

Csanády A, Barna P, Pintéerné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

Magyar részvétel a kvázikristályokkal kapcsolatos kutatásokban a 80-as és 90-es években

Csanády Andrásné¹, Barna Péter² és Pintéerné Csordás Tóth Anna³ beszélgetése egykori munkájukról

h13779csa@ella.hu, barna.peter@ttk.mta.hu, pinterne.csordas.anna@energia.mta.hu

Összefoglalás

A beszélgetők bemutatják a 2011-ben Nobel díjjal jutalmazott kvázikristály felfedezés nyomán elindult és megvalósult hazai kutatási eredményeket. Felidéznek az egykori ALUTERV-FKI-ban és az MTA MÜFI-ben végzett munkát, az eredményes belföldi együttműködések és az európai intézetekben neves külföldi kutatókkal folytatott közös kutatásokat. Az ismertetett munkák kvázikristályos fázisok előállításával és vizsgálatával kapcsolatosak: gyorsított anyagokban, vékonyrétegek interdiffúziójával és fűtött hordozóra egymásután párologtatott fémek reakcióinak (HTSD) segítségével, továbbá plazmaszórás útján.

Hungarian participation in the research work of quasicrystals in the eighties and nineties

Ágnes Csanády, Péter Barna and Anna Csordás-Pintér are discussing about their former work

Summary

In 2011 Nobel prize was given for the discovery of quasicrystals. In course of this discussion the experiments and results of the hungarian scientists working in ALUTERV-FKI and MTA MÜFI concerning quasicrystals are shown. The possibilities given by European institutes and the collaboration with outstanding scientists, further the good cooperation between the two home institutes are presented. In course of the research work quasicrystalline phases were produced in rapidly solidified alloys, by interdiffusion of thin films, moreover by a new vacuum evaporation technique (HTSD), and by plasma spraying. Discussion of the processes is offered.

Csanády A, Barna P, Pintérmé Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

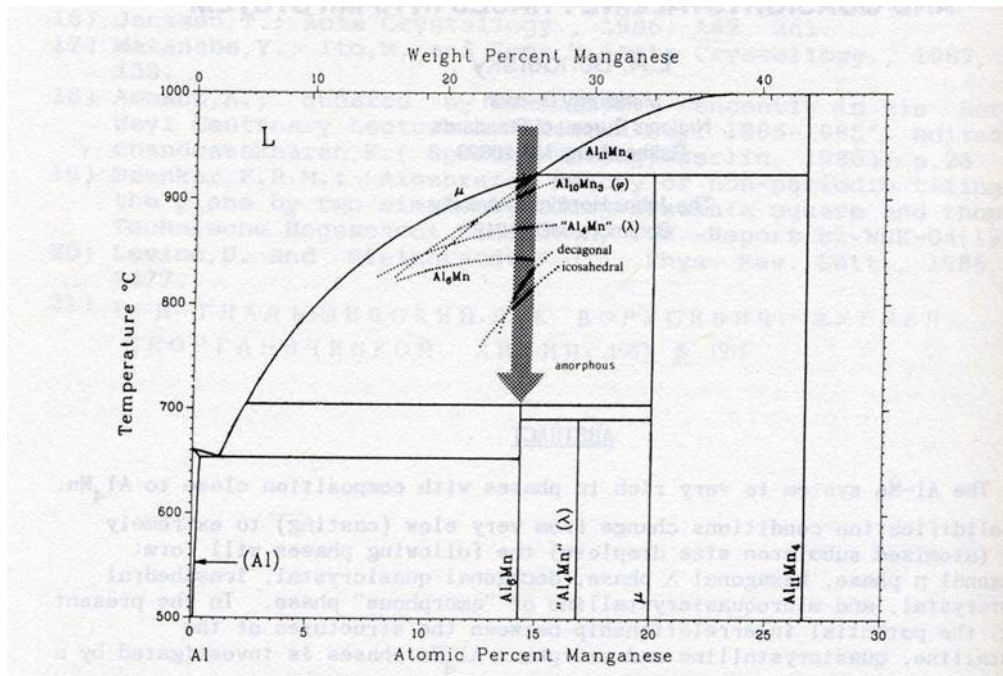
Előszó

A hagyományos gondolkodás és az általánosan elfogadott tudományos álláspont szerint a kristályszerkezetek világában, amelynek meghatározó jellemzője a translációs szimmetria is, ötös szimmetriájú elemekből felépülő szilárdfázisú kristályok nem létezhetnek. Ezért jelentett igen nagy meglepetést az ilyen kristályok létezésének első, transzmissziós elektronmikroszkópban készült és elektrondiffrakciós felvételeken **1982-ben észlelt**, majd végül **1984 novemberében** közölt bizonyítéka [1]. A metallurgus Shechtman a nevezetes mintát olvadék gyorsűtésével, az Al-Mn rendszer kristályos intermetallikus fázisának Al_6Mn , ill. $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ at% összetételével készítette. (Megjegyzés: az irodalomban eltérő jelöléseket alkalmaznak: atómarányokat, atómszázalékat és súlyszázalékat is szoktak megadni). Shechtman első dolgozatát, amelyben a szaktekintélyek által erősen megkérdőjelezett felismerését még bátorítalanul fogalmazta meg, a *Journal of Applied Physics* visszautasította. Indoklasként az szerepelt, hogy a dolgozat nem alkalmas a folyóirat számára és a téma a fizikusokat nem érdekelné. Ezt, az elméletileg már korábban megalapozott (modellezéssel [2], számításokkal [3]) kísérleti felfedezést jutalmazták **2011-ben Nobel-díjjal**. Erről a történetről Hargittai István számolt be több közleményben [4].

Az ötös szimmetriához kötődő, de translációs szimmetriát nem mutató (később kvázikristálynak nevezett) anyagszerkezet létezését, Schechtman felfedezését követően is, *még sokan jó ideig kétségbe vonták*. Ez részben a szerkezetvizsgálati módszerek (Röntgen diffrakció (XRD), elektron diffrakció (ED)) eltérő lehetőségeivel függött össze, részben pedig a kristályosság fogalmáról korábban alkotott szabályok megváltoztathatatlanságába vetett hitből következett.

Az *ikozaéder* egy 20 egyenlőoldalú háromszögből felépített idom, az *ikozaéderes fázis (i-QC fázis)* jellemzője a határolt területű elektrondiffrakciós felvételek alapján 6 ötfogású, 10 háromfogású és 15 kétfogású szimmetria tengely. Az $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ ötvözetben talált kvázikristályos fázis pontszimmetria csoportja: $m\bar{3}5$. Az i-QC fázis a tér egyik irányába sem rendelkezik translációs szimmetriával. Vannak olyan kvázikristályok, amelyek két irányba kváziperiodikusak, egy irányba periodikus az atomok elrendeződése, azaz egy irányba translációs szimmetriával rendelkeznek. Ezek közé tartozik a *dekagonális fázis*, vagy **T** fázis, amelynek összetétele $\sim\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$. Van egy 10 fogású szimmetria tengelye és a megfelelő pontszimmetria csoport: 10/m [5]. A kvázikristályos fázisok összetételét eleinte az előállítás körülményeitől és a mérési módszerektől függően viszonylag széles koncentráció tartománnyal jellemezték (**1. ábra**). Az ikozaéderes és dekagonális fázisok összetétel tartománya részben átfedi egymást.

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



1. ábra A stabil és metastabil fázisokat bemutató első Al-Mn fázisdiagram (L.A. Bendersky, *Mat. Sci. Forum*, Vols 22-24 (1987) 151-162) [5]

Beszélgetésünkben azt a hazai kutatást tekintjük át, amelyet ez a felfedezés indított el.

Pintérné Csordás Tóth Anna:

A *Fizikai Szemle* 1986. évi 7. számának borítóját egy itthon előállított AlMn gyorsított anyagban képződött kvázikristálycsoport pásztázó elektronmikroszkópos felvétele díszítette. A felvételt Csanády Andrásné bocsátotta a szerkesztőség rendelkezésére. Ez már arra utalt, hogy a hazai szakemberek idejekorán felismerték az új kristályszerkezet tudományos és gyakorlati érdekességét s bekapcsolódtak a világszerte megindult kutatásba. Erről a munkáról és eredményeiről beszélgetünk most Csanády Andrásnéval és Barna B. Péterrel, akik a Fémipari Kutató Intézetben (FKI), illetőleg az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézetében (MÜFI) dolgozó kutatócsoportokat vezették. Ebbe a munkába kapcsolódhattam be én is az 1990-es években. A két kutatócsoport igen jó együttműködésben dolgozott, a folyamatos együttműködést a MTESZ keretében a 60-as évektől működő Elektronmikroszkópos Szakosztályban folyó szakmai munka teremtette meg. Ha jól összegeztem, ebben a témakörben közel 50 dolgozat született.

Csanády Andrásné:

Valóban. S ezen felül számos nemzetközi konferencián és iskolán tartottunk előadást, több esetben meghívott, összefoglaló előadást. Ennek a témakörnek a vizsgálatába a világ kimagasló színvonalú laboratóriumaival egy időben csatlakoztunk be.

A Fémipari Kutató Intézetben (később: ALUTERV-FKI) 1970-ben alakult meg egy olyan komplex anyagtudományi kutatóhely, amelyik az ipar (elsősorban alumínium ipar) kérdéseivel kapcsolódó kutatásokban fontosnak tartotta a sokoldalú kémiai, fizikai műszeres

Csanády A, Barna P, Pintéerné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

anyagvizsgáló módszereken (spektroszkópiái, termikus, nukleáris, mechanikai, villamos, stb.) túl az anyagszerkezet, s ezen belül a mikroszerkezet, minél részletesebb megismerését is. Ezért a klasszikus Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok mellett fontossá váltak az elektronmikroszkópos technikák is: a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), a pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy, SEM) és az elektronsugaras mikroanalízis (ESMA). 1971-től itt folytathattam szakmai pályámat a Csepeli Anyagvizsgáló Transzmissziós Elektronmikroszkóp Laboratóriuma után, a Csepeli Fémfizikai Laboratóriumból az FKI-ba áthívott Groma Géza fizikus újonnan létesült főosztályán. Az Intézetben nem lévén TEM berendezésünk, különböző együttműködések keretében végeztük a szükséges TEM vizsgálatokat. Így elsősorban az MTA-MÜFI-ben Pócza Jenő, majd Barna Péter kutatócsoportjával, valamint az MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézetével, a Vasipari Kutató Intézettel, stb. együttműködve.

Shechtman az ötös szimmetriájú kvázikristályokat Al-Mn ötvözetben mutatta ki, abban az anyagrendszerben, amellyel a 80-as években mi is dolgoztunk az Intézetben, ezért 1984-es közleménye nyomban felkeltette érdeklődésemet. Ugyanis *feltehető volt, hogy az általa felfedezett intermetallikus fázisok hatással lehetnek az ötvözetek tulajdonságaira és alkalmazhatóságukra*. Izgalmas kérdésnek látszott az is, hogy ez az újonnan feltárt anyagszerkezet milyen körülmények között keletkezhet. Érdeklődésünk elsősorban arra irányult, hogy különböző eljárásokkal készített alumínium ötvözetekben keressük ennek a fázisnak a meglétét, esetleg egyéb gyártási technológiákban a felbukkanását. Korábbi Al vékonyréteges munkáim [6, 7] és Barna Péter és mtsai 1984-ben megjelentetett munkája [8] alapján egyértelmű volt számomra, hogy vizsgálódásunkat az *olvadékból gyorsított* anyagok mellett célszerű kiterjeszteni a *vékonyrétegek* körére is. Ezért kezdeményeztem együttműködést ebben a témakörben is Barna B. Péterrel, az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézetében dolgozó, Pócza Jenő által alapított kutatócsoport vezetőjével. Ők a vékonyrétegek szerkezet-kialakulásának vizsgálatában In, Ge, Sb, stb. vékonyrétegekkel már nemzetközileg elismert eredményeket értek el, és a szerkezet kialakulására modelleket dolgoztak ki. Nyilvánvaló volt az is, hogy ez a kutatás csak akkor lehet eredményes, ha alkalmazni tudjuk az anyagszerkezet, elsősorban a mikroszerkezet vizsgálatának legkorszerűbb módszereit is. Ebben építhettünk a két kutatócsoportnak már meglévő nemzetközi együttműködéseire. Így együtt dolgoztunk a Stuttgart melletti Bunsenban a Max Planck Institut für Physikben és később a Kernforschungszentrum Jülich, Mikrostrukturforschung intézetében Knut Urban professzor kutatócsoportjával, és a Zürichi Egyetem Anorganisch Chemisches Institut professzorával John Günterrel.

Az első években végzett munkáról, az új előállítási módszerekkel kapott eredményekről **1988-ban** számoltam be a Fizikai Szemlében [A/6]. Ebben a következőket írtam: „Az alkalmazott feladatokra összpontosító fejlesztő előtt nem lehet kétséges, hogy egy ilyen, eddig ismeretlen anyagállapot új anyagtulajdonságok hordozója is és éppen ezért ezek gyakorlati hasznosításának lehetőségei is küszöbön állnak”. Ez a várakozás, ma úgy látjuk, kevésbé igazolódott. Ugyanakkor megfigyelhető, hogy az alapkutatás (a felfedező kutatás) és alkalmazott kutatás kölcsönhatása, mi több elválaszthatatlansága, milyen figyelemre méltóan ábrázolódik ki a kvázikristályok felfedezésének, mint egy jellegzetes anyagtudományi felfedezésnek a történetében. Áttekintve a kvázikristályokra vonatkozó irodalmat, ma már megállapítható, hogy a Nobel díjjal kitüntetett kísérleti felfedezés, azaz egy elméletben már korábban is feltételezett különleges szerkezet kísérleti előállítása és elektron diffrakcióval

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

történet kimutatása rendkívül termékenyítően hatott mind az elméleti, mind a kísérleti anyagtudományi kutatásra. Elég talán arra utalni, hogy a Turnbull által 1981-ben felsorolt [9] energia bevitellel és ennek befagyasztásával működő és metastabil fémállapotokat létrehozó technológiák (olvadékok befagyasztásán, kondenzáción alapuló, besugárzással kapcsolatos, stb. eljárások) *miképpen fejlődtek éppen a kvázikristályokat előállító kísérleti munkák során, hogyan lettek különböző amorf anyagok és nano technológiai termékek (bevonatok, kompozitok, funkcionális anyagok, stb.) előállításához szükséges eljárások.* Hasonlóképpen a vizsgálati technikák fejlesztésére milyen termékeny hatással volt, a kvázikristályok atomi pozícióinak megismerésére folytatott elméleti és kísérleti tevékenység [10, 11]. Jól látható, hogy az elméleti, matematikai tevékenység, ami a kvázikristályokkal kapcsolatosan széles körben kibontakozott, hogyan él tovább a fullerének, nanocsövek, stb. hálózatának tanulmányozásában [12, 13].

