



**Határfelület elmozdulás nanoskálán: diffúziós  
aszimmetria és korlátozott oldékonyság együttes hatása**

Interface shift on nanoscale: interplay of the diffusion asymmetry  
and limited miscibility

doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Katona Gábor**

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Kar  
Debrecen, 2005

## Bevezetés

A szilárdtestfizika és az anyagtudomány utóbbi időben dinamikusan fejlődő egyik területe a nanoszerkezetek fizikai tulajdonságainak kutatása. A multi-rétegek, vékonyfilmek gyakorlati alkalmazása igen széles körű speciális mágneses, elektromos vagy éppen optikai tulajdonságaik miatt. Ezek a tulajdonságok gyakran a mintában található számos határréteggel, határfelülettel hozhatók kapcsolatba.

Vékonyfilmek félvégtelen hordozóba történő beoldódása során a film/hordozó határfelületen keresztül zajló atommozgási folyamatok és az ennek következtében fellépő határfelület elmozdulás nem csak alapkutatói szempontból érdekesek, hanem gyakorlati jelentőségük is lehet. A gyártástechnológia fejlődésével eljutottunk oda, hogy nanoméretű struktúrákat tudatosan készítünk és használunk. A nanoszerkezetű anyagok előállítására és használatára során felmerülő jelenségek és problémák jelentős része az anyag kis tartományban történő átrendeződéséhez köthető. Mivel az anyag átrendeződése atomi mozgásokkal történik, így a diffúziós folyamatok nanoskálán érvényes összefüggéseinek részletes megismerése mindenképpen szükséges a nanoszerkezetű anyagok változásainak megértéséhez. Ezek ismerete nélkül a vékonyrétegekben lejátszódó szerkezeti változásokat, homogenizációt sem tudjuk megmagyarázni.

Kétalkotós rendszerekben a beoldódási kinetikák tanulmányozása különböző paraméterek fontosságát - pl. kémiai jellemzők (a kétalkotós rendszer rendeződésre vagy fáziszevárációra hajlamos), hőmérséklet, beoldódó réteg vastagsága, diffúziós együttható koncentráció függése - mutathatja meg.

## Célkitűzés

Vékonyfilmek félvégtelen hordozóba történő beoldódásával kapcsolatban az elmúlt években számos közlemény jelent meg, azonban ezekben az elméleti vizsgálatokban egyrészt figyelmen kívül hagyták a diffúziós együttható koncentráció függését, másrészt koncentráció függő diffúziós együttható mellett csak egymásban korlátlanul oldódó anyagpárra vizsgálták a jelenséget. Ezen elméleti eredmények általánosítását, valamint a jelenségek kísérleti vizsgálatát terveztük.

- Számítógépes szimulációval terveztük meghatározni a koncentráció függő diffúziós együttható és a kölcsönös oldékonyság (fáziszevárációs hajlamos) együttes hatását kétkomponensű rendszer kölcsönös beoldódása esetére.
- Célul tűztük ki koncentráció függő diffúziós együtthatóval és korlátozott oldékonysággal rendelkező rendszer esetében a határfelület eltolódási kinetikájának kísérleti meghatározását.

