

KVAZIKRISTALNE TANKE PLASTI

Miha Čekada, Peter Panjan, Janez Dolinšek

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V prispevku so najprej na kratko povzete osnove simetrij v trdnih snoveh, čemur sledi predstavitev kvazikristalnih snovi. Opisane so njihove osnovne fizikalno-kemijske lastnosti, kot so ozko koncentracijsko območje, slaba električna prevodnost, visoka trdota, slabo omakanje površin itd. Podrobneje so predstavljene metode nanosa tankoplastnih kvazikristalov, in sicer nanos iz zmesne in kompozitne tarče, sočasni nanos iz več tarč ter nanos večplastne strukture z naknadnim pregrevanjem. Na koncu so naštetje še nekatere značilne lastnosti tankoplastnih kvazikristalov.

Quasicrystalline thin films

ABSTRACT

This paper starts with a short summary of symetries in solid state, followed by a presentation of quasicrystalline materials. Their basic physical and chemical properties are described, such as narrow concentration range, poor electrical conductivity, high hardness, poor wetting of the surfaces etc. Deposition methods for thin film quasicrystals are described in greater detail: deposition from compound and composite target, simultaneous deposition from more targets and deposition of multilayer structure with successive annealing. At the end, typical properties of thin film quasicrystals are added.

1 UVOD

Osnovni pojem kristalografije je Bravaisova mreža. Izmed več ekvivalentnih definicij omenimo tisto, po kateri je Bravaisova mreža množica točk v prostoru, ki jih lahko popišemo z linearno kombinacijo treh neodvisnih vektorjev \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 in \mathbf{a}_3 :

$$\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

kjer so m_1 , m_2 in m_3 cela števila. S preprostim sklepanjem se pokaže, da ima Bravaisova mreža translacijsko in rotacijsko simetrijo, kar pomeni, da se pri translaciji za določen vektor in pri rotaciji za določen kot mreža preslika samo vase. Slednja opredelitev zahteva, da mora določeno število rotacij (n) popisati polni kot 360° , tako da govorimo o n -števni osi. Še eno lastnost je treba omeniti, to je red dolgega dosega – lego vsakega atoma v prostoru lahko vnaprej predpišemo, kar sledi že iz same definicije Bravaisove mreže.

Izkaže pa se, da lahko translacijsko simetrijo ohranimo le pri 1-, 2-, 3-, 4- in 6-števni osi. Enoštevna os je trivialna, saj preslika mrežo samo vase, dvoštevna os lahko predstavimo tudi z zrcaljenji, ostale osi pa si v ravnini preprosto predstavimo s pravilnimi liki: trištevno os z enakostraničnimi trikotniki, štirištevno os s kvadrati in šestštevno os s pravilnimi šestkotniki. Z vsakim od teh likov lahko zapolnimo ravnino brez prekrivanja ali vmesnih

praznin. S pravilnimi petkotniki ravnine ne moremo v celoti pokriti, saj nam vmes ostanejo praznine, pri sedemkotnikih pa pride do prekrivanja (slika 1). Petštevno ter sedem- ali večštevne simetrije imenujemo prepovedane simetrije, ker pri njih ni invariantnosti pri translaciji, torej ne tvorijo Bravaisove mreže.

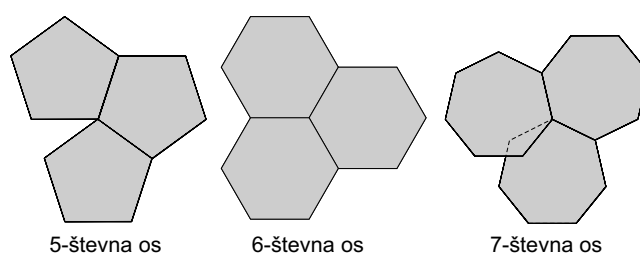
Vse kristalinične snovi v naravi sodijo v eno od Bravaisovih mrež, torej imajo eno ali več dovoljenih rotacijskih simetrij (govorimo seveda o idealnih kristalih). Posameznim ravninam in smerem pripišemo Millerjeve indekse, vpeljemo recipročno mrežo in s pomočjo uklona rekonstruiramo lege atomov. Amorfne snovi (npr. stekla) nimajo niti translacijske niti rotacijske simetrije, nimajo reda dolgega dosega, pri uklonu ne dajejo interference in jim ne moremo pripisati Millerjevih indeksov.

