



Diffúziós aszimmetria hatásai nanoskálán

Nanoscale effects arising from the diffusion asymmetry

doktori (Ph.D) értekezés tézisei

Balogh Zoltán

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2008

Bevezetés

A nanoszerkezetek valamilyen fizikai tulajdonsága jelentős eltérést mutat mind a tömbi anyagtól, mind az izolált részecskéktől. Napjainkra sok alkalmazás használja ki a nanostruktúrák speciális tulajdonságait, de elméleti jelentőségük sem lebecsülendő, hiszen a jelenségeket a tömbi anyagokra kifejlesztett modellek sok esetben nem tudják megfelelően értelmezni. A nanotartományban a klasszikus modellek módosítására vagy akár új törvények felállítására is szükség lehet.

A nanométeres tartományban két fontos, a tömbitől eltérő körülmény minden esetben megjelenik: a) a felület-térfogat arány jelentősen megnő, a felületi atomok szerepe megnövekszik; b) a karakterisztikus méretek összemérhetővé válnak az atomi távolságokkal, az anyag diszkrét jellegéből eredő hatások megerősödnek.

A felületek (szemcse- és fázishatárok) diffúziós rövidzárként kulcsfontosságú szerepet játszanak az anyagtranszportban, elég csak a finom szemcsés nanokristályos és az amorf anyagokban mérhető diffúziós együtthatók különbségére gondolnunk. Ez azonban csak mennyiségi különbséget jelent a tömbi és a nanométeres szemcseméretű anyagok között. A kontinuum alapú Fick-féle diffúziós egyenletek alkalmazhatósága a diszkrét szerkezetű kristályokban elvi szempontból is érdekes probléma. A kezdeti vizsgálatok azt találták, hogy csupán az atomi távolságoknak megfelelő diffúziós úthosszak esetén várható szignifikáns eltérés a kontinuum modellből számoltakhoz képest. Amennyiben azonban a diffúziós együttható jelentős (3-8 nagyságrend eltérés a tiszta fázisokban) koncentrációfüggést mutat ezek a hatások felnagyítódnak, és akár ≈ 100 nm-et elérő diffúziós úthosszaknál is mérhető különbség lesz a diszkrét és a kontinuum modell alapján számolt értékek között.

Újabban megmutatták, hogy a diffúziós aszimmetria hatására: a) az éles határfelület megmarad, sőt akár élesebbé is válhat a diffúzió során kölcsönösen keveredő rendszerekben is b) a határfelület elmozdulás nem követi a kontinuum modellből jóslott négyzetgyökös kinetikát c) a kezdeti, mesterséges reakcióréteg vékonyodhat vagy akár teljesen fel is oldódhat; később egy, a sztöchiometriától nagy mértékben eltérő új reakcióréteg nukleálódhat.

Ezeknek a részben csak elméletileg jóslott jelenségeknek a kísérleti vizsgálata és újabb szimulációs számítások elvégzése időszerű és indokolt. Mivel a korábbi elméleti és kísérleti vizsgálatok kétalkotós, rétegszerkezetű (azaz diffúziósan egydimenziós) rendszereken történtek, így a terület egy lehetséges kiterjesztési irányát jelenti a diffúziós szempontból is három dimenziós rendszerek tanulmányozása.

Célkitűzés

A diffúziós aszimmetria hatásai közül a nem Fick-i kinetika mértéke számszerűsíthető a legegyszerűbben, így az utóbbi években ennek a jelenségnek a vizsgálata intenzívvé vált. A nem Fick-i beoldódási kinetikát sikerült megmérni ideális és fázisszeparáló kristályos rendszerekben. Célunk volt, hogy ezeket a vizsgálatokat kiterjesszük rendeződő rendszerekre (szilárdtestreakciók) valamint amorf anyagokra is.

A kétalkotós, diffúziós szempontból egy dimenziós rendszerekre (filmek) kapott eredmények kiterjesztésének egyik fontos iránya a diffúziósan három dimenziós rendszerek (pl. granuláris rendszerek) modellezése. Ennek megfelelően célul tűztük ki egy olyan kinetikus Monte Carlo (KMC) szimulációs program megalkotását, mely a nukleációs és növekedési folyamatokat 3D-ben képes modellezni és ebben a modellben a diffúziós aszimmetria hatásait vizsgálni.