## Eredmények

- I. Kétalkotós rendszerben a kölcsönös oldékonyság és a diffúziós együtt-hatódás koncentráció függésének (diffúziós aszimmetria) együttes hatását vizsgáltam a beoldódás kinetikájára, és így az anyagok közötti határfelület elmozdulásának kinetikájára is [2, 3, 4, 6, 7].
  1. Megmutattam, hogy fázisszevárlódó rendszerben egy kémiailag éles határfelület elmozdulása nanoskálán eltérhet a klasszikus parabolikus szabálytól (az idő négyzetgyökével arányos eltolódás,  $p \propto t^{0.5}$ , ahol  $p$  a határfelület elmozdulása és  $t$  az idő), és egy általánosabb, az idő hatványfüggvényével arányos kinetikát kaptam:  $p \propto t^{k_c}$ , ahol  $k_c$  a kinetikai kitevő. Az eltérés mértéke egyrészt a diffúziós aszimmetria mértékétől, másrészt a fázisszevárlációs hajlamlától függ. Nagy kölcsönös oldhatóság esetén a diffúziós aszimmetria növelésével a kinetikai kitevő akár az 1 értéket is megközelítheti, ami időben lineáris eltolódást jelent. Csökkentve az oldékonyságot (azaz növelve a fázisszevárláció mértékét) csökken a parabolikus viselkedéstől való eltérés. Kicsiny diffúziós aszimmetria és elegendően kicsiny oldékonyságok esetén akár  $k_c < 0.5$ , azaz a parabolikusnál lassabb eltolódási kinetika is megfigyelhető lehet.
  2. Kvalitatív magyarázatot adtunk a Fick egyenletekből következő klasszikus viselkedéstől való eltérésre a Cahn-Hilliard egyenlet felhasználásával kis diffúziós aszimmetria esetére. Egyben újabb példát adtunk arra, hogy a kontinuum és a diszkrét atomi leírások jelentősen eltérő eredményekre vezethetnek nanoskálán.
  3. Megmutattam, hogy a parabolikus eltolódástól való eltérés igazi nanoeffektus, mert a beoldódás előrehaladásával, egyre több réteget beoldva (hosszú idejű, makroszkopikus limit) a határfelület elmozdulása visszatér a klasszikus parabolikus viselkedéshez. Ez a kiindulási paraméterektől függetlenül minden esetben megtörténik.
  4. Megmutattam, hogy erős diffúziós aszimmetria esetén a kémiai határfelület élessége korlátlan kölcsönös oldékonyság esetén elérheti, sőt meg is haladhatja az erősen fázisszevárlódó rendszer kémiai határfelületének élességét. Így erősen fázisszevárlódó rendszer esetében a diffúziós aszimmetria növelheti a kémiai határfelület élességét.
- II. Kísérletileg vizsgáltam a határfelület eltolódásának parabolikus kinetikától való eltérését Au/Ni modellrendszerben röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) alkalmazásával. Az Au/Ni rendszer esetében a nikkell diffúziója az aranyban mintegy 6 nagyságrenddel gyorsabb, mint a nikkell öndiffúziója, a kölcsönös oldékonyság pedig alacsony a vizsgált hőmérsékleti tartományban. A vizsgálatokhoz Au(111) egykristályra kb. 3 nm Ni réteget növesztettem, majd különböző hőmérsékleteken

(643-733 K) hőkezelve a mintát az Au-4f és Ni-2p XPS csúcsok változását rögzítettem [1, 2, 5].

1. Megmutattam, hogy a Ni atomok térfogati diffúzióval történő Au hordozóba való beoldódása előtt Au atomok jelennek meg a felületen. Ennek oka, hogy a Ni réteg a hordozóra azonos orientációjú szemcsékben (oszlopokban) növekedett, így az Au atomok a szemcsehatárok mentén a hőkezelések során kijuthattak a felületre. Megmutattam, hogy megfelelő hőmérsékleti tartomány választásával időben szétválasztható az arany hordozóatomok felületi szegregációja és a nikkell réteg beoldódása a hordozóba. Módszert adtam a határfelület eltolódásának kiértékelésére az arany szemcsehatár diffúziójának és felületi szegregációjának figyelembe vételével. A kiértékelés során az arany nikkell szemcsehatárban történő diffúziójára az irodalomban szereplő adatokkal összehangban lévő értéket kaptam.
2. Az Au-4f és a Ni-2p csúcsok hőkezelés során tapasztalt időfejlődéséből meghatároztam a kémiai határfelület eltolódását jellemző kinetikai kitevő értékét, ami  $k_c = 0.62 - 0.67$ -nek adódott. Ezzel igazoltam, hogy korlátozottan oldódó rendszerekben erős diffúziós aszimmetria esetén a határfelület eltolódása eltérhet a klasszikus parabolikus szabálytól. Ez az eltérés jó egyezést mutat elméleti számolásaim eredményével.

## Introduction

The research of the physical properties of nanostructures is nowadays a dynamically developing field of solid state physics and materials science. Practical applications of multilayers and thin films are extensive because of their special magnetic, electric or optical properties. These features are often connected to the presence of interfaces in the sample.

