

Csanády Andrásné Bodoky Ágnes

drccsanadyandrasne@gmail.com

Beszámoló egy régi, de napjainkban is felbukkanó kutatásról, a kvázikristályok hazai kutatásának kezdeteiről

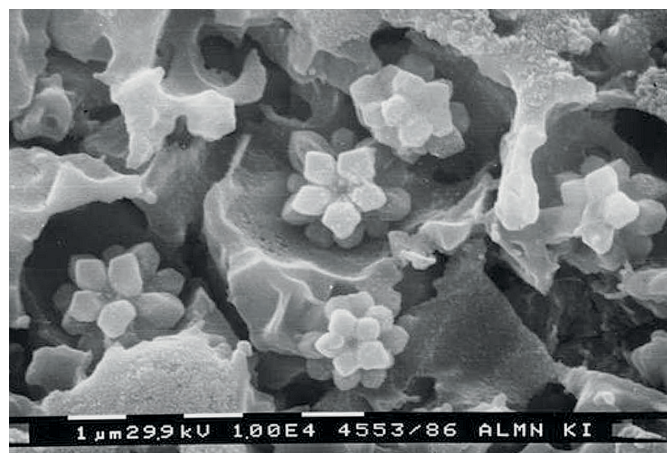
1984-ben 6 hónapos ösztöndíjat kaptam Svájcba, amelyet 1985–1986 folyamán két kutatóhelyen vehettem igénybe. Tervezett munkám előkészítése és a lehetőségek kihasználása érdekében már 1984 novemberében felkerestem a két kiválasztott munkahelyet. Az egyik a zürichi ETH-n (Eidgenössische Technische Hochschule), a Szövetségi Műszaki Egyetemen, a másik a Zürichi Egyetem Szervetlen Kémiai Intézetében volt. Az ETH-n akkor a legkorszerűbb elektronmikroszkópokkal folyt a kutatómunka. Itteni látogatásom alkalmával mutatták meg az éppen (1984. november) megjelent Shechtman-cikket [1]. A közlemény meglepő újdonsága, jórészt otthoni munkahelyem – akkor még általam is vizsgált – hasonló anyagrendszerei miatt, erősen megragadta a figyelmemet. Hazajövetelem után munkatársaimmal nyomban nekiálltunk, hogy a Shechtman-közleményben ismertetetthez hasonló *gyorshűtött anyagot* készítsünk. Hazánkban ekkor gyorshűtéssel a KFKI-ban és a Csepeli Fémműben is foglalkoztak. A Fémmű vállalkozott rá, hogy az általunk elkészített előötvözetet, amelybe azonban nekünk nem sikerült az irodalomban megadott teljes Mn-mennyiséget (14 at%) beötvözni, csupán 5,3 at%-ot, a náluk levegőn működő berendezéssel gyorshűtjük (10^6 K/s). Így született meg egy minta, amit már itthon is elkezdhattunk vizsgálni (röntgen (XRD), elektronsugaras mikroanalizátor (ESMA),

pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) stb. segítségével), és meggyőződhattunk arról, hogy különböző méretű és formájú kvázikristályokat (QC-eket) tartalmaz, amelyek azonban vizsgálataink szerint *csak egy szűk hőfok-intervallumban* léteznek (1–2. ábra).



2. ábra. A mátrix feloldása útján izolált AlMn-kvázikristályok SEM-felvétele (ez a felvétel jelent meg a Materials Science Forum 1987-es 22–24. számának előlapján)

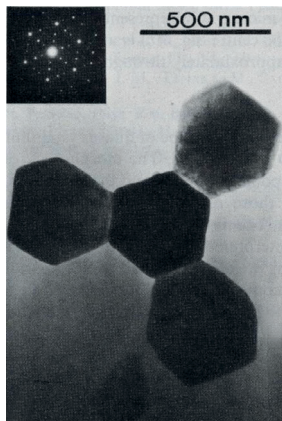
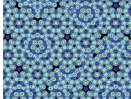
1. ábra. Az alumíniummátrixban képződött és kémiai maratással láthatóvá tett ($\sim\text{Al}_4\text{Mn}$) kvázikristály-kiválások SEM-felvétele



Csak akkor mertem igazán elhinni, hogy ezek valóban kvázikristály-kiválások, amikor 1986 első hónapjaiban, a zürichi Műszaki Egyetemen sikerült mintámat – némi nehézségek árán –, gondos elektrolitikus vékonyítást követően, transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM-mel) is megvizsgálni, és az ottani kutatók közreműködésével, elektrondiffrakcióval és *nagy feloldású képekkel* ezek kvázikristály (*i*-QC) voltáról megbizonyosodni (3. ábra).