Leta 1984⁽¹⁾ pa je bila objavljena prva uklonska slika materiala s prepovedano simetrijo (5- ter 10-števna os), in sicer hitro strjene zlitine $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$. Uklonski vrhovi so bili ostri in jasno izraženi, kar je dokazovalo obstoj reda dolgega dosega. Naknadne raziskave so pokazale, da gre za kvaziperiodično strukturo. Osnovne celice ne moremo predpisati, prav tako ne troštevni Millerjevih indeksov. Mreža nima translacijske simetrije, saj jo glede na prepovedano rotacijsko simetrijo ne more imeti, ima pa red dolgega dosega. Za takšne strukture se je prijelo ime "kvazikristali" in predstavljajo nekakšno vmesno stopnjo v urejenosti snovi:

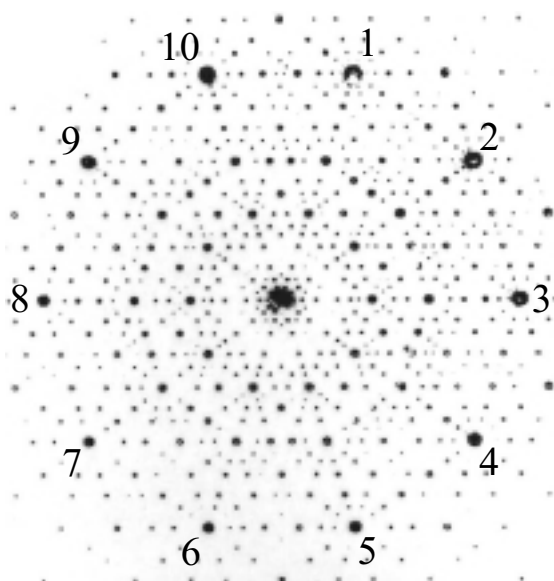
- kristali (red dolgega dosega in translacijska simetrija)
- kvazikristali (red dolgega dosega, a brez translacijske simetrije)
- amorfne snovi (brez reda dolgega dosega in brez translacijske simetrije)

2 LASTNOSTI KVAZIKRISTALOV

Tri leta po prvi objavi so odkrili prvo stabilno kvazikristalno fazo, kar je odprlo možnosti prido-



Slika 1: Ponazoritev 5-, 6- in 7-števne osi v ravnini



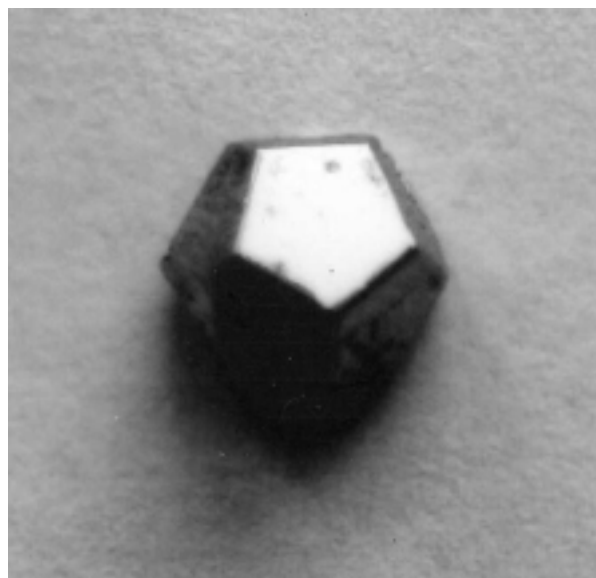
Slika 2: Značilna uklonska slika kvazikristala z desetštevno (prepovedano) simetrijo

bivanja s klasičnimi metalurškimi postopki. Danes – niti dvajset let še ni minilo od odkrita – je poznanih že čez 50 različnih kvazikristalnih faz. Največkrat gre za ternarne ali kvarternarne spojine na osnovi aluminija z dodanimi nekaterimi prehodnimi kovinami (baker, železo, kobalt, nikelj, krom). Vsi ti elementi so poceni in široko dostopni, kar močno poenostavi raziskovalno delo in kasnejšo uporabo. Poznanih je tudi nekaj faz na osnovi titana in redkih zemelj, pred tremi leti pa so odkrili tudi prve stabilne binarne faze (Cd-Ca in Cd-Yb) ⁽²⁾.

