnek, habár a Zr-nek kristályos anyagként nagyobb a keménysége mint a Cu-nak. A másik két minta esetében ugyanez nem mondható el. (39. ábra)

5.6 A vékonyréteg szerkezete, vastagsága

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat a külső konzulensem, Pethő László készítette.

A minták analizálását az #548-as minta esetében végeztük el. Minden egyes kép az #548-as mintán annak a helynek a közelében készült, ahol a röntgendiffrakciós és a nanoindentációs méréseket készítettem. Azért csak ezen pontok közelében, mert a mintát pontosan azon a ponton nem lehetséges, illetve arra is figyelni kell, hogy a töret beférjen a pásztázó elektronmikroszkópba. A képeket ugyanolyan struktúrában ábrázoltam mint a nanoindentációs görbéket. (35. ábra)



42. ábra: #548-as minta keresztmetszet vizsgálata elektronmikroszkóppal

A keresztmetszeti képeken látszik, hogy a vékonyréteg az ostya egészén oszlopos növekedésű. Ilyen szerkezetű fémüveg vékonyréteget már megfigyeltek korábban is. (7. ábra) Továbbá a látható, hogy a vékonyréteg vastagsága $1,53 \mu\text{m} - 1,80 \mu\text{m}$ közé esik.

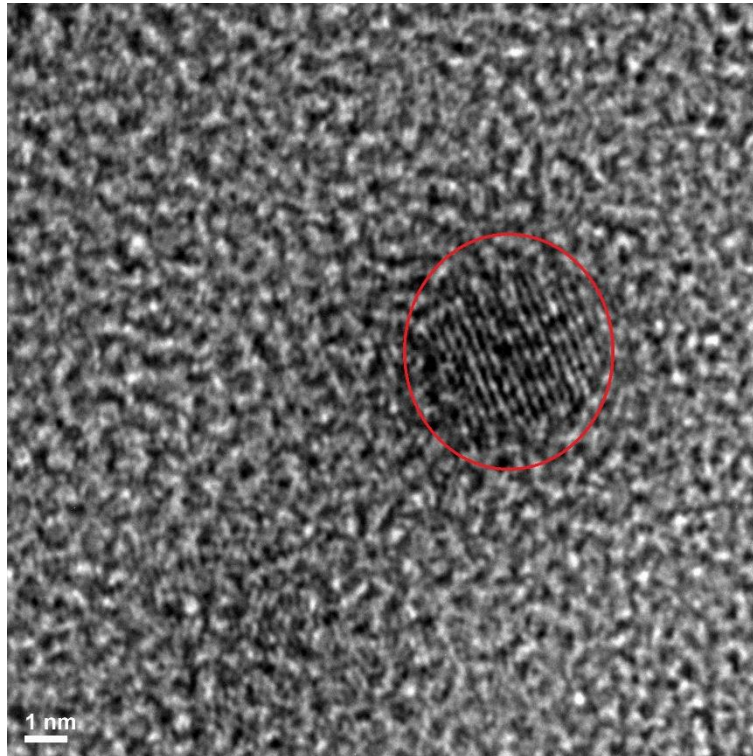
Minden töretről döntött kép is készült, ahol látszik az oszlopok teteje és sűrűsége. Ezek a mellékletben (30.-34. ábra) találhatóak meg.

Ez azt jelenti, hogy a 200nm-es indentációs mélység meghaladja a vékonyréteg vastagságának a 10%-át az #547-es és az #548-as minták esetében. Ez a keménységmérés szempontjából nem probléma. A rugalmassági modulus szempontjából minél kisebb az indentációs mélység-vékonyréteg vastagság arány, annál pontosabban lehet meghatározni a film mechanikai tulajdonságát.

A #572, #587 minták esetében a dolgozat beadásáig nem készültek a keresztmetszet vizsgálatok. Az viszont biztos, hogy a második két mintán lévő vékonyréteg vastagabb lesz, mivel a depozíciós időt több mint 50%-al megemeltem.

5.7 Transzmissziós elektron mikroszkóp vizsgált minták

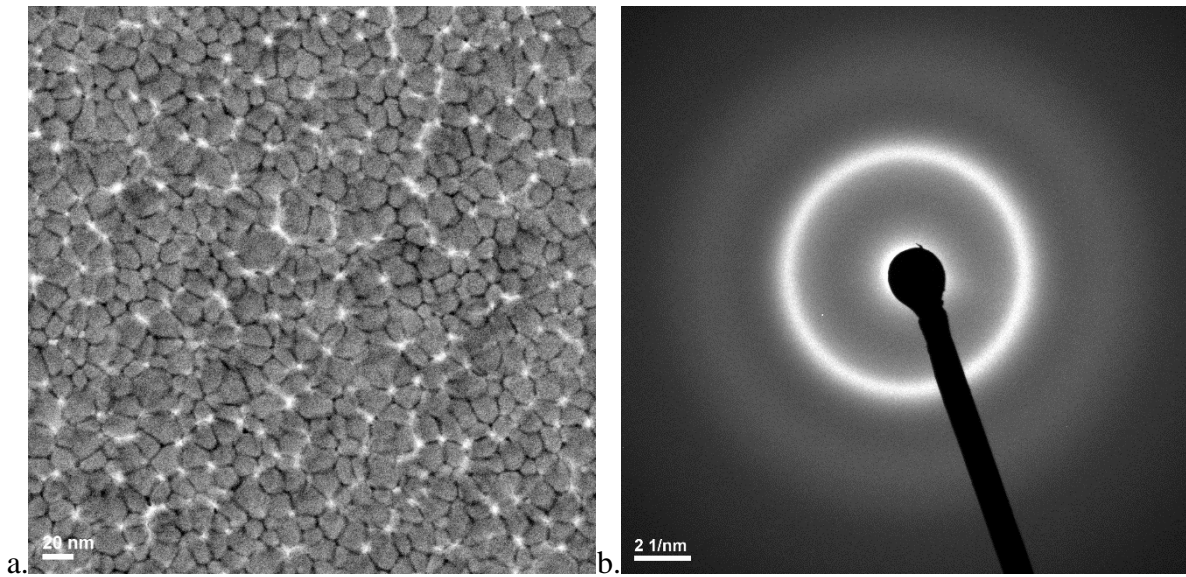
A transzmissziós elektronmikroszkóp képeket a Volfram nanorészecskékről Dr. Mikhail Polyakov készítette. Egy transzmissziós elektronmikroszkóp számára áthatolható Au szubsztrátra leválasztott W nanorészecskét láthatunk a 43. ábrán.



43. ábra: W nanorészecske

A 43. ábrán látható W nanorészecskéről megállapítható, hogy kristályos szerkezetű. Mivel a W nanorészecske depozíció ugyanolyan paraméterek mellett zajlott, mint az #548-as minta közben, feltételezhetjük, hogy az #548-as mintában található W nanorészecskék is kristályos szerkezetűek.

Az Empa thuni székhelyén egy másik projekt kapcsán is foglalkoznak ZrCuAg fémüveg vékonyréteggel. E kutatás során egy $Zr_{52}Cu_{38}Ag_{10}$ kompozíciójú fémüveg vékonyréteget vizsgáltak transzmissziós elektronmikroszkóppal. Az a mintát Dr. Rachel Schoepner készítette ugyanolyan depozíciós nyomáson és hőmérsékleten, mint amelyen az én #572 és #587 mintáim készültek. A pontos kompozíció ugyan nincs rajta az én mintáimon. A transzmissziós elektronmikroszkóp képeket Dr. Mikhail Polyakov készítette.

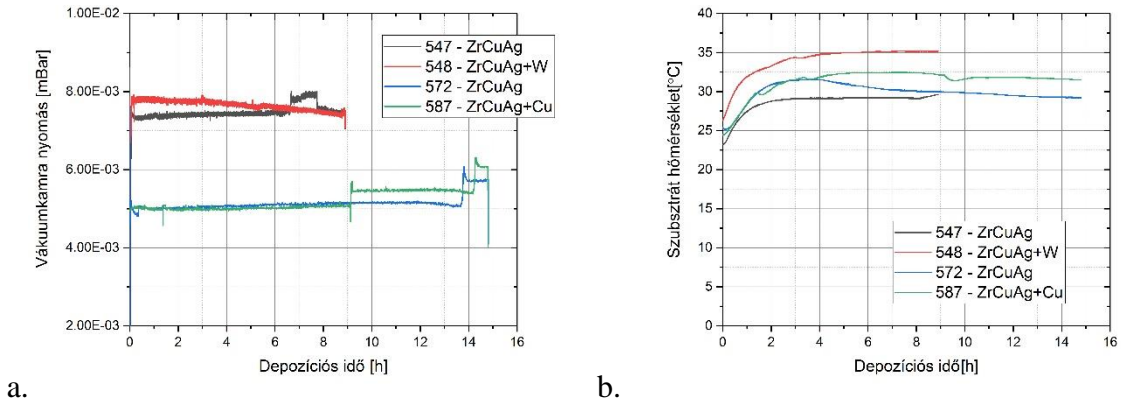


44. ábra: $Zr_{52}Cu_{38}Ag_{10}$ kompozíciójú fémüveg vékonyréteg transzmissziós elektron mikroszkóp vizsgálata a. vékonyréteg felülete b. vékonyréteg kristályszerkezete

Ők is tapasztaltak mintáiknál oszlopos növekedést, minamellett a transzmissziós elektronmikroszkóp lokálisan is amorfnek látta a vékonyréteget.

6 Eredmények értékelése, konklúzió

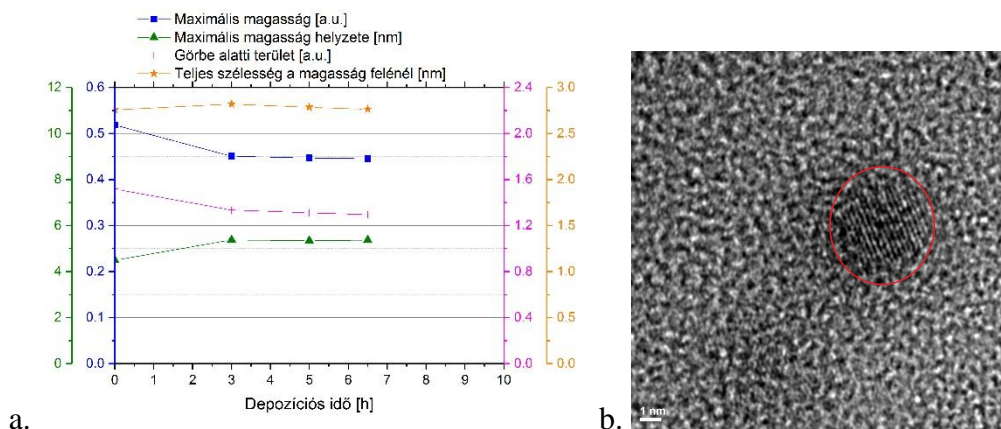
A minakészítés közben a depozíciós nyomás és a szubsztrát hőmérséklet nem volt konstans a vékonyrétegleválasztás során.



45. ábra: Minták a. depozíciós nyomása és b. szubsztrát hőmérséklete a depozíciós idő függvényében

J. A. Thornton 1974-es publikációjában megmutatta, hogy a fizikai rétegleválasztás során alkalmazott depozíciós nyomás és hőmérséklet hatással van a leválasztott vékonyréteg szerkezetére, ezáltal a mechanikai tulajdonságaira is. A következő minták elkészítésekor törekedni kell a stabilabb folyamatra.

A nanorészecske létrehozás „terminated gas condensation” technológiával sikeres volt. A négypólusú tömegspektrométerrel a depozíció egész ideje alatt mértem nanorészecske áramot. A transzmissziós elektronmikroszkóp kép pedig bizonyítja, hogy a leválasztott nanorészecskék kristályosak.

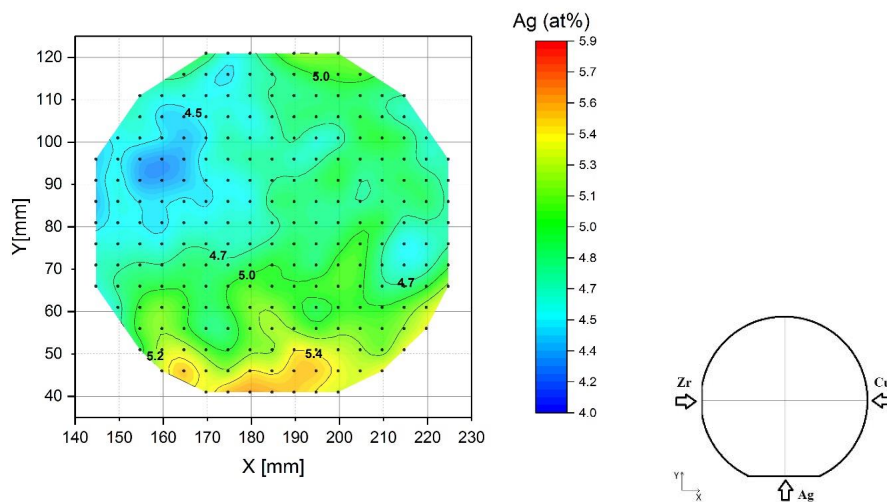


46. ábra: a. #548 - ZrCuAg+W minta W nanorészecske méreteloszlására illesztett Gauss görbék alakjai a depozíciós idő függvényében. b. W nanorészecske

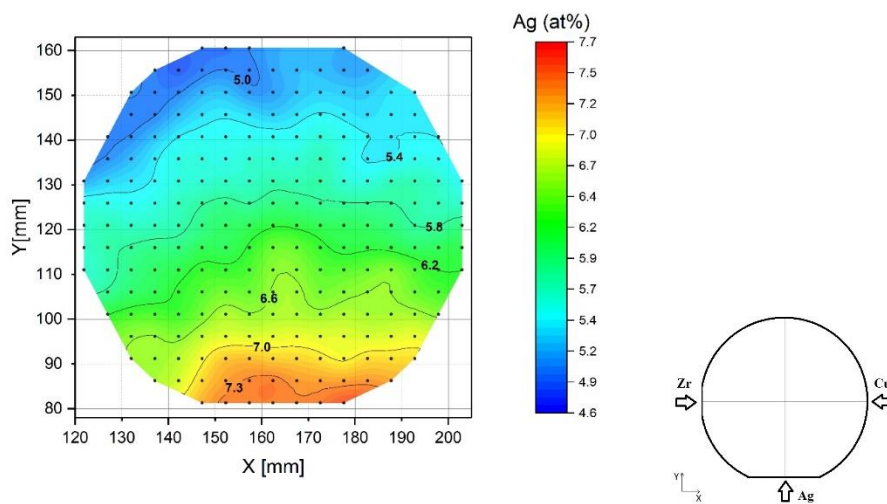
A nanorészecske áram mérése nem volt rendszeres. A következő minták esetén a nanorészecske áram rendszeres mérésére jobban oda kell figyelni, a jobb minőségű adatok érdekében. A

nanorészecske áram a nem teljesen rendszeres mérések mellett volt teljesen stabil. Ennek valószínűleg az aggregációs zónának a változó hőmérséklete az oka. A kutatás további részben javasolt az aggregációs zóna hőmérsékletét mérni, és aktívan szabályozni.

A mintákról készült összetéltérképek megmutatták, hogy a magnetronos porlasztással történő vékonyrétegleválasztás sikeres volt.