A kvázikristályok létezését már bizonyosként kezelő tábor örömmel fogadta a látványos eredményeket, az ikozaédres szimmetriát tükröző formákat. Többen, így D. Shechtman (Izrael), K. H. Kuo (Peking), P. Guyot (Párizs) kedves levelekben fejezték ki örömlükét.

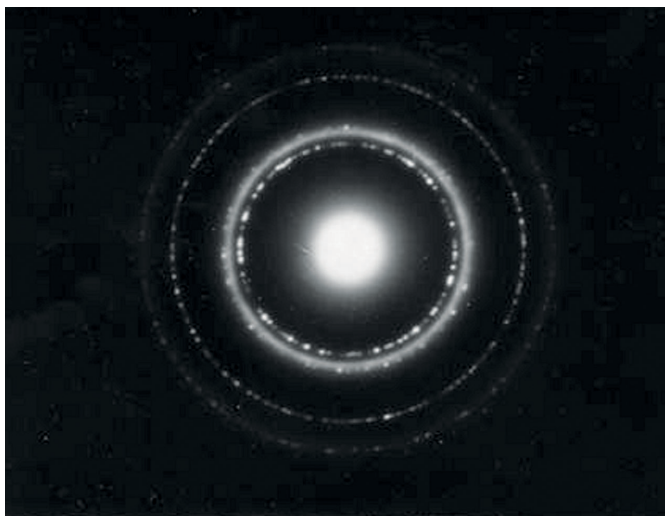
Ösztöndíjas időm *első 3 hónapját* a Zürichi Egyetem Szervetlen Kémiai Intézetében töltöttem Prof. J. R. Günter kutatócsoportjában, ahol főképpen *vékonyrétegekkel és ezek szerkezetének*



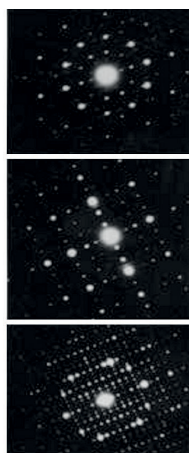
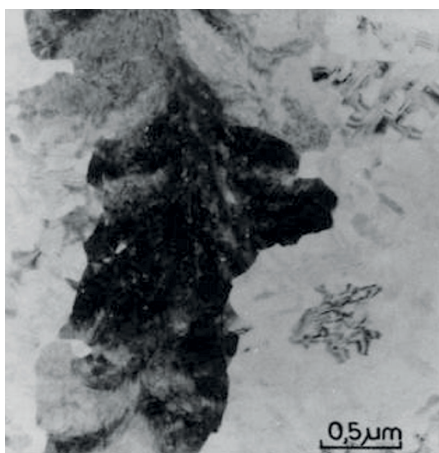
3. ábra. TEM-felvétel és diffrakció egy elvékonyított kiválasról

TEM-, XRD- stb. vizsgálatával foglalkoztak. Vegyészként reakciókban – vékonyrétegek esetében **szilárd fázisú reakciókban** – gondolkodtam. Kísérleti programom eredeti célja az volt, hogy vékonyrétegek interdiffúziójával, határfelületeken lejátszódó alumínium- és átmenetifém- (Fe, Mn stb.) párok reakcióival *kristá-*

4. ábra. $\text{Al}_{81}\text{Mn}_{19}$ összetételű, 40 nm összvastagságú, szoba-hőmérsékletű (RT) hordozóra párologtatott Al/Mn/Al rétegrendszer nanokristályos Al+Mn fázisainak elektrondiffrakciós ábrája



5. ábra. Az $\text{Al}_{69}\text{Mn}_{31}$ összetételű, 42 nm összvastagságú, szoba-hőmérsékletű (RT) hordozóra párologtatott vékonyréteg-mintában, 630 °C-on, vákuumban (10^{-4} Pa) in situ hőkezelés során kialakuló T-fázis transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele és jellegzetes diffrakciós ábrái



