

**Célkitűzés** (a szerződés ide vonatkozó részének szó szerinti másolata): „A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) két fő területének: a diffrakciónak és a kép-értelmezésnek a fejlődését szándékozunk előrevinni.

1. A pormintákra jól bevált kvantitatív röntgendiffrakciós (XRD) fázisanalízis mintájára **kifejlesztjük nanofázisú anyagok kvantitatív elektrondiffrakciós (ED) fázisanalízisét**. Bár az XRD pontosságával (a mért rácsállandók pontossága és az ehhez szükséges csúcsok szélessége tekintetében) az ED nem tud versenyezni, minden más módszerhez képest a TEM behozhatatlan előnye, hogy nagyon kis anyagmennyiség nagyon lokális vizsgálatára képes, diffrakciónál a szórási vektor (Q) nagy értékéig méri az intenzitást, és egyidejűleg a nanoszerkezetet képek segítségével is meghatározza. A kidolgozandó kvantitatív fázisanalízis segítségével meg tudjuk majd határozni, hogy a  $\mu\text{m}^3$  alatti térfogat melyik ismert fázisból mennyit tartalmaz. Egyszerűbb amorf és nanokristályos szerkezetekben az atomi szomszédok párkorrelációs függvényét is meghatározzuk.
2. A rácsfeloldású (atomi felbontású) mikroszkópos képek kvantitatív mikroszkópiája **a szimulációs számításokkal kapott és a kísérletileg mért nagyfeloldású (HRTEM) képek mennyiségi összehasonlítását** jelenti. A szimulációs számítások két kulcsfontosságú lépése **az atomi szintű szerkezet modellezése** és az ezt követő képszámítás. Szabályos hibátlan kristályrácsokra a modellezés megoldott, és képszámoló programok is hozzáférhetőek. Szerkezet-modellezés terén főleg a hibák, rendezetlenségek, részben rendezett, illetve összetett szerkezetek modellezését tervezzük.”

### **Elért eredményeink:**

1. A TEM-ben az egyedileg vizsgált szubmikronos szemcsék is egykristálynak számíthatnak. Ilyen egy-egy szemcsében megjelenő fázisok esetén a **fázisanalízis** a szemcse egykristálydiffrakciójának helyes **indexelését** jelenti. Mivel az ED pontossága elmarad az XRD pontosságától, egyetlen diffrakciós felvétel fázisazonosítása nem mindig egyértelmű (mivel előfordulhat két különböző térbeli rács, aminek létezik -a véges méretű mérési hibán belül- azonos síkmetszete). A ProcessDiffraction programban olyan fázisazonosítási módszert valósítottunk meg, amely több, egymáshoz képest ismert goniométer-állás mellett felvett diffrakciós ábrát együtt, egyetlen összetartozó halmaz elemeiként (egyetlen 3D reciprokrács különböző síkmetszeteiként) egyidejűleg értelmez. E közös feldolgozás kiküszöböli az egyetlen mérés véges pontosságából adódó bizonytalanságot, és egyértelművé teszi a fázisanalízist. (Lábár JL, *Ultramicroscopy*, 103 (2005) 237-249)
2. A ProcessDiffraction programban megvalósítottuk **nanokristályos** anyagok hatékony, **kvalitatív fázisanalízisét**. Módszerünkben először meghatározzuk a diffrakciós ábra középpontját (a direkt sugár irányát), majd (a korábbi kézi módszerrel szemben, most) automatikusan kalibráljuk az elliptikus torzítást. Az ellipszisek mentén végzett átlagolással a szórási szög függvényében megadjuk a diffraktált intenzitás (hasonlóan az XRD-ben megszokott pordiffrakciós felvétel formátumához). A lokális összetétel adatokat felhasználva, a programból közvetlenül kapcsolódunk a röntgen diffrakciós adatbázishoz és az ott talált (az összetétellel összhangban levő) fázisokat Markerként a mért eloszlásra vetítve, a fázisazonosítás vizuálisan történik. Az eredményeket nemzetközi iskolán (NATO ASI) tettük közzé, és próbáltuk ki 60 diák közreműködésével, majd könyv-fejezetben publikáltuk [Lábár JL, in *ELECTRON CRYSTALLOGRAPHY Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized*

*Materials (Ed: Thomas E. Weirich, János L. Lábár and Xiaodong Zou) 207-218 (2006) Springer, Dordrecht, NATO ASI 979903].*