Glede na to, da kvazikristalne faze sestavljajo kovinski elementi, bi pričakovali kovinske lastnosti, podobno kot pri običajnih intermetalnih fazah (npr. Ni₃Al, NiAl, Ni₂Al₃ itd.). Vendar so kvazikristali po lastnostih bolj podobni polprevodniškimi ali celo keramičnim materialom. Poglejmo si nekoliko podrobneje posamezne fizikalne in kemijske lastnosti.

Najbolj presenetljiva lastnost je slaba električna prevodnost, ki je za nekaj velikostnih redov nižja od prevodnosti posameznih kovin, ki sestavljajo kvazikristalno fazo. V večini primerov je temperaturni koeficient upornosti negativen in v tem pogledu lahko govorimo o polprevodniškem karakterju kvazikristalov. Tudi toplotna prevodnost je nizka in bolj primerljiva z vrednostmi za keramične materiale kot za kovinske.

V primerjavi z relativno mehkiimi in duktilnimi kovinami se kvazikristalne snovi odlikujejo po krhkosti in sorazmerno visoki trdoti (do 10 GPa), kar je sicer značilno za keramične materiale ⁽³⁾. Toda pri povišanih temperaturah (okoli 500 °C) pa pride do prehoda v superplastično stanje, česar pri keramičnih materialih ni. Zaradi nizke toplotne prevodnosti se kaže potencialna uporaba kvazikristalov za toplotne



Slika 3: "Monokvazikristal" AlGaPdMn (širina slike 5 cm)

bariere. Superplastičnost pri visokih temperaturah to uporabnost še poveča, saj na ta način pride do kompenzacije napetosti zaradi različnih toplotnih raztezkov. Opazili so tudi povečanje duktilnosti po mehanski obremenitvi, in sicer pri testu razenja ⁽⁴⁾. Spremljajoči pojavi so tudi fazna transformacija v kubično fazo, nastanek dislokacij, dvojčenja in novih kristalnih mej.

Od površinskih lastnosti je vsekakor treba omeniti slabo omakanje vode (oz. drugih polarnih kapljev) tako v primerjavi s kovinami kot tudi z oksidi. Oma-kanje vode na poliranih kvazikristalih je primerljivo s teflonom ⁽⁵⁾. Poročajo tudi o nizkem koeficientu trenja. V kombinaciji z visoko trdoto lahko pričakujemo perspektivno uporabo kot zaščitne prevleke.

Kvazikristali se tudi odlikujejo po dobri obstojnosti proti oksidaciji in koroziji. V večini kvazikristalnih faz je namreč veliko aluminija, ki difundira proti površini in tvori nekaj nm debelo pasivacijsko plast Al₂O₃. Plast je dovolj tanka, da ne poslabša lastnosti kvazikristalnega materiala. Takšna zaščitna plast ostane obstojna do 400 °C, pri višjih temperaturah pa pride do hitre rasti debeline oksidne plasti, ki je povezana s segregacijo aluminija in tvorbo novih faz, ki niso kvazikristalne ⁽⁶⁾. Razumevanje difuzijskih procesov je še posebej pomembno pri rasti kvazikristalnih tankih plasti preko vmesne večplastne strukture.

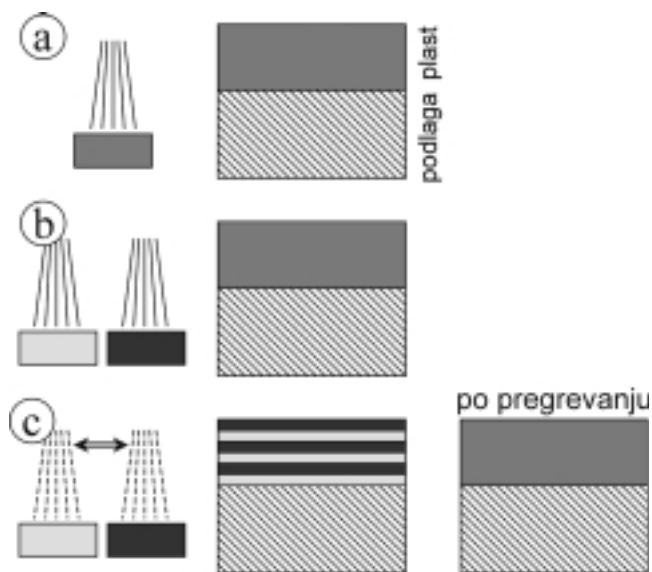
Pri pripravi kvazikristalov je treba zagotoviti natančno atomsko razmerje, saj je koncentracijsko območje, kjer nastaja kvazikristalna faza, večinoma ozko. Dodajanje majhnih koncentracij dodatnih elementov lahko močno vpliva na določene lastnosti. Običajna metoda priprave je ulivanje v inertni

atmosferi, v uporabi pa je tudi sintranje, metoda Czochralskega za sintezo monokristalov itd.