A legfontosabb célkitűzések tehát a következők voltak:

- Felületanalitikai módszerek (Röntgen fotoelektron spektroszkópia /XPS/ és Auger elektron spektroszkópia /AES/) alkalmazásával terveztük vizsgálni a Si amorf Ge-be történő beoldódási kinetikáját. Kontrollmérésként mindezt kristályos páron is meg terveztük mérni.
- Hasonló mérést terveztünk a Pd beoldódására Ag egykristályba. Mint látni fogjuk itt az Ag Pd szemcsehatár menti diffúziója elfedte a beoldódási kinetikát, de lehetővé tette a szemcsehatár diffúziós együttható meghatározását.
- A Co/a-Si rendszerben növekvő reakciótermékek növekedési/fogyási kinetikájának és a Co fogyási kinetikájának meghatározását terveztük elvégezni röntgendiffrakciós módszerrel a BESSY szinkrotronnál.
- Célul tűztük ki a diffúziós aszimmetria legfontosabb hatásainak megállapítását a nukleációs és növekedési folyamatokban KMC szimulációk segítségével.

Eredmények

1. Kísérleti vizsgálatokat végeztem amorf és kristályos, kölcsönös oldékonyságú Si/Ge rendszeren a beoldódási kinetika meghatározására AES és XPS módszerrel. A kristályos pár esetén a kísérletekben alkalmazott 740-755K hőmérsékleten a diffúziós aszimmetria 4 körüli. Az amorf rendszerre ilyen előzetes adat nem állt rendelkezésemre, a nagy olvadáspont különbség azonban jelentős aszimmetriát feltételez. A diffúziós mechanizmus a kristályos és amorf rendszerben feltehetőleg különböző.
 - (a) Különböző információs mélységű Auger elektronok időfejlődésének elemzésével megerősítettem azt a korábbi tapasztalatot, hogy az a-Si/a-Ge fázishatár a beoldódás folyamán éles marad.
 - (b) Az XPS és AES kinetikák elemzésével sikerült megmutatnom, hogy a Si amorf Ge-be történő beoldódásának kezdeti szakasza nem Fick-i. A kinetika $x \propto t^{k_c}$ -vel megy végbe, ahol $k_c = 0.7 \pm 0.1$. Ez az első kísérleti tapasztalat négyzetgyöktől eltérő beoldódási kinetikára ideális amorf rendszerben.
 - (c) Megmutattam, hogy ≈ 1.5 nm Si beoldódása után a k_c kinetikus exponens értéke csökkeni kezd és megközelíti a Fick-i 0.5-ös értéket. Ezt az átmenetet a nemparabolikus és a parabolikus kinetika között a szimulációk már korábban megjósolták, de ideális rendszerben először sikerült kimutatni.
 - (d) A kristályos páron végzett vizsgálatban a beoldódási kinetika közel lineáris volt ($k_c = 0.85 \pm 0.1$) és átmenetet a Fick-féle kinetikába nem találtam. Ez arra utal, hogy a diffúziós együttható koncentrációfüggése a kristályos Si/Ge pár esetén nagyobb, mint az amorf rendszerben.
2. Röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztem a Co_xSi fázisok növekedési kinetikájának megállapítására a BESSY szinkrotronnál. Ezek a kísérletek a diffúziós aszimmetria hatásainak vizsgálatát kiterjesztették a szilárdtest-reakciók esetére is.
 - (a) Sikerült megmutatni, hogy a Co fázis fogyása $k_c \approx 0.8$ értékkel jellemezhető. Ez az érték összhangban van a korábban ellenállásmérésekből meghatározott értékekkel, és megerősíti azok helyességét. A CoSi fázis növekedését egy ettől eltérő, $k_c \approx 0.65$ kinetika jellemzi, ilyen eltérést az anyafázis fogyása és a termék növekedése között a szimulációk jól magyaráznak.
 - (b) Magasabb hőmérsékleten megjelent a Co_2Si fázis is, ennek növekedése a CoSi fogyásával járt együtt. Ez az irodalmi adatokhoz képest új eredmény.
 - (c) Mind a Co és a CoSi fogyása, mind a Co_2Si növekedése $k_c \approx 1$ kinetikával ment végbe, azaz a kinetika lineáris volt.