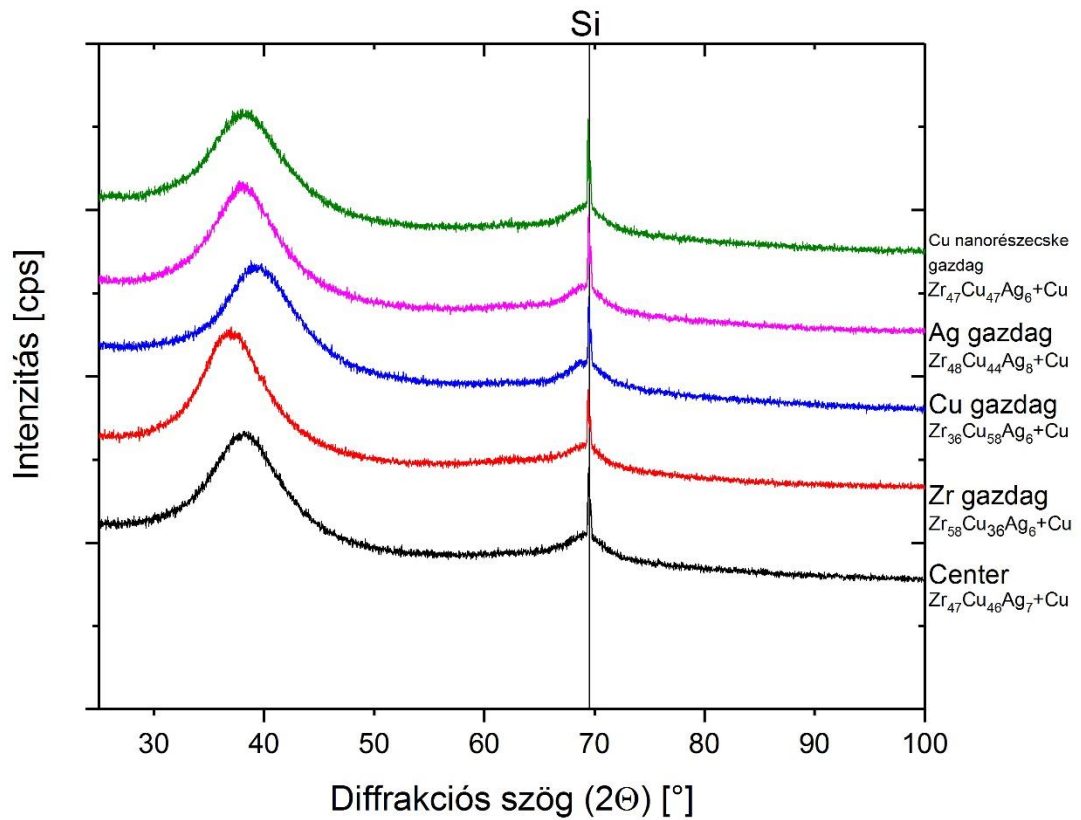
47. ábra: #547 ZrCuAg minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő Ag (RF áramforrással) atomszázalékos arányának függvényében.



48. ábra: #572 ZrCuAg minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő Ag (DC áramforrással) atomszázalékos arányának függvényében.

Továbbá az összetéltérkép alapján kijelenthető, hogy ugyanolyan nagyságú kicsatolt teljesítmény mellett a váltakozó áramforrással gerjesztett plazma más képet hoz létre a szubsztráton mint az egyenáramú áramforrással gerjesztett.

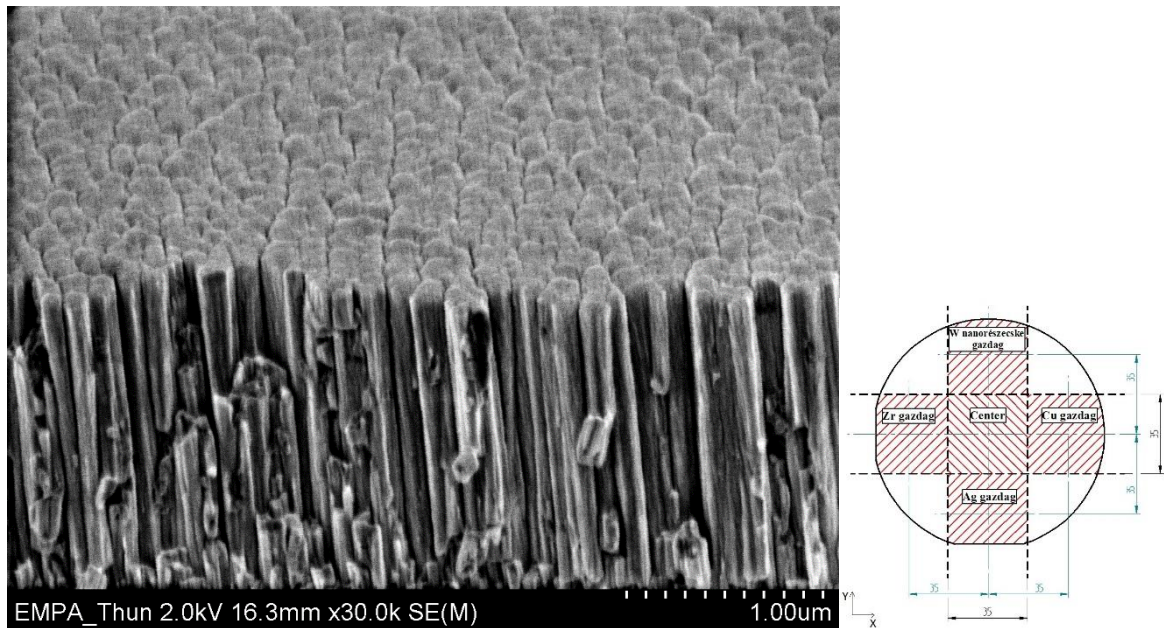
A röntgendiffrakciós mérések alapján kijelenthető, hogy a létrehozott vékonyrétegeket a röntgensugár amorfnek látja.



49. ábra: #587-ZrCuAg+Cu minta röntgendiffrakciós mérése

Az eddig értékelt eredmények alapján kijelenthető, hogy a fémüveg alapú nanokompozit vékonyréteg leválasztása sikeres volt egy olyan technológiával, amellyel eddig még senki nem próbált meg fémüveg alapú nanokompozitot létrehozni.

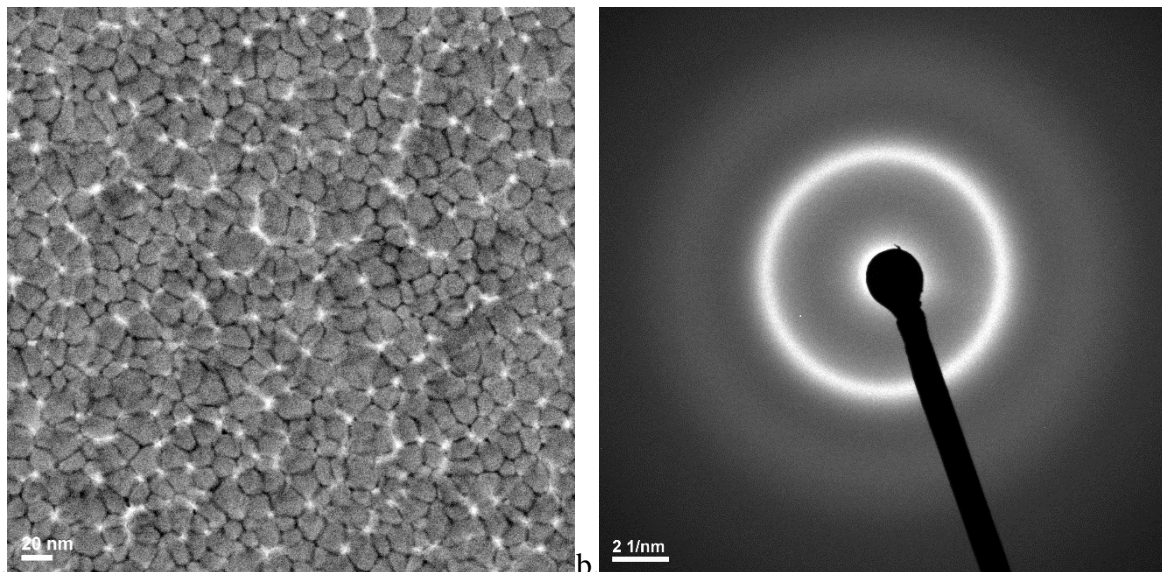
A pásztázó elektron mikroszkóp képei alapján a vékonyrétegen oszlopos növekedését lehet megfigyelni, ami nem szokásos amorf anyagoknál.



50. ábra: #548-ZrCuAg+W minta Center részének keresztmetszetvizsgálata

Ennek ellenére több bizonyíték is arra utal, hogy az oszlopos növekedés ellenére amorf a vékonyréteg. Továbbá a képek alapján megállapítható, hogy a rétegleválasztás közben bekövetkezett nyomás ér hőmérsékelt változás a vékonyréteg szerkezetében nem okozott ugrás szerű változást.

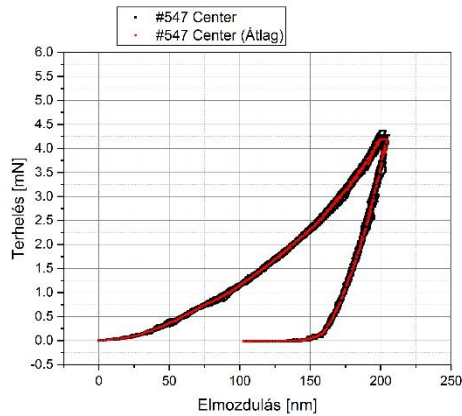
Egy másik projekt kapcsán ami szintén a csoportban folyik kimutatták, hogy egy hasonló kompozíciójú fémüveg vékonyréteg a transzmissziós elektronmikroszkóp mérések alapján oszlopos növekedésű és lokálisan is amorf.



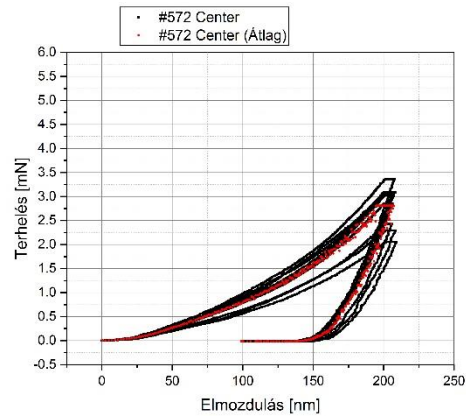
51. ábra: $Zr_{52}Cu_{38}Ag_{10}$ kompozíciójú fémüveg vékonyréteg transzmissziós elektron mikroszkóp vizsgálata a. vékonyréteg felülete b. vékonyréteg kristályszerkezete

Mindemellett a röntgendiffrakciós vizsgálat is amorfnak látta a vékonyréteget.

A nanoindentációs eredmények első két minta esetében összetartó eredményeket mutat, második két minta esetében az egy helyen végzett mérések nagy szórást mutatnak. Ennek az okát, még nem tudjuk. Számos paramétert változtattam meg a második két minta készítése során, emiatt előfordulhat, hogy a görbék szóródása paraméterfüggő.



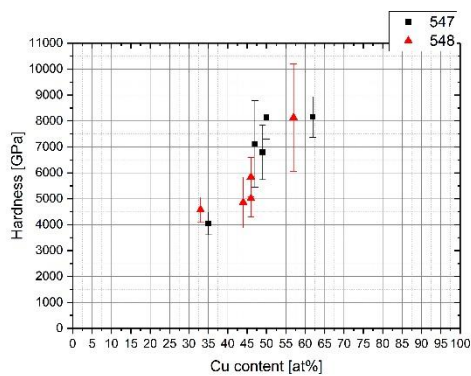
a.



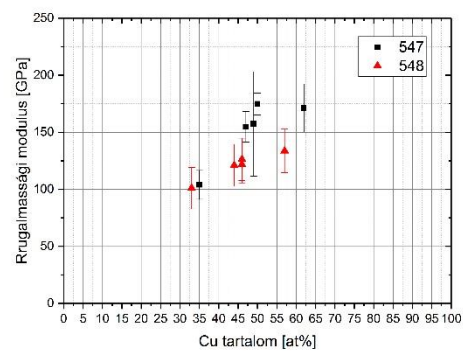
b.

52. ábra: a. #547-ZrCuAg minta Center részén mért 9db nanoindentációs görbe és a görbékől számított átlaggörbe (piros).
b. #572-ZrCuAg minta Center részén mért 9db nanoindentációs görbe és a görbékől számított átlaggörbe (piros).

A nanoindentációs mérések alapján, a keménység és rugalmassági modulus egy mintán belül számottevően változik a változó vékonyréteg összetétel miatt. A Zr koncentráció csökkenésével és a Cu koncentráció növekedésével a keménység és a rugalmassági modulus bizonyos esetekben nőtt.

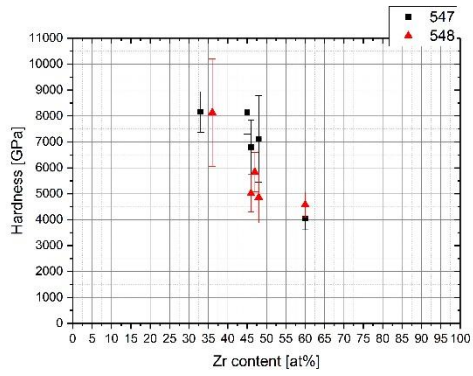


a.

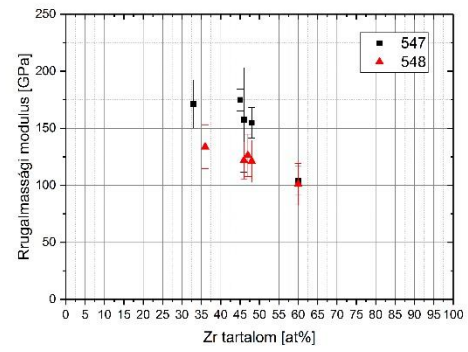


b.

53. ábra: a. #547, #548 minták keménységének változása a Cu koncentráció függvényében. b. #547, #548 minták rugalmassági modulusának változása a Cu koncentráció függvényében.



a.



b.

54. ábra: a. #547, #548 minták keménységének változása a Zr koncentráció függvényében. b. #547, #548 minták rugalmassági modulusának változása a Zr koncentráció függvényében.

A nanoindentációs mérések alapján, a fémüveg vékonyrétegek mechanikai tulajdonságait, a nanorészecskék jelenléte ilyen mennyiségben viszont nem változtatta meg.

7 Összefoglalás, Kitekintés

A dolgozat az első általam készített fémüveg vékonyrétegekről és azok újfejta technikával létrehozott nanorészecskével szennyezett párjaikról szól. Ez összesen négy darab mintát takar. Minden minta összetételét meghatároztam 0,5 cm-es felbontással. Minden egyes mintán kijelöltem öt pozíciót, amelyeken végeztem röntgendiffrakciós és nanoindentációs mérést. Az egyéb mérések között szerepelt pásztázó elektronmikroszkópos szerkezet és vastagság vizsgálat és transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével ellenőriztük le a nanorészecskék kristályszerkezetét. Ezekből a mérési adatokból megbizonyosodtam arról, hogy milyen kompozíciójú vékonyrétegeket választottam le, milyen a kristályszerkezetük és, hogy milyen a keménységük és a rugalmassági modulusuk.

A kutatás során kiderült, hogy az általam használt paraméterek mellett a leválasztott fémüveg vékonyrétegek oszlopos szerkezetűek és hogy a keménységüket és a rugalmassági modulusukat az a mennyiségű nanorészecske amelyet a minták készítése során bevitettem a filmbe nem változtatja meg. Sokkal inkább a fémüveg összetételváltozása befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat. Érdeemes megjegyezni, hogy egyes minták esetében a Cu gazdag vékonyrétegek magasabb keménységet mutattak a Zr gazdag vékonyrétegekkel szemben, habár kristályos állapotban a Zr keményebb a Cu-nál.

7.1 Kitekintés

A dolgozatban szereplő vizsgálatokkal a nanorészecskékkel szennyezett ZrCu alapú fémüveg vékonyrétegek vizsgálata nem fejeződött be.

Láthattuk, hogy a depozíciós paraméterek a leválasztás folyamán nem voltak stabilak. Ezen paraméterek stabilizálása jelenti az első és legfontosabb kihívást a jövőbeli mintakészítések során.

Pásztázó elektronmikroszkópban láthattuk, hogy a vékonyrétegek oszlopos szerkezetűek. Ezt többek között a depozíciós nyomás és a szubsztrát hőmérséklet befolyásolja. A jövőben cél homogén szerkezetű vékonyrétegeket létrehozni, és azoknak mérni a mechanikai tulajdonságait. Ezt J. A. Thornton munkásságának alapján lecsökkentett depozíciós nyomás és emelt szubsztrát hőmérséklet mellett lehetséges előállítani.