3. Módszert dolgoztunk ki **nanokristályos** anyagok elektron diffrakción alapuló **kvantitatív fázisanalízisére**: a ProcessDiffraction programba beépítettük a háttér és a csúcsalakok modellezését, illesztését. A háttérre 4-féle (polinom, Spline és 2-féle exponenciális) függvénnyel, a csúcsok alakját pedig 3-féle (Gauss, Lorentz és Pszeudo-Voigt) függvénnyel írhatjuk le, a felhasználó választása szerint. A függvények paramétereinek optimalizálására a „downhill SIMPLEX” módszert alkalmaztuk. Az illesztés eredményeként kapott csúcsintenzitásokat számolt diffrakciós intenzitásokhoz hasonlítva kapjuk a kérdéses fázisok mennyiségét (relatív hányadát). Számolásaink során az ismert szerkezetekhez generáljuk a számolt diffrakciós spektrumot (kinematikus szórás feltételezve) és az illesztés során a relatív vonalintenzitásokat fixen tartva, a teljes fázisok mennyiségét kapjuk meg, mint illesztési paramétert. Teszt mintákon végzett mérések szerint a <10nm szemcseméretű fázisokból <20 nm rétegvastagság mellett 10% relatív pontosságot értünk el. A detektálási határ 5 térfogat% körül van. A módszer működőképességét egyszerű teszt mintákon demonstráltuk és az eredményeket nemzetközi iskolán (NATO ASI) tettük közzé, és próbáltuk ki 60 diák közreműködésével, majd könyv-fejezetben publikáltuk [*Lábár JL, in ELECTRON CRYSTALLOGRAPHY Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials (Ed: Thomas E. Weirich, János L. Lábár and Xiaodong Zou), 185-195 (2006), Springer, Dordrecht, NATO ASI 979903].* A módszer egyes részleteit 3 konferencián ismertettük. Részletes publikálása folyóiratban 2007 második felében várható.
4. Módszert dolgoztunk ki **amorf**, illetve random orientációjú nanokristályos anyagok **legközelebbi atomtávolságainak** meghatározására elektron diffrakcióból. A módszer alapja az ismert, Fourier-transzformáción alapuló párkorrelációs függvény meghatározása. A tankönyvi formulák alkalmazása azonban önmagában nem vezet elég megbízható eredményekre. A gyakorlati használhatósághoz egy önkonzisztens korrekciós eljárást is be kellett építeni a feldolgozásba, amely segít a rugalmatlan szórás, spektrális háttér-szórás és egyéb nem kívánt effektusok hatását kiszűrni a mért diffrakciós eloszlásból. Ennek alapja, hogy az atomok véges mérete miatt ismert a párkorrelációs függvény menete kis távolságok esetén. A kiegészítő EELS méréseinkből meghatározott sűrűség segítségével a fizikailag helyes függvénymenetet meg tudjuk határozni. Az önkonzisztens korrekcióval úgy módosítjuk a hibával terhelt elsődleges adatokat, hogy iterációnk végére a párkorrelációs függvény kezdeti szakasza a fizikailag megkövetelt lefutású legyen, más tartományban pedig ne generáljunk műterméket. [*Lábár LJ, Ishimaru M and Hirotsu Y, Proc. 6th Multinational Congress on Electron Microscopy, Pula, 2003, 79-80, illetve Lábár JL, Kovács A, Barna BP, Hanada T, Ishimaru M, Hirotsu Y, Bae IT, Proc. 6th Multinational Congress on Electron Microscopy, Pula, 2003, 469-470]* Az először konferenciákon ismertett eljárás működése az alább következő alkalmazás jellegű közleményeinkben is megjelenik.
5. A ProcessDiffraction program amorf anyagok vizsgálatára (fentebb ismertett) moduljának felhasználásával léggörből gyűjtött koromszemcsék **legközelebbi atomtávolságait** határoztuk meg. Megmutattuk, hogy a legközelebbi atomtávolságok rövidüléséért legvalószínűbben (a módszereinkkel közvetlenül ki nem mutatható) hidrogén jelenléte a felelős. A C-H és C-C távolságok egymással (módszerünk felbontási határain belül) átlapoló halmaza a kiszélesedett eloszlás maximumának szisztematikus eltolódását okozza. Értelmezésünket ismert hidrogén-tartalmú szenek (kerogén) vizsgálatával támasztottuk alá. A vegyészek által pontosan jellemzett