3 PRIPRAVA KVAZIKRISTALNIH TANKIH PLASTI

Poglejmo si tri skupine postopkov, kako lahko pripravimo tanko plast kvazikristalov:

- 1) S konvencionalnimi postopki (ulivanje, sintranje ipd.) pripravimo zlitinsko tarčo z želeno sestavo (slika 4a). Primerni so takšni načini uparjitve, kjer je atomsko razmerje kovinskih elementov v parni fazi enako razmerju v tarči ^(7,8,9): naprševanje, pulzno naparevanje z laserjem, plazemski sprej postopki. Klasični postopki naparevanja (uporovno, z elektronskim curkom, s katodnim lokom) niso primerni, ker zaradi visoke temperature tarče pride do segregacije elementov in se atomsko razmerje uparjenih plinov spreminja s časom. Ta pristop je najbolj direkten, povezan pa je s težavami zaradi hlajenja tarče (ki ima slabo toplotno prevodnost) in nevarnostjo nastanka razpok v njej.
- 2) Uporabimo lahko ločene tarče, za vsako kovino po eno (slika 4b). Izbira načinov uparjitve je večja, vendar mora imeti sistem za nanos možnost sočasnega nanašanja iz več tarč ⁽¹⁰⁾. Hitrost nanašanja posameznih komponent moramo natančno kontrolirati, da dobimo zahtevano atomsko razmerje v plasti. Predhodno je namreč treba umeriti hitrost nanosa posameznih komponent. Soroden postopek je uporaba segmentne tarče ⁽¹¹⁾, npr. aluminijeva

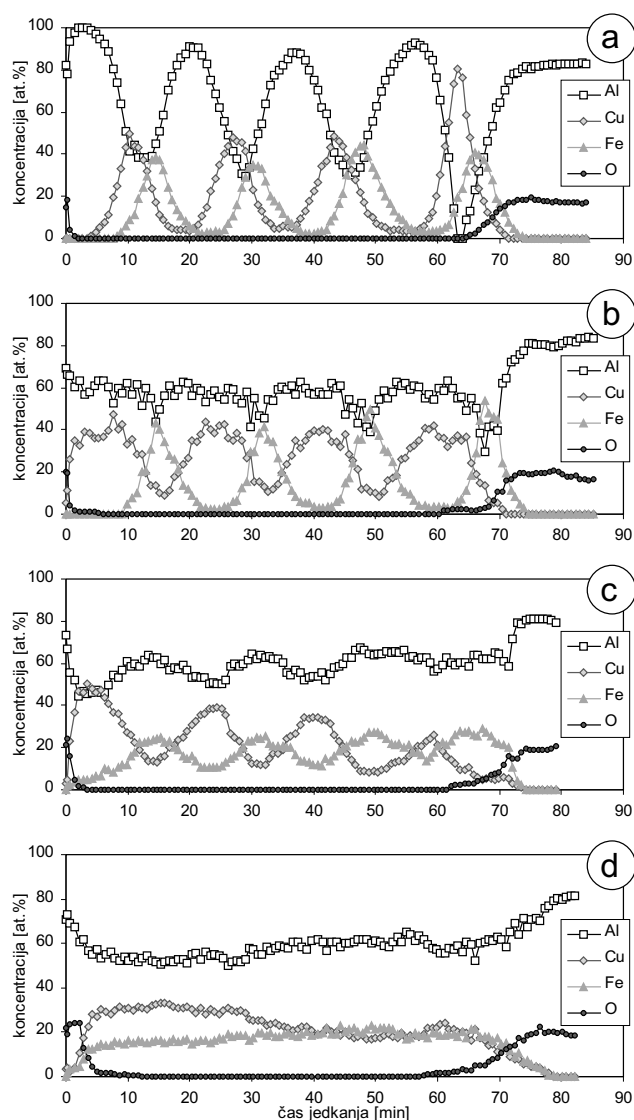


Slika 4: Tri skupine postopkov nanosa kvazikristalnih tankih plasti: a) nanos iz zlitinske tarče, b) sočasni nanos iz ločenih kovinskih tarč (zaradi preglednosti sta narisani le dve tarči), c) nanos večplastne prevleke iz ločenih kovinskih tarč in naknadno pregrevanje

tarča z vgrajenimi segmenti bakra in železa zagotavlja nanos plasti Al-Cu-Fe.