3. Szemcsehatár diffúziós C kinetikában végeztem kísérleteket az Ag Pd-beli diffúziójának meghatározására Hwang-Balluffi elrendezésben. A felületi akkumulációt AES berendezéssel vizsgáltam 438-563 K hőmérsékleti tartományban. A mérési eredményekből, a megfelelő feltételeket figyelembe véve, sikerült meghatároznom a szemcsehatár diffúzió aktiválási energiáját ($Q = 0.99 \pm 0.07$ eV) és preexponenciális faktort ($D_0 = 2.07 \cdot 10^{-11}$ m²s⁻¹). Az értékek megfelelnek az irodalmi tendenciáknak.
4. Kinetikus Monte Carlo szimulációkat végeztem a diffúziós aszimmetriának a nukleációs és növekedési folyamatokra gyakorolt hatásainak vizsgálatára. A szimulációkat egy 100×100×100 ciklikus határfeltételekkel megszerkesztett cellában egy vakancia mozgatásával végeztem. A cellába egy kezdetben 200-3200 atomból álló kiválás növekedését/visszaoldódását vizsgáltam adott fázisszeparáció ($V = 0.025$ eV és $T = 800$ K) mellett változtatva az $m'=(0; 2; 4; 8)$ diffúziós aszimmetria paramétert, amely megmutatja, hogy a tiszta fázisokban hány nagyságrend eltérés van a diffúziós együtthatók között.
 - (a) A szimulációs program szimmetrikus esetben a várt jelenségeket produkálta: 1) a nagy méretű kiválások növekedtek, a kisebbek feloldódtak → a rendszerben létezik kritikus méret; 2) a kritikus mérethez közeli kiválások sztochasztikus viselkedést mutatnak, több kiválás mérete fluktuált mielőtt végleg elbillent volna a növekedés vagy feloldódás irányába; 3) a kapott eredmények függetlenek voltak a cellamérettől, azaz általánosíthatóak
 - (b) Amennyiben a diffúzió a kiválásban lassabb, mint a mátrixban, abban az esetben a kritikus méret akár egy nagyságrenddel kisebbé is válhat. Ezt a nagy diffúzió aszimmetria következtében élesebbé váló határfelülettel lehet magyarázni. Élesebb határfelület → több atom a térfogatban, kevesebb a felületen → nagyobb térfogati energianyereség és kisebb felületi energiaveszteség.

Introduction

Most of the physical properties of nanostructures show remarkable difference from those of the bulk material or isolated particles. Nowadays a number of applications use the special behaviour of these structures and their theoretical importance should not be underestimated too, since the models developed for bulk materials often failed to explain the related phenomena. Thus the modification of classical models and/or establishing new laws may be necessary.

In the nanometer range two important effects always appear: a) the surface-volume ratio largely increases, surface atoms start to play a more important role b) the characteristic sizes become comparable to the interatomic distances, the effects related to the discrete nature of the material start to strengthen.

The surfaces (grain and interphase boundaries), as diffusion shortcuts, often play the key role in matter transport: see for e.g. the difference between the effective diffusivities in amorphous and fine grained nanocrystalline materials. This is only a quantitative difference between the bulk and the nanocrystalline materials. The applicability of the continuum Fickian laws in a discrete crystalline lattice can be a problem from fundamental point of view too. The earliest investigations have found that the differences between the lattice based and continuum calculations become significant only at diffusion lengths not exceeding the interatomic distances. When the diffusion coefficients have large composition dependence (a difference of 3-8 orders of magnitudes in the pure phases respectively) these effects will be magnified and deviations from the continuum laws will be measurable at diffusion lengths reaching ≈ 100 nm.

Recently it was shown that due to the diffusion asymmetry: a) the sharp interface remains sharp (or can become sharper) during diffusion in completely miscible (ideal) systems; b) the interface shift does not follow the 'square-root of the time' kinetics calculated from the continuum model; c) the initial, artificial reaction layer can shrink, or dissolve in the extreme, later a very off-stoichiometric layer can renucleate.

Experimental investigations of these effects (which are only theoretically predicted in some cases) as well as new simulations are timely and reasonable. As the above mentioned effects were calculated/measured in binary systems with layered geometry (one dimensional diffusion problem), one possible extension of the field is the study of three dimensional diffusion problems.