hidrogéntartalmú, illetve hidrogént nem tartalmazó szeneket mértünk és értékeltünk ki módszerünkkel. A tapasztalt szitematikus változásba pontosan beillett a korom mintán mért, fentebb ismertett eredmény, alátámasztva az értelmezés helyességét. A korom hidrogéntartalmát másik, független (ám ugyancsak indirekt) módszerrel, az EELS-szel mért plazmon-eltolódással is alátámasztottuk. (Kovács Kis V, Pósfai M, Lábár JL, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 5533-5542) Eredményeink egybevágóan az irodalomban megjelent független publikációkkal, amelyek tömbi minták vizsgálata alapján arról számolnak be, hogy a korom aromatikusan szénvegyületeket is tartalmaz. A mi módszerünkkel kisszámú szemcsében lokálisan tudtuk kimutatni az atomtávolságok változását.

6. Geológiai, SiO<sub>2</sub>-ben dús vulkáni üvegekben két, eltérő üveg szekezetet mutattunk ki. Az obszidián üvegeket az SiO<sub>4</sub> tetraéderek kvarc-típusú kapcsolatai jellemzik, amelyek Si-Si távolságai karakterisztikusan kisebbek a horzsakőben mért értékekenél. Ennek oka, hogy a horzsakő üvegszerkezetét az SiO<sub>4</sub> teradéderek krisztoballitra és tridimitre jellemző kapcsolódásai jellemzik. Összességében, már az üveg fázisban megjelenik az a rövidtávú rend, ami a rendeződés, kristályosodás folyamán egyre hosszabbtávú renddé fejlődik. (Kovács-Kis V, Dódy I, Lábár JL, *Eur. J. Mineral.* 18 (2006) 745-752)
7. Konvergens sugaras **elektron diffrakció** (CBED) **modellszerkezet** alapján számolt és mért változatának összehasonlításával meghatároztuk a poláros SiC irányítottságát és bebizonyítottuk, hogy a két eltérő terminációjú poláros felületen eltérő a fázisképződés [Veisz B, Pécz B, *Applied Surface Science* 233 (2004) 360-365].
8. A ProcessDiffraction programban nanokristályos **fázisok analízisére** kidolgozott módszerünket használva megmutattuk, hogy az Al-Co rendszerben a szerkezet különbségei megváltoztatják a **fázis szelekció** sorrendjét: Co és Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> réteg reakciójakor a kobalt nanoszerkezetének függvényében más-más fázis keletkezik. Ha a Co-réteg folytonos, akkor Al-Co fázis alakul ki a DSC-ben felfűtés során, ha viszont a Co nanorészecskék formájában van jelen, akkor Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> kvázikristályos fázis. [Gas P, Bergman C, Lábár LJ, Barna P, d'Heurle FM, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2421-2423]
9. Vékony (50 nm) Ni réteg és amorf germánium (a-Ge) közötti reakciót tanulmányoztuk 160°C-on végzett izotermikus hőkezelés mellett. Az in-situ röntgen diffrakcióval követett reakció karakterisztikus pontjaiban mintákat vettünk ki **kvantitatív elektronmikroszkópos** vizsgálat céljára. Saját kvantitatív elektron diffrakciós, röntgen diffrakciós és lokális összetétel-mérési (EDS és EELS) eredményeinket összevetettük az irodalomban megjelent, egymásnak látszólag ellentmondó eredményekkel annak tisztázására, hogy melyik Ni-ben dús fázis keletkezik a reakció első szakaszában. Megmutattuk, hogy az irodalomban fellelhető ellentmondás, ami fázis-képződési problémaként jelent meg, valójában **fázis-azonosítási** probléma. Az irodalomban megjelent különböző interpretációk kísérleti adatai ugyanis (kísérleti hibán belül) mind megegyeztek saját méréseinkkel, csak az egyes szerzők másképpen értelmezték azokat. Megmutattuk, hogy az irodalomban megjelent, egymástól látszólag nagyon eltérő 3 fázis (orthorhombos Ni<sub>2</sub>Ge, monoklin Ni<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> és hexagonális Ni<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>) szerkezete valójában nem is tér el annyira egymástól, abban az értelemben, hogy legerősebb diffrakciós vonalaik majdnem teljesen megegyeznek, és összetételük is olyan közel van egymáshoz, hogy az alkalmazott összetétel-mérési módszerekkel (EDS, RBS) könnyen összetéveszthetőek. Mint megmutattuk, megkülönböztetésük csak a gyengébb diffrakciós vonalak elemzésével lehetséges (a kiegészítő összetétel-mérésnél is tudatosan a kis különbségek azonosítására kell koncentrálni megfelelő kalibráció segítségével). A korábbi szerzők nem ismerték fel, hogy adataik

