



1949

**Fázisképződés kísérleti és szimulációs vizsgálata
nanoszerkezetű rendszerekben**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Jáger Gabriella

Témavezető: Prof. Dr. Erdélyi Zoltán

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2023

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2023.

.....
Jáger Gabriella
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy *Jáger Gabriella* doktorjelölt 2019 - 2023 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2023.

.....
Prof. Dr. Erdélyi Zoltán
témavezető

**Fázisképződés kísérleti és szimulációs vizsgálata
nanoszerkezetű rendszerekben**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a fizika tudományágban

Írta: Jáger Gabriella okleveles anyagkutató

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskola
(Szilárdtestfizika és anyagtudomány program) keretében

Témavezető: Prof. Dr. Erdélyi Zoltán

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20....

„There's always something to look at if you open your eyes!”

– Ötödik Doktor a „Ki vagy, Doki?” című sorozatból

Tartalomjegyzék

Hivatalos bejegyzések	5
A dolgozatban használt jelek	11
Bevezetés	13
Célkitűzések	14
1. Elméleti háttér	18
1.1. Diffúziós folyamatok kristályokban	18
1.1.1. Kristályrácsok	18
1.1.2. A diffúzió kutatásának mérföldkövei	19
1.1.3. Fick diffúziós folyamatokat leíró törvényei	21
1.1.4. Diffúziós mechanizmusok	23
1.1.5. Kölcsönös diffúzió	24
1.1.6. Szemcsehatár diffúzió	25
1.1.7. Fázisszeparálódó rendszerek, spinodális bomlás	27
1.1.8. Rendeződő rendszerek	32
1.1.9. Szilárdtest-reakció	33
1.2. Atomisztikus modellek	35
1.2.1. Kinetikus Monte Carlo módszer	35
1.2.2. Egydimenziós kinetikus átlagtér modell	36
1.2.3. Háromdimenziós kinetikus átlagtér modell	40
1.2.4. Sztochasztikus kinetikus átlagtér modell	42
2. Kísérleti háttér	44
2.1. Használt módszerek	44
2.1.1. Atomi rétegleválasztás (ALD)	44
2.1.2. Fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektron- mikroszkóp (FIB-SEM)	46
2.1.3. Súrlódó beesésű röntgendiffrakció (GIXRD)	49
2.2. Vizsgált rendszer	51
3. Ionimplantált minták hőkezelése során lejátszódó nanorészecske-képződés	54
3.1. Bevezetés	54

3.2.	A modell	55
3.2.1.	Felületi diffúziós paraméterek (ϵ_E, ϵ_S) hatása	57
3.2.2.	Felületi szegregációs paraméterek (σ_E, σ_S) hatása	59
3.3.	Részecskeképződés implantált rendszerben	64
3.3.1.	Kiindulási állapot	65
3.3.2.	Eredmények tárgyalása	67
3.4.	Összefoglalás	74
4.	Zaj bevezetésének hatása a kinetikus átlagtér számításokban	75
4.1.	Előzmények	75
4.2.	Statistikai viselkedés vizsgálata	77
4.3.	Rácshely és klaszter összetételének szórása	77
4.4.	A rács KMC és az SKMF módszerek összevetése	80
4.5.	Eredmények tárgyalása	81
4.6.	Összefoglalás	91
5.	A $ZnAl_2O_4$ spinell nukleációja és növekedési kinetikája	93
5.1.	Bevezetés	93
5.2.	Kísérlet	94
5.3.	Eredmények tárgyalása	95
5.3.1.	Termékfázis azonosítása, megjelenési idejének meghatározása GIXRD módszerrel	95
5.3.2.	Termékfázis kialakulásának nyomon követése TSEM felvételeken keresztül	96
5.4.	Összefoglalás	102
6.	Tézispontok (Összefoglalás)	104
7	Thesis points (Summary)	107
	Köszönetnyilvánítás	109
	Irodalomjegyzék	110

A dolgozatban használt jelek

\vec{a}_ϕ	primitív transláció vektorok vagy alapvektorok ($\phi = 1,2,3$)	18
V_c	elemi cella térfogata	18
\vec{j}	részecskeáram-sűrűség vektora	21
D	diffúziós együttható	21
ρ	térfogati sűrűség	21
\vec{D}	diffúziós együttható tenzor	22
\vec{j}_i	i . típusú részecskék áramsűrűség-vektora	22
c_i	i típusú atom atomtörtje	22
N_i	i . típusú részecskék száma egy ΔV térfogatú anyagdarabban	22
ΔV	egységnyi térfogat egy homogénnek tekinthető anyagdarabban	22
ρ_i	i . típusú részecskék térfogati sűrűsége	22
N	összes atom száma	23
Ω_ϕ	atomi térfogat ($\phi = A, B$)	24
\vec{D}	kölcsönös diffúziós együttható	24
j_v	vakanciaáram-sűrűség	25
δ	szemcsehatár vastagsága	25
c_{szh}	szemcsehatár összetétele	25
D_{szh}	diffúziós együttható a szemcsehatárban	25
c_{sz}	szemcse összetétele	25
D_{sz}	diffúziós együttható a szemcsében	25
G	Gibbs-féle szabadenergia (szabadentalpia)	27
U	belsőenergia	27
V	térfogat	27
T	abszolút hőmérséklet	27
S	entrópia	27
ΔG	Gibbs-féle szabadenergia (szabadentalpia) megváltozása	27
ΔF	Helmholtz-féle szabadenergia (szabadenergia) megváltozása	27
g	egy atomra jutó szabadentalpia	28
g_α	egy atomra jutó szabadenergia a tiszta α anyagban ($\alpha = A, B$)	28
g_0	keverés előtti állapot szabadenergiája	28
$\Delta g_{keverési}$	keverés hatására bekövetkező szabadenergia-változás	28
V	szilárdoldat-paraméter	28
r^*	kritikus nukleusz sugar	29
f_0''	a térfogati szabadenergia sűrűség összetétel szerinti második deriváltja	31
κ	gradiens energia együttható	31
$\rho(x, t)$	összetétel fluktuáció	31
$A(t)$	az összetétel fluktuáció időfüggő amplitúdója	31
k	hullámszám	31
λ	hullámhossz	31
λ_{krit}	kritikus hullámhossz	32
j_1	gázból felületre áramló oxidáns áramsűrűsége	34
j_2	oxidon keresztül haladó oxidáns áramsűrűsége	34
j_3	oxidációs reakciónak megfelelő áramsűrűség	34
c_{ox}^*	oxidáns egyensúlyi összetétele	34
c_{ox}^{\dagger}	oxidáns pillanatnyi összetétele az oxid felszínén	34

D_{eff}	effektív diffúziós együttható	34
$c_{\text{ox}}^{\text{hf}}$	oxidáns pillanatnyi összetétele az oxid-Si határfelületnél	34
x_{ox}	oxidréteg vastagsága	34
K	reakciós ráta együttható	34
w	reakcióréteg vastagsága szilárdtest-reakcióban	34
A, B	reakcióréteg időbeli növekedését leíró együtthatók	34
r_i	az i . ugrás megvalósulási valószínűsége	35
$E_{\text{aktivációs},i}$	az i . ugrás megvalósulásához szükséges aktivációs energia	35
R_i	kumulált valószínűség az i . ugrásra	36
c_i	A atom megtalálási valószínűsége az i . síkon	37
$\Gamma_{i,j}$	ugrási frekvencia az i . és $i+1$. sík között	37
Z_v	vertikális koordinációs szám	37
Z_l	laterális koordinációs szám	37
ν	próbálkozási frekvencia	38
E_i^A	A részecske kötési energiája az i . síkon	38
E_{i+1}^B	B részecske kötési energiája az $i+1$. síkon	38
E_0	nyeregpontri energia	38
M	diffúziós együttható összetétfüggését hordozó paraméter	39
c_i	A atom megtalálási valószínűsége az i . rácshelyen	40
$\Gamma_{i,j}$	ugrási frekvencia az i . és j . rácshelyek között	40
$\delta J_{i,j}^{\text{Lang}}$	dinamikus Langevin-zaj az i . rácshelyről j . rácshelyre mutató teljes áram- sűrűségben	43
$\delta J_{j,i}^{\text{Lang}}$	dinamikus Langevin-zaj a j . rácshelyről i . rácshelyre mutató teljes áram- sűrűségben	43
p_h	a h . rácshelyen lévő atom legközelebbi szomszédokkal létesített kötéseinek száma	55
e_h	a h . rácshelyen lévő atom környezettel létesített kötéseinek száma (felvágott kötések száma)	55
s_h	a h . rácshelyen lévő atom hordozóval létesített kötéseinek száma	55
ε_0	Γ_0 -t szabályozó paraméter	57
ε_E	felületi diffúziós paraméter a minta-környezet határfelületen	57
ε_S	felületi diffúziós paraméter a minta-hordozó határfelületen	57
σ_E	felületi szegregációs paraméter a minta-környezet határfelületen	57
σ_S	felületi szegregációs paraméter a minta-hordozó határfelületen	57
p_{fel}	az adott felületi rácshelyen lévő atom legközelebbi szomszédokkal létesített kötéseinek száma	58
$E_{i,j}^{\text{fel}}$	az i . és j . felületi rácshelyen lévő atomok kötési energiájának összege	58
$E_i^{\text{fel},A}$	az i . felületi rácshelyen lévő A atom kötési energiája	58
$E_j^{\text{fel},B}$	a j . felületi rácshelyen lévő B atom kötési energiája	58
$p_{\text{tér}}^{\text{f}}$	az adott térfogati rácshelyen lévő atom legközelebbi szomszédokkal létesített kötéseinek száma	59
$E_{i,j}^{\text{tér}}^{\text{f}}$	az i . és j . térfogati rácshelyen lévő atomok kötési energiájának összege	59
$\Gamma_{i,j}^{\text{fel}}^{\text{ület}}$	ugrási frekvencia az i . és j . felületi rácshely között	59
$\Gamma_{i,j}^{\text{tér}}^{\text{rf}}$	ugrási frekvencia az i . és j . térfogati rácshely között	59
c_{fel}	egyensúlyi összetétel a felületen	60
$c_{\text{tér}}^{\text{f}}$	egyensúlyi összetétel a térfogatban	60
$E_i^{\phi,\text{fel}}$	az i . felületi rácshelyen lévő ϕ atom kötési energiája, ($\phi = A,B$)	61
$E_j^{\phi,\text{tér}}^{\text{f}}$	a j . térfogati rácshelyen lévő ϕ atom kötési energiája, ($\phi = A,B$)	61
x	A-B határfelület elmozdulása az eredeti határfelülethez viszonyítva	63
l	az elmozdult A-B határfelület hossza	63
d	a minta vastagsága (az A-B határfelület kezdeti hossza)	63
$\Delta E_{\phi,E}$	energiaváltozás a környezet-minta határfelületen ($\phi = A,B$)	63
$\Delta E_{\phi,S}$	energiaváltozás a minta-hordozó határfelületen ($\phi = A,B$)	63

ΔE_{AB}	energiaváltozás az A–B határfelületen	63
c_{eq}	A anyag egyensúlyi oldékonysága a B anyagban	65
Ss	adatok mentési gyakoriságát megadó paraméter	66
Ns	mentett állapotok teljes számát megadó paraméter	66
a	összetétel-eloszlás maximuma	66
b	összetétel-eloszlás maximumának helyzete	66
cc	összetétel-eloszlás maximumának félértékszélessége	66
c_0	alapösszetétel	66
$S(\vec{k})$	szerkezeti tényező	68
$\tilde{c}(\vec{k})$	$c(\vec{r})$ térbeli összetétel-eloszlás Fourier-transzformáltja	68
$c(\vec{r})$	térbeli összetétel-eloszlás	68
\vec{k}	a sugárirányban átlagolt hullámvektor	68
$k_{leggyors}$	leggyorsabban növekvő spinodális hullám hullámsháza	68
$\lambda_{leggyors}$	leggyorsabban növekvő spinodális hullám hullámhossza	68
x_0	összetétel átlagos négyzetes fluktuációja rácshelyen	78
$x_{0,klaszter}$	összetétel átlagos négyzetes fluktuációja klaszteren	78
x_1	térbeli korreláció	78
\mathcal{M}	független Monte Carlo állapotok száma	81
x_0^ϕ	összetétel átlagos négyzetes fluktuációja rácshelyen, ϕ módszer esetén ($\phi =$ SKMF, KMC)	83
$k_{0,racshely}^{SKMF}$	arányossági tényező az x_0^{SKMF} és \tilde{A}_n^2 közötti arányosságban	83
$k_{0,racshely}^{KMC}$	arányossági tényező az x_0^{KMC} és \mathcal{M}^{-1} közötti arányosságban	83
$x_{0,klaszter}^\phi$	összetétel átlagos négyzetes fluktuációja klaszteren, ϕ módszer esetén ($\phi =$ SKMF, KMC)	84
$k_{0,klaszter}^{SKMF}$	arányossági tényező az $x_{0,klaszter}^{SKMF}$ és \tilde{A}_n^2 közötti arányosságban	84
$k_{0,klaszter}^{KMC}$	arányossági tényező az $x_{0,klaszter}^{KMC}$ és \mathcal{M}^{-1} közötti arányosságban	84
k_1^{SKMF}	arányossági tényező az x_1^{SKMF} és \tilde{A}_n^2 közötti arányosságban	86
k_1^{KMC}	az x_1^{KMC} és \mathcal{M}^{-1} közötti arányossághoz kapcsolódó arányossági tényező	87

Bevezetés

A nanotechnológia korszakába lépve rohamosan fejlődik az alkalmazott módszerek, eszközök téra, amely kapcsán egyre összetettebb anyagrendszerek, különlegesebb geometriák, valamint változatosabb tulajdonságokkal rendelkező kristályszerkezetek előállítási és alkalmazási lehetőségei merülnek fel. Azonban a sikeres, jól kontrollálható, valamint ipari szempontból is költséghatékony megvalósításhoz fel kell tárni a kialakulásukhoz vezető, nanoskálájú atommozgási folyamatokat, valamint azokat a tényezőket, amelyek segítségével számunkra előnyös módon befolyásolhatjuk ezeket.

Az értekezésben ismertetett munkám során egyrészt a fenti célra tökéletesen alkalmas, a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén kifejlesztett modell, valamint az azt megvalósító programkód továbbfejlesztését végeztem, amellyel lehetőségem nyílt egy különleges módon előállítható nanokompozit számítógépes szimulációjára, valamint összetettebb jövőbeli szimulációk céljából az eredeti modell egy sajátosságának szisztematikus tesztelésében és értelmezésében is részt vettem.

A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszék és a Debreceni Egyetem – ATOMKI Anyagtudományi Kutatóhálózat laboratóriumaiban rendelkezésre álló eszközpark a nanoszerkezetekben lezajló diffúzió kísérleti úton történő tanulmányozását is lehetővé tette, így egy alkalmazás szempontjából nagyon sokoldalú kristályszerkezet kialakulásának részleteit derítettem fel, amely szintén kiváló támpontként szolgálhat jövőbeli, összetettebb kísérletsorozatok tervezésében, kivitelezésében és megértésében.

Célkitűzések

2016 júliusában jelent meg a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszék és a Cherkasy Egyetem kutatói által közösen megalkotott, a kinetikus átlagtér megközelítésen alapuló sztochasztikus kinetikus modellezési keretrendszer (Stochastic Kinetic Modelling Framework, SKMF), amely egy új módszer a háromdimenziós atomi konfigurációk időbeli változásának kiszámítására. A 2016-os nyári szakmai gyakorlatom során kapcsolódtam be a kutatócsoport munkásságába, azóta megismerkedtem az SKMF modell működésével, továbbá a rendeződő valamint fázisszeperálódó rendszerek viselkedésével, azok bizonyos paramétereiktől való függésével. Az Erdélyi Zoltán és Tomán János iránymutatásával készült szakdolgozatom, diplomamunkám, és most doktori értekezésem célja, hogy hozzájáruljak a vizsgált rendszerek jobb megismeréséhez, a modell teszteléséhez, fejlesztéséhez, és a kapott eredményeim támpontként szolgáljanak jövőbeli kutatásokhoz.

A doktori képzésem alatt végzett elméleti, modellszámolási és kísérleti munkáim mind a fázisátalakulások területéhez tartoznak, azon belül is a szilárd fázisban lejátszódó fázisszeperáció (spinodális bomlás és nukleáció) és rendezett fázis képződés témaköréhez. Ezeknek a nanoskálájú önszerveződő folyamatoknak a megismerése és kontrollált alkalmazása számos technológiai fejlesztést tehet lehetővé a jövőben, többek között például a napelemcellák hatékonyságának növelésénél.

A jelen dolgozatomban bemutatott, aktuális problémák egyike a fázisszeperálódó, ionimplantált mintákban lezajló folyamatok leírása. A szigetelő oxid vékonyrétegek a beléjük ágyazott vezető vagy félvezető nanorészecskékként olyan nanokompozitokat alkotnak, amelyek ígéretes anyagai lehetnek például a nemfelejtő memória, nemlineáris optika, plazmonika, vagy katalízis alkalmazásainak. Az implantálás után kapott rendszer gyakran fázisszeperálódó, így hőkezelés során az oxidban elkülönülő nanorészecskékként válik ki az implantált anyag. A fázisok ilyen formában történő szétválását általában a nukleáció és növekedés folyamatának tulajdonítják, mivel a másik fázisszeperációs folyamathoz, a spinodális bomláshoz, összenőtt, labirintusszerű mintázatot társítanak. Emiatt az ionimplantált mintákban lezajló részecskéképződés során a szakemberekben még akkor sem merül fel a spinodális bomlás lehetősége, amikor az implantált minta összetétele legalább a minta egy részében egyértelműen a spinodális bomlás tartományába ér. Diplomamunkám során megkezdtem az SKMF modell továbbfejlesztését, hogy

segítségével ionimplantált minták hőkezelési szimulációját végezhessem. Az akkor született előzetes eredmények alapján megállapítható volt, hogy az SKMF ideális módszer a részecskeképződés mögötti folyamat feltárására. Doktori munkám során a céлом az volt, hogy a nukleáció és növekedés lehetőségét kizárva vizsgáljam, létrejöhetnek-e elkülönülő nanorészecskék spinodális bomlás útján, értékes megfigyelésekkel gyarapítva nemcsak az ionimplantáció, de a fázisszeperációs elmélet szakirodalmát is.

A fenti rendszeren túl az SKMF számos más minta számítógépes szimulációját teszi lehetővé, amelyek esetén indokolt lehet a modellbe épített sztochaszticitás használata. A modell ezen tulajdonságának kihasználásához, valamint az eredmények helyes interpretációjához elengedhetetlen a zaj kinetikus átlagtér számításokra gyakorolt hatásának ismerete. Így munkám során az is céлом volt, hogy részt vegyek az SKMF statisztikai viselkedésének feltérképezésében, és annak összehasonlításában egy már jól megalapozott módszer, a kinetikus Monte Carlo (KMC) statisztikai viselkedésével.

Végül doktori képzésem ideje alatt abba a szerencsés helyzetbe kerültem, hogy témámhoz kapcsolódóan egy másik, alkalmazás szempontjából fontos, úgynevezett spinell szerkezetű anyag kísérleti vizsgálatába is bekapcsolódhattam. Ennek során egy rendeződő rendszerben tanulmányozhattam nanorészecskék kialakulását és növekedését. Az elmúlt időben a spinell típusú anyagok jelentős érdeklődést váltottak ki kiváló optikai, elektronikai és katalitikai tulajdonságuknak köszönhetően. A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszék és a Debreceni Egyetem – ATOMKI Anyagtudományi Kutatóhálózat laboratóriumaiban lehetőségem adódott egy katalitikai és optikai anyagként is különösen érdekes, spinell szerkezetű réteg, a cink-aluminát (ZnAl_2O_4) kialakulásához vezető nanoskálájú folyamatok kísérleti megfigyelésére. Céлом, hogy sík Al_2O_3 -ZnO kettősréteget állítsak elő a finoman szabályozható atomi rétegleválasztás segítségével, majd izoterm hőkezelések sorozatán keresztül végigkövessem a heterogén szilárdtest-reakcióban keletkező spinell típusú végtermék kialakulását és növekedését, elsőként megállapítva ennek módját, valamint a növekedést kontrolláló folyamatokat.

Ennek megfelelően dolgozatom a következőképpen épül fel: az 1. és 2. fejezetben bemutatom az elméleti és kísérleti munkámhoz szükséges alapismereteket. Ezt követően, a 3., 4. és 5. fejezetben ismertetem munkámat és az ezekből született eredményeimet. Végül összefoglalásként tézispontjaimmal zárom értekezésemet (magyar és angol nyelven).

Háttér

1. fejezet

Elméleti háttér¹

1.1. Diffúziós folyamatok kristályokban

1.1.1. Kristályrácsok²

A kristályos szilárdtest atomi szinten, hosszútávon rendezett periodikus szerkezet, amely periodikus rácsból (matematikai pontok összessége) és atom/atomcsoportok által alkotott bázisból áll. A szerkezet akkor periodikus, ha léteznek olyan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektorok, amelyek lineáris kombinációjával $(u_1 \cdot \vec{a}_1 + u_2 \cdot \vec{a}_2 + u_3 \cdot \vec{a}_3)$ eltolva a rácsot, önmagával fedésbe kerül. A rács primitív, ha bármely két pont, amelyből az atomi elrendezés ugyanúgy néz ki, kielégíti ezt az állítást a megfelelő u_i egész számok kiválasztásával. Ezzel definiálhatjuk az $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ primitív transláció vektorokat, másnéven alapvektorokat, melyek kifeszítik a $\mathcal{V}_c = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ térfogatú elemi cellát. Nincs ennél kisebb térfogatú cella, amely építőblokként szolgálhatna a kristályszerkezet számára. Az elemi cella tartalmazza a bázist. Egy adott kristályban minden bázis megegyezik összetételben, elrendezésben és orientációban.

Primitív cellának nevezzük az olyan elemi cellát, amelynek csak a csúcsaiban vannak rácspontok. Ha a primitív cella paralelepipedon, az egyes rácspontokon nyolc cella osztozik, így a nyolc sarkú cellában lévő rácspontok száma összesen egy $(\frac{1}{8} \cdot 8 = 1)$.

Három dimenzióban 14 alarácsot különböztetünk meg, melyek elemi cellái nem feltétlenül primitívek. Ezeket Bravais-rácsoknak nevezzük, és 7 fő csoportba oszthatók: köbös, négyzetes, rombos, egyhajlású, háromhajlású, romboéderes és hatszöges. Ezek állhatnak primitív, lapcentrált, alaplapcentrált és tércentrált elemi cellákból.

Egy kristálysík irányát három, nem egy egyenesre eső pontja határozza meg. Ha mindegyik pont különböző kristálytengelyen fekszik, a sík jellemezhető a pontok koordinátájával. Szerkezetelemzés szempontjából előnyösebb

¹A fejezet jelentős része megegyezik a „Fázisszeparálódás atomisztikus modellezése” című Anyagtudomány MSc diplomamunkámban [1] olvasható elméleti háttérrel.

²A fejezet nagyban támaszkodik a [2] forrásra.

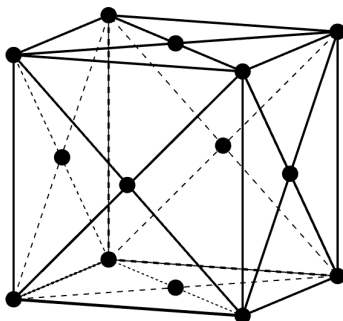
a sík irányítottságát a Miller-indexekkel jellemezni: vesszük a tengelyek metszéspontjának reciprokát, majd keresünk három ugyanilyen arányban lévő (hkl) egész számot.

Léteznek olyan szilárdtestek, amelyekből hiányzik a hosszútávú rendezettség. Ezt nevezzük amorf állapotnak. Vannak szabályos, de nem periodikus szerkezetű kristályok is, amelyeket kvázikristályoknak nevezünk. A természetben leginkább periodikus szerkezetek fordulnak elő.

A tiszta elemek néhány tíz GPa alatti nyomás és egyensúlyi állapot esetén négyféle tipikus kristályszerkezetben kristályosodnak:

- szoros illeszkedésű hatszöges (HCP),
- lapcentrált köbös (FCC),
- tércentrált köbös (BCC),
- gyémánt.

Kutatásom során lapcentrált köbös (FCC) rácson végeztem vizsgálataimat (1.1. ábra).



1.1. ábra. Lapcentrált köbös rács elemi cellája

1.1.2. A diffúzió kutatásának mérföldkövei³

Diffúzióknak nevezzük a részecskék szétterjedését, az anyagvándorlást. A jelenséget már jóval a diffúziós elmélet megalkotása előtt használták, elég ha a cementálásra, vagy az ólomüveg- és agyagedény-készítésre gondolunk.

A modern tudományban a diffúzió első szisztematikus kísérleti tanulmányozását Thomas Graham vegyész végezte (1831 - 1833 között) [4]. Kísérletei során a gázokban végbemenő diffúziót vizsgálta, és magát a jelenséget a következő módon fogalmazta meg: „amikor különböző természetű gázok érintkezésbe kerülnek egymással, nem sűrűségük szerint rendeződnek el (a

³A fejezet nagyban támaszkodik a [3] forrásra.

nehezebb legalulra, a könnyebb legfelülre), hanem spontán módon, kölcsönösen, és egyenlő mértékben átdiffundálnak egymásba, és ebben a kevert állapotban maradnak bármilyen hosszú időtartamra” [5].

Graham mérési eredményeiből James Clerk Maxwell meghatározta a levegőben lévő széndioxid diffúziós együtthatóját (1867).

1855-ben Adolf Fick, a korábban fizika és matematika tanulmányokat folytató orvos és fiziológus, közzétette diffúziós törvényeit (Fick törvényei) [6]. Felhasználva Graham kutatását, azt a célt tűzte ki, hogy egy, a diffúzió egydimenzióban való működését leíró alaptörvényt fogalmazzon meg. Erős analógiát fedezett fel a diffúzió és az elektromos áram vagy a hő vezetése között, ezáltal olyan formalizmust teremtett, amely Fourier hővezetésre (1822) [7] és Ohm elektromos áramra vonatkozó törvényéhez (1827) hasonlít [8].

Bár a 17. században Robert Boyle szilárd anyagokban is demonstrálta a diffúziót, a jelenséget a 19. század második feléig nem tanulmányozták szisztematikusan [9]. Graham egykori asszisztense, William Chandler Roberts-Austen brit fémkohász volt az első, aki az arany-ólom keveredés példáján tanulmányozta a szilárd állapotú anyagban lezajló diffúziót (1896) [10].

1858-ban Rudolf Clausius bevezette a közepes szabad úthossz fogalmát. Ugyanebben az évben Maxwell kifejlesztette az első atomisztikus elméletet a gázokban lezajló transzportfolyamatokra vonatkozóan. A modern atomisztikus diffúzió és a Brown mozgás elméletét Albert Einstein, Marian Smoluchowski és Jean-Baptiste Perrin fejlesztette ki [11]: 1905-ben Einstein, majd 1906-ban Smoluchowski egymástól függetlenül publikálta a Brown-mozgás atomok segítségével történő elméleti magyarázatát, amelynek kísérleti igazolását Perrin végezte el.

1920 és 1921 között Hevesy György, magyar vegyész, az ólom radioaktív izotópjainak öndiffúzióját tanulmányozta folyékony és szilárd ólomban [12]. A radioaktív nyomjelzés területén végzett munkásságáért 1943-ban Nobel-díjat kapott.

Yakov Frenkel vetette fel, majd 1926-ban ki is fejtette a kristályokban hibahelyek (vakanciák, intersticiális atomok) által végbemenő diffúzió ötletét. Hozzátette, a diffúziós folyamat kondenzált anyagban elemi ugrások és a részecskék és hibahelyek (rácshibák) kvázikémiai kölcsönhatásának együttese. Bemutatott néhány diffúziós mechanizmust és a kísérleti adatokból talált sebességi együtthatókat [13, 14].

Valamivel később, Carl Wagner és Walter H. Schottky továbbfejlesztették Frenkel ötleteit a diffúziós mechanizmusokat illetően [15]. Jelenleg univerzálisan elfogadott, hogy a kristályokban atomi hibahelyek szükségesek a diffúzió végbemeneteléhez.

Henry Eyring, társszerzőkkel, alkalmazta az abszolút reakciósebesség elméletét Frenkel kvázikémiai diffúziós modelljére [16]. A reakciókinetika és diffúzió között húzódó analógia Fick törvényének különféle nemlineáris változataihoz vezet [17].

1947-ben publikálták a cikket, amelyben Ernest Kirkendall vizsgálta két fém közötti határfelület elmozdulását, amely a fématomok eltérő diffúziós sebességének következménye. A Kirkendall effektus megfigyelhető például, ha egy tiszta fém és egy ötvözet határfelületére oldahatatlan markerréteget helyezünk, és ezt a rendszert egy atomi diffúziót kísérleti szempontból racionális idő alatt lehetővé tévő hőmérsékletre melegítjük. Kirkendall felfedezése egyértelmű kísérleti bizonyítéka volt a vakanciamechanizmussal lezajló diffúzió létezésének [18].

1.1.3. Fick diffúziós folyamatokat leíró törvényei⁴

Fick I. törvénye kimondja, hogy a részecskeáram-sűrűség arányos a koncentrációgradienssel. Tehát

$$\vec{j} = -D \cdot \text{grad } \varrho, \quad (1.1)$$

ahol $[\vec{j}] = \frac{1}{m^2 \cdot s}$ az részecskeáram-sűrűség vektora, $[D] = \frac{m^2}{s}$ a diffúziós együttható, $[\varrho] = \frac{1}{m^3}$ a térfogati sűrűség.

Az anyagmegmaradást kifejező kontinuitási egyenlet

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}, \quad (1.2)$$

azaz, amennyiben nincsenek jelen források és nyelők, az elemi térfogatban lévő részecskék sűrűségét a be- és kiáramló részecskék áramsűrűsége határozza meg.

Fick II. törvénye a koncentráció térbeli-időbeli változását írja le:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\text{div}[-D \cdot \text{grad } \varrho] . \quad (1.3)$$

Ez az egyenlet Fick I. törvényéből és a kontinuitási egyenletből származtatható. Ha egy adott t időpillanatban ismerjük a térbeli eloszlást, akkor kis Δt -vel később is meg tudjuk majd mondani.

⁴A fejezet nagyban támaszkodik a [19] forrásra.

Megjegyezzük, hogy anizotróp közegben a D diffúziós együttható irányfüggő [19], ezért ortogonalizálható tenzor lesz:

$$\widehat{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \longrightarrow \widehat{D} = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

A részecskeáram-sűrűség pedig

$$\vec{j}_\alpha = - \sum_{\beta=1}^3 \widehat{D}_{\alpha\beta} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x_\beta} \quad (1.5)$$

alakban írható fel, ahol α és β irányokat (x, y, z) jelölnek. A dolgozat további részében mindenhol izotróp diffúziót feltételezünk.

Egy n -komponensű rendszer esetén minden komponensre külön felírhatók a Fick-törvények:

$$\vec{j}_i = -D_i \cdot \text{grad } \varrho_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = \text{div}(D_i \cdot \text{grad } \varrho_i) . \quad (1.7)$$

Térfogati sűrűség helyett gyakran az atomtört (c_i) vagy móltört használatos.

$$c_i = \frac{\varrho_i}{\varrho}, \quad (1.8)$$

ahol

$$\varrho = \sum_{i=1}^n \varrho_i \quad (1.9)$$

a teljes térfogati sűrűség. Ha N_i az i . (i -edik) típusú részecskék száma egy ΔV térfogatú, homogénnek tekinthető anyagdarabban, akkor az i . típusú részecskék térfogati sűrűsége

$$\varrho_i = \frac{N_i}{\Delta V}, \quad (1.10)$$

ami alapján a teljes térfogati sűrűség felírható

$$\varrho = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\Delta V} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{\Delta V} = \frac{N}{\Delta V} \quad (1.11)$$

formájában. Így az atomtört

$$c_i = \frac{\frac{N_i}{\Delta V}}{\frac{N}{\Delta V}} = \frac{N_i}{N}, \quad (1.12)$$

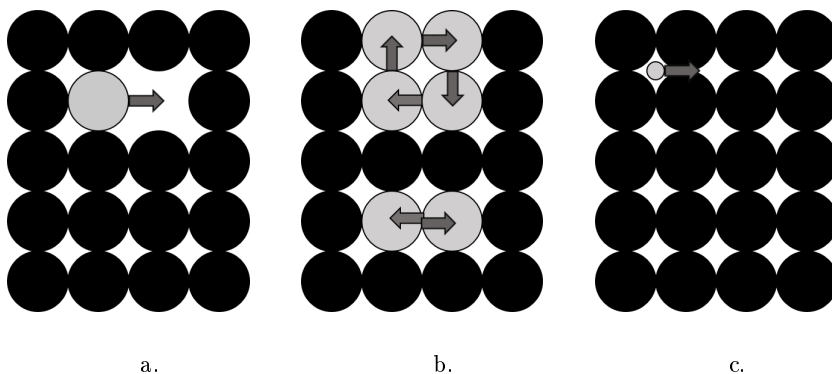
azaz megmondja, hogy az i . típusú atomok az adott térfogatban hányad részét képezik az összes atomnak.

1.1.4. Diffúziós mechanizmusok

Az atommozgási folyamatok számos különböző módon mehetnek végbe (1.2. ábra).

- Vakancia mechanizmus: azt a rácspontot, amelyből hiányzik a részecske, vakanciának nevezzük. A vakanciába egy szomszédos rácspontban ülő részecske ugorhat, amely így szintén hiányt (vakanciát) hagy maga után.
- Kicserélődéses és gyűrű mechanizmus: két vagy több szomszédos rácspontban ülő részecske helyet cserél egymással.
- Intersticiális mechanizmus: a rácspontok közötti – másnéven interstíciós – helyeken tud mozogni egy, a rácspontokban ülő részecskékhez képest kisebb részecske.