Aims

The extent of non-Fickian kinetics is the most easily quantifiable one from the effects of diffusion asymmetry, thus the study of this phenomenon has become more intense recently. Non-Fickian dissolution kinetics were reported for ideal and phase separating crystalline systems. We aimed to extend these investigation for ordering and amorphous systems as well.

The simulation in three dimensional systems (such as granular materials) is one of the important directions in extending our knowledge gathered from the behavior of binary, one dimensional diffusion systems (films). Therefore we planned to create a kinetic Monte Carlo program (KMC) capable of modelling 3D nucleation and growth processes and can treat the effects arising from the diffusion asymmetry.

Thus the most important aims were as follows:

- Using surface analytical methods (X-ray photoelectron spectroscopy /XPS/ and Auger electron spectroscopy /AES/) we aimed to investigate the dissolution of Si into amorphous Ge. We also planned to repeat the experiment in crystalline couple for comparison.
- A similar experiment about the dissolution of Pd into Ag was also planned. As one can see later here the grain boundary diffusion of Ag in Pd masked the dissolution kinetics, but allowed us to determine the Ag grain boundary diffusion coefficient in Pd.
- We aimed to follow the growth/shrinkage of the reaction products and the shrinkage of the mother phase(s) in the Co/a-Si system at BESSY synchrotron using high angle X-ray diffraction (XRD).
- The determination of the most important effects of diffusion asymmetry in nucleation and growth processes by using KMC method was also planned.

Results

1. Experimental investigations were performed in amorphous and crystalline ideal Si/Ge couples using AES and XPS to obtain the dissolution kinetics. In crystalline sample, between 740-755K the diffusion asymmetry was approximately 4. For the amorphous system no literature data were available, but from the large melting point difference notable asymmetry can be expected. The diffusion mechanism in the amorphous and crystalline system is most probably different.
 - (a) From the analysis of the time evolution of AES signals with different information depths I was able to assure the earlier experience that the a-Si/a-Ge interface remains sharp during the dissolution.
 - (b) I have shown that the initial part of the Si dissolution into amorphous Ge is non-Fickian by analyzing XPS and AES kinetics. The kinetics can be described by $x \propto t^{k_c}$ where $k_c = 0.7 \pm 0.1$. This is the first experimental evidence for a non-Fickian kinetics in ideal amorphous system.
 - (c) I have shown that after a dissolution of ≈ 1.5 nm Si the value of the k_c kinetic exponent starts to decrease and approach the Fickian 0.5 value. Such a transition between parabolic and non-parabolic kinetics was expected from the simulations, but it is the first experimental proof of it in ideal systems.
 - (d) In the crystalline couple the kinetics was close to linear ($k_c = 0.85 \pm 0.1$) and no transition towards Fickian kinetics was found. This implies that the concentration dependence of the diffusion coefficient is larger in crystalline Si/Ge than in the amorphous system.
2. XRD measurements were carried out at BESSY synchrotron source on the Co_xSi system to monitor the kinetics of phase growth. These measurement extended the investigation of diffusion asymmetry related effects into the field of solid state reactions.
 - (a) I have managed to show that the shrinkage of the Co phase can be characterized by an exponent $k_c \approx 0.8$. This value being in agreement with earlier results obtained from resistivity experiments assures validity of those investigations. The growth of the CoSi phase is characterized by a different value ($k_c \approx 0.65$); such difference between the product formation and the depletion of the mother phase is explained well by current simulations.
 - (b) The Co_2Si phase appeared at higher temperatures, this is accompanied by the shrinkage of the CoSi. This is a new finding in the literature.
 - (c) Both the shrinkage of Co and CoSi as well as Co_2Si growth had an exponent $k_c \approx 1$, so the kinetics were linear.