A „terminated gas condensation” technikával létrehozott fémüveg vékonyréteg alapú nanokompozitokban a nanorészecskék méretének már megoldott, de a mennyiségének a kvantifikálása nem triviális feladat. A jövőben cél, hogy a filmbe lévő nanorészecskék mennyiségét valamilyen abszolút skálán mérhetővé tudjuk tenni.

A vizsgált minták esetében a nanorészecskék jelenléte nem okozott változást a vékonyrétegek keménységében és rugalmassági modulusában. Korábban megfigyelték, hogy egy bizonyos mennyiségű nanorészecske tartalom mellett a keménység és a rugalmassági modulus nő. A jövőben cél a nanorészecskék mennyiségének megemelése a vékonyrétegben. Ezt a nanorészecske generátor és a szubsztrát távolságának a csökkentésével és stabilabb aggregációs zóna hőmérséklettel lehet elérni.

Továbbá az STZ elmélet szerint a nanorészecskék növelik a fémüvegek képlékeny alakíthatóságát. Vékonyrétegeken nem triviális szakítóvizsgálatot végezni, így ezen dolgozatban ilyen fajta vizsgálat nem szerepel, viszont vékonyrétegeken is van mód szakítóvizsgálatot végezni. Abban az esetben, hogyha olyan szubsztrátra választjuk le a vékonyréteget amit később fel tudunk oldani, (pl. só szubsztrát) elég vastag vékonyréteg esetében a szakítóvizsgálat elvégezhető. Más vizsgálatok is léteznek vékonyrétegek képlékeny alakíthatóságának tesztelésére. Fókuszált ion nyalábbal a vékonyrétegben mikro oszlopokat lehet létrehozni, amelyek összenyomásából lehet következtetni a mechanikai tulajdonságokra. A jövőben megfontolandók ezen fajta vizsgálatok is.

Amennyiben a jövőben leválasztott fémüveg vékonyrétegek hozzák a velük szemben támasztott elvárásokat mechanikai tulajdonságok tekintetében, javasolt az antibakteriális vizsgálatok elvégzése is, elősegítve ezzel az anyag alkalmazhatóságának a kiterjesztését.

Hosszútávú cél megvizsgálni, hogy a fémüvegekben mikor következik be a visszafordíthatatlan károsodás illetve, hogy a nanorészecskék hatással vannak-e a visszafordíthatatlan károsodás kialakulására.

8 Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok a svájci Empa - Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology-nak, amiért biztosították a kiváló infrastruktúrát a kutatás során.

Köszönetet mondok konzulenseimnek Dr. Lovas Antalnak és Pethő Lászlónak, akik nélkülözhetetlen szakmai tanácsaikkal és önzetlen támogatásukkal alapvetően járultak hozzá a dolgozathoz.

Köszönetet mondok Dr. Johann Michlernek, az Empa Mechanics of Materials and Nanostructures csoport vezetőjének, aki biztosította számomra a feltételeket a kutatásban való részvételre és aki szakmai tapasztalatával emelte a dolgozat színvonalát.

Köszönetet mondok az Empa azon munkatársainak akik a kutatás során felhasznált gépek kezelését tanították meg nekem. Köszönet Ipach Robin Máténak a Mantis Deposition Ltd. QPREP 500 típusú fizikai rétegleválasztó rendszeréről tartott tréningjeiért, Dr. Johann Jakob Schwiedrziknek és Dr. Gaurav Mohantynak, akik az Anton Paar - High Temperature Ultra Nanoindentation (UNHT³ HTV) típusú nanoindenter gépről tartottak tréningeket nekem, Dr. Xavier Maedernek a Burker D8 Discover típusú röntgendiffrakciós gépről tartott tréningjeiért és Keith Thomasnak aki Fischerscope® X-ray XDV®-SDD röntgen fluoreszcens géről tartott tréninget nekem.

Köszönetet mondok Dr. Mikhail Polyakovnak és Dr. Rachel Schoepnernek, akik engedélyezték, hogy felhasználjam munkájukat ebben a dolgozatban.

9 Hivatkozások

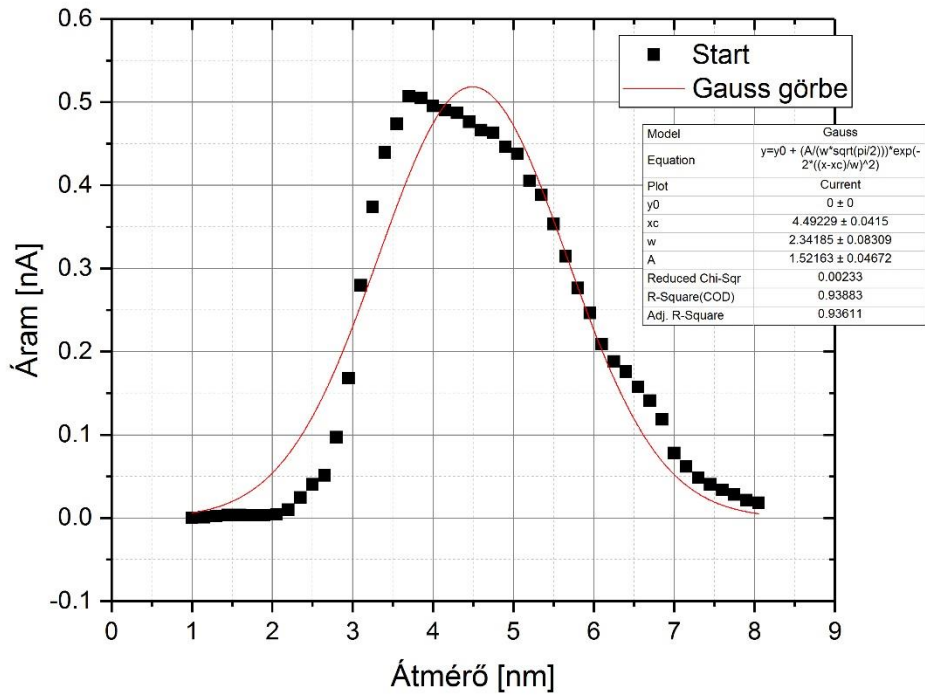
- [1] Feynman, R.P., 1960. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5), pp.22-36.
- [2] Das, J., Tang, M.B., Kim, K.B., Theissmann, R., Baier, F., Wang, W.H. and Eckert, J., 2005. "Work-hardenable" ductile bulk metallic glass. *Physical Review Letters*, 94(20), p.205501.
- [3] Liu, Y., Padmanabhan, J., Cheung, B., Liu, J., Chen, Z., Scanley, B.E., Wesolowski, D., Pressley, M., Broadbridge, C.C., Altman, S. and Schwarz, U.D., 2016. Combinatorial development of antibacterial Zr-Cu-Al-Ag thin film metallic glasses. *Scientific reports*, 6, p.26950.
- [4] Klement, W., Willens, R.H. and Duwez, P.O.L., 1960. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, 187(4740), pp.869-870.
- [5] Balla Sándor, Bán Krisztián, Bárdos András, Lovas Antal, Szabó Attila, Weltsch Zoltán, 2012. *Járműanyagok*. Budapest, Typotex Kiadó, ISBN 978-963-279-628-4
- [6] Hofmann, D.C., Suh, J.Y., Wiest, A., Duan, G., Lind, M.L., Demetriou, M.D. and Johnson, W.L., 2008. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*, 451(7182), pp.1085-1089.
- [7] Chen, M., 2011. A brief overview of bulk metallic glasses. *NPG Asia Materials*, 3(9), pp.82-90.
- [8] Schuh, C.A., Hufnagel, T.C. and Ramamurty, U., 2007. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, 55(12), pp.4067-4109.
- [9] Argon, A.S., 1979. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta metallurgica*, 27(1), pp.47-58.
- [10] Groza, J.R. and Shackelford, J.F. eds., 2007. *Materials processing handbook*. CRC press.
- [11] Russell, K.C., 1984. Phase stability under irradiation. *Progress in Materials Science*, 28(3-4), pp.229-434.
- [12] Valiev, R.Z. and Alexandrov, I.V., 2002, May. Development of severe plastic deformation techniques for the fabrication of bulk nanostructured materials. In *Annales de Chimie Science des Materiaux* (Vol. 27, No. 3, pp. 3-14).
- [13] Schultz, L. and Eckert, J., 1994. Mechanically alloyed glassy metals. In *Glassy Metals III* (pp. 69-120). Springer Berlin Heidelberg.

- [14] Schwarz, R.B. and Johnson, W.L., 1983. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. *Physical Review Letters*, 51(5), p.415.
- [15] Ponyatovsky, E.G. and Barkalov, O.I., 1992. Pressure—induced amorphous phases. *Materials science reports*, 8(4), pp.147-191.
- [16] Frank, F.C. and van der Merwe, J.H., 1949, August. One-dimensional dislocations. I. Static theory. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 198, No. 1053, pp. 205-216). The Royal Society.
- [17] Stranski, I.N. and Krastanow, L., 1937. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 71(1), pp.351-364.
- [18] Volmer, M.; Weber, A. (1926). "Keimbildung in übersättigten Gebilden". *Z. Phys. Chem.* 119: 277–301.
- [19] Mattox, D.M., 2010. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew.
- [20] Thornton, J.A., 1974. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4), pp.666-670.
- [21] Vasant Kumar, C.V.R. and Mansingh, A., 1989. Effect of target-substrate distance on the growth and properties of rf-sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 65(3), pp.1270-1280.
- [22] Yang, Z.W., Han, S.H., Yang, T.L., Ye, L., Zhang, D.H., Ma, H.L. and Cheng, C.F., 2000. Bias voltage dependence of properties for depositing transparent conducting ITO films on flexible substrate. *Thin Solid Films*, 366(1), pp.4-7.
- [23] Leamy, H.J. and Dirks, A.G., 1977. The microstructure of amorphous rare-earth/transition-metal thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 10(8), p.L95.
- [24] Chuang, C.Y., Lee, J.W., Li, C.L. and Chu, J.P., 2013. Mechanical properties study of a magnetron-sputtered Zr-based thin film metallic glass. *Surface and Coatings Technology*, 215, pp.312-321.
- [25] Chu, J.P., Huang, J.C., Jang, J.S., Wang, Y.C. and Liaw, P.K., 2010. Thin film metallic glasses: preparations, properties, and applications. *Jom*, 62(4), pp.19-24.
- [26] Chu, J.P., Jang, J.S.C., Huang, J.C., Chou, H.S., Yang, Y., Ye, J.C., Wang, Y.C., Lee, J.W., Liu, F.X., Liaw, P.K. and Chen, Y.C., 2012. Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications. *Thin Solid Films*, 520(16), pp.5097-5122.

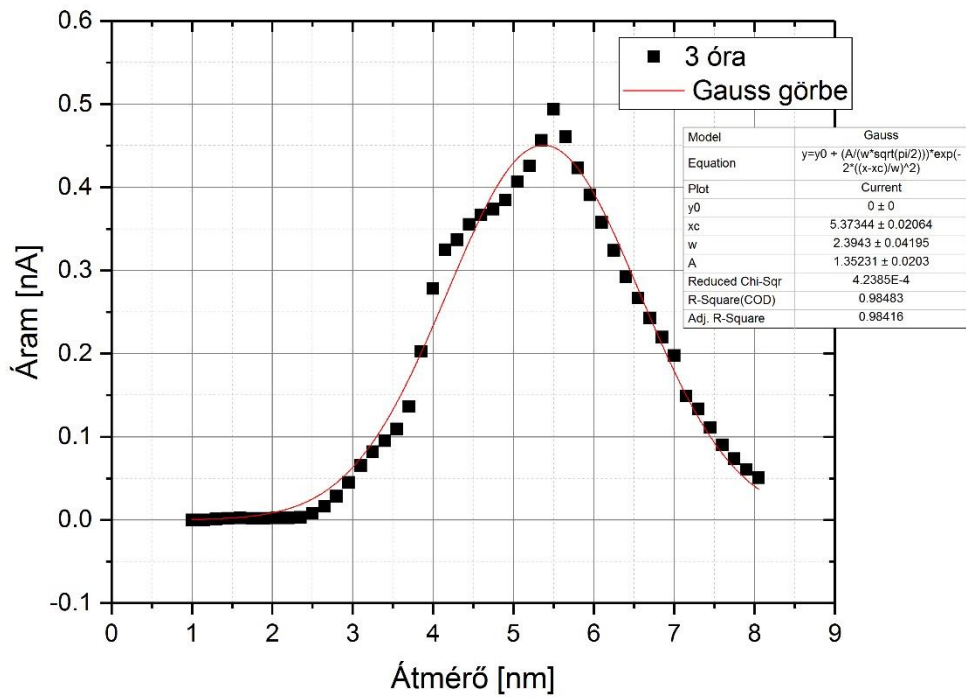
- [27] Chiang, C.L., Chu, J.P., Liu, F.X., Liaw, P.K. and Buchanan, R.A., 2006. A 200 nm thick glass-forming metallic film for fatigue-property enhancements. *Applied physics letters*, 88(13), p.131902.
- [28] Liu, F.X., Liaw, P.K., Jiang, W.H., Chiang, C.L., Gao, Y.F., Guan, Y.F., Chu, J.P. and Rack, P.D., 2007. Fatigue-resistance enhancements by glass-forming metallic films. *Materials Science and Engineering: A*, 468, pp.246-252.
- [29] Huang, J.C., Chu, J.P. and Jang, J.S.C., 2009. Recent progress in metallic glasses in Taiwan. *Intermetallics*, 17(12), pp.973-987.
- [30] Lee, C.J., Lin, H.K., Sun, S.Y. and Huang, J.C., 2010. Characteristic difference between ITO/ZrCu and ITO/Ag bi-layer films as transparent electrodes deposited on PET substrate. *Applied Surface Science*, 257(1), pp.239-243.
- [31] Chu, J.P., Jang, J.S.C., Huang, J.C., Chou, H.S., Yang, Y., Ye, J.C., Wang, Y.C., Lee, J.W., Liu, F.X., Liaw, P.K. and Chen, Y.C., 2012. Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications. *Thin Solid Films*, 520(16), pp.5097-5122.
- [32] Liu, Y.H., Wang, G., Wang, R.J., Pan, M.X. and Wang, W.H., 2007. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. *science*, 315(5817), pp.1385-1388.
- [33] Chu, J.P., 2009. Annealing-induced amorphization in a glass-forming thin film. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 61(1), pp.72-75.
- [34] Apreutesei, M., Esnouf, C., Billard, A. and Steyer, P., 2016. Impact of local nanocrystallization on mechanical properties in the Zr-59at.% Cu metallic glass thin film. *Materials & Design*, 108, pp.8-12.
- [35] <https://sites.google.com/site/eampotentials/Home/CuZr>
- [36] <http://www.mantisdeposition.com/nanoparticlegenerators.html>
- [37] Haberland, H., Mall, M., Moseler, M., Qiang, Y., Reiners, T. and Thurner, Y., 1994. Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(5), pp.2925-2930.
- [38] De Heer, W.A., 1993. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3), p.611.
- [39] http://www.mantisdeposition.com/fileadmin/user_upload/images/appnotes/app_001.pdf
- [40] Khojasteh, M. and Kresin, V.V., 2016, December. Formation of manganese nanoclusters in a sputtering/aggregation source and the roles of individual operating

- parameters. In International Symposium on Clusters and Nanomaterials (Vol. 10174, p. 1017407). International Society for Optics and Photonics.
- [41] Sattler, K., Mühlbach, J. and Recknagel, E., 1980. Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms. *Physical Review Letters*, 45(10), p.821.
- [42] Saha, R. and Nix, W.D., 2002. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, 50(1), pp.23-38.
- [43] Robin Máté Ipach, 2017, Investigation of thermal stability and glass forming ability of Zirconium based combinatorial magnetron sputtered thin film metallic glasses, Thun (CH)
- [44] Etiemble, A., Der Loughian, C., Apreutesei, M., Langlois, C., Cardinal, S., Pelletier, J.M., Pierson, J.F. and Steyer, P., 2017. Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 707, pp.155-161.
- [45] <https://www.youtube.com/watch?v=sUBm7snlGz0>
- [46] http://www.mantisdeposition.com/fileadmin/user_upload/documents/brochures/MesoQ.pdf
- [47] http://www.fischer-technology.com/fileadmin/documents/broc/EN/BROC_X-RAY_Product_Line_952-008_en.pdf
- [48] http://www.physics.brocku.ca/PPLATO/h-flap/phys7_1f_2.png
- [49] Do Kyung Kim, 2007 Nano Indentation, Department of Materials Science and Engineering KAIST
- [50] Baumgart, F., 2000. Stiffness-an unknown world of mechanical science?. *Injury-International Journal for the Care of the Injured*, 31(2), pp.14-23.
- [51] Oliver, W.C. and Pharr, G.M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7(6), pp.1564-1583.
- [52] Reichelt, R., 2007. Scanning electron microscopy. In *Science of microscopy* (pp. 133-272). Springer New York.