- 3) Tretja skupina postopkov poteka v dveh fazah: najprej nanesemo večplastno strukturo posameznih elementov, nato pa jo pregrejemo, da pride do homogenizacije (slika 4c) ⁽¹²⁾. Tudi tu je široka izbira načinov uparjitve, sistem pa mora imeti možnost in-situ menjave tarč (ali preklapljanje iz ene tarče na drugo). Ker zadovoljivo premešanje dosežemo šele pri temperaturah okoli 500 °C, se lahko pojavijo težave zaradi mešanja s podlago in morebitnih sprememb same podlage. Pregrevanje mora potekati v vakuumu ali v zaščitni atmosferi, da preprečimo oksidacijo.

Medtem ko pri prvih dveh skupinah postopkov kvazikristalna tanka plast raste direktno na podlago, pa moramo po nanosu večplastne strukture zagotoviti še primerne pogoje pregrevanja. Temperatura mora



Slika 5: AES globinski profili različnih stopenj pregrevanja večplastne strukture Al/Cu/Fe: a) po nanosu, b) 350 °C, c) 500 °C, d) 600 °C

biti dovolj visoka, da pride do difuzije posameznih elementov in s tem homogenizacije plasti (slika 5), ne sme pa presegati tališča katerega od elementov (ponavadi gre za aluminij pri 660 °C). Poleg temperature in časa pregrevanja je pomembna še debelina in sekvenca posameznih plasti.

Na sistemu Al-Cu-Fe si pogledajmo vrstni red pojavljanja faz pri počasnem naraščanju temperature. Že pri 200 °C zreagirata baker in aluminij v eno od binarnih intermetalnih faz (AlCu, Al₂Cu ali AlCu₃). Pri približno 300 °C nastanejo še binarne faze Al-Fe, nad 400 °C pa se pojavijo prve ternarne faze ω-Al₇Cu₂Fe in β-Al(Cu,Fe). Kvazikristalna faza se pojavi šele pri okoli 600 °C⁽¹²⁾.

4 LASTNOSTI KVAZIKRISTALNIH TANKIH PLASTI

V tem poglavju se bomo osredotočili na sistem Al-Cu-Fe, saj je danes med najbolj raziskanimi. Tam, kjer lastnosti drugih kvazikristalnih faz posebej izstopajo, bomo to navedli v tekstu.

Kot rečeno, nastaja kvazikristalna faza le v ozkem koncentracijskem območju. Poleg tega pa pogosto v rentgenskem spektru najdemo še vrhove kristalnih faz, največkrat β-Al(Cu,Fe). Skupaj najdemo v ravnovesnem ternarnem diagramu Al-Cu-Fe še vrsto drugih binarnih in ternarnih faz (Al-Cu in Al-Fe)⁽¹³⁾. Delež posameznih faz je poleg od sestave odvisen tudi od obdelave materiala (mehanska obdelava, pregrevanje).

Mehanske lastnosti tankih kvazikristalnih plasti so primerljive z masivnimi vzorci: relativno visoka trdota (za AlCuFe 8–10 GPa), nizka lomna žilavost in nizek koeficient trenja. Natančna analizo vpliva različnih parametrov na trenje je bila podana za sistem Al-Ni-Co-Si⁽¹⁴⁾.

Meritve mikrotrdote masivnih vzorcev kažejo na precejšnjo odvisnost od uporabljene obtežitve. Pri dovolj visokih obtežitvah (nad 200 g) pride do pokanja in luščenja materiala zaradi nizke lomne žilavosti⁽³⁾. Kljub relativno visoki trdoti je zaradi nizke lomne žilavosti uporaba kvazikristalnih zaščitnih prevlek omejena. Ena od rešitev je priprava kompozitnih tankih plasti s kvazikristalno in kristalno fazo. Za slednjo lahko uporabimo kar eno od faz iz istega sistema, denimo relativno duktilno fazo AlFe. Dodatek kristalne faze poveča lomno žilavost in abrazijsko obstojnost tanke plasti⁽¹⁵⁾. Poročajo tudi, da dodatek kristalne faze zmanjša koeficient trenja, nima pa znatnega vpliva na mikrotrdoto⁽¹⁶⁾. Nekateri avtorji trdijo nasprotno, da mikrotrdota nekoliko raste z

deležem kvazikristalne faze, opisujejo pa tudi vpliv debeline in poroznosti plasti⁽⁹⁾.