3. I performed measurements in the C type grain boundary diffusion kinetics using Hwang-Balluffi geometry to obtain the grain boundary coefficient of Ag in Pd. The surface accumulation was followed by AES in the 438-563 K temperature range. From the experimental results, using the appropriate conditions, the activation energy ($Q = 0.99 \pm 0.07$ eV) and the pre-exponential factor ($D_0 = 2.07 \cdot 10^{-11}$ m²s⁻¹) of the grain boundary diffusion can be obtained. These values correspond to the tendencies in the literature.
4. Kinetic Monte Carlo simulations were carried out to determine the effects of diffusion asymmetry on the nucleation and growth processes. The simulation box was 100×100×100 large with cyclic boundary conditions; there was one vacancy in the system. The growth/dissolution of a 200-3200 atoms large nucleus was investigated with given phase separation and temperature ($V = 0.025$ eV és $T = 800$ K) and changing the $m'=(0; 2; 4; 8)$ diffusion asymmetry parameter, which shows the difference between the diffusivities of the pure phases in orders of magnitude units.
 - (a) In the symmetric case the program reproduced the expected phenomena: 1) the large nuclei grow the small ones dissolve → a critical size exists in the system; 2) near-critical nuclei had stochastic nature, some nuclei had a fluctuating size before finally 'decided' to dissolve/grow to large size; 3) the results are independent of cell size, so they can be generalized
 - (b) When the diffusion is slower in the nucleus than in the matrix the critical size can diminish by an order of magnitude. This can be explained by the sharper interface arising from the asymmetry. Sharper interface → more atoms in the volume, less in the surface → larger volume energy gain, smaller surface energy loss.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

- [1] Z. Erdélyi, D.L. Beke, G.A. Langer, A. Csik, Cs. Cserhádi and Z. Balogh *Interface kinetics and morphology on nanoscale* Vacuum submitted
- [2] Z. Balogh, Z. Erdélyi, D.L. Beke, A. Portavoce, C. Girardeaux, J. Bernardini and A. Rolland, *Silver Grain Boundary Diffusion in Pd* Appl. Surf. Sci. in print
- [3] Cs. Cserhádi, Z. Balogh, Gy. Glodán, A. Csik, G.A. Langer, Z. Erdélyi, G.L. Katona, D.L. Beke, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, R. Feyerheim, *Linear growth kinetics of nanometric silicides in Co/amorphous-Si and Co/CoSi/amorphous-Si thin films* J.Appl. Phys. **104/2**, 024311 (2008)
- [4] Z. Balogh, Cs. Cserhádi, Z. Erdélyi, A. Csik, G.A. Langer, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, R. Feyerherm and D.L. Beke, *Silicide formation reaction in a-Si/Co multilayered samples* Def. Diff. Forum **277**, 3-8 (2008)
- [5] Z. Balogh, Z. Erdélyi, D.L. Beke, G.A. Langer, A. Csik, H-G. Boyen, U. Wiedwald, P. Ziemann, A. Portavoce and Ch. Girardeux, *Transition from anomalous towards Fickian diffusion for Si dissolution into amorphous Ge* Appl. Phys. Lett. **92/15**, 143104 (2008)
- [6] Cs. Cserhádi, Gy. Glodán, A. Csik, G.A. Langer, Z. Erdélyi, Z. Balogh, D.L. Beke, *Co Anomalous Growth Kinetics of the CoSi Reaction Layer in a Si/System* Def. Diff. Forum **273-276**, 99-105 (2008)

Egyéb közlemények

- [7] Z. Balogh, L. Daróczi, Z. Erdélyi, S. Szabó, R. Juhász and D.L. Beke, *Barkhausen Noise distribution in amorphous and nanocrystalline magnetic materials* Mat. Sci. Forum **537-538**, 291-297 (2006)
- [8] L. Harasztosi, L. Daróczi, I.A. Szabó, Z. Balogh and D.L. Beke, *Temperature dependence of Barkhausen-noise parameters in steels* Mat. Sci. Forum **537-538**, 371-378 (2006)
- [9] Z. Balogh, L. Daróczi, L. Harasztosi, D.L. Beke, T.A. Lograsso and D.L. Schlagel, *Magnetic emission during austenite-martensite transition in Ni₂MnGa shape memory alloy* Mater. Trans., **47/3**, 631-634 (2006)
- [10] L. Daróczi, Z. Balogh, Z. Erdélyi and D.L. Beke, *Experimental set-up for measurement of Barkhausen-noise distributions* Acta Univ. Deb. Phys. Chim. **XXXVIII-XXXIX** 91, (2005)
- [11] Cs. Hegedus, L. Daróczi, Z. Balogh and D.L. Beke *Comparison of interface structure in different metal-dental ceramic systems* J. Dent. Res. **82** (Spec Iss B) 1817, (2003)