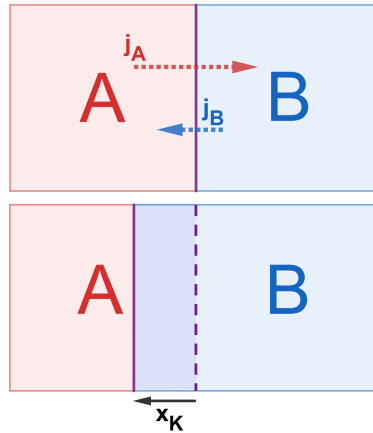
Amennyiben az összetevők diffúziós együtthatója azonos, és a vakanciakoncentráció mindig mindenhol egyensúlyi, a vakancia mechanizmussal és a kicserélődéses mechanizmussal működő diffúziós folyamat állapotai – a szükséges időbeli skálázást követően – megfeleltethetők egymásnak.



1.2. ábra. Diffúziós mechanizmusok: a. vakancia mechanizmus, b. kicserélődéses és gyűrű mechanizmus, c. intersticiális mechanizmus.

1.1.5. Kölcsönös diffúzió

Amikor két, egymással érintkező szilárd anyag között a különböző atomok ellentétes árama indul meg, kölcsönös diffúzióról beszélünk. Mivel ezekben az esetekben gyakran egy eredő térfogatáram alakul ki, a határfelület idővel eltolódik, amelyet a jelenség megfigyelőjéről Kirkendall-eltolódásnak, az eltolódás sebességét pedig Kirkendall-sebességnek neveztek el. Az egyszerűség kedvéért most feltételezzünk egyenlő Ω_A és Ω_B atomi térfogatokat, így a határfelületi eltolódás, az 1.3. ábrán is szemléltetett módon, kizárólag az ellentétes irányú j_A és j_B atomi áramsűrűségek egyenlőtlenségéből származik (tehát abból, hogy a határfelület egyik oldaláról több atom érkezik, mint a másiktól).



1.3. ábra. A kölcsönös diffúzió sematikus ábrája. x_K a Kirkendall-eltolódást jelöli.

A laboratóriumhoz (minta végéhez) rögzített vonatkoztatási rendszerből megfigyelhető diffúziót ilyenkor a

$$j'_A = -\tilde{D} \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \quad \text{és} \quad j'_B = -\tilde{D} \frac{\partial \rho_B}{\partial x} \quad (1.13)$$

atomi áramsűrűségek jellemzik, amelyekben \tilde{D} a kölcsönös diffúziós együtt-ható.

Attól függően, hogy az eredő térfogatáram következtében felépülő feszültségtér tud-e relaxálni, illetve a relaxálás milyen gyorsan tud bekövetkezni, beszélhetünk Nernst–Planck- vagy Darken-határesetről, amelyekben a kölcsönös diffúziós együtt-ható alakja eltér [20–22]:

- Darken-határesetben a feszültség gyors és teljes relaxációja következik be; mindig fenn tud maradni az egyensúlyi vakanciakoncentráció, mert

elégseges számú és hatékonyságú forrás és nyelő van a rendszerben. Ebben az esetben a kölcsönös diffúziós együtthatót a nagyobb diffúziós együtthatóval rendelkező komponens határozza meg:

$$\tilde{D} = c_B D_A + c_A D_B ; \quad (1.14)$$

- Nernst–Planck-határesetben nem történik relaxáció; nem egyensúlyi a vakanciakoncentráció, mert nem működnek a források és nyelők. Ekkor a kölcsönös diffúziós együtthatót a kisebb diffúziós együtthatóval rendelkező komponens határozza meg:

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} . \quad (1.15)$$

Amennyiben a rendszerben lévő vakancianyelők nem képesek fenntartani az egyensúlyi vakanciakoncentrációt, az eredő atomi árammal ellentétes irányban egy j_v vakanciáram is megjelenik, amelyre igaz, hogy minden pontban

$$j_v + j_A + j_B = 0 . \quad (1.16)$$

Az érkező vakanciák a határfelületen kikondenzálódhatnak és üregeket alkothatnak, amelyeket a szakirodalomban Kirkendall-üregeknek neveznek [20].

1.1.6. Szemcsehatár diffúzió

Polikristályos anyagok esetén a különböző orientációjú szemcséket elválasztó szemcsehatárokból a diffúziós együttható általában nagyobb a szemcséken belül érvényes diffúziós együtthatóknál. A szemcsehatár diffúzió leírására az egyik, talán legismertebb alapmodell a Fisher-modell [23], amelyet az 1.4. ábra is szemléltet. Ebben a félvégtelennek tekintett minta felületére egy állandó diffúziós forrást helyezünk. A sík, x irányban homogén, δ vastagságú, c_{szh} összetételű szemcsehatár a felületre merőleges, és határain belül a diffúzió D_{szh} diffúziós együtthatóval jellemezhető, míg a két oldalán lévő, c_{sz} összetételű szemcsékben a diffúziós együttható egységesen D_{sz} .

A diffúziót a szemcsében a

$$\frac{\partial c_{sz}}{\partial t} = D_{sz} \left(\frac{\partial^2 c_{sz}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{sz}}{\partial z^2} \right) \quad |y| \geq \frac{\delta}{2} \quad (1.17)$$

kifejezés, a szemcsehatárban pedig a

$$\frac{\partial c_{\text{szh}}}{\partial t} = D_{\text{szh}} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{szh}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{\text{szh}}}{\partial z^2} \right) \quad |y| < \frac{\delta}{2} \quad (1.18)$$

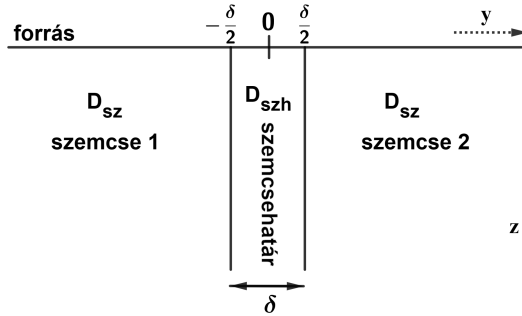
kifejezés írja le, ahol t az idő.

A modell alapfeltevései:

- a diffúziós együtthatók izotrópok, nem függenek az időtől, összetételtől, továbbá a szemcsén vagy szemcsehatáron belüli helyzettől;
- az összetétel és az áramsűrűség a határfelületen folytonos

$$c_{\text{sz}} \left(\pm \frac{\delta}{2}, z, t \right) = c_{\text{szh}} \left(\pm \frac{\delta}{2}, z, t \right), \quad (1.19)$$

$$D_{\text{sz}} \frac{\partial c_{\text{sz}}(y, z, t)}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}} = D_{\text{szh}} \frac{\partial c_{\text{szh}}(y, z, t)}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}}; \quad (1.20)$$

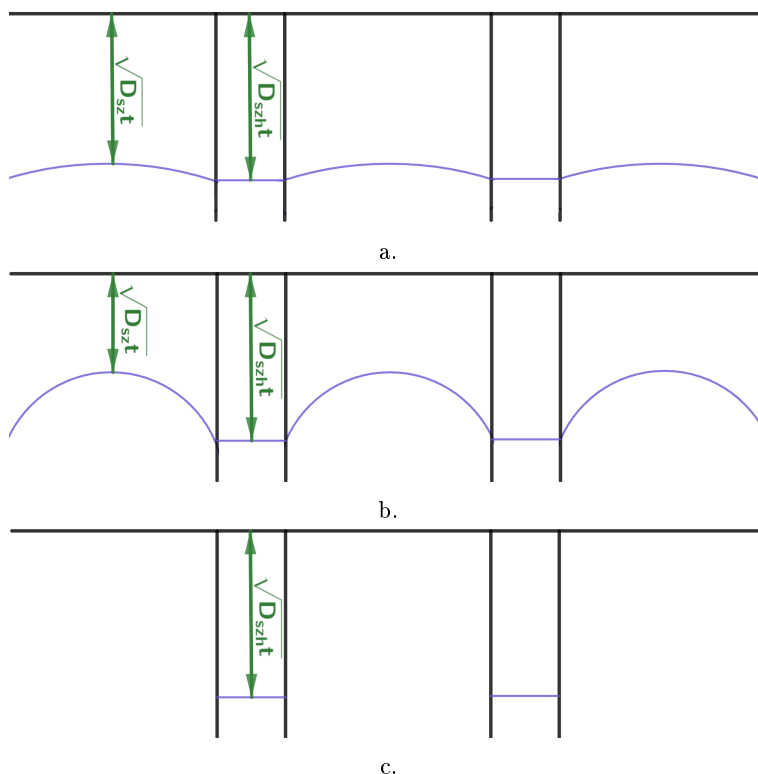


1.4. ábra. A Fisher-modell vázlata.

Természetesen különböző hőmérsékleteken különböző mértékben tér el a D_{sz} és D_{szh} , így az úgynevezett $\sqrt{D_{\text{sz}}t}$ és $\sqrt{D_{\text{szh}}t}$ diffúziós hosszak is [24]. A Harrison féle osztályozás ez alapján három kinetikát különböztet meg (1.5. ábra):

- "A" kinetika (1.5.a. ábra) esetén a felületen lévő anyag t idő alatt közel ugyanakkora távolságra jut a szemcsehatárban, mint a szemcsében, azaz közelítőleg $\sqrt{D_{\text{sz}}t} \cong \sqrt{D_{\text{szh}}t}$, mivel $\sqrt{D_{\text{sz}}t} \gg \delta$.
- "B" kinetika (1.5.b. ábra) esetén a szemcsehatárban lényegesen gyorsabb a diffúzió, azaz $\sqrt{D_{\text{sz}}t} < \sqrt{D_{\text{szh}}t}$, viszont még $\sqrt{D_{\text{sz}}t} > \delta$.

- "C" kinetika (1.5.c. ábra) esetén $\sqrt{D_{sz}t} < \delta$, így gyakorlatilag csak a szemcsehatárban zajlik diffúzió, azaz $\sqrt{D_{sz}t}$ elhanyagolható.



1.5. ábra. A szemcsehatár diffúzió lehetséges kinetikáinak Harrison-féle osztályozása: a. "A" kinetika, b. "B" kinetika, c. "C" kinetika.

1.1.7. Fázisszeparálódó rendszerek, spinodális bomlás

A kétkomponensű rendszer fázisdiagramja egy összetétel–hőmérséklet térkép, amely egy adott hőmérsékleten az egyensúlyi fázisok összetételét mutatja. Az egyensúlyi állapotot a Gibbs-féle szabadenergia összetétel- és hőmérsékletfüggéséből lehet meghatározni [25]. A Gibbs-féle szabadenergia (szabadentalpia) $G = U + p \cdot V - T \cdot S$, ahol U a belsőenergia, p a nyomás, V a térfogat, T az abszolút hőmérséklet, S az entrópia. Azonban szilárd testekben állandó p mellett (GPa-nál sokkal kisebb nyomás esetén) a relatív térfogatváltozás kicsi, és a $p \cdot \Delta V$ tag sok esetben elhanyagolható. Így a szabadentalpia-változás $\Delta G = \Delta U - T \cdot \Delta S$ -nek adódik, amely éppen a Helmholtz-féle szabadenergia (gyakran csak szabadenergia) $\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$ kifejezésével egyenlő. Ezért a szabadenergia és a Gibbs-féle szabad-

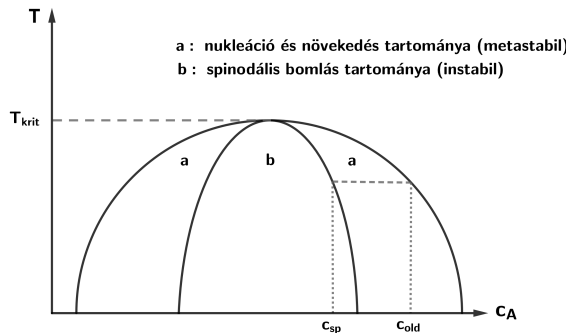
energia fogalmakat az irodalomban gyakran azonosnak kezelik. Ha $c_A = c$ jelöli az A atomok atomtörtjét, $c_B = 1 - c$ pedig a B atomok atomtörtjét (mert $c_A + c_B = 1$), akkor a fázisszeparálódó rendszer egy atomra jutó szabadenergiája felírható a

$$g = \underbrace{g_A \cdot c + g_B \cdot (1 - c)}_{g_0} + \underbrace{Z \cdot c \cdot (1 - c) \cdot V + k_B \cdot T \cdot [c \cdot \ln c + (1 - c) \cdot \ln (1 - c)]}_{\Delta g_{\text{keverési}}} \quad (1.21)$$

kifejezés formájában, ahol g_A és g_B a tiszta A és B anyagok egy atomra jutó szabadenergiája, Z a koordinációs szám (a legközelebbi szomszédok száma); g_0 a keverés előtti állapot szabadenergiája, $\Delta g_{\text{keverési}}$ a keverés hatására bekövetkező szabadenergia-változás, mindkettő egy atomra vonatkoztatva. V a keverési hőből származó, egy kötésre vonatkozó szilárdoldat-paraméter, amely a rendszer kémiáját határozza meg, és kifejezhető az A–A, B–B, és A–B atomok közötti V_{AA} , V_{BB} és V_{AB} párkölcsönhatási energiákkal:

$$V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} . \quad (1.22)$$

A szilárdoldat-paraméter megmutatja, hogy a részecskék számára mennyire kedvező az A–B kötések kialakítása. Fázisszeparálódó rendszer esetén értéke pozitív, ilyenkor az A–A, B–B kötések kialakítása jelent kedvezőbb (alacsonyabb energiájú) állapotot. Negatív érték esetén az A–B kötések kialakítása kedvezőbb, amely a rendeződő vagy fázisképző rendszerek esetén érvényes. Ha $V = 0$, akkor nem számít, mely részecskék kötődnek össze – ezt ideális keveredésnek hívjuk (pl. az arany és ezüst keveredése jó közelítéssel ilyennek tekinthető).



1.6. ábra. Egy fázisszeparálódó rendszer stilizált fázisdiagramja.

Egy tipikus fázisszeparálódó rendszer stilizált fázisdiagramját mutatja be az 1.6. ábra. Fázisszeparálódó rendszerekben a két anyag részecskéi számára energetikailag kedvező az azonos részecskékkel kötést kialakítani, ezért

összekeverés után, a kritikus hőmérséklet alatt, a kisebbségben lévő anyag részecskéi igyekeznek kiválni a többségben lévő anyagból. Ez a fázisszeparációs tartományon belül valósulhat meg. Ezt a tartományt az adott hőmérsékleten stabil, egyensúlyi összetételű szilárd oldatokat jelölő oldékonysági görbe (1.6. ábra) határolja, amelynek egyenlete az (1.21) kifejezésben lévő $\Delta g_{\text{keverési}}$ szabadenergia-változás c szerinti első deriváltjából következik, amely

$$\Delta g'_{\text{keverési}} = \frac{\partial \Delta g_{\text{keverési}}}{\partial c} = Z \cdot V \cdot (1 - 2 \cdot c) + k_B \cdot T \cdot [\ln c - \ln(1 - c)] . \quad (1.23)$$

A többlet szabadenergia görbe közös érintő által meghatározott pontjai jelölik ki az oldékonysági határokat adott hőmérsékleten. Amennyiben V értéke konstans, akkor a többlet szabadenergia görbe szimmetrikus. Emiatt a közös érintő a függvény minimumainál jelöli ki az oldékonysági határokat, ahol $\Delta g'_{\text{keverési}} = 0$:

$$0 = Z \cdot V \cdot (1 - 2 \cdot c) + k_B \cdot T \cdot [\ln c - \ln(1 - c)] . \quad (1.24)$$

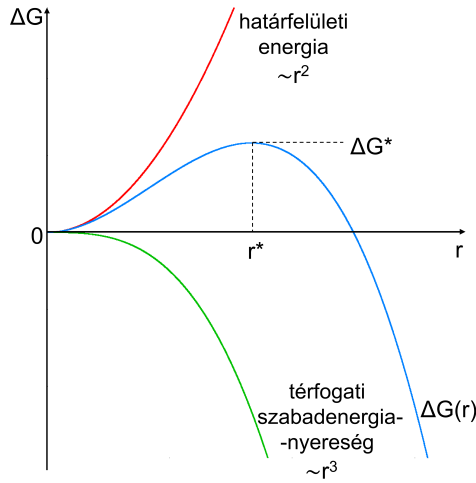
Átrendezés után a

$$\frac{k_B \cdot T}{V} = Z \cdot \frac{k_B \cdot T}{V_{\text{atomra}}} = Z \cdot \frac{2 \cdot c - 1}{\ln \frac{c}{1-c}} . \quad (1.25)$$

egyenletet kapjuk, ahol $V_{\text{atomra}} = Z \cdot V$ az egy atomra vonatkozó szilárdoldat-paraméter. Az (1.25) egyenlet megoldásai adják meg az adott $k_B T/V$ értékekhez tartozó egyensúlyi oldékonysági határokat.

Nukleáció és növekedés

A fázisszeparáció tartománya általánosan felosztható egy metastabil és egy instabil altartományra (1.6. ábra). A metastabil tartományban a fázisszeparálódás a nukleáció és növekedés folyamatán keresztül zajlik [26]. A nukleáció létrejöttéhez valamilyen inhomogenitás szükséges a rendszerben, amely körül elkezdődhet a magkeletkezés. További feltétel, hogy elegendően sok részecske kapcsolódjon össze. Amint létrejön egy kritikus méretnél nagyobb részecskecsoport, azaz nukleusz, megkezdődik annak növekedése, és a nukleusz egyre több azonos részecskét gyűjt maga köré. A kritikus méret alatt azt értjük, hogy létezik egy r^* kritikus sugár, amely felett a nukleusz növekedése szabadenergia-csökkenéssel jár (1.7. ábra) [27].



1.7. ábra. A rendszer Gibbs-féle szabadenergiájának megváltozása a nukleusz sugarának függvényében.

Miután a kritikus méretet meghaladó nukleuszok és a mátrix összetételei megközelítik, vagy elérik az egyensúlyi összetételeket, a kisebb nukleuszok beoldódnak a mátrixba, és a kioldódott részecskék a nagyobb nukleuszok méretét növelik. Ezt Ostwald-érésnek nevezzük. A folyamat oka, hogy a kis nukleuszok fajlagosan sok felületi részecskét tartalmaznak. Kevesebb, de nagyobb részecskék esetén csökken a két szilárdoldat-fázis közötti teljes határfelület nagysága, ezért energetikailag kedvező a kis részecskék beoldódása és a nagyobbak növekedése.

A fázisszeparációs tartományon belüli instabil tartományban az anyag az úgynevezett spinodális bomlás útján szeparálódik [28, 29]. Ezt a területet a fázisdiagramon a spinodális görbe (1.6. ábra) határolja, amelynek egyenlete az (1.21) kifejezésben lévő $\Delta g_{\text{keverési}}$ szabadenergia-változás c szerinti kétszeres deriválásából származik. Adott hőmérsékleten a többlet szabadenergia görbe inflexiós pontjai jelölik ki a spinodális határokat. Az inflexiós pontokban a $\Delta g''_{\text{keverési}}$ második derivált 0-val egyenlő. Tehát a második derivált

$$\Delta g''_{\text{keverési}} = \frac{\partial^2 \Delta g_{\text{keverési}}}{\partial c^2} = -2 \cdot Z \cdot V + k_B \cdot T \cdot \frac{1}{c \cdot (1-c)}, \quad (1.26)$$

amelyből átrendezés után a

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{\text{keverési}}}{\partial c^2} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T} \cdot c \cdot (1-c) = -\frac{2 \cdot Z \cdot V}{k_B \cdot T} \cdot c \cdot (1-c) + 1 \quad (1.27)$$

alakra jutunk. Az inflexiós pontokra igaz, hogy

$$0 = -\frac{2 \cdot Z \cdot V}{k_B \cdot T} \cdot c \cdot (1 - c) + 1, \quad (1.28)$$

amit c -re megoldva a spinodális összetételek a

$$c_{\text{sp}} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2}{\tilde{V}_{\text{atomra}}}} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2}{Z \cdot \tilde{V}}} \quad (1.29)$$

egyenletből határozhatók meg. A jelölés könnyítése érdekében a $V/k_B T$ -t a továbbiakban \tilde{V} -vel is jelöljük (ugyanígy $\tilde{V}_{\text{atomra}} = V_{\text{atomra}}/k_B T$).

Spinodális bomlás

A klasszikus fázisdiagram-számolásban egymással egyensúlyban lévő, homogén fázisokkal számolnak, ahol a fázisokat elválasztó határfelületben lévő atomok száma elhanyagolható a térfogatban lévő atomok számához képest. Spinodális bomlás esetén azonban nem kezelhetjük homogén részekből állónak a rendszert, hiszen összetételfluktuációk, -hullámok jelennek meg, azaz az összetétel folytonosan változik a térben. Így a homogén szilárd oldatokra felírt szabadentalpia-kifejezésnek, valamint az ebből levezethető transzportegyenletnek is módosulnia kell. Ezt veszi figyelembe a Cahn-Hilliard elmélet [30], amelyben Fick második törvénye egy gradiens energia taggal bővül:

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 \varrho_i}{\partial x^2} - \frac{2\tilde{D}}{f_0''} \kappa \frac{\partial^4 \varrho_i}{\partial x^4} \quad (1D), \quad (1.30)$$

ahol ρ_i az i . atom térfogati sűrűsége, \tilde{D} a kölcsönös diffúziós együttható, f_0'' a térfogati szabadenergia sűrűség összetétel szerinti második deriváltja ($f_0'' = \partial^2 f_0 / \partial \varrho_A^2$), κ pedig a gradiens energia együttható.

Tegyük fel, hogy a rendszerben jelen van egy átlagos ϱ_0 érték körüli, kis szinuszos összetételfluktuáció:

$$\varrho(x, t) = \varrho_0 + A(t) \sin(kx), \quad (1.31)$$

ahol $A(t)$ a fluktuáció időfüggő amplitúdója, $k=2\pi/\lambda$ a hullámszám, amiben λ a hullámhossz.

Ezt behelyettesítve az (1.30) Cahn-Hilliard egyenletbe [31], a deriválások és lehetséges összevonások után azt kapjuk, hogy

$$\frac{dA(t)}{dt} = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2\kappa k^2}{f_0''} \right) k^2, \quad (1.32)$$

ahol a zárójelen belüli összeg előjele negatív és pozitív is lehet, azaz az adott fluktuáció növekedhet, de akár csökkenhet is. Amennyiben a kérdéses összeget 0-val egyenlővé tesszük, és behelyettesítjük a $k = 2\pi/\lambda$ hullámszámot, megkapjuk a λ_{krit} kritikus hullámhosszat:

$$\lambda_{\text{krit}} = \sqrt{-\frac{8\kappa\pi^2}{f_0''}}. \quad (1.33)$$

A spinodális tartományban a különböző lehetséges fluktuációk közül csak azok amplitúdója növekszik idővel, amelyek hullámhossza a λ_{krit} kritikus érték felett van, a többi csökken.

A spinodális bomlás leggyorsabban növekvő hullámhosszát az amplitúdó változási sebesség hullámhossz szerinti deriváltjából kaphatjuk meg:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[-\tilde{D} \left(1 + \frac{2\kappa k^2}{f_0''} \right) k^2 \right] = 0. \quad (1.34)$$

A zárójelek felbontása és k behelyettesítése után:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[-\tilde{D} \frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \tilde{D} \frac{32\kappa\pi^4}{f_0''\lambda^4} \right] = 0, \quad (1.35)$$

amelyből a deriválás elvégzése, majd átrendezés és egyszerűsítés után kifejezhető λ , amely ebben az esetben a spinodális bomlás leggyorsabban növekvő hullámhossza:

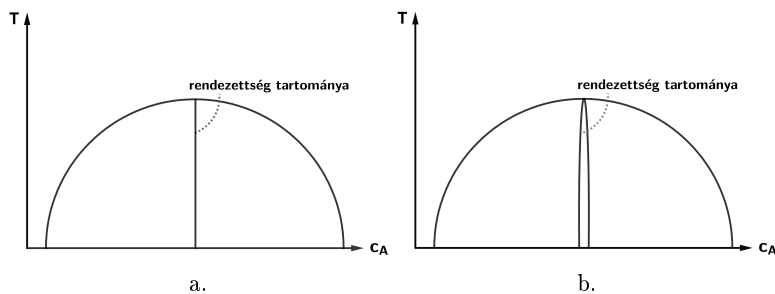
$$\lambda_{\text{leggyors}} = \sqrt{-\frac{16\kappa\pi^2}{f_0''}} = \sqrt{2}\lambda_{\text{krit}}. \quad (1.36)$$

1.1.8. Rendeződő rendszerek

Rendeződő rendszerek esetén a két anyag részecskéi számára kedvező a másik anyag részecskéivel kötést kialakítani, azaz a V szilárdoldat-paraméter negatív. Így a belsőenergia- illetve entrópiaváltozások összegeként adódó többlet szabadentalpia görbe negatív tartományban húzódó görbe

lesz, amelyen a különböző rendezett fázisokhoz tartozó szabadentalpia görbék egymástól elkülönülő, éles minimumokként jelentkeznek. A közös érintő módszerrel megszerkeszthető a rendszer fázisdiagramja, amelynek vázlatos példáit mutatja be az 1.8. ábra.

Az adott hőmérséklet-tartományokon jelen lévő, rendezett vegyületek sztöchiometrikus összetétellel jellemezhetők, amelyek általános jelölése A_mB_n . A rendezett fázisok lehetnek ezzel az összetétellel egzaktan megegyező, úgynevezett vonalfázisok (1.8.a. ábra), illetve a sztöchiometrikus összetételtől valamelyest eltérő összetétellel rendelkező fázisok is (1.8.b. ábra). Utóbbinál az eltérés lehetséges maximális mértékét a fázishoz tartozó szabadentalpia görbe szélessége határozza meg.



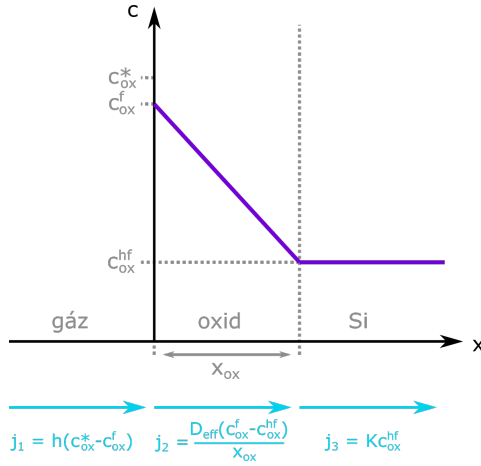
1.8. ábra. Rendeződő rendszerek stilizált fázisdiagramja a. vonalfázis, illetve b. keskeny egzisztenciartománnyal rendelkező rendezett fázis esetén. A mindkét al-ábrán látható "félkör" az 1.6. ábrához hasonlóan itt is az oldékonysági határokat szemlélteti vázlatosan.

Egy kritikus hőmérséklet alá hűtött keverékben a rendezett fázis kialakulása a fázisszeparáció metastabil tartományában tárgyalt nukleáció és növekedés folyamatához hasonlóan zajlik, azonban itt a kiváló szilárd nukleusz rendezett.

1.1.9. Szilárdtest-reakció

Amikor két, egymással érintkező szilárd anyag megfelelő mennyiségű (hő)energia hatására keveredik, és egy vagy több új, rendezett fázist hoz létre, szilárdtest-reakcióról beszélünk (a szakirodalom nevezi még szilárd-szilárd és szilárd fázisú reakciónak is).

Egy reakciótermék növekedésének legalapvetőbb leírását a Deal-Grove modell szolgáltatja, amely eredetileg a hordozók oxidálódása során történő oxidréteg-növekedés matematikai leírására született [32].



1.9. ábra. Összetételprofil adott pillanatban a szilícium (Si) oxidációjának kezdeti szakaszában. j_1 a gázból felültre áramló oxidáns (oxigén), j_2 az oxidon keresztülhaladó oxidáns áramsűrűségét, j_3 az oxidációs reakciónak megfelelő áramsűrűséget jelöli. h a transzportegyüttható gázfázisban, c_{ox}^* az oxidáns egyensúlyi összetétele az oxidban, c_{ox}^f az oxidáns pillanatnyi összetétele az oxid felszínén D_{eff} az effektív diffúziós együttható, $c_{\text{ox}}^{\text{hf}}$ az oxidáns pillanatnyi összetétele az oxid-Si határfelületnél, x_{ox} az oxidréteg vastagsága, K a reakciós ráta együttható az oxid-Si határfelületen [32].

A modell feltevése szerint egy fázishatárban az áramsűrűség arányos a fázishatáron érvényes aktuális és az egyensúlyi összetételek különbségével. Továbbá a növekvő fázison belül az áramsűrűség konstans, ami csak keskeny egzisztenciatarományon belül lehet érvényes. Amennyiben két, adott egyensúlyi összetételekkel rendelkező anyag közé ágyazott vegyületréteget tekintünk [33], vonalfázist feltételezve a benne felírható áramsűrűség gyakorlatilag homogén. Adott átmeneti idő után az új fázis határain, valamint a fázison belüli áramsűrűségek kiegyenlítődnek, és így felírható az új fázis növekedéséhez vezető, állandósult atomi transzport. Mindezek ismeretében levezethető az új réteg növekedési ütemét leíró differenciálegyenlet, amelynek integrálja becslést ad a w rétegvastagság időbeli fejlődésére:

$$t = A \cdot w^2 + B \cdot w, \quad (1.37)$$

ahol az A és B együtthatók a reakció és az új réteg tulajdonságait foglalják magukba [33]. Ebből a modelltől világosan kiderül, hogy a határfelületen jelen lévő gátak következtében a reakció kezdeti szakaszában a növekedés lineáris kinetikát követ, majd az idő teltével a parabolikus növekedés válik uralkodóvá.

1.2. Atomisztikus modellek

Atomi skálán a kontinuum modellek érvényüket veszítik, mert ezen a szinten az anyag már nem tekinthető folytonosnak. Azonban a technológiai fejlődésből következő méretcsökkenés az iparban szükségessé tette, hogy előre tudjuk jelezni, vagy meg tudjuk magyarázni a nanométeres skálán lezajló folyamatokat. Ezt teszik lehetővé a különböző atomisztikus modellek. A legelső és legismertebb atomisztikus megközelítés a kinetikus Monte Carlo módszer. Egy másik a kinetikus átlagtér modell, és a két megközelítés között helyezkedik el a debreceni közreműködéssel fejlesztett sztochasztikus kinetikus átlagtér modell.

1.2.1. Kinetikus Monte Carlo módszer

A Monte Carlo kifejezés az algoritmusok egy tág osztályára utal, amely a problémákat véletlenszámok használatával oldja meg. Az 1960-as években kezdtek kifejleszteni egy olyan Monte Carlo algoritmust, amely dinamikusan fejlődő rendszereket ír le állapotról állapotra. Ezt kinetikus Monte Carlo (KMC) módszernek nevezték el [34], és gyakran alkalmazzák az atomok mozgásának, diffúziójának szimulációjára. A KMC önmagában nem képes megjósolni a lehetséges átmenetek (ez esetben atomi ugrások) valószínűségét, így ezeket kísérletekből vagy más elméleti számításokból kell kinyernünk.

Attól függően, hogy a rendszerben csak bizonyos ugrások, vagy épp minden lehetséges ugrás bekövetkezik, megkülönböztetünk elutasításos KMC (rejection KMC, rKMC) és elutasítás nélküli KMC (rejection free KMC, rfKMC) algoritmusokat. Utóbbit gyakran nevezik egyszerűen KMC, vagy residence time, n-fold way, Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL) algoritmusnak is. Bár rKMC esetén jellemzően könnyebb lehet az adatkezelés, és gyorsabb a számítás, mindig az adott probléma határozza meg, melyik módszer használata előnyösebb. A 4. fejezetben végzett összehasonlításhoz például olyan residence time KMC algoritmuson alapuló szimulációk eredményeit használtuk fel, amelyben az ugrások rácsspecifikus irányokban valósulhatnak meg (utóbbi miatt az ilyen KMC módszereket atomisztikus vagy rács KMC módszereknek nevezik). Az algoritmus lépései a következők:

- I. lehetséges ugrások (atom–vakancia párok) listázása: Az egyes cserék megvalósulásának valószínűsége r_i ($i = 1, 2, \dots, N$), amely Arrhenius féle hőmérsékletfüggést mutat:

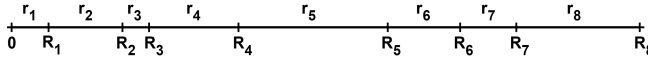
$$r_i \sim r_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{aktivációs},i}}{k_B \cdot T}\right), \quad (1.38)$$

ahol $E_{\text{aktivációs},i}$ az aktivációs energia, k_B a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet. Az aktivációs energia

$$E_{\text{aktivációs},i} = E_0 - E_i, \quad (1.39)$$

ahol E_0 a nyeregponti energia, E_i pedig kiszámítható például a legközelebbi szomszédokkal számított teljes kötési energiákból.

- II. kumulatív ugrási valószínűség számítása: tegyük fel, hogy egy BCC elemi cella közepében található a vakancia. Ebbe a vakanciába 8 helyről ugorhat be szomszédos atom, tehát $N = 8$.



1.10. ábra. Kumulált valószínűségek.