Pintérné Csordás Tóth Anna:

A két hazai kutatócsoport munkái három különböző módszerrel illetve módszer együttesel előállított anyagokhoz kapcsolódnak: a gyorsított szalagokhoz, mint „tömbi anyagok”-hoz, vákuumpárolgatott vékonyrétegekhez és a bevonatok plazmaszórásához használt - örléssel és atomizációval előkészített - plazmaszórt anyagrendszerekhez. A beszélgetést ebben a csoportosításban és sorrendben folytathatjuk. Ezt a sorrendet javasolom már csak azért is, mert a kutatás megindítása a gyorsított anyagcsaládon kezdődött, azon az anyagcsaládon, amelyben a kvázikristályokat Shechtman felfedezte. Érdekes lenne megismernünk azt is, hogy miként jutott tudomásra Shechtman felfedezése.

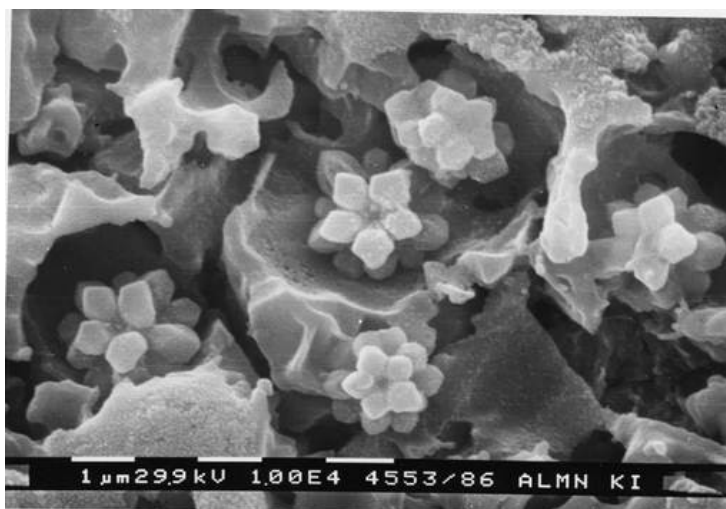
Csanády Andrásné: Kezdjük tehát az első témakörrel

Gyorsított AlMn, AlFe, AlMnFe, AlMnMg szalagokkal végzett kísérletekkel

1984-ben külföldi ösztöndíjat kaptam Svájcba, amit 1985-1986 folyamán, két kutatóhelyen vehettem igénybe. Tervezett munkám előkészítése és a lehetőségek jó kihasználása érdekében már 1984-ben felkerestem a két kiválasztott munkahelyet. Az egyik az ETH (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Szövetségi Műszaki Egyetem Zürich) Szilárdtestfizikai Laboratóriuma volt, ahol akkor a legkorszerűbb elektronmikroszkópokkal folyt a kutatómunka. Itt mutatták meg az éppen a látogatásom idején (1984. november) megjelent **Shechtman** [1] cikket. Ez a közlemény újdonság tartalmával és az általunk is vizsgált anyagrendszerek révén megragadta a figyelmemet. A Shechtman közleményben bemutatott elektron diffrakciós képek érdekesek voltak, de alaposabb magyarázatot igényeltek. Mint most már utólag tudható, Shechtman, amikor észlelte a szokatlan diffrakciós ábrát, csak abban volt biztos, hogy 10-es rotációs szimmetria a klasszikus krisztallográfiában nem lehetséges. Mivel azonban sötétlátóterű felvételekkel megbizonyosodott arról, hogy nem egy hibás szemcsével (ikresedéssel) van dolga, rendületlenül bízott a saját vizsgálati eredményében. Nem ismerte Penrose és Mackay korábbi elméleti munkáit, így munkatársa, majd szerzőtársa Ilan Blech javasolt a számára egy olyan ikozaéderes szerkezeti modellt, amelynek Fourier transzformáltjával az észlelt diffrakciós ábrákat magyarázhatták. Ez a modell azonban később még tökéletesítésre szorult [14]. Hazajövetelem után munkatársaimmal nyomban nekiálltunk,

Csanády A, Barna P, Pintérmé Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

hogy a Shechtman közleményben ismertettekhez hasonló gyorsított anyagokat készítsünk. Hazánkban gyorsítással ekkor már az MTA-KFKI-ban is és a Csepeli Fémműben is foglalkoztak. A gyorsításhez először előtözetet kellett készíteni. Nem volt biztos, hogy elő tudjuk állítani a nevezetes fázist, mert nem sikerült annyi, a közleményben ismertett Al_6Mn intermetallikus fázisnak megfelelő Mn mennyiséget (14 at%) beleötvözni az alumíniumba, mint Shechtmannak, csak annál lényegesen kevesebbet (5.3 at%). Utána jöhetett a gyorsítás (10^6K/s) művelete, ami ekkor a Csepeli Fémműben még *levegőn* történt. Munkatársaimmal a szalagot eredeti és különböző hőkezelt állapotokban tanulmányoztuk: így szerkezetét Röntgen diffrakcióval (XRD), összetételét elektronsugaras mikroanalízissel (ESMA), majd a kiválásokat különböző előkészítések után (anódos oxidálás, izolálás stb.) pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM). Nagy örömmel XRD-vel a nagy pontossággal kimért diagramok alapján mind a hőkezelt szalagban, mind a 2 óra 300°C -on végzett hőkezelés után is azonosítottuk az irodalomban ismertett jellegzetes ikozaédres fázist. A kristályos Al_6Mn fázis 350°C -on végzett hőkezelésnél jelent meg, amelyik azután még 2 óra 600°C -on végzett hőkezelés után is megmaradt [A/1, A/2]. A kémiai maratással kezelt szalag levegő felőli oldalán pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálattal fedeztük fel azokat a kiválás csoportokat, amelyek dendrites növekedésű **morfológiája és szimmetriája** ikozaédres szerkezetre utalt [A/1, A/2 és A/9] (2.(a) és 2.(b) ábra). A kiválások EDS mérések alapján 18.0 ± 1.0 at% Mn-t tartalmaztak, azaz összetételük $\sim\text{Al}_4\text{Mn}$ volt.



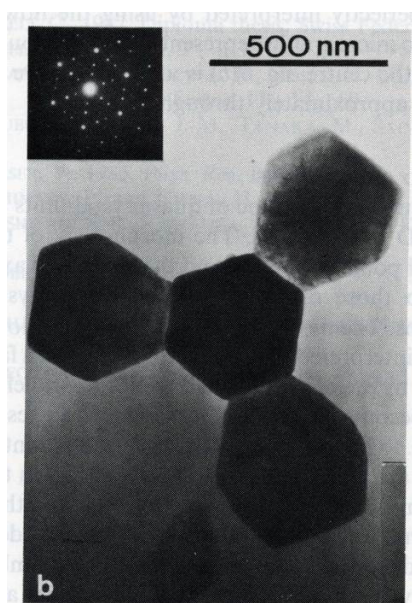
2. ábra (a) Az alumínium mátrixban képződött és kémiai maratással láthatóvá tett ($\sim\text{Al}_4\text{Mn}$) kvázikristály kiválás csoportok SEM felvétele [A/2]

Csanády A, Barna P, Pintérmé Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



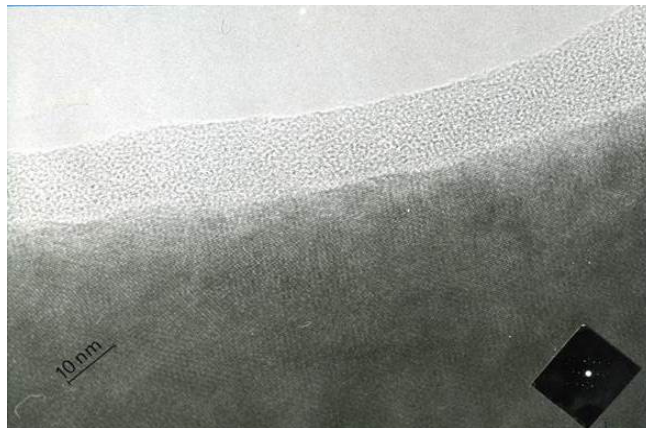
2. ábra (b) A mátrix feloldása útján izolált AlMn kvázikristályok SEM felvétele (Ez a felvétel jelent meg a *Mat. Sci. Forum*, 22-24 (1987) előlapján)

Csak akkor mertem igazán elhinni, hogy ezek valóban ikozaédeses kvázikristály kiválások, amikor 1986 első hónapjaiban, ösztöndíjas tanulmányutam második felében, a zürichi ETH-n sikerült a mintát egy gondos elektrolitikus vékonyítást követően TEM-mel is megvizsgálni és az ottani kutatók közreműködésével, elektron diffrakcióval és nagyfeloldású képekkel erről megbizonyosodni [A/5] (3. és 4. ábra).



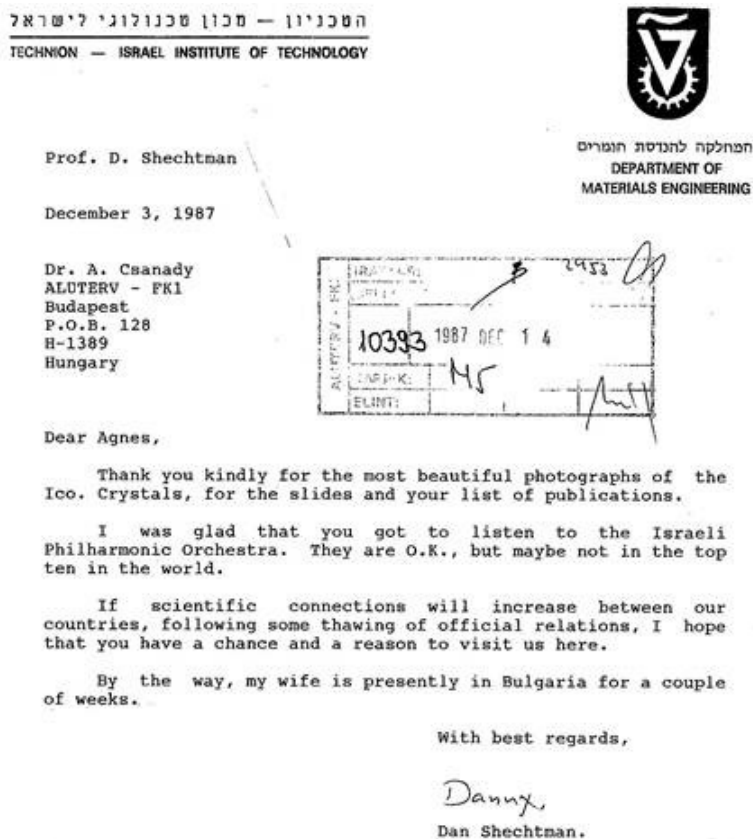
3. ábra TEM felvétel és diffrakció egy elvékonyított kiválásról [A/5]

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



4. ábra Egy kiválás nagyfeloldású felvétele és a róla készült lézeres Fourier transzformáció. (Forrás: Az A/1 irodalom posztere (1986))

A kvázikristályok létezését már bizonyosként kezelő tábor örömmel fogadta az eredményeket, az *ikozaéderez szimmetriát tükröző formákat*. Többen, így D. Shechtman, K. H. Kuo, P. Guyot, stb. levélben kerestek meg (**5. ábra**).



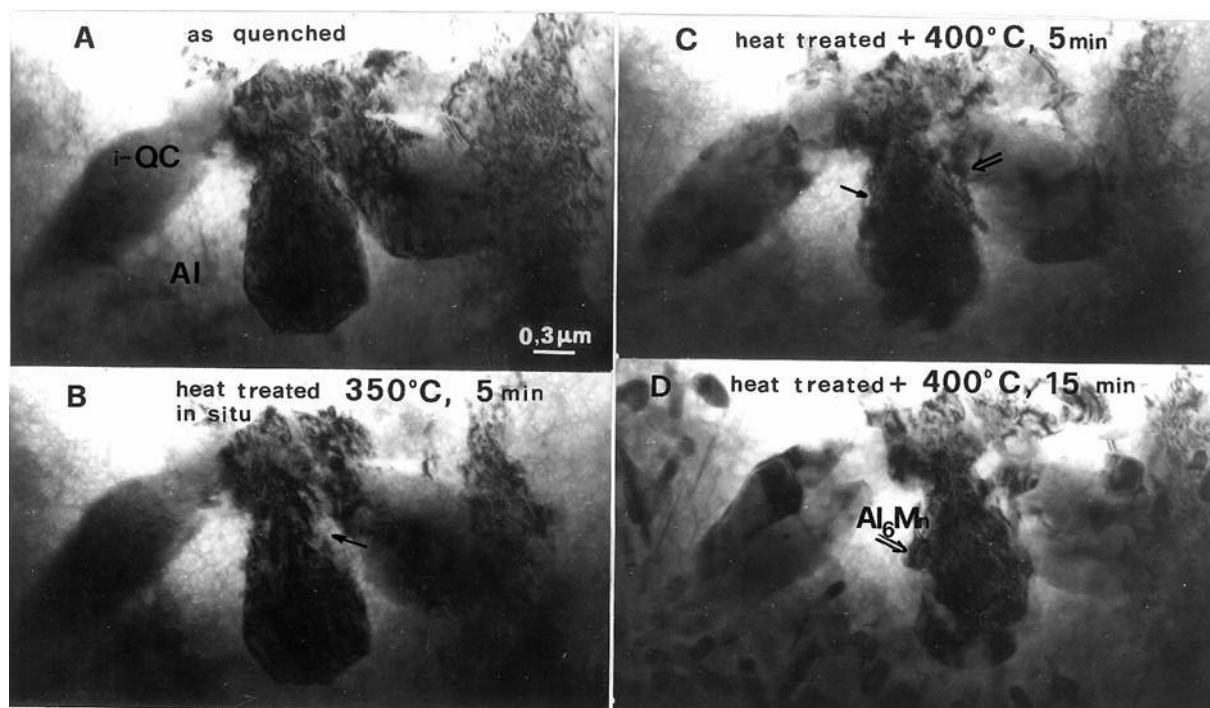
5. ábra Levél Shechtmantól, 1987.12. 3.

Csanády A, Barna P, Pintérmé Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

Ez az első, Shechtman „ötveténél” „hígabb” olyan minta volt, amelyik i-QC fázisokat tartalmazott. Ez alkalmasnak bizonyult az Al mátrix és a kiválások epitaxiás viszonyainak feltárására is. Ezt az anyagot Stuttgartba a Max Planck Fizikai Intézetébe is elvittem. Itt egy nagyfeszültségű, és ezért nagyobb rétegvastagságú minták átvilágítására is képes transzmissziós elektronmikroszkópban részletesen elemeztük.

A nagyfeszültségű, fűthető mintatartóval ellátott berendezésben az in situ elektronmikroszkópiát már korábban is alkalmaztam elvékonyított alumíniumötvetek kiválási folyamatainak és fém-gáz, azaz alumínium ötvözetek és oxigén kémiai reakcióinak tanulmányozására [15, 16].

Ebben a nagyfeszültségű mikroszkópban a viszonylag vastagabb mintákat „in situ” lehetett hőkezeltetni és a metastabil QC fázisokon a stabil kristályos fázisok magképződését (~350°C-on) közvetlenül nyomon követni (6. ábra).