Studies of diffusional movement of atoms through interfaces and of the resulting interface shift are nowadays of great interest not only from a fundamental research point of view, but they are of practical importance as well. Recent progress in device technology allows one to directly approach structures on the nanoscale. Many of the phenomena and problems occurring during the production and use of nanostructures are connected to the redistribution of matter in small domain. As the redistribution of matter happens by atomic movements, the detailed knowledge of the corresponding diffusion laws valid on nanoscale is indispensable. We also need these relations to understand the structural changes of thin films.

The study of dissolution kinetics can enlighten the importance of parameters like chemical properties (tendency to order or to phase separate), temperature, thickness of the deposited layer, concentration dependence of the diffusion coefficient (diffusion asymmetry).

## Aims

During the past years several papers were published about the interface motion during thin film dissolution into semi-infinite substrates. In these theoretical investigations however the authors either neglected the composition dependence of the diffusion coefficient, or taking composition dependent diffusion coefficient they only studied systems with complete mutual solubility. We planned the generalization of these theoretical results and also the experimental verification of our findings.

- We planned to investigate the influence of the interplay of the diffusion asymmetry and chemical effect (phase separation tendency) on the kinetics of the interface shift. We planned to demonstrate by computer simulations how these parameters could influence the kinetics of the interface motion.
- We proposed to experimentally determine the kinetics of interface shift in case of a system with concentration dependent diffusion coefficient and limited mutual solubility.

## Results

- I. We have investigated the interplay of the mutual solubility and the diffusion asymmetry in a binary system on the kinetics of dissolution, and thus on the kinetics of the shift of the chemical interface [2, 3, 4, 6, 7].
  1. We have shown from computer simulations that the shift of a chemically sharp interface (in a phase separating binary  $AB$  system) can deviate from the parabolic law ( $p \propto t^{0.5}$ , where  $p$  is the interface shift and  $t$  is time) on nanoscale, and we have a more general power law:  $p \propto t^{k_c}$ , where  $k_c$  is the kinetic exponent. The deviation depends on the strength of the composition dependence of the diffusion coefficient and the phase separation tendency. For high mutual solubility with increasing diffusion asymmetry the kinetic exponent  $k_c$  can even approach to 1. On the other hand increasing the phase separation tendency decreases this deviation. For small diffusion asymmetry and low mutual solubility even  $k_c < 0.5$  can be obtained, meaning the shift of the interface is slower than the classical parabolic shift.
  2. We have provided qualitative explanation for the deviation from the classical parabolic law (which can be obtained from Fick's equations) in case of small diffusion asymmetry using the Cahn-Hilliard equation. Simultaneously we have given another example that the discrete and continuum equations can lead to significantly different results on nanoscale.

3. We have shown that the deviation from the parabolic law is a real "nano-effect", because after dissolving a certain number of layers (long time or macroscopic limit), the interface shift returns to the parabolic behaviour independently of the input parameters.
  4. We have shown that in case of strong diffusion asymmetry and complete miscibility the chemical interface can be as sharp or can even be sharper than the interface in a system with large miscibility gap. Thus in strongly phase separating system the diffusion asymmetry can increase the sharpness of the interface
- II. We have investigated experimentally the kinetics of the shift of the chemical interface in Au/Ni model system using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The Ni-Au system has limited mutual solubility for the temperatures investigated, and the diffusion of Ni in Au is about 6 orders of magnitude faster than the corresponding self-diffusion. To measure the interface shift a thin ( $\approx 3$  nm thick) Ni film was deposited onto the Au(111) single crystalline substrate under ultra-high vacuum (UHV) conditions and the time dependence of the Ni and Au XPS intensities were determined during controlled heat treatments [1, 2, 5].
1. We have shown, that before the dissolution of Ni atoms into the Au substrate with volume diffusion, Au atoms appear on the surface. The Ni deposit forms a closed, textured nanocrystalline film, thus Au atoms can segregate to the surface by grain-boundary diffusion. We have shown, that the surface segregation of substrate atoms and the dissolution of the Ni layers can be separated by appropriate choice of the heat treatment temperature. We have provided a method to evaluate the shift of the Ni/Au interface taking into account the preceding grain boundary diffusion and segregation of Au. During the evaluation we obtained data on the grain-boundary diffusion coefficient of Au in Ni which is in agreement with data from the literature
  2. Following the temporal evolution of the Ni-2p and Au-4f core level intensities at various fixed temperatures we have determined the kinetic exponents for the shift of a chemically sharp interface, which yielded  $k_c = 0.62 - 0.67$ . Thus, experimental evidence is provided that in systems with limited miscibility and strong diffusion asymmetry the kinetics of the shift of the chemical interface might differ from the well known parabolic law if restricted to the nanometer scale. This deviation is found to be in very good agreement with our theoretical calculations.