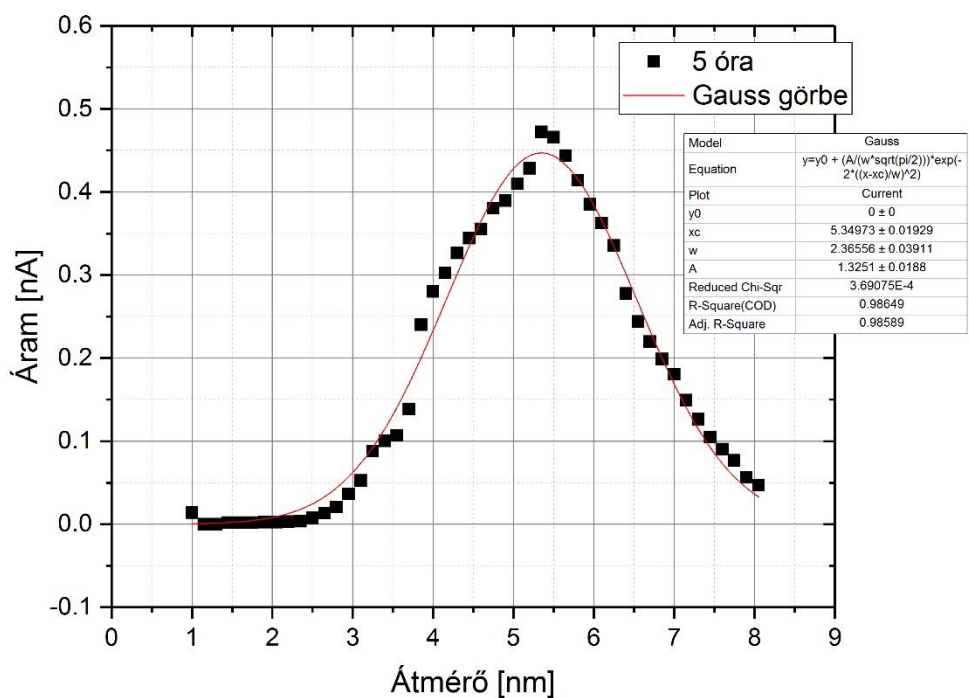
Mellékletek



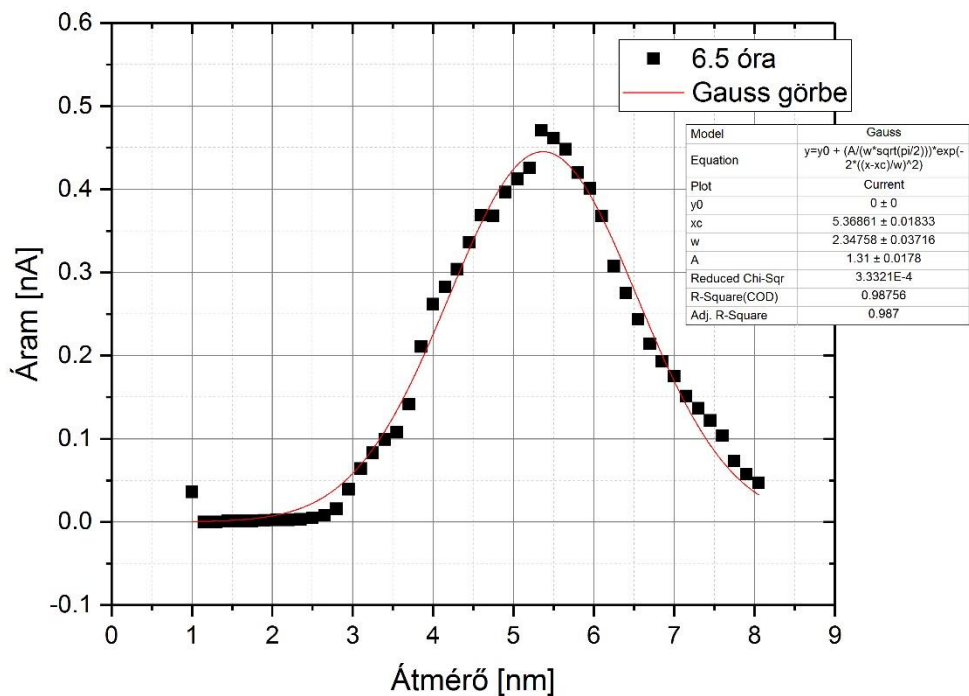
1. ábra: #547 ZrCuAg+W W nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció kezdetén



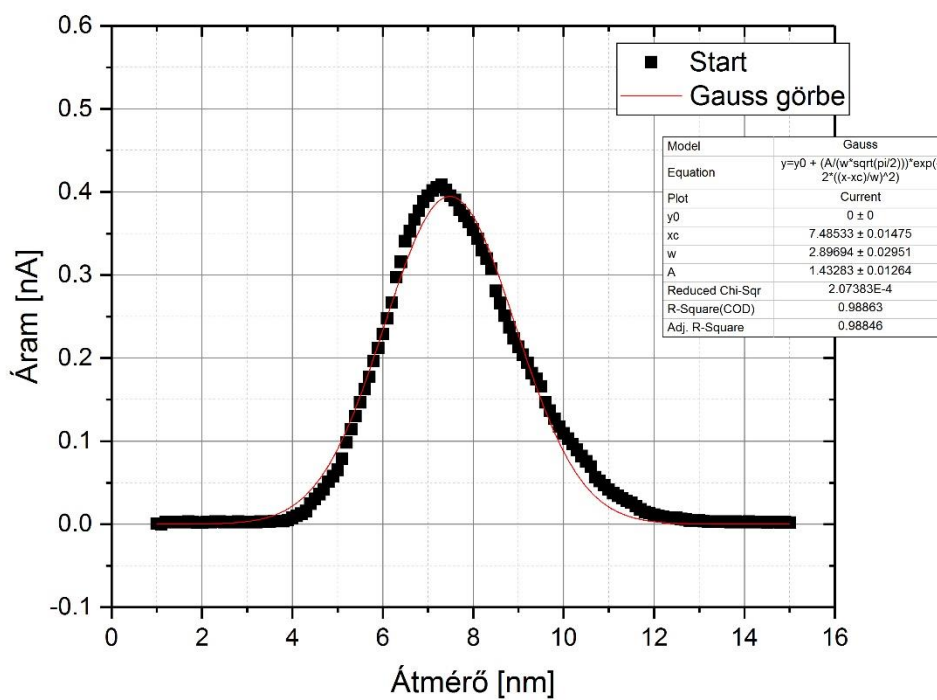
2. ábra: #547 ZrCuAg+W W nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció 3. órájában



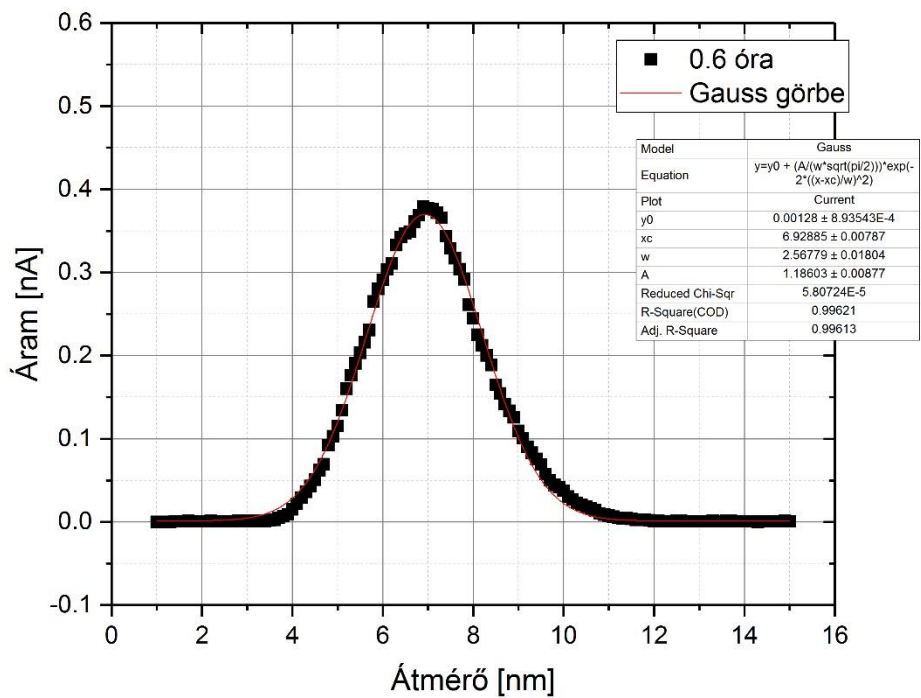
3. ábra: #547 ZrCuAg+W W nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció 5. órájában



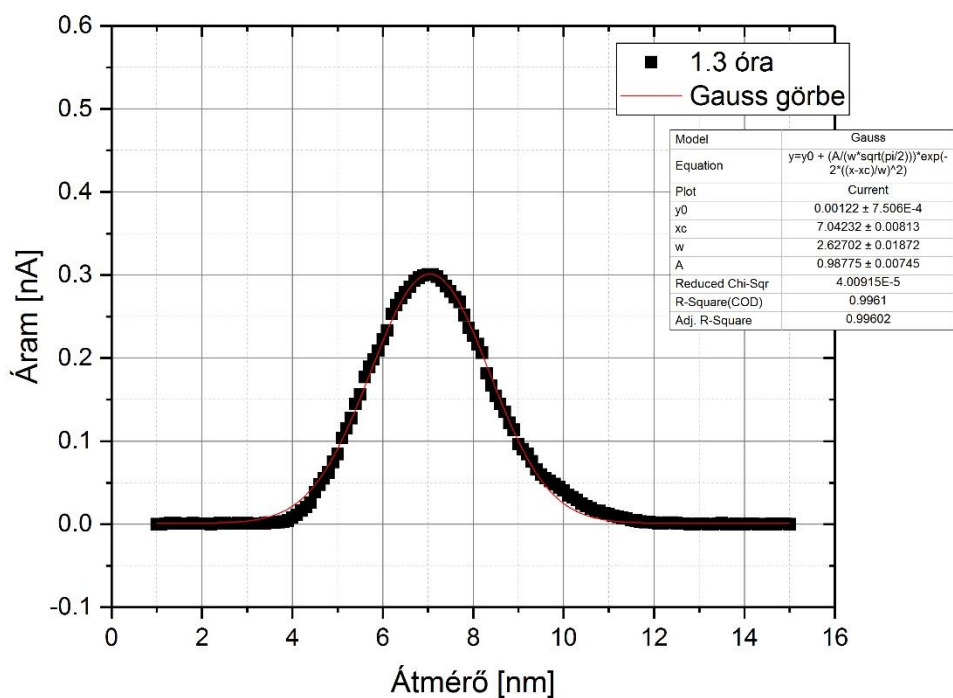
4. ábra: #547 ZrCuAg+W W nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció 6,5. órájában



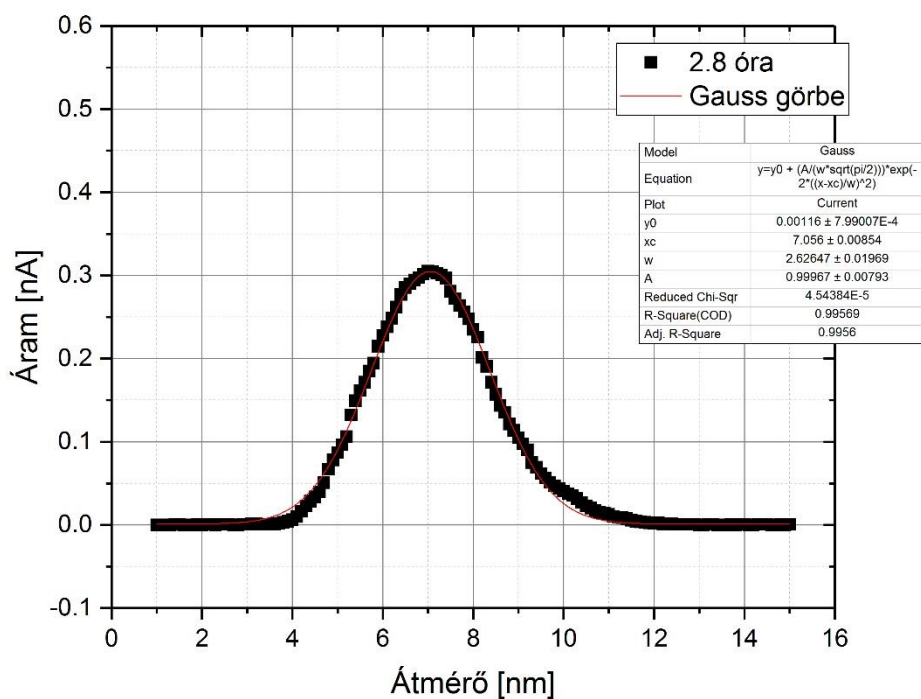
5. ábra: #587 ZrCuAg+Cu Cu nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció kezdetén



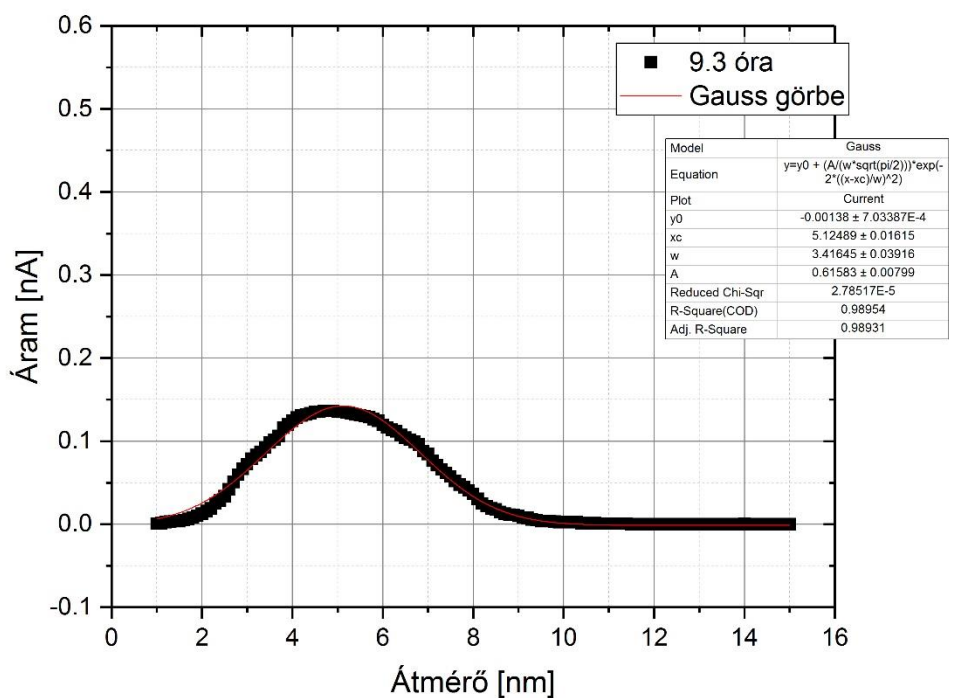
6. ábra: #587 ZrCuAg+Cu Cu nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció 0,6. órájában