6. ábra Gyorsműtött (Al-5.3 at%Mn) szalagban, in situ a transzmissziós elektron mikroszkópban végzett hőkezelés hatására lejátszódó (i-QC→kristályos Al₆Mn) fázisátalakulás TEM felvételei.

(a) kiinduló állapot (b) 350 °C, 5 min (c) +400 °C, 5 min (d) végállapot +400 °C, 15 min hőkezelés után

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

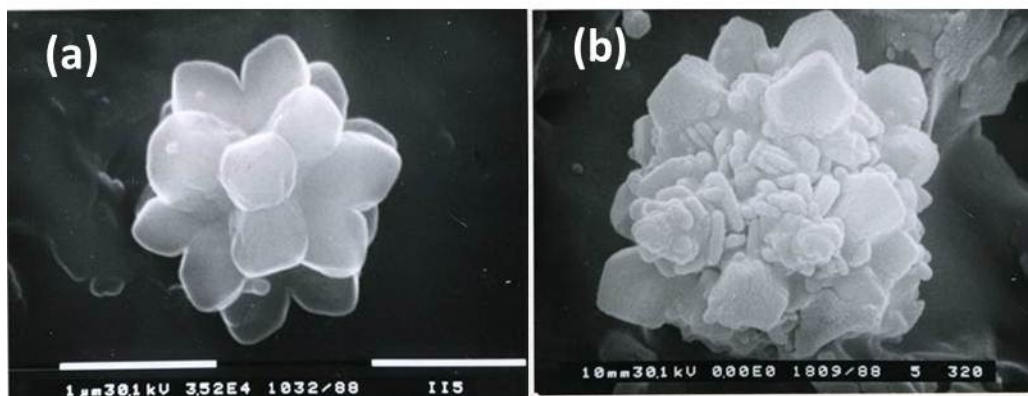
Az új fázis keletkezésének folyamatát a Hargittai István által szerkesztett Symmetry című folyóiratban közöltük [A/9].

A cikkben közölt SEM felvételek felkeltették Linus Pauling, Nobel díjas kristallográfus, a kvázikristályok létét tagadó tábor vezéralakjának a figyelmét is, aki tanulmányában a fenti felvételeket saját elméletét alátámasztó magyarázatokkal értelmezte [17, 18].

Kísérleteink során a korábbi Mn tartalommal összességében azonos mennyiségű Fe és Mn tartalom – hasonlóan a kristályos fázisokban is észlelt együttes kiválással - ugyancsak kvázikristályok keletkezéséhez vezetett. Különböző mennyiségű magnéziumot is tartalmazó gyorsított AlMn ötvözetek mintáinak szerkezet és morfológiai vizsgálata kimutatta, hogy a magnézium tartalom nem volt hatással az ikozaédes kvázikristályos fázisok képződésére [A/7]. Később 1989-ben TEM-ben norvég kutatók a Norsk Hydro Alumínium vállalat iparilag előállított öntvehengerelt és hőkezelt 1.59 ill. 1.79 t% Mn tartalmazó (igazán „híg”) ötvözeteiben is kimutattak túlnyomó többségükben *nanoméretű kvázikristályos* AlMn kiválásokat. Ezek azonban nem mutatták az önmagukban is meggyőző ikozaédes szimmetriát hordozó geometriai formákat. A fázisok még kisebbek voltak, mint a mi szalagjaink gyorsabban hűlt (a rézhenger felé eső) részéből izolált, ugyancsak nagyon kisméretű, formátlan kiválások [19].

Gyorsított AlFe ($Al_{97}Fe_3$) kísérleteinkben, az alkalmazott technológiai paraméterekkel - csakúgy, mint az ennél kisebb Fe tartalmú ötvözetekben – csak a metastabil kristályos Al_6Fe -t sikerült előállítani és ez hőkezelés hatására, hasonlóan a hagyományos módon készített anyagokban végbemenő fázisátalakulásokhoz, stabil kristályos θAl_3Fe fázissá alakult [A/2].

A *kiválások izolálása* tette lehetővé, hogy hőkezelt minták esetében a stabil kristályos fázisok metastabil kvázikristályos ill. kristályos fázisokon bekövetkező magképződése nemcsak TEM-el (6. ábra), de SEM-el is megfigyelhető volt (7. ábra).



7. ábra A gyorsított (Al-5.3 at%Mn) szalagból izolált kiválások SEM felvételei: (a) eredeti állapotából izolált *i*-QC kiválás (b) a szalag 320°C-on, 2^h időtartamú hőkezelése után izolált kiválás. Az apró képződmények Al_6Mn kristályok [A/9]

A gyorsított anyagokban található kiválások szimmetriájának SEM-ben történő látványos megjelenítéséhez, ill. a TEM vizsgálatok preparálásához fontos lépést jelentettek a különböző kémiai, de legfőbbsképpen egy *kíméletes elektrokémiai izoláló technika*. Ezek egyben azt is

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

megmutatták, hogy a kvázikristályos metastabil szerkezetű kiválások (az ikozaédres és a T-fázis is) *kémiai*lag hasonlóképpen viselkednek, mint a hozzájuk összetételben közelálló kristályos intermetallikus fázisok, amelyeket az anyagok megfelelő hőkezeléseivel lehetett előállítani [A/8] (**8. ábra**).



8. ábra Hagyományosnál gyorsabban hűtött, 10mm átmérőjű, víz-hűtött rézkokillába öntött Al-14 at% Mn ötvözet olvadék, megszilárdult mintájából izolált metastabil dekadonális (T-QC) fázisok SEM felvétele [A/8]

Pintérné Csordás Tóth Anna:

Úgy tudom, kvázikristályok képződésének vizsgálatát vékonyrétegekben zürichi tanulmányutad során kezdted el.

Csanády Andrásné:

Igen, akkor beszéljünk erről a másik témáról:

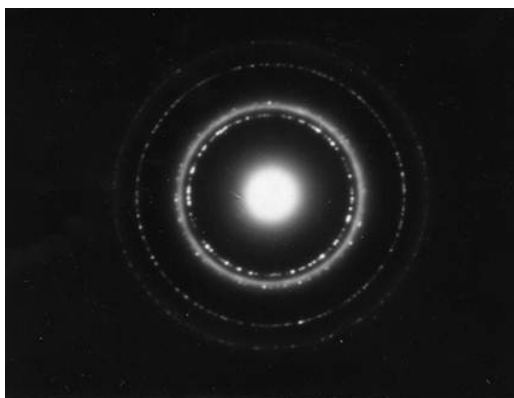
Szobahőmérsékletű (RT) amorf hordozóra párologtatott, majd hőkezelt, Al és átmeneti fém minták szilárdfázisú reakciója, interdiffúziója útján előállított kvázikristályos fázisokról

Ösztöndíjas tanulmányutam első részét (1985. IX-XII.) a Zürichi Egyetem Szervetlen Kémiai Intézetében töltöttem Prof. G. Günter kutatócsoportjában, ahol főképpen vékonyrétegekkel és ezek szerkezetének TEM, XRD, stb. vizsgálatával foglalkoztak.

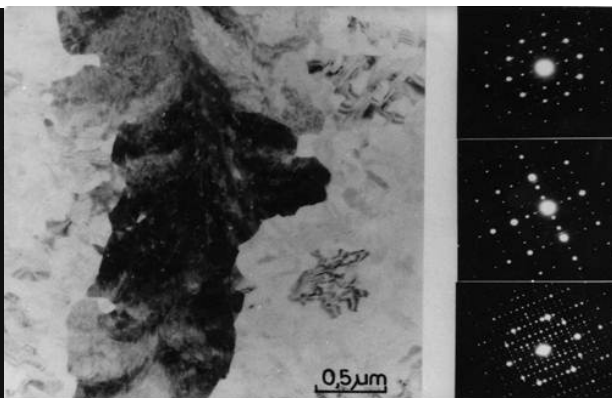
Vegyészként reakciókban – vékonyrétegek esetében *szilárdfázisú reakciókban* - gondolkodtam. Kísérleti programom eredeti célja az volt, hogy *vékonyrétegek interdiffúziójával*, határfelületeken lejátszódó folyamatokkal, *alumínium és átmeneti fém (Fe, Mn, stb.) párokkal kristályos intermetallikus* fázisokat, fém-fém „vegyületeket” állítsak elő. Ezt az elgondolást a *vékonyrétegekből interdiffúzióval keletkező, az elektronikus eszközökben észlelt intermetallikus szilicidekről olvasott irodalom* tette számomra ígéretessé [20, 21].

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

Ugyanakkor feltételeztem, hogy **Al és egyes fázisképző fémek esetében az intermetallikus fázisokhoz vezető szilárdfázisú reakciók** bizonyos alumínium félgyártmány technológiák során is hasonló, a tömbi folyamatoktól eltérő eredményekre vezethetnek úgy, mint a párologtatott rétegek [A/18]. A kvázikristályok előállításának ötlete a munka közben született meg. A Zürichi Egyetemen lévő vákuumkemencében azonban csak szakaszosan lehetett hőkezelné a mintákat: az elektronmikroszkópos Mo rostélyokat beborító, amorf szén hordozókra párologtatott, szigetes szerkezetű fém „rétegeket”. Ezért elmentem Stuttgartba (ahol korábban már kandidátusi témám kapcsán is dolgozhattam) és ahol a Fizikai Intézet nagyfeszültségű, ultranagy vákuumban működő, fűthető mintatartóval felszerelt transzmissziós elektronmikroszkópja (AEI 7) lehetővé tette a hőkezelés közbeni folyamatos elektronmikroszkópos megfigyelést. Mo rostélyokat és amorf szénhordozót a tervezett hőkezelések miatt kellett alkalmazni. A párologtatáskor mindig Al volt az első réteg és másodikként következett az átmeneti fém: Mn vagy Fe. Különböző kémiai összetétellel jellemezhető ($Al_{69}Mn_{31}$, $Al_{75}Mn_{25}$, $Al_{81}Mn_{19}$, stb.) két és többretegű mintákat vizsgáltam. Az in situ, az elektronmikroszkópban végzett hőkezelés alkalmasnak bizonyult mind a két fontos: a kis hőmérsékleteken keletkező QC i-fázis és a nagy hőmérsékleten keletkező QC T-fázis előállítására és megfigyelésére is (10. ábra). Várakozáson felül mind a két fázist sikerült előállítani a szobahőmérsékletű hordozóra egymás után párologtatott vékony, még különálló szemcsékből felépülő Al és Mn rétegek mintáinak (9. ábra) in situ, az elektronmikroszkópban végzett hőkezelésével.



9. ábra



10. ábra

9. ábra $Al_{81}Mn_{19}$ összetételű, 40nm összvastagságú, RT hordozóra párologtatott Al/Mn/Al rétegrendszer nanokristályos Al+Mn fázisainak elektron diffrakciós ábrája [A/10]

10. ábra Az $Al_{69}Mn_{31}$ összetételű, 42 nm összvastagságú, RT hordozóra párologtatott vékonyréteg mintában, 630 °C-on vákuumban (10^{-4} Pa) insitu hőkezelés során kialakuló T-fázis transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele és jellegzetes diffrakciós ábrái

A megfigyelés lehetőségei változtak attól függően, hogy milyen hőkezelési eljárást alkalmaztunk (gyors vagy lassú felfűtést). A 230°C-on beinduló interdiffúziót követően a QC i-fázis 250 °C -tól volt megfigyelhető, majd idővel az Al_6Mn kristályos fázis is jelentkezett, majd bizonyos összetételnél ~630 °C-on jelent meg a T-fázis.

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

Az eredmények egy része már 1985 végén az első nemzetközi QC konferencián is szerepelt Les Houches-ban, majd később 1987-ben a nemzetközi QC Konferencián Pekingben. A Les Houches-i konferencia kötetében lévő cikk [A/10] csak 1986-ban jelent meg és egy 1986 szeptemberében leadott közlemény pedig csak 1987-ben [A/11].

D.M. Follstaedt és J.A. Knapp amerikai kutatók sokat idézett „Icosahedral – Phase Formation by Solid State Interdiffusion” című cikke [22] lényegében *a mi közleményünkkel egyidőben*, szintén **1986-ban** jelent meg. Az amerikai szerzők *csak korlátozottan hőkezelhető műanyag (formvar)* hordozón állították elő, a váltakozva párologtatott (8nm Al, 2nm Mn, stb.) szigetes szerkezetű, Al és Mn multi rétegeket. A párologtatott minták teljes vastagsága (430 és 520 nm), az *i-QC fázisok vélt összetételének* (Al₈₆Mn₁₄, Al₈₂Mn₁₈, Al_{75.9}Mn₂₀Si_{4.5}) *felelt meg*. Ezeket a mintákat egy fűthető mintatartóval ellátott 120 kV-os elektronmikroszkópban ugyancsak *in situ* hőkezelték. Ők azonban *csak a kisebb hőmérsékleten keletkező ikozaéderez QC fázist* állították elő. Később még többször visszatérhettem Stuttgartba, ahol több, különböző szilárdfázisú reakciókat előállító kísérlet lefolytatására (bi, tri és multirétegekkel) kaptam lehetőséget. Kísérleteink azt bizonyították, hogy a **határfelületeken kialakuló nano ikozaéderez kvázikristályt előállító reakciók szempontjából nincs szükség** a Knapp és Follstaedt által alkalmazott, a fázisok sztöchiometriai összetételét képviselő vékonyréteg rendszerre. Persze a minta felépítésétől függő sok határfelület és a minta szinte teljes egészének átalakulása javítja az észlelés lehetőségét. Ugyanakkor a viszonylag nagyméretű (több μm-es) T fázis előállításához szükség volt megfelelő nagyobb mennyiségű Mn biztosítására. Az adott hőfokon *a hordozón tapadó anyag valójában már olvadékként viselkedett* [A/11].

Az Al és Fe határfelületi reakciók szintén eredményesnek bizonyultak. A korábbiak szerint szobahőmérsékletű hordozóra előállított és **vákuumban (10⁻⁴ Pa) a transzmissziós elektronmikroszkópban** hőkezelt Al₈₁Fe₁₉ rétegekben 250°C-on jelent meg az *i-QC fázis (11. ábra)* és 500°C-on az Al₃Fe stabil fázis. *Al-Fe vékony rétegek interdiffúziójával szobahőmérsékleten párologtatott rétegek* szakaszos hőkezelésével metastabil kvázikristályos és metastabil kristályos (Al₆Fe), továbbá 400 °C feletti hőmérsékleten a stabil kristályos (Al₃Fe₂) fázisokat állítottunk elő. Ez utóbbi fázisokat a viszonylag nagy Fe mennyiségek esetében lehetett észlelni.