## Az értekezés témakörében megjelent közlemények

- [1] D.L. Beke, Z. Erdélyi, G.A. Langer, A. Csik, G.L. Katona, *Diffusion in Nanometer-scale Vacuum*, megjelenés alatt (2005)
- [2] G.L. Katona, Z. Erdélyi, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, P. Ziemann, D.L. Beke, *Non-Parabolic Shift of Phase Boundaries on Nanoscale in Binary Systems with Restricted Solubility: Theory and Experiment*, Defect and Diffusion Forum, **237-240**, 1216-1221 (2005)
- [3] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, G.A. Langer, G.L. Katona, C. Cserhádi, *Non-Linear Effects in Diffusion on Nanoscale*, Defect and Diffusion Forum, **237-240**, 1031-1042 (2005)
- [4] G.L. Katona, Z. Erdélyi, D.L. Beke, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, P. Ziemann, *Experimental evidence for a nonparabolic nanoscale interface shift during the dissolution of Ni into bulk Au(111)*, Phys. Rev. B **71**, 115432 (2005)
- [5] Z. Erdélyi, G.L. Katona, D.L. Beke, 'Surfactant-Like Dissolution' of a Thin Deposit for Composition Dependent Diffusion Coefficient, Defect and Diffusion Forum, **237-240**, 537-542 (2005)
- [6] Z. Erdélyi, G.L. Katona, D.L. Beke, *Non-parabolic shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility*, Phys. Rev. B **69**, 113407 (2004)
- [7] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, G.A. Langer, G.L. Katona, C. Cserhádi, *Diffusion in Nanoscale*, Archives of metallurgy and materials **49/2**, 219-235 (2004)

## Egyéb közlemények

- [8] Z. Erdélyi, G. L. Katona, D. L. Beke, "Surfactant-like dissolution" of a thin deposit into a semi-infinite substrate for composition dependent diffusion coefficient, 4. international workshop on surface and interface segregation (iwsis-4), Faure, Cape, South Africa, 17-22 August 2003.
- [9] Z. Papp, D.L. Beke, G.L. Katona, G.A. Langer, *Effects of gradient energy and stress terms in diffusional intermixing of multilayers*, Defect and Diffusion Forum **216-217**, 1-12 (2003)
- [10] G.L. Katona, M. Kis-Varga, D.L. Beke, *Formation and stability of metastable Pd(Zr) solid solution developed during ball milling and/or heat treatment of Pd<sub>3</sub>Zr* Materials Science Forum **386-388**, 193-197 (2002)
- [11] G.L. Katona, C. Cserhádi, D.L. Beke, *Effect of thickness on order-disorder transition temperature in thin films* Proceedings of the VIII. Seminar Diffusion and Thermodynamics of Materials, Brno, pp. 192-195 (2002)
- [12] D.L. Beke, Z. Erdélyi, Z. Papp, K. Kapta, G.L. Katona, G.A. Langer, M. Kis-Varga, C. Cserhádi, I.A. Szabó, *Diffusion on nanoscale*, Proceedings of the VIII. Seminar Diffusion and Thermodynamics of Materials, Brno, pp. 52-59. (2002)

- [13] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, C. Cserháti, Z. Papp, K. Kaptai, G.L. Katona, G.A. Langer, M. Kis-Varga, *Nanoscale effects in diffusion*, Proc. of CIMTEC, 10th International Ceramic Congress and 3rd Forum New Materials, Florence 2002, Italy
- [14] G.L. Katona, S. Szabó, M. Kis-Varga, D.L. Beke, *Magnetic properties of nanocrystalline Ni(W) solid solutions*, Acta Universitatis Debreceniensis de Ludovico Kossuth Nominata, Series Physica et Chimica **XXXIII**, 17-23 (2000)