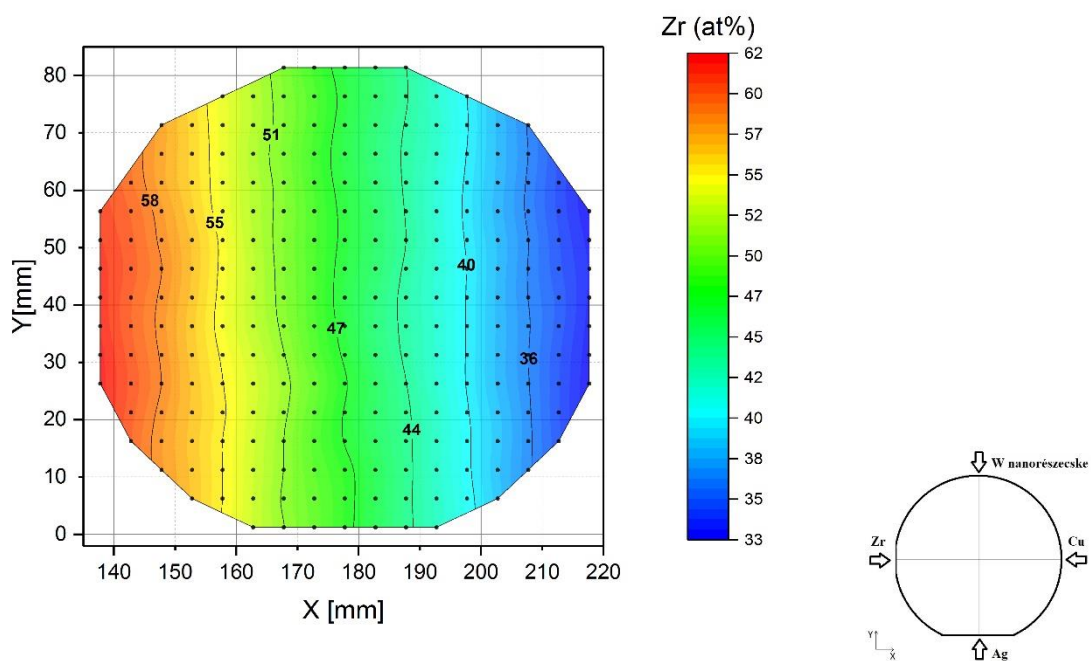
7. ábra: #587 ZrCuAg+Cu Cu nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció 1,3. órájában



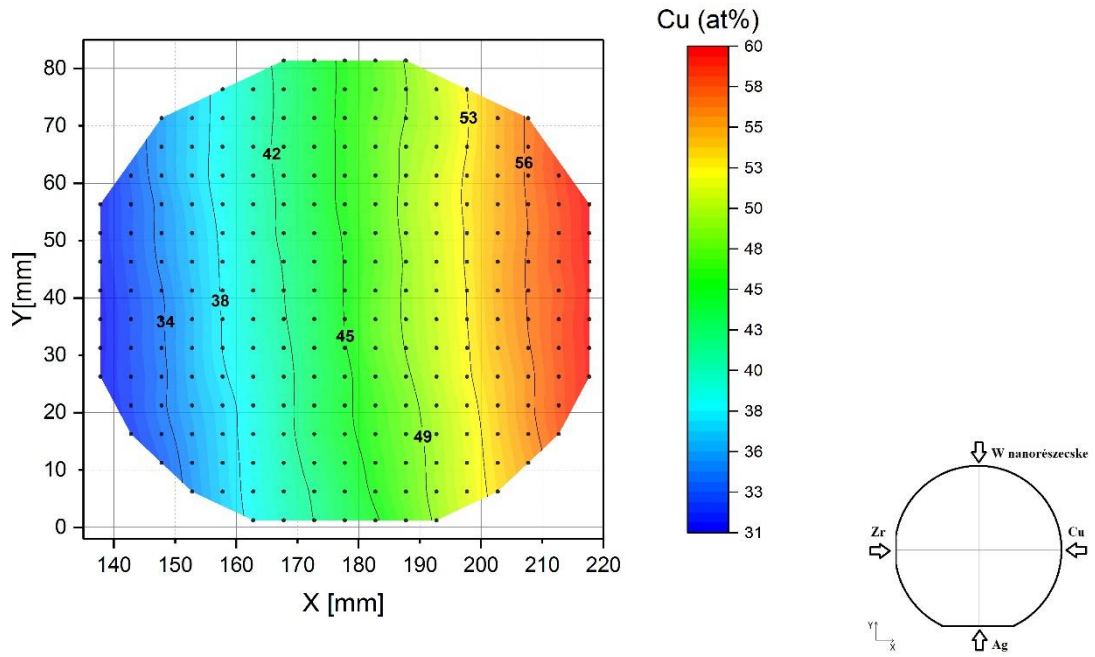
8. ábra: #587 ZrCuAg+Cu Cu nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció 2,8. órájában



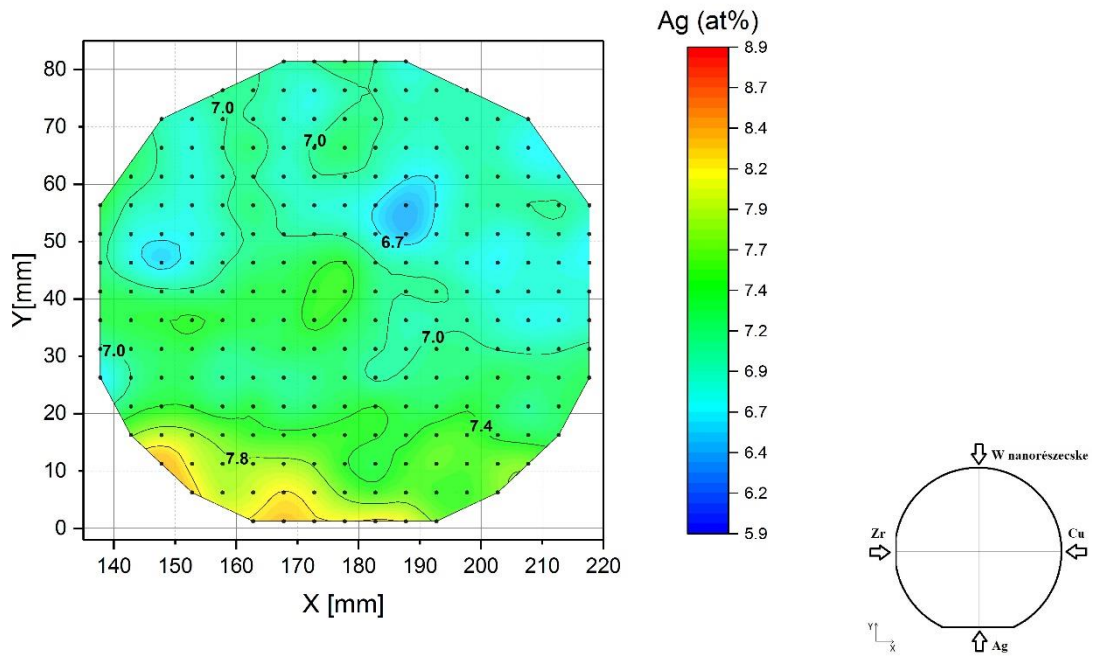
9. ábra: #587 ZrCuAg+Cu Cu nanorészecske eloszlásra illesztett Gauss görbe a depozíció 9,3. órájában



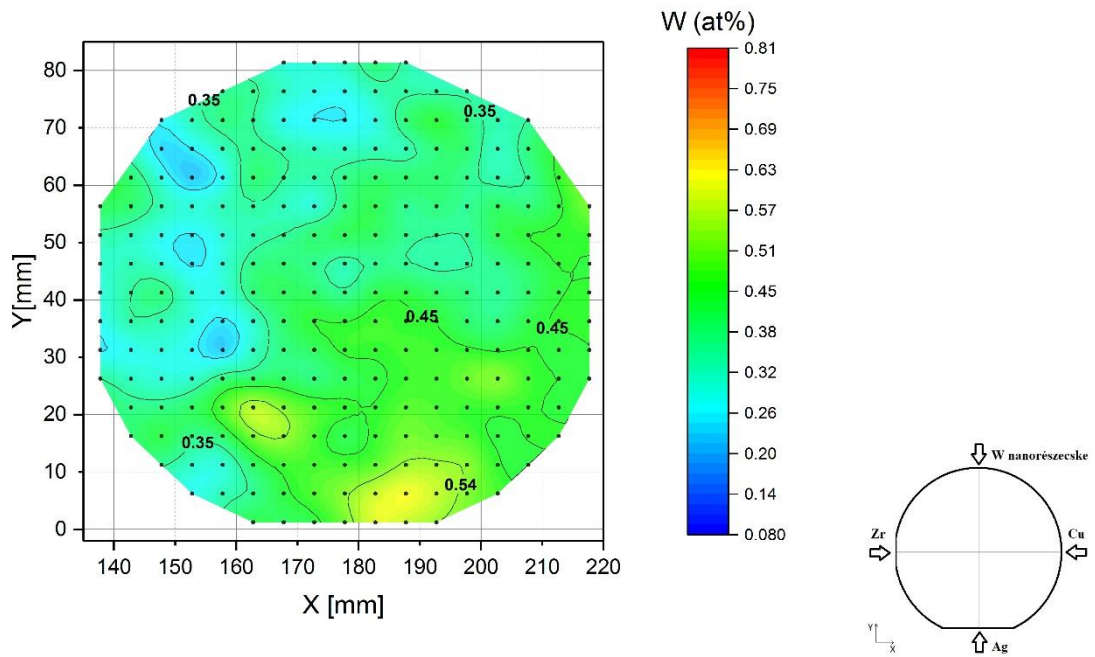
10. ábra: #548 ZrCuAg+W minta összetétel térképe a vékonyréteget felépítő Zr atomszázalékos arányának függvényében.



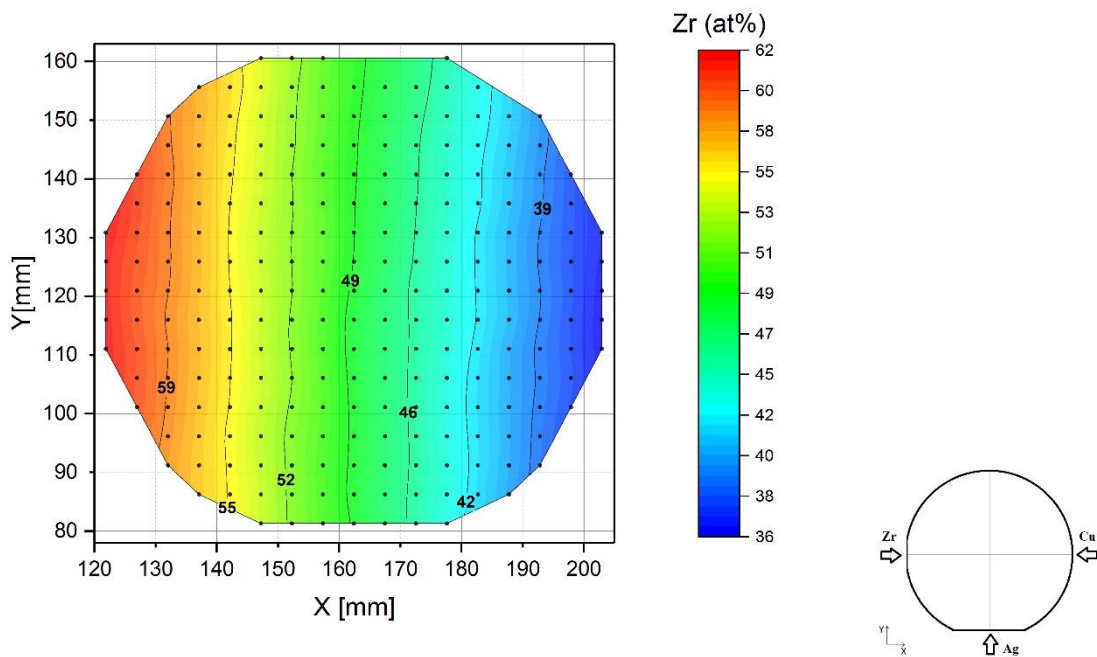
11. ábra: #548 ZrCuAg+W minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő Cu atomszázalékos arányának függvényében.



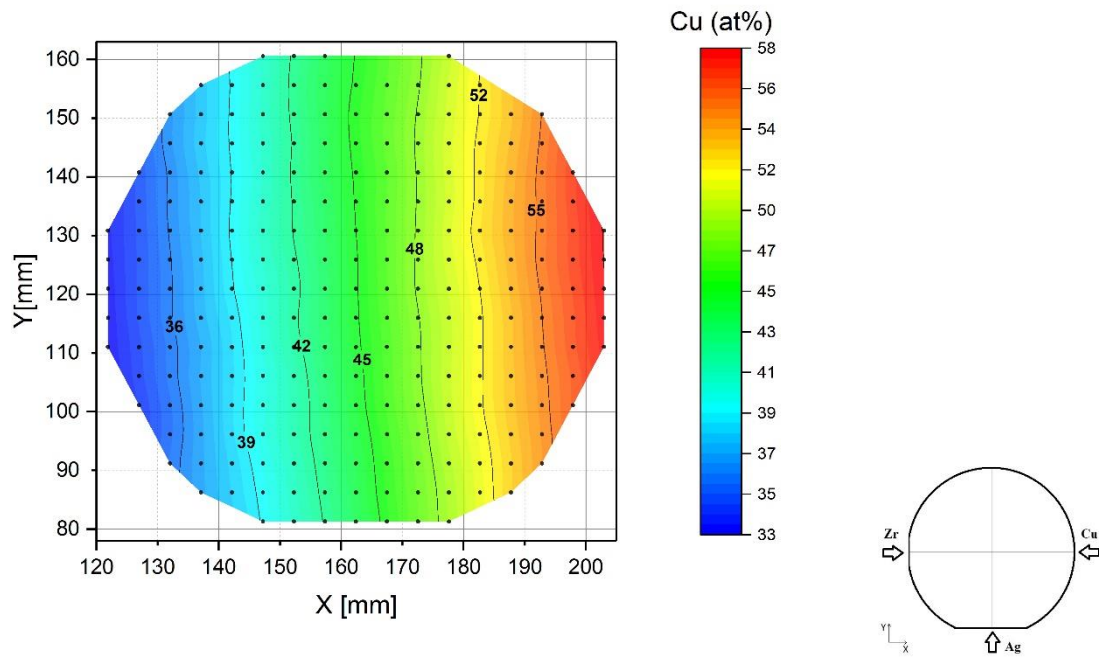
12. ábra: #548 ZrCuAg+W minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő Ag atomszázalékos arányának függvényében.



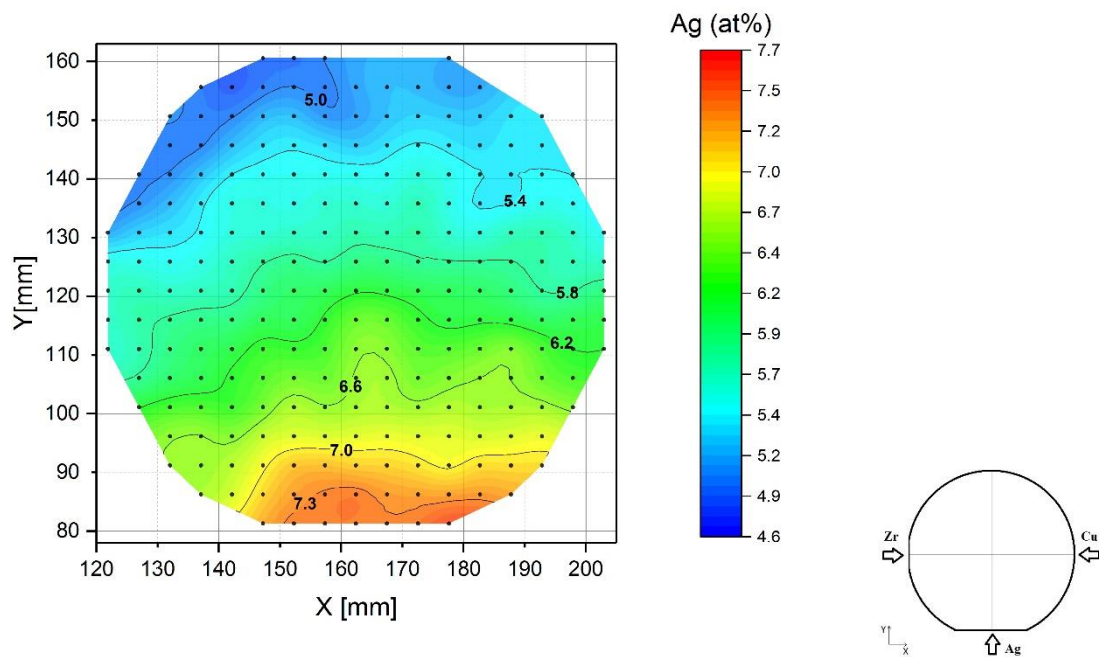
13. ábra: #548 ZrCuAg+W minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő W atomszázalékos arányának függvényében.