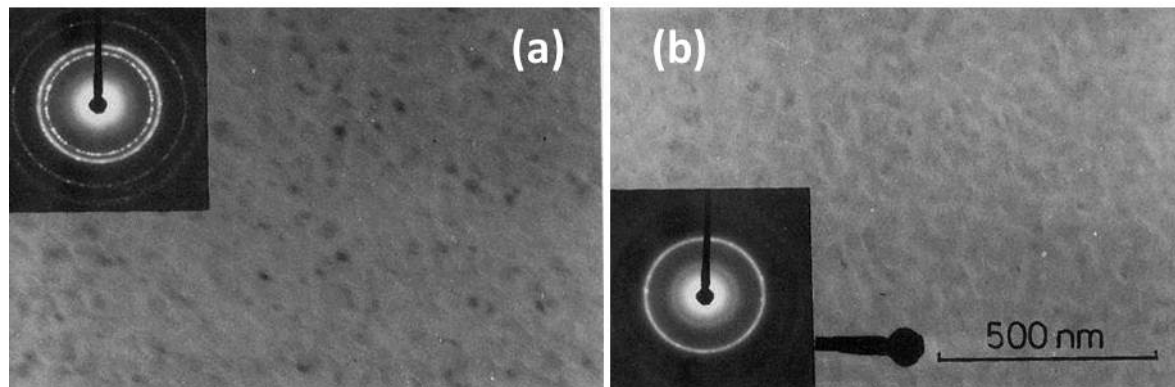
Többrétegű AlFe (Al₈₁Fe₁₉) vékonyréteg rendszerben in situ, TEM-ben végzett vákuum hőkezelés esetén, ~250°C-on metastabil nano-kvázikristályos és metastabil kristályos Al₆Fe szimultán keletkezett (**12. ábra**), de az *i-nano-kvázikristályos Al₆Fe fázis* stabilabbnak bizonyult a hasonló módon előállított *i-kvázikristályos Al₆Mn fázisnál*, ez utóbbi esetben a fázisok koexistenciája csak 350°C-ig áll fent, ezt követően már csak a stabil fázis marad meg. Az *in situ AlFe kísérletekben nagy hőmérsékleten a már olvadékszerűen viselkedő anyagban* a θAl₃Fe keletkezett csakúgy, mint a hagyományos tömbi anyagokban, vagy a gyorsított anyagokban.



A nagy hőmérsékleten kialakuló fázisok: T Al₄Mn és θAl₃Fe fázisok keletkezése esetében nem a klasszikus, határfelületen lejátszódó folyamatok mennek végbe. Ezek a fázisok inkább a szilárd oldatokban végbemenő reakciókhoz hasonlóan keletkeznek.

Az irodalomban az Al-Fe vékonyréteg anyagrendszerrel **ezek voltak a legelső interdiffúziós kísérletek és egyben sikeres i-QC előállítások** [A/15].

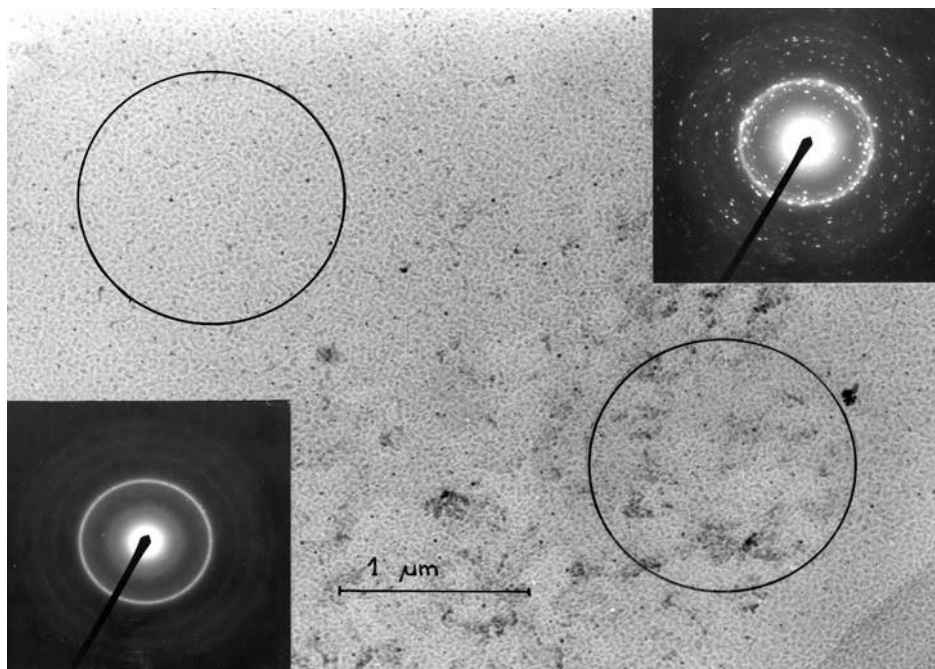
Csanády A, Barna P, Pintérmé Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



11. ábra Vákuumban (10^{-4} Pa) transzmissziós elektronmikroszkópban *in situ* hőkezelt, RT amorf szén hordozóra párologtatott, többrétegű $Al_{81}Fe_{19}$ összetételű „multi réteg” rendszerben $Al(8nm)Fe(2nm)Al(8nm)Fe(2nm)Al(8nm)$ 250 °C-on megjelenő nano kvázikristályos fázisok

(a) Induláskor észlelt TEM felvétel és diffrakció (hőkezeletlen állapot)

(b) 250 °C-on hőkezelt minta TEM felvétele és a diffrakcióban észlelt ikozaéderes nano-kvázikristályok



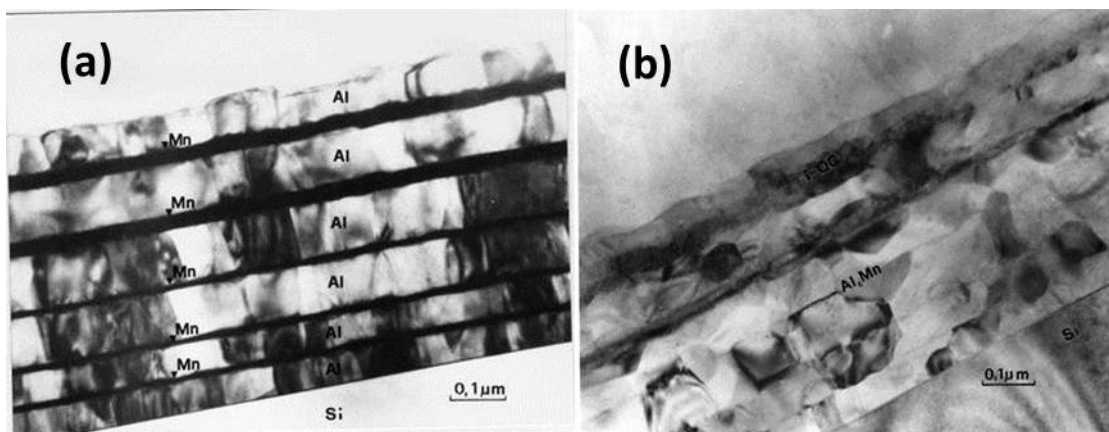
12. ábra RT hordozóra párologtatott többrétegű $Al_{81}Fe_{19}$ összetételű multi réteg rendszer ($Al(8nm)Fe(2nm)Al(8nm)Fe(2nm)Al(8nm)$) 300 °C-on 30 percig végzett hőkezelése után ugyanazon kis mintarészletben tanulmányozható a nano kvázikristályos fázisok és a metastabil Al_6Fe fázisok koexistenciája [A/15]

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

Hasonló módon lehetett az ikozaéderes fázist **Al-Cr rétegekben** is előállítani.

Fontos megemlíteni, hogy a vékonyrétegek régóta ismert keletkezési szabályai szerint szobahőmérsékleten sokkal kisebb szemcsék keletkeznek, mint nagyobb hőmérsékleteken. A kísérletekhez alkalmazott egymás után párologtatott viszonylag kis fémennyiségek csak *szigetes szerkezetű struktúrákat* eredményeztek és ezért ezeknél a mintáknál összefüggő rétegekről kevéssé beszélhetünk, ugyanakkor igen nagy a *fajlagos felület*. Amikor a felpárologtatott fémennyiségek *összefüggő rétegeket* alkottak, akkor is bekövetkezett az i-QC nukleáció és növekedés, de mivel a szobahőmérsékleten párologtatott rétegek esetében az alumínium réteg(ek)ben ezt megelőzően egy *újra kristályosodás* is végbemegy (~250°C), ez is befolyásolja a fázisképződést.

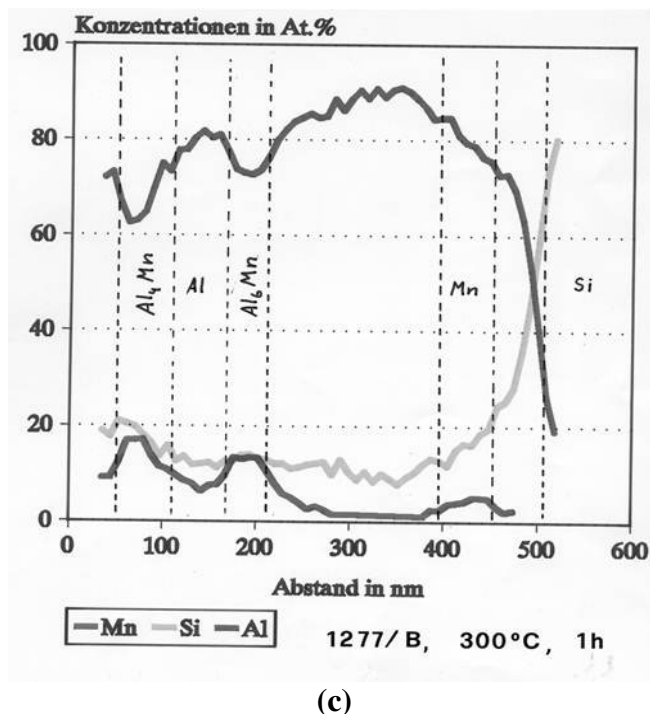
A szobahőmérsékletű hordozókra párologtatott interdiffúziós - ikozaéderes kvázikristályok keletkezéséhez vezető - szilárdfázisú reakció mind a szigetes szerkezetű nanokristályos Al és átmeneti fémek, mind a **vastagabb (összefüggő) Al és Mn rétegek** esetében bekövetkezett (bi és multi „réteg” kombinációkban) (**13. ábra**). Az összefüggő rétegek esetében végzett 300°C-os hőkezelés hatására egyes helyeken ugyancsak, mint a későbbiekben ismertetett HTSD technikával készített vastag szálas szerkezetű, kvázikristályos nagyobb Mn tartalmú fázis keletkezett, más helyeken pedig megjelent a kristályos Al₈₆Mn₁₄ (Al₆Mn) fázis [A/28].



13. ábra (a) Oxidált egykristály Si lapkákra szobahőmérsékleten váltakozva párologtatott, összefüggő Al (világos) és Mn (sötét) vékony és vastag rétegek keresztmetszeti preparátumának [27] TEM felvétele

13. ábra (b) Fenti minta 1h át 300 °C-on vákuum kemencében hőkezelt változatának keresztmetszeti TEM felvétele. A baloldali (felső) részben látható a szálas szerkezetű nanokristályos i-QC fázis

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

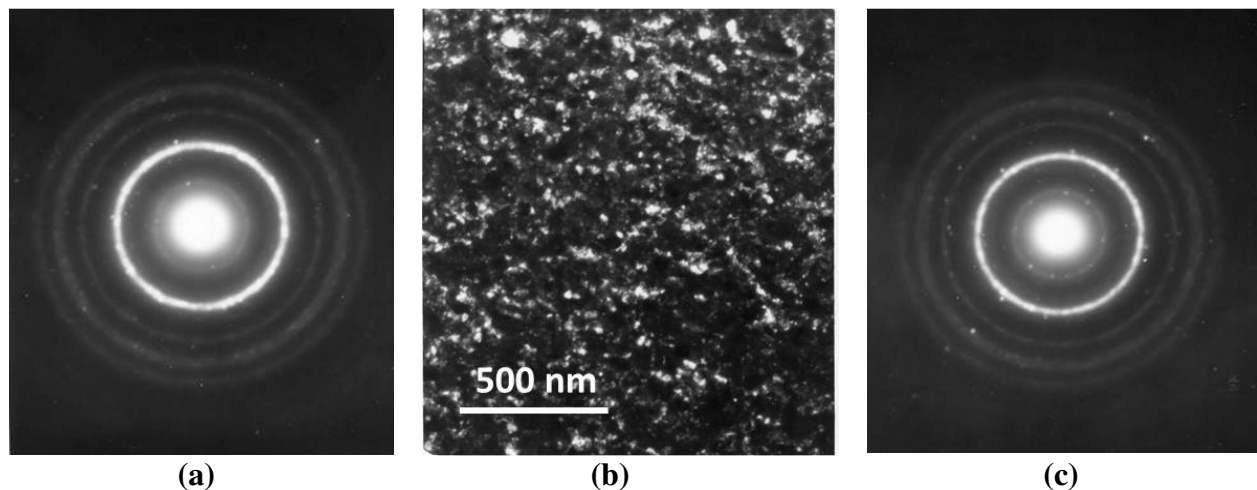


13. ábra (c) Al, Mn, Si koncentráció adatok (at%) a rétegek keresztmetszete mentén (nm). A hőkezelt minta TEM felvételén (b) látható rétegekre merőleges vonalon egymást átfedő 60 pontban készített EDS (energiadisziperzív spektrometria) foltok koncentrációinak adatai. A réteghatárokon a kritikus zónában megjelenik az *i-QC*-ra jellemző fázis összetétel

Fűtött amorf hordozón egymásután párologtatott, majd elektronmikroszkópban hőkezelt réteg rendszereken végzett megfigyelések.

A vékonyrétegek szerkezetének kialakulásában számos paraméter játszik szerepet, ilyenek a párologtatási sebesség, a párologtatott anyagok tulajdonságai a hordozó minősége és hőmérséklete. Barna Péter javaslatára nemcsak szobahőmérsékletű hordozóra, de fűtött hordozókon (~300 °C) is készültek Al-Tr (Mn, Fe, stb.) vékonyrétegek a megszokott Al, majd átmeneti fém sorrendben. Ezek esetében már a hőkezeletlen mintában is észlelhető volt az *i-QC*-fázis gyűrűrendszere. **(14. (a) ábra)**. Ez a gyűrű rendszer a további in situ, az elektronmikroszkópban végzett hőkezelés hatására, réteg összetételtől és minta felépítéstől függően, még határozottabbá vált **(14. (c) ábra)**. Nagyobb hőmérsékleten már megjelentek a stabil kristályos fázisok és eltűntek a kvázikristályok.

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



14. ábra (a) Háromrétegű Al/Mn/Al - $Al_{81}Mn_{19}$ összetételű, 300 °C-on párologtatott rétegrendszer kiinduló állapotában az ikozaédes nanofázist megjelenítő diffrakció

14. ábra (b) A fenti mintában az előállításakor kialakult nanofázisok megnövelése céljából, 280 °C-on 33 óráig tartó, az elektronmikroszkópban végzett hőntartás után, az *i*-QC fázis legintenzívebb gyűrűjével készített sötétlátóterű TEM felvétel

14. ábra (c) a hőkezelt minta diffrakciós felvétele, a gyűrűkön a pontreflexek egyes részecskék kis mértékű növekedésére utalnak

A kísérletek alapján megállapítható volt, hogy a nanokristallitok csak nagyon kevésbé növelhetők [A/11]. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy a diffrakciós felvételek minősége és ezért összehasonlíthatósága mindig erőteljesen függ az alkalmazott technikától, az expozíciós időtől, esetenként a minta sugár alatti mozgásától, amivel fokozni lehetett a gyűrűk intenzitását, stb.