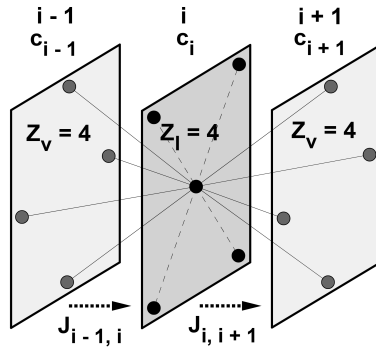
Az i . ugrásra a kumulált valószínűség $R_i = \sum_{j=1}^i r_j$ (1.10. ábra). Tegyük fel, hogy $r_1 = 0,2$, $r_2 = 0,4$, $r_3 = 0,3$. Ekkor $R_1 = 0 + r_1 = 0,2$, $R_2 = R_1 + r_2 = 0,6$, $R_3 = R_2 + r_3 = 0,9$.

- III. u_1 egyenletes eloszlású véletlenszám kisorsolása a $[0;1]$ intervallumban.
- IV. ugrás kisorsolása: az i . ugrás valósul meg, ha $R_{i-1} < u_1 \cdot R_N \leq R_i$. Például $R_5 < u_1 \cdot R_N \leq R_6$ esetén a 6-os ugrás valósul meg.
- V. ugrás megvalósítása
- VI. ugrási valószínűségek frissítése (ami változott)
- VII. új véletlenszám sorsolása: $u_2 \in [0;1]$
- VIII. idő léptetése: $t = t + \Delta t$, ahol $\Delta t = -\frac{1}{R_N} \cdot \ln\left(\frac{1}{u_2}\right)$, amely a Poisson-eloszlású folyamatból származtatható.

1.2.2. Egydimenziós kinetikus átlagtér modell

G. Martin 1990-ben publikálta modelljét [35], amellyel célja az volt, hogy feltételt találjon az ugrási frekvenciák megválasztására vonatkozóan egy kinetikus átlagtér modellben (kinetic mean field, KMF) úgy, hogy az a rendszert a termodinamikai egyensúlyba vigye.⁵

⁵Ez a modell nem összekeverendő azzal az átlagtér módszerrel, amelyben a rendszer összes részecskéjének hatását egy átlagos potenciáltérként veszik figyelembe, bár azzal ekvivalens eredményre vezet [36].



1.11. ábra. A kinetikus átlagtér modell mennyiségei lapcentrált köbös rácsban, (100) irányú atomi síkok esetén.

A Martin által használt, egydimenziós modellben az 1.11. ábrán vázolt módon képzeljük el az atomi síkokat, és rájuk merőleges irányban vizsgáljuk a kicserélődéssel létrejövő részecskeáramokat (J). Számunkra csak a különböző részecskék cseréje és a síkok összetétele (c) releváns. A kétkomponensű rendszerben az összetételek jellemzésére használt c atomtört a rácssíkon lévő atomok közül az A atomok hányadát jelöli. Ezért értéke $0 \leq c \leq 1$. Megjegyezzük, hogy a modell nevében az átlagtér jelentése, hogy egy rácshelyen az A atom megtalálási valószínűsége az adott sík átlagos összetételével változik, és a szomszédos rácshelyeken a megtalálási valószínűségek függetlenek. Az ilyen típusú átlagtér modelleket Bragg–Williams-féle átlagtér modelleknek nevezzük [36].

Az i . sík összetételének időegység alatti változása a síkba befolyó és a síkból kifolyó áramoktól függ:

$$\frac{dc_i}{dt} = +J_{i-1,i} - J_{i,i+1} . \quad (1.40)$$

Az i . síkból kifolyó áram

$$J_{i,i+1} = Z_v \cdot c_i \cdot (1 - c_{i+1}) \cdot \Gamma_{i,i+1} - Z_v \cdot (1 - c_i) \cdot c_{i+1} \cdot \Gamma_{i+1,i} , \quad (1.41)$$

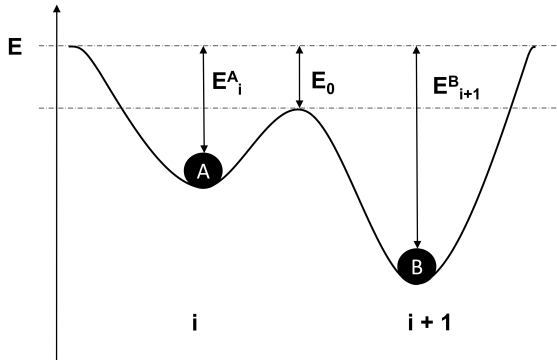
ahol c_i az A atom megtalálási valószínűsége az i . síkon, $\Gamma_{i,i+1}$ ugrási frekvencia megadja az időegység alatt bekövetkező helycserék számát. $\Gamma_{i,i+1}$ nem egyenlő $\Gamma_{i+1,i}$ -vel, mivel az előbbi esetében az ugrás előtt az i . síkon van A részecske, az $i+1$. síkon B részecske, utóbbi esetében pedig fordítva. A Z_v vertikális koordinációs szám a szomszédos síkban lévő legközelebbi szomszédok számát, míg a Z_l laterális koordinációs szám a síkbeli legközelebbi szomszédos részecskék számát adja meg (1.11. ábra). A kettő nem mindig egyenlő, rácstípus- és orientációfüggők.

Ha a folyamat termikusan aktivált, az ugrási frekvencia felírható a

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{aktivációs}}}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.42)$$

alakban, ahol ν a próbálkozási frekvencia, aminek értéke a Debye-frekvenciával arányos. Az ugrási frekvencia Arrhenius típusú hőmérséklet-függést mutat.

Az 1.12. ábrán a kristályban két, szomszédos síkban kötöten tartózkodó A és B részecskét láthatunk. Az A részecske kötési energiája E_i^A , a B részecske kötési energiája E_{i+1}^B , a nyeregpontri energia E_0 .



1.12. ábra. Két szomszédos síkban lévő A és B atom energetikai viszonyai. A kicsérelődéshez mindkét atomnak fel kell kerülnie a nyeregpontra, ezért az aktivációs energia $E_{\text{aktivációs}} = 2 \cdot E_0 - (E_i^A + E_{i+1}^B)$.

Ahhoz, hogy a részecskék helyet tudjanak cserélni, ki kell kerülniük a kötéseik által létrehozott potenciálgödörből. Az ehhez szükséges energiát aktivációs energiának nevezzük, és megadható a nyeregpontri (E_0) és kötési energia különbségekkel (1.12. ábra):

$$E_{\text{aktivációs}} = (E_0 - E_i^A) + (E_0 - E_{i+1}^B) = 2 \cdot E_0 - \underbrace{(E_i^A + E_{i+1}^B)}_{E_{i,i+1}} \quad (1.43)$$

Az atomok kötési energiája az 1.1.7. fejezetben ismertetett V_{AA} , V_{BB} , V_{AB} párkölcsönhatási energiákból számolható. Így az i . síkon tartózkodó A vagy

B részecske kötési energiája az alábbi formában adható meg:

$$\begin{aligned}
 E_i^A &= Z_v \cdot c_{i-1} \cdot V_{AA} + Z_v \cdot (1 - c_{i-1}) \cdot V_{AB} + \\
 &+ Z_l \cdot c_i \cdot V_{AA} + Z_l \cdot (1 - c_i) \cdot V_{AB} + \\
 &+ Z_v \cdot c_{i+1} \cdot V_{AA} + Z_v \cdot (1 - c_{i+1}) \cdot V_{AB} = \\
 &= Z_v \cdot [(c_{i-1} + c_{i+1}) \cdot V_{AA} + (1 - c_{i-1} + 1 - c_{i+1}) \cdot V_{AB}] + \\
 &+ Z_l \cdot [c_i \cdot V_{AA} + (1 - c_i) \cdot V_{AB}] \tag{1.44}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_i^B &= Z_v \cdot c_{i-1} \cdot V_{AB} + Z_v \cdot (1 - c_{i-1}) \cdot V_{BB} + \\
 &+ Z_l \cdot c_i \cdot V_{AB} + Z_l \cdot (1 - c_i) \cdot V_{BB} + \\
 &+ Z_v \cdot c_{i+1} \cdot V_{AB} + Z_v \cdot (1 - c_{i+1}) \cdot V_{BB} = \\
 &= Z_v \cdot [(c_{i-1} + c_{i+1}) \cdot V_{AB} + (1 - c_{i-1} + 1 - c_{i+1}) \cdot V_{BB}] + \\
 &+ Z_l \cdot [c_i \cdot V_{AB} + (1 - c_i) \cdot V_{BB}] .
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{i,i+1} &= (E_i^A + E_{i+1}^B) = [Z_v \cdot (c_i + c_{i+1}) + Z_l \cdot c_{i+1}] \cdot (V_{AB} - V_{BB}) + \\
 &+ [Z_v \cdot (c_{i-1} + c_i) + Z_l \cdot c_i] \cdot (V_{AB} - V_{AA}) - \\
 &- \underbrace{Z \cdot (V_{AB} + V_{BB})}_{\text{konstans}} \tag{1.45}
 \end{aligned}$$

Itt a $Z = Z_l + 2 \cdot Z_v$ a legközelebbi szomszédok száma.

A párkölcsönhatási energiák nehezen mérhető mennyiségek, ezért jobb, ha makroszkopikusan mérhető mennyiségekhez köthető paramétereket használunk. Amennyiben nem akarjuk a szimulációk eredményét valós időskálához illeszteni, a három helyett kettő paraméter is elegendő, mivel az (1.45) kifejezésben a $-Z(V_{AB} + V_{BB})$ tag csak az időt skálázza. Az egyik az 1.1.7. fejezetben ismertetett V szilárdoldat-paraméter,

$$V = V_{AB} - \left(\frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right) .$$

A másik paraméter az összetételfüggő diffúziós együtthatót jellemző M paraméter: amennyiben a diffúziós együttható összetételfüggése

$$D(c) = D_0 \cdot \exp(m \cdot c) \tag{1.46}$$

alakú, akkor [37]

$$M = k_B \cdot T \cdot \frac{m}{2 \cdot Z} = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2} . \tag{1.47}$$

Lényegében a V az egyensúlyi állapotot határozza meg, az M pedig a hozzá vezető kinetikát. A párkölcsönhatási energiák és az újonnan bevezetett két paraméter közötti kapcsolat:

$$\begin{aligned} V_{AB} - V_{BB} &= V + M \quad \text{és} \\ V_{AB} - V_{AA} &= V - M . \end{aligned} \quad (1.48)$$

Ezeket helyettesíthetjük be az (1.45) egyenletbe.

1.2.3. Háromdimenzós kinetikus átlagtér modell

A kinetikus átlagtér modell háromdimenzióra való általánosítását A. M. Gusak és munkatársai végezték el [38]. Ebben a modellben a c_i atomtörtet az egyes rácshelyeken értelmezzük mint megtalálási valószínűséget, a $\Gamma_{i,j}$ ugrási frekvenciát pedig két szomszédos rácshely között számoljuk (1.13. ábra).

A megtalálási valószínűség időbeli változása az i . rácshelyen

$$\frac{dc_i}{dt} = - \sum_{j=1}^Z J_{i,j} , \quad (1.49)$$

ahol Z a legközelebbi szomszédok száma. Ismét a Bragg-Williams közelítéssel élve, két rácshely között a megtalálási valószínűségek árama a

$$J_{i,j} = c_i \cdot (1 - c_j) \cdot \Gamma_{i,j} - (1 - c_i) \cdot c_j \cdot \Gamma_{j,i} \quad (1.50)$$

módon számolható. A pozitív $J_{i,j}$ az A atomok i . rácspontból kifelé mutató anyagáramát (megtalálási valószínűség áramát) jelöli, és $J_{i,j} = -J_{j,i}$.

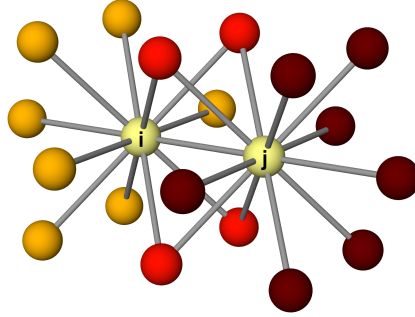
Fejtsük ki a

$$\Gamma_{i,j} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot E_0 - E_{i,j}}{k_B \cdot T}\right) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot E_0 - (E_i^A + E_j^B)}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.51)$$

ugrási frekvenciát. Ha tudjuk a párkölcsönhatásokból számolható

$$\begin{aligned} E_i^A &= \sum_{l=1}^Z [c_l \cdot V_{AA} + (1 - c_l) \cdot V_{AB}] \quad \text{és} \\ E_j^B &= \sum_{n=1}^Z [c_n \cdot V_{AB} + (1 - c_n) \cdot V_{BB}] \end{aligned} \quad (1.52)$$

kötési energiákat, ahol l az i . rácshely szomszédait, n pedig a j . rácshely szomszédait jelöli (1.13. ábra), akkor a kicserélődő atomok kötési energiá-



1.13. ábra. Két szomszédos részecske és szomszédaiak sematikus ábrája a térfogatban FCC rács esetén [39].

jának összege, azaz $E_{i,j} = E_i^A + E_j^B$ kiszámítható:

$$\begin{aligned}
 E_i^A + E_j^B &= \sum_{l=1}^Z [c_l \cdot V_{AA} + (1 - c_l) \cdot V_{AB}] + \sum_{n=1}^Z [c_n \cdot V_{AB} + (1 - c_n) \cdot V_{BB}] = \\
 &= V_{AA} \cdot \sum_{l=1}^Z c_l + V_{AB} \cdot \sum_{l=1}^Z (1 - c_l) + V_{AB} \cdot \sum_{n=1}^Z c_n + V_{BB} \cdot \sum_{n=1}^Z (1 - c_n) = \\
 &= V_{AA} \cdot \sum_{l=1}^Z c_l + Z \cdot V_{AB} - V_{AB} \cdot \sum_{l=1}^Z c_l + \\
 &\quad + V_{AB} \cdot \sum_{n=1}^Z c_n + Z \cdot V_{BB} + V_{BB} \cdot \sum_{n=1}^Z c_n = \\
 &= \underbrace{(V_{AA} - V_{AB})}_{M-V} \cdot \sum_{l=1}^Z c_l + Z \cdot V_{AB} + \underbrace{(V_{AB} - V_{BB})}_{M+V} \cdot \sum_{n=1}^Z c_n + Z \cdot V_{BB} .
 \end{aligned} \tag{1.53}$$

Így eredményül azt kapjuk, hogy

$$E_{i,j} = \underbrace{(M - V) \cdot \sum_{l=1}^Z c_l + (M + V) \cdot \sum_{n=1}^Z c_n}_{\hat{E}_{i,j}} + Z \cdot (V_{AB} + V_{BB}) . \tag{1.54}$$

Az első összegzés az i . rácshely legközelebbi szomszédaira vonatkozik, míg a második a j . rácshely szomszédaira. A $Z \cdot (V_{AB} + V_{BB})$ tag nem függ a

koncentrációtól, és felhasználva, hogy

$$\Gamma_{i,j} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot E_0 - E_{i,j}}{k_B \cdot T}\right) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot E_0}{k_B \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{i,j}}{k_B \cdot T}\right), \quad (1.55)$$

ahol az $E_{i,j}$ -s tagot az (1.54) egyenlet segítségével átírhatjuk

$$\exp\left(\frac{E_{i,j}}{k_B \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{Z \cdot (V_{AB} + V_{BB})}{k_B \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\hat{E}_{i,j}}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.56)$$

alakúra, megkapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,j} &= \nu \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{2 \cdot E_0 + Z \cdot (V_{AB} + V_{BB})}{k_B \cdot T}\right)}_{\Gamma_0} \cdot \exp\left(\frac{\hat{E}_{i,j}}{k_B \cdot T}\right) \\ \Gamma_{i,j} &= \Gamma_0 \cdot \exp\left(\frac{\hat{E}_{i,j}}{k_B \cdot T}\right). \end{aligned} \quad (1.57)$$

Itt Γ_0 tartalmazza a koncentrációfüggetlen tagokat, és csak az időt skálázza. A szimulációban az ugrási frekvenciákat Γ_0 -val normáljuk, mert nem akarjuk valódi időskálához illeszteni az eredményeket.

1.2.4. Sztochasztikus kinetikus átlagtér modell

A Debreceni és Cherkasy-i Egyetem munkatársaival végzett munka célja egy új szimulációs módszer kifejlesztése és folyamatos bővítése. Ennek eredménye a sztochasztikus kinetikus átlagtér modell (Stochastic Kinetic Mean Field Model, SKMF) [40, 41]. A módszer a 3D KMF modellen alapul [35, 38], amelyet a dinamikus, "memória nélküli" Langevin-zaj bevezetésével sztochasztikussá tett a kutatócsoport. Erre azért volt szükség, mert zaj nélkül – KMF esetben – nem tud megindulni a kiválás a fázisszeparációs, metastabil tartományban. Az így kapott modell a kinetikus Monte Carlo (KMC) modellhez hasonló eredményt ad, bár kisebb számítási kapacitást igényel, és algoritmusa is egyszerűbb. Egy SKMF futtatás eredménye meg egyezhet több KMC futtatás eredményének átlagával [41]. Ez az SKMF modellt statisztikai célokra is ideálissá teszi.

A zaj bevezetése a rácshelyek között értelmezett áramok additív taggal való bővítésével történt. Így

$$\begin{aligned} J_{i,j} &= J_{i,j}^{\text{MF}} + \delta J_{i,j}^{\text{Lang}} \\ J_{j,i} &= J_{j,i}^{\text{MF}} + \delta J_{j,i}^{\text{Lang}} \end{aligned} \quad (1.58)$$

ahol $J_{i,j}^{\text{MF}}$ és $J_{j,i}^{\text{MF}}$ az átlagtér modell által jósolt áramok, $\delta J_{i,j}^{\text{Lang}}$ és $\delta J_{j,i}^{\text{Lang}}$ pedig a dinamikus Langevin-zaj tagok:

$$\begin{aligned}\delta J_{i,j}^{\text{Lang}} &= c_i (1 - c_j) \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \sqrt{3} (2u_1 - 1) , \\ \delta J_{j,i}^{\text{Lang}} &= c_j (1 - c_i) \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \sqrt{3} (2u_2 - 1) ,\end{aligned}\tag{1.59}$$

ahol A_n a zajamplitúdó, dt a szimulációs időlépés és u_1 és u_2 független, egyenletes eloszlású véletlenszámok a $[0;1[$ intervallumban. A \sqrt{dt} -vel való osztás a szimulációnk eredményeinek dt -függetlenségét garantálja [41]. Így a megtalálási valószínűségekkel lényegében egy $[-\sqrt{3} \cdot A_n/\sqrt{dt} , \sqrt{3} \cdot A_n/\sqrt{dt}]$ intervallumba eső egyenletes eloszlású véletlenszámot szorzunk meg, amelynek szórása éppen A_n/\sqrt{dt} . A szimulációban A_n -t $\sqrt{\Gamma_0}$ -val normáljuk, dt -t pedig Γ_0 reciprokával. A sztochasztikusság bevezetése a rendszerbe számos más módon is megtörténhet (például egy opció lehet a normál eloszlású zaj, amelyet a Box-Muller transzformáció [42] generál két egyenletes eloszlású véletlenszámból a $[0;1[$ intervallumon).

2. fejezet

Kísérleti háttér

2.1. Használt módszerek

2.1.1. Atomi rétegleválasztás (ALD)

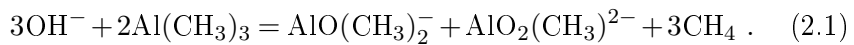
Az atomi rétegleválasztás (atomic layer deposition, ALD) olyan technika, amely tetszőleges alakú, háromdimenziós szerkezetek precízen kontrollálható vastagságú vékonyrétegekkel való bevonását teszi lehetővé (pl. [43, 44]). Az eljárás során a reaktorkamrába egymás után bejuttatott, gázhalmazállapotú prekurozok a hordozó felületével telítésig reagálva létrehoznak egy egyenletes vékonyréteget (a prekursorok kamrába juttatását pulzusnak nevezzük). Minden pulzust egy nitrogén (N_2) vagy argon (Ar) vivőgáz segítségével történő öblítési lépés választ el, amely során eltávolítjuk a megmaradt prekursorokat és meg nem kötött reakciótermékeket. Az öblítés biztosítja, hogy egy pulzus alkalmával csak a bevonni kívánt minta felületén történjen reakció, a gáztérben ne. Egy gyártási ciklus a kívánt anyagból készült bevonat monorétegének¹ létrejöttével és a fölösleges anyagok kiöblítésével zárul. A ciklust annyiszor ismételjük, amennyiszor az szükséges a kívánt vastagságú vékonyréteg létrehozásához. A szükséges ciklusszámot az előzetes tesztek alapján meghatározott leválasztási sebességgel (growth per cycle, GPC) becsülhetjük meg. A rétegleválasztási folyamatot befolyásolja a reaktorkamrában uralkodó hőmérséklet, a nyomás, a pulzusok és öblítések ideje stb. Fontos, hogy az ALD során a rétegnövekedés csak adott hőmérséklet-tartományban ideális: a leválasztási sebesség ezen belül csak elhanyagolható mértékben függ a hőmérséklettől, de a tartományon kívül eső hőmérsékleten a növekedést befolyásoló nemkívánatos fizikai és kémiai folyamatok léphetnek fel. Az elmúlt évtizedekben számos anyag leválasztása vált lehetővé az ALD berendezésekben, és mivel egy berendezés általában több prekursor anyaggal van ellátva, így multirétegek gyártására is lehetőségünk van. Az ALD berendezések általában több üzemmódban működtethetők; munkám

¹A gyakorlatban a keletkező monoréteg nem fedi be tökéletesen a felületet.

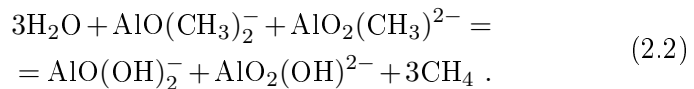
során termikusan segített atomi rétegleválasztást alkalmaztam, amely esetén a kémiai reakciókhoz szükséges energiát a kamra felfűtésével biztosítjuk.

Az egyik leggyakrabban használt prekuzorpár a víz (H_2O) és a trimetilaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, röviden TMA), amelyek felhasználásával Al_2O_3 vékonyréteget állíthatunk elő. A rétegépülés egy ciklusa (2.1. ábra):

- I. Adott mennyiségű TMA-t engedünk a kamrába, ahol telítésig reagál a minta felületén lévő hidroxil (OH^-) csoportokkal:



- II. N_2 gázzal átöblítjük a kamrát, ami így eltávolítja a megmaradt prekuzort, valamint a felülethez nem kötődő reakcióterméket (metán).
- III. Beengedjük a másik prekuzort, a vízgőzt, amely ismét telítésig reagál a minta felületén:



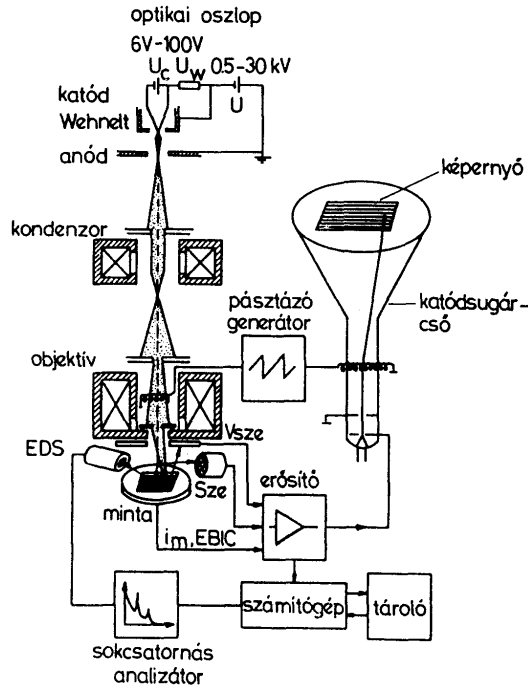
A reakció lejátszódása után a minta felületén kialakult az első egyenletes Al_2O_3 monoréteg; a következő ciklust az ehhez csatlakozó OH csoportok teszik lehetővé.

- IV. Az N_2 öblítés ismét eltávolítja a kimaradt prekuzort, valamint a reakcióterméket (metán). Ezzel véget ért az első ciklus.

A fenti ciklus annyiszor ismétlődik, amíg el nem érjük a kívánt rétegvastagságot.

Bár a TMA a legnépszerűbb prekuzor anyag Al_2O_3 rétegyártásban, mivel rendkívül erős Al-O kötések képes létrehozni, piroforos tulajdonsága miatt rendkívüli reakciókészség és illékonyság jellemzi, ami különleges tárolási és kezelési óvintézkedéseket igényel. Emellett Al-C kötések is tartalmaz, ami nem kívánt szén beépülését eredményezheti a rétegbe [45].

és segítségükkel topográfiai, esetleg kémiai információt kaphatunk.



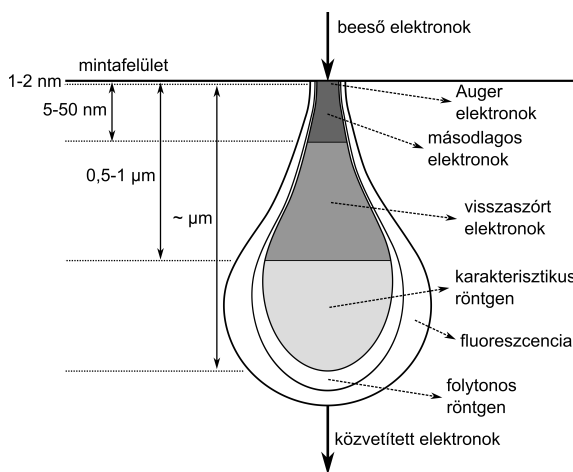
2.2. ábra. Egy hagyományos pásztázó elektronmikroszkóp vázlatos felépítése [46].

A beeső elektronnyaláb által gerjesztett mintafelület-részt kölcsönhatási térfogatnak nevezzük, amelynek alakja függ a gyorsítófeszültségtől és a mintát alkotó anyagok rendszámától. Ezen a térfogaton belül az információs térfogattól jönnek azok a jelek, amelyeket detektálunk. A kölcsönhatási térfogattól származó jeleket keletkeztetjük, ezekből egy átlagos SEM-ben leggyakrabban a következőket használják (a felsorolt jeltípusokat és jellemző keletkezési mélységeiket a 2.3. ábra szemlélteti):

- Szekunder elektronok (Secondary electrons, SE): a beeső nyaláb által, az atomok legkülső héjáról "kilökött" elektronok, amelyek energiája 50 eV-nál kisebb. Hozamuk nem függ a rendszámtól, így csak topográfiai információt adnak, de ezekkel érhető el a legjobb laterális felbontás. Detektálásukra Everthart-Thornley (ET) vagy az elektronoszlop egyik lencséjébe épített, kis munkatávolság esetén is jól alkalmazható szekunder elektron detektort alkalmazunk.
- Visszaszórt elektronok (Backscattered electrons, BSE): az elektronmaggal történő rugalmas kölcsönhatásból származó elektronok, amelyek energiája 50 eV-nál nagyobb. Hozamuk erősen függ a rendszámtól,

így a topográfiai mellett kémiai információ is nyerhető. Detektálásukra az elektronoszlop másik lencséjébe épített visszaszórt elektron detektort alkalmazzuk.

- Röntgensugárzás: a beérkező elektron egy belső héjat ionizál, a keletkező lyukba egy szomszédos héjon lévő, magasabb energiájú elektron ugrik be, amely az energiaszintek különbségének megfelelő energiát karakterisztikus röntgensugárzás formájában kisugározza. Csak a belső héjak energiakülönbségétől függ, és egyáltalán nem érzékeny arra, hogy az atom milyen kémiai környezetben van. Így az elemek minőségi analizésére használható. Emellett az atomok potenciálterében lassuló elektronok elektromágneses sugárzás (fékezési röntgensugárzás) formájában bocsátják ki mozgási energiájukat, amely folytonos röntgenspektrumot eredményez. Egy tipikus röntgenspektrumban tehát a karakterisztikus röntgensúcsok egy folytonos spektrumon ülnek. A röntgenspektrum felvétele esetünkben energiadiszperzív röntgenspektrométer (EDS) segítségével történik.



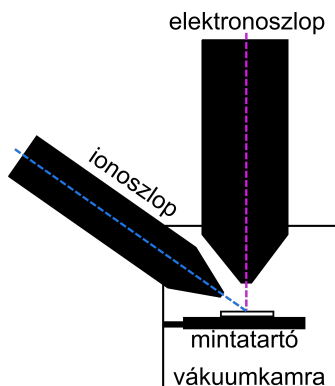
2.3. ábra. A kölcsönhatási térfogatban általánosan használt jeltípusok és jellemző mélységeik.

Az elektronmikroszkóphoz társított ionágyú és ionoptikai rendszer (2.4. ábra) a SEM-hez hasonló leképezés mellett a minta felületének mikromegmunkálását is lehetővé teszi. Egy ilyen összetett berendezés előnye, hogy az elektronmikroszkóppal történő megfigyelés mellett egyidejűleg végezhető olyan precíz műveletek mint

- a minta fizikai megmunkálása (porlasztás, őrlés, vágás, ásás),

- nanorétegek, mintázatok leválasztása, vagy különböző formájú nanoobjektumok építése a könnyedén cserélhető gázprekursorok segítségével,
- kémiai maratás reaktív gázok segítségével.

Mindez azt is lehetővé teszi, hogy a minta felületéből néhány tíz nanométer vastag lamellákat készítsünk, és azokat nagy elektronáram és pásztázó transzmissziós elektrondetektor alkalmazásával vizsgáljuk. Az elkészült lamellák szükség esetén a hagyományos, nagyobb feloldással rendelkező transzmissziós elektronszkópokba is áthelyezhetők.



2.4. ábra. A FIB-SEM berendezés vázlatos elrendezése.

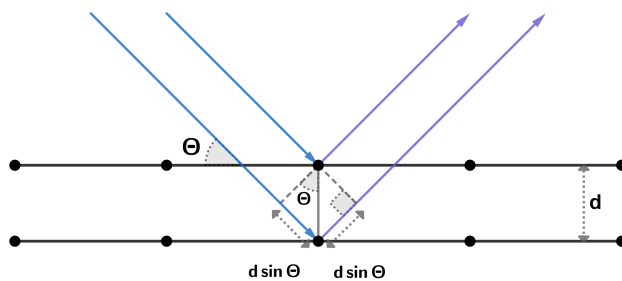
2.1.3. Súrlódó beesésű röntgendiffrakció (GIXRD)

A súrlódó beesésű röntgendiffrakció (grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD) a vékonyrétegek karakterizációjára gyakran alkalmazott, roncsolásmentes módszer.

A röntgendiffrakciós módszerek alapja, hogy amikor egy kristályos szerkezetű anyagra Θ szögben röntgensugárzást bocsátunk, a kristály párhuzamos síkjairól visszaverődő sugarak erősíthetők, vagy gyengíthetők (akár ki is olthatják) egymást (2.5. ábra). Az erősítés feltételét a Bragg-egyenlet fogalmazza meg:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (2.3)$$

ahol n egy egész szám, λ a röntgensugárzás hullámhossza, d a reflektáló rétegek közötti távolság, Θ a diffrakciós szög [47]. Akkor erősítik egymást a d távolságban lévő síkokról visszaverődő röntgensugarak, ha a közöttük lévő $2d \sin \Theta$ optikai úthosszkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse.

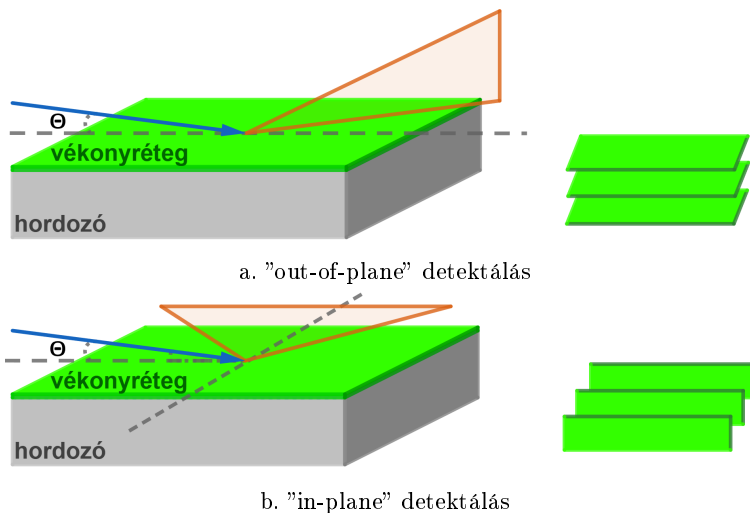


2.5. ábra. A beeső hullámok diffrakciója kristályos anyagon.

A klasszikus, szimmetrikus (Bragg-Brentano) röntgendiffrakciós mérés során a besugárzás és detektálás szögét együtt változtatják, és úgymond 2Θ szögenként veszik fel a diffrakciós mintázatot, mivel a beeső nyalábhoz képest Θ szögben lévő Bragg-síkkal rendelkező krisztallitok a beeső nyalábhoz képest 2Θ (a diffraktáló síkokhoz képest Θ) szögben diffraktálnak. Az intenzitásmaximumok helyzetéből meghatározzák a minta kristályszerkezetének d rácssíktávolságait. Mivel minden kristályos fázis egyedi rácssíktávolsággal (diffrakciós mintázattal) rendelkezik, ezért a röntgenadatbázisokban fellelhető adatokkal összehasonlítva meghatározhatók [47].