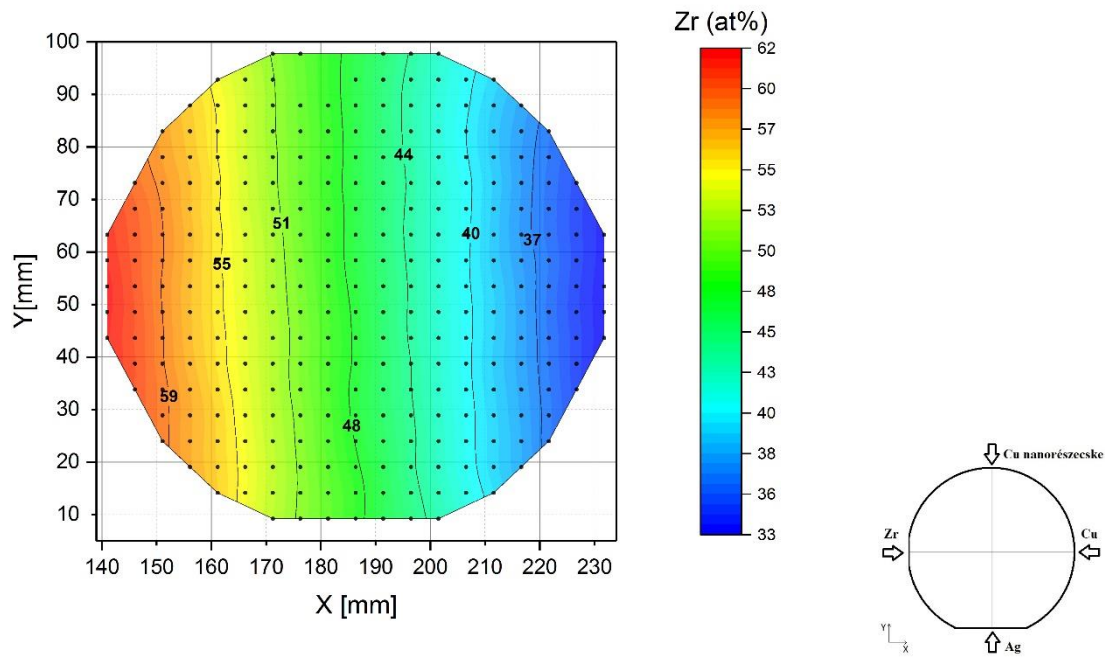
14. ábra: #572 ZrCuAg minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő Zr atomszázalékos arányának függvényében.



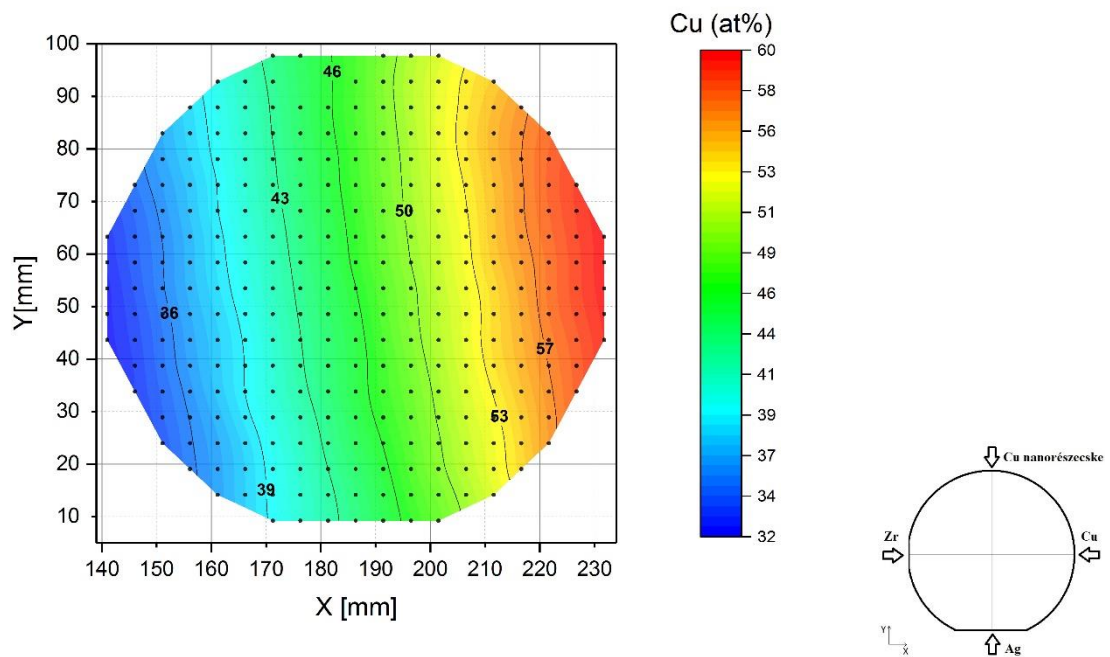
15. ábra: #572 ZrCuAg minta összetétel térképe a vékonyréteget felépítő Cu atomszázalékos arányának függvényében.



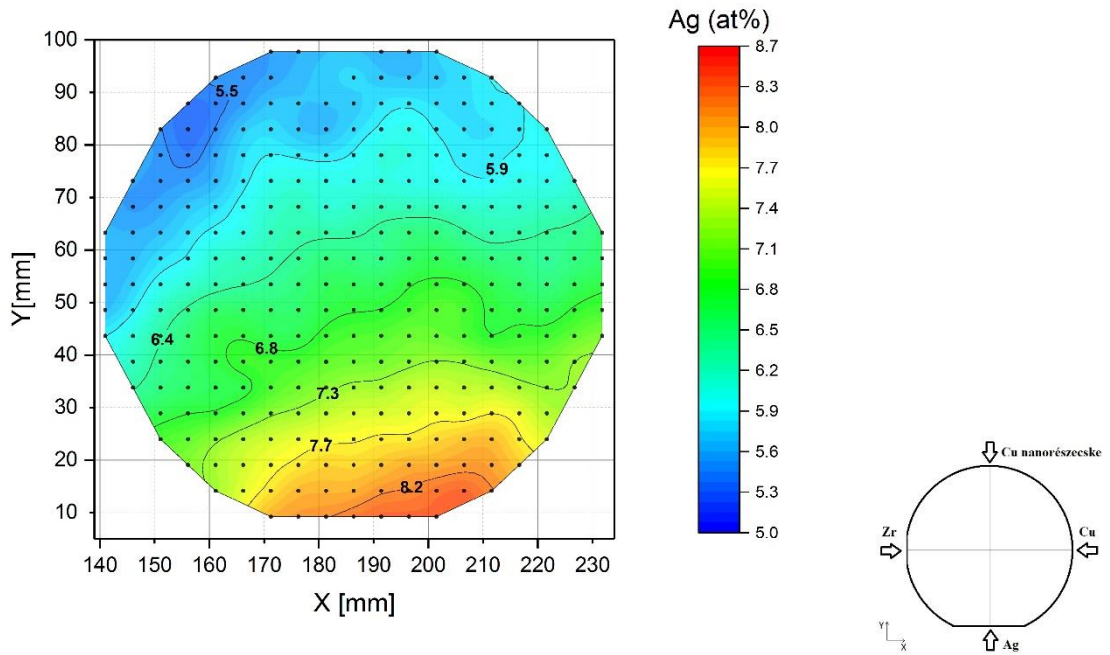
16. ábra: #572 ZrCuAg minta összetétel térképe a vékonyréteget felépítő Ag atomszázalékos arányának függvényében.



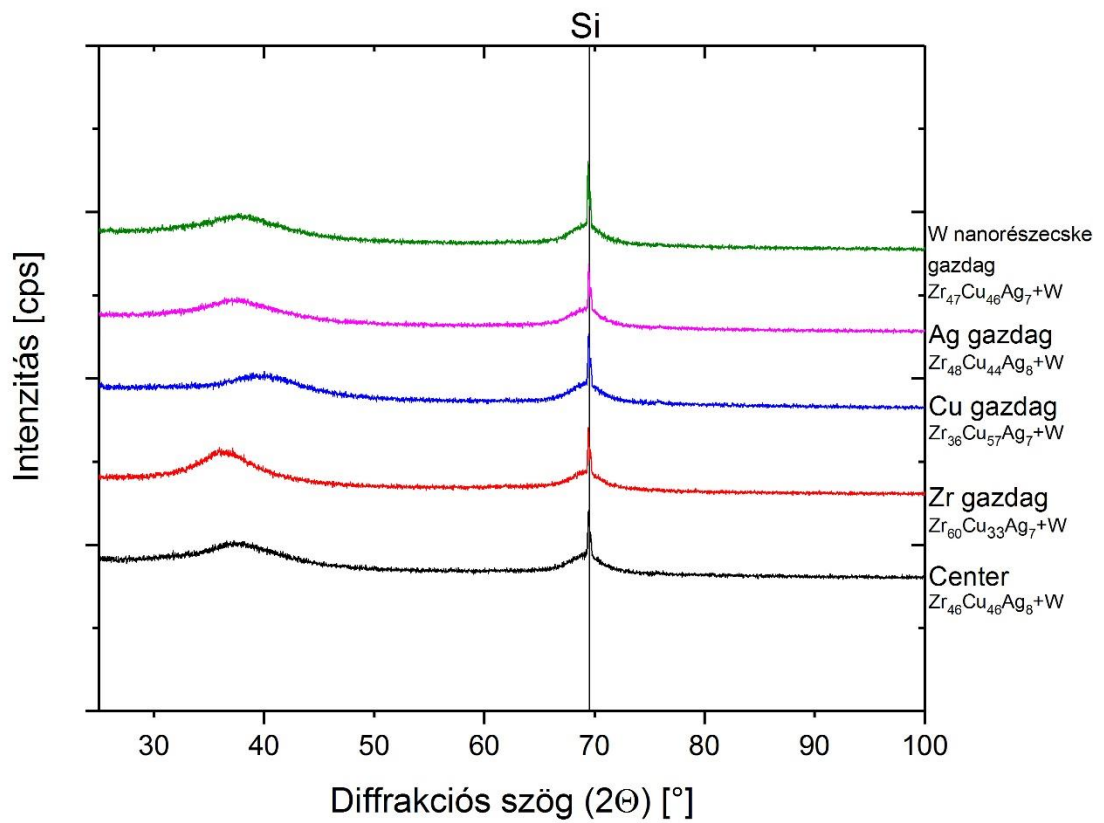
17. ábra: #587 ZrCuAg+Cu minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő Zr atomszázalékos arányának függvényében.



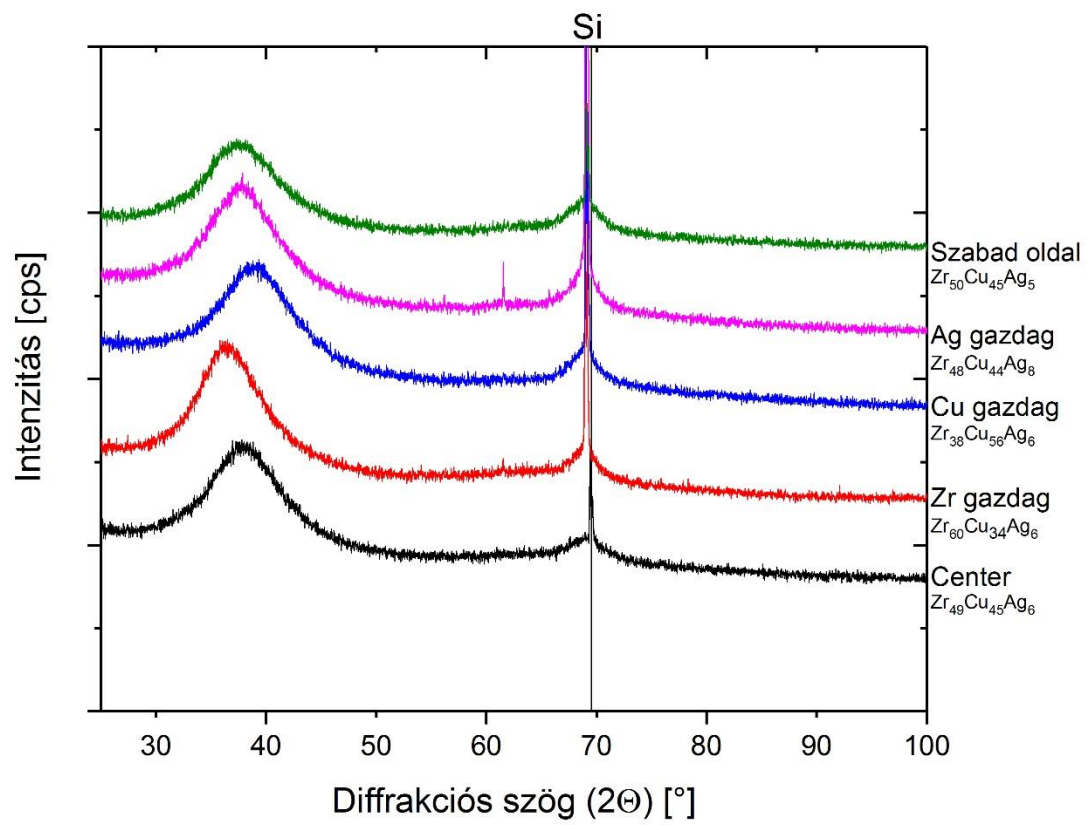
18. ábra: #587 ZrCuAg+Cu minta összetéltérképe a vékonyréteget felépítő Cu atomszázalékos arányának függvényében.



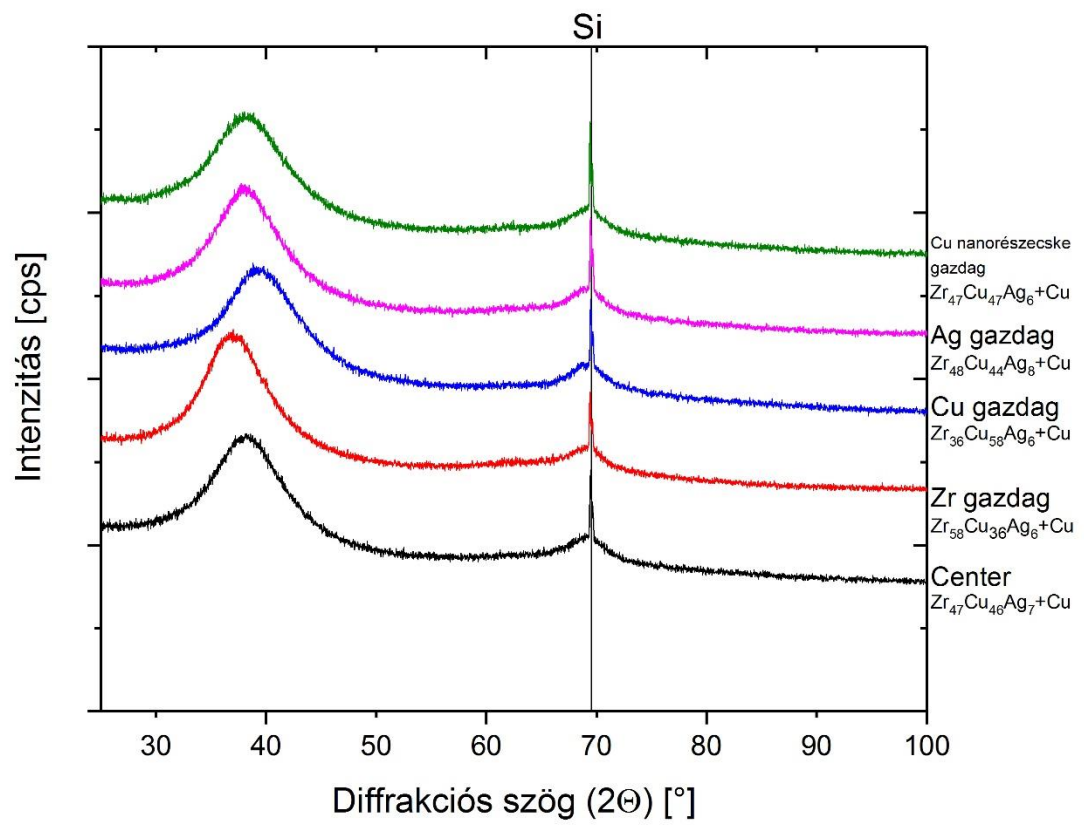
19. ábra: #587 ZrCuAg+Cu minta összetétel térképe a vékonyréteget felépítő Cu atomszázalékos arányának függvényében.