Pintérné Csordás Tóth Anna:

A kvázikristályos anyagszerkezethez kötődő kutatásoknak jellegzetes szakaszai vannak. Első, s a legizgalmasabb volt ennek, a klasszikus tudományos gondolkodás szerint „nem lehetséges”, de azért elméletileg már megjósolt szerkezetű anyagnak a megtalálása, kimutatása és azonosítása. Ezt jutalmazták Nobel díjjal, s nem a megjósolását. A további szakaszok már a szisztematikus kutatómunka körébe tartoztak: hogyan, milyen módszerekkel lehet előállítani, melyek a szerkezet felépülésének elemi fizikai és kémiai folyamatai, milyen lehet a kvázikristályos anyagok szerkezete és milyen tulajdonságokkal rendelkezhet, amely a gyakorlati alkalmazását is meghatározza. Már az eddigiekből is kitűnt, hogy a hazai kutatás hozzájárult a kvázikristályos fázisok jobb megismeréséhez és előállítási eljárásainak bővítéséhez. Ezek közé tartozott a szobahőmérsékleten párologtatott nagy fajlagos felületű vékony Al és átmeneti fém szigetecskék hőkezelés hatására bekövetkező kémiai reakciója is és a lejátszódó folyamatok tanulmányozása. De rövidesen egy sajátos módszert kezdtek alkalmazni, a magas hőmérsékletű egymás utáni párologtatás módszerét (high temperature sequential deposition, HTSD). Úgy tudom, hogy ezt a módszert az 1960-as években a Műszaki Fizikai Kutatóintézetben Pócza Jenő és Barna Árpád dolgozta ki, és a

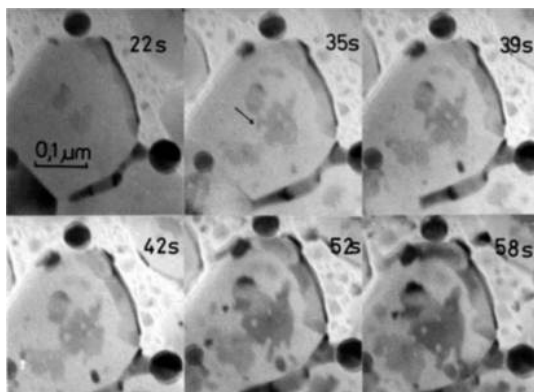
Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

világviszonylatban is egyedülálló elektronmikroszkópos in situ módszerrel végzett kísérletek tapasztalataira épült. Barna Pétert kérem, mondja el, miért választották ezt a módszert.

Barna Péter:

Csanády Andrásné a 80-as években Stuttgartban már nagyteljesítményű - nagyfeszültséggel és fűthető mintatartókkal felszerelt, kereskedelmi forgalomban is beszerezhető elektronmikroszkóppal végezhetett in situ kísérleteit. Az az eszköz, amit hazai kutatók a 60-as években hoztak létre, nemcsak megelőzte ezeket, hanem sokkal több kísérleti és vizsgálati lehetőséget kínált. A Barna Árpád által kidolgozott kísérleti berendezés lehetővé tette, hogy a rétegeket az elektronmikroszkópban ultranagy vákuumban ($<10^{-6}$ Pa) állítsuk elő s a szerkezet kialakulásának alapjelenségeit a mikrométeres és nanométeres skálán közvetlenül figyeljük meg és rögzítsük [22]. Fenti hazai eszközzel az 1980-as évek első felében a MÜFI-ben azt akartuk feltárni, hogy a klasszikus, *arannyal végzett dekorációs módszerrel* vizsgálható-e egy felnövesztett Al vékonyréteg felületének szerkezete, amelyből aztán következtetni lehet a rétegepülés felületi folyamataira (növekedési lépcsők szerkezete a kristályok felületén, szemcsehatárok szerepe a monoréteges kristálynövekedésben, esetleges oxid borítottság hatása). Ezért a mikroszkópban egy első lépésben felpárolgatott Al réteg felületére aranyat kondenzáltattunk. Ennek a kísérletnek a tervezésénél az alumínium-arany párosítás választásában fémtani megfontolás nem játszott szerepet. Magasabb hőmérsékleten azonban ennél a két fémnél egy szilárdfázisú reakció ment végbe az Al réteg felületén, s elénk tárult a képződő Al_2Au vegyületfázis növekedési mechanizmusa, a magképződés és szemcsenövekedés. S így elemezni lehetett az Al anyafázis és a kialakuló vegyületfázis kristályai közötti orientációs kapcsolatot is [8] (15. ábra). A bemutatott filmrészletből is kitűnik, hogy a szemcsehatárok a fázis magképződésének kitüntetett helyei, s az oxid szigetek helyileg gátolják mind a magképződést, mind pedig a növekedést. Kézenfekvő volt tehát, hogy a kvázikristályos fázis kialakulásának tanulmányozására is ezt a módszert alkalmazzuk. Amikor alaposabban összevetettük a korábban alkalmazott szilárd állapotú rétegek hőkezelését és az egymás utáni párolgatást alkalmazó módszer tulajdonságait, egyértelművé vált ez utóbbi előnye. Ugyanis, amíg az előző kísérletek esetében mindkét összetevő szilárd fázisban van jelen, a HTSD módszer esetében a második összetevő gőz fázisból atomonként érkezik. Ez azt jelenti, hogy míg a szilárd állapotú rétegek esetében a reakció lefolyását csak a hőmérséklettel és idővel szabályozhatjuk, HTSD esetében azt a második összetevő kondenzációjának sebességével is közvetlenül befolyásolhatjuk. A HTSD további nagy előnye volt az is, hogy a magképződés és a növekedés elemi folyamatait elkülönülten lehetett vizsgálni. Ezek az eredmények megalapozták egy általános modell kidolgozását, amelyik feltárta, hogy a szilárd és gőz fázis reakciója során egymás után kialakuló fázisok képződésének rendje elsősorban kinetikához kötődik [A/53-A/55].

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



15. ábra Ultranagyvákuumban, 300° C hőmérsékleten felpárolgatott Al réteg felületén kialakuló Al₂Au fázis magképződése és lap-kristályainak növekedése [8]

Pintérné Csordás Tóth Anna:

Az 1984-ben végzett HTSD kísérlet hatékonysága nyilvánvaló volt. Meglepő, hogy a továbbiakban a kvázikristályos rétegek kialakulásának feltérképezésénél már nem ezt az eszközt alkalmazták. Miért nem?

Barna Péter:

Azon túlmenően, hogy meglepő, igen elszomorító is ez a tény, és utal a hazai tudománypolitika és irányítás problémáira is. A kidolgozott és több lépésben továbbfejlesztett berendezés a világban máig egyedülálló kísérleti lehetőséget adott a vékonyréteg kutatás számára. Mivel azon kívül, hogy e berendezés segítségével észlelni, rögzíteni és elemezni lehetett a kondenzációval kialakuló szerkezet elemi folyamatait, lehetővé tette azt is, hogy a szerkezet kialakulásával együtt kövessük az elektromos tulajdonságok (vezetőképesség, Hall állandó, termofeszültség) változását [23]. Azaz, ezekkel a kísérletekkel közvetlen összefüggést lehetett megállapítani az anyagszerkezet továbbá annak kialakulása, valamint az elektromos tulajdonságok között. Az ilyen ismeretek technológiai jelentőségén is el lehet gondolkodni, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy a vékonyrétegek mára csaknem minden, korszerű elektronikát alkalmazó eszköznek meghatározó elemeivé váltak.

De kérdésre válaszolva: kutatócsoportunk munkája a 60-as évek közepétől elektronmikroszkópban végzett kísérletekre épült s egy mikroszkópot teljesen lekötött. Az 1980-as évek közepére ez a készülék teljesen korszerűtlenné vált s az intézetnek lehetősége nyílt egy új készülék beszerzésére. Az új készüléket az in situ kísérletekre használt régi mikroszkóp helyén kellett felállítani. Ekkorra már meghatározóvá vált a projekt-finanszírozási rendszer is, amelyik a jelentős nemzetközi elismerést szerzett, in situ elektronmikroszkópos kísérletekre épülő kutatást nem támogatta. Így a régi mikroszkóppal együtt ez a kísérleti berendezés is kiállítási tárgy lett. A kvázikristály vékonyrétegek kutatásában már csak a sokkal kevésbé hatékony és nagyon időigényes mintavételes módszereket használhattuk. Azt a folyamatot, amit a mikroszkópban egy kísérlet során feltárhattunk volna, külön

Csanády A, Barna P, Pintéerné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

kísérletekben készült, különböző vastagságú rétegek szerkezetéből, mintegy pillanatfelvételekből kellett kikövetkeztetnünk.

Pintéerné Csordás Tóth Anna:

A HTSD módszerrel végzett kísérlet sorozatban több külföldi kutatócsoport is részt vett.

Barna Péter:

Ez a kísérletsorozat természetesen része lett a Csanády Andrásné és Urban professzor csoportjával már folyó munkának. De részt vett ebben a velünk vékonyréteg kutatásban már évtizedek óta együttműködő bukaresti kutatócsoport, Manaila és Dévényi professzorok vezetésével is. Első közleményeink megjelenése után pedig megkeresett bennünket s bekapcsolódott a munkába a szilárdfázisú reakciók területének több vezető szakembere, F. D'Heurle, az IBM Yorktown Heights-i kutató központjából, P. Gas professzor a Marseillei Egyetemről és Dr. Grenet a CNRS Grenoble-i intézetéből. Ezek az együttműködések lehetőséget adtak arra, hogy a kérdéskört széleskörűen vizsgáljuk mind kísérleti, mind elméleti vonatkozásaiban.

Pintéerné Csordás Tóth Anna:

A közleményekből úgy láttam, hogy kidolgoztak egy modellt, amelyik leírja a HTSD eljárással történő szerkezet-kialakulás folyamatát, és amely lehetővé teszi az Al diffúziós állandójának meghatározását is.

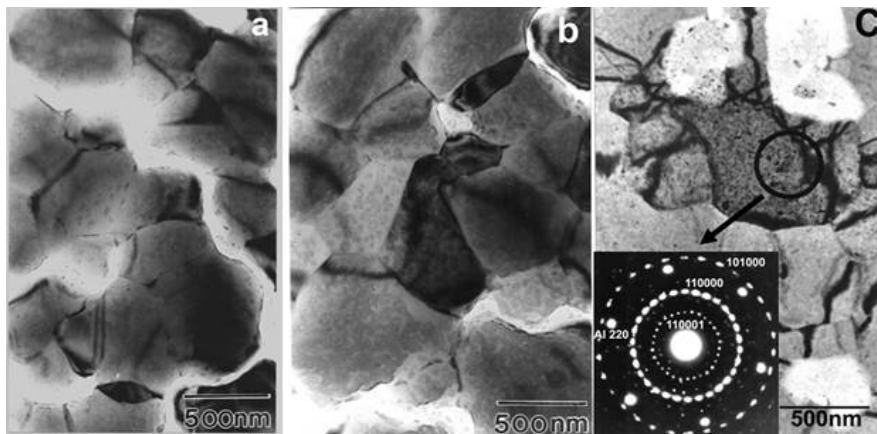
Barna Péter:

A modell kidolgozását az tette lehetővé, hogy jól átgondolt célkísérletekkel feltártuk a reakció és a vékonyréteg-felépülés alapfolyamatait, valamint ezek függését a kísérleti paraméterektől. E feltáró munka eredményeiből több szakdolgozat [A/50, A/53] és doktori értekezés is készült [A/51, A/53–A/55]. A kísérleteket alapvetően alumínium és mangán rétegrendszeren végeztük. Alumínium réteget vittünk fel először amorf hordozóra, illetőleg NaCl és csillám egykristályra, majd annak kondenzáltatását követően közvetlenül megindult a Mn felpárolgatása. Így igyekeztünk elkerülni azt, hogy az Al réteg felülete ellenőrizetlenül elszennyeződjön s ez az eredmények értelmezését megnehezítse.

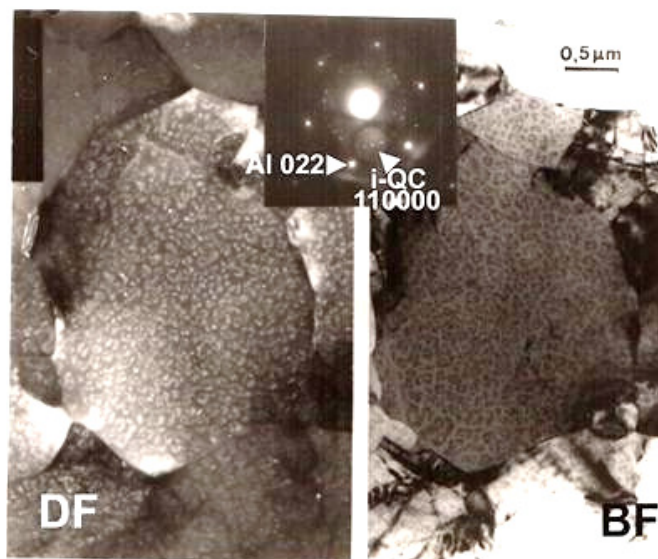
A munka során először is kimutattuk, hogy az Al_2Au rendszerhez hasonlóan, az i-QC fázis képződése is magképződéssel indul, majd a magokból háromdimenziós (3D) nano szigetkiszemcsék nőnek fel. A **16. ábrán** látható növekedési sor egyértelműen mutatja, hogy a Mn kondenzációjának már a legkezdetibb szakaszában (mintegy 1 nm mennyiségű Mn) kialakulnak a jól elkülöníthető i-QC fázisú Al_4Mn magok (**16. (a) ábra**). Ezek a magok szigetkékké nőnek (**16. (b) ábra**), majd 5 nm Mn esetén már kialakul az összefüggő réteg a szigetkiszemcsék növekedésével (**16. (c) ábra**). Az elektron diffrakciós felvétel szerint az i-QC kristályok 5 fogású szimmetria tengelye merőleges a hordozó síkjára és párhuzamos a hordozó Al kristály $\langle 111 \rangle$ irányával, a réteg síkjában pedig az Al $\langle 022 \rangle$ irány párhuzamos az i-QC $Al_4Mn \langle 110000 \rangle$ irányával. A 30 darab 110000 diffrakciós folt azt mutatja, hogy az i-QC kristályok egymáshoz képest 60° -os szöggel vannak elforgatva. A **17. ábrán** ezeket a szigeteket láthatjuk világos és az 110000 reflexióval készült sötét-látóterű felvételen kb. 2 nm vastag i-QC réteg esetén [A/16]. Vastagabb rétegek elektronmikroszkópos felvételeiből arra

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

lehet következtetni, hogy a szigetek összenövésekor a szemcseméret nem nő, tehát a szemcsék szinterelődése nem megy végbe.