Mivel röntgensugárra az anyagok törésmutatója egynél kisebb, de egyhez nagyon közeli érték az anyaggal való gyenge kölcsönhatás miatt, ezért a teljes visszaverődés szöge nagyon kicsi. A kritikus szögtől kicsit nagyobb, de még mindig nagyon kicsi szögben besugározva a mintát olyannyira lecsökkenthető a sugár behatolási mélysége, hogy ezáltal lehetővé válik közvetlenül a felületekből vagy vékonyrétegekből jövő jelek mérése, a térfogattól vagy hordozóból érkező nagyintenzitású jelek nélkül. Ezt használják ki GIXRD esetén, ahol a beeső nyaláb szögét a teljes visszaverődés kritikus beesési szögéhez közeli (tipikusan $\Theta < 3^\circ$) értéken rögzítik [48], míg a detektort mozgatják. Mivel kicsivel a kritikus szög felett vagyunk, ezért a nyaláb egy része a felületről visszaverődik, míg másik része a mintába hatol, és ott a határfelületről verődik vissza. A kis beesési szög további előnye, hogy a röntgennyaláb foltátmérője a minta felületén nagyobb lesz, ami nagyobb kölcsönhatási térfogatot és így intenzívebb jelet eredményez felületek és vékonyrétegek esetén a klasszikus Bragg-Brentano geometriához viszonyítva. A diffrakciós mintázatot itt is 2Θ szögenként veszik fel [49], azonban a detektor több tengelyen való mozgatásával különböző síksokaságokból nyerhető információ [50]: "out-of-plane" módban a detektált síksokaság párhuzamos a minta felszínével, míg "in-plane" módban a felületre merőleges síksokaságot detektáljuk (a síkok normálisa a minta síkjában van) (2.6. ábra). A kétféle detektálással együttesen nyert információ pedig még teljesebb képet

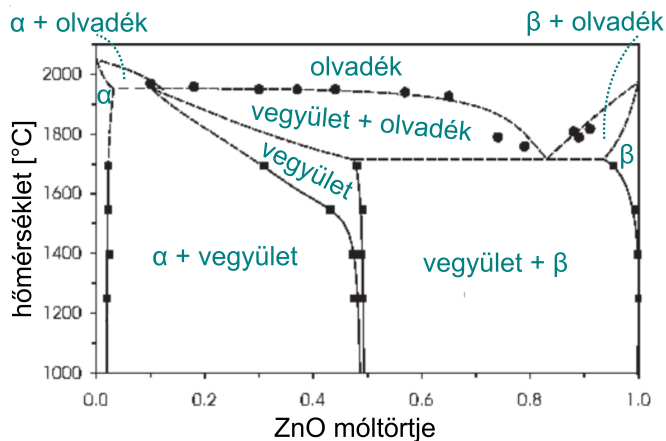
szolgáltató a vékonyréteg szerkezetéről.



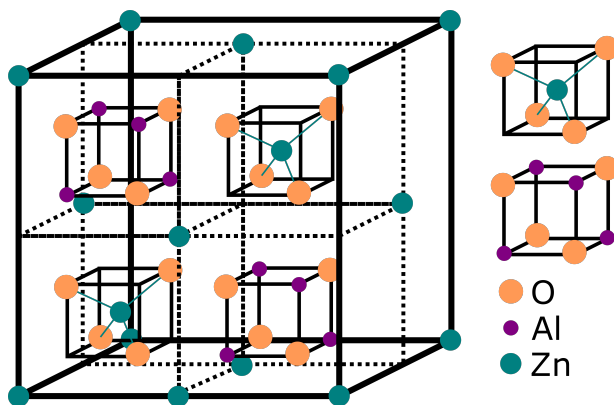
2.6. ábra. A sűrűdő beesésű röntgendiffrakció két lehetséges módja. A kék nyíl a mintára Θ szögben érkező röntgensugár irányát, a narancssárga tartományok a minta síkjára merőleges (a.), illetve azzal párhuzamos (b.) detektálási irányokat jelölik.

2.2. Vizsgált rendszer

Az alumínium-oxid (Al_2O_3) – cink-oxid (ZnO) kétalkotós rendszer az alkalmazási potenciál ellenére sem számít alaposan tanulmányozott rendszernek, mivel a szakirodalomban mindössze egy fázisdiagram lelhető fel, és az abban feltérképezett hőmérsékleti tartomány sem megy 1000°C alá [51]. A rendelkezésünkre álló fázisdiagramból (2.7. ábra) kiderül, hogy a ZnO és Al_2O_3 vegyületet képez, amelynek sztöchiometriája változhat a hőmérséklettel. Azonban a hőmérséklet csökkenésével az egzisztenciartomány olyannyira leszűkül, hogy az általunk alkalmazott hőmérsékleten (700°C) – amely ezen a fázisdiagramon már nem szerepel – a vegyületfázis rendezett vonalfázis lesz, amely a ZnAl_2O_4 képlettel felírható cink-aluminát spinell. A spinellcsoport tagjai azok az AB_2X_4 általános képlettel jelölt, köbös szerkezetű kristályok, amelyekben X a köbös szoros pakolású anion (normál esetben oxigén), A és B pedig az oktaédes és tetraédes helyek egészét vagy részét elfoglaló kationok [52, 53], amelyek tipikusan $+2$, illetve $+3$ vegyértékkel rendelkeznek. ZnAl_2O_4 esetén a köbös szoros pakolású helyeken az O^{-2} , az oktaédes helyeken a Zn^{+2} , a tetraédes helyeken pedig az Al^{+3} ionok állnak.



2.7. ábra. Az Al_2O_3 – ZnO kétalkotós rendszer fázisdiagramja [51]. Az egyes tartományokat feliratok jelölik; α az Al_2O_3 -ban, β a ZnO -ban gazdag szilárd tartományt jelöli.



2.8. ábra. A ZnAl_2O_4 szerkezeti modellje.

Eredmények

3. fejezet

Ionimplantált minták hőkezelése során lejátszódó nanorészecskeképződés

3.1. Bevezetés

Az alacsony energiájú ionimplantáció olyan technika, amely többféle alkalmazásban is utat találhat magának (például nemfelejtő memóriák [54, 55], egyelektron tranzisztorok [56], fotonikai [57–59] és hatékonyabb fotovoltaikus eszközök [60, 61], katalitikus felületek [62] gyártása), hiszen a választott anyagtól, az ionenergiától, a felületegységbe sugárzott ionok teljes számától (felületi besugárzott ionsűrűség), az ionáramtól és a szubsztrát hőmérsékletétől stb. függően már önmagában is sokféle eredményt hozhat. Az eljárás lehetőséget nyújt olyan két- vagy több alkotós rendszer létrehozására, amelyet egymással nem keveredő anyagok alkotnak; a folyamattal leggyakrabban előállított rendszerek némelyike is fázisszeperálódó mátrix és implantált anyagpárokat használ, pl. nemesfémionokkal implantált oxid dielektromos mátrixok [59, 63]. Míg az apró nanorészecskék korlátozott térfogatában az ilyen fázisszeperálódó rendszerek gyakran képesek stabil ötvözeteket alkotni [64, 65], addig egy vékonyréteg mátrixban az implantált atomok új fázisokat alakíthatnak ki, és ez a szétválás beágyazott nanorészecskék keletkezéséhez vezethet. Bár utóbbi esetben a rendszer térfogata nem olyan korlátozott, mint egy nanorészecskében, a szétválási folyamatot mégis erősen befolyásolhatja két határfelület implantált anyaghoz viszonyított közelsége. Ezek a felületek:

i) A minta környezettel érintkező felülete, a szabad felület, amelyen keresztül általában az implantációs folyamat is végbemegy. A szabad felületen a rendszer érintkezhet olyan környezettel, amely hatással van az implantált részecskékre (pl. [66–68]).

ii) A minta hordozóval érintkező határfelülete, amelyen a szabad felülethez hasonlóan szintén felléphet szegregáció [69].

Ebben a fejezetben ismertetek egy ionimplantált vékonyréteg számítógépes szimulációjára alkalmas modellt, amely az eredeti, 2016-ban publikált SKMF (sztochasztikus kinetikus modellezési keretrendszer) [40, 41] és a 2021-ben publikált 3DO-SKMF (3D-objektum sztochasztikus kinetikus modellezési keretrendszer) [70] modellekre épül. A modellben szereplő felületi paraméterek hatásainak általános vizsgálata után egy konkrét probléma keretein belül bemutatom a modell egy speciális alkalmazási lehetőségét.

3.2. A modell

Az ionimplantált minta hőkezelési szimulációjára kifejlesztett modell a 3DO-SKMF modellhez képest egyszerűbb képleteket használ, mivel annak számos aspektusa itt nem került felhasználásra; ezen kívül a szilárdoldat-paraméter összetételfüggését sem veszi figyelembe. Az elméleti áttekintés 1.2.4. fejezetében bemutatott módon rögzített háromdimenziós rácsot definiálunk, amelyben annak valószínűsége, hogy egy kétalkotós rendszerben az i . rácshelyet egy implantált A atom foglalja el, a számolt c_i betöltési valószínűség adja majd meg (B mátrixatom esetén pedig $1 - c_i$). Az eredeti SKMF modellhez hasonlóan x és y irányban periodikus határfeltételeket alkalmazunk, de függőleges irányban a rendszer véges, ugyanis felülről valamilyen környezethez (environment, E) kapcsolódik, alulról pedig egy hordozó (substrate, S) határolja.

Ennek fényében módosultak a kölcsönhatási energiák 1.2.3. fejezetben ismertetett kifejezései ((1.52) egyenlet). Így a h . (i . vagy j .) rácshelyen lévő X (A vagy B) atom teljes kölcsönhatási energiája az alábbi módon írható fel:

$$E_h^X = \sum_{hn=1}^{p_h} c_{hn} V_{AX} + \sum_{hn=1}^{p_h} (1 - c_{hn}) V_{XB} + e_h V_{XE} + s_h V_{XS}, \quad (3.1)$$

ahol feltételezzük, hogy az adott rácshely első koordinációs héja $Z = p_h + e_h + s_h$ rácshelyből áll, ahol Z a használt rács koordinációs száma, p_h a h . rácshely kötéseinek száma a rendszeren belül, e_h a h . rácshelyen lévő atom és a környezet között kialakult kötések száma, míg s_h a h . helyen lévő atom és a mátrixanyag alatti hordozó között kialakult kötések száma. A mintán belül kialakult kötések esetén annak a valószínűsége, hogy a szomszédos hn . rácshelyet A vagy B foglalja el, c_{hn} és $1 - c_{hn}$. A hordozót és a környezetet egyaránt tisztának tekintjük, a rendszer A és B anyagaival csak kémiai kölcsönhatásokat létesíthetnek, anyagátadás nincs. A különböző atomok között értelmezett V_{AA} , V_{BB} és V_{AB} párkölcsönhatási energiákhoz hasonlóan V_{AS}

és V_{BS} a hordozó és az A, illetve B anyagok közötti kölcsönhatási energia. V_{AE} és V_{BE} ugyanezt jelzi a környezetre vonatkozóan.

$E_{i,j} = E_i^A + E_j^B$, azaz a kicserélődő atomok kölcsönhatási energiájának összege:

$$\begin{aligned}
 E_i^A + E_j^B &= (M - V) \sum_{in=1}^{p_i} c_{in} + (M + V) \sum_{jn=1}^{p_j} c_{jn} \\
 &+ Z \underbrace{(V_{AB} + V_{BB})}_{2\varepsilon_0} + \frac{1}{2} (p_i - p_j) V \\
 &+ (e_i + e_j) \underbrace{\left(\frac{V_{AE} + V_{BE}}{2} - \underbrace{\frac{V_{AB} + V_{BB}}{2}}_{\varepsilon_0} \right)}_{\varepsilon_E} \\
 &+ (s_i + s_j) \underbrace{\left(\frac{V_{AS} + V_{BS}}{2} - \underbrace{\frac{V_{AB} + V_{BB}}{2}}_{\varepsilon_0} \right)}_{\varepsilon_S} \\
 &+ (e_i - e_j) \underbrace{\left(\frac{V_{AE} - V_{BE}}{2} - \underbrace{\frac{V_{AA} - V_{BB}}{4}}_{M/2} \right)}_{\sigma_E} \\
 &+ (s_i - s_j) \underbrace{\left(\frac{V_{AS} - V_{BS}}{2} - \underbrace{\frac{V_{AA} - V_{BB}}{4}}_{M/2} \right)}_{\sigma_S},
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

röviden

$$\begin{aligned}
 E_i^A + E_j^B &= (M - V) \sum_{in=1}^{p_i} c_{in} + (M + V) \sum_{jn=1}^{p_j} c_{jn} \\
 &+ 2Z\varepsilon_0 + \frac{1}{2} V (p_i - p_j) \\
 &+ \varepsilon_E (e_i + e_j) + \varepsilon_S (s_i + s_j) \\
 &+ \sigma_E (e_i - e_j) + \sigma_S (s_i - s_j) .
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

ahol az in és jn indexek az i . és j . rácshelyek szomszédait jelölik a szimulált térfogaton belül (ebbe a környezet és a hordozó nem számít bele). A (3.3) egyenletben szereplő paraméterek makroszkopikus mérésekből vagy ab initio számításokból becsülhetők, és a modell tényleges bemeneti paraméterei a kinetikai és termodinamikai tulajdonságok leírására:

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2} \\
 V &= V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \\
 \varepsilon_0 &= \frac{V_{AB} + V_{BB}}{2} \\
 \varepsilon_E &= \frac{V_{AE} + V_{BE}}{2} - \varepsilon_0 \\
 \varepsilon_S &= \frac{V_{AS} + V_{BS}}{2} - \varepsilon_0 \\
 \sigma_E &= \frac{V_{AE} - V_{BE}}{2} - \frac{M}{2} \\
 \sigma_S &= \frac{V_{AS} - V_{BS}}{2} - \frac{M}{2}.
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

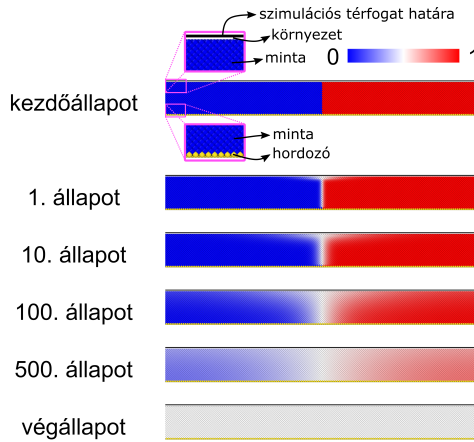
A SKMF leírásában ismertetett M és V paraméterek mellett, az ε_E és ε_S a minta–környezet és a minta–hordozó határfelületek mentén történő ugrások gyakoriságát meghatározó felületi diffúziós paraméter, míg a σ_E és σ_S az ezen határfelületekhez tartozó szegregációs tendenciákat meghatározó felületi szegregációs paraméterek. Mint látható, a fenti paraméterek mind kifejezhetők a párkölcsönhatási energiák segítségével.

A következőkben bemutatom a felületi paraméterek hatását egy egyszerű A–B diffúziós párban. A szimulációk során a modell sztochaszticitását hordozó tagokat elhanyagoljuk, így determinisztikus eredményeket kapunk, hiszen zaj nélkül a rendszer monoton módon csökkenti a szabadenergiáját [71].

3.2.1. Felületi diffúziós paraméterek (ε_E , ε_S) hatása

Tekintsünk egy tiszta A és tiszta B diffúziós párból álló ideális rendszert, azaz amelyben a szilárdoldat-paraméter értéke 0. Állítsuk a hordozó–minta (S indexszel jelölt) és a minta–környezet (E indexszel jelölt) határfelületeken a felületi diffúzió gyorsaságát jelentő $\varepsilon/k_B T = \tilde{\varepsilon}$ mennyiségeket azonos nagyságú, ellentétes előjelű értékekre (esetünkben $\tilde{\varepsilon}_E = 0.8$, $\tilde{\varepsilon}_S = -0.8$).

A szimuláció eredményét a 3.1. ábra szemlélteti, amelyen a határfelület változását vizsgálva látszik, hogy míg a negatív előjelű $\tilde{\varepsilon}_S$ a hordozó–minta határfelületen lassította, addig a pozitív előjelű $\tilde{\varepsilon}_E$ a minta–környezet határfelületen gyorsította az atomok kétoldali szimmetrikus terjedését a térfogati diffúzióhoz képest. Megjegyezzük, hogy az $\tilde{\varepsilon}_E=0$ és $\tilde{\varepsilon}_S=0$ azt az esetet jelenti, amikor az ugrási frekvencia a felületeken ugyanannyi, mint a térfogatban.



3.1. ábra. A–B diffúziós pár alkotta ideális rendszer $\tilde{\varepsilon}_E = 0,8$ és $\tilde{\varepsilon}_S = -0,8$ felületi diffúziós paraméterek mellett a szimuláció kezdő-, 1., 10., 100., 500. és végállapotában. A színek az A atomok megtalálási valószínűségével változnak. A kinagyított részleteken megfigyelhetők a határfelületek, amelyeken keresztül a minta az egy atomi réteg vastag sorokkal reprezentált környezettel és hordozóval érintkezik.

Hogy valóban megértjük, miként befolyásolja ε a felületi diffúziót, tekintsünk egy homogén, \bar{c} átlagösszetétellel rendelkező mintát. A minta–környezet határfelületen a szomszédos i . és j . rácshelyeken ülő atomok ugyanannyi kötéssel rendelkeznek így a legközelebbi szomszédokkal létesített kötések (p) és a felvágott kötések száma (e) egyenlő, míg a hordozóval nem létesítenek kötést (s): $p_i = p_j = p_{\text{fel}}$, $e_i = e_j = e$, $s_i = s_j = 0$. A felületen kicserélődő atomok kölcsönhatási energiájának összege ($E_{i,j}^{\text{fel}} = E_i^{\text{A,fel}} + E_j^{\text{B,fel}}$) ekkor

$$\begin{aligned} E_{i,j}^{\text{fel}} &= (M - V) \sum_{in=1}^{p_{\text{fel}}} \bar{c} + (M + V) \sum_{jn=1}^{p_{\text{fel}}} \bar{c} + 2Z\varepsilon_0 + \varepsilon_E (e + e) = \\ &= 2M \sum_{in=1}^{p_{\text{fel}}} \bar{c} + 2Z\varepsilon_0 + 2e\varepsilon_E = 2Mp_{\text{fel}}\bar{c} + 2Z\varepsilon_0 + 2e\varepsilon_E \end{aligned} \quad (3.5)$$

A térfogaton belül a szomszédos atomok legközelebbi szomszédokkal kialakított kötéseinek száma egyenlő, míg nincsenek felvágott, vagy a hordo-

zóval kialakított kötések: $p_i = p_j = p_{\text{tér}}, e_i = e_j = 0, s_i = s_j = 0$. Ebben az esetben $p_{\text{tér}}$ nem más, mint a Z koordinációs szám, amely gyakorlatilag $Z = p_{\text{tér}} = p_{\text{fel}} + e$. A térfogatban kicserélődő atomok kölcsönhatási energiájának összege

$$\begin{aligned} E_{i,j}^{\text{tér}} &= (M - V) \sum_{in=1}^{p_{\text{tér}}} \bar{c} + (M + V) \sum_{jn=1}^{p_{\text{tér}}} \bar{c} + 2Z\varepsilon_0 + \frac{1}{2}V(p_{\text{tér}} - p_{\text{tér}}) = \\ &= 2M \sum_{in=1}^{p_{\text{tér}}} \bar{c} + 2Z\varepsilon_0 = 2Mp_{\text{tér}}\bar{c} + 2Z\varepsilon_0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

A $\Gamma_{i,j} = \exp[-(2E_0 - E_{i,j})/(k_B T)]$ ugrási frekvencia a felületen és a térfogatban:

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,j}^{\text{felület}} &= \exp\left(-\frac{2E_0 - (2Mp_{\text{fel}}\bar{c} + 2Z\varepsilon_0 + 2e\varepsilon_E)}{k_B T}\right) \\ \Gamma_{i,j}^{\text{térfogat}} &= \exp\left(-\frac{2E_0 - (2Mp_{\text{tér}}\bar{c} + 2Z\varepsilon_0)}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

A kitevők különbsége

$$\ln \frac{\Gamma_{i,j}^{\text{fel}}}{\Gamma_{i,j}^{\text{tér}}} = \frac{2M(p_{\text{fel}} - p_{\text{tér}})\bar{c} - 2e\varepsilon_E}{k_B T} = \frac{-2eM\bar{c} - 2e\varepsilon_E}{k_B T} = \frac{2e(\varepsilon_E - M\bar{c})}{k_B T}, \quad (3.8)$$

amiből

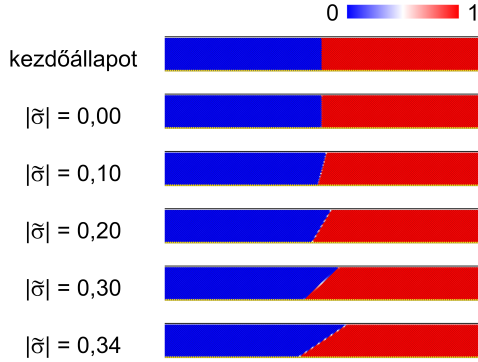
$$\frac{1}{2e} \ln \frac{\Gamma_{i,j}^{\text{fel}}}{\Gamma_{i,j}^{\text{tér}}} = \tilde{\varepsilon}_E - \tilde{M}\bar{c} \quad (3.9)$$

adódik. Mindebből az derül ki, hogy az ε (szabad felületen ε_E , minta-hordozó határfelületen ε_S) valóban hatással van az ugrási frekvenciára. Logikusan, a kevesebb kötéssel (így több felvágott kötéssel) rendelkező atomok ugrási frekvenciája nagyobb lesz a térfogatban teljesen kötött társaikhoz viszonyítva.

3.2.2. Felületi szegregációs paraméterek (σ_E, σ_S) hatása

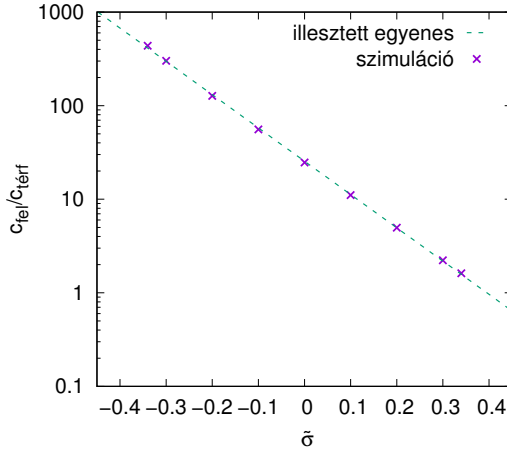
Ezúttal tekintsünk egy erős fázisszeparálódó tendenciával bíró diffúziós párt, amelyben $\tilde{V} = 0,8$ (a minta elrendezése ugyanaz, mint a 3.1. ábrán). Most azonban a hordozó-minta és a minta-környezet határfelületeken a

szegregációs tendenciát jelentő $\sigma/k_B T = \tilde{\sigma}$ értékeket állítjuk; az egyes futtatások során most is azonos nagyságú, ellentétes előjelű értékeket állítunk be a két felületre. Pl. a $|\tilde{\sigma}| = 0,2$ esetben $\tilde{\sigma}_E = 0,2$ és $\tilde{\sigma}_S = -0,2$. A kapott egyensúlyi állapotokat a 3.2. ábra szemlélteti.



3.2. ábra. Egy A–B diffúziós pár alkotta erősen fázisszeperálódó rendszer ($\tilde{V} = 0,8$) kezdőállapota, illetve egyensúlyi végállapota különböző $|\tilde{\sigma}|$ értékek esetén. A minta–környezet és a minta–hordozó határfelület a 3.1. ábrán látható módon helyezkedik el.

A felületi–térfogati egyensúlyi összetételarányok σ -függését vizsgálva kiderül, hogy $\log c_{\text{fel}}/c_{\text{tér}} \sim -\tilde{\sigma}$ (3.3. ábra).



3.3. ábra. Felületi–térfogati összetételarány változása a felületi szegregációs paraméter függvényében.

A σ felületi szegregációra gyakorolt hatásának megértéséhez ismét tekintünk egy homogén, \bar{c} átlagösszetétellel rendelkező mintát. Vizsgáljuk

meg, mekkora energiakülönbség van a két felületi állapot között: egyik esetben a felületi rácshelyen A atom van, míg a térfogati rácshelyen B atom; másik esetben a felületi rácshelyen B atom van, míg a térfogati rácshelyen A atom. Az i . felületi rácshelyen lévő atom p_i kötést alakít ki legközelebbi szomszédaival, e_i felvágott kötése van, és nincs hordozóval kialakított kötése, tehát $s_i = 0$ és $p_i + e_i = Z$. A j . térfogati rácshelyen lévő atom $p_j = Z$ kötéssel rendelkezik a mintán belül, míg felvágott, vagy épp hordozóval kialakított kötése nincsenek: $e_j = 0$, $s_j = 0$.

A kötési energiák összege ($E_{i,j}$), ha a felületen A és térfogatban B atom van:

$$\begin{aligned} E_i^{A,\text{fel}} + E_j^{B,\text{tér}} &= (M - V) \sum^{p_i} \bar{c} + (M + V) \sum^{e_i + p_i} \bar{c} + \\ &+ 2Z\varepsilon_0 + \frac{1}{2}V(p_i - (e_i + p_i)) + \\ &+ \varepsilon_E(e_i) + \sigma_E(e_i) . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Míg, ha a felületen B és a térfogatban A atom van

$$\begin{aligned} E_i^{B,\text{fel}} + E_j^{A,\text{tér}} &= (M - V) \sum^{e_i + p_i} \bar{c} + (M + V) \sum^{p_i} \bar{c} + \\ &+ 2Z\varepsilon_0 + \frac{1}{2}V((e_i + p_i) - p_i) + \\ &+ \varepsilon_E(e_i) + \sigma_E(-e_i) . \end{aligned} \quad (3.11)$$

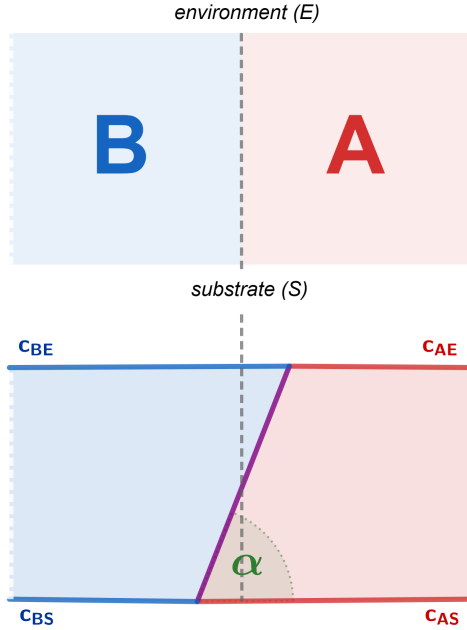
A két állapot közötti energiakülönbség:

$$\begin{aligned} [E_i^{A,\text{fel}} + E_j^{B,\text{tér}}] - [E_i^{B,\text{fel}} + E_j^{A,\text{tér}}] &= -2V \sum^{p_i} \bar{c} + 2V \sum^{e_i + p_i} \bar{c} - V e_i + 2\sigma_E e_i = \\ &= -2V p_i \bar{c} + 2V (e_i + p_i) \bar{c} - V e_i + 2\sigma_E e_i = \\ &= 2V e_i \bar{c} - V e_i + 2\sigma_E e_i = \\ &= V e_i (2\bar{c} - 1) + 2\sigma_E e_i \end{aligned} \quad (3.12)$$

Ez a különbség határozza meg tehát, melyik típusú atom felületre történő vándorlása, felületi szegregációja lesz előnyös a rendszer számára. A rendszer kémiaiójából eredő szegregációt, amely fázisszeparálódó rendszer esetén a kisebbségben lévő anyag atomjainak felületre történő kiválását idézi elő, a $V e_i (2\bar{c} - 1)$ tag reprezentálja. Az atomok felületi energia különbségéből eredő szegregáció, amely a kisebb felületi energiával rendelkező

atomok felületi kiválását eredményezi, a $2\sigma_E e_i$ taghoz köthető.

Ahogy azt a 3.2. ábra is bizonyítja, a felületi szegregációs paraméter változtatása befolyásolja a két tiszta fázis között húzódó határfelület illeszkedését is a minta hordozóval, valamint környezettel érintkező határfelületeihez viszonyítva. A különböző $|\tilde{\sigma}|$ értékekkel futtatott szimulációkban az egyensúlyi α illeszkedési szöget a 3.4. ábrán látható módon határoztam meg.

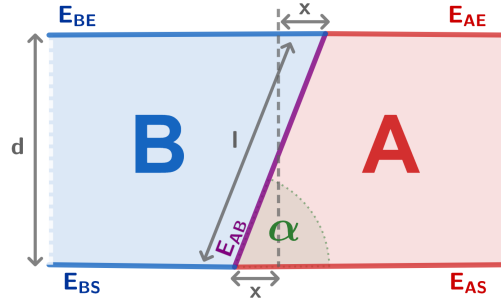


3.4. ábra. Az illeszkedési szög meghatározása a különböző felületi szegregációs paraméterekkel futtatott szimulációk egyensúlyi állapotaiban.

Az illeszkedési szög függése a felületi szegregációs paramétertől elméleti úton is megbecsülhető. Erős fázisszeparációs tendencia esetén a felületre szegregáló anyagmennyiség elhanyagolható, ezért az egyes határfelületeken számolhatunk a tiszta anyagok esetén érvényes párkölcsönhatási energiákkal. Ekkor az A–B fázis közötti határfelület elmozdulása által okozott felületi energia változások a különböző közegek között az alábbi egyszerű módon adhatók meg:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{BE} &= xV_{BE} , \\
 \Delta E_{BS} &= -xV_{BS} , \\
 \Delta E_{AE} &= -xV_{AE} , \\
 \Delta E_{AS} &= xV_{AS} , \\
 \Delta E_{AB} &= (l-d)V = lV - dV ,
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

ahol x a határfelület elmozdulása az eredeti határfelülethez viszonyítva, l az elmozdult határfelület hossza, d pedig a kezdeti határfelület hossza (amely a minta vastagsága). ΔE_{BE} , ΔE_{AE} , ΔE_{BS} , ΔE_{AS} a B és az A anyag környezettel, valamint hordozóval határos felületeinek energiaváltozását, ΔE_{AB} az A és B anyag közötti határfelület energiaváltozását jelöli, amelyeket megadhatunk a megfelelő V_{BE} , V_{AE} , V_{BS} , V_{AS} párkölcsönhatási energiákkal (3.5. ábra).



3.5. ábra. Az illeszkedési szög σ -függésének kiszámításához használt adatok.

A teljes energiaváltozás tehát felírható az alábbi módon:

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \Delta E_{AB} + \Delta E_{BE} + \Delta E_{AE} + \Delta E_{BS} + \Delta E_{AS} = \\
 &= Vd \left(\frac{1}{\sin \alpha} - 1 \right) + x(V_{BE} - V_{AE}) - x(V_{BS} - V_{AS}) = \\
 &= Vd \left(\frac{1}{\sin \alpha} - 1 \right) + \frac{d}{2 \operatorname{tg} \alpha} (-2\sigma_E + 2\sigma_S) = \\
 &= Vd \left(\frac{1}{\sin \alpha} - 1 \right) + \frac{d}{\operatorname{tg} \alpha} (\sigma_S - \sigma_E) = \\
 &= Vd \left(\frac{1}{\sin \alpha} - 1 \right) - \frac{d}{\operatorname{tg} \alpha} 2\sigma,
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

ahol kihasználtuk, hogy

$$x = \frac{d}{2 \operatorname{tg} \alpha} \text{ és } l = \frac{d}{\sin \alpha}, \quad \text{illetve} \quad \sigma_S := -\sigma_E. \tag{3.15}$$

Ennek függése az illeszkedési szögtől:

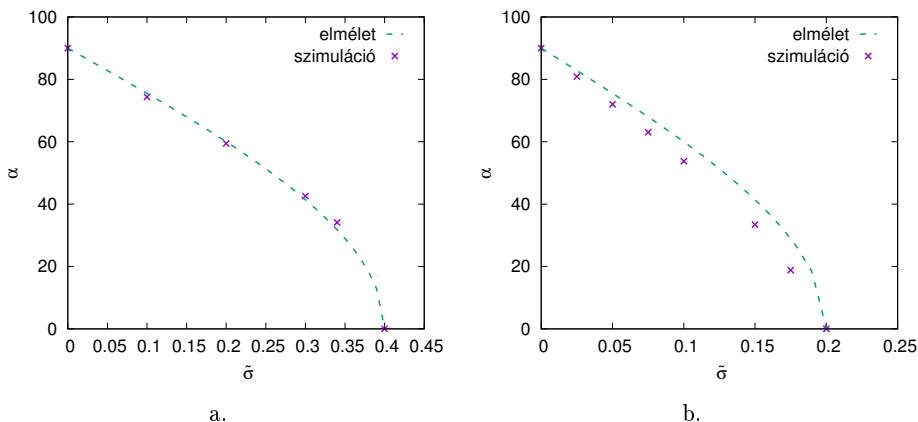
$$\frac{\partial \Delta E}{\partial \alpha} = \frac{d}{\sin^2 \alpha} (2\sigma - V \cos \alpha), \tag{3.16}$$

amelynek minimuma $2\sigma = V \cos \alpha$ esetén van. Innen α -t kifejezve az

$$\alpha = \arccos \left(\frac{2\sigma}{V} \right) \quad (3.17)$$

adódik.

A szimulációs eredmények elméleti jóslattal való egyezése figyelhető meg a 3.6.a. ábrán. Gyengébb fázisszeparációs tendencia esetén a mintafelület már nem tekinthető tiszta anyagnak, ezért a fenti számolás a szimulációs pontok pontos értékét nem, csak a tendenciáját adja vissza (3.6.b. ábra). Pontosabb eredményhez figyelembe kellene vennünk a felületi réteg eltérő összetételét.



3.6. ábra. Illeszkedési szög változása a felületi szegregációs paraméter függvényében a. $\tilde{V} = 0,8$ és b. $\tilde{V} = 0,4$ esetben.

