



1949

**Diffúzió és szilárdtest-reakciók nanoskálán való
vizsgálatára alkalmas szimulációs módszerek
fejlesztése és alkalmazása**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Tomán János

Témavezető: Dr. Erdélyi Zoltán

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2020

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, 2020.

Tomán János
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy *Tomán János* doktorjelölt 2013 - 2020 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 javasolom.

Debrecen, 2020.

Dr. Erdélyi Zoltán
témavezető

Diffúzió és szilárdtest-reakciók nanoskálán való vizsgálatára alkalmas szimulációs módszerek fejlesztése és alkalmazása

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a fizika tudományágban

Írta: Tomán János okleveles anyagkutató

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Erdélyi Zoltán

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Beke Dezső
tagok: Dr. Szabó István
Dr. Berkó András

A doktori szigorlat időpontja: 2019. június 27.

Az értekezés bírálói:

.....
.....

A bírálóbizottság:

elnök:.....
tagok:.....
.....
.....
.....

Az értekezés védésének időpontja: 2021.

„There’s so much distance between the fundamental rules and the final phenomena that it’s unbelievable that the final variety of phenomena can come from such a steady operation of simple rules.”

„Olyan nagy a távolság az alapvető szabályok és a végső jelenségek között, hogy hihetetlen, hogy a jelenségek végső változatossága ilyen egyszerű szabályok folyamatos működéséből származhat.”

– Richard Feynman

Szüleimnek

Tartalomjegyzék

| | |
|--|-----------|
| Hivatalos bejegyzések | 5 |
| A dolgozatban használt jelek | 11 |
| 1. Előzmények | 16 |
| 1.1. Diffúzió kontinuum leírása | 16 |
| 1.1.1. Fick-egyenletek | 16 |
| 1.1.2. Nernst–Einstein-egyenlet | 18 |
| 1.1.3. Termodinamikai hajtóerő | 19 |
| 1.1.4. Kölcsönös diffúzió | 20 |
| 1.1.5. Vakanciamechanizmus | 22 |
| 1.1.6. Termodinamikai faktor és kémiai potenciál | 24 |
| 1.2. Diffúzió atomisztikus leírása | 25 |
| 1.2.1. Egydimenziós kinetikus átlagtér modell | 25 |
| 1.2.2. Háromdimenziós kinetikus átlagtér modell | 30 |
| 1.3. Célkitűzések | 32 |
| 2. Aszimmetrikus szilicidnövekedés modellezése | 34 |
| 2.1. Bevezetés | 34 |
| 2.2. Kísérleti eredmények | 35 |
| 2.3. Szimulációs módszer | 36 |
| 2.4. A vizsgált rendszerek termodinamikai leírása | 37 |
| 2.5. Számítógépes szimulációk | 41 |
| 2.6. Összefoglalás | 46 |
| 3. Lineáris-parabolikus fázisnövekedés modellezése | 47 |
| 3.1. Alapegyenletek | 48 |
| 3.2. Kémiai hajtóerő | 50 |
| 3.3. A reaktív diffúziós probléma analitikus megoldása | 51 |
| 3.4. Kvantitatív pontosság ellenőrzése | 54 |
| 3.5. Lineáris–parabolikus növekedési átmenet | 57 |
| 3.6. Határfelületi gátak kezelése | 59 |
| 3.7. Modell ellenőrzése lineáris növekedésre | 59 |
| 3.8. Szimulációs algoritmus | 64 |
| 3.9. Példa határfelületi gátak aszimmetrikus elrendezésére | 66 |
| 3.10. Összefoglalás | 69 |

| | |
|---|-----------|
| 4. Kirkendall-effektus nanoskálán | 70 |
| 4.1. Bevezetés | 70 |
| 4.2. Diffúziós alapegyenletek | 71 |
| 4.3. Szimulációs eredmények | 74 |
| 4.4. Összefoglalás | 79 |
| 5. 3D sztochasztikus kinetikus átlagtér modell | 80 |
| 5.1. Langevin-zaj bevezetése | 80 |
| 5.2. Algoritmus | 82 |
| 5.3. Eredmények | 84 |
| 5.4. Összefoglalás | 91 |
| 6. Összefoglalás | 92 |
| 7 Summary | 94 |
| Köszönetnyilvánítás | 96 |
| Irodalomjegyzék | 97 |

A dolgozatban használt jelek

| | | |
|-------------------|---|----|
| \vec{j}_q | hőáramsűrűség | 16 |
| λ | hővezetési együttható | 16 |
| T | abszolút hőmérséklet | 16 |
| \vec{j}_e | elektromosáram-sűrűség | 16 |
| σ_E | elektromos vezetőképesség | 16 |
| U | elektromos potenciál | 16 |
| j_α | diffundáló részek α -irányú áramsűrűsége, $\alpha = x, y, z$ | 16 |
| ϱ | atomok teljes térfogati sűrűsége | 16 |
| D_η^* | η komponens bolyongási diffúziós együtthatója | 16 |
| \widehat{D}^* | diffúziós együttható tenzor | 17 |
| t | valós idő | 17 |
| \vec{v}_d | külső hajtóerő okozta drift sebesség | 18 |
| \vec{j}_d | laborrendszerben mutatkozó, driftből eredő áramsűrűség | 18 |
| $\langle \rangle$ | sokaságra vonatkozó átlagolás | 18 |
| k | Boltzmann-állandó | 18 |
| \vec{F}_η | η komponensre ható hajtóerő | 18 |
| j_η | η komponens x -irányú áramsűrűsége laborrendszerben | 18 |
| $\frac{Da}{Dt}$ | szubsztanciális derivált | 19 |
| D_η | η összetevő intrinszik diffúziós együtthatója | 19 |
| γ_η | η komponens termodinamikai aktivitási együtthatója | 19 |
| Θ_η | η komponens termodinamikai faktora | 20 |
| ϱ_η | η komponens térfogati sűrűsége | 20 |
| v_k | Kirkendall-eltolódás x -irányú sebessége | 20 |
| c_η | η komponens atomtörtje vagy móltörtje | 21 |
| \widetilde{D} | Darken-féle kölcsönös intrinszik diffúziós együttható | 21 |
| \widetilde{D}^* | Darken-féle kölcsönös bolyongási diffúziós együttható | 21 |
| ∇' | ∇ operátor az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben | 22 |
| μ_η^{SF} | η komponens kémiai potenciálja feszültségmentes állapotban | 22 |
| μ_v^{SF} | vakanciák kémiai potenciálja feszültségmentes állapotban | 22 |
| Ω_η | η komponens atomjának térfogata | 22 |

| | | |
|--------------------------|---|----|
| Ω_v | vakancia térfogata | 22 |
| P | nyomás | 22 |
| \mathcal{D}_η | D_η^*/c_v^0 | 22 |
| c_v^0 | egyensúlyi vakanciakonzentráció | 22 |
| \vec{j}_η | az η komponens diffúzióból eredő áramsűrűsége az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben | 23 |
| \mathcal{Q} | térfogatforrás/-nyelő tag | 23 |
| \mathcal{V}^{SF} | feszültségmentes térfogatváltozás | 23 |
| q | a vakanciák keletkezéséből és elnyelődéséből eredő, relatív térfogatváltozás | 23 |
| S_v | egységnyi idő alatt egységnyi térfogatban keltett vakanciák száma | 24 |
| R | egyetemes gázállandó | 25 |
| g^{SS} | Gibbs-féle keverési szabadenergia egy ideális, kétalkotós szilárdoldatra | 25 |
| g^{IM} | intermetallikus fázis Gibbs-energiája | 25 |
| c_m | intermetallikus fázisban az A komponens sztöchiometrikus atomtörtje | 25 |
| c_i | i -edik síkon az A komponens atomtörtje | 25 |
| $J_{i,i+1}$ | az i síkról a szomszédos $i+1$ síkra átfolyó A atomok nettó árama | 26 |
| z_v | vertikális koordinációs szám, egy atom egy szomszédos síkon lévő szomszédainak a száma | 27 |
| $\Gamma_{i,i+1}$ | ugrási frekvencia, amikor i síkon lévő A atom cserél helyet $i+1$ síkon lévő B atommal | 27 |
| ν | próbálkozási frekvencia (a Debye-frekvenciával arányos) | 27 |
| $E_{i,i+1}^{\text{akt}}$ | az i sík A atomja és az $i+1$ sík B atomja között megvalósuló csere aktivációs energiája | 27 |
| E_0 | nyeregpointi energia | 27 |
| E_α^η | az α síkon (vagy rácshelyen) lévő η atom kötési energiája | 27 |
| z_l | laterális koordinációs szám, egy atom azonos síkon lévő legközelebbi szomszédainak száma | 29 |
| Z | koordinációs szám, egy atom összes legközelebbi szomszédainak száma | 29 |
| V_{AA} | két szomszédos A atom közötti kötési energia | 29 |
| V_{BB} | két szomszédos B atom közötti kötési energia | 29 |
| V_{AB} | két szomszédos A és B atom közötti kötési energia | 29 |
| Γ_0 | alap ugrási frekvencia | 29 |
| V_r | reguláris szilárdoldat paraméter, $V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$ | 29 |
| M | diffúziós aszimmetria paraméter, $(V_{AA} - V_{BB})/2$ | 30 |