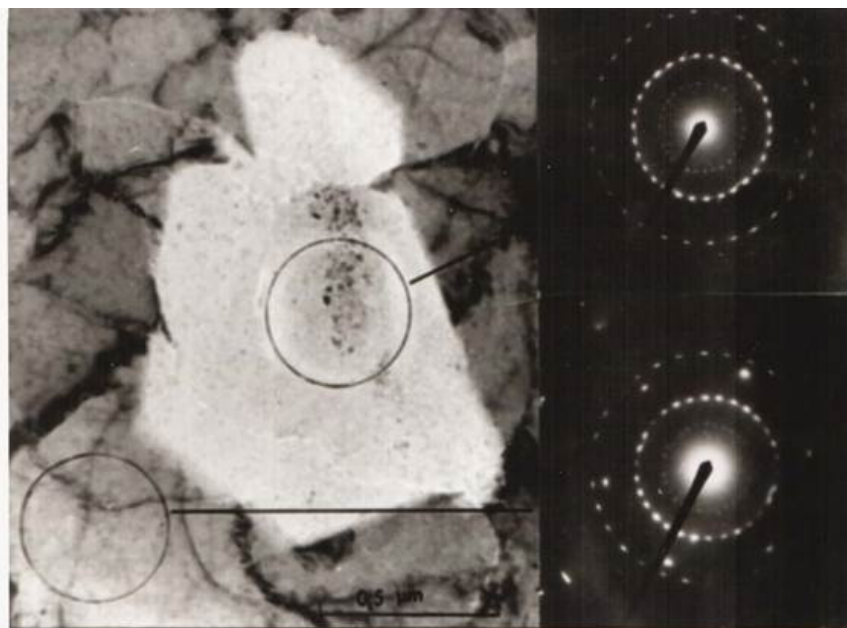
16. ábra Az 50 nm vastag Al réteg felületén képződő *i*-QC Al_4Mn réteg kialakulásának első szakasza látható; az *i*-QC réteg vastagsága: (a) 1 nm, magképződés; (b) 2 nm, szigetek növekedése; (c) 5 nm, a szigetek összenövésével kialakult összefüggő réteg elektronmikroszkópos képei. A határolt területű elektron diffrakció együtt tartalmazza az Al 022 és az *i*-QC 110001, 110000 valamint 101000 reflexióit



17. ábra Az 50 nm vastag Al réteg és a felületén kialakult ~ 2 nm vastag *i*-QC Al_4Mn átnézeti világos és az *i*-QC 110000 reflexiójával készült sötét látóterű elektronmikroszkópos képe, valamint határolt területű elektron diffrakciós felvétele [A/16]

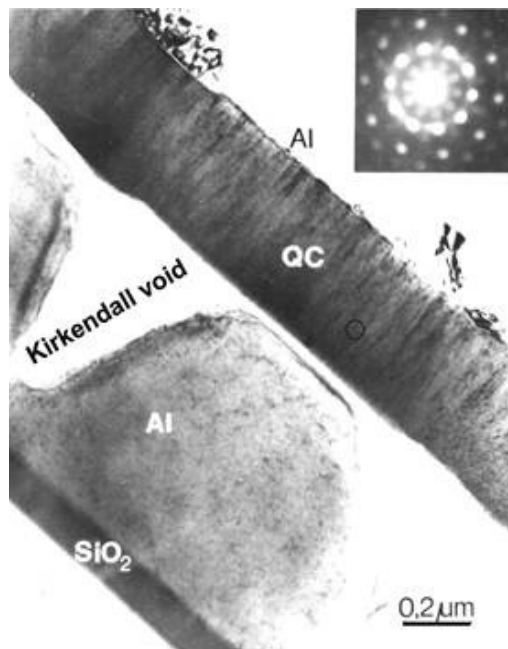
Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

Amikor az i-QC réteg összefüggővé vált és vastagsága elérte a 4 nm feletti tartományt, az Al rétegben egy érdekes jelenség volt észlelhető. Az átnézeti elektronmikroszkópi képen legtöbbször egyenes vonalakkal határolt világos tartományok jelentek meg általában a 3-as szemcsehatár-találkozási pontok körül, de sokszor az Al kristályok belsejében is (**16. (c) és 18. ábra**) [A/16]. Elektron diffrakcióval megállapítható volt, hogy ezekben a tartományokban az Al hiányzik, azonban felettük megtalálható az i-QC réteg. De az i-QC réteg, amint azt a keresztmetszeti mintán jól láthatjuk (**19. ábra**), az üregek felett is azonos ütemben, azonos vastagságra nőtt [A/24]. Ebből arra lehetett következtetni, hogy az i-QC fázist építő reakcióban résztvevő Al atomok igen mozgékonyak, s fő forrásaikat a polikristályos Al réteg egyes kitüntetett tartományai képezték. Azaz, a reakció az Al hordozó és i-QC réteg határfelülete mentén az Al adatomokat nem egyenletesen veszi az Al rétegből, hanem azok egyes forrásokból diffúzióval jutnak el a felületre, ahol a fázist építő reakció végbemegy.



18. ábra A TEM felvétel a ~ 6 nm vastag i-QC réteg alatt az Al rétegben keletkezett Kirkendall-üreget mutatja. A felső elektron diffrakciós felvétel a Kirkendall üreg feletti i-QC réteg diffrakciója, az alsó felvétel tartalmazza mind az $\langle 111 \rangle$ orientációjú hordozó Al kristály, mind a rajta kialakult i-QC réteg diffrakcióját [A/16]

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

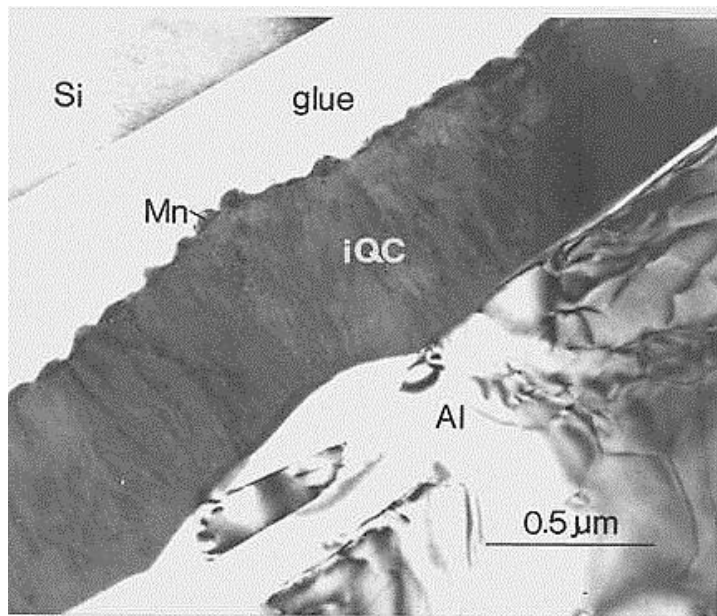


19. ábra A vastag polikristályos Al réteg felületén felnőtt *i*-QC Al_4Mn réteg keresztmetszetének transzmissziós elektronmikroszkópi felvétele és a jelölt területről készült elektron diffrakciós kép [A/24]

A nagyobb vastagságig felnövesztett *i*-QC rétegek keresztmetszeti mintáinak részletes TEM vizsgálata feltárta a rétegszerveletét és az előállítás paramétereit valamint a rétegek szerkezete közötti kapcsolatot, amelyek **a modell megalkotásának alapját** képezték.

- A Kirkendall üregek természetesen megmaradtak, s tovább nőttek. Sőt az Al réteg és *i*-QC réteg vastagságának arányától függően a folyamat eljuthatott akár addig is, hogy az *i*-QC réteget már csak egymástól távoli Al oszlopok tartották.
- Ennek ellenére az *i*-QC réteg általában homogén vastagságban nőtt fel s „hullámossága” követte a hordozó Al réteg eredeti felületének morfológiáját.
- Az *i*-QC réteg finom oszlopokból épült fel. Az Al réteg egyes kristályain felnőtt oszlopok egykristály elektron-diffrakciós képe megerősítette, hogy azok az epitaxiásan képződött magokból-szigetkből nőttek fel.
- Növelve a kondenzáltatott Mn mennyiségét, megfelelően vastag Al réteg esetén az *i*-QC réteg vastagsága elért egy kritikus értéket, amikor felületén már kristályos Mn réteg képződött (**20. ábra**) [A/33]. Az *i*-QC rétegnek ez a kritikus vastagsága függött a hőmérséklettől és a Mn kondenzációjának sebességétől.

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



20. ábra Az *i*-QC Al_4Mn réteg felületén megindult a kristályos Mn réteg képződése, amikor a réteg vastagsága elért egy kritikus értéket

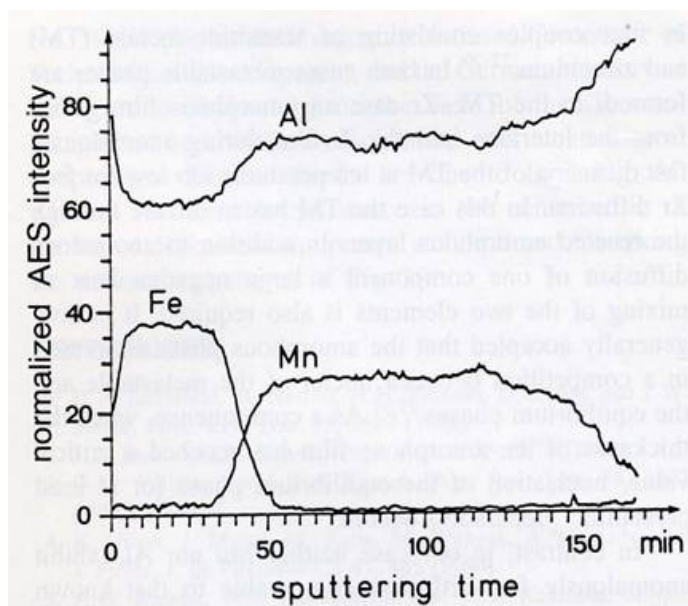
Pintérné Csordás Tóth Anna:

A szilárdfázisú reakcióval történő fázis-kialakulás elemzésénél mindig egy kritikus kérdés annak megállapítása, hogy melyik összetevő diffundál, és melyik felületen megy végbe a fázist építő reakció.

Barna Péter:

A HTSD módszer esetén az is egyértelműen meghatározható volt Auger elektron spektroszkópiával (AES) végzett mélységi elemzéssel, hogy az Al diffundál s a reakció a kvázikristály réteg szabad felületén megy végbe. Ha ugyanis a hordozó Al réteg tetejére először mangánt, majd vasat kondenzáltattunk, a vasat tartalmazó kvázikristályos réteg az *i*-QC Al_4Mn réteg felületén nőtt fel (**21. ábra**) [A/21]. További AES vizsgálatokból az is világossá vált, hogy a felnövesztett *i*-QC Al_4Mn kvázikristály réteg felületét néhány monoréteg Al borítja. S ha ezt az Al réteget ionporlasztással eltávolítottuk, a hőmérséklettől függő sebességgel újra képződött [A/29 a]. Ennek észlelése azt is egyértelművé tette, hogy az Al diffúziójának hajtóereje a felületi szegregáció.

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35



21. ábra Az Al, Mn és Fe egymás utáni kondenzáltatásával kialakult rétegrendszerben az Al, *i*-QC Al₄Mn és *i*-QC AlFe fázisok egymásra épülése. AUGER elektronspektroszkópiával végzett mélységi elemzés [A/21]

Pintérné Csordás Tóth Anna:

Most már rendelkezésükre állt mindaz az ismeret, amelyek alapján a szilárdfázisú reakció és a réteg épülésének modellje kidolgozható volt.

Barna Péter:

Zsigmond Géza vállalkozott arra, hogy diplomamunkája keretében ezeket az ismereteket egységes képbe foglalja, s a modellt kidolgozza [A/53, A/39]. Radi Zsolt [A/54, A/40, A/41], majd Kovács András [A/55] doktori munkája során tovább fejlesztette ezt a modellt és alkalmazta az Al-Pt rétegrendszerre. Leírták az Al₆Pt, az amorf Al₂Pt és a kristályos Al₃Pt₂ fázisok képződésének sorrendjét, vastagságuk függését a paramétereiktől és meghatározták az Al diffúziós állandóját ezekben a fázisokban.

A modell lényegét a következőkben lehet összefoglalni. Az *i*-QC fázis magjai a Mn kondenzációjának megindulásakor az Al réteg felületén, az adszorbeált rétegben képződnek. A magokból kialakuló szigetek növekedése során az *i*-QC fázist építő reakcióhoz a Mn atomok kondenzációval érkeznek, az Al atomok pedig felületi diffúzióval. Amikor a szigetek összenövésével egy összefüggő *i*-QC réteg jön létre, a folyamatok megváltoznak. Az *i*-QC réteg felületét, amint azt kimutattuk, a termodinamikai szegregáció következtében néhány atomsornyi Al borítja. Az erre kondenzálódó Mn atomok ezzel az Al réteggel lépnek reakcióba csökkentve a felületi Al mennyiségét. A reakcióban felhasznált alumínium pótlása az *i*-QC rétegen keresztül diffúzióval történik. Azaz így a termodinamikai egyensúly fennállásához a diffúzióknak annyi Al atomot kell folyamatosan szállítania az *i*-QC rétegeken

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

keresztül a szabad felületre, amennyit az i-QC fázist építő reakció felhasznál. Ez pedig a Mn kondenzációjának sebességétől függ:

$$J_{Al} = 4 \cdot J_{Mn}$$

Ahol J_{Mn} a Mn kondenzációjának sebessége, J_{Al} pedig az Al diffúziójának sebessége. A **19. ábrán** bemutatott esemény akkor következik be, amikor ez a feltétel már nem teljesül. A hőmérséklet és a Mn kondenzáció sebességének függvényében meghatározott kritikus vastagságokból az Al diffúziós állandóját lehetett meghatározni. A modell ismertetése részletesebb kifejtést tenne szükségessé. Ez a közleményekben megtalálható [A/39, A/40].

Pintérné Csordás Tóth Anna:

Hogyan tudnánk röviden összehasonlítani az ismertetett technikákat?

Csanády Andrásné:

A két technika: a szobahőmérsékletű hordozóra egymás után párologtatott Al és átmeneti fém szilárd állapotú anyagai közötti, hőkezelés hatására bekövetkező interdiffúziós reakció és a HTSD eljárás bár különbözik egymástól, de mind a kettő esetében a termodinamikai és kinetikai feltételek, az adott hőmérsékleten lejátszódó diffúziós atomi mozgások játszanak fontos szerepet. A metastabil i-QC magok létrejöttéhez kisebb energiagátat kell leküzdeni, mint a stabil kristályos Al_6Mn , vagy kristályos Al_6Fe fázis előállításához. Mivel azonban a metastabil és stabil fázisok képződési energiái nem sokban térnek el egymástól, Turnbull és Tu részletes elemzése alapján [9, 20], fel kell tételeznünk, hogy a reakciót, azaz a nukleációs versenyt elsősorban a kinetikai tényezők dominálják (A/30).