3.3. Nanorészecske-keletkezés szimulációja ionimplantált rendszerben

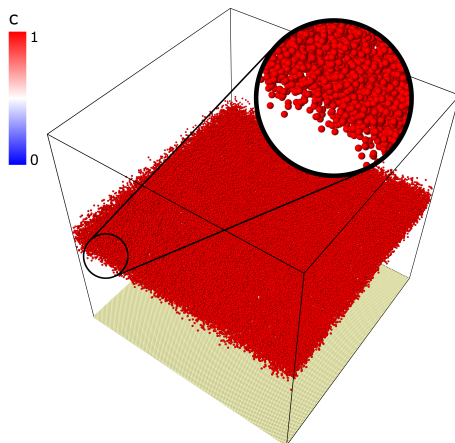
Egy alacsony energiájú ionimplantációval létrehozott, fázisszeeparálódó, azaz nanorészecske-képző, mátrix és implantált anyagból álló rendszer esetén az implantáció közvetlenül is eredményezhet beágyazott nanorészecskéket. Ugyanakkor, alkotóktól függően, a folyamat az előbbi prekursorait, túlteltett szilárd oldatokat is létrehozhat, amely esetén további hőkezelés szükséges a részecskekeletkezéshez. Ebben a munkában az utóbbi esetre koncentráltam, bár a levonható következtetések az első esetre is érvényesek.

3.3.1. Kiindulási állapot

A munkánk során FCC rácsot használtunk a számításokhoz, és a szimulált térfogat $256 \times 256 \times 256$, ahol a távolságegység a rácscsukok távolsága (100) irányban. Mivel fázisszeparálódó rendszert vizsgáltunk, a $\tilde{V} = V/k_B T$ normált szilárdoldat-paraméternek pozitív értéket adtunk. Azonban, hogy később egyértelműen kivehető legyen az egyes paraméterek részecskekeletkezésre gyakorolt hatása, most minden más paraméternek (köztük a zajamplitúdónak is) 0 értéket választottunk.

Mivel a szabadentalpia többlet az SKMF modellben állandó V mellett egyenértékű az átlagtér közelítésből kapott megoldással [72], így – a reguláris oldatok elmélete alapján – első és második deriváltjából meghatározhatók az adott hőmérsékleten érvényes oldékonysági és spinodális határértékek. Számításainkban a $\tilde{V} = 0,4$ -t választottuk, amely esetén az A anyag oldékonysága a B mátrixban $c_{eq} \approx 0,0089$ és fordítva, míg a spinodális határértékek $c_{sp} \approx 0,118$ és $0,882$.

Az ionimplantáció széles körben alkalmazott és a jövőbeni fejlesztések szempontjából is ígéretes technológia, ezért többféle módszer is rendelkezésre áll az implantált anyag végső eloszlásának kiszámítására a mátrixban [73–82], amelyeknek nagyrésze jóval tovább megy annál, hogy előállítsa az implantált atomok eloszlásának 1D összetételprofilját. Azonban az itt bemutatott munkában észszerű első közelítésként egy egyszerű 1D Gauss-eloszlást veszünk szimulációink bemenetének. Mivel a mátrix és az implantált anyag alkotta rendszerek gyakran erősen fázisszeparálódó, nagyon széles oldékonysági tartománnyal (más szóval kölcsönösen nagyon alacsony oldékonysággal) rendelkező rendszerek, emiatt nagyon valószínű, hogy az implantált anyag összetétele a minta egyes részeiben a spinodális tartományon belül lesz. Ezt figyelembe véve a szimuláció bemeneteként alkalmazott Gauss-eloszlás paramétereit is úgy választottuk meg, hogy az eloszlás maximuma a spinodális tartományba érjen (ezt a 3.9. ábrán is jelöltük). Az így kapott összetételprofil az A anyag adott síkban való betöltési valószínűségeként értelmezve, véletlenszerűen generáljuk az implantált A atomok pozícióit, amely a hőkezelési szimulációnk 3.7. ábrán látható kezdőállapotát eredményezte.



3.7. ábra. Az implantált anyag eloszlása a szimulált térfogatban.

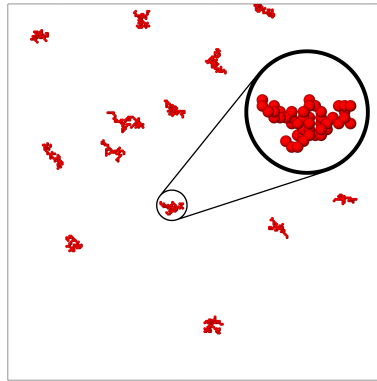
A hőkezelési szimuláció során alkalmazott bemeneti paraméterlistát a 3.1. táblázat tartalmazza.

3.1. táblázat. Az ionimplantált minta hőkezelési szimulációiban használt bemeneti paraméterek.

Változó	Jelölés	Leírás
M_per_kT	\tilde{M}	diffúziós aszimmetria paraméter $k_B T$ egységekben
V_per_kT	\tilde{V}	keverési energia paraméter $k_B T$ egységekben
An_tilde	\tilde{A}_n	zajamplitúdó $\sqrt{\Gamma_0}$ egységekben
dtau	$\tilde{\Delta\tau}$	dimenziótlán időlépés $1/\Gamma_0$ egységekben
Ss	Ss	adatok mentési gyakorisága $\Delta\tau$ egységekben
Ns	Ns	mentett állapotok célértéke
a	a	a Gauss-eloszlású összetételprofil maximuma
b	b	a maximum összetétel helyzete
cc	cc	a maximum félértékszélessége
c_0	c_0	a Gauss-eloszlás alapösszetétele
Sig_E_per_kT	$\tilde{\sigma}_E$	felületi szegregációs paraméter a szabadfelületnél
Sig_S_per_kT	$\tilde{\sigma}_S$	felületi szegregációs paraméter a hordozónál
Eps_0_per_kT	$\tilde{\varepsilon}_0$	Γ_0 -t szabályozó paraméter
Eps_E_per_kT	$\tilde{\varepsilon}_E$	felületi diffúziós paraméter a szabadfelületnél
Eps_S_per_kT	$\tilde{\varepsilon}_S$	felületi diffúziós paraméter a hordozónál

Mivel a V paraméter mellett minden más paraméter (\tilde{M} , \tilde{A}_n , $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\varepsilon}$) 0, így zaj sincs, amely kritikus méretű inhomogenitásként beindíthatná a nukleáció és növekedés folyamatát. Ezen kívül a kezdőállapot véletlenszerű regenerálásakor sem jöttek létre kritikus vagy annál nagyobb méretű nukleuszoknak (1.7. ábra) tekinthető klaszterek, amelyek növekedése előnyös lett volna a rend-

szer számára. Ahogy a 3.8. ábra is mutatja, bár ezek a klaszterek sok atomot tartalmaznak, a klaszterek felület-térfogat aránya nagyon nagy, tehát az azonos atomok közötti kötések kialakításából származó szabadenergia-nyereség nem tudja kompenzálni a felületen, más atomokkal kialakuló kötésekéből származó szabadenergia-veszteséget. Emiatt a rendszer szabadenergiáját a klaszterek feloldása csökkenti.

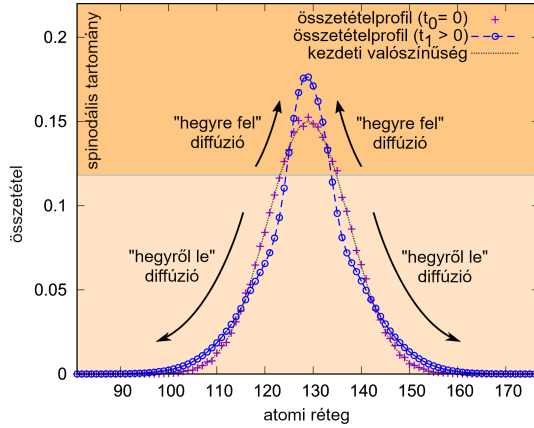


3.8. ábra. A rendszer kezdeti állapotában létrejött legnagyobb klaszterek.

A fent felsorolt kezdeti feltételek biztosítják, hogy a rendszerben fázis-szeparáció kizárólag spinodális bomlás útján tudjon megvalósulni.

3.3.2. Eredmények tárgyalása

A kinetikai szimuláció lefuttatásával, vagyis az ionimplantált minta hőkezelésének modellezésével először is láthatjuk, hogy a rendszer viselkedése az implantáció utáni összetétel-maximum közelében és az anyageloszlás szélein mennyire eltérő. Összehasonlítva a hőkezelés kezdetén és röviddel utána az implantálás irányával párhuzamos (vagyis a szabad felületre merőleges) összetételprofilokat (lásd 3.9. ábra), látható, hogy a profil csúcsához közel, ahol a helyi összetétel a spinodális tartományba esik, az anyagáramlás iránya megegyezik az összetétel gradiens irányával, azaz a spinodális bomlásra jellemző, "hegyre fel" diffúzió történik. Alacsonyabb összetételnél a Fick-féle diffúziós törvény alapján várt irányt követi ("hegyről le" diffúzió).



3.9. ábra. Az implantált anyag eloszlásának változása a hőkezelési szimuláció során.

A minta kollektív viselkedésének megértése érdekében megvizsgáltuk a $S(k)$ szerkezeti tényezőt, amely az alábbi alakban írható fel [83]:

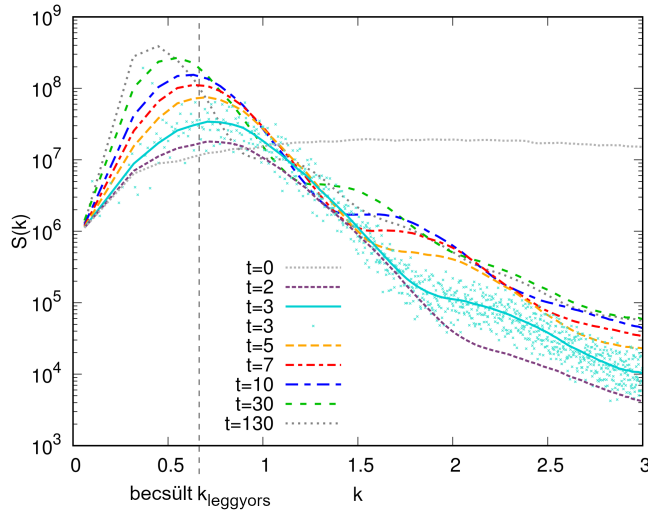
$$S(k) = \langle \hat{c}(\vec{k}) \overline{\hat{c}(\vec{k})} \rangle ,$$

ahol $\hat{c}(\vec{k})$ a $c(\vec{r})$ térbeli összetétel-eloszlás Fourier-transzformáltját, a vízszintes vonal a komplex konjugáltat, $\langle \rangle$ a sugárirányú átlagolást és $k = |\vec{k}|$ a sugárirányban átlagolt hullámvektort jelöli.

A szerkezeti tényező hőkezelés során bekövetkező változását mutatja be a 3.10. ábra. Ebből látható, hogy a folyamat nagyon korai szakaszában kialakul egy jellegzetes hullámhossz (hullámszám), amely nem más, mint a spinodális bomlás leggyorsabban növekvő hullámhossza [72] (erről korábban az 1.1.7. fejezetben is esett szó). Az általunk szimulált FCC rácsban ez

$$\lambda_{\text{leggyors}} = \sqrt{2} \sqrt{-\frac{32\pi^2 \tilde{V}}{\frac{1}{c(1-c)} - 2 \cdot 12\tilde{V}}} , \quad (3.18)$$

amely végtelen, kezdetben homogén és izotróp keverékre vonatkozik. Definiáció szerint $k_{\text{leggyors}} = 2\pi/\lambda_{\text{leggyors}}$. A mi esetünkben a becsléshez legalább azt figyelembe kell venni, hogy a tartomány, amelyben a spinodális bomlás végbemegy, nem zárt. Amint azt a 3.9. ábra mutatja, az a tartomány, ahol a nanorészecskék kialakulnak, a "hegyre fel" diffúziós hatás miatt anyagot gyűjt a környező tartományból. A 3.9. ábra alapján $c=0,18$ értéket használtunk a (3.18) egyenletben, és ahogy a 3.10. ábrán látható, a becslés nagyon jól egyezik a szimulációs eredményekkel.

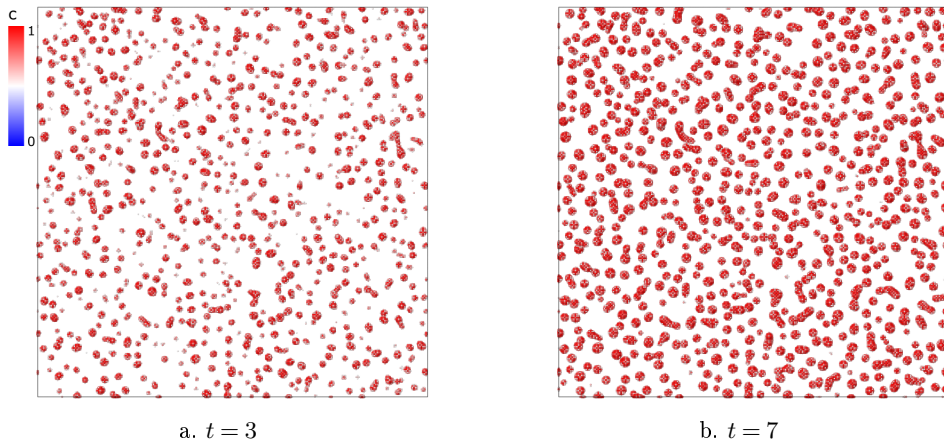


3.10. ábra. A rendszer szerkezeti tényezőjének időbeli alakulása. Az ábrázolt vonalak az adatok simításából származnak. A $t = 3$ esetre megmutatjuk az eredeti adatok jellegét, bár az ábra átláthatóságának megőrzése érdekében ebben is csak a pontok negyedét mutatjuk.

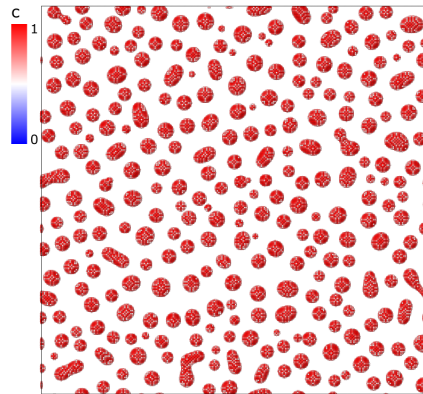
A nanorészecskék korai növekedése során a rendszer e jellemző távolsága gyakorlatilag megmarad, csak később, a durvulás során tolódik el jelentős mértékben. A 3.11. ábrán a rendszer két korai állapotát mutatjuk be felülről. Ezek a képek jól szemléltetik a rendszer korai kinetikáját. A spinodális bomlás eredményeként számos lokális összetétel-maximum jelenik meg, amelyek között jellegzetes távolság van. Ezután ezek a lokális maximumok nanorészecskékké nőnek anélkül, hogy a rendszer térbeli szerkezete jelentősen megváltozna.

A legtöbb nanorészecske már a 3.11.a. ábra szerinti, nagyon korai szakaszban jelen van, és ezt követően csak növekszik, gyakorlatilag változatlanul tartva a rendszer jellegzetes távolságát. Ez a jellemző távolság a spinodális bomlás leggyorsabban növekvő hullámhossza.

A spinodális bomlással történő kezdeti nanorészecskéképződés után a jól ismert durvulási folyamatok, az Ostwald-érés és a összeolvadás veszik át a főszerepet. Ezek a folyamatok csökkentik a nanorészecskék számát, miközben nyilvánvalóan növelik átlagos méretüket és jellemző távolságukat. A kezdeti, spinodális bomlással képződött részecskék meglehetősen egyenletes térbeli eloszlása miatt azonban a durvulás után a térbeli eloszlás nagyon jól meghatározott marad, amit a 3.10. ábrán látható magas csúcs is bizonyít. A 3.12. ábrán a nanorészecskék eloszlását mutatjuk be felülről, némi durvulás után.



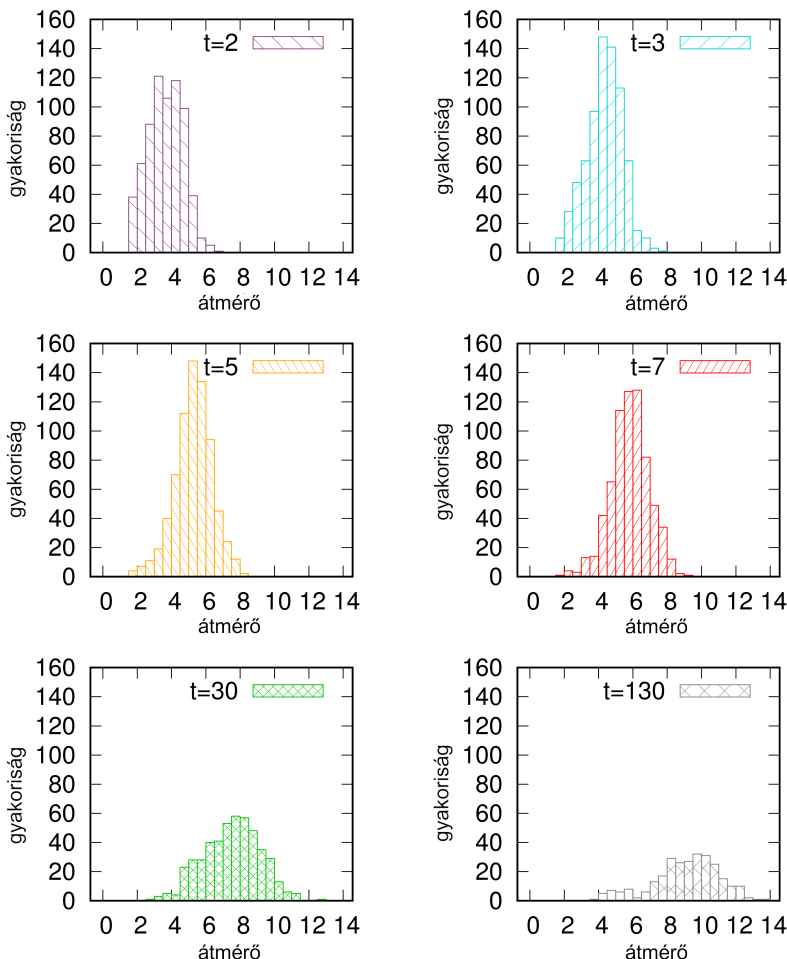
3.11. ábra. A hőkezelési szimuláció állapotai felülnézetből: a. $t = 3$, b. $t = 7$. Az ábrákon csak a $c > 0,5$ betöltési valószínűségű helyek szerepelnek, és ezeket a c -vel arányos sugarú gömbökkel ábrázoljuk. A jobb láthatóság érdekében a hordozót eltávolítottuk.



3.12. ábra. Nanorészecskék némi érés után $t = 130$ -nál, felülnézetből. Csak a $c > 0,5$ betöltési valószínűségű helyeket ábrázoltuk, és ezeket a c -vel arányos sugarú gömbök jelölik. A jobb láthatóság érdekében a hordozót eltávolítottuk.

A 3.13. ábrán a részecskeméret-eloszlás időbeli alakulását mutatjuk be. A nanorészecskéket olyan klaszterekként definiáljuk, amelyekben legalább két szomszédos hely $c > 0,5$ betöltési valószínűséggel rendelkezik az implantált anyagra nézve. A nanorészecskék átmérőjét az atomi térfogatokból és a klaszterben lévő rácshelyek számából számítjuk. Látható, hogy a szimulációban a nanorészecskeszám nagyon korán eléri a maximumát, mivel a részecskék az egész mintában egyidejűleg képződnek. Ezután, a részecskék számának nagyon csekély változásával, méretük egyre nagyobb lesz, ahogy

a spinodális bomlás a végére ér. Ezt követően a durvulási folyamatok hatására a részecskeszám csökken, miközben az átlagos részecskeméret egyre nagyobb lesz.

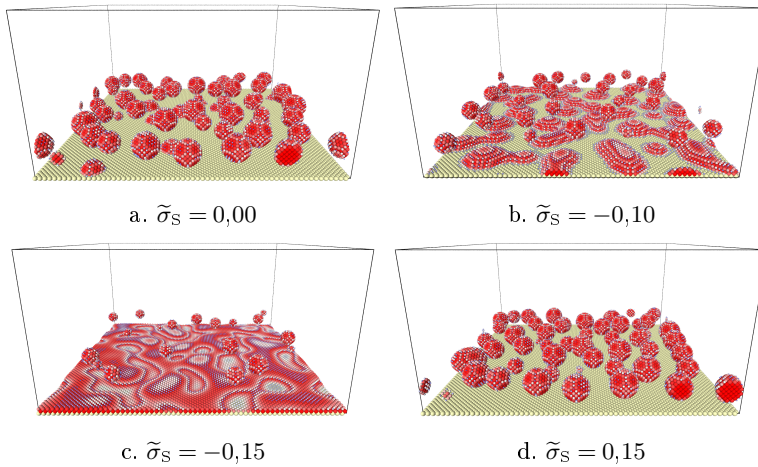


3.13. ábra. A részecskeméret-eloszlás időbeli alakulása. A részecskék átmérőjét a klaszterekben lévő rácshelyek számából számoltuk ki, és az (100) ráctávolság egységében ábrázoljuk. A különböző időpontokhoz használt színek megfelelnek a 3.10. ábrán használtaknak.

Ha visszatekintünk a 3.10. ábrán látható szerkezeti tényező görbékre, $t = 0$ után sokkal kisebb, második csúcsokat figyelhetünk meg (többnyire vállakként). Ezeknek a második csúcsoknak a helyzete erősen korrelál a megfelelő részecskeméret-eloszlások módusaival. A viselkedés részletes elemzése – bonyolultsága miatt – meghaladja e dolgozat kereteit. Annyi azonban elmondható, hogy a komplexitás egy része a részecskék méreteloszlásából

adódik, valamint abból, hogy a határfelületek véges szélessége miatt a részecskéknek méretfüggő átlagos összetétele is van [65].

Az ionimplantált mintákban a fázisszeparáció teljes leírását megnehezítő egyéb hatások a hordozóból és a szabad felületből származnak. A felmerülő felületi paramétereket (felületi diffúziós paraméter és felületi szegregációs paraméter), illetve azok hatásait már a 3.2. fejezetben is bemutattam. Ionimplantált minták esetében a felületi szegregáció nagy mértékben befolyásolja a részecskéképződés folyamatát; erre mutatunk be a 3.14. ábrán egy sor példát. Ezekben a hordozó csak néhány nanométerre van az implantált atomok maximális koncentrációjának síkjától.¹



3.14. ábra. Hordozó hatása a részecskéképződés folyamatában: az implantált anyag szegregált mennyiségének, illetve a hordozó és az adszorbeált szigetek közötti érintkezési szög változása $\tilde{\sigma}_s$ függvényében.

A kapott eredmények azt sugallják, hogy ionimplantáció során, a részecskéképződési folyamat vizsgálatánál indokolt gyakrabban figyelembe venni a spinodális bomlás eshetőségét, annak ellenére, hogy a jelenleg rendelkezésünkre álló szakirodalom gyakorlatilag teljesen figyelmen kívül hagyja azt. Mi azonban megmutattuk, hogy a spinodális bomlás képes közvetlenül, nukleáció nélkül nanorészecskéket képezni. Ez a folyamat két tényezőn múlik: a spinodális bomlás jellegzetes távolságán, valamint az implantált anyag összetételén. Utóbbinak alacsonyabbnak kell lennie, mint a perkolációs küszöb [85]. Természetesen egy valós rendszerben termikus fluktuációk is jelen vannak, vagyis a nukleáció és a növekedés is része lehet a nanorészecskék

¹Ilyen esetekben már megjelenik az ionnyalábok keverő hatása is a hordozó–mátrix határfelületen [56, 84], amit a modellben nem implementáltunk.

kialakulásának. Sok kísérleti anyagrendszerben a nagyon alacsony kölcsönös oldékonyságok miatt az implantált anyag összetételének maximuma az implantáció alatt és után nagyon gyakran a spinodális tartományban van, így vélhetőleg mindkét folyamat végbemegy. A folyamat megértése alkalmazás szempontjából igen előnyös lehet, mivel az önszerveződési folyamat során kialakult struktúra nagyon jellegzetes hullámhosszú modulációval rendelkezik. A legtöbb alkalmazásban, amelyben beágyazott nanorészecskéket használnak, azok egyenletes térbeli eloszlása előnyös lehet a teljesítmény szempontjából.

Továbbá, ahogyan azt korábban más szerzők is felvetették, pl. [85–90], a nukleáció és a spinodális bomlás közötti különbség nem olyan egyértelmű, mint azt a klasszikus és jól ismert Gibbs és Cahn-Hilliard elméletek sugallják. Azonban ezek a munkák gyakran tisztán elméleti jellegűek, Ising-modelleket vagy kontinuumelméleteket használnak, és eredményeik nem tudtak behatolni az ionimplantáció gyakorlati alkalmazásába. Úgy véljük, hogy az ionimplantáció során, vagy azt követően történő nanorészecsképződés elméleti szempontból is nagyon érdekes eset. Az anyagok gyakran nagyon erősen szeparálódóak, azaz széles oldékonysági és spinodális tartományokkal rendelkeznek. Továbbá ahhoz, hogy az implantált anyag maximális összetétele elérje a spinodális tartományt, mind térben (a csúcs körül), mind időben (az implantációs folyamat során) át kell nyúlnia a metastabil (nukleációs és növekedési) összetételi tartományon. Ezek a struktúrák tökéletes modellrendszereknek tűnnek a szeparálódási folyamat vizsgálatára, és talán még egy kevésbé tagolt fázisszeparálódási elmélet kidolgozásához is hozzájárulhatnak.

3.4. Összefoglalás

Ebben a munkában egy olyan SKMF-re épülő modellt dolgoztunk ki, amellyel kiválóan szimulálható az ionimplantált mintákban hőkezelés során bekövetkező fáziszeváparáció. Rugalmasságának köszönhetően nem csak az implantáció utáni nanorészecske-képződés megértésében bizonyult hasznos eszköznek, de a mintákban jelenlévő határfelületek erre gyakorolt hatásának vizsgálatára is alkalmas.

A kifejlesztett modell segítségével megmutattuk, hogy a spinodális bomlás nemcsak, hogy hozzájárulhat, de gyakran meghatározó folyamata lehet a beágyazott nanorészecske-képződésnek, miközben azt az ionimplantációs szakirodalom általában csak a nukleáció és növekedés eredményének tekinti. A kapott eredmények nem csak az egyenletes részecskéket preferáló alkalmazásokban bírhatnak jelentőséggel, de azt is erősen indokoltá teszik, hogy újragondoljuk a fáziszeváparációs folyamatok spinodális bomlásra és nukleációra történő éles osztályozását.

Hozzájárulásom a fejezetben bemutatott eredményekhez:

Meghatározó szerepem volt az eredeti SKMF módszer továbbfejlesztésében, és a változások programkódba történő implementálásában. Szisztematikusan teszteltem a bevezetett felületi paramétereket, továbbá az ionimplantált minta hőkezelési szimulációját végeztem. Ezt követően részt vettem a kapott adatok feldolgozásában, az eredmények vizualizációjában és szakirodalommal való összevetésében, végül pedig az eredményeket közlő publikáció megírásában.

A fejezet eredményeihez kapcsolódó közlemények:

G. Jáger, J.J. Tomán, Z. Erdélyi. „*Nanoparticle formation by spinodal decomposition in ion implanted samples*”. *Journal of Alloys and Compounds* 910 (2022), pp. 164781.

4. fejezet

Zaj bevezetésének hatása a kinetikus átlagtér számításokban: összehasonlítás kinetikus Monte Carlo módszerrel reguláris szilárd oldatok esetén

4.1. Előzmények

Az átlagtér közelítés egy jól ismert közelítés sok fizikai és kémiai problémában, amely lehetővé teszi sok jelenség alapvető jellemzőinek megragadását precíz levezetések nélkül. A legnépszerűbb példák között szerepel a valódi gáz Van der Waals elmélete [91], Vlasov átlagtér egyenlete sok-test rendszerekre és azok alkalmazása plazmára, valamint az úgynevezett "nem-lokális kristály elméletre" [92, 93], Weiss átlagtér elmélete mágnességre [94], Hartree-Fock önkonzisztens (átlagtér) megközelítése elektronkonfigurációkra atomokban és kristályokban [95], Bragg-Williams közelítés a rendeződés elméletében [96], Khachatryan koncentrációhullám megközelítése az ötvözetek elméletére [97]. A szilárdtestekben zajló atomi transzport kinetikai problémáira felírt átlagtér megközelítés egy érdekes kvázi-1D-s módosítását George Martin javasolta 1990-ben [35], amelyet az 1.2.2. fejezetben is bemutatam. Martin módszere (a Kinetic Mean-Field, KMF) önkonzisztens módon reprodukálja a Boltzmann-eloszlást határegyensúlyi esetben. Ennek a modellnek az erős diffúziós aszimmetriával rendelkező nanorétegek közötti kölcsönös diffúzió kezdeti szakaszára történő alkalmazása megmutatta a diffúziós profil élesedésének lehetőségét a kiszélesedés helyett. Az így megjósolt jelenséget azóta már kísérletileg is kimutatták [98, 99]. Felületi szegregációs jelenségekben a kinetika és mérethatások számítására is használták [100].

Martin kinetikus átlagtér modelljében a hőmérséklet hatását az ugrási frekvenciákra és a megfelelő atomi áramsűrűségekre felírt Arrhenius-törvény útján veszik számításba. Mégis, mivel átlagtér koncepcióról van szó, a szabadenergia-fluktuációk ebben a modellben csak relaxálni tudnak, létrejönni nem [101]. A valóságban a homo- és heterofázisú fluktuációk is a

hőmérsékletéhez kapcsolódnak, de az átlagtér elméletben ezt az oldalt nem veszik figyelembe. Így a hőmérséklet hatásainak számbavétele az átlagtér koncepcióban nem teljes. Továbbá, bár az atomi ugrások során leküzdendő gátakat igen, a nukleációs gátakat már nem veszi figyelembe a koncentráció- és rendezettségbeli fluktuációk elhanyagolása miatt. Ebből kifolyólag ezzel a modellel az elsőrendű fázisátalakulások nem írhatók le megfelelően.

Ezen hátrány kompenzálása céljából vezethető be a zaj az átlagtér sémába. Atomai transzport esetében, a fluktuáció-disszipáció tétel alapján például az Onsager modellben is bevezetésre került a koncentráció és rendparaméter zaja [102, 103], amelynek azonban voltak bizonyos korlátai:

i) Az Onsager módszer atomi lokális áramsűrűségekre nem teljesen önkonzisztens: az Onsager együtthatók és aktivációs energiáik nem függenek össze a lokális összetételekkel, ellentétben Martin kinetikus átlagtér megközelítésével. A valóságban, nagyon aszimmetrikus rendszerekben, a diffúzió nagyon kezdeti szakaszaiban az áramsűrűség nem a kémiai potenciálok különbségével arányos [104, 105].

ii) A rendparaméter fluktuációk az összetétel-fluktuációktól függetlenül kerültek bevezetésre. Ezzel szemben Martin megközelítésében a rend nem egy független dolog: nem kell külön bevezetni, ugyanis az alrácsokon és rácshelyeken érvényes valószínűségek már magukban hordozzák.

A sztochaszticitás bevezetése Martin átlagtér megközelítésébe sok különböző módon valósulhat meg. Az egyik, hogy a zaj összetétel-fluktuációként történő közvetlen alkalmazása helyett az atomi áramsűrűség bizonytalanságaként vezetjük be a rendszerbe. Ennek megvalósíthatósága mellett több fizikai érv is szól:

i) Még ha az ugrási frekvencia (inverz átmeneti idő) rögzített is, az átmenetek száma valamilyen véges dt időintervallum alatt egy véletlenszerű érték, amelyet Poisson-eloszlás szabályoz, és ez biztosítja az atomi áramsűrűség (dt alatti átmenetek száma) szórását.

ii) Egy ötvözetben egy ugrás aktivációs energiája függ a pontos atomi konfigurációtól. Ugyanazon átlagos összetételnél mindig megvan a lehetséges konfigurációk spektruma, így az ugrási frekvenciák spektruma – ebben az esetben a sztochaszticitás magában az ugrási frekvenciában jelenik meg.

A sztochasztikus kinetikus átlagtér megközelítés azért hasznos, mert a rendszer eredményül kapott állapotai közel állnak ahhoz, amit egy képzeletbeli atomisztikus mérés látna véges időtartam alatt. Egy nagyobb léptékű időskálán szemlélhetjük a fizikai folyamatokat, ami meglehetősen egyszerűvé teszi az eredmények feldolgozását és megértését. Alkalmazhatóságának behatárolásához azonban fontos annak megértése, hogy pontosan mi törté-

nik egy atomisztikus kinetikus átlagtér modellben, ha azt a mikroszkopikus áramsűrűségek segítségével "sztochasztizálják".

Az itt bemutatott munkában munkatársaimmal közösen megvizsgáltuk a homogén, magas hőmérsékletű, bináris rendszerek fluktuációit az atomok közötti kémiai kölcsönhatások (a pozitív és negatív keveredési energiák) figyelembe vétele mellett, hogy hozzájáruljunk az SKMF-beli fluktuációk természetének megértéséhez.

4.2. Statisztikai viselkedés vizsgálatának kiindulópontja

Korábban, az eredeti módszer tesztelése során a fluktuációk tekintetében erős összefüggést figyeltek meg a SKMF megközelítés (1.2.4. fejezet) és az átlagolt Kinetikus Monte Carlo (KMC) módszer között, amelyet ideális oldat esetre részletesen tárgyaltak és bizonyítottak is [41].