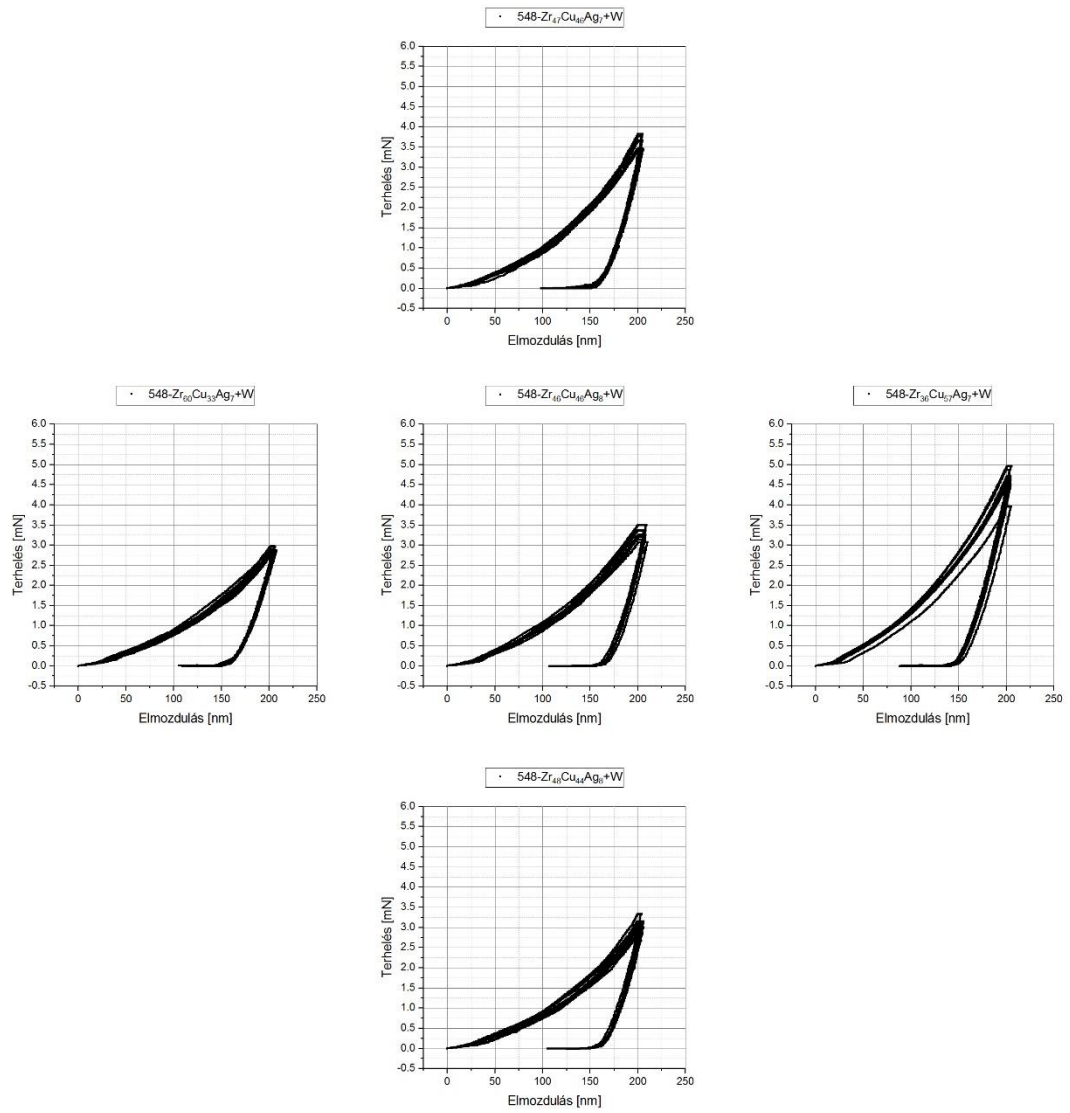
20. ábra: #548-ZrCuAg+W minta röntgendiffrakciós mérése



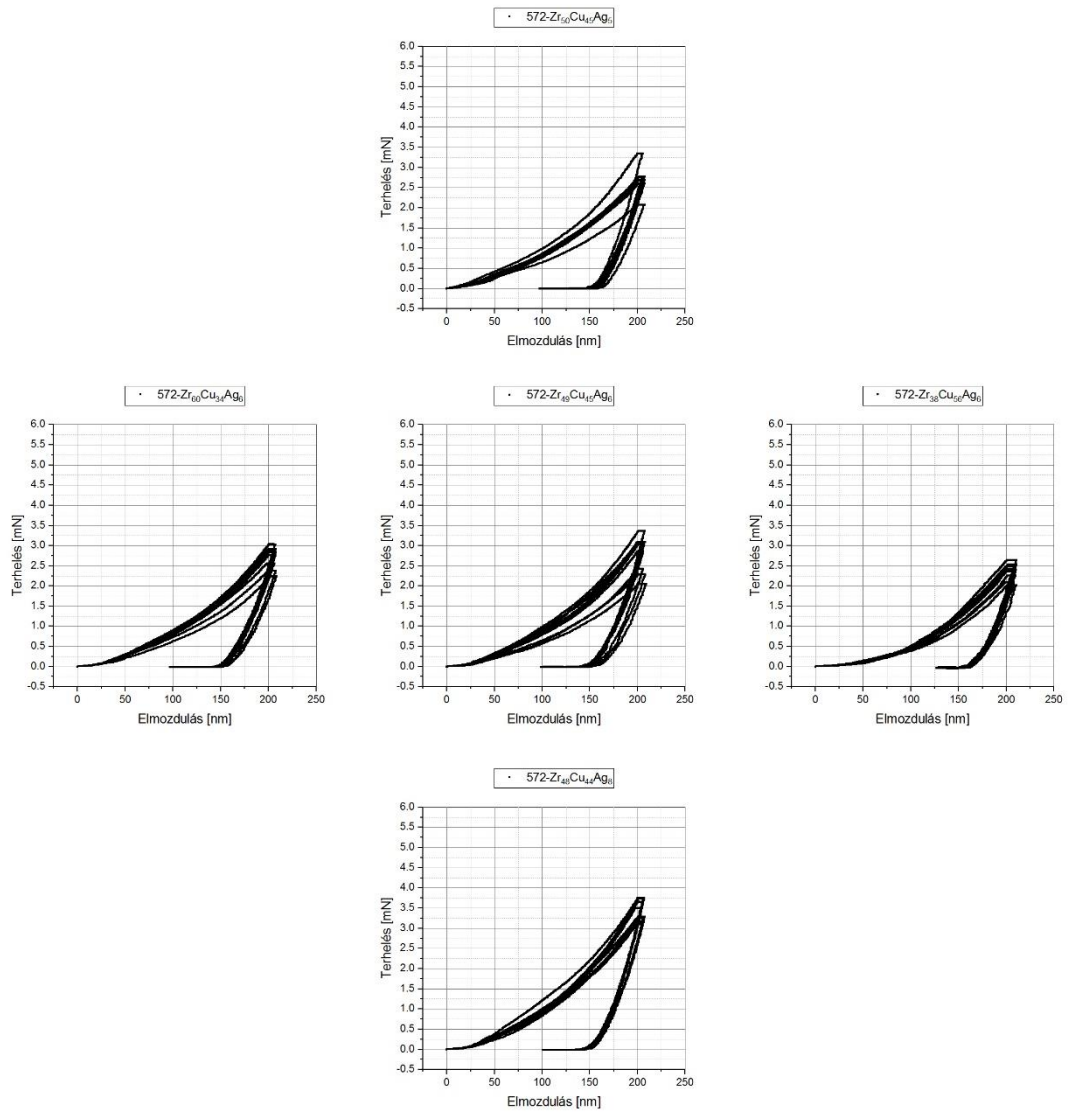
21. ábra: #572-ZrCuAg minta röntgendiffrakciós mérése



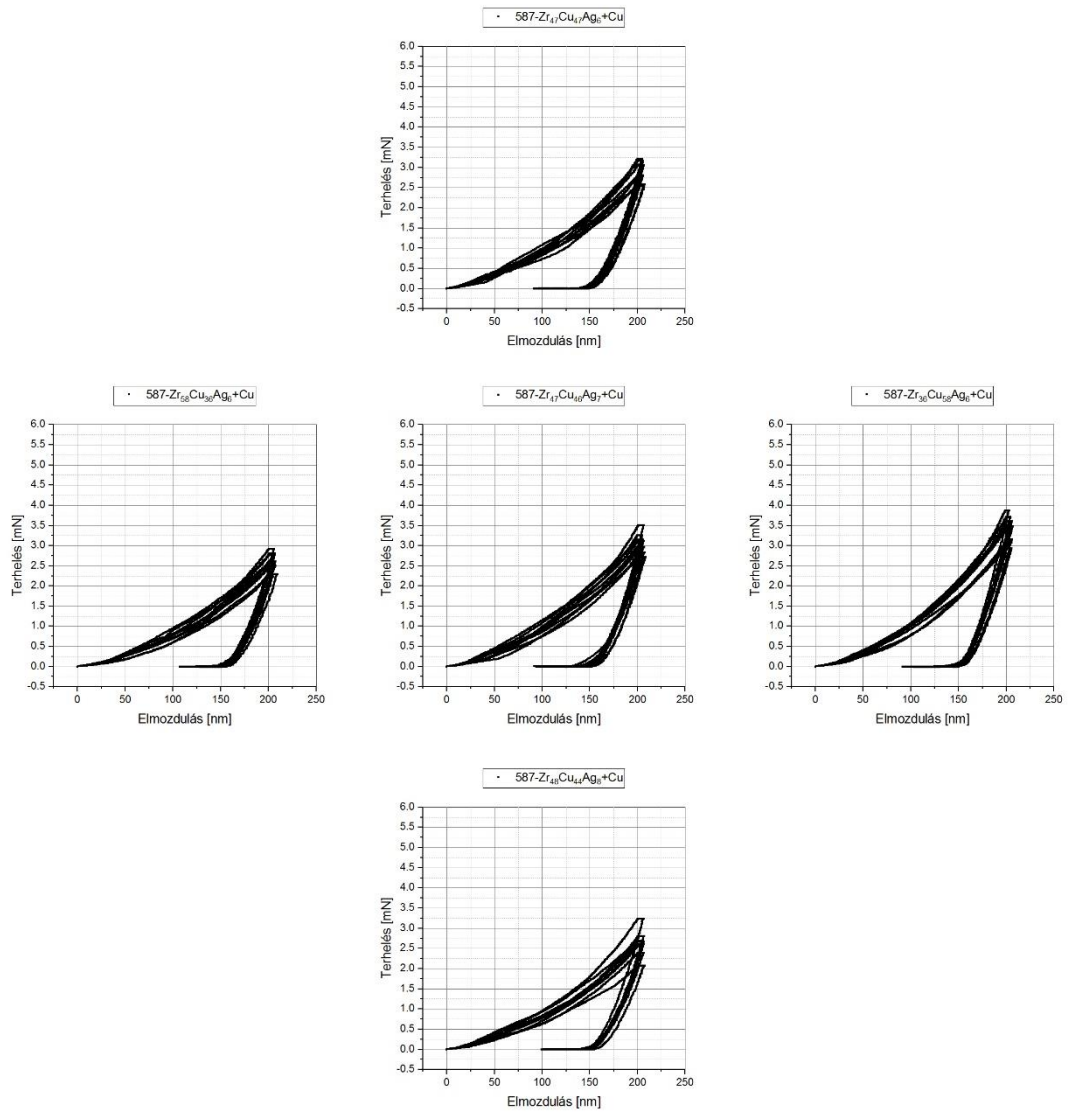
22. ábra: #587-ZrCuAg+Cu minta röntgendiffrakciós mérése



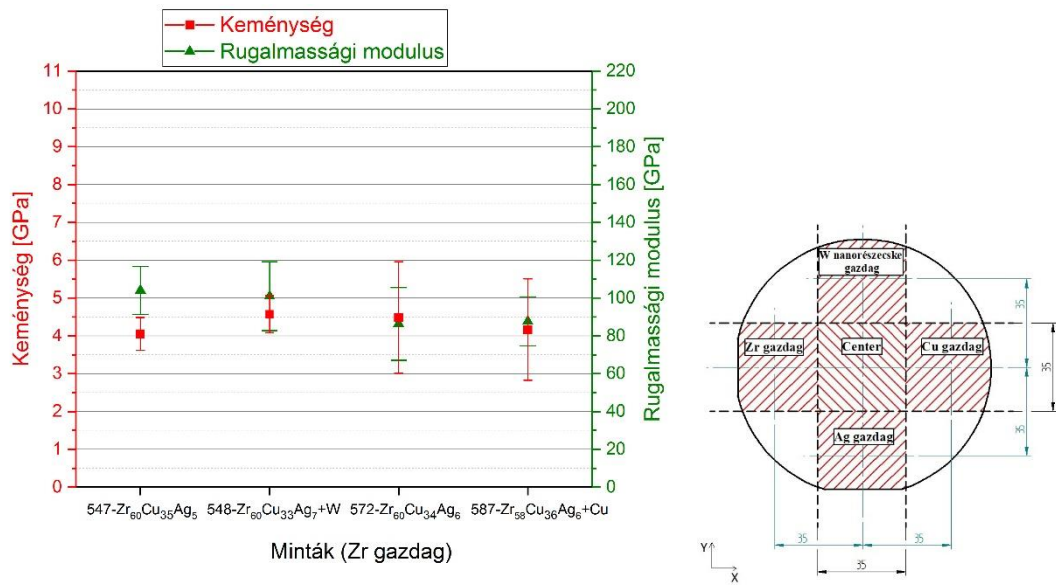
23. ábra: #548-ZrCuAg+W minta nanoindentációs görbéi



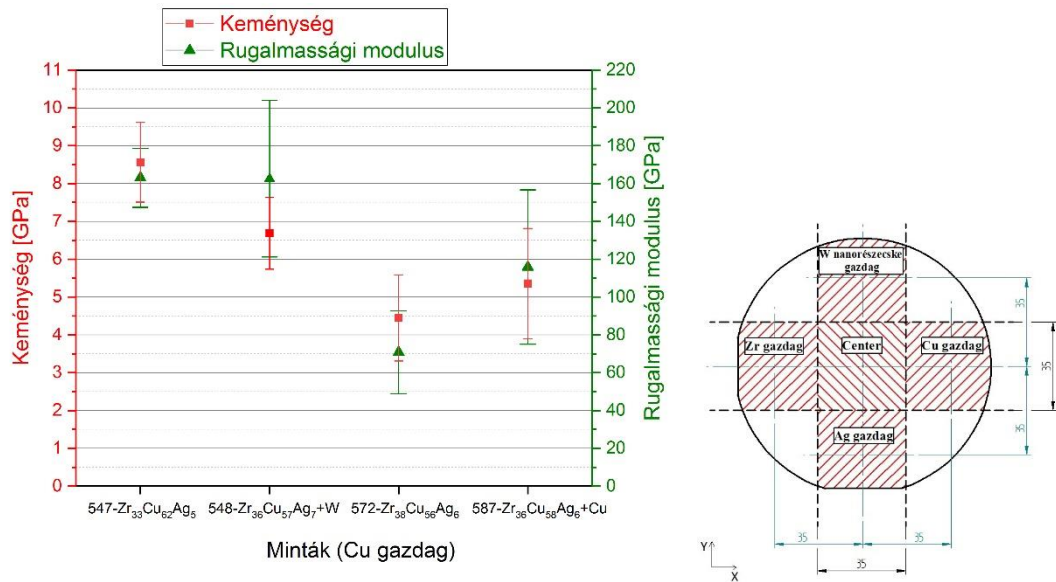
24. ábra: #572-ZrCuAg minta nanoindentációs görbéi