| | | |
|-------------------------------------|---|----|
| $E_{i,j}^{\text{akt}}$ | az i rácshelyen lévő A atom és a j rácshelyen lévő B atom kicserélődéséhez szükséges aktivációs energia | 30 |
| $\widehat{E}_{i,j}$ | az i rácshelyen lévő A atom és a j rácshelyen lévő B atom kicserélődéséhez szükséges aktivációs energia összetétfüggő része | 31 |
| γ | a koncentrációgradiens nukleációra gyakorolt hatását leíró együttható | 35 |
| G_η | tiszta η összetevő szabadenergiája | 39 |
| L | összetétel- és hőmérsékletfüggő kölcsönhatási paraméter | 39 |
| c_m | a keletkező vegyületfázisban az A összetevő atomtörtje sztöchiometrikus esetben | 39 |
| g_0 | kezdetben tiszta A és B anyagokból keletkező vegyületfázis képződési entalpiája | 39 |
| V | vegyületfázis egzisztenciatarományát szabályozó paraméter | 39 |
| c_v^0 | a vakanciák egyensúlyi atomtörtje | 49 |
| K_r | a vakanciaforrások és -nyelők hatékonysága | 49 |
| $c_1 \dots c_4$ | kétalkotós, vegyületképző rendszerben a közös érintők által meghatározott egyensúlyi koncentrációk | 52 |
| w | kétkomponensű rendszerben keletkező vegyületfázis vastagsága | 53 |
| \widetilde{D} | vegyületfázison belüli, átlagos interdiffúziós együttható | 53 |
| u | reaktív diffúziós probléma megoldásához használt térkoordináta | 54 |
| c_M | összetétel a matano-síkon | 54 |
| j_M | kicserélődési áramsűrűség a Matano-síkon | 54 |
| a_0 | a kontinuum modell megoldásánál használt diszkretizációs skálaegység | 54 |
| $\Delta\widetilde{\mu}_\beta$ | a növekvő vegyületfázis határain ($\beta = l$ vagy r) jelentkező eltérés az egyensúlyi kémiai potenciál értékekhez képest | 57 |
| $\Delta\widetilde{\mu}_D$ | növekvő vegyületfázison keresztüli diffúzió hajtóereje | 57 |
| $\Delta\widetilde{\mu}_{\text{eq}}$ | stacionárius növekedés esetében a vegyületfázison keresztüli diffúzió hajtóereje | 57 |
| c_I | a keletkező vegyületfázis átlagos összetétele | 57 |
| κ_β | a fázishatáron érvényesülő gátegüttható ($\beta = l$ vagy r) | 57 |
| κ_{eff} | a növekvő fázis effektív gátegütthatója | 58 |
| A, B | lineáris–parabolikus fázisnövekedés esetében a tagok együtthatói $t = \mathbf{A} \cdot w^2 + \mathbf{B} \cdot w$ | 58 |
| F | határfelületi lassítási együttható | 59 |
| c_∞ | összetétel a Matano-síktól végtelen távol | 61 |
| c^* | a szimulációban a határfelületi cella átlagos összetétele | 65 |
| Ω_m | keverék moláris térfogata | 71 |

| | | |
|------------------------------|--|----|
| \bar{v} | diffúziós zónában elhelyezett marker sebessége | 72 |
| v_K | a kezdeti határfelületre helyezett, Kirkendall-markerek sebessége | 72 |
| x_K | a Kirkendall-sík helyzete | 72 |
| y | markerek eltolódása a kezdeti pozíciójukhoz képest | 72 |
| v_{rec} | rekonstruált sebességprofil | 77 |
| ζ | Brown-mozgásban a csillapítási együttható (közegellenállás) | 80 |
| \vec{F}_{stoch} | Brown-mozgást végző részecskére ható sztochasztikus erő | 80 |
| \vec{a}_{stoch} | Brown-mozgást végző részecske sztochasztikus gyorsulása | 80 |
| A_n | sztochasztikus zaj amplitúdója | 81 |
| dt | diszkrét időlépés | 81 |
| $\delta\Gamma^{\text{Lang}}$ | az ugrási frekvenciába bevezetett Langevin-zaj | 81 |
| u | [0,1[intervallumon értelmezett, egyenletes eloszlású pszeudovéletlen- szám | 82 |
| τ | dimenziótlan idő | 82 |
| \tilde{A}_n | dimenziótlan zajamplitúdó | 82 |
| $\tilde{\Gamma}_{i,j}$ | dimenziótlan ugrási frekvencia | 82 |
| δc | az átlagösszetételtől való eltérés | 84 |
| \mathcal{M} | a kiátlagolt kinetikus Monte Carlo futtatások száma | 86 |
| σ | az összetétel szórása | 86 |

Bevezetés

A technológiai fejlődés érdekében egyre csökkenő alkatrészméretetek folyamatosan új kihívások elé állítják az anyagtudományt. Bár egyre több vizsgálati módszer létezik, ami atomi feloldású információt képes adni a vizsgálni kívánt rendszerről, a mintaelőkészítés sokszor nem tudja garantálni az atomi szintű érintetlenségét a mintának, és a legjobb esetben is rendkívül nagy (humán)erőforrás igényű. A nanoskálán lejátszódó gyártási folyamatok esetében ráadásul olyan tényezőket is fokozottan figyelembe kell venni, amik nagyobb méretek esetében sokszor nem játszanak szerepet (pl. szabad felületek vagy a diffúzió következtében felépülő belső mechanikai feszültségek).

Mindezek miatt egyre fokozódó igény mutatkozik új, hatékony szimulációs módszerekre, amelyek képesek helyesen modellezni a nanoskálán lejátszódó atommozgási folyamatokat. Hagyományosan megkülönböztethetünk folytonos egyenleteket használó, úgynevezett kontinuum modelleket, illetve az anyag atomisztikus, diszkrét természetét követő, atomisztikus modelleket.

Jelen doktori értekezés célja, hogy bemutassa a nanoskálájú atommozgási folyamatok (diffúzió és szilárdtest-reakció) modellezésére alkalmas szimulációs modellek és programkódok fejlesztése és alkalmazása terén elért eredményeimet.

1. fejezet

Előzmények

1.1. Diffúzió kontinuum leírása¹

1.1.1. Fick-egyenletek

Adolf Fick 1855-ben Fourier hővezetési törvényéhez ($\vec{j}_q = -\lambda \nabla T$, ami-
ben λ a hővezetési együttható, T pedig az abszolút hőmérséklet) és Ohm
elektromos vezetési törvényéhez ($\vec{j}_e = -\sigma \nabla U$, ahol σ_E az elektromos ve-
zetőképesség, U pedig az elektromos potenciál) hasonlóan írta le az anyag
diffúzióját [1]. E szerint homogén, izotróp rendszerben, amelyben a diffúzió
csak egy dimenzióban (x) történik:

$$j_x = -D^* \frac{\partial \varrho(x, t)}{\partial x}, \quad (1.1)$$

ahol $j_x [m^{-2}s^{-1}]$ a diffundáló részecskéknek az áramsűrűségét, $\varrho [m^{-3}]$ a
térfogati sűrűségét jelöli, $D^* [m^2s^{-1}]$ pedig a diffúziós együttható.

Mivel feltételeztük, hogy a rendszer izotróp, az egyenletek kiterjesztése
három dimenzióra ésszerűen következik:

$$\begin{aligned} j_x &= -D^* \frac{\partial \varrho(x, y, z, t)}{\partial x} \\ j_y &= -D^* \frac{\partial \varrho(x, y, z, t)}{\partial y} \\ j_z &= -D^* \frac{\partial \varrho(x, y, z, t)}{\partial z}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

avagy egyszerűbb, vektoriális alakban:

$$\vec{j} = -D^* \nabla \varrho. \quad (1.3)$$

¹A fejezet tartalma nagyban egyezik a „Reaktív diffúzió vizsgálata kontinuum modell segítségével” című Anyagtudomány MSc diplomamunkám „Diffúzió” című fejezetével.