A vizsgálatok folytatásaként kapcsolódtam be a pozitív, illetve negatív V keverési energiával rendelkező (azaz fázisszeparációt, illetve rendeződési tendenciát mutató), reguláris oldatok fluktuációinak tanulmányozásába. „Magas”, kritikus hőmérséklet feletti reguláris oldatokat vizsgáltunk, tehát amikor

$$\frac{k_B T}{|V|} > \frac{Z}{2}, \quad (4.1)$$

ugyanis ilyenkor csak egy stabil, homogén oldatfázis van mind a nem elegyedő ($V > 0$), mind a rendeződő rendszerben ($V < 0$). A modellezett FCC rendszerekben, ahol $Z = 12$, ez $|V| \leq 0,166\bar{6} \cdot k_B T$ értékeket jelent minden esetre.

4.3. Rácshely és klaszter összetételének szórása

Egy homogén, kétalkotós, FCC szerkezetű szilárd oldatot véve minden rácshelyen átlagosan ugyanakkora valószínűséggel lehet A atom, mint B, tehát a \bar{c} átlagos atomtört minden rácshelyen ugyanakkora:

$$\langle c_i \rangle = \langle c_j \rangle = \bar{c}, \quad (4.2)$$

ahol a kúpos zárójel az időbeli, illetve a sokaság felett vett átlagot jelenti.

A valóságban persze az i . rácshely pillanatnyi c_i összetétele δc_i -vel eltér a \bar{c} átlagösszetételtől:

$$c_i = \bar{c} + \delta c_i . \quad (4.3)$$

Egy rácshely összetételének x_0 négyzetes fluktuációja alatt az

$$x_0 \equiv \langle \delta c_i \delta c_i \rangle \quad (4.4)$$

kifejezést értjük, amely pozitív, és homogén rendszerben minden rácshelyre azonos.

Az egy központi atomot, valamint a hozzá tartozó legközelebbi szomszédokat tartalmazó klaszter négyzetes összetétel-fluktuációját az alábbi módon definiáltuk:

$$x_{0,\text{klaszter}} = \left\langle \left(\frac{\delta c_i + \sum_{in=1}^Z \delta c_{in}}{1+Z} \right)^2 \right\rangle , \quad (4.5)$$

ahol a nevezőben az 1 a központi atomot képviseli, míg Z a legközelebbi szomszédok számát (koordinációs szám), amely FCC esetén $Z = 12$. δc_{in} a szomszédos rácshely összetétel-fluktuációját jelöli.

Fizikailag nyilvánvaló, hogy reguláris szilárd oldatok esetén fel kell lépnie valamilyen korrelációnak a szomszédos atomok között annak ellenére is, hogy az SKMF egyenletei nem tartalmaznak ilyen hatást. Ez a korreláció kémiai kölcsönhatások eredménye, amelyet modellünkben a V szilárdoldat-paraméter határoz meg. Így a V egy homogén rendszerben is meghatározza, hogy a központi rácshelyhez képest milyen előjelű fluktuációs hajlamot mutatnak a szomszédos rácshelyek, azaz mely atomok tartózkodnak egymás mellett nagyobb valószínűséggel. A térbeli korreláció definíciója a

$$x_1 = \langle \delta c_i \delta c_{in} \rangle \quad (4.6)$$

módon írható fel. Egy kétalkotós, rendeződő rendszerben, ahol a V negatív, egy A atom körül nagyobb valószínűséggel tartózkodnak B atomok, azaz az i . és in . rácshelyen fellépő fluktuációk előjele ellentétes, így szorzatuk negatív értéket vesz fel. A fenti definíció szerint pedig így a térbeli korreláció is negatív értékű lesz. Ugyanilyen logikával megállapítható, hogy fázisszeparálódó rendszerre érvényes, pozitív szilárdoldat-paraméter esetén a fluktuációk előjele azonos, így a térbeli korreláció várt értéke pozitív lesz.

A korrelációk közvetlen oka az ugrási frekvenciák helyi összetétel-fluktuációktól való függése:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{i,j} &= \nu_0 \exp\left(-\frac{Q_{i,j}}{k_B T}\right) = \\
 &= \nu_0 \exp\left(-\frac{2E_0 - (E_i^A + E_j^B)}{k_B T}\right) = \\
 &= \nu_0 \exp\left(-\frac{2E_0 - (\bar{E}^A + \bar{E}^B)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\delta E_i^A + \delta E_j^B}{k_B T}\right) \approx \\
 &\quad \underbrace{\nu_0 \exp\left(-\frac{2E_0 - (\bar{E}^A + \bar{E}^B)}{k_B T}\right)}_{\bar{\Gamma}} \exp\left(\frac{\delta E_i^A + \delta E_j^B}{k_B T}\right) \approx \\
 &\approx \bar{\Gamma} \left(1 + \frac{\delta E_i^A + \delta E_j^B}{k_B T}\right), \tag{4.7}
 \end{aligned}$$

ahol kihasználtuk, hogy mivel $\frac{\delta E_i^A + \delta E_j^B}{k_B T}$ nagyon kicsi szám, ezért alkalmazható az $\exp\left(\frac{\delta E_i^A + \delta E_j^B}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\delta E_i^A + \delta E_j^B}{k_B T}$ közelítés.

Könnyen megmutatható, hogy

$$\begin{aligned}
 \bar{E}_A + \bar{E}_B &= Z(\bar{c}V_{AA} + (1-\bar{c})V_{AB}) + Z(\bar{c}V_{AB} + (1-\bar{c})V_{BB}) = \\
 &= Z(V_{AB} + V_{BB}) + Z(V_{AA} - V_{BB})\bar{c}. \tag{4.8}
 \end{aligned}$$

Ebből adódóan

$$\bar{\Gamma} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_0 - Z(V_{AB} + V_{BB})}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{2ZM\bar{c}}{k_B T}\right), \tag{4.9}$$

ahol $M = (V_{AA} - V_{BB})/2$ az 1.2.2. fejezetben bemutatott, összetételfüggő diffúziós együtthatót képviselő paraméter, amelyről tudjuk [106], hogy

$$M = k_B T \frac{m}{2Z} \quad \text{azaz} \quad m = 2Z \frac{M}{k_B T}, \tag{4.10}$$

így visszakapjuk a kölcsönös diffúziós együttható $D(c) = D_0 \exp(mc)$ kifejezéséhez hasonló exponenciális összetételfüggést:

$$\bar{\Gamma} = \Gamma_0 \exp\left(\frac{2ZM\bar{c}}{k_B T}\right) \equiv \Gamma_0 \exp(m\bar{c}). \tag{4.11}$$

4.4. A rács KMC és az SKMF módszerek összevetése

Az SKMF szimulációkból származó statisztikai adatok összegyűjtéséhez, a [41] hivatkozáshoz hasonlóan, egy $(20 \times 20 \times 20)/2$ rácshelyet tartalmazó mintát használtunk periodikus határfeltételekkel. A szimulációkat $d\tau = 10^{-3}$ dimenzió nélküli időlépéssel futtattuk, homogén \bar{c} összetételből kiindulva. A rendszert 10^4 időlépés idejére hagytuk termalizálni, majd 10^5 időlépésen keresztül gyűjtöttük a statisztikát.

A [41] hivatkozásban az SKMF összetétel-fluktuációkat az egy vakancia residence time atomisztikus KMC átlagolt futtatásaiban lévővel hasonlították össze. Mivel független állapotokat átlagolunk, ebben az összehasonlításban nem fontos a KMC mögött álló pontos módszer, mivel az csupán egy út a rendszer független mikroállapotainak generálására. Továbbá az összetétel átlagos négyzetes fluktuációját csak a termodinamika határozza meg [107]. Jelen munkában nem vizsgáljuk a kinetikát – amely esetén a KMC-ban a vakancia mechanizmus korrelációs effektusai fontosak lennének –, ugyanis az alkalmazott átlagolási sémában egyáltalán nincs hatása. Az atomok és a vakancia közötti kölcsönhatási energiák $V_{AV} = V_{BV} = 0$, egyébként ugyanazokat a termodinamikai paramétereket használtuk a két módszer esetén.

A reguláris szilárd oldatok esetére történő összehasonlításhoz kibővítettük a KMC-szimulációs állapotok átlagolási technikáját. A [41] forrásban a KMC-futtatásokat ugyanabból a véletlenszerű konfigurációból indították, és a különálló futtatásokat 80 Monte Carlo lépés (Monte Carlo Step, MCS) után átlagolták.¹ Ezt a módszert kissé megváltoztattuk az ergodicitás elvét alkalmazva, amely szerint az egyensúlyban lévő rendszer sokasága felett vett átlag megegyezik az időbeli átlaggal. A $(20 \times 20 \times 20)/2$ részecskét (ebből egy vakancia) tartalmazó rendszerben egy véletlenszerű konfigurációból kiinduló, periodikus határfeltételekkel rendelkező Monte Carlo szimuláció során minden 100 MCS után elmentettük a rendszer állapotait. Reguláris szilárd oldatokban, ezek az elmentett állapotok – bár még mindig ugyanannak az idővonalnak a részei – egymástól teljesen függetlennek tekinthetők.² Nagyon valószínű, hogy nem egyensúlyi vagy nem stacionárius állapotú esetekben a KMC átlagolási technikájának kifinomultabbnak kell lennie, így például exponenciálisan súlyozott mozgóátlagot kell használnia [108, 109], ami való-

¹1 MCS alatt a vakanciaugrások azon számát értjük, amellyel átlagosan a rendszer minden atomja egyszer ugrik, azaz egy 4000 rácshelyből álló rendszer esetén ez 4000 vakanciaugrást jelent.

²Míg ebben a munkában ennek talán nincs nagy szerepe, más esetekben ez a megközelítés lehetővé teheti az SKMF és a KMC összehasonlítását nem egyensúlyi állapotok esetén, illetve nem állandósult (nem stacionárius) folyamatok során.

színiűleg módosítja a két módszer közötti kapcsolatot. Az azonos rácshelyen, 100 MCS-enként vett, \mathcal{M} darab egymást követő állapotban lévő összetételekből (0, 1 vagy a vakancia esetében 0,5) mozgóátlagot képeztünk. Ezeket az átlagos összetételeket használtuk fel megtalálási valószínűségként, és az SKMF-hez hasonlóan kiszámítottuk az x_0 összetételészórást és az x_1 térbeli korrelációt.

4.5. Eredmények tárgyalása

A következőkben $\bar{c} = 0,5$ és $M = 0$ esetet veszünk, amikor is $\bar{\Gamma} = \Gamma_0$. A szimulációkban használt normált zajamplitúdó tehát

$$\frac{A_n}{\sqrt{\bar{\Gamma}}} = \frac{A_n}{\sqrt{\Gamma_0}} = \tilde{A}_n . \quad (4.12)$$

Összetétel szórása rácshelyeken

Ideális oldat esetén

Mint azt említettem, az eredeti SKMF módszert bemutató [41] munkában is vizsgálták az ideális oldat esetén tapasztalható statisztikai viselkedést. Ennek során az alábbi megállapításokra jutottak:

- I. az összetétel átlagos négyzetes fluktuációja egy rácshelyen arányos a négyzetes zajamplitúdóval:

$$\begin{aligned} x_0 = \langle (\delta c_i)^2 \rangle &= \left[\frac{\bar{c}_i (1 - \bar{c}_i) A_n}{\sqrt{\Gamma_0}} \right]^2 = \\ &= \left[\bar{c}_i (1 - \bar{c}_i) \tilde{A}_n \right]^2 . \end{aligned} \quad (4.13)$$

- II. adott \tilde{A}_n zajamplitúdó használata ekvivalens SKMF eredményt ad \mathcal{M} darab független MC szimuláció átlagával - a két paraméter közötti kapcsolat:

$$\mathcal{M} = \frac{\Gamma_0}{\bar{c}_i (1 - \bar{c}_i) A_n^2} = \frac{1}{\bar{c}_i (1 - \bar{c}_i) \tilde{A}_n^2} . \quad (4.14)$$

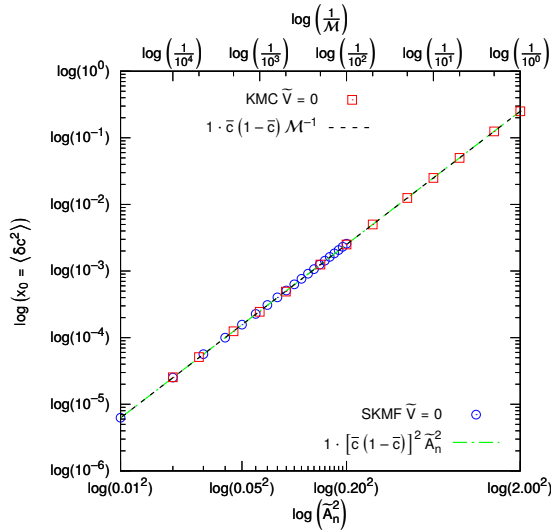
Más szóval, \mathcal{M} a példányok véges száma a kanonikus sokaságban, amely felett az átlagolás történik. A 0 zaj (amely a Bragg-Williams

féle átlagtér közelítés) ekvivalens a kanonikus sokaság végtelen számú példányán vett átlaggal.

Az SKMF és az új módszerrel kiátlagolt KMC összehasonlítását ideális oldatok esetével kezdtük. A kapott eredményt a 4.1. ábra szemlélteti, amelyen egyszerre látható az SKMF x_0^{SKMF} diszperziójának logaritmusát az \tilde{A}_n^2 zajamplitúdó-négyzet logaritmusában (alsó x tengely), valamint a KMC x_0^{KMC} diszperziójának (amely \mathcal{M} Monte Carlo állapotra, azaz a sokaság \mathcal{M} példányára átlagolt érték) logaritmusát az \mathcal{M}^{-1} logaritmusában (felső x tengely). A függvények meredeksége (amely 1) mellett az értékek is egybeesnek. Ez ideális oldatokban teljes kölcsönös megfelelést jelent a Monte Carlo módszerben átlagolt példányok \mathcal{M} száma, és az SKMF módszerben használt áram-sűrűségzaj-amplitúdó négyzete között, azaz

$$\tilde{A}_n^2 = \frac{1}{[\bar{c}(1-\bar{c})\mathcal{M}]} \quad (4.15)$$

Mindez teljes összhangban áll a [41] munkában kapott eredménnyel.



4.1. ábra. Az x_0 arányossága az SKMF szimulációkbeli \tilde{A}_n^2 -tel (alsó x tengely), és az átlagolt KMC szimulációkbeli \mathcal{M}^{-1} -nel (felső x tengely) ideális oldatok esetére. Az egyenes vonalak nem egyenes illesztések, hanem a (4.13) és (4.14) egyenletek alapján tett analitikus jóslatok.

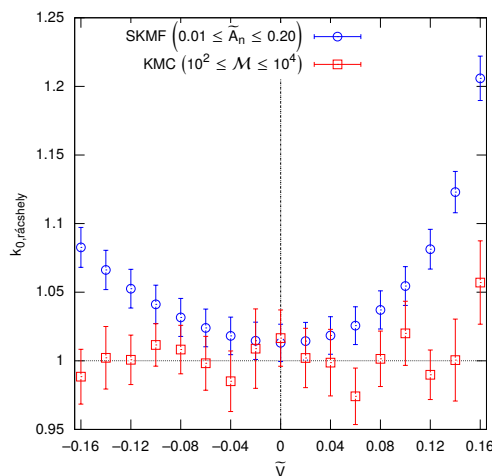
Reguláris oldat esetén

Nem ideális, nullától eltérő keverési energiájú szilárd oldatokat vizsgálva az arányosság továbbra is fennáll, de az arányosságot leíró egyenletekben a $k_{0,\text{rácshely}}$ arányossági tényezők \tilde{V} függvényeivé válnak [101]:

$$x_0^{\text{SKMF}} = k_{0,\text{rácshely}}^{\text{SKMF}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\tilde{A}_n]^2, \quad (4.16)$$

$$x_0^{\text{KMC}} = k_{0,\text{rácshely}}^{\text{KMC}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\mathcal{M}^{-1}]. \quad (4.17)$$

Megjegyzendő, hogy a 4.1. ábra kettős logaritmikus skáláján a $k_{0,\text{rácshely}}$ változása függőleges elmozdulást eredményezne, de a meredekség még mindig 1-gyel egyenlő. Az SKMF és KMC eredmények illesztését egymástól függetlenül elvégezve különböző \tilde{V} értékek esetére, majd a $k_{0,\text{rácshely}}(\tilde{V})$ függvényt ábrázolva a 4.2. ábrán látható adatokat kapjuk.



4.2. ábra. A (4.16) és (4.17) egyenletek illesztett $k_{0,\text{rácshely}}$ értékei. Az SKMF esetében az illesztéshez 20 különböző, 0.01-0.20 közötti zajamplitúdóra kapott eredményt használtuk fel. A KMC esetében 7 különböző \mathcal{M} értéket használtunk 10^2 - 10^4 között, ami nagyjából ugyanazt a tartományt fedi le az x_0 -n (4.1. ábra). A feltüntetett hibasávok az illesztett $k_{0,\text{rácshely}}$ értékek [110] bizonytalanságát jelentik, és a $\pm 2\sigma$, azaz a 95%-os megbízhatósági szintet képviselik. A mintavételezett x_0 értékek relatív szórása mindig 3,5% alatt volt.

Az SKMF eredmények nagyon hasonlítanak az elméletileg becsült görbére [39]. Azonban mivel a KMC szimulációk független állapotait átlagoljuk,

az átlagolás során kapott megtalálási valószínűségek egyszerű statisztikai értékek, következésképpen függetlenek a \tilde{V} értéktől. A $\tilde{V} = 0,16$ -nál kapott magas érték miatt viszont felmerül, hogy elég nagy volt-e a 100 MCS mintavételi távolság, illetve, hogy nem volna-e érdemes egy másfajta átlagolási sémát bevezetni a KMC-ba, amely szintén megtartja az időbeli korrelációt, és az SKMF-hez hasonló viselkedést eredményez. De ennek vizsgálata túlmutat jelen dolgozat keretein.

Összetétel szórása rácshelycsoportokon

Amennyiben valóban össze akarjuk hasonlítani a két különböző szimulációs technika szórását a reguláris oldatok esetében a KMC átlagolási folyamatának bonyolítása nélkül, akkor egynél több rácshelyet tartalmazó klasztert kell használnunk. Munkánk során egy 13 atomból álló klasztert használtunk (1 központi atom a 12 legközelebbi szomszédjával), amelynek szórását a (4.5) egyenlet írja le. Az arányosság ismét fennáll, $k_{0,\text{klaszter}}$ arányossági tényezővel [39, 101]:

$$x_{0,\text{klaszter}}^{\text{SKMF}} = k_{0,\text{klaszter}}^{\text{SKMF}} \times [\bar{c}(1-\bar{c}) \tilde{A}_n]^2, \quad (4.18)$$

$$x_{0,\text{klaszter}}^{\text{KMC}} = k_{0,\text{klaszter}}^{\text{KMC}} \times [\bar{c}(1-\bar{c}) \mathcal{M}^{-1}]. \quad (4.19)$$

Az arányossági tényezők \tilde{V} -függését SKMF és a KMC esetére a 4.3. ábra mutatja be. Ezen az SKMF és a KMC eredményeit összehasonlítva, nyilvánvaló a hasonló viselkedés (amely hasonlít az elméletileg becsült viselkedésre is [39]), de egyre nagyobb eltérés látható, minél távolabb kerül \tilde{V} a 0-tól.

A (4.5) egyenletben szereplő definíciót tekintve nyilvánvaló, hogy egy klaszter összetételének szórását egyértelműen befolyásolja a rácshelyenkénti összetétel szórása. Így a klaszter összetételészórásának normalálása mindenképp kézenfekvő, mivel mind az $x_{0,\text{klaszter}}$, mind az x_0 lineárisan függ SKMF-ben az \tilde{A}_n^2 zajamplitúdó-négyzettől, KMC-ban pedig az \mathcal{M}^{-1} átlagolt állapotszám-reciproktól:

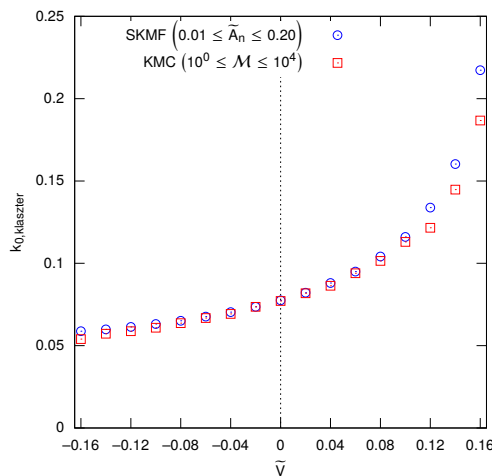
SKMF-ben

$$\frac{x_{0,\text{klaszter}}^{\text{SKMF}}}{x_0^{\text{SKMF}}} = \frac{k_{0,\text{klaszter}}^{\text{SKMF}} \times [\bar{c}(1-\bar{c}) \tilde{A}_n]^2}{k_{0,\text{rácshely}}^{\text{SKMF}} \times [\bar{c}(1-\bar{c}) \tilde{A}_n]^2} = \frac{k_{0,\text{klaszter}}^{\text{SKMF}}}{k_{0,\text{rácshely}}^{\text{SKMF}}}, \quad (4.20)$$

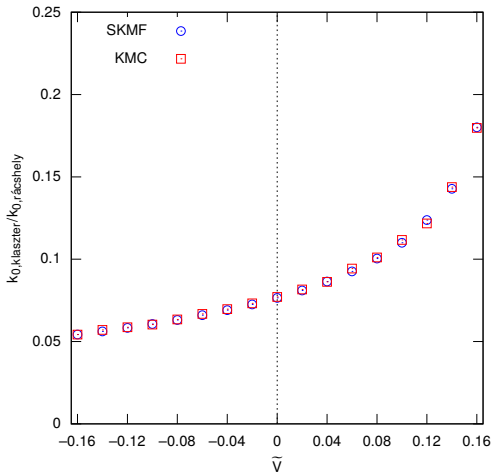
KMC-ban

$$\frac{x_{0,\text{klaszter}}^{\text{KMC}}}{x_0^{\text{KMC}}} = \frac{k_{0,\text{klaszter}}^{\text{KMC}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\mathcal{M}^{-1}]}{k_{0,\text{racshely}}^{\text{KMC}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\mathcal{M}^{-1}]} = \frac{k_{0,\text{klaszter}}^{\text{KMC}}}{k_{0,\text{racshely}}^{\text{KMC}}}, \quad (4.21)$$

ahol az $x_{0,\text{klaszter}}/x_0 = k_{0,\text{klaszter}}/k_{0,\text{racshely}}$ olyan mérték, amely független az \tilde{A}_n^2 zajamplitúdó-négyzettől SKMF-ben és szintén független az \mathcal{M}^{-1} reciprok átlagolt állapotszámtól KMC-ban. Következésképpen $k_{0,\text{klaszter}}/k_{0,\text{racshely}}$ csak a rendszer termodinamikájától függ. Pontosán ezt láthatjuk a 4.4. ábrán: az SKMF és a KMC pontjai tökéletesen egyeznek, bizonyítva a két módszer kölcsönös megfeleltethetőségét reguláris szilárd oldatok esetén is.



4.3. ábra. A (4.18) és a (4.19) egyenletekben szereplő $k_{0,\text{klaszter}}$ arányossági tényező \tilde{V} -függése. A $k_{0,\text{klaszter}}$ átlagos $x_{0,\text{klaszter}}$ értékekhez való illesztésének relatív aszimptotikus standard hibája az SKMF-ben minden esetben 0,5% alatt, a KMC-ban 2,5% alatt maradt. A hibásávokat az áttekinthetőség kedvéért nem tüntettük fel, mivel azok mérete hasonló lenne a használt szimbólumokéhoz.



4.4. ábra. Illesztett $k_{0,klasztér}$ arányossági tényezők osztva a megfelelő illesztett $k_{0,rácshegy}$ arányossági tényezőkkel.

Térbeli korreláció

A reguláris szilárd oldatokban fellépő $x_1 = \langle \delta c_i \delta c_{in} \rangle$ térbeli korreláció \tilde{V} -től való függését mutatja be a 4.5. ábra SKMF és a KMC esetében, két különböző $\tilde{A}_n^2 - \mathcal{M}^{-1}$ párra. Utóbbiak konkrét értékei a szemléltetés céljából kerültek megválasztásra, a $\tilde{V} = 0$ esetében hasonló x_0 szórásértékek alapján (lásd a 4.1. ábrát). Az SKMF és KMC szimulációk eredményeit összehasonlítva a viselkedés hasonló a korábbiakhoz: a két módszer eltérése látszólag a \tilde{V} nagyobb abszolútértékével egyre nagyobb lesz.

A 4.6. ábrán látható az x_1 függése SKMF-ben \tilde{A}_n^2 -től (alsó x-tengely) és KMC-ban \mathcal{M}^{-1} -től (felső x-tengely) \tilde{V} két különböző értékére. Az x_1^{SKMF} és \tilde{A}_n^2 (alsó x-tengely), illetve az x_1^{KMC} és \mathcal{M}^{-1} (felső x-tengely) között fennálló arányosság, valamint a kettős logaritmikus ábrázolás miatt az illesztett egyenesek meredeksége 1.

Az arányosságot leíró lenti egyenletekben szereplő k_1 arányossági tényezők ismét a \tilde{V} függvényei lesznek [39, 101]:

$$x_1^{\text{SKMF}} = k_1^{\text{SKMF}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\tilde{A}_n]^2, \quad (4.22)$$

$$x_1^{\text{KMC}} = k_1^{\text{KMC}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\mathcal{M}^{-1}]. \quad (4.23)$$

A 4.7. ábrán az illesztett k_1 arányossági tényezőket mutatjuk a \tilde{V} függvényében. Az eredmények ismét hasonlítanak az elméletileg várt viselkedéshez [39].

Az SKMF és a KMC közötti eltérés tekintetében hasonló tendencia látható, mint a 4.3. ábrán. Az $x_1 = \langle \delta c_i \delta c_{in} \rangle$ korreláció paraméter várható értéke egyértelműen az $x_0 = \langle \delta c_i \delta c_i \rangle$ szórás várható értékétől is függ. Ismét figyelembe véve, hogy mind az x_1 , mind az x_0 arányos az \tilde{A}_n^2 négyzetes zajamplitúdóval az SKMF-ben és az \mathcal{M}^{-1} reciproknak átlagolt állapotzámmal a KMC-ban:

SKMF-ben

$$\frac{x_1^{\text{SKMF}}}{x_0^{\text{SKMF}}} = \frac{k_1^{\text{SKMF}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\tilde{A}_n]^2}{k_{0,\text{rács hely}}^{\text{SKMF}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\tilde{A}_n]^2} = \frac{k_1^{\text{SKMF}}}{k_{0,\text{rács hely}}^{\text{SKMF}}}, \quad (4.24)$$

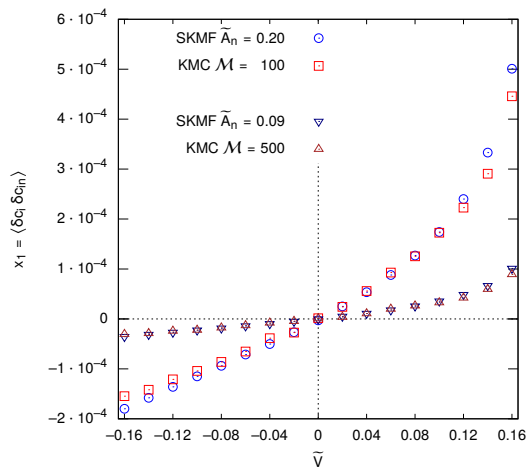
KMC-ban

$$\frac{x_1^{\text{KMC}}}{x_0^{\text{KMC}}} = \frac{k_1^{\text{KMC}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\mathcal{M}^{-1}]}{k_{0,\text{rács hely}}^{\text{KMC}} \times [\bar{c}(1-\bar{c})\mathcal{M}^{-1}]} = \frac{k_1^{\text{KMC}}}{k_{0,\text{rács hely}}^{\text{KMC}}}, \quad (4.25)$$

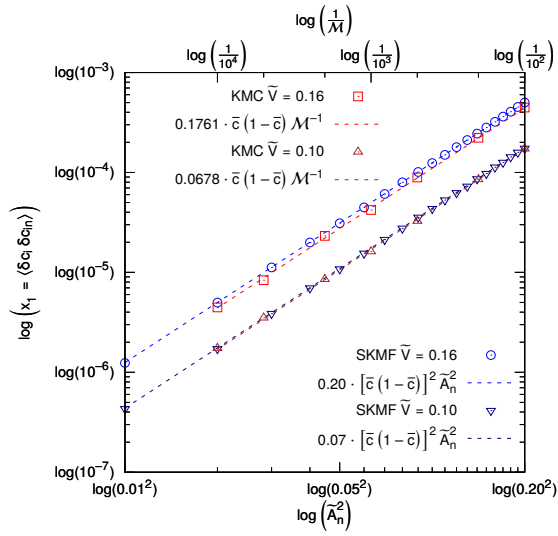
ahol az $x_1/x_0 = k_1/k_{0,\text{rács hely}}$ egy másik mérték, amelynek csak a termodinamikai paramétereiktől kell függenie. Pontosan ezt láthatjuk a 4.8. ábrán, ahol a k_1/k_0 SKMF és KMC értékek nagyon közel vannak egymáshoz.

Továbbá, kisebb statisztikai mintákkal két másik átlagos összetételre ($c=0,3$ és $c=0,1$) is elvégeztük a fenti szimulációkat és összehasonlításokat, amelyek eredményét szintén a 4.8. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy az adatpontok még mindig közel vannak egymáshoz, ami azt jelzi, hogy a levezetett összefüggések más összetételekre is érvényesek. Ez várható volt, hiszen az átlagos összetétel konkrét értékét nem használtuk fel a megfontolásainkban.

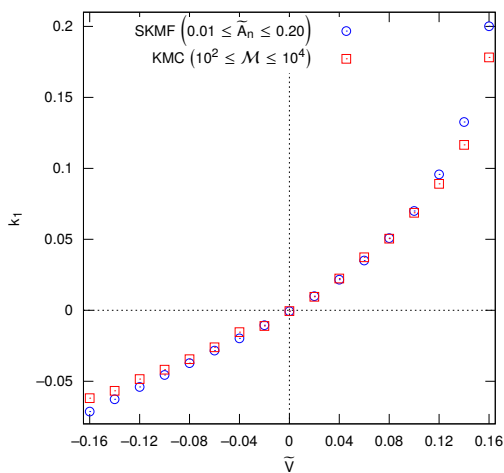
A kapott eredmények nem változnak lényegesen sem a rendszer méretének, sem az átlagolási időintervallumnak a növelésével, sem az időlépés megváltoztatásával. A mögöttük húzódó meglehetősen bonyolult, de még mindig jelentős közelítésekkel élő elméleti tárgyalások megtalálhatók a [39] és a [101] dokumentumokban. Az analitikus számítások általában ugyanazt a tendenciát mutatják, mint a szimulációk, és a 0-tól nem túl messze eső \tilde{V} értékek esetén nagyon jól közelítik a szimulációs eredményeket.



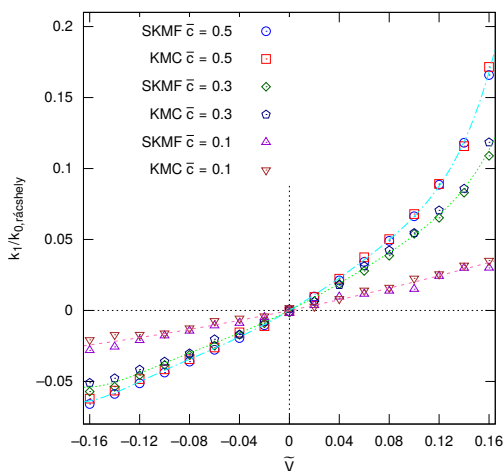
4.5. ábra. Az x_1 \tilde{V} -függése SKMF-ben és KMC-ban. Vizualizációs célból a \tilde{A}_n^2 és \mathcal{M} paraméterpárok a $\tilde{V} = 0$ esetében hasonló x_0 értékek alapján kerültek megválasztásra (4.1. ábra).



4.6. ábra. Az x_1 függése \tilde{A}_n^2 -től SKMF-ben és \mathcal{M}^{-1} -től KMC-ban a \tilde{V} két értékére és a (4.22) és (4.23) egyenleteken alapuló illesztett függvények. A kettős logaritmi-
 kus ábrázolás miatt az arányossági kapcsolat egy egyenes, amelynek meredeksége
 1.



4.7. ábra. A k_1 illesztett arányossági tényező \bar{V} -függése. A k_1 átlagos x_1 értékekre való illesztésének relatív aszimptotikus standard hibája minden SKMF esetben 0,5% alatt, és minden KMC esetben 3,0% alatt maradt (természetesen az origó értékeinek kivételével). A hibásávok az áttekinthetőség kedvéért nem szerepelnek.



4.8. ábra. A k_1 arányossági tényezők osztva a megfelelő $k_{0,\text{rács hely}}$ arányossági tényezőkkel, három különböző átlagos összetétel esetén. A szaggatott vonalak csak a szem vezetésére szolgálnak.

4.6. Összefoglalás

Megvizsgáltuk a sztochaszticitás 3D atomisztikus kinetikai átlagtér szimulációkba történő bevezetésének hatásait a szórás és korreláció tanulmányozásával egyensúlyi reguláris oldatokban, az SKMF és az atomisztikus KMC módszerek összehasonlításával. Az eredmények azt mutatták, hogy a vizsgált, magas hőmérsékletű, egyensúlyi körülmények között az atomi áramsűrűség zajának bevezetése a kinetikus átlagtérbe egyenértékű a kanonikus sokaságon belüli véges számú példány (vagy a Monte Carlo állapotok) feletti átlagolással.

A diszperzió és a szomszédos rácshelyek közötti korreláció SKMF-ben arányos a zaj amplitúdójának négyzetével és KMC-ban fordítottan arányos a rendszer átlagolt állapotainak számával.

A rácshelyenkénti szórásra vonatkozó $k_{0,\text{rácshely}}$ arányossági tényező változása V -vel nem monoton, mivel a rendeződésre és a bomlásra való hajlam is nagyobb oszcillációhoz vezet atomi léptékben.