- több, alternatív módon is interpretálhatók, és nem vizsgálták e fázisok elkülönítésének lehetőségét, csak megálltak a kísérleti adataikra először ráillő értelmezés elfogadásánál. Elemzésünkkel így feloldottuk az irodalomban éveken át kísértő látszólagos ellentmondást és megmutattuk, hogy a reakció kezdetén kialakuló **Ni-ben dúsz fázis a  $Ni_5Ge_3$** . (Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, G. Clugnet, P. Gas, J.L. Lábár, *APL* 89 (2006) 131920)
10. Fenti elektronmikroszkópos és diffrakciós módszereinket is használva megmutattuk, hogy a vékonyrétegeknél legtöbbször tapasztalt egymás utáni fázisképződés helyett, az előző pontban említett Ni/Ge vékonyrétegek hőkezelése során, két fázis (a NiGe és a  $Ni_5Ge_3$ ) **egyidejű, versengő növekedése** valósul meg, az 50 nm-es Ni-réteg teljes elfogyásáig. Ezt követően a NiGe képződése a  $Ni_5Ge_3$  felemésztésével folytatódik. Ez az eredményünk megdöntötte azt, az irodalomban korábban általánosan elfogadott tévhitet, hogy a Ni/Ge reakció kinetikája a sokkal jobban ismert Ni/Si reakció kinetikájával analóg módon megy végbe. (Nemouchi F, Mangelinck D, Lábár JL, Putero M, Bergman C, Gas P, *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 2101-2106)
  11. A ProcessDiffraction programba beépítettük a **HRTEM** képek alapján végezhető **fázisanalízis** lehetőségét. A program a HRTEM kép paramétereit alapján kalibrálja annak Fourier-transzformáltját, majd azt a **diffrakciós** ábrákkal azonos módon kezeli tovább. Így az ismert szerkezetek diffrakciós adatait felhasználva, mint egykristálydiffrakciós ábrákat értékeli ki (sikeresen távolságokat, illetve azok közötti szögeket ellenőrizve). A programban a különböző kristályszerkezetek kezelését egységes alapokra helyeztük, azaz az egyes mennyiségeket nem kristályrendszerenként külön-külön képletekkel, hanem egyetlen (a metrikus mátrixon alapuló) formulával írjuk le. Ezáltal kiküszöböltük annak lehetőségét, hogy az „egzotikusabb” kristályrendszerek esetén nehezen ellenőrizhető hibák jelenjenek meg és maradjanak észrevétlenek. (Publikálása 2007-re várható. A módszer alkalmazására alább adunk példát.)
  12. Néhányszor tíz nanométeres Cu és Mg rétegek ismétlésével előállított multirétegekben vizsgáltuk a fázisképződést DSC-ben végzett hőkezelés, valamint az „as-deposited” és a hőkezelés kezdeti szakasza után kivett minták TEM analízisével. A TEM vizsgálatainkhoz speciálisan e mintákhoz kifejlesztett, vízmentes keresztvékonyítási technikára is szükség volt. Kvantitatív elektronmikroszkópos méréseinkhez felhasználtuk a ProcessDiffraction program rácsfeloldású képek Fourier-transzformáltján alapuló fázis-azonosító opcióját is. Megmutattuk, hogy a Cu/Mg határfelületen és a Mg/Cu határfelületen a  $CuMg_2$  intermetallikus **fázis képződése aszimmetrikusan** megy végbe. Bebizonyítottuk, hogy az aszimmetria közvetlen oka az eltérő mikroszerkezet. A Cu réteg tetején a Mg először aprószemcsésen növekszik, majd nagyszemcsésen folytatódik. Így a kétféle határfelületen a Cu más-más szemcseméretű (szemcsehatár sűrűségű) Mg réteg található, ami megváltoztatja az intermetallikus magképződését a kétféle határfelületen. (Az eltérő szemcseméretet az UHV leválasztás során –közvetlenül nem mért, de feltételezésünk szerint- jelen levő nagyon kis oxigén szennyezés hatásának tulajdonítjuk.) Kvantitatív TEM vizsgálatainkkal így sikerült közvetlenül bizonyítanunk a DSC-ben tapasztalt aszimmetria közvetlen okát. (M. Gonzalez-Silveira, J. Rodriguez-Viejo, G. Garcia, F. Pi, J.L. Lábár, Á. Barna, M. Menyhárd, L. Kótis, F.J. Ager, *JAP* 100 (2006) 113522. Ezt a cikket kiemelte a *Virtual Journal of Nanoscience and Nanotechnology* is.)
  13. Megvalósítottuk összetett szerkezetek számítógépes **modellezésének** első lépését (ennek egyre bonyolultabb esetekre kiterjesztése a következő években folyamatosan várható). A jelenlegi lépésben kristályos hordozóra tetszőleges orientációban felvitt másik kristályos réteget modellezünk, pillanatnyilag merev rácsot feltételezve. Az