Itt megjegyezzük, hogy anizotróp közegben vagy nem köbös kristályokban Fick I. egyenlete az alábbi formában írható fel:

$$\vec{j} = -\widehat{D}^* \nabla \rho \quad , \quad (1.4)$$

ahol \widehat{D}^* egy szimmetrikus, másodrendű tenzor, a diffúziós együttható tenzor. Az (1.4) egyenlet jelentése, hogy a diffúziós együttható változik az iránnyal. A diffúziós áramsűrűség csak akkor párhuzamos az összetételgradienssel, ha az a három, egymásra merőleges főtengety valamelyikének irányába mutat. Az anizotrop diffúzió leírható a három főtengety irányában vett diffúziós együttható értékekkel, tehát \widehat{D}^* ortogonalizálható.

Ha az anyagmegmaradást leíró

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = q \quad (1.5)$$

kontinuitási egyenletbe, ahol t az időt jelöli – a q források és nyelők hiányát feltételezve ($q = 0$) – behelyettesítjük az (1.3) I. Fick-egyenletet, akkor megkapjuk a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (D^* \nabla \rho) \quad (1.6)$$

alakú II. Fick-egyenletet, amely leírja az anyag térfogati sűrűségének időbeli változását. Amennyiben D^* nem függvénye a helynek, akkor a divergenciaképzésen kívül hozható, és ekkor az egyenlet a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D^* \nabla \nabla \rho = D^* \Delta \rho \quad (1.7)$$

alakot ölti, ahol $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ a Laplace-operátor.

Megjegyezzük, hogy Fick modellje tisztán statisztikai alapokon nyugszik, egy adott felületen arról az oldalról fog több véletlenszerűen bolyongó atom átlépni, amelyik oldalon több van ezekből, tehát nagyobb a térfogati sűrűségük. Ez az anyag saját, megjelölt atomjaira (radioaktív izotópjaira) is igaz. A D^* diffúziós együttható egyik mérési módja is ezen az elven alapszik (a radioaktív nyomjelzéses módszer, angolul „radioactive tracer method”)², éppen ezért D^* -ot a *bolyongási diffúziós együttható* mellett szokták még a *tracer diffúziós együttható* névvel is illetni. A következőekben megvizsgáljuk,

²Érdemes megemlíteni, hogy a radioaktív nyomjelzéses módszer lehetőségét és tudományos jelentőségét Hevesy György, magyar származású kémikus ismerte fel először [2,3], és az ezen a téren végzett munkásságáért ítéltek neki oda 1943-ban a kémiai Nobel-díjat.

hogyan írható le egy olyan rendszer, amiben nem csak egy fajta atom található, illetve amikor azok mozgása nem tisztán véletlenszerű bolyongás.

1.1.2. Nernst–Einstein-egyenlet

Ha a rendszert egy olyan vonatkoztatási rendszerben vizsgáljuk, amelyben az *külső hajtóerő* hatására egy \vec{v}_d sebességgel elmozdul, akkor a belső folyamatokból eredő áramsűrűség mellett fellép egy, az ebből a *driftből* eredő áramsűrűség is, amit a rendszerrel együtt elmozduló atomoknak az adott felületen való áthaladása okoz:

$$\vec{j}_d = \vec{v}_d \varrho . \quad (1.8)$$

Fick I. törvénye ebben a vonatkoztatási rendszerben tehát az alábbi alakot ölti:

$$\vec{j} = \vec{j}' + \vec{j}_d = -D^* \nabla \varrho + \langle \vec{v}_d \rangle \varrho , \quad (1.9)$$

ahol \vec{j}' az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben mért áramsűrűséget, $\langle \ \rangle$ pedig a sokaságra vonatkozó átlagolást jelöli. Ilyen esetekben tehát két különböző vonatkoztatási rendszerről beszélhetünk, az anyaghoz illetve a laborhoz rögzítetttről. Megkülönböztetésükre bevezetjük a j' vesszős jelöléseket az anyaghoz rögzített rendszerben mért áramsűrűségekre. A vesszős jelölések a továbbiakban mindig az anyaghoz rögzített rendszerben vett mennyiséget vagy operátort jelölnek.

A driftsebesség alakjára általánosan felírható, hogy:

$$\langle \vec{v}_d \rangle = D^* \frac{\vec{F}}{kT} , \quad (1.10)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, \vec{F} pedig valamilyen hajtóerőt jelent (például elektromos $\vec{F}_E = \varrho^* \vec{E}$ vagy tehetetlenségi $\vec{F}_G = m^* \omega^2 \vec{r}$, ahol ϱ^* és m^* rendre redukált töltést és tömeget jelentenek [4]). A fenti összefüggést szokás Nernst–Einstein-egyenletnek nevezni. [5]

Amennyiben a rendszerben végbemenő változások egy dimenzióra korlátozódnak, a laboratóriumi rendszerben η komponens áramsűrűsége az alábbi alakot ölti:

$$j_\eta = -D_\eta^* \frac{\partial \varrho_\eta}{\partial x} + \langle v_\eta \rangle \varrho_\eta , \text{ ahol } \langle v_\eta \rangle = \frac{D_\eta^* F_\eta}{kT} . \quad (1.11)$$

Ilyen esetben kényelmes bevezetnünk a *szubsztanciális derivált* fogalmát. Ez bármely skalármennyiség változási gyorsaságát jelöli egy olyan pontból szemlélve, amely követi az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszer \vec{v} sebességű mozgását. A laborhoz rögzített vonatkoztatási rendszerben mérhető időderiválttal való kapcsolata az a skalármennyiségre a következő módon adható meg:

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla a . \quad (1.12)$$

A szubsztanciális derivált használatával az egyenletekben nem kell írunk a drift-tagot, ez a későbbiekben (pl. 1.1.5. fejezet) nagyban egyszerűsíti majd az összefüggések felírását.

Amennyiben az (1.11) egyenletet átalakítjuk:

$$\begin{aligned} j_\eta &= -D_\eta^* \frac{\partial \varrho_\eta}{\partial x} + \frac{D_\eta^* F_\eta}{kT} \varrho_\eta = \\ &= -D_\eta^* \left(1 - \frac{\varrho_\eta}{kT} \frac{F_\eta}{\partial \varrho_\eta / \partial x} \right) \frac{\partial \varrho_\eta}{\partial x} \quad \eta = A, B \text{-re} , \end{aligned} \quad (1.13)$$

akkor könnyen definiálhatjuk az ún. *intrinszik diffúziós együtthatót*:

$$D_\eta := D_\eta^* \left(1 - \frac{\varrho_\eta}{kT} \frac{F_\eta}{\partial \varrho_\eta / \partial x} \right) , \quad (1.14)$$

ami a véletlen bolyongáson kívül immáron hajtóerőt is képes magába foglalni.

1.1.3. Termodinamikai hajtóerő

Az egyik leggyakrabban tárgyalt hajtóerő a termodinamikai hajtóerő, ami az ideális szilárdoldatok kivételével minden többkomponensű rendszerben fellép. Ebben az esetben F_η -nak adhatjuk a következő alakot [4]:

$$F_\eta = -kT \frac{\partial \ln \gamma_\eta}{\partial x} , \quad (1.15)$$

ahol γ_η az η komponens termodinamikai aktivitási együtthatója [6]. Az x koordinátára történő parciális deriválást $\ln c_\eta$ -n és ϱ_η -n keresztül elvégezve

$$F_\eta = -kT \frac{\partial \ln \gamma_\eta}{\partial \ln c_\eta} \frac{\partial \ln c_\eta}{\partial \varrho_\eta} \frac{\partial \varrho_\eta}{\partial x} , \quad (1.16)$$

ahol $\partial \ln c_\eta / \partial \varrho_\eta$ -ról c_η definíciójának segítségével könnyen belátható, hogy $1/\varrho_\eta$ -val egyenlő. Ezt felhasználva, F_η -t D_η (1.14) definíciójába visszaillesztve, az egyszerűsítések után a

$$D_\eta = D_\eta^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_\eta}{\partial \ln c_\eta} \right) = D_\eta^* \Theta_\eta \quad (1.17)$$

alakhoz juthatunk, ahol Θ_η a *termodinamikai faktor*. Megjegyezzük, hogy kétalkotós rendszerekre ($\eta = A, B$) igaz, hogy:

$$\Theta_A = \Theta_B \equiv \Theta . \quad (1.18)$$

1.1.4. Kölcsönös diffúzió

Két különböző anyag (A és B) határfelületen történő keveredésénél általában mindkét összetevő atomjai elmozdulnak, és erre az atomi mozgásra mindkét anyag diffúziós együtthatója (D_A és D_B) hatással van. Ezt a kölcsönös keveredést egy új mennyiséggel, a *kölcsönös diffúziós együtthatóval* jellemezhetjük. Amennyiben a két komponens bolyongási diffúziós együtthatói különböznek, akkor eredő atomáram jelentkezik a diffúziós zónában. Az eredő atomáram eredő térfogatáramot is jelent, ami egy nem-egyenletes, feszültségmentes megnyúlással egyenértékű [7]. Amennyiben feltételezzük, hogy a feszültség relaxációja gyors és teljes, akkor a feszültségnek mint diffúziós hajtóerőnek a szerepétől eltekinthetünk. Ugyanakkor ez azt is jelenti, hogy a diffúziós áramok mellett egy konvektív transzport is megfigyelhető. Kísérletileg ez úgy demonstrálható, hogy a kezdeti határfelületen elhelyezett, a kísérlet szempontjából inert huzal a kölcsönhatás befejeztével a diffúziós pár valamelyik vége felé elmozdulni látszik. Ezt a jelenséget először Kirkendall írta le [8], és a tiszteletére *Kirkendall-eltolódásnak* nevezzük. A laboratóriumi rendszerben megfigyelhető, konvektív tagot a áramsűrűség kifejezésekbe bevezetve:

$$\begin{aligned} j_A &= -D_A \frac{\partial \varrho_A}{\partial x} + \varrho_A v_k \\ j_B &= -D_B \frac{\partial \varrho_B}{\partial x} + \varrho_B v_k , \end{aligned} \quad (1.19)$$

ahol ϱ_A és ϱ_B rendre az A és B összetevők térfogati sűrűsége, v_k pedig a Kirkendall-eltolódás sebessége. Mivel egy kétösszetevős, állandó kiterjedésű és atomsűrűségű kristályra igaz, hogy $j_A + j_B = 0$, valamint $\partial \varrho_A / \partial x = -\partial \varrho_B / \partial x$, a laborrendszerben az eredő atomáram zérus:

$$j_t = j_A + j_B = -D_A \frac{\partial \varrho_A}{\partial x} + \varrho_A v_k - D_B \frac{\partial \varrho_B}{\partial x} + \varrho_B v_k = 0 . \quad (1.20)$$

Figyelembe véve, hogy $\varrho = \varrho_A + \varrho_B$ azt kapjuk a Kirkendall-sebességre, hogy:

$$v_k = \frac{1}{\varrho} (D_A - D_B) \frac{\partial \varrho_A}{\partial x}. \quad (1.21)$$

Ezt a kifejezést visszahelyettesítve az (1.19) áramsűrűségekbe és bevezetve $c_\eta = \varrho_\eta / \varrho$ ($\eta = A, B$) atomtörtteket:

$$\begin{aligned} j_A &= -D_A \frac{\partial \varrho_A}{\partial x} + \frac{\varrho_A}{\varrho} (D_A - D_B^*) \frac{\partial \varrho_A}{\partial x} = \\ &= -\frac{1}{\varrho} [(\varrho - \varrho_A) D_A + \varrho_A D_B] \frac{\partial \varrho_A}{\partial x} = \\ &= -\frac{1}{\varrho} (\varrho_B D_A + \varrho_A D_B) \frac{\partial \varrho_A}{\partial x} = \\ &= -(c_B D_A + c_A D_B) \frac{\partial \varrho_A}{\partial x} = \\ &= -\tilde{D} \frac{\partial \varrho_A}{\partial x}, \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$\text{illetve } j_B = -\tilde{D} \frac{\partial \varrho_B}{\partial x}, \quad (1.23)$$

ahol az utolsó lépésben bevezetett $\tilde{D} := c_B D_A + c_A D_B$ az ún. *Darken-féle kölcsönös intrinszik diffúziós együttható*. A kontinuitási egyenletbe behelyettesítve az áramsűrűségeket megkapjuk a II. Fick-egyenlet kölcsönös diffúzióra megfeleltethető változatát.

$$\frac{\partial \varrho_\eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial \varrho_\eta}{\partial x} \right) \quad \eta = A, B \text{-re} \quad (1.24)$$

Érdemes megfigyelni, hogy ha figyelembe vesszük a kétkomponensű rendszerekben a termodinamikai faktorokra érvényes (1.18) egyenlőséget, akkor a kölcsönös intrinszik diffúziós együttható is ugyanolyan alakú, mint a komponensek intrinszik diffúziós együtthatói:

$$\tilde{D} = c_B D_A^* \Theta_A + c_A D_B^* \Theta_B = [c_B D_A^* + c_A D_B^*] \Theta = \tilde{D}^* \Theta, \quad (1.25)$$

azaz $\tilde{D}^* := c_B D_A^* + c_A D_B^*$ alakban definiálható a *Darken-féle kölcsönös bolyongási diffúziós együttható* is.

1.1.5. Vakanciamechanizmus ³

Számos diffúziós mechanizmus létezik az atomok szilárd anyagokban történő mozgásának leírására [5]. Ezek közül a kontinuum modellünkben csak a vakanciamechanizmust használjuk, ezért a továbbiakban ezzel foglalkozunk részletesen. Vakanciamechanizmusnak nevezzük, amikor a rendszerben az atomok nem egymással cserélnek helyet, hanem egy szomszédos, üres rácshelyre ugranak át.

Ebben az esetben az η komponens áramsűrűsége felírható a következő alakban [7, 9]:

$$\vec{j}_\eta = -m_\eta \varrho_\eta \nabla' [(\mu_\eta^{SF} + \Omega_\eta P) - (\mu_v^{SF} + \Omega_v P)] \quad \eta = 1, \dots, n \text{-re} , \quad (1.26)$$

ahol m_η az η komponens mobilitása, ∇' az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben vett gradiens, μ_η^{SF} és μ_v^{SF} rendre az η komponens és a vakanciák kémiai potenciálja feszültségmentes állapotban, Ω_η és Ω_v rendre az η komponens atomjának és egy vakanciának a térfogata, P pedig a nyomás. Ez az egyenlet felírható olyan formában is, hogy a kémiai potenciálok gradiense helyett a koncentrációk, pontosabban az atomtörtek gradiensei szerepeljenek benne [9]:

$$\vec{j}_\eta = -\varrho \mathcal{D}_\eta \left\{ \Theta_\eta c_\eta \nabla' c_\eta - \Theta c_\eta \nabla' c_v + \frac{c_\eta c_v}{RT} \nabla' [(\Omega_\eta - \Omega_v) P] \right\} , \quad (1.27)$$

ahol $\varrho = \sum_{\eta=1}^n \varrho_\eta + \varrho_v$ az atomok és vakanciák teljes térfogati sűrűsége, Θ_η pedig a termodinamikai faktor [5]. Praktikus okokból került bevezetésre a $\mathcal{D}_\eta = D_\eta^*/c_v^0$ kifejezés, amiben c_v^0 az egyensúlyi vakanciakonzentrációt jelöli.

Fontos, hogy különbséget tegyünk a diffúzió következtében elmozduló atomok és a rendszer deformációjából eredő elmozdulás (konvekció vagy drift) között. Utóbbi a diffúziós áramsűrűségek egyenlőtlenségének, a vakanciák keletkezésének és elnyelődésének, valamint a szilárdtest-reakció okozta fajlagos térfogatváltozásnak az együttes eredménye. Mint azt az 1.1.2 fejezetben megmutattuk, ilyen esetben minden kémiai összetevő áramsűrűsége a rögzített, laboratóriumi vonatkoztatási rendszerben diffúziós és konvekciós tagok összegeként írható fel:

$$\vec{j}_\eta = \vec{j}'_\eta + \varrho_\eta \vec{v} \quad \eta = 1, \dots, n \text{ és } \eta = v \text{-re} \quad (1.28)$$

³A fejezetben a vakanciamechanizmus [9] forrásban szereplő leírásából átvett formában írjuk fel az egyenleteket, megtartva annak gondolatmenetét. Ezt az indokolja, hogy a cikk által szolgáltatott modell átalakítását az eredetivel egyező jelölés és fogalomrendszerrel tessük majd meg a 3. fejezetben.

ahol \vec{j}'_η és ϱ_η rendre az η komponens vagy a vakanciák az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben vett, diffúzióból eredő áramsűrűsége, valamint térfogati sűrűsége, \vec{v} pedig az anyag lokális sebességvektora. Az anyaghoz rögzített, azzal együtt mozgó és deformálódó koordináta-rendszerben csak diffúziós anyagáramlás van. A térfogatelemek változását a továbbiakban tehát ilyen vonatkoztatási rendszerben érdemes vizsgálni.