Az interdiffúziós eljárásnál az atomok keveredése a szilárd fém szemcsék határfelületén a hőkezelés hatására diffúziós folyamatok segítségével alakul ki. A határfelületeken kialakuló keveredett zónában kedvező termodinamikai és kinetikai feltételek teljesülése esetében létre tudnak jönni az i-QC intermetallikus fázisok kezdeményei. In situ vizsgálatoknál csak lassú felfűtés esetén detektálható a metastabil fázis, gyors felfűtés esetében már csak a stabil fázist észlelhetjük. Fázis kezdemények (magok) a szobahőmérsékleten párologtatott Al-(Mn, Fe, Cr) vékonyréteg fém párok induló, hőkezeletlen állapotában TEM felvételeinken, a diffrakciós ábrákon nem voltak észlelhetők (9. ábra). Jóllehet ilyen kezdemények a rétegek egymás utáni felpárologtatása során esetleg már kialakulhattak [24].

A HTSD eljárás esetén az Al és Mn gőz reakció a szilárd Al szemcsék felületén egy szegregálódott, adszorbeált Al rétegben megy végbe. A HTSD reakcióban a reakciókomponens Mn adagolását a párologtatási sebesség szabályozásával hozzá lehet igazítani a diffúzióval utánpótlódó Al mennyiségéhez. Az egyes biner Al-fém rendszerek folyamatait azonban egyedileg, fizikai és kémiai tulajdonságaik függvényében kell vizsgálnunk.

Ha áttekintjük a fent ismertetett kísérleteket, akkor az alábbi **nano kvázikristályos és kristályos intermetallikus fázisokat** előállító, korábban nem alkalmazott vákuumpárologtatás és hőkezelés kombinációjára épülő eljárásokat vezettük be:

1. Szobahőmérsékletű (RT) amorf szénhordozóra egymást követően párologtatott szilárd állapotú alumínium-átmeneti fém vékony „rétegek” (bi- vagy multirétegek) reagáltatása elektronmikroszkópban folyamatosan végzett in situ hőkezeléssel, vagy vákuumban végzett szakaszos hőkezeléssel.

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

2. Fűtött amorf szénhordozón előállított alumínium-átmeneti fém vékony „rétegek” (bi- vagy multirétegek) és fázisok, majd ezek további in situ hőkezelése elektronmikroszkópban.

3. Fűtött hordozókon (szén, SiO_2 , NaCl) közvetlenül a komponensek egymást követő vákuum párologtatásával létrehozott különböző vastagságú (szálas szerkezetű) kvázikristályos rétegek vagy kristályos rétegek előállítása „**High Temperature Sequential Deposition**”-nak nevezett HTSD eljárással.

Nem kétséges, hogy fenti eljárásokkal igazi nanofázisokat előállító módszereket sikerült kialakítani.

Itt az ideje azonban, hogy rátérjünk harmadik fejezetünkre, ebben a munkaszakaszban már Annának volt a legnagyobb szerepe így az a legjobb, ha ezekről a BME Járműtanszékével közösen végzett kísérletekről Ő számol be. Ez a hasznosítás szempontjából fontos kérdéskör, hiszen a metastabil, és nem hőálló fázisoknál sokkal reményteljesebb volt a harmadik téma terület:

Porok előállításának különböző technológiai útjai plazmaszórt QC bevonatokhoz

Pintérné Csordás Tóth Anna:

A kvázikristályok alkalmazása akkor kezdett realitássá válni, amikor 1987-ben felfedezték a stabil terner $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ kvázikristályokat a hagyományos hűtéssel, és gyors hűtéssel készített, majd nagy hőmérsékleten kezelt (1118 K, 48 óráig) anyagokban [25]. Az ezekből nagyobb felületeken készített olcsóbb és vastagabb bevonatok gyakorlati haszonnal kecsegtettek. (Nagy keménység, kis súrlódási együttható, tapadást gátló tulajdonság, stb.) Francia kutatók 1991-ben ilyen plazmaszórt bevonatok készítésére nyújtottak be szabadalmat [26]. A plazmaszórással lejátszódó reakciókat, a réteget felépítő szemcsék összetételét és szerkezetét, a réteg pórusosságát és felületi tulajdonságait nagymértékben meghatározzák a felszórt anyagok tulajdonságai: összetételük, szerkezetük és morfológiai jellegzetességeik. Mivel az ALUTERV-FKI-ban nagyenergiájú őrléssel és inertgáz atomizációval is folytak kísérletek, a bevonat készítés egy biztató alkalmazási útvonalnak látszott. Az irodalom alapján nemcsak az $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, de az $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ összetételű intermetallikus kvázikristály előállítása is alkalmasnak tűnt a kísérletekhez [A/47].

A felszórandó anyagok előállításához különböző megoldásokkal kísérleteztünk. A francia szabadalom szerint az intermetallikus ötvözet előállítását hagyományos tuskóöntéssel készítették, majd az így nyert anyagot összeválták a plazmaszóráshoz kívánatos szemcseméretre.

Kísérleteinkben a porok előállításához három különböző technológiát választottunk [A/45], célunk a kiindulási és a felszórt porok elemi szerkezetének (XRD, ESMA, TEM, stb.) és a belőlük előállított rétegek tulajdonságainak összehasonlítása volt. A felszórandó porokat nemcsak hagyományos tuskóöntéssel, de három másik eljárással is előállítottuk.

Csanády A, Barna P, Pintéerné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

- Első módszerünkben a porokat az MTA-KFKI berendezésével készített 30-40 μm vastag rideg, *gyorshűtött szalagok és pikkelyek őrlésével állítottuk elő* [A/46].
- Második módszerként: a hagyományos tuskóöntéssel előállított ötvözetet *inert gáz atomizáció* (ALUTERV-FKI berendezés) útján alakítottuk gyorshűtött porrá [A/46].
- A harmadik eljárásban a fázis összetételének megfelelő *elemi (Al, Cu, Fe, Co) pormennyiségeket nagyenergiájú őrléssel* (ALUTERV-FKI, Hosokawa AM 15F berendezésben), majd granulációval tettük szórhatóvá.

Csanády A a laboratóriumi nagyenergiájú őrlő berendezés beszerzését éppen az őrléskor a fém-fém határfelületeken létrehozható intermetallikus fázisok előállítása érdekében is szorgalmazta [A/48].

Természetesen minden esetben csak egy megfelelő méretű por frakció volt szórásra alkalmas. A technológiákhoz és vizsgálatokhoz szükséges eszközöket a különböző intézetekkel folytatott együttműködések (OTKA) lehetőségei biztosították. A kísérleti porok $\sim 100 \mu\text{m}$ alatti frakcióját, argon és hidrogén gáz keverékével, 14 cm távolságból szórtuk *acél felületre*, a PLASMA Technik AG M-500 mobil szóró berendezésén.

Nyilvánvaló, hogy a kiindulási porokban megtalálható fázisok az előállítási technika és az azoknál alkalmazott kísérleti paraméterek függvénye volt. *Az első két módszerrel készített por XRD és TEM vizsgálattal is kimutathatóan tartalmazott kvázikristályos fázist. Az elemi porok adott paraméterekkel végzett őrlésével ilyen nem volt kimutatható* [A/45, A/46].

A plazmaszórást követően mindhárom porból szórt anyag - különböző mennyiségben, de tartalmazott az egyéb kristályos fázisok (binerek és ternerek) mellett kvázikristályos fázisokat is [A/45].

A bevonatok tribológiai és felületi tulajdonságainak alaposabb vizsgálatára, a mikroszerkezet finomítására az intézményi leépülések miatt már nem kerülhetett sor.

1995-ben D. Shechtman Magyarországon járt és ekkor egy bevonatokkal kapcsolatos kétoldalú projektről tárgyaltunk. Mivel azonban sem neki, sem nekünk nem sikerült támogatást szereznünk, a projekt már nem tudott megvalósulni.

Ági mi lett a sorsa később ennek a témának?

Csanády Andrásné:

Hiszen tudod, nyugdíjasként néhány évig intézményi háttér nélkül maradtam, de nem adtam fel a kvázikristályok ügyének ápolását. Folyamatosan követtem a legújabb eredményeket és továbbadtam az ezzel kapcsolatos ismereteket. 1999-től tanácsadóként a Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézetbe kerültem, ott azonban fenti téma folytatására már nem volt lehetőség, a *nano kvázikristályos anyagok helyett* különböző egyéb *nanoszerkezetű* anyagokkal kapcsolatos témák kerültek előtérbe.

Röviden összefoglalva: a kvázikristályok nem csupán egy érdekes anyagtudományi kutatási területet jelentettek. A felfedezésük óta a kvázikristályok számos változatukban reális anyagokká váltak. Sok év kellett ahhoz, hogy *alapkutatási szinten* e különös szerkezetű anyagok sajátosságaival a kutatók részletesebben megismerkedhessenek, a különböző fázisokat beilleszték a megfelelő anyagcsaládok fázisdiagramjaiba és tulajdonságaikról, részben a létrehozott új módszerek útján is, sokoldalú ismeretekhez jussanak. *Jó tudni, hogy ebben a folyamatban mi, magyar kutatók is részt vehettünk.*

Napjainkban a tudomány könnyebben számíthat támogatásra, ha előre vetíti hasznosíthatóságát. Bár a hasznosíthatóság e különös anyagcsalád esetében kezdettől fogva

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

reménykeltő volt, rendkívüli gyakorlati alkalmazás eddig nem mutatkozott. Ezzel szemben *a QC mint talány erőteljesen felértékelte és inspirálta a szerkezetkutatást, elősegítette a kutatás módszereinek fejlődését, a szilárd anyagokról való gondolkodást. A kristályosság fogalmának új megfogalmazásához vezetett. A kutatásokban résztvevők számára hosszú ideig lelkesítő, újdonságokat kínáló feladatokat, a felfedező kutatás örömét jelentette, amiben az intuíció és a szerencsés véletlenek is szerephez juthattak.*

Köszönetmondás

A fenti munkákban mindvégig jelentős szerepe volt azoknak a külföldi együttműködéseknek, amelyekben a szakma kiemelkedő kutatói meghatározó szerepet játszottak, közöttük is különleges köszönet illeti a Wolf díjas Prof. Knut Urbant.

Köszönet illeti mindazokat a támogatásokat, amelyek elősegítették és értékelték ezeket a kutatásokat. Külön köszönettel emlékezünk Berényi Dénes professzorra, a Középtávú Felületkutatási Program vezetőjére és köszönjük mindazokat az OTKA pályázatokat, amelyek lehetővé tették ezeket a munkákat az időközben le- és átépülő kutatási intézményhálózat ellenére. Végül és nem utolsósorban köszönet illeti mindazon munkatársakat, akiknek a nevét a kutatás során született publikációk is őrzik.

Hivatkozások

1. Shechtman D., Blech I., Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and no Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951-1953
2. Penrose R., Pentaplexity, *Bulletin of the Institute of Mathematics and Application*, Vol. 10 (1974) 266-271
3. Mackay A.L., Crystallography and the Penrose Pattern, *Physics A*, Vol. 114/1-3 (1982) 609-613
4. Hargittai I., "Lehetetlen" anyag, *Természet Világa*, 2012. február, 50-53.
5. Bendersky L.A., Structural Relationship between Crystalline and QC Phases in Al-Mn System, *Mat. Sci. Forum*, Vols. 22-24 (1987) 151-162
6. Csanády A.né, Strauss T., Wollitzer Gy., Ezüst és vákuumban gőzölt alumíniumrétegek határán fellépő korróziós jelenségek, *HIKI Közlemények*, 1 (1965) 5-15,
7. Csanády A., Barna Á., Barna P., The direct observation and investigation of the oxidation of aluminium in the transmission electron microscope, *Oxidation of Metals*, Plenum Press, 13, (1979) 245-254.
8. Barna Á., Barna P.B., Sáfrán G., In situ UHV TEM study of the two-dimensional growth of Al₂Au phase on Al(111) surface, *Ultramicroscopy*, 15 (1984) 101-108
9. Turnbull D., Metastable structures in metallurgy, *Metallurgical Transactions*, A 12A (1981) 695-708
10. Csanády A.né, Nanoszerkezetek határfelületei és határfelületen kialakuló nanoszerkezetek, 57-61, Szilárdfázisú módszerek, 104-113, stb. szerk.: Csanády A.né, Kálmán E. és Konczos G., „Bevezetés a Nanoszerkezetű Anyagok világába”, 2009, Eötvös Kiadó, Budapest
11. Dubois J.M. and Lifshitz R., Quasicrystals: Diversity and Complexity, *Phil Mag.*, 91 (2011) 2971-2982

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

12. Böröczky K. J., Réti T., Wintsche G.: On the combinatorial characterization of quasicrystals, *J. of geometry and Physics*, 57 (2006) 39-52
13. Réti T., László I., Graovac A.: Local Combinatorial Characterization of Fullerenes, „The Mathematics and Topology of Fullerenes,” szerk.: Cataldo F., Graovac A., Ori O., 2011, Springer, Dordrecht, 61-83
14. Hargittai, I: Quasicrystal Discovery: A Personal Account, *The Chemical Intelligencer*, Vol. 3/4 (1997) 25-49
15. Csanády A., Die "in situ" Elektronenmikroskopie und ihre Anwendung zur Untersuchung chemischer Prozesse, *Metall*, 34 (1980) 149-152
16. Csanády A., Marton D., Geleji-Neubauer I., Hofmann S., Sanz J.M., The influence of some alloying additions (Cr, Cu and Li) on the thermal oxidation of AlZnMg alloys, *Corrosion Science*, Vol. 22(7) (1982) 689-713
17. Pauling L.: X-ray crystallography and the Nature of the Chemical Bond, „The Chemical Bond”, szerk.: Zewail A., 1992, Academic Press, 3-15
18. Virágzó kvázikristályok, *Természet Világa* 2012/2, 54, beszélgetés Csanády Ágnessel
19. Hansen V., Gjønnes J., Andersson B., *J. of. Mat. Sci. Letters* 8 (1989) 823-826
20. Tu K.N. and Mayer J.W., *Thin Films – Interdiffusion and Reactions”* szerk.: Poate J.M., 1978, John Wiley
21. Gösele U. és Tu K. N., Growth kinetics of planar binary diffusion couples: „Thin film case” versus ’bulk case”, *J. Appl. Phys.*, 53/4 (1982) 3252-3260
22. Follstaedt D.M. és Knapp J.A. Icosahedral–Phase Formation by Solid State Interdiffusion, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 1827-183
23. Barna Á., Barna P.B., Pócza J. F., Design of a new vacuum deposition specimen holder for an electron microscope operating at 10^{-8} torr *Vacuum*, 17 (1967) 219-221
24. Ruckman M.W., Jiang L. and Strongin M., Room temperature reaction between polycrystalline Ni/Al bilayers deposited in ultrahigh vacuum, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(1) (1990) 134-140
25. Tsai An Pang, Inoue A., Masumoto T., A stable QC in Al-Cu-Fe System, *J. Appl. Phys.*, 26/9, (1987) L. 1505
26. Dubois J.M. and Pinelli A. French Patent no. 9100549 (1991)
27. Barna Á. , Topographic kinetics and practice of low angle ion beam thinning, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 254 (1992) 3-22

A kutatás során keletkezett közlemények tematikus csoportosítása:

1. Kvázikristályok előállítása gyorsshütött szallagokban és rudakban (1986-1990)

A/1. A. Csanády, R. Wessicken, H.U. Nissen, B. Albert, A. Griger, V. Stefániay, *Rapidly quenched Al-5.3 at % Mn Alloy Containing Quasicrystal Units*, *Materials Science Forum*, Vol. 12-13 (1987) 559-566. (Proc. of the 4th Int. Conference Age-hardenable aluminium alloys, 1986, May, Balatonfüred)

A/2. A. Csanády, V. Stefániay, A. Griger, L. Tomcsányi, B. Albert, *Chemical behaviour of the crystalline and quasicrystalline phases of aluminium alloys*, *Proceedings of the 8th ILMC 22/23 6* (1987) 486-492.