előállított szerkezet-modelleket (atomi koordináták halmazát) diffrakciós-, és mikroszkópos kép-szimulációs számítások bemenő adataként használjuk. [Publikálása 2007-re várható.]

14. Mikroszkópos módszerekkel részben rendezett szén és CN<sub>x</sub> szerkezeteket vizsgáltunk és **modelleztünk**. Atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszópia (HRTEM), elektron diffrakció és XPS segítségével megmutattuk, hogy a szintézis paramétereinek (hőmérséklet, N<sub>2</sub> mennyisége, ion energia) változtatásával hangolni tudjuk a görbült grafén síkok **rendeződését és keresztkötéseit**. [J Neidhardt, L Hultman, Zs Czigány, Carbon 42 (2004) 2729-2734]
15. Mind a kemény bevonatok, mind a mágneses adathordozók céljára **nanokompozit** szerkezeteket alkalmaznak. Ezért fontos azon folyamatok feltárása, amelyek a különböző nanokompozit strukturák kialakulásához vezetnek. A növekedési folyamatok - réteg-morfológia és szerkezet - fizikai tulajdonságok ok-okozati lánc megértéséhez a szén-Ni rendszert választottuk modellként. A szén-Ni rendszerben olyan nanokompozitokat vizsgáltunk, amelyek (amorf, fulleréntípusú vagy grafítos) szén mátrix-szerkezetbe ágyazott, (a leválasztási hőmérséklettől függően) Ni vagy Ni<sub>3</sub>C kristályos szemcsékből állnak. Kimutattuk, hogy mintegy 5 nm szemcseméretű kristályos fázisból és rendezett vagy rendezetlen szén mátrixból álló nanokompozitok morfológiája függ a szén/Ni aránytól és az előállítás hőmérsékletétől, valamint változik a rétegvastagsággal. A **kvantitatív mikroszkópia** szerepe e kutatásokban a különböző nanoméretű amorf és kristályos fázisok azonosítása és jellemzése, az ezekhez szükséges leképezési módszerek és interpretációs eljárások kidolgozása volt. [Kovács GyJ, Koós A, Bertoni G, Sáfrán G, Geszti O, Serin V, Colliex C, Radnóczy G, J. Appl. Phys. 98 (2005) 034313]
16. Az elsők között alkalmaztuk a nagyfelbontású elektronmikroszkópiával felbontható felületi szerkezeti részleteket a szén nanocsövek és hagymák növekedési **mechanizmusának** feltárására. A felületen lévő grafén sík részecskék és a növekedés kezdeti szakaszában lévő nanohagymák központi magjának azonosítására a **képszimuláció** módszerét (EMS) alkalmaztuk. A modell lényege, hogy az ívkisülés során keletkező szén nanoszerkezetek növekedése mintegy 1 nm méretű grafén síkfragmentek hozzáadásával megy végbe. Ezekből mind csövek, mind hagymák mind amorf szerkezetek kialakulhatnak. Az amorf szerkezetek kialakulásának feltétele a felületi relaxációk befagyasztása a rendezetlen struktúrák gyors betemetése révén. [Veisz B and Radnóczy G, MICROSCOPY RESEARCH AND TECHNIQUE 67 (2005) 100-105]

Az OTKA témaszámfeltüntetésével eddig megjelent, témában szorosan jelen OTKA-hoz tartozó publikációk impakt faktora 27,24. További, meglevő eredmények publikálása révén 2007-ben e kumulatív impakt faktor további növekedése várható.