Hogy a térfogatváltozás mértékét ki tudjuk számítani, figyelembe kell vennünk (1) a térfogatelembe beérkező, illetve abból kiáramló atomokat és vakanciákat, (2) a térfogatelemben keletkező és elnyelődő vakanciákat, valamint (3) a fajlagos térfogatváltozást. Az első tag kiszámolható mint a térfogatelemet körbevevő zárt felületen átáramló térfogat áramsűrűsége, a másik két tag pedig mint egy forrás/nyelő-tag, \mathcal{Q} :

$$\frac{D\Delta\mathcal{V}^{SF}}{Dt} = - \sum_{\eta=1}^n \oint_A (\Omega_\eta - \Omega_v) \vec{j}'_\eta d\vec{A} + \mathcal{Q}, \quad (1.29)$$

ahol D/Dt a szubsztanciális deriváltat jelöli. \mathcal{V}^{SF} a feszültségmentes térfogatváltozást, Ω_η az η komponens, Ω_v pedig a vakanciák atomi térfogatát jelenti. Vakanciamechanizmus esetén minden, a térfogatelemből kilépő atom helyére egy vakancia lép, ez magyarázza az egyenletben szereplő $(\Omega_\eta - \Omega_v)$ kifejezést.

Az (1.29) egyenletre a Gauss–Osztrogradszkij-tételt alkalmazva, mindkét oldalt elosztva a térfogatelem teljes térfogatával, \mathcal{V} -vel, majd $\lim_{\mathcal{V} \rightarrow 0}$ határértéket véve a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{D\varepsilon_{ll}^{SF}}{Dt} = - \sum_{\eta=1}^n \nabla' \left[(\Omega_\eta - \Omega_v) \vec{j}'_\eta \right] + q, \quad (1.30)$$

ahol ε_{ll}^{SF} a feszültségmentes relatív deformáció, ∇' az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben vett divergenciát jelöli, q pedig $q = \lim_{\mathcal{V} \rightarrow 0} \mathcal{Q}/\mathcal{V}$, ami tehát a vakanciák keletkezéséből és elnyelődéséből eredő, relatív térfogatváltozás.

Amennyiben feltételezzük, hogy a vakanciakoncentráció nem csak az atomi áramok következtében változik, hanem vakanciaforrások és -nyelők működésének következtében is, akkor az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben felírt kontinuitási egyenlet az alábbi alakot ölti:

$$\begin{aligned} \frac{D\varrho_\eta}{Dt} &= -\nabla' \vec{j}'_\eta & \eta = 1, \dots, n \text{-re} \\ \frac{D\varrho_v}{Dt} &= -\nabla' \vec{j}'_v + S_v. \end{aligned} \quad (1.31)$$

S_v a vakanciaforrás-tag, az egységnyi idő alatt egységnyi térfogatban keltett vakanciák száma, ami az (1.30) egyenletben lévő q -hoz a

$$q = S_v \Omega_v \quad (1.32)$$

összefüggésen keresztül kapcsolódik. Az (1.31) egyenleteket összegezve, és figyelembe véve, hogy $\varrho = \sum_{\eta=1}^n \varrho_\eta + \varrho_v$ és $\sum_{\eta=1}^n \vec{j}_\eta' = -\vec{j}_v'$, azt kapjuk, hogy

$$\frac{D\varrho}{Dt} = S_v . \quad (1.33)$$

Mivel a későbbiekben a kényelmesebb, atomtörttel felírt kifejezéseket fogjuk használni, átírjuk az egyenleteket olyan alakra. Az atomtört definícióját ($c_\eta = \varrho_\eta/\varrho$) deriválva:

$$\frac{Dc_\eta}{Dt} = \frac{1}{\varrho} \frac{D\varrho_\eta}{Dt} - \frac{c_\eta}{\varrho} \frac{D\varrho}{Dt} \quad \eta = 1, \dots, n \text{-re} \quad (1.34)$$

Ebbe behelyettesítve az (1.31) és az (1.33) egyenleteket, az

$$\frac{Dc_\eta}{Dt} = -\frac{1}{\varrho} \nabla' \cdot \vec{j}_\eta' - c_\eta \frac{S_v}{\varrho} \quad (1.35)$$

alakú kifejezéshez jutunk. Az S_v/ϱ hányados a források és nyelők működésének következtében a vakanciák atomtörtjének változási sebességét adja meg.

1.1.6. Termodinamikai faktor és kémiai potenciál ⁴

Annak érdekében, hogy a fázis kialakulását a szilárdtest-reakció során jól modellezzük, az (1.27) egyenletben szereplő termodinamikai faktor megfelelő megválasztása kritikus.

A Θ_η koncentrációfüggésének meghatározására egy magától értetődő módszer, hogy a szilárdoldat és az intermetallikus fázisokra kiszámítjuk a Gibbs-féle szabadenergiát, amikből a fázisegyensúlyok és a hozzájuk tartozó kémiai potenciálok levezethetők [9]. A termodinamikai faktort ezek után a

$$\Theta_\eta = \frac{1}{RT} \frac{d\mu_\eta}{d \ln c_\eta} \quad (1.36)$$

⁴A fejezet nagyban támaszkodik a [9] forrásra, annak átszerkesztett, lefordított változatának tekinthető. Tekintve, hogy ez a dolgozat kiindulási modellje, fontosnak tartottuk az eredeti gondolatmenet szerinti, változatlan alakú egyenletekkel való közlését.

definíció segítségével számíthatjuk ki, ahol R az egyetemes gázállandó. A továbbiakban egy kétalkotós rendszerre végezzük el a számításokat, egy, a szilárdoldatokkal egyensúlyt tartó termékfázis keletkezése mellett.

A Gibbs-féle keverési szabadenergia egy ideális, kétalkotós szilárdoldatra (SS) jól ismert:

$$g^{SS} = RT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] , \quad (1.37)$$

míg az intermetallikus fázis (IM) Gibbs-energiája közelíthető egy másodrendű polinommal:

$$g^{IM} = -g_0 + V (c - c_m)^2 . \quad (1.38)$$

A fenti egyenletekben c az A komponens atomtörtjét, c_m pedig az intermetallikus fázisban a sztöchiometrikus hányadát jelöli. A g_0 és a V paraméterek a keletkező fázis egzisztenciartományának szabályozhatóságát szolgálják. Az 1.1. ábra ezeket a Gibbs-energiákat mutatja egy hozzájuk tartozó, stationárius állapotbeli összetételprofilal.

Ezt felhasználva, az A komponens kémiai potenciálja a szilárdoldatban és az intermetallikus fázisban:

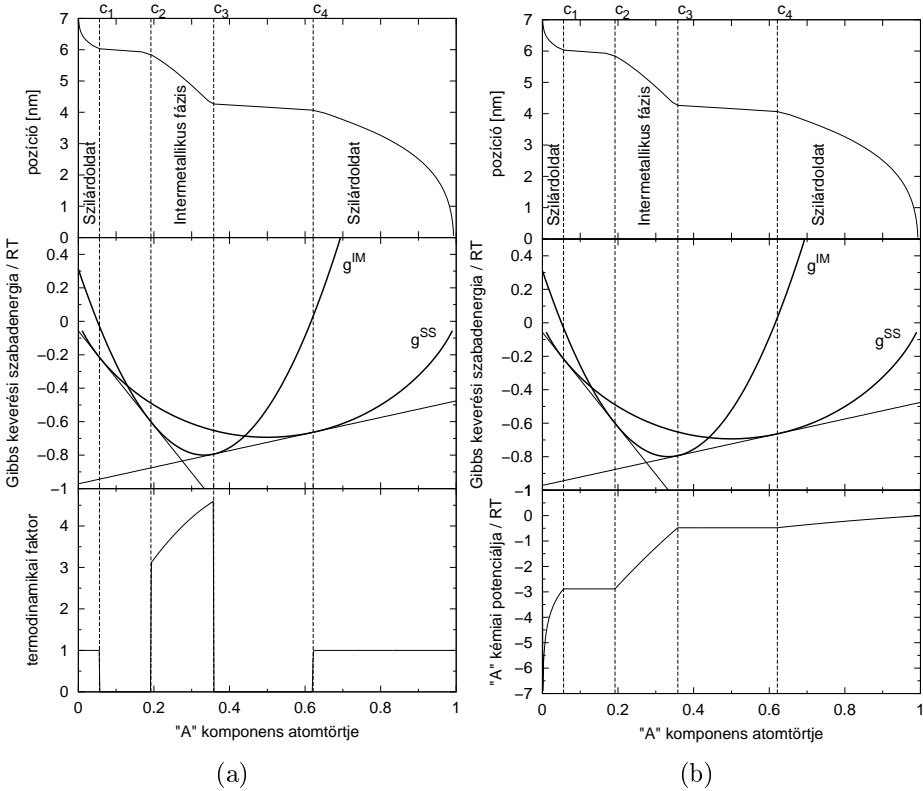
$$\mu_A^{SS} = RT \ln c, \quad \mu_A^{IM} = -g_0 + V (-c^2 + c_m^2 + 2c - 2c_m) . \quad (1.39)$$

Mivel a $0-c_1$ és a c_4-1 koncentrációtartományokban $g^{SS} < g^{IM}$, itt a termodinamikai faktort az (1.36) egyenlet segítségével a μ_A^{SS} kifejezésből számoljuk. A c_2-c_3 közötti koncentrációtartományban $g^{IM} < g^{SS}$, itt a μ_A^{IM} képletet használjuk Θ_A (és a kétkomponensű rendszerekben a vele egyenlő Θ_B) meghatározására. A c_1-c_2 és a c_3-c_4 tartományokban a kémiai potenciál konstans, ami a termodinamikai faktor nullává válását jelenti. Az 1.1 ábra legalsó grafikonjain ábrázoltuk az ilyen módon kiszámított termodinamikai faktor és kémiai potenciál függvényét.

1.2. Diffúzió atomisztikus leírása

1.2.1. Egydimenziós kinetikus átlagtér modell

A kinetikus átlagtér modell egydimenziós változata egy determinisztikus modell, amelyben (q területű) atomi síkokra merőleges irányban bekövetkező diffúzió hatását vizsgáljuk. Az i -edik sík c_i összetételének időbeli



1.1. ábra. A középső grafikon a szilárdoldat (g^{SS}) és az AB_2 összetételű intermetallikus fázis (g^{IM}) Gibbs-féle keverési szabadenergiáját mutatja. Felül a feszültségghatások elhanyagolása mellett az ennek megfelelő koncentrácioprofil látható. Az alsó ábrán az (a) esetben a termodinamikai faktor (Θ_A) értékét, a (b) alábrán pedig az A komponens kémiai potenciálját ábrázoltuk. A c_1 – c_4 értékek az A komponens atomtörtjének értékét jelölik a fázishatárokon. (A g^{IM} függvény paraméterei: $c_m = 0.33333$, $g_0/RT = 0.8$ és $V/RT = 10$.)

megváltozását a bejövő és kimenő atomi áramok részletes egyensúlyából számítjuk:

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

ahol a $J_{i,i+1}$ az i síkról a szomszédos $i+1$ síkra átfolyó A atomok nettó árama:

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

amelyben z_v az i síkon lévő rácshely $i+1$ síkon lévő legközelebbi szomszédainak a száma, $\Gamma_{i,i+1}$ ugrási frekvencia pedig megadja az egy másodperc alatt bekövetkező azon helycserék számát, amikor az i síkon lévő A atom cserél helyet az $i+1$ síkon lévő B atommal. (Belátható, hogy a kicserélődéses modell egyenértékű azzal az esettel, amikor a rendszerben mindig egyensúlyi a vakanciakonzentráció.) A modell az ugrási frekvencia esetében Arrhenius-típusú hőmérséklet-függést feltételez:

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp\left(-\frac{E_{i,i+1}^{\text{akt}}}{kT}\right), \quad (1.42)$$

ahol ν a próbálkozási frekvencia (a Debye-frekvenciával arányos), k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet, $E_{i,i+1}^{\text{akt}}$ pedig a két sík közötti csere aktivációs energiája, amelynek megválasztására számos különböző mód létezik. Fontos azonban, hogy ahhoz, hogy a módszer a termodinamikai egyensúlyra vezessen, az ugrási frekvenciák meg kell, hogy feleljenek a részletes egyensúly feltételének [10]:

$$\frac{c_i (1 - c_{i+1})}{c_{i+1} (1 - c_i)} = \frac{\Gamma_{i+1,i}}{\Gamma_{i,i+1}}. \quad (1.43)$$

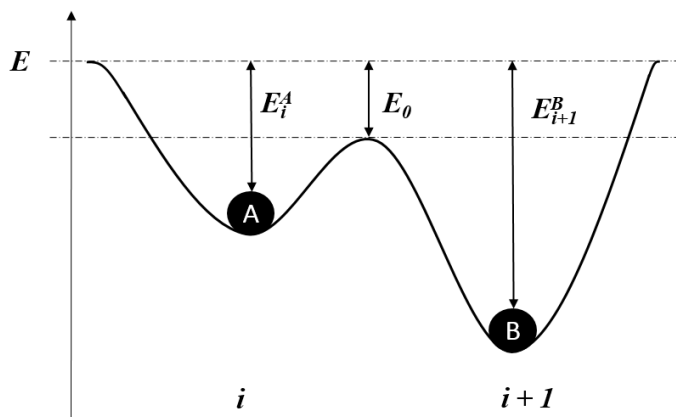
Az általunk használt módszer abból a képből indul ki, hogy a cserében részt vevő atomoknak a kezdeti, kötött állapotból (potenciálgödör) a csere során a két sík között lévő potenciálgáton (E_0) kell áthaladnia. Az energiaviszonyokat az 1.2. ábrán szemléltetjük. Az aktivációs energia így:

$$E_{i,i+1}^{\text{akt}} = (E_0 - E_i^A) + (E_0 - E_{i+1}^B) = 2E_0 - \underbrace{(E_i^A + E_{i+1}^B)}_{E_{i,i+1}}, \quad (1.44)$$

ahol E_i^A az i síkon lévő A atom, míg E_{i+1}^B az $i+1$ síkon lévő B atom kötési energiája.

Az atomok kötési energiájának meghatározásánál szintén számos módszer kínálkozik, amelyek akár az anyagban ébredő feszültségeket vagy esetleges külső terek hatását is figyelembe vehetik. A dolgozatban a legegyszerűbb esetre koncentrálunk, amikor csupán a legközelebbi szomszédokkal létesített párkölcsönhatásokból származó kötési energiát vesszük számításba. Egydimenziós modellben az egyes rácshelyeken lévő atomokat az adott síkon értelmezett megtalálási valószínűséggel helyettesítjük, figyelmen kívül hagyva minden esetleges korrelációs effektust a szomszédos rácshelyek között. Innen

⁵Az ábra Jäger Gabriella témavezetésem mellett készült szakdolgozatából a szerző engedélyével került felhasználásra.



1.2. ábra. Az i síkon lévő A atom és az $i+1$ síkon lévő B atom cseréjéhez mindkettőnek le kell küzdenie a két sík közötti potenciálgátat.⁵

ered a módszer elnevezésében az átlagtér kifejezés.⁶ Ebben a közelítésben a kötési energiák [10]:

$$\begin{aligned}
 E_i^A &= z_v c_{i-1} V_{AA} + z_v (1 - c_{i-1}) V_{AB} + \\
 &+ z_l c_i V_{AA} + z_l (1 - c_i) V_{AB} + \\
 &+ z_v c_{i+1} V_{AA} + z_v (1 - c_{i+1}) V_{AB} = \\
 &= z_v [(c_{i-1} + c_{i+1}) V_{AA} + (1 - c_{i-1} + 1 - c_{i+1}) V_{AB}] + \\
 &+ z_l [c_i V_{AA} + (1 - c_i) V_{AB}] \quad (1.45)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_i^B &= z_v c_{i-1} V_{AB} + z_v (1 - c_{i-1}) V_{BB} + \\
 &+ z_l c_i V_{AB} + z_l (1 - c_i) V_{BB} + \\
 &+ z_v c_{i+1} V_{AB} + z_v (1 - c_{i+1}) V_{BB} = \\
 &= z_v [(c_{i-1} + c_{i+1}) V_{AB} + (1 - c_{i-1} + 1 - c_{i+1}) V_{BB}] + \\
 &+ z_l [c_i V_{AB} + (1 - c_i) V_{BB}] \quad (1.46)
 \end{aligned}$$

Ezek alapján könnyen belátható, hogy:

$$\begin{aligned}
 E_{i,i+1} &= (E_i^A + E_{i+1}^B) = [z_v (c_i + c_{i+1}) + z_l c_{i+1}] (V_{AB} - V_{BB}) + \\
 &+ [z_v (c_{i-1} + c_i) + z_l c_i] (V_{AB} - V_{AA}) - \\
 &- \underbrace{Z(V_{AB} + V_{BB})}_{\text{konstans}} \quad (1.47)
 \end{aligned}$$

⁶Megjegyezzük, hogy zavaró módon a fizikában egy másik gyakran használt modell, amelyben a rendszer összes részecskéjének együttes hatását egy átlagos térrel helyettesítjük, szintén az átlagtér nevet viseli.

A fentiekben z_v egy rácshely szomszédos síkon lévő legközelebbi szomszédainak száma (vertikális koordinációs szám); z_l az azonos síkon lévő legközelebbi szomszédok száma (laterális koordinációs szám); míg $Z = z_l + 2z_v$ az összes legközelebbi szomszédos rácshely száma (koordinációs szám). A Z , z_l és z_v paraméterek értéke függ a szimulált rendszer kristályrácsának típusától és a vizsgált diffúziós iránytól. V_{AA} , V_{AB} és V_{BB} a megfelelő párkölcsönhatási energiák értéke. Amennyiben az (1.47) egyenletet behelyettesítjük az (1.42) egyenletbe, akkor az összes koncentrációfüggő tagot egybefoglalva bevezethetjük a Γ_0 alap ugrási frekvenciát, ami szimulációnkban csak az idő skálázásáért fog felelni.:

$$\Gamma_{i,i+1} = \overbrace{\nu \exp\left(-\frac{E_0 + Z(V_{AB} + V_{BB})}{kT}\right)}^{\Gamma_0} \cdot \exp\left(\frac{[z_v(c_i + c_{i+1}) + z_l c_{i+1}](V_{AB} - V_{BB})}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{[z_v(c_{i-1} + c_i) + z_l c_i](V_{AB} - V_{AA})}{kT}\right). \quad (1.48)$$

Mivel a párkölcsönhatási energiák nehezen mérhető mennyiségek, érdemes makroszkopikusan értelmezhető és mérhető paraméterekre áttérni, hogy a szimulációs módszer könnyebben illeszthető legyen kísérleti eredmények alapján.

A keverési hőből származtatható a V_r reguláris szilárdoldat paraméter, amely a rendszer termodinamikai viselkedését írja le.

$$2V_r = V_{AB} - V_{AA} + V_{AB} - V_{BB} \\ V_r = V_{AB} - \left(\frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}\right) \quad (1.49)$$

Amennyiben a szilárdoldat paraméter negatív, a rendszer fejlődése során kedvező (alacsonyabb szabadenergiájú) állapotot jelent, ha sok A - B kötést alakít ki. Ezeket a rendszereket hívjuk rendeződő, vagy fázisképző rendszereknek. Amennyiben V_r pozitív, a rendszer számára kedvezőbbek az A - A és B - B kötések. Ezek az anyagpárok fázisszeparálódást, korlátozott oldékony-ságot mutatnak egymásban.

A rendszerben exponenciális összetétel-függést mutató diffúziós együtt-hatóból származtatható a diffúziós aszimmetria paraméter. Amennyiben a rendszerben a diffúziós együtt-ható összetétel-függése felírható a

$$\tilde{D}^*(c) = \tilde{D}_0^* \exp(mc) \quad (1.50)$$

alakban, akkor megmutatható [11], hogy

$$kT \frac{m}{2Z} = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2} := M. \quad (1.51)$$

További érdekesség, hogy amellet, hogy ezzel a két paraméterrel is felírható a kinetikus egyenlet összetételfüggő része,

$$V_{AB} - V_{BB} = V_r + M \quad (1.52)$$

$$V_{AB} - V_{AA} = V_r - M \quad (1.53)$$

a két mennyiség szerepe jól elkülöníthető, míg V_r paraméter az egyensúlyi állapotot határozza meg, M csak az ahhoz vezető kinetikát módosítja.

1.2.2. Háromdimenziós kinetikus átlagtér modell

2013-ban Andriy Gusak és munkatársai 3 dimenzióra implementálták Martin 1D kinetikus átlagtér (KMF) modelljét. [12] Az implementáció egyszerűen kivitelezhető, csupán az 1.2.1. fejezetben vázolt megtalálási valószínűség koncepcióját kell az atomi síkok összetételétől függetlenítenünk. Ha a megtalálási valószínűségeket egy kristályrác minden rácshelyére értelmezzük, egyébiránt ugyanazon gondolatmenettel járunk el, akkor sikeresen általánosíthatjuk a KMF eljárást 3 dimenzióra.

Egy kétalkotós rendszerben az i -edik rácshelyen az A atomok megtalálási valószínűségének változási gyorsasága a determinisztikus modell szerint:

$$\frac{dc_i}{dt} = - \sum_{j=1}^Z \left[c_i (1 - c_j) \Gamma_{i,j} - (1 - c_i) c_j \Gamma_{j,i} \right], \quad (1.54)$$

ahol c_i az i -edik rácshelyen A megtalálási valószínűsége (atomtörtje), c_j egy szomszédos, j -edik rácshelyen A megtalálási valószínűsége, i szomszédainak száma Z , valamint $\Gamma_{i,j}$ az i -edik rácshelyen lévő A atom és a szomszédos, j -edik rácshelyen lévő B atom közötti kicserélődési vagy ugrási frekvencia, ami Arrhenius-típusú hőmérséklet-függést követ:

$$\Gamma_{i,j} = \nu \exp \left(- \frac{E_{i,j}^{\text{akt}}}{kT} \right) = \nu \exp \left(- \frac{2E_0 - (E_i^A + E_j^B)}{kT} \right). \quad (1.55)$$

Itt ν a próbálkozási frekvencia (a Debye-frekvenciával arányos), $E_{i,j}^{\text{akt}}$ az i rácshelyen lévő A atom és a j rácshelyen lévő B atom kicserélődéséhez

szükséges aktivációs energia a E_0 a nyeregponti energia, amit mi minden csere esetében azonosnak tekintünk. Az aktivációs energiában szereplő E_i^A és E_j^B kötési energiákat az 1.2.1. fejezethez hasonlóan, átlagtér közelítésben, a legközelebbi szomszéd párkölcsönhatási energiákból (V_{AA} , V_{AB} , V_{BB}) a korrelációkat elhanyagolva számítjuk:

$$\begin{aligned} E_i^A &= \sum_{in=1}^Z \left[c_{in} V_{AA} + (1 - c_{in}) V_{AB} \right], \\ E_j^B &= \sum_{jn=1}^Z \left[c_{jn} V_{AB} + (1 - c_{jn}) V_{BB} \right], \end{aligned} \quad (1.56)$$

ahol in és jn rendre i és j legközelebbi szomszédait jelölik. Az összetétfüggetlen tagokat összevonva bevezethetünk egy alap ugrási frekvenciát (Γ_0), és $\hat{E}_{i,j}$ -t, ami az aktivációs energia összetétfüggő részeit tartalmazza, és ezeket felhasználva némi egyszerű algebrát követően az ugrási frekvencia:

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,j} &= \overbrace{\nu_0 \exp\left(-\frac{2E_0 - Z(V_{AB} + V_{BB})}{kT}\right)}^{\Gamma_0} \exp\left(\frac{\hat{E}_{i,j}}{kT}\right) = \\ &= \Gamma_0 \exp\left(\underbrace{\frac{(M - V_r) \sum_{in=1}^Z c_{in} + (M + V_r) \sum_{jn=1}^Z c_{jn}}{kT}}_{\frac{\hat{E}_{i,j}}{kT}}\right), \end{aligned} \quad (1.57)$$

ahol továbbra is $V_r = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$ a reguláris szilárdoldat paraméter (keverési energia), míg $M = (V_{AA} - V_{BB})/2$ a diffúziós együttható exponenciális koncentrációfüggését szabályozza. [11]

$$E_i^A = \sum_{in=1}^Z \left[c_{in} V_{AA} + (1 - c_{in}) V_{AB} \right], \quad (1.58)$$

$$E_j^B = \sum_{jn=1}^Z \left[c_{jn} V_{AB} + (1 - c_{jn}) V_{BB} \right], \quad (1.59)$$

Minden KMF eljárással vizsgált rendszer vizsgálható kinetikus Monte Carlo (KMC) módszerrel is. [12, 13] A kinetikus átlagtér közelítésen alapuló

eljárások fő előnye, hogy jól meghatározott eredményt adnak. Nem kell sok különböző futtatásból meghatározni egy folyamat legvalószínűbb kimenetelét.

1.3. Célkitűzések

A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékének munkatársai számos különböző kísérleti módszerrel vizsgálták a Si/Co/Si és Si/Ni/Si háromrétegű rendszerekben a szilicidképződés és -növekedés folyamatának korai szakaszát. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a magnetronos porlasztásos mintakészítés során az a-Si/Ni/a-Si trirétegben a határfelületeken egy Ni_2Si kémiai összetételű, rendezetlen vagy amorf keverék keletkezik. Ez a fázis azonban vastagabb abban az esetben, amikor a mintakészítés során Ni-t porlasztanak a Si-ra, mint fordított esetben. Ez magyarázható a dinamikus szegregáció jelenségével. Azonban meglepő módon a hőkezelés során a kezdetben vastagabb vegyületfázis-réteg gyorsabban növekedett, mint vékonyabb párja. Hasonló eredmények születtek korábban a Co-Si rendszer esetében is. Munkám célja, hogy saját fejlesztésű, kontinuum modellt használó számítógépes szimulációkkal vizsgáljam, hogy a fázisnövekedés ezen korai szakaszában hogyan alakulhat ki ilyen, a stacionárius növekedéstől merőben eltérő viselkedés. Eredményeimet a 2. fejezetben részletezem.

Szilárdtest-reakcióknál ismert jelenség, hogy bizonyos esetekben kezdetben a termékfázis a hőkezelési idővel arányosan vastagodik ($w \propto t$), és a fázisnövekedés csak később vált át a stacionárius növekedésre jellemző, az idő négyzetgyökével arányos, parabolikus növekedésre ($w \propto \sqrt{t}$, azaz $w^2 \propto t$). Munkám célja az volt, hogy ezt a lineáris-parabolikus fázisnövekedési átmenetet modellezni képes számítógépes módszert fejlesszek. Korábban publikálásra került egy új, könnyen átlátható, kinetikus számolási elv szilárdtest-reakciók szimulálására, ami nem igényel előre definiált határfelületeket a többfázisú mikrostruktúra leírásához. Az egyensúlyi fázisok az összetétel-függő kémiai potenciáltól vagy a megfelelő termodinamikai faktortól vezérelve automatikusan keletkeznek benne. Munkám célja, hogy ezt az eljárást fejlesszem tovább a jelenség modellezéséhez, továbbá a szabadenergia-függvények közös érintőinek megkereséséhez, a kémiai potenciálok kitéblázásához, a kinetikai szimulációk elvégzéséhez és az eredményeket feldolgozásához saját fejlesztésű programokat és algoritmusokat fejlesszek. Elért eredményeimet a 3. fejezetben részletezem.

A Kirkendall-jelenség vizsgálatára alkalmazott kísérleti módszer a multi-fóliás eljárás, amellyel a diffúziós együttható a teljes koncentrációtartományban meghatározható a mintában elhelyezett markerek pozícióváltozásának

vizsgálatával. Munkám célja, hogy megvizsgáljam a módszer nanoskálára való kiterjeszhetőségét, különös tekintettel arra az esetre, ha a vakanciaforrások és -nyelők nem elég aktívak ahhoz, hogy fenntartsák az egyensúlyi vakanciakoncentrációt a folyamat során. Ehhez saját fejlesztésű programkódokkal végzek számítógépes kontinuummodell-számolásokat. Elért eredményeimet a 4. fejezetben részletezem.

A korábban publikált, háromdimenziós kinetikus átlagtér (KMF) modell nem volt alkalmas olyan folyamatok vizsgálatára, ami a rendszer valamilyen potenciálgáton való átjutását igényli (pl. fázisszeperáció nukleáció és növekedés útján). Ahhoz, hogy erre képessé váljon a módszer, célunk volt, hogy valamilyen módon sztochasztikussá tegyük a modellt. Az eljárás validálásához egy másik sztochasztikus módszerrel, kinetikus Monte Carlo szimulációval kapott eredményekkel vetettük össze az új eljárás által kapott adatokat. Munkám célja, hogy meghatározó módon részt vegyek a modell kifejlesztésében, tökéletesítésében, tesztelésében és publikálásában. A munkatársakkal közösen elért eredményeket az 5. fejezetben részletezem.

2. fejezet

Szilicidek aszimmetrikus növekedési kinetikájának modellezése

2.1. Bevezetés

A technikai eszközök méretének drasztikus csökkenésével egyre inkább előtérbe kerül a szilárdtestekben lejátszódó (a gyártási folyamatok során kiemelten fontos) reaktív diffúziós folyamatok korai szakaszának vizsgálata. Ebben a szakaszban nagy szerepet játszik az új fázisok nukleációja és korai (még az állandósult, stacionárius vastagodási szakasz előtti) növekedése. Kiemelkedően fontos szerepük ellenére sem tisztázottak azonban ezeknek a folyamatoknak mikroszkópikus (atomi) részletei. Ez a kijelentés különösen igaz amikor a határfelületeken nagy a koncentrációgradiens. Ezekben az esetekben ugyanis az új fázisok keletkezését és növekedését a termodinamikai tényezők mellett a folyamat kinetikája is befolyásolja. A szakirodalom három nukleációs módot különböztet meg: a polimorfikus, a keresztirányú és a teljes keverési sémát. [14–16]

Polimorfikus módban az új intermetallikus fázis csírái az anyafázisok eredeti határfelületénél keletkeznek, miután a kölcsönös keveredés hatására kialakuló koncentrációprofil gradiense elég kicsivé válik. Az új fázis csírája ekkor az atomok lokális átrendeződése során jön létre anélkül, hogy a koncentrációprofil menete megváltozna. Ez a fáziskeletkezési mód akkor játszhat szerepet, ha az összetevők az anyafázisban megfelelően nagy oldékonysággal rendelkeznek, valamint a keletkező fázisban az egyik összetevő mobilitása több nagyságrenddel nagyobb, mint a másiké. A nagyobb mobilitás szükséges ugyanis ahhoz, hogy a gyors, lokális átrendeződés anélkül mehessen végbe, hogy a teljes profil menete megváltozna. Ebben a nukleációs formában az éles koncentrációprofil akadályozza a csíráképződést. Ezt a nukleációs gáttal lehet kifejezni [14]:

$$\Delta G(r) = \Delta G^{classic} + \gamma (\nabla c)^2 r^5 \quad (2.1)$$

ahol $\Delta G(r)$ a Gibbs-féle szabadenergia $2r$ méretű, kocka alakú, vagy az r

sugarú, gömb alakú nukleusz kialakulása miatti megváltozása. A γ együtt-ható polimorfikus módban pozitív, ∇c pedig az atomtört lokális gradiensét jelöli. $\Delta G^{classic}$ a szabadenergia megváltozása az új fázis kialakulásakor a klasszikus nukleációs elmélet szerint.

Amennyiben a kiindulási anyagokban az oldékonyság erősen korlátozott, a polimorfikus nukleációs mód nem valósulhat meg. Ilyenkor a csíráképződés végbemehet úgy, hogy anyag áramlik a koncentrációgradiensre merőlegesen, a szomszédos tartomány és az embrió között. Ez az ún. keresztirányú, más néven transzverzális nukleációs mód. Éles koncentrációgradiens esetén ez a séma is a nukleációs folyamat hátráltatását jósolja ($\gamma > 0$ a (2.1) egyenletben).

Ha a képződő, új fázisban mindkét összetevő diffúziója jóval gyorsabb, mint a kiindulási anyagokban, akkor a csíra kialakulásakor, annak méretskáláján, ∇c irányában teljes keveredés történik. Ennek következtében a rendezett fázisú csírán belül nincs koncentrációgradiens, és a legstabilabb fázist biztosítja. Ezt az esetet hívják teljes keverési sémának. Ebben az esetben a határfelületi éles koncentrációgradiens nemhogy hátráltatja, hanem növeli az új fázis kialakulásának hajtóerejét ($\gamma < 0$ a (2.1) egyenletben).

Ritkák az olyan mérések a szakirodalomban, amelyek alapján megbízhatóan különbséget lehet tenni ezen nukleációs módok közt [15], mivel az ilyen vizsgálatokhoz nanométeres, vagy még inkább atomi felbontású mérésekre van szükség. Még ennél is kevesebbet lehet tudni a csíráképződés és az állandósult növekedés közötti, korai növekedési szakasról.

A következő fejezetben olyan kísérleti eredmények kerülnek röviden bemutatásra, amelyeket kontinuum-moddal végzett számítógépes szimulációinkkal sikerült értelmezni.

2.2. Kísérleti eredmények

A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékének munkatársai számos különböző kísérleti módszerrel vizsgálták a Co-Si és Ni-Si rendszerekben a szilicidképződés és -növekedés folyamatának korai szakaszát. A méréseket a berlini BESSY II szinkrotronnál végezték. A módszerek speciális technikai és szoftveres igényei miatt a szakirodalomban ritka eredményeket szolgáltatnak, azonban az adatok által festett kép értelmezése a klasszikus elméletekkel nem volt megoldható. A triréteg mintákat (a-Si/Co/a-Si és a-Si/Ni/a-Si, ahol a depozíciós sorrend jobbról balra történt) röntgen állóhullám elrendezésben vizsgálták GIXRF (grazing incidence X-Ray fluorescence - alacsony szögű röntgen-fluoreszcencia) és EXAFS (extended X-ray absorption fine

structure spectroscopy - kiterjesztett finomszerkezeti röntgen abszorpciós spektroszkópia) módszerekkel. A mérések részletei a [17] és [18] cikkekben megtalálhatók. Az érdekes eredményeket az szolgáltatta, hogy a mintakészítés során a két határfelületen nem ugyanolyan vastagságú szilicidréteg keletkezett, és a hőkezelés során a kezdetben vastagabb réteg mindkét esetben gyorsabban növekedett, mint a vékonyabb. A 2.1 táblázatban összefoglalom, hogy a mérések kiértékelése során a triréteg mintában kialakuló szilicid fázisok vastagságára kapott eredmények hogyan alakultak.

2.1. táblázat. Fázisvastagságok a fémrétegek két oldalán, különböző időpontokban. A hőkezelés az a-Si/Ni/a-Si rendszer esetében 