A klaszterenkénti szórásra vonatkozó $k_{0,\text{klaszter}}$ arányossági tényező monoton, mivel a negatív keveredési energiáknál a rendszer rácshelyenkénti oszcillációk kialakítására való törekvése (atom szintű rendeződés) kiátlagolódik a 13 rácshelyből álló klaszterben.

A korrelációra vonatkozó k_1 arányossági tényező negatív keveredési energia esetén negatív, pozitív keveredési energia esetén pozitív.

Az SKMF módszer alkalmazható homofázisú fluktuációk szimulációjára, és statisztikai viselkedése a fluktuáció és a térbeli korreláció tekintetében az alábbi összefüggést követve megfeleltethető az átlagolt Monte Carlo szimulációkéknak:

$$\mathcal{M} = \frac{\bar{\Gamma}}{[\bar{c}(1-\bar{c})A_n^2]} .$$

Hozzájárulásom a fejezetben bemutatott eredményekhez:

Az eredeti modellbe implementáltam a kutatócsoportunk által meghatározott szórás és korreláció definíciókat, majd a kapott kód alkalmazásával számítógépes szimulációkat végeztem reguláris szilárd oldatok esetére. A szimulációs adatok feldolgozása céljából adatgyűjtő és elemző szoftvert készítettem. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az SKMF módszer alkalmazható homofázisú fluktuációk szimulációjára, és statisztikai viselkedése a fluktuáció és a térbeli korreláció értelmében megfeleltethető az átlagolt Monte Carlo állapotokéval.

A fejezet eredményeihez kapcsolódó közlemény:

T. V. Zaporozhets, A. Taranovskyy, G. Jáger, A. M. Gusak, Z. Erdélyi, J. J. Tomán, „*The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations: Comparison with lattice kinetic Monte Carlo in case of regular solid solutions*”. Computational Materials Science 171 (2020), pp. 109251.

5. fejezet

A ZnAl_2O_4 spinell nukleációja és növekedési kinetikája atomi rétegleválasztással előállított kristályos ZnO - amorf Al_2O_3 kettősrétegekben

5.1. Bevezetés

A spinell típusú anyagok csoportja az utóbbi időben jelentős érdeklődést keltett kiváló optikai, elektronikai és katalitikus tulajdonságai miatt [111]. Az ide tartozó cink-aluminát (ZnAl_2O_4 vagy gahnit) spinell különös figyelmet kap optikai és katalitikus tulajdonságai miatt; lehetséges jövőbeli alkalmazásai a legkülönbözőbb területekre terjednek ki. A ZnAl_2O_4 katalizátorként használható a légszennyező anyagok, például nitrogén-oxidok eltávolításában [112]; ígéretes fotokatalizátor a toxikus aromás vegyületek, például a toluol lebontására [113], és képes katalizálni a CO hidrogénezését metanollá és dimetil-éterrre [114]. Ezenkívül szenzorként is alkalmazható lehet, mivel a lumineszcencia spektruma erősen függ a termikus előzményektől [115]. Adalékolással a fotolumineszcencia színe finoman szabályozható, és lumineszkáló anyagként használható [116]. Nemlineáris optikai tulajdonságai potenciális optikai korlátozó (az angol nyelvű szakirodalomban optical limiter) anyaggá teszik [117]. A cink-aluminát a napenergia-ipar számára is nagyon érdekes lehet, mivel nemrégiben kimutatták, hogy alkalmas antireflexiós bevonatanyagként a szilícium napelemek teljesítménykonverziós hatásfokának javítására [118].

Nagyszerű anyagi tulajdonságain kívül a ZnAl_2O_4 -ot a számos különböző előállítási lehetőség teszi iparilag alkalmazható anyaggá, hiszen a gyártás rugalmassága kulcsfontosságú az ipar számára, hogy lehetővé tegye a gyártási költségek optimalizálását. A cink-aluminátot elő lehet állítani pl. szol-gél módszerrel [119], hidrotermikus szintézissel [120], szilárd-gáz reakcióval [121], olvasztott sókkal [122] és szilárdtest-reakcióval. Utóbbi – a ZnAl_2O_4 képződése a ZnO és az Al_2O_3 szilárd halmazállapotú reakciójában

– akkor kezdett jelentős figyelmet kapni, amikor megfelelő kiindulási feltételek mellett üreges ZnAl_2O_4 vagy laminált kompozit nanocsövek keletkeztek [123–129]. Ahhoz, hogy ez a viselkedés megvalósulhasson, a kiindulási minták többrétegű hengeres szerkezetek voltak, kristályos ZnO és amorf Al_2O_3 rétegekkel, amelyeket általában atomi rétegleválasztással (ALD) állítottak elő. Az ALD kiváló eszköz a hengeres sablonok egyenletes bevonására, legyenek azok nanoszálak [127] vagy üreges hengerek [129].

Általánosan elmondható, hogy nem sok tanulmány vizsgálta a reakció kinetikáját a ZnO és Al_2O_3 kétalkotós rendszerben. Bár 2000-ben Gorla és társai megállapították, hogy kristályos ZnO és szintén kristályos Al_2O_3 anyafázisok között a termékfázis növekedése lineáris kinetikát követ [130], az ALD módszerrel történő ZnAl_2O_4 nanocső előállítás elősegítése céljából a kristályos ZnO és amorf Al_2O_3 között lejátszódó folyamat részleteinek ismerete releváns. Kutatócsoportunk célja az volt, hogy alacsony hőmérsékletű atomi rétegleválasztással kristályos ZnO és amorf Al_2O_3 vékonyrétegeket állítsunk elő, és azt magas hőmérsékleten kezelve vizsgáljuk a ZnAl_2O_4 termékfázis keletkezését sík és görbült geometriában. Ehhez a sík mintát szilícium hordozóra, a görbült mintát polimer nanoszálakra (pl. PVA, PVP) választjuk le. Utóbbi esetén, a sablonként alkalmazott polimer levegőn, magas hőmérsékleten történő kiégetésével kapjuk a vizsgálat alapjául szolgáló ZnO – Al_2O_3 kétfalú nanocsöveket [127, 131]. Hogy biztosítsuk a különböző geometriákban végbemenő fázisképződés összehasonlíthatóságát, a mintáknak ugyanazon a folyamaton kell átesnie, így a sík minta esetén is elvégezzük a kiégetést.¹ A következőkben bemutatott, általam végzett munka a sík rendszerben történő fázisképződéshez kapcsolódik, míg a nanocsövek vizsgálata kollégám, Vecsei Gergő PhD munkájának részét képezi.

5.2. Kísérlet

A kísérlet során tehát kétrétegű, síkbeli vékonyrétegmintákat állítottunk elő Beneq TFS-200-186 reaktorban, alacsony hőmérsékletű (100°C) termikus ALD módszerrel, felületükön natív oxidréteget tartalmazó $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ hordozókon. Az Al_2O_3 réteget trimetil-alumínium (TMA) és víz (H_2O) prekursorok felhasználásával állítottuk elő. A TMA pulzus ideje $0,15\ \text{s}$ volt, amelyet $6\ \text{s}$ nitrogénes öblítés követett. A H_2O pulzus és az öblítés ideje $0,15\ \text{s}$, illetve $10\ \text{s}$ volt. A ZnO -réteget dietil-cink (DEZ) és víz (H_2O) prekursorokból állítottuk elő. A DEZ pulzus ideje $0,15\ \text{s}$ volt, amit $10\ \text{s}$ nitrogénes öblítés

¹Természetesen sík minta esetében nem történik égés, mivel nincs polimer a rendszerben.

követett. A H_2O pulzus és a nitrogénes öblítés ideje 0,15 s, illetve 10 s volt. A növesztett rétegek átlagos vastagságát elektronmikroszkópos képek elemzésével határoztuk meg (5.2 ábra). Az alumínium-oxid esetében ez 88,4 nm volt, amelyet 1200 ciklus alatt növesztettünk, 0,0737 nm/ciklus leválasztási sebességgel, míg a ZnO réteg átlagos vastagsága 163,1 nm volt, amelyet 1000 ciklus alatt növesztettünk, 0,1631 nm/ciklus leválasztási sebességgel.

A ZnO vékonyréteg és a Si hordozó natív oxidja közötti reakció elkerülése érdekében a Si/ Al_2O_3 /ZnO rétegsorrendet választottuk. A két vizsgált réteg közötti kezdeti határfelület élességét az alsó réteg rétegegyenletessége határozza meg, így a választott rétegsorrend további előnye, hogy mivel az ALD-vel előállított amorf alumínium-oxid réteg rendkívül sima, a kezdeti határfelület is rendkívül éles lesz.

A kiégetés során a mintákat egy csökemencében először 230°C -ra melegítettük $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ sebességgel, majd a fűtési sebességet $2^\circ\text{C}/\text{perc}$ értékre csökkentettük.² A felfűtést 550°C -on fejeztük be [131]. Ezután ellenőriztük, hogy az előhőkezelési lépés okoz-e bármilyen változást a mintában, illetve hatására beindulhat-e a két réteg között szilárdtest-reakció.

A kiégetést követően különböző időtartamú, izotermikus hőkezeléseket végeztünk ugyanabban a kemencében, amelyet ezúttal 700°C -ra előmelegítettünk. Behelyezést követően a minták felmelegedése, illetve a kivételt követő lehűlése a hőkezelési időkhöz képest elhanyagolható időn belül valósult meg.

A kísérlet minden állomásán a mintákról a) Rigaku SmartLab 9 kW röntgendiffraktométerrel sűrűlódó beesésű röntgendiffraktogramokat (GIXRD) gyűjtöttünk, b) Thermo Fisher Scientific Scios 2 DualBeam Focused Ion Beam pásztázó elektronmikroszkóppal (FIB-SEM) transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) lamellákat készítettünk, amelyekről egy visszahúzható detektorral transzmissziós üzemmódban működő pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket (TSEM) készítettük.

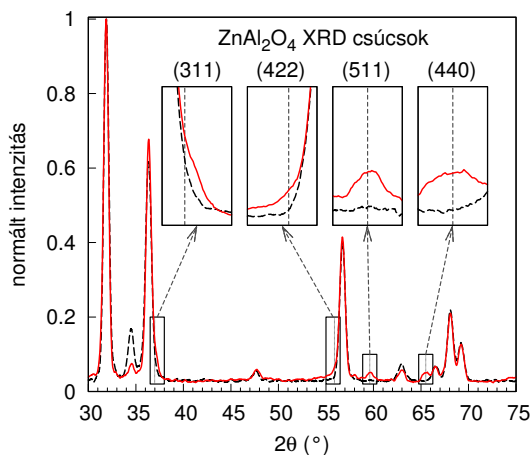
5.3. Eredmények tárgyalása

5.3.1. Termékfázis azonosítása, megjelenési idejének meghatározása GIXRD módszerrel

A sűrűlódó beesésű röntgendiffraktogramokból (5.1. ábra) kiderül, hogy a kiégetés után nem jelenik meg reakciótermék. A diffraktogramon lévő csúcsok mind a kristályos ZnO-tól származnak, mivel az ALD útján előállított

²Mivel a bevezetőben említett nanocsövek esetén ebben a szakaszban legintenzívebb a gázkibocsátás és az égés, a szerkezeti károsodás elkerülése érdekében szükséges a felfűtési sebesség lecsökkentése.

Al_2O_3 réteg amorf. Azonban a 700°C -on hőkezelt mintákon végzett GIXRD mérések során azt tapasztaltuk, hogy már a legrövidebb – 15 perces – hőkezelési idő után megjelenik egy új, kristályos fázis, amelyet a rendelkezésünkre álló adatbázis alapján a ZnAl_2O_4 termékfázisként azonosítottunk (jobb szemléltetés céljából az 5.1. ábrán egy hosszabb időn át hőkezelt minta diffraktogramjával hasonlítottuk össze az előhőkezelt minta diffraktogramját). Mivel az ALD útján előállított amorf Al_2O_3 kristályosodása 800°C alatt nem indul meg [132], így Al_2O_3 csúcsok még nagyon hosszú hőkezelés után sem jelennek meg a diffraktogramokon.

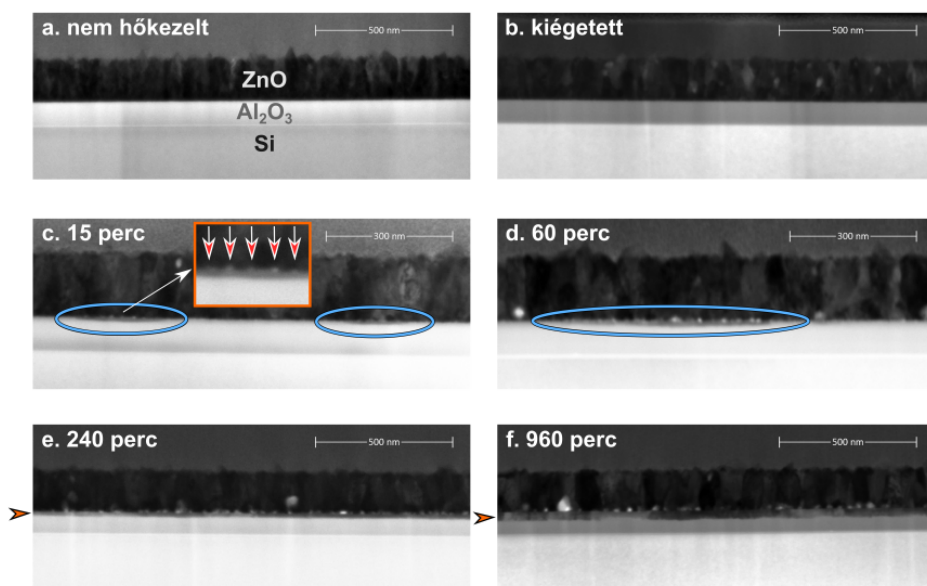


5.1. ábra. Egy kiégetésen átesett (fekete szaggatott vonal) és egy 1920 percen át hőkezelt (piros folytonos vonal) minta sűrűlódó beesésű röntgendiffraktogramja. A felnagyított részletek a ZnAl_2O_4 legintenzívebb csúcsait [133] emelik ki.

5.3.2. Termékfázis kialakulásának nyomon követése TSEM felvételeken keresztül

Megfigyelések

Az elvégzett kísérlet legfontosabb állomásairól készült TSEM felvételeket az 5.2. ábra foglalja magába. A leválasztott minta képén (5.2.a. ábra) megfigyelhető, hogy a kezdeti határfelület az amorf Al_2O_3 és a kristályos ZnO között nagyon lapos és sima. Ezen kívül, a röntgendiffraktogramokkal összhangban, a "kiégetési" előhőkezelés után a minta nem mutat szerkezeti változást (5.2.b. ábra). Ami viszont az ezt követő, izotermikus hőkezeléseket illeti, az 5.2.c-f. alábrákon megfigyelhető az alkalmazott 700°C -os hőmérsékleten várt reakciótermék képződés [123, 125, 127].



5.2. ábra. A kísérlet legfontosabb állomásait bemutató TSEM felvételek. a. A leválasztott minta. b. A kiégetésen átesett minta. c. A 15 percen át, 700°C -on hőkezelt minta (a reakciótermék szigeteket a kezdeti határfelületen ellipszisek jelölik). A nagyított részlet a kezdeti határfelületen megjelenő Kirkendall-üregeket emeli ki. d. A 60 percen át, 700°C -on hőkezelt minta. e. A 240 percen át, 700°C -on hőkezelt minta (az összefüggő reakciótermék-réteget nyíl jelöli). f. 960 percen át, 700°C -on hőkezelt minta (az összefüggő reakciótermék-réteget nyíl jelöli).

Mindössze 15 perc hőkezelés után már egyértelműen azonosíthatók az új fázis szigetei az 5.2.c. ábrán. A szigetek egyértelműen a kezdeti határfelület amorf Al_2O_3 felőli oldalán helyezkednek el, ami azt jelzi, hogy csak a kristályos ZnO ionjai diffundálnak. Ez összhangban van azokkal a ZnO nanoszálaknál tapasztalt kísérleti eredményekkel, amelyeket amorf Al_2O_3 -dal vontak be [123–125, 127, 129, 134].³ A kialakult fázis elhelyezkedésén kívül a rendszer aszimmetrikus diffúziójának másik erős indikátora a Kirkendall-üregek megjelenése a termékfázis szigetei és a kiindulási ZnO-fázis között.

A hőkezelési idő növelése 30, majd 60 percig a korábban kialakult szigetek növekedését eredményezi. Érdekes módon azonban a növekedés szinte csak oldalirányban, a kezdeti határfelülettel párhuzamosan történik, míg a szigetek vastagsága csak nagyon kis mértékben változik (5.2.d. ábra).

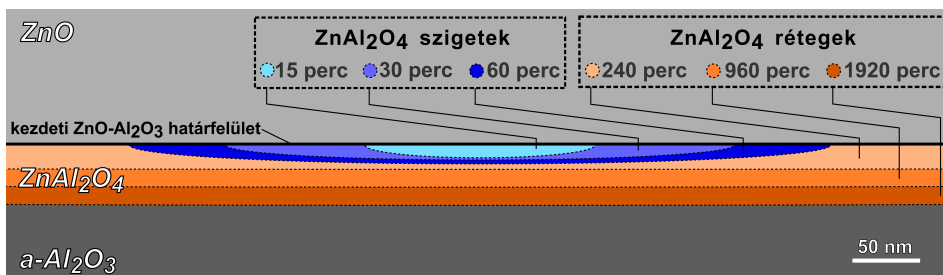
³Ez nagyban különbözik a kristályos Al_2O_3 és ZnO rétegeket tartalmazó sík rendszerekben tapasztaltaktól, ahol a reakciótermék mindkét alapfázis irányában növekszik, ami arra utal, hogy ezekben az esetekben mindkét alkotó diffundál egymás irányába [130, 135].

5.1. táblázat. FIB-TSEM képelemzés során nyert mérési eredmények.

hőkezelés időtartama	fázis geometriája	reakciótermék átlagos vastagsága	szigetek átlagos maximális vastagsága	szigetek átlagos megfigyelt szélessége
15 perc	szigetek	7.5 nm	9.4 nm	169.8 nm
30 perc	szigetek	9.0 nm	11.0 nm	376.4 nm
60 perc	szigetek	9.9 nm	13.9 nm	518.1 nm
240 perc	folytonos	17.9 nm	–	–
960 perc	folytonos	31.0 nm	–	–
1920 perc	folytonos	44.4 nm	–	–

Különböző TEM-lamellák TSEM-felvételeit elemezve meghatároztuk a termék-szigetek látszólagos szélességét, átlagos maximális vastagságát, valamint a szigetek és a rétegek átlagos vastagságát.⁴ Az összegyűjtött adatokat az 5.1. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázatban szereplő átlagértékek felhasználásával megalkottuk a sematikus, ám méretarányhú 5.3. ábrát, amely segítségével könnyen áttekinthetővé válik a kristályos ZnAl_2O_4 spinell képződése a kristályos ZnO és az amorf Al_2O_3 közötti szilárdtest-reakcióban.



5.3. ábra. A ZnAl_2O_4 spinell termékfázis kezdeti, kétlépcsős növekedését szemléltető sematikus rajz, amely az 5.1. táblázatban szereplő adatok alapján készült. A maximális vastagságok és a szigetek megfigyelt szélességei, valamint a rétegek átlagos vastagságai méretarányosan szerepelnek.

Ez a fajta kétlépcsős fázisképződés nem ismeretlen az anyagtudományban: 1989-ban Coffey és társai már elméletileg is előrejelezték [136], és több fém-fém illetve fém-szilícium reakcióban is találtak hasonló viselkedést, amelyek közül a Co-Si és a Ni-Si a legjelentősebbek [137–146]. Azonban jelenlegi ismereteink szerint ez az első alkalom, hogy két oxidréteg közötti szilárd halmazállapotú reakcióban megfigyelték.

⁴Az átlagos vastagságot a szigetek teljes szélessége mentén egyenletes távolságban végzett mérésekből számoltuk ki. Ugyanezzel a módszerrel mértük az összefüggő termék-rétegek átlagos vastagságait is.

Az első, oldalirányú növekedési szakasz részletes elemzését először Klinger és munkatársai kísérelték meg [147], később pedig Gusak és kollégái munkássága [21, 148–150] révén kaphattunk teljesebb képet. Ezekben a munkákban a kezdetben kialakult magok "szinte csak oldalirányú" növekedéséhez a szerzőknek néhány feltevéssel kellett élniük. Egyrészt, a térfogati diffúzióknak minden fázisban teljesen befagyottnak kell lennie, ami azt jelenti, hogy az atomok diffúziója csak a kezdeti fázisok és a termékfázisok közötti határfelületek mentén történhet. Ugyanakkor ezeken a fázisközi határokon szilárdtest-reakció zajlik. E feltételezések eredményeként a termékfázis-sziget növekedése kvázi stacionárius állapotba kerül, amikor a maximális vastagsága eléri az aszimptotikus értéket, de oldalirányú mérete lineárisan nő az idővel.

Az első szakasz végén az oldalirányú növekedés természetes módon befejeződik a termék-szigetek összefüggő réteggé történő egybeolvadásával. A fázisnövekedés második szakasza a reakcióréteg síkbeli növekedése, amelyet az 5.2.e-f. ábrákon is megfigyelhettünk.

A termékfázis növekedését leíró függvény meghatározása

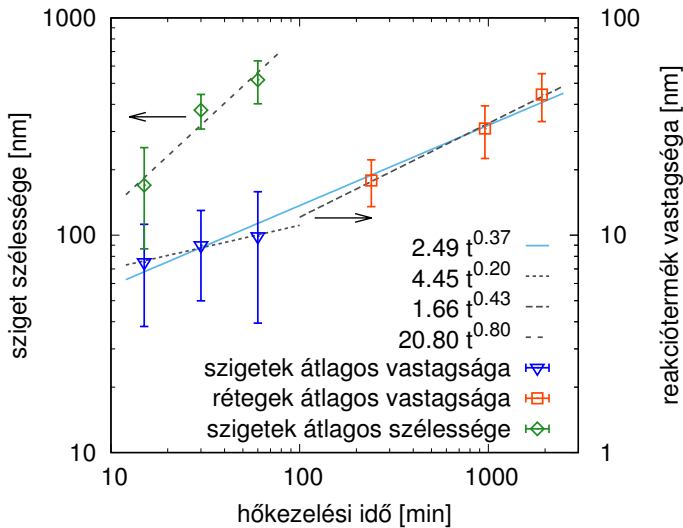
Amint az az 5.1. táblázatból és az 5.3. ábrából is kiderül, a szigetek átlagos megfigyelt laterális szélessége sokkal gyorsabban nő, mint átlagos maximális vastagsága. Ha feltételezzük, hogy a növekedés az idővel hatványtörvényszerűen növekszik, akkor a hatványkitevő 0,8 a látszólagos laterális szélességükre és 0,28 az átlagos maximális vastagságukra (5.4. ábra). Ezek az eredmények hasonlóak a szigetek lineáris oldalirányú növekedésére, valamint az aszimptotikus maximális vastagságára vonatkozó elméleti előrejelzésekhez [21].

A szigetek legnagyobb vastagságának folyamatos, mérsékelt növekedése, az aszimptotikus maximum elérése helyett, a termékfázison belüli szemcsehatárok jelenlétével magyarázható. Míg a térfogati diffúzió ilyen alacsony hőmérsékleten befagyhat, a szemcsehatárok jelentősen hozzájárulhatnak a termékfázison keresztül diffundáló anyagmennyiséghez, ami a kísérleti eredmények idealizált elméleti esettől való eltérését okozza. Ezt támasztja alá a szemcsehatárok szilárdtest-reakcióra gyakorolt erős hatásának megfigyelése, amelyet korábbi, kristályos alapfázisok között végzett kísérletek is megerősítettek. Ebben az esetben a ZnAl_2O_4 fázis szemcsehatárainak közelében a termékfázis jelentősen gyorsabb növekedési sebességét figyelték meg ([130] forrás, 6. ábra).

Kétszeresen logaritmikusan ábrázolva a reakciótermék átlagos vastagságát az idő függvényében (5.4. ábra), a hatványfüggvény kitevőjének a 0,37 értéket kapjuk, ami lényegesen kisebb, mint egy, amit a kristályos anyafázisok [130] esetében határoztak meg. Továbbá a kapott érték

alacsonyabb, mint 0,5, ami normális, térfogati diffúzió által vezérelt fázisnövekedés esetén lenne várható. Ez szinte mindig olyan folyamatra utal, ahol a fő atomi transzportmechanizmus a szemcsehatár diffúzió a termékretegen keresztül, amellyel egy időben zajlik a reakciótermék szemcséinek durvulása is [151–154]. Szélsőséges esetben, amikor a termékfázis-szemcsék átlagos laterális méretének növekedése a $t^{0,5}$ hatványfüggvényt követi, a termékreteg vastagságának növekedése a $t^{0,25}$ hatványfüggvény szerint történik [152].

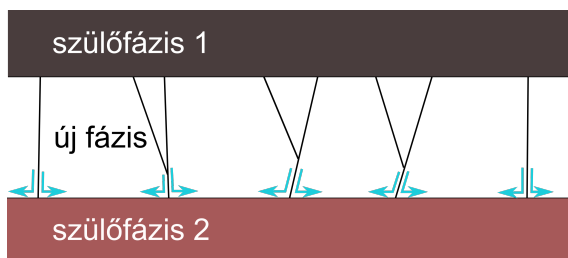
Bár a kísérleti módszer nehézségei miatt a rendelkezésre álló adatpontok száma korlátozott, a két növekedési szakasz eltérései a teljes növekedési folyamatra illesztett függvénytől alátámasztják az elméleti előrejelzéseket. A korai, termékfázis-szigeteket tartalmazó szakaszban a fázis lassabban vastagodik (kisebb hatványkitevővel), mint a későbbi szakasz síkbeli növekedése során (nagyobb hatványkitevő) (5.4. ábra).



5.4. ábra. A reakciótermék átlagos vastagsága, valamint a termékfázis-szigetek átlagos szélessége a hőkezeltési idő függvényében. A vastagságok esetén külön jelöltük a szigetes és a folytonos fázishoz tartozó, valamint az összes adatpontra illesztett egyenest és a hozzájuk tartozó egyenleteket. A hibásávok a $\pm 2\sigma$ tartományt jelzik. A szigetek vastagsága alakjukból adódóan nem egyenletes, így a standard eltérések természetesen nagyobbak ezekben az esetekben.

A közelmúltban Gusak és társai [155, 156] kimutatták, hogy ha csak a szemcsehatárok és fázishatár találkozásánál feltételezzük az oldalirányú szemcsenövekedést (5.5. ábra), az egyre nagyobb átlagos szemcseméretet eredményez, és a termékreteg vastagsága 0,25 és 0,5 közötti kitevővel rendelkező növekedési kinetikát követ. Széles és vékony, palacsintaszerű, 10 nm körüli vastagsággal rendelkező nukleuszok kezdeti állapotának vizsgálata

során analitikus számításaik a fázisvastagság növekedésére 0,4 növekedési hatványkitevőt eredményeztek, ami nagyon közel áll a kísérleteinkben megfigyelthez. Bár a TSEM-felvételeink nem elég részletesek ahhoz, hogy számszerűleg meghatározzuk a laterális szemcseméret gradiensét, nyilvánvaló, hogy a fázisnövekedés során valamilyen szemcseméret-változás megy végbe a rendszerben. Az 5.2.f. alábbián látható néhány szemcse egyértelműen nagyobb, mint az átlagos szigetméret 15 perc után (5.2.c. alábbi).



5.5. ábra. A határfelületi régióban történő oldalirányú szemcsenövekedés egy kristályos termék rétegben [155].

5.4. Összefoglalás

Vizsgálatunk során a kristályos ZnAl_2O_4 spinell fázis kialakulását követük nyomon elektronmikroszkópia segítségével ALD útján előállított, majd 700°C -on hőkezelt kristályos ZnO és amorf Al_2O_3 vékonyrétegek között. Megállapítottuk, hogy a reakciótermék csak az amorf Al_2O_3 irányában növekszik, Kirkendall-üregeket hozva létre a határfelületen. Ebből arra következtettünk, hogy a folyamatot a kristályos ZnO fázis ionjainak diffúziója irányítja. A TSEM felvételek analiziséből megállapítottuk, hogy a szilárd halmazállapotú reakció két szakaszból áll. Az első szakaszban a termékfázis magképződése lapos, palacsinta-szerű szigetek formájában történik, amit azok gyors oldalirányú növekedése követ, elhanyagolható vastagságnövekedés mellett. Az összefüggő ZnAl_2O_4 réteg kialakulása után, a reakció második szakaszában a termékfázis növekedését a szemcseméret növekedésével a képződő fázison keresztül történő szemcsehatár diffúzió irányítja. Ezt bizonyítja a növekedésre felírt hatványfüggvény 0,37-os kitevője.

Jelenlegi tudásunk szerint a fent bemutatott munka egyedülálló kísérleti megfigyeléssel szolgál az oxidrétegek közötti reakcióban lehetséges fázisképződésre. Mivel ez a fajta kétlépcsős fázisképződés alsó határt szab a két alapfázis között elérhető folytonos termék réteg minimális vastagságának, így eredményeink alkalmazási szempontból is fontosak lehetnek.

Hozzájárulásom a fejezetben bemutatott eredményekhez:

Nagyon nagy számú minta készült a vizsgálati módszer kidolgozásához, illetve a vizsgálatokhoz. Részt vettem a sík minták leválasztásában, kiégetésében és izoterm hőkezeléseiben. Közreműködtem a fókuszált ionnyalábbal történő TEM lamella-készítésben, a lamellák elektronmikroszkópos vizsgálatában, a kapott felvételek elemzésében, és az ebből nyert adatok feldolgozásában is. Végül szerepet vállaltam az eredmények szakirodalommal való összevetésében, majd az eredményeket közlő publikáció megírásában.

A fejezet eredményeihez kapcsolódó közlemény:

Gabriella Jáger, János J. Tomán, Laura Juhász, Gergő Vecsei, Zoltán Erdélyi, Csaba Cserhádi. „*Nucleation and growth kinetics of ZnAl_2O_4 spinel in crystalline ZnO – amorphous Al_2O_3 bilayers prepared by atomic layer deposition*”. Scripta Materialia 219 (2022), pp. 114857.

Összefoglalás

6. fejezet

Tézispontok

Dolgozatom a nanoanyagokban zajló fázisképződéssel kapcsolatos modellfejlesztési, szimulációs, valamint kísérleti eredményeimet mutatja be.

1.1 Az SKMF modell továbbfejlesztésével létrehoztam egy ionokkal implantált, alul hordozóval, felül valamilyen környezettel határolt vékonyréteg hőkezelési szimulációjára alkalmas modellt. Az új módszer lehetővé teszi a posztimplantációs hőkezelés során bekövetkező részecskéképződés tanulmányozását, tetszőleges implantáltanyag-eloszlás alkalmazása mellett. Implementálásra kerültek olyan új paraméterek, amelyek segítségével a határfeületek részecskéképződésre gyakorolt hatása is szisztematikusan vizsgálhatóvá válik [157].

1.2 A kifejlesztett modell segítségével egy implantált anyag és vékonyréteg mátrix alkotta, erősen fázisszeparálódó rendszer vizsgálatát végeztem el; az implantált anyag eloszlását egydimenziós Gauss-eloszlással közelítettem, amelynek maximuma a spinodális bomlás tartományába ért. A kapott eredmény alapján megállapítottam, hogy a spinodális bomlás is képes elkülönülő nanorészecskék létrehozására, miközben a szakirodalomban a részecskéképződést szinte kizárólag a nukleáció és növekedés folyamatához kötik ilyen rendszerek esetén. Mivel egy valós rendszerben vélhetőleg mindkét fázisszeparációs mechanizmus hozzájárul a részecskék képzéséhez, ezért szorgalmaztam a tudományos közösség számára a két mechanizmus egymástól való éles elkülönítésének az újragondolását, valamint a spinodális bomlás lehetőségének figyelembe vételét ionimplantált minták esetén [157].

2. Az SKMF statisztikai viselkedésének vizsgálata céljából az eredeti modellbe implementáltam a kutatócsoportunk által meghatározott rácshely-összetétel fluktuáció, klaszterösszetétel-fluktuáció és térbeli korreláció definíciókat, majd számítógépes szimulációkat végeztem reguláris szilárd oldatok estére. Ennek segítségével megállapítottam, hogy az SKMF módszer alkalmazható homofázisú fluktuációk szimulációjára, és statisztikai viselkedése a fluktuáció és a térbeli korreláció tekintetében megfeleltethető az átlagolt Monte Carlo módszerének [158].

3.1 Elektronmikroszkópia segítségével végigkövettem a ZnAl_2O_4 spinell termékfázis képződését atomi rétegválasztás útján előállított kristályos

ZnO és amorf Al_2O_3 vékonyrétegek között. A kapott felvételek alapján megállapítottam, hogy a termékfázis két lépésben alakul ki: első lépésben szigetek nukleálódnak, amelyek kezdetben főleg laterálisan növekednek, majd második lépésben az összenőtt szigetek alkotta folytonos réteg vastagodik. Oxidok esetén ez az első kísérleti megfigyelés kétlépéses fázisnövekedésre [159].

3.2 A TSEM felvételek analizését követően megállapítottam, hogy a növekedést hatványfüggvény írja le. Ennek kitevője a diffúziókontrollált folyamatokra jellemző 0,5-es érték alattinak adódott, amely alapján arra következtettem, hogy a vizsgált rendszerben a termékfázis növekedését kontrolláló fő folyamat a szemcsenövekedéssel együtt zajló szemcsehatár diffúzió [159].

Summary

Chapter 7

Thesis points

This thesis presents my results regarding the model development, simulations and experiments on phase formation in nanomaterials.