Csanády A, Barna P, Pintéerné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

A/3. K. Urban, M. Bauer, A. Csanády, and J. Mayer, *Phase transitions between quasicrystalline, crystalline and amorphous phases in alloys*, Workshop on Quasicrystals, Beijing, Aug 30-Sept 5, 1987
Mat. Sci. Forum (1987) Vol. 22-24, 505-516.

A/4. Á. Csanády, K. Urban, J. Mayer, *Quasicrystals in Aluminium Alloys*, Austr.-Hung. ELMI Conf., Seggau, (1987), *Optik*, Sup. 2, Vol. 76, (1987) 8-9

A/5. H.U. Nissen, R. Wessicken, C. Beeli, A. Csanády, *Al-Mn Quasicrystals Aggregates With Icosahedral Morphological Symmetry*, *Phil. Mag.* (1988) B, 57 (5), 587-597.

A/6. Csanády Andrásné, *Kvázikristályok alumíniumötvözetekben*, *Fizikai Szemle*, XXXVIII/1, (1988) 10-14.

A/7. A. Csanady, J. Sasváry, *Quasicrystalline to crystalline phase transformation on rapidly solidified Al-Mn and Al-Mn-Mg alloys*, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93, Vol/2/5, EUREM* (1988) 193-194

A/8. J. Mayer, A Csanady, K. Urban, *Determination of the angles between the quasicrystal zone axes of the decagonal phase in Al-Mn alloys*, *J. Mater. Res.* (1990) Vol. 5./1.57-61

A/9. A. Csanády, K. Papp, M. Dobosy and M. Bauer, *Direct observation of the phase Transformation of Quasicrystals to Al₆Mn*, *Symmetry* 1/1 (1990) 75-79

2. Kvázikristályos és kristályos fázisok előállítására vákuumpárolgatott szilárd alumínium és szilárd átmeneti fémek interdiffúziójával, valamint szilárd alumínium és fémgőzök reakciója (HTSD) útján.

A/10. K. Urban, J. Mayer, M. Wilkens, A. Csanády, J. Fidler, *Studies on Aperiodic Crystals in Al-Mn and Al-V Alloys by Means of Transmission Electron Microscopy*, *Journal de Physique C* 3, 47, (1986) 465-475.

A/10a. A. Csanady, J. R. Guenter, O. Marks and P.B. Barna, *Intermetallic phase formation by reaction of thin films of aluminium and iron*, *Proc. XII.th Int Cong. on Electron Microscopy*, Kyoto, (1986) 1409-1410.

A/11. A. Csanády, K. Urban, J. Mayer, P.B. Barna, *Crystalline and quasicrystalline phases formed by interdiffusion in evaporated Al-Mn thin films*, *Vacuum Science and Technology A*, 5(4) (1987) 1733-1734.

Csanády A, Barna P, Pintérmé Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

A/12. A. Csanády, K. Urban, J. Mayer, P.B. Barna, *Preparation of aluminium based icosahedral thin films by high-temperature vapour deposition*, *Scripta Met.*, 21(11) (1987) 1535-1540.

A/13. A. Csanády, P.B. Barna, R. Radnóczy, K. Urban, *Icosahedral phase formation by vacuum evaporation*, Workshop on Quasicrystals, Beijing, Aug 30-Sept 5, 1987 *Mat. Sci. Forum* (1987) Vol. 22-24, 617-626.

A/14. K. Urban, M. Bauer, A. Csanády, and J. Mayer, *Phase transitions between quasicrystalline, crystalline and amorphous phases in alloys*, Workshop on Quasicrystals, Beijing, Aug 30-Sept 5, 1987 *Mat. Sci. Forum* (1987) Vol. 22-24, 505-516.

A/15. A. Csanády, J.R. Günter, P.B. Barna, J. Mayer, *Intermetallic Phase Formation in Aluminium and Iron Thin Film Systems*, *Thin Solids Films*, 167, (1988) 203-215.

A/16. P.B. Barna, G. Radnóczy, A. Csanády, K. Urban, *Nucleation and growth of oriented quasicrystals with icosahedral phase on (111) and (001) faces of Al crystals at high temperature vacuum deposition of thin films*, *Scripta Met.* 22, (1988) 373-378.

A/17. (lásd 6.) Csanády Andrásné: *Kvázikristályok alumíniumötvözetekben*, *Fizikai Szemle*, XXXVIII/1, (1988) 10-14.

A/18. Csanády Andrásné Dr. *Interdiffúzióval előállított határfelületi fázisok biner alumínium rendszerekben*, *Magyar Alumínium*, 25/11-12, (1988) 349-355

A/19. P.B. Barna, Á. Csanády, G. Radnóczy, K. Urban, U. Timmer, *Quasicrystalline structure formation in thin films*, *Thin Solid Films* 193/194 (1990) 1-12.

A/20. P.B. Barna, G. Gergely, A. Sulyok, A. Csanády, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an quasikristalline dünnen Schichten*, *Proc. Hochvakuum, Grenzflächen/Dünne Schichten*, Dresden, (1990) 69-73.

A/21. P.B. Barna, Á. Csanády, K. Urban, V. Timmer, A. Sulyok *Development of a homogeneous quasicrystalline layer during high temperature vapour deposition*, *Proc. 6. Tagung für Festkörperanalytik*, Chemnitz, (1990) 51-58

A/22. P.B. Barna, Á. Csanády, K. Urban, A. Sulyok, G. Radnóczy, *Growth mechanism and crystallization of QC forming solid phase reactions at high temperature deposition*, *Colloque Quasicrystaux*, Orsay, (1990) 70-73.

A/23. P.B. Barna, Á. Csanády, B. Pécz, G. Sáfrán, O. Geszti, L. Farkas, *On the processes of the solid phase reactions producing the quasicrystalline phase at the high temperature sequential deposition of Al and Mn*, *Rev. Roum Phys.* Tome 36, N° 10, (1991) 757-760.

Csanády A, Barna P, Pintéerné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

A/24. Á. Csanády, P.B. Barna: *Solid phase reactions in Al-transition metal thin film systems*, Optik Supplement 5 Vol. 88 (1991), 12

A/25. P.B. Barna, Á. Csanády, U. Timmer, K. Urban, *Nucleation, growth and structure of Al-Mn quasicrystalline thin films prepared by high temperature vapour deposition*, J. of Mat. Res. 7/5 (1992) 1115-1125.

A/26. I. Bertóti, M. Mohai, Á. Csanády, P.B. Barna, H. Berek, *XPS Studies on Intermetallic Phases Formed in Al-Ni and Al-Mn Thin Films*, ECASIA 91, 4. European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Surface and Interface Analysis, 19 (1992) 457-463.

A/27. Á. Csanády, P.B. Barna, B. Pécz, G. Sáfrán, O. Geszti, L. Farkas, *X-TEM investigation of Al-QC layer system developed at various Mn deposition rates*, Vacuum, 43 (1992) 673-675.

A/28. Á. Csanády, P.B. Barna, B. Pécz and H. Berek, *Quasicrystalline phase formation and transformation to Al₆Mn in Al-Mn thin film systems*, Electron Microscopy, Vol. 2, EUREM 92, Granada, (1992) 503-504

A/29. Á. Csanády, P.B. Barna, B. Pécz, G. Sáfrán, O. Geszti, L. Farkas, *X-TEM investigation of Al-QC layer system developed at various Mn deposition rates*, Vacuum, 43 (1992) 673-675.

A/29.a A. Sulyok, P.B. Barna, M. Menyhárd, *On the surface composition of the AlMn quasicrystals*, Vacuum, 43, (1992) 477-479

A/30. Á. Csanády, P.B. Barna, K. Urban, U. Timmer, *Formation and stability of quasicrystalline thin films prepared by high temperature successive deposition*, MOSPOQ 91, 1991. aug. 20-24, Abstract p. 14 Phase Transitions 44 (1993) 81-97.

A/31. A. Csanády, P.B. Barna: *Thin film aluminium-metal interactions* Proceedings of the Multinational Congress on Electron Microscopy, Parma, (1993) p. 23-25.

A/32. D. Macko, M. Kasparova, U. Köster, W. Liu, A. Csanády, P.B. Barna, *Infrared reflectivity of icosahedral Al-Cu-Fe and Al-Mn alloys*, Proceedings of the International Conference on the Physics of Transition Metals, Darmstadt (1992) p. 92. (ed. P.M. Oppeneer and J. Kübler) World Scientific, (1992) Vol. I. p. 395-398

A/33. P.B. Barna, *Quasicrystalline phase formation in thin films*, Physica Scripta, T49, (1993) 349-355.

A/34. R. Manaila, R. Popescu, G. Korony, A. Jianu, A. Dévényi, P.B. Barna, A. Csanády: *Thin films of icosahedral Al-Mn phases; assessing structural perfection* Thin Solid Films, 251 (1994) 14-18 (OMFB-MTA, 595/89/4)

Csanády A, Barna P, Pintéerné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

A/35. G. Zsigmond, P.B. Barna, Á. Csanády, F. Raschewski, K. Urban, *Analysis of Diffusion-limited growth of Al-Mn Quasicrystal Layers Prepared by High Temperature Sequential Deposition*; Proc. of the 4. Int. Symp. on Trends and new Appl. on Thin Films, Dresden, (1993) 722, (OMFB-MTA, 595/89/4)

A/36. G. Zsigmond, P.B. Barna, Á. Csanády, *Analysis of growth kinetics of the i-QC Al₄Mn phase in HTSD deposited thin film systems by cross sectional TEM* Proc. ICEM-13, Vol.2. 755-756. Paris, (1994).

A/37. Á. Csanády and P.B. Barna, *The formation of thin aluminid phases in thin film systems*, Secundo Congress Mexicano de Microscopia Electronica, Cancun – Mexico, Septiembre 26-29, 1994, SSM12

A/38. P.B. Barna, G. Zsigmond, Á. Csanády and Zs. Radi, *Diffusion Phenomena of Solid Phase reactions in thin Films Prepared by High Temperature Successive Deposition*, Defect and Diffusion Forum Vols.129-130, 197-198 (1996) (OTKA T015878)

A/39. G. Zsigmond: *The role of reactive diffusion in the growth kinetics of the icosahedral quasicrystalline Al₄Mn phase: case of sequentially deposited thin films*, Thin Solid Films 271 (1995) 26-34

A/40. Zs. Radi, P.B. Barna, *Detailed model of amorphous Al-Pt phase growth in thin film systems*, Surf.Coat.Technol. 100-101 (1998) 90-93

A/41. Zs. Radi, J.L. Lábár, P.B. Barna, *Diffusion coefficient of Al in metastable, amorphous Al-Pt phase*, Applied Physics Letters, 73 (1998) 3220-3222

A/42. R. Popescu, P.B. Barna, M. Constantin, A. Dévényi, R. Manaila :*Icosahedral Al-Mn phases grown in diffusion-limited conditions: a structural model* Thin Solid Films 360 (2000) 46-51.

A/43. R. Manaila, D. Macovei, R. Popescu, A. Dévényi, A. Jianu, E. Vasile, V. Popa, B.P. Barna, J.L. Lábár: *Nano-icosahedral Al-Mn-Ce phases: structure and local configurations* Materials Science and Engineering A 294 (2000) 82-85.

3. Kvázikristályos és kristályos bevonatok előállítása plazmaszórással (gyorshűtött szalagokból, inert gázzal atomizált, és nagyenergiával őrlött porok szórásával) (1995-1997)

A/44. A. Csordás-Pintér, Á. Csanády, V. Stefániay, I. Sajó, L. Tóth, A. Lovas and T. Takács: *Preparation and characterization of powders and coatings with Al based QC and intermetallic phases*, Int. School on Quasicrystals, Balatonfüred 13-20, May, (1995) p-2, 56. (OTKA T007506)

Csanády A, Barna P, Pintérné Csordás Tóth A, *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2013) 1-35

A/45. A. Csordás-Pintér, Á. Csanády, V. Stefániay, I. Sajó, L. Tóth, Á. Lovas, G. Konczos and J. Takács, *Microstructural studies of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ obtained by plasma spray deposition*, Proc. of the IV. European Conference on Advanced Materials and Processes, Padova, (1995) Sept., 25-28, Symposium E, Surface Engineering, 407-413. (OTKA T007506)

A/46. L. Tóth, G. Vincze, A. Csordás-Pintér, Á. Csanády, V. Stefániay, L. Varga: *Characterization of quasicrystalline and crystalline phases in Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ powders by electron beam methods*, Proc. MCEM, Stara Lesna, Slovakia, (1995) 201-202 (OTKA T007506)

A/47. Á. Csanády, A. Csordás-Pintér, L. Varga, L. Tóth, Gy. Vincze: *Solid state reactions in Al based composites made by mechanofusion*, 8. Tagung Festkörperanalytik, Wien, 3-5 Jul. (1995) Mikrochimica Acta 125 (1997) 53-62. (OTKA T007506 és T015878)

A/48. Á. Csanády, A. Csordás-Pintér, L. Varga, L. Tóth és Gy. Vincze: *Solid state reactions in Al-Ni composites made by mechanofusion* Journal de Physique I. 6 (1996) 925-940

A/49. Á. Csanády, A. Csordás-Pintér, and L. Tóth, *Technological applications of quasicrystals*, Multinational Congress on Electronmicroscopy, Veszprém, Hungary, 1999, IX.. 5-7, 301-302

A kutatások során készült diplomamunkák és PhD értekezések

A/50. U. Timmer, Herstellung und elektronenmikroskopische Untersuchung dünner Quasikristall Schichten, (Jülich, IMF), 1990. Diplomarbeit

A/51. F. Raschewski, Quasikristallbildung in dünnen Filmen binärer und ternärer Legierungen, (Jülich, IMF), 1994, PhD

A/52. E. Emeric, Etude des reactions a l'état solide dans des multicouches Al/Co: application a la formation de films minces quasicristallins, Université de Droit D'économie et des Sciences D'Aix-Marseille III, 1998, PhD

A/53. Zsigmond Géza, Al-Mn kvázikristályos fázis szerkezetátalakulásának modellje vékonyrétegekben, (MTA-MFA-ELTE), 1996, Diploma munka

A/54. Radi Zsolt, Metastabil, amorf Al-Pt fázis képződése és épülése nemegyensúlyi rendszerekben, (MTA-MFA-ELTE), 1999, PhD

A/55. Kovács András, Fázisok kialakulásának és átalakulásának vizsgálata vékonyrétegekben kombinatorikus módszerekkel, (MTA-MFA-ELTE), 2004, PhD