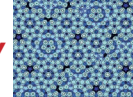
lyos intermetallikus fázisokat, fém-fém „vegyületeket” állítsak elő. Ehhez ebben a laboratóriumban minden kísérleti felszerelés rendelkezésre állt. Ezt az elgondolást a vékonyrétegekből interdiffúzióval keletkező, az elektronikus eszközökben észlelt intermetallikus szilicidekről olvasott irodalom tette ígéretessé a számomra. [2] A két kutatóhelynek nagyon különbözött a profilja, így a tervezett feladatokat is ehhez kellett igazítanom. A *kvázikristályok előállításának ötlete az Egyetem laboratóriumában végzett munka közben született meg*. A Zürichi Egyetemen lévő vákuumkemencében a mintákat – az elektronmikroszkópos Morostélyokat beborító amorf szénhordozókra párologtatott, szigetesen szerkezetű fém-„rétegeket” – *csak szakaszosan lehetett hőkezelni*. Ezért elvittem őket Stuttgartba (ahol korábban már kandidátusi témám kapcsán is dolgozhattam). Itt a Fizikai Intézet nagy feszültségű, 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 párologtatásnál mindig Al volt az első „réteg”, és másodikként következett az átmenetifém: Mn vagy Fe. Különböző kémiai összetétellel jellemezhető ($\text{Al}_{69}\text{Mn}_{31}$, $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{25}$, $\text{Al}_{81}\text{Mn}_{19}$ stb.), két és több „rétegu” (még különálló szemcsékből felépülő Al- és Mn-mintákat vizsgáltam, 4–5. ábra). Az in situ [3], az elektronmikroszkópban végzett hőkezelés alkalmasnak bizonyult mind a két fontos, a kis hőmérsékleten keletkező QC i-fázis és a nagy hőmérsékleten keletkező QC T-fázis előállítására és megfigyelésére is [4].

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, bizonyos összetételnél ~630 °C-on jelent meg a T-QC fázis.

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 [4] csak 1986-ban jelent meg, és egy 1986 szeptemberében leadott közlemény csak 1987-ben.

D. M. Follstaedt és J. A. Knapp amerikai kutatók sokat idézett „Icosahedral – Phase Formation by Solid State Interdiffusion” című cikke a *Physics Review Letters*-ben lényegében a *mi közleményünkkel egy időben*, szintén 1986-ban jelent meg. Az amerikai szerzők a váltakozva párologtatott (8 nm Al, 2 nm Mn stb.) szigetesen szerkezetű, Al- és Mn-multirétegeket *csak korlátozottan hőkezelhető műanyag (formvar)* hordozón állították elő. A párologtatott minták teljes vastagsága (430 és 520 nm), az i-QC fázisok *vélte összetételének* ($\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{18}$, $\text{Al}_{75.9}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{4.5}$) *felelt meg*. Ezeket a mintákat egy fűthető mintatartóval ellátott 120 kV-os elektronmikroszkópban ugyancsak in situ hőkezelték. Ők azonban *csak a kisebb hőmérsékleten keletkező ikozaédes i-QC fázist* állították elő. Ennek ellenére közleményük sokkal nagyobb ismertségre tett szert, mint a mi írásaink.

Később még többször visszatérhettem Stuttgartba, ahol különböző szilárd fázisú reakciókat előállító kísérlet lefolytatására kaptam lehetőséget (bi-, tri- és multirétegekkel). Kísérleteink azt bizonyították, hogy a *határfelületeken kialakuló ikozaédes nano-kvázikristályt előállító reakciók szempontjából nincs szükség* a Follstaedt és Knapp által alkalmazott, a fázisok sztöchiometriai összetételét képviselő vékonyréteg-rendszerre. Persze a minta felépítésétől függő sok határfelület és a minta szinte tel-



6. ábra. Az általam előállított kvázikristályok SEM-felvételét tartalmazó bélyeg (2014). A „hivatalos” leírás: A bélyegen látható, virágszerű kép alumínium-mangán ötvözetek ikozaéderes kvázikristályos aggregátumairól készült elektronmikroszkópos felvétel. Az ötvözetet 1985-ben állították elő Dr. Csanády Ágnes és kollégái a magyar alumíniumipari kutatóközpontban. A „virágok” háttéréül egy ikozaéderes kvázikristály elektronDIFFRAKCIÓS felvétele szolgál. Az ábra kiemeli a tökéletes ötös szimmetriát

jes egészének átalakulása javítja az észlelés lehetőségét. A viszonylag nagy méretű (több μm -es) T-QC fázis előállításához szükség volt nagyobb mennyiségű megfelelő Mn-ra. Az adott hőfokon a hordozón tapadó anyag valójában már olvadékként viselkedett.

Az első, a témával és a kapcsolódó hazai eredmények vázlatos áttekintésével foglalkozó közlemény 1988-ban jelent meg a *Fizikai Szemle*-ben [5].

A kvázikristályok 2011-ben Nobel-díjjal jutalmazott felfedezé-

se nem csupán egy érdekes anyagtudományi kutatási eredményt jelentett. Felfedezésük óta a kvázikristályok számos változatban 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 új módszerek segítségével is, sokoldalú ismeretekhez jussanak. Jó tudni, hogy ebben a folyamatban mi, magyar kutatók is részt vehettünk.