1.1 By further developing the SKMF technique, I have created a model which is suitable for simulating the annealing process of an ion implanted thin film bounded by a substrate at the bottom and an environment at the top. The new method enables us to study the particle formation during the post implantational heat treatment, applying arbitrary implanted material distributions. New parameters have been implemented to systematically investigate the influence of interfaces on particle formation [157].

1.2 I used the developed model to investigate a thin film implanted with ions which forms a strongly phase-separating system; the distribution of the implanted material was approximated by a one-dimensional Gaussian distribution with a maximum in the region of spinodal decomposition. Based on the results obtained, I found that spinodal decomposition is also capable of generating separate nanoparticles, while in the literature, particle formation is almost exclusively associated with the process of nucleation and growth in such systems. Since in real systems it is likely that both phase separation mechanisms contribute to particle formation, I have suggested to the scientific community to rethink the sharp distinction between the two mechanisms, furthermore to consider the possibility of spinodal decomposition in ion implanted samples [157].

2. In order to investigate the statistical behaviour of the SKMF technique, I implemented the definitions of lattice site composition fluctuation, cluster composition fluctuation and spatial correlation defined by our research group into the original model, then I performed computer simulations for regular solid solutions. Using this approach, I found that the SKMF method can be applied to simulate homophase fluctuations and that its statistical behaviour in terms of fluctuation and spatial correlation can be matched to that of the averaged Monte Carlo method [158].

3.1 Using electronmicroscopy, I followed the formation of the ZnAl_2O_4 spinel product phase between crystalline ZnO and amorphous Al_2O_3 thin

films produced via atomic layer deposition. Based on the obtained images, I found that the product phase forms in two steps: in step 1, islands nucleate, which initially mainly increase their size laterally, then in step 2, the continuous layer formed by the coalesced islands thickens. This is the first experimental observation of two-step phase growth in case of oxides [159].

3.2 After the analysis of the TSEM images, I found that the growth kinetics can be described with an exponential function. The exponent was found to be below the value 0.5 which is typical for diffusion-controlled processes. Based on this, I found that the main process controlling the growth of the product phase in the studied system is grain boundary diffusion taking place simultaneously with grain coarsening [159].

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Prof. Dr. Erdélyi Zoltánnak, és tutoromnak, Dr. Tomán Jánosnak a rengeteg jó tanácsot és iránymutatást.

Köszönöm Prof. Dr. Tetyana V. Zaporozhets, Prof. Dr. Andriy. M. Gusak és Dr. Andriy Taranovsky munkáját az SKMF statisztikai viselkedésének vizsgálatában.

Köszönöm munkatársaimnak, Prof. Dr. Cserháti Csabának, Dr. Juhász Laurának és Vecsei Gergőnek a közös kísérleti munkát, a vidám perceket és a lelki támogatást.

Köszönöm a Debreceni Egyetem – Atommagkutató Intézet Anyagtudományi Kutatóhálózat laboratóriumainak a kísérleti eszközök rendelkezésemre bocsátását.

Munkám a következő projektek támogatásával valósult meg:

- Ministry of Education and Science of Ukraine (project 0118U003861)
- EXMONAN EU FP7 (Ref. 612552)
- GINOP-2.3.2-15-2016-00041
- 2019-2.1.11-TÉT-2019-00061
- TKP2020-IKA-04
- A TKP2021-NKTA-34 számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a TKP2021-NKTA pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1] G. Jáger. *Fázisszeeparálódás atomisztikus modellezése*. Debrecen: Debreceni Egyetem, 2019.
- [2] C. Kittel. *Bevezetés a szilárdtest fizikába*. Műszaki Könyvkiadó, 1966.
- [3] J. Philibert. “One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond”. *Diffusion Fundamentals* 2.1 (2005), 1–10. old.
- [4] J. N. Sherwood és tsai., szerk. *Thomas Graham symposium: Diffusion processes*. 1. köt. Gordon és Breach, London, 1971, VI–VII. old.
- [5] T. Graham és R. A. Smith. “A short account of experimental researches on the diffusion of gases through each other, and their separation by mechanical means.” *Chemical and Physical Researches*. T. és A. Constable, 1876, 28–35. old.
- [6] A. Fick. “V. On liquid diffusion”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 10.63 (1855. júl.), 30–39. old.
- [7] J.-B.-J. Fourier. *Théorie analytique de la Chaleur*. Firmin-Didot père et fils, Paris, 1822.
- [8] D. G. S. Ohm. *Die galvanische Kette: mathematisch bearbeitet*. T. H. Riemann, Berlin, 1827.
- [9] R. Boyle. *Experiments and considerations about the porosity of bodies in two essays*. Text Creation Partnership, 1684.
- [10] W. C. Roberts-Austen. “X. Bakerian lecture.—On the diffusion of metals”. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 187 (1896. dec.), 383–415. old.
- [11] J. Perrin. *Les atomes*. Paris, 1913, 1936.
- [12] G. Hevesy. “Some applications of isotope indicators”. *Stockholm* (1946).
- [13] J. Frenkel. “Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen”. *Zeitschrift für Physik* 26.1 (1924. dec.), 117–138. old.
- [14] J. Frenkel. “Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern”. *Zeitschrift für Physik* 35.8-9 (1926. aug.), 652–669. old.

- [15] H. Mehrer és N. A. Stolwijk. “Heroes and highlights in the history of diffusion”. *Diffusion Fundamentals* 11.1 (2009), 1. old.
- [16] J. F. Kincaid, H. Eyring és A. E. Stearn. “The theory of absolute reaction rates and its application to viscosity and diffusion in the liquid state.” *Chemical Reviews* 28.2 (1941. ápr.), 301–365. old.
- [17] A. N. Gorban, H. P. Sargsyan és H. A. Wahab. “Quasichemical models of multicomponent nonlinear diffusion”. *Mathematical Modelling of Natural Phenomena* 6.5 (2011), 184–262. old.
- [18] A. D. Smigelskas és E. O. Kirkendall. “Zinc diffusion in alpha brass”. *Transactions of AIME* 171 (1947), 130–142. old.
- [19] H. Mehrer. “Continuum theory of diffusion”. *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, 2007, 27–36. old.
- [20] J. Philibert. *Atom movements, diffusion and mass transport in solids*. 1991.
- [21] A. M. Gusak és tsai., szerk. *Diffusion-controlled solid state reactions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. szept.
- [22] C. Ene és tsai. “Reactive diffusion under Laplace tension”. *Ultramicroscopy* 109.5 (2009. ápr.), 660–666. old.
- [23] J. C. Fisher. “Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion”. *Journal of Applied Physics* 22.1 (1951. jan.), 74–77. old.
- [24] L. G. Harrison. “Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides”. *Transactions of the Faraday Society* 57 (1961), 1191. old.
- [25] A. G. Guy. *Fémfizika*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978.
- [26] P. G. Debenedetti. *Metastable liquids*. Princeton University Press, Princeton, 1996.
- [27] N. T. K. Thanh, N. Maclean és S. Mahiddine. “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution”. *Chemical Reviews* 114.15 (2014. júl.), 7610–7630. old.
- [28] J. W. Cahn és J. E. Hilliard. “Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid”. *The Journal of Chemical Physics* 31.3 (1959. szept.), 688–699. old.
- [29] J. W. Cahn. “Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems”. *The Journal of Chemical Physics* 42.1 (1965. jan.), 93–99. old.

- [30] J. W. Cahn és J. E. Hilliard. “Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy”. *The Journal of Chemical Physics* 28.2 (1958. febr.), 258–267. old.
- [31] A. L. Greer és F. Spaepen. “Diffusion”. *Synthetic Modulated Structures*. Elsevier, 1985, 419–486. old.
- [32] B. E. Deal és A. S. Grove. “General relationship for the thermal oxidation of silicon”. *Journal of Applied Physics* 36.12 (1965. dec.), 3770–3778. old.
- [33] J. J. Tomán, G. Schmitz és Z. Erdélyi. “Linear-parabolic transition in reactive diffusion – A concept of kinetic modelling”. *Computational Materials Science* 138 (2017. okt.), 183–191. old.
- [34] A. F. Voter. “Introduction to the kinetic Monte Carlo method”. *Radiation Effects in Solids*. Springer Netherlands, 1–23. old.
- [35] G. Martin. “Atomic mobility in Cahn’s diffusion model”. *Physical Review B* 41.4 (1990. febr.), 2279–2283. old.
- [36] P. M. Chaikin és T. C. Lubensky. “Mean-field theory”. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1995. jún., 144–212. old.
- [37] Z. Erdélyi és tsai. “Transient interface sharpening in miscible alloys”. *Science* 306.5703 (2004. dec.), 1913–1915. old.
- [38] N. V. Storozhuk, K. V. Sopiga és A. M. Gusak. “Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion”. *Philosophical Magazine* 93.16 (2013. jún.), 1999–2012. old.
- [39] T. V. Zaporozhets és tsai. “Supplementary materials for „The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations: Comparison with lattice kinetic Monte Carlo in case of regular solid solutions””. *Computational Materials Science* (2020).
- [40] Az SKMF módszer honlapja: <http://skmf.eu>.
- [41] Z. Erdélyi és tsai. “Stochastic kinetic mean field model”. *Computer Physics Communications* 204 (2016. júl.), 31–37. old.
- [42] G. E. P. Box és M. E. Muller. “A note on the generation of random normal deviates”. *The Annals of Mathematical Statistics* 29.2 (1958. jún.), 610–611. old.
- [43] M. Knez, K. Nielsch és L. Niinistö. “Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition”. *Advanced Materials* 19.21 (2007. nov.), 3425–3438. old.

- [44] T. Kääriäinen és tsai. *Atomic layer deposition: principles, characteristics, and nanotechnology applications*. Scrivener Publishing, 2013, 253. old. ISBN: 9781118062777.
- [45] R. Katamreddy és tsai. “ALD and characterization of aluminum oxide deposited on Si(100) using tris(diethylamino) aluminum and water vapor”. *Journal of The Electrochemical Society* 153.10 (2006), 701. old.
- [46] I. Pozsgai. *A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai*. ELTE Eötvös Kiadó, 1995.
- [47] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu és H. Y. Aboul-Enein. “X-ray diffraction: Instrumentation and applications”. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 45.4 (2015. ápr.), 289–299. old.
- [48] G. Renaud. “Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering”. *Surface Science Reports* 32.1-2 (1998), 5–90. old.
- [49] A. Pandey és tsai. “Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32.2 (2021. jan.), 1341–1368. old.
- [50] G. Renaud, R. Lazzari és F. Leroy. “Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle X-ray scattering”. *Surface Science Reports* 64.8 (2009. aug.), 255–380. old.
- [51] R. Hansson, P. C. Hayes és E. Jak. “Phase equilibria in the ZnO-rich area of the Fe-Zn-O system in air”. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 33.5 (2004. okt.), 294–304. old.
- [52] R. J. Naumann. *Introduction to the physics and chemistry of materials*. CRC Press, 2008.
- [53] C. Janiak, H.-J. Meyer és D. Gudat. “Festkörperchemie”. *Riedel Moderne Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 2012.
- [54] T. Müller, K.-H. Heinig és W. Möller. “Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films”. *Applied Physics Letters* 81.16 (2002. okt.), 3049–3051. old.
- [55] H. Coffin és tsai. “Si nanocrystals by ultra-low energy ion implantation for non-volatile memory applications”. *Materials Science and Engineering: B* 124-125 (2005. dec.), 499–503. old.
- [56] X. Xu és tsai. “Site-controlled formation of single Si nanocrystals in a buried SiO₂ matrix using ion beam mixing”. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9 (2018. nov.), 2883–2892. old.

- [57] A. L. Stepanov és tsai. “Application of ion implantation for synthesis of copper nanoparticles in a zinc oxide matrix for obtaining new nonlinear optical materials”. *Technical Physics Letters* 30.10 (2004. okt.), 846–849. old.
- [58] A. Stepanov. “Nonlinear optical properties of implanted metal nanoparticles in various transparent matrixes: A review”. *Reviews on Advanced Materials Science* 27 (2011. ápr.), 115–145. old.
- [59] A. L. Stepanov. “Fabrication of metal dielectric nanocomposites by ion implantation and characterization by nonlinear optics techniques”. *Metal Nanostructures for Photonics*. Elsevier, 2019, 159–195. old.
- [60] H. A. Atwater és A. Polman. “Plasmonics for improved photovoltaic devices”. *Nature Materials* 9.3 (2010. febr.), 205–213. old.
- [61] M. I. Khan és tsai. “Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by Au-ion implantation of titania film electrodes”. *Results in Physics* 17 (2020. jún.), 103093. old.
- [62] A. R. Adhikari és tsai. “Ion-implantation-prepared catalyst nanoparticles for growth of carbon nanotubes”. *Applied Physics Letters* 86.5 (2005. jan.), 53104. old.
- [63] M. Goorsky, szerk. *Ion implantation*. IntechOpen, 2012. ISBN: 9789535142928.
- [64] G. Radnóczy és tsai. “Size dependent spinodal decomposition in Cu-Ag nanoparticles”. *Acta Materialia* 123 (2017), 82–89. old.
- [65] A. Taranovskyy és tsai. “3D phase diagrams and the thermal stability of two-component Janus nanoparticles: Effects of size, average composition and temperature”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.10 (2021), 6116–6127. old.
- [66] V. S. K. Chakravadhanula és tsai. “Surface segregation in TiO₂-based nanocomposite thin films”. *Nanotechnology* 23.49 (2012. nov.), 495701. old.
- [67] G. Battaglin és tsai. “Influence of annealing atmosphere on metal and metal alloy nanoclusters produced by ion implantation in silica”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 178.1-4 (2001. máj.), 176–179. old.
- [68] O. Peña és tsai. “Characterization of nanocluster formation in Cu-implanted silica: Influence of the annealing atmosphere and the ion fluence”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352.4 (2006. ápr.), 349–354. old.

- [69] T. Müller, K.-H. Heinig és W. Möller. “Nanocrystal formation in Si implanted thin SiO₂ layers under the influence of an absorbing interface”. *Materials Science and Engineering: B* 101.1-3 (2003. aug.), 49–54. old.
- [70] B. Gajdics, J. J. Tomán és Z. Erdélyi. “An effective method to calculate atomic movements in 3D objects with tuneable stochasticity (3DO-SKMF)”. *Computer Physics Communications* 258 (2021. jan.), 107609. old.
- [71] A. Gusak, T. Zaporozhets és N. Storozhuk. “Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited – Stochastic kinetic mean-field approach”. *The Journal of Chemical Physics* 150.17 (2019. máj.), 174109. old.
- [72] B. Gajdics, J. J. Tomán és Z. Erdélyi. “Composition dependent gradient energy coefficient: How the asymmetric miscibility gap affects spinodal decomposition in Ag-Cu?”. *Calphad* 67 (2019. dec.), 101665. old.
- [73] M. T. Robinson és O. S. Oen. “The channeling of energetic atoms in crystal lattices”. *Applied Physics Letters* 2.2 (1963. jan.), 30–32. old.
- [74] J. Drobny és tsai. “F-TRIDYN: A binary collision approximation code for simulating ion interactions with rough surfaces”. *Journal of Nuclear Materials* 494 (2017. okt.), 278–283. old.
- [75] J. P. Biersack és L. G. Haggmark. “A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets”. *Nuclear Instruments and Methods* 174.1-2 (1980. aug.), 257–269. old.
- [76] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler és J. P. Biersack. “SRIM – The stopping and range of ions in matter”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.11-12 (2010. jún.), 1818–1823. old.
- [77] A SRIM módszer honlapja: <http://www.srim.org>.
- [78] J. P. Biersack és W. Eckstein. “Sputtering studies with the Monte Carlo program TRIM.SP”. *Applied Physics A Solids and Surfaces* 34.2 (1984. jún.), 73–94. old.
- [79] W. Möller és W. Eckstein. “TRIDYN – A TRIM simulation code including dynamic composition changes”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2.1-3 (1984. márc.), 814–818. old.
- [80] W. Möller, W. Eckstein és J. P. Biersack. “TRIDYN – binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in

- solids”. *Computer Physics Communications* 51.3 (1988. nov.), 355–368. old.
- [81] W. Möller. “TRI3DYN – Collisional computer simulation of the dynamic evolution of 3-dimensional nanostructures under ion irradiation”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 322 (2014. márc.), 23–33. old.
- [82] A. S. Mutzke és R. Schneider. “SDTrimSP-2D: Simulation of particles bombarding on a two dimensional target version 1.0. IPP report 12/4 (Garching, Max-Planck-Institute for Plasmaphysics”. (2009).
- [83] N. Lecoq, H. Zapolsky és P. Galenko. “Evolution of the structure factor in a hyperbolic model of spinodal decomposition”. *The European Physical Journal Special Topics* 177.1 (2009. okt.), 165–175. old.
- [84] C. Bonafos és tsai. “Manipulation of two-dimensional arrays of Si nanocrystals embedded in thin SiO₂ layers by low energy ion implantation”. *Journal of Applied Physics* 95.10 (2004. máj.), 5696–5702. old.
- [85] K. Binder, C. Billotet és P. Miroid. “On the theory of spinodal decomposition in solid and liquid binary mixtures”. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta* 30.2 (1978. jún.), 183–195. old.
- [86] K. Binder. “Nucleation barriers, spinodals, and the Ginzburg criterion”. *Physical Review A* 29.1 (1984. jan.), 341–349. old.
- [87] J. W. P. Schmelzer, J. Schmelzer és I. S. Gutzow. “Reconciling Gibbs and van der Waals: A new approach to nucleation theory”. *The Journal of Chemical Physics* 112.8 (2000. febr.), 3820–3831. old.
- [88] J. W. P. Schmelzer és J. Schmelzer. “Kinetics of condensation of gases: A new approach”. *The Journal of Chemical Physics* 114.12 (2001. márc.), 5180–5193. old.
- [89] J. W. P. Schmelzer. “Comments on the nucleation theorem”. *Journal of Colloid and Interface Science* 242.2 (2001. okt.), 354–372. old.
- [90] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov és J. Möller. “Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions”. *The Journal of Chemical Physics* 121.14 (2004. okt.), 6900–6917. old.
- [91] J. D. van der Waals. “The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density”. *Journal of Statistical Physics* 20.2 (1979. febr.), 200–244. old.
- [92] A. A. Vlasov. “Many-particle theory and its application to plasma (translated work)”. (1961).

- [93] A. A. Vlasov. *Non-local statistical mechanics (translated title)*. USSR, 2011.
- [94] P. W. Anderson. “Generalizations of the Weiss molecular field theory of antiferromagnetism”. *Physical Review* 79.4 (1950. aug.), 705–710. old.
- [95] P.-O. Löwdin. “Quantum theory of many-particle systems. II. Study of the ordinary Hartree-Fock approximation”. *Physical Review* 97.6 (1955. márc.), 1490–1508. old.
- [96] R. H. Fowler és E. A. Guggenheim. “Statistical thermodynamics of super-lattices”. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 174.957 (1940. febr.), 189–206. old.
- [97] A. G. Khachaturyan. *Theory of structural transformations in solids*. John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [98] Z. Erdélyi, I. A. Szabó és D. L. Beke. “Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys”. *Physical Review Letters* 89.16 (2002. okt.), 165901. old.
- [99] Z. Erdélyi és D. L. Beke. “Importance of proper choice of transition rates in kinetic simulations of dynamic processes”. *Physical Review B* 70.24 (2004. dec.), 245428. old.
- [100] C. Cserhádi, H. Bakker és D. L. Beke. “Kinetics of surface segregation in alloys”. *Surface Science* 290.3 (1993. jún.), 345–361. old.
- [101] A. Gusak és T. Zaporozhets. “Martin’s kinetic mean-field model revisited – Frequency noise approach versus Monte Carlo”. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii* 40.11 (2018. dec.), 1415–1435. old.
- [102] Y. Wang, L.-Q. Chen és A. Khachaturyan. “Computer simulation of microstructure evolution in coherent solids”. *PTM’94, Solid-to-Solid Phase Transformations* (1994), 245–265. old.
- [103] Y. Wang és tsai. “Field kinetic model and computer simulation of precipitation of L1₂ ordered intermetallics from f.c.c. solid solution”. *Acta Materialia* 46.9 (1998. máj.), 2983–3001. old.
- [104] D. L. Beke és Z. Erdélyi. “Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale”. *Physical Review B* 73.3 (2006. jan.), 35426. old.
- [105] D. L. Beke. “Atomic interpretation of the interface transfer coefficients for interdiffusion in AB binary phase separating system”. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 113 (2017. okt.), 203–209. old.

- [106] Z. Erdélyi, G. L. Katona és D. L. Beke. “Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility”. *Physical Review B* 69.11 (2004. márc.), 113407. old.
- [107] L. D. Landau és tsai. *Statistical physics*. Course of Theoretical Physics pt. 1. Elsevier Science, 1996. ISBN: 9780750633727.
- [108] S. W. Roberts. “Control chart tests based on geometric moving averages”. *Technometrics* 1.3 (1959. aug.), 239–250. old.
- [109] D. C. Montgomery. *Introduction to statistical quality control*. Wiley, 2009. ISBN: 9780470233979.
- [110] W. H. Press és tsai. *Numerical recipes in C: The art of scientific computing*. Numerical Recipes in C book set v. 1. Cambridge University Press, 1992. ISBN: 9780521431088.
- [111] Q. Zhao és tsai. “Spinels: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond”. *Chemical Reviews* 117.15 (2017. júl.), 10121–10211. old.
- [112] Y. Okimura és tsai. “Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons over Zn–Al–Ga complex oxides”. *Catalysis Letters* 52.3/4 (1998), 157–161. old.
- [113] X. Li és tsai. “Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl_2O_4 prepared by different methods: A comparative study”. *Journal of Hazardous Materials* 186.2-3 (2011. febr.), 2089–2096. old.
- [114] A. Ye és tsai. “Synergistic catalysis of Al and Zn sites of spinel ZnAl_2O_4 catalyst for CO hydrogenation to methanol and dimethyl ether”. *ACS Catalysis* 11.15 (2021. júl.), 10014–10019. old.
- [115] L. Cornu, M. Gaudon és V. Jubera. “ ZnAl_2O_4 as a potential sensor: variation of luminescence with thermal history”. *Journal of Materials Chemistry C* 1.34 (2013), 5419. old.
- [116] S. V. Motlounge és tsai. “Radiative energy transfer in $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:0.1\% \text{Ce}^{3+}$, $x\% \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor synthesized by sol-gel process”. *Physica B: Condensed Matter* 468-469 (2015. júl.), 11–20. old.
- [117] P. J. Joffy és tsai. “Spectral and nonlinear optical characterization of blue light emitting gahnite nanorods synthesized through radiation assisted sol gel method”. *Solid State Sciences* 96 (2019. okt.), 105947. old.
- [118] G. V. Kaliyannan és tsai. “Utilization of 2D gahnite nanosheets as highly conductive, transparent and light trapping front contact for silicon solar cells”. *Applied Nanoscience* 9.7 (2019. jan.), 1427–1437. old.

- [119] A. R. Phani, M. Passacantando és S. Santucci. “Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique”. *Materials Chemistry and Physics* 68.1-3 (2001. febr.), 66–71. old.
- [120] T. Strachowski és tsai. “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of zinc-aluminum spinel ZnAl_2O_4 ”. *Materials* 15.1 (2021. dec.), 245. old.
- [121] H. J. Fan és tsai. “Surface reaction of ZnO nanowires with electron-beam generated alumina vapor”. *The Journal of Physical Chemistry C* 112.17 (2008. ápr.), 6770–6774. old.
- [122] Z. Li, S. Zhang és W. E. Lee. “Molten salt synthesis of zinc aluminate powder”. *Journal of the European Ceramic Society* 27.12 (2007. jan.), 3407–3412. old.
- [123] H. J. Fan és tsai. “Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect”. *Nature Materials* 5.8 (2006. júl.), 627–631. old.
- [124] H. J. Fan és tsai. “Influence of surface diffusion on the formation of hollow nanostructures induced by the Kirkendall effect: The basic concept”. *Nano Letters* 7.4 (2007. márc.), 993–997. old.
- [125] Yang és tsai. “Influence of temperature on evolution of coaxial ZnO/ Al_2O_3 one-dimensional heterostructures: From core-shell nanowires to spinel nanotubes and porous nanowires”. *The Journal of Physical Chemistry C* 112.11 (2008. febr.), 4068–4074. old.
- [126] Y. Yang, F. Güder és M. Zacharias. “Diffusion-induced void evolution in core-shell nanowires: Elaborated view on the nanoscale Kirkendall effect”. *Israel Journal of Chemistry* 50.4 (2010. okt.), 439–448. old.
- [127] Q. Peng és tsai. “Bi-directional Kirkendall effect in coaxial microtube nanolaminate assemblies fabricated by atomic layer deposition”. *ACS Nano* 3.3 (2009. febr.), 546–554. old.
- [128] X. Y. Chen és tsai. “The formation and acceptor related emission behavior of ZnO/ ZnAl_2O_4 core-shell structures”. *Journal of Alloys and Compounds* 571 (2013. szept.), 114–117. old.
- [129] E. Shkondin és tsai. “Fabrication of hollow coaxial $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ high aspect ratio freestanding nanotubes based on the Kirkendall effect”. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38.1 (2020. jan.), 13402. old.
- [130] C. R. Gorla és tsai. “Structure and interface-controlled growth kinetics of ZnAl_2O_4 formed at the (1120) ZnO/(0112) Al_2O_3 interface”. *Journal of Applied Physics* 87.8 (2000. ápr.), 3736–3743. old.

- [131] O. Kéri és tsai. "Preparation of Al_2O_3 coated PVA and PVP nanofibers and Al_2O_3 nanotubes by electrospinning and atomic layer deposition". *Revue Roumaine de Chimie* 63.5-6 (2018), 401–406. old.
- [132] V. V. Afanas'ev és tsai. "Impact of annealing-induced compaction on electronic properties of atomic-layer-deposited Al_2O_3 ". *Applied Physics Letters* 81.9 (2002. aug.), 1678–1680. old.
- [133] D. Levy és tsai. "Structure and compressibility of synthetic ZnAl_2O_4 (gahnite) under high-pressure conditions, from synchrotron X-ray powder diffraction". *Physics and Chemistry of Minerals* 28.9 (2001. okt.), 612–618. old.
- [134] H. J. Fan, Y. Yang és M. Zacharias. "ZnO-based ternary compound nanotubes and nanowires". *Journal of Materials Chemistry* 19.7 (2009), 885–900. old.
- [135] S. Pin és tsai. "Mechanisms of reactions in the solid state: (110) Al_2O_3 + (001) ZnO interfacial reaction". *The Journal of Physical Chemistry C* 116.1 (2011. dec.), 980–986. old.
- [136] K. R. Coffey és tsai. "Experimental evidence for nucleation during thin-film reactions". *Applied Physics Letters* 55.9 (1989. aug.), 852–854. old.
- [137] C. Michaelsen, G. Lucadamo és K. Barmak. "The early stages of solid-state reactions in Ni/Al multilayer films". *Journal of Applied Physics* 80.12 (1996. dec.), 6689–6698. old.
- [138] M. E. Kousseifi és tsai. "Nucleation and lateral growth kinetics of the NiSi phase at the epitaxial θ -Ni₂Si/Si interface". *Acta Materialia* 198 (2020. okt.), 100–110. old.
- [139] C. Michaelsen, K. Barmak és T. P. Weihs. "Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry". *Journal of Physics D: Applied Physics* 30.23 (1997. dec.), 3167–3186. old.
- [140] G. Lucadamo és tsai. "Microstructure evolution during solid-state reactions in polycrystalline Nb/Al and Ti/Al multilayer thin-films". *MRS Proceedings* 562 (1999).
- [141] G. Lucadamo és tsai. "Microstructure evolution during solid state reactions of Nb/Al multilayers". *Acta Materialia* 14.49 (2001), 2813–2826. old. ISSN: 1359-6454.
- [142] G. Lucadamo, K. Barmak és K. P. Rodbell. "Texture in Ti/Al and Nb/Al multilayer thin films: Role of Cu". *Journal of Materials Research* 16.5 (2001. máj.), 1449–1459. old.

- [143] E. Emeric és tsai. “Al-Co reactions in multilayer films: first stages and selective formation of new (metastable) phases”. *Microelectronic Engineering* 50.1-4 (2000. jan.), 285–290. old.
- [144] R. Delattre és tsai. “First stage of CoSi_2 formation during a solid-state reaction”. *Journal of Applied Physics* 116.24 (2014. dec.), 245301. old.
- [145] M. E. Kousseifi és tsai. “Direct observation of NiSi lateral growth at the epitaxial θ - $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}(100)$ interface”. *Acta Materialia* 99 (2015. okt.), 1–6. old.
- [146] D. Mangelinck és tsai. “Lateral growth of NiSi at the θ - $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}(100)$ interface: Experiments and modelling”. *Microelectronic Engineering* 199 (2018. nov.), 45–51. old.
- [147] L. Klinger, Y. Bréchet és G. Purdy. “On the kinetics of interface-diffusion-controlled peritectoid reactions”. *Acta Materialia* 46.8 (1998. máj.), 2617–2621. old.
- [148] G. Lucenko és A. Gusak. “A model of the growth of intermediate phase islands in multilayers”. *Microelectronic Engineering* 70.2-4 (2003. nov.), 529–532. old.
- [149] A. M. Gusak és tsai. “Nucleation and growth in nanosystems: Some new concepts”. *Uspehi Fiziki Metallov* 5.4 (2004. dec.), 433–502. old.
- [150] M. Pasichnyy és A. Gusak. “Model of lateral growth stage during reactive phase formation”. *Defect and Diffusion Forum* 277 (2008. ápr.), 47–52. old.
- [151] H. H. Farrell, G. H. Gilmer és M. Suenaga. “Grain boundary diffusion and growth of intermetallic layers: Nb_3Sn ”. *Journal of Applied Physics* 45.9 (1974. szept.), 4025–4035. old.
- [152] Y. L. Corcoran és tsai. “Grain boundary diffusion and growth of titanium silicide layers on silicon”. *Journal of Electronic Materials* 19.11 (1990. nov.), 1177–1183. old.
- [153] A. Furuto és M. Kajihara. “Numerical analysis for kinetics of reactive diffusion controlled by boundary and volume diffusion in a hypothetical binary system”. *Materials transactions* 49.2 (2008), 294–303. old.
- [154] M. Schaefer, R. A. Fournelle és J. Liang. “Theory for intermetallic phase growth between Cu and liquid Sn-Pb solder based on grain boundary diffusion control”. *Journal of Electronic Materials* 27.11 (1998. nov.), 1167–1176. old.
- [155] A. M. Gusak. “Flux-driven lateral grain growth during reactive diffusion”. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii* 42.10 (2020. dec.), 1335–1346. old.

- [156] A. M. Gusak és N. V. Storozhuk. “Modelling of phase formation in solid-solid and solid-liquid interactions: New developments”. *Uspehi Fiziki Metallov* 22.4 (2021. dec.), 481–510. old.
- [157] G. Jáger, J. J. Tomán és Z. Erdélyi. “Nanoparticle formation by spinodal decomposition in ion implanted samples”. *Journal of Alloys and Compounds* 910 (2022. júl.), 164781. old.
- [158] T. V. Zaporozhets és tsai. “The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations: Comparison with lattice kinetic Monte Carlo in case of regular solid solutions”. *Computational Materials Science* 171 (2020. jan.), 109251. old.
- [159] G. Jáger és tsai. “Nucleation and growth kinetics of ZnAl_2O_4 spinel in crystalline ZnO - amorphous Al_2O_3 bilayers prepared by atomic layer deposition”. *Scripta Materialia* 219 (2022. okt.), 114857. old.



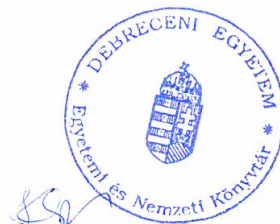
Nyilvántartási szám: DEENK/376/2023.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Jáger Gabriella
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10069836

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

1. **Jáger, G.**, Tomán, J., Erdélyi, Z.: Nanoparticle formation by spinodal decomposition in ion implanted samples.
J. Alloy. Compd. 910, 1-7, 2022. ISSN: 0925-8388.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164781>
IF: 6.2
2. **Jáger, G.**, Tomán, J., Juhász, L., Vecsei, G., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Nucleation and growth kinetics of ZnAl₂O₄ spinel in crystalline ZnO - amorphous Al₂O₃ bilayers prepared by atomic layer deposition.
Scr. Mater. 219, 1-5, 2022. ISSN: 1359-6462.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114857>
IF: 6
3. Zaporozhets, T. V., Taranovskyy, A., **Jáger, G.**, Gusak, A. M., Erdélyi, Z., Tomán, J.: The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations: Comparison with lattice kinetic Monte Carlo in case of regular solid solutions.
Comput. Mater. Sci. 171 (171), 1-7, 2020. ISSN: 0927-0256.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109251>
IF: 3.3





További közlemények

Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (2)

4. **Jáger, G.**, Tomán, J., Juhász, L., Vecsei, G., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Két anyag aszimmetrikus házassága és egy új anyag születése.

Fiz. szle. 72 (7), 197-201, 2022. ISSN: 0015-3257.

5. **Jáger, G.**, Tomán, J., Erdélyi, Z.: Beágyazott kvantumpöttyök és plazmonikus nanorészecskék létrehozása önszerveződéssel.

Fiz. szle. 71 (12), 414-420, 2021. ISSN: 0015-3257.

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

6. Vecsei, G., **Jáger, G.**, Juhász, L., Tomán, J., Odhiambo, V. O., Szilágyi, I. M., Erdélyi, Z., Cserhádi, C.: Effect of stacking order in cylindrical geometry on the growth of ZnAl₂O₄ spinel phase.

Materialia. 30, 1-5, 2023. ISSN: 2589-1529.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101819>

IF: 3.4 (2022)

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 18,9

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 15,5

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2023.08.17.