Poročajo o uspešnih testih zaščite titanovih zlitin pred oksidacijo s kvazikristalnimi zaščitnimi prevlekami, in sicer Al-Cu-Fe-Cr⁽¹⁷⁾. Isto prevleko so vpeljali v komercialno proizvodnjo kot zaščito kuhinjskih posod pod zaščiteno znamko Cybernox[®]⁽¹⁸⁾.

5 SKLEP

Kljub poznemu odkritju so osnovne lastnosti kvazikristalov že relativno dobro poznane. Raziskave tankoplastnih kvazikristalov pa so šele pri začetku, saj so objave s tega področja še precej redke. Že nanos kvazikristalnih tankih plasti je povezan z določenimi težavami. Zaradi kombinacije zanimivih, potencialno tehnološko uporabnih lastnosti so raziskave usmerjene v karakterizacijo tankih plasti in primerjavo z že relativno dobro poznanimi lastnostmi masivnih materialov. To je že privedlo do prvih primerov komercialne uporabe.

6 LITERATURA

- ¹D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, *Phys. Rev. Let.* **53**(20) (1984) 1951–1953
- ²J.-M. Dubois, *J. Phys: Cond. Mat.* **13** (2001) 7753–7762
- ³K. Mukhopadhyay, G. C. Weatherly, J. D. Embury, *Mat. Sci. Eng.* **A315** (2001) 202–210
- ⁴J.S. Wu, V. Brien, P. Brunet, C. Dong, J. M. Dubois, *Phil. Mag. A* **80**(7) (2000) 1645–1655
- ⁵J.-M. Dubois, *Mat. Sci. Eng.* **294–296** (2000) 4–9
- ⁶M. Gil-Gavaz, D. Rouxel, P. Pigeat, B. Weber, *Phil. Mag. A* **80**(9) (2000) 2083–2097
- ⁷A. Kanjilal, U. Tiwari, R. Chatterjee, *Materials Research Bulletin* **37** (2002) 343–351
- ⁸R. Teghil, L. D'Alessio, M.A. Simone, M. Zaccagnino, D. Ferro, D.J. Sordelet, *Appl. Surf. Sci.* **168** (2000) 267–269
- ⁹E. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim, D.H. Kim, *J. Non-Cryst. Solids* **278** (2000) 194–204
- ¹⁰S. Bonasso, P. Pigeat, D. Rouxel, B. Weber, *Thin Solid Films* **409** (2002) 165–171
- ¹¹A. Haugeneder, T. Eisenhammer, A. Mahr, J. Schneider, M. Wendel, *Thin Solid Films* **307** (1997) 120–125
- ¹²T. Grenet, F. Giroud, J.L. Joulaud, M. Capitan, *Phil. Mag. A* **82**(16) (2002) 2909–2922
- ¹³L. Zhang, R. Lück, *J. Alloys Compounds* **342** (2002) 53–56
- ¹⁴E. Fleury, Y.-C. Kim, J.-S. Kim, H.-S. Ahn, S.-M. Lee, W.-T. Kim, D.-H. Kim, *J. Mater. Res.* **17**(2) (2002) 492–501
- ¹⁵D.J. Sordelet, M.F. Besser, J.L. Logsdon, *Mater. Sci. Eng. A* **255** (1998) 54–65
- ¹⁶C.I. Lang, D.J. Sordelet, M.F. Besser, D. Shechtman, F.S. Biancanello, E.J. Gonzalez, *J. Mater. Res.* **15**(9) (2000) 1894–1904
- ¹⁷J. Kong, C. Zhou, S. Gong, H. Xi, *Surf. Coat. Technol.* **165** (2003) 281–285
- ¹⁸D.J. Sordelet, S.D. Widener, Y. Tang, M.F. Besser, *Mater. Sci. Eng. A* **294–296** (2000) 834–837