2014-ben a Nemzetközi Krisztallográfiai Év során egy szép bélyegen használták fel az egyik közlemény felvételét (6. ábra). Öröm volt még egyszer olvasni az egykori munkahelyem nevét.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A magyarországi kutatás-fejlesztés történetében a 80-as évek különösen kedvező időszakot jelentettek. Még léteztek a már jól felszerelt ipari kutató-fejlesztő helyek (Csepeli Fémű, Vasipari Kutató Intézet, ALUTERV-FKI stb.), és ugyancsak lendületesen tevékenykedtek az MTA nemzetközileg is régóta elismert műhelyei (az elektronmikroszkópiában is élen járó vékonyréteg-részleg az MTA MÜFI-ben, a felületanalitikai módszerek fejlesztő- és oktatóhelyei Debrecenben vagy a Budapesti Műszaki Egyetem Fizika Tanszékén stb.). Eközben már szabadabban beindultak az ösztöndíjas tanulmányutak Nyugat-Európába, ahol szívesen fogadták a magyar kutatókat, akik alkalmazhatták az akkor legkorszerűbb infrastruktúrát.

Mindezek hasznosítását – a felidézett eredmények számára is – az itthon és külföldön dolgozó lelkes szakemberek közreműködése tette lehetővé, neveik a számos irodalmi hivatkozásban olvashatók, *visszatekintve és emlékezve nekik szóljon a köszönet*.

IRODALOM

- [1] Shechtman D., Blech I., Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and no Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* (1984) 53, 1951–1953.
- [2] Gösele U., Tu K. N., Growth kinetics of planar binary diffusion couples: 'Thin film case' versus 'bulk case', *J. Appl. Phys.* (1982) 53/4, 3252–3260.
- [3] Csanády A., Die „in situ” Elektronenmikroskopie und ihre Anwendung zur Untersuchung chemischer Prozesse, *Metall* (1980) 34, 149–152.
- [4] 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* (1986) 47, 465–475.
- [5] Csanády Andrásné, *Fizikai Szemle* (1988) 1, 10–13.

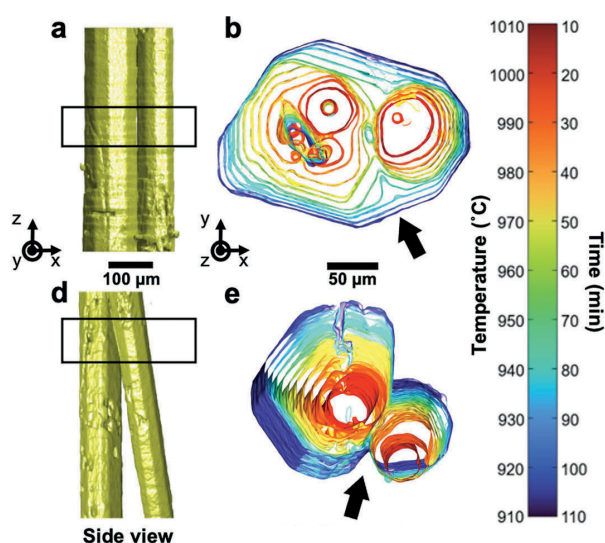
Kvázikristályos érdekességek

„Korábban a kristályokat szabályos és periodikus szerkezetként definiálták (szemben a nemszabályos és nemperiodikus amorf anyagokkal). A kvázikristályokat szabályos és nemperiodikus szerkezetekként lehetne leírni, de az új definíció szakított a szerkezeti jellemzéssel és a fenomenologikus utat választotta. Ma kristálynak nevezünk minden olyan szerkezetet, amely Bragg-féle diffrakciós képet okoz.” (Hargittai István, *Fizikai Szemle*, 2011/11.)

Az első „természetes” kvázikristályokat 2009-ben fedezték fel egy meteoritban. 2021-ben az első kísérleti atomrobbantás során megolvadt anyagkeverékben is találtak kvázikristályokat.

A kvázikristályokból készültek például kompozitok, bevonatok, de a szemcsék határán sok apró repedés fordult elő, ami akadályozta a felhasználást. Egy röntgen-mikrotomográfiás kísérletben azonban nemrég kimutatták, hogy az ütköző kvázikristály-darabkák egymásba olvadhatnak, és lehűlve egyetlen nagy kristállyá állnak össze, amelyben már nem jelennek meg repedések.

Csillogó jövő várhat még a kvázikristályokra.



Összeolvadó kvázikristályos anyagok. Két oldalnézet és a kijelölt részek-hez tartozó kváziperiodikus síkok megjelenítése a hűlés során, felülről (Insung Hang et al., Formation of a single quasicrystal upon collision of multiple grains, <https://www.nature.com/articles/s41467-021-26070-9>, CC-BY-SA 4.0)