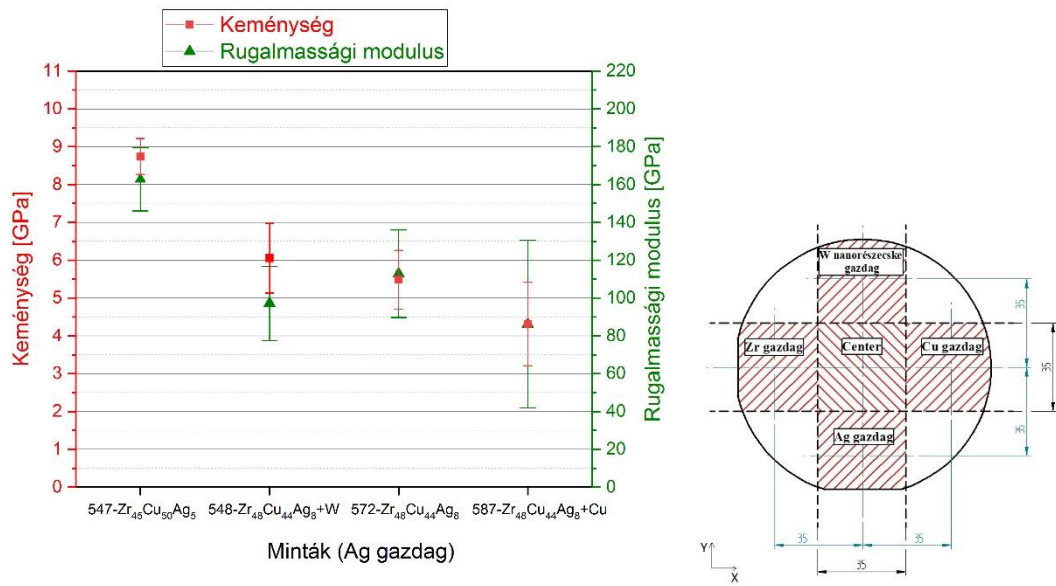
25. ábra: #587-ZrCuAg+Cu minta nanoindentációs görbéi



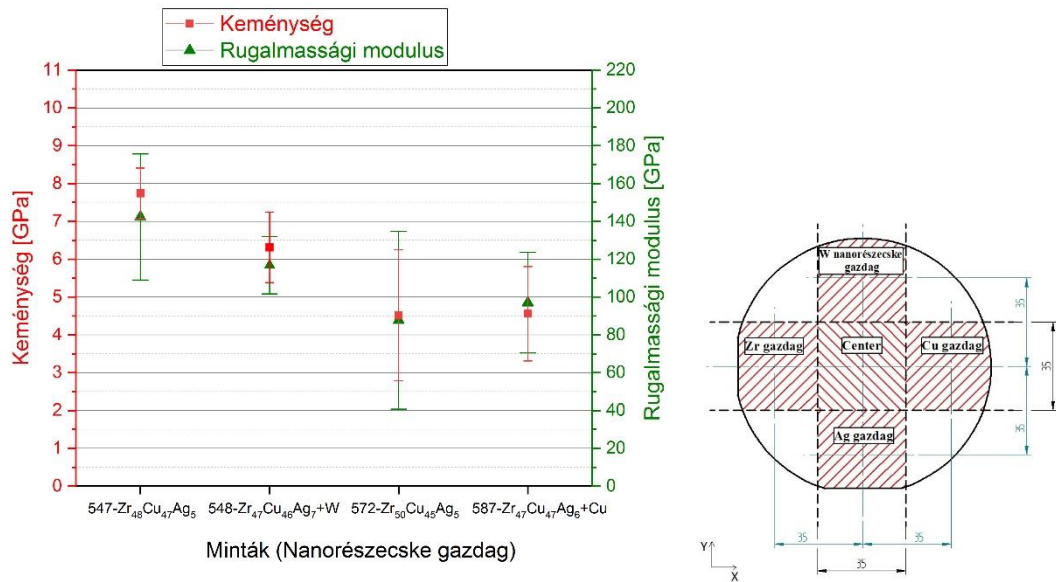
26. ábra: A minták keménysége és rugalmassági modulusa az ostya Zr gazdag oldalán



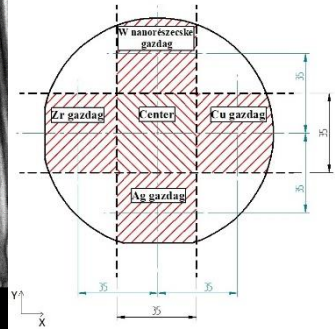
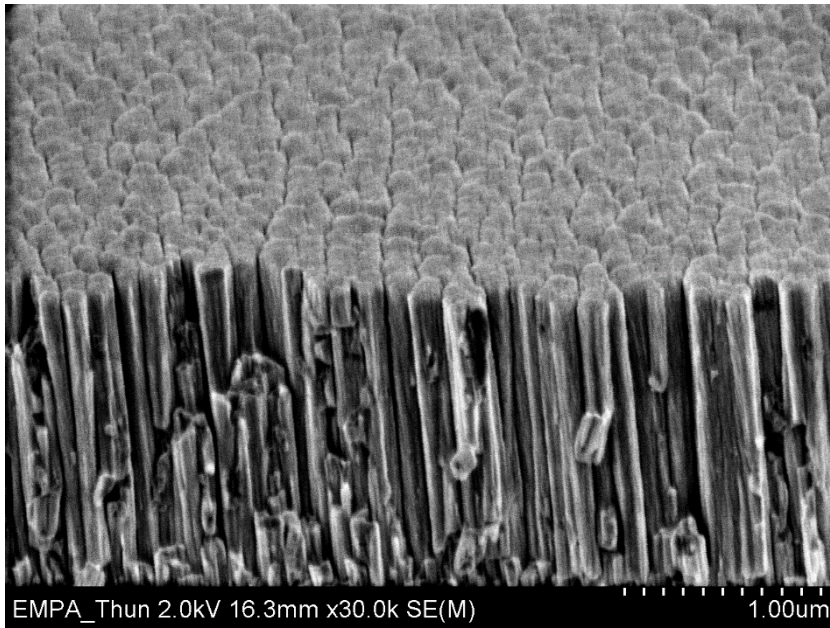
27. ábra: A minták keménysége és rugalmassági modulusa az ostya Cu gazdag oldalán



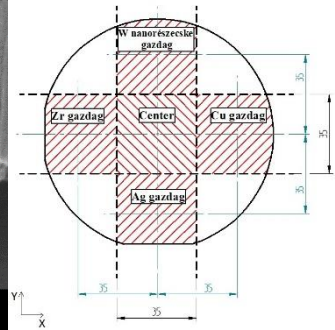
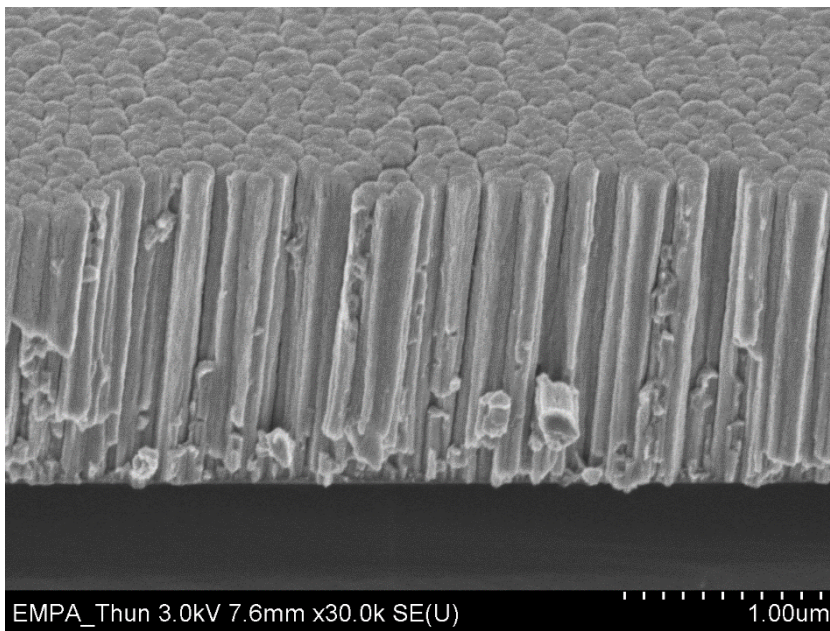
28. ábra: A minták keménysége és rugalmassági modulusa az ostya Ag gazdag oldalán



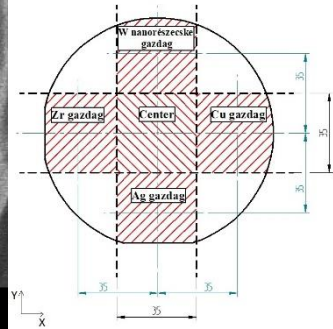
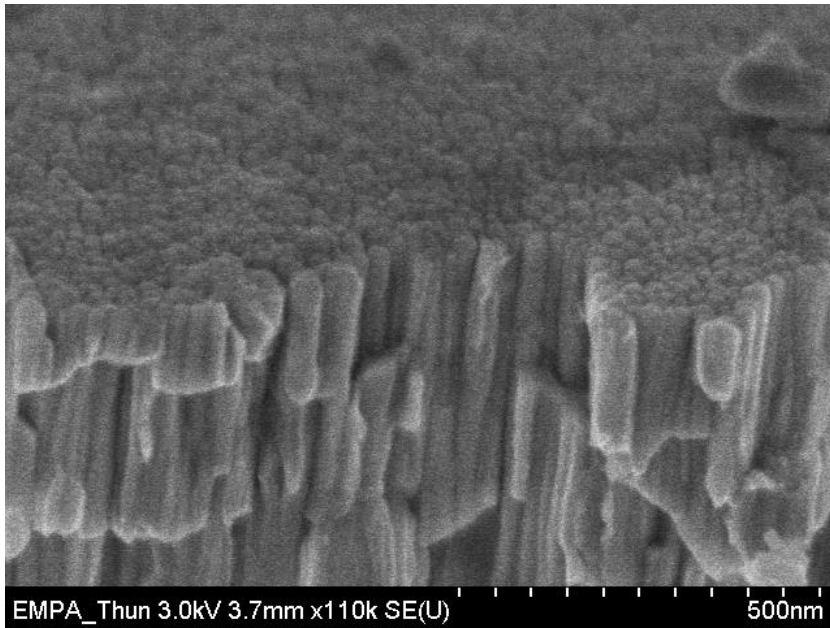
29. ábra: A minták keménysége és rugalmassági modulusa az ostya nanorészecske gazdag oldalán



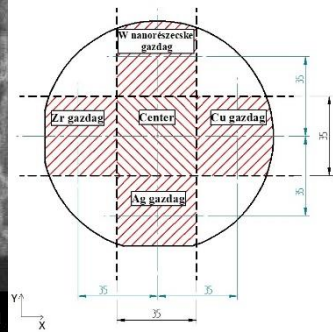
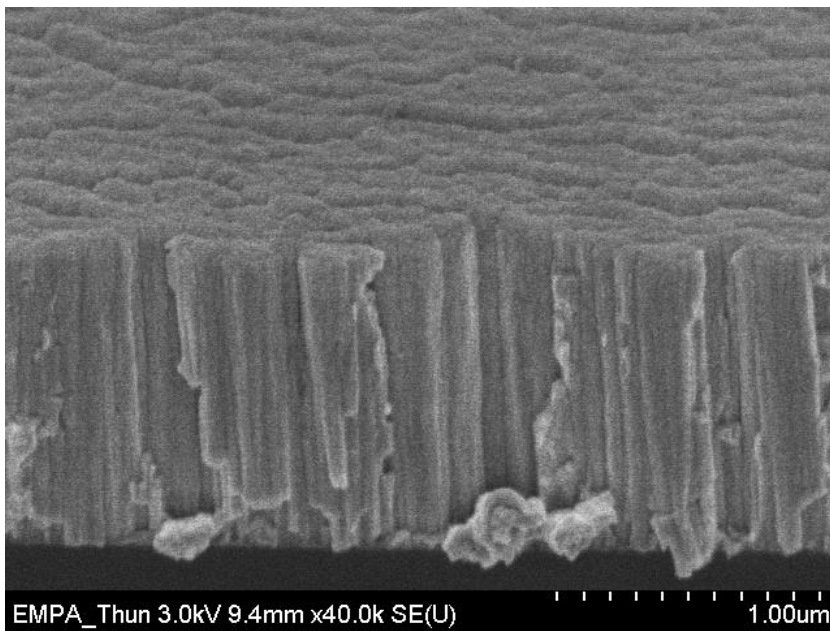
30. ábra: #548-ZrCuAg+W Center keresztmetszet vizsgálata.



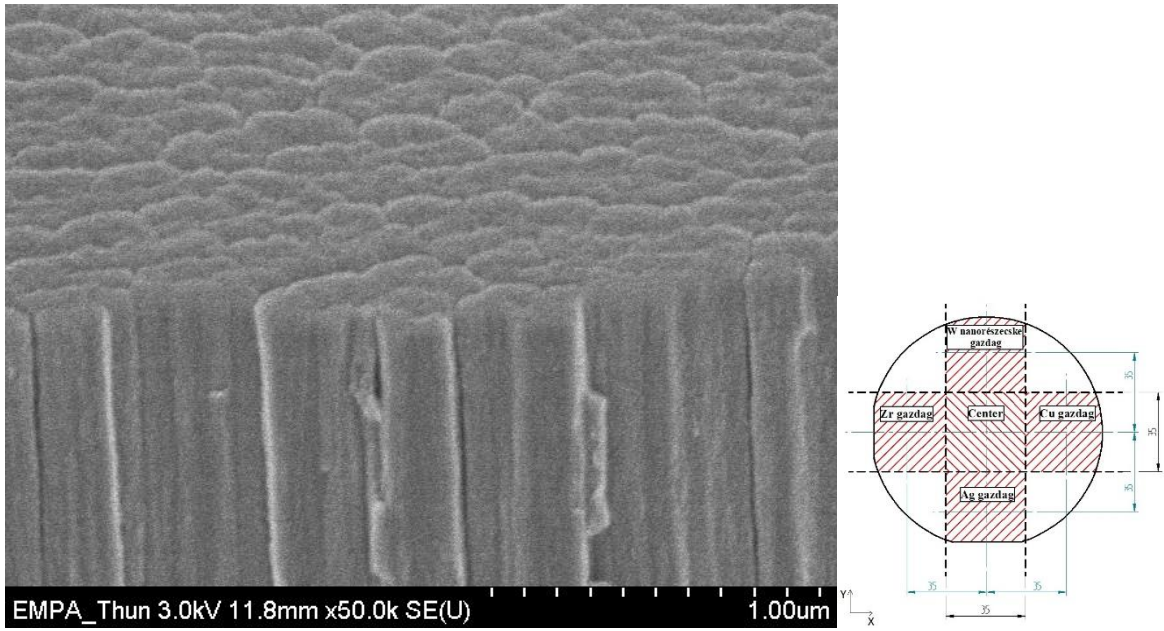
31. ábra: #548-ZrCuAg+W Zr gazdag keresztmetszet vizsgálata.



32. ábra: #548-ZrCuAg+W Cu gazdag keresztmetszet vizsgálat.



33. ábra: #548-ZrCuAg+W Ag gazdag keresztmetszet vizsgálat.



34. ábra: #548-ZrCuAg+W W nanorészecske gazdag keresztmetszet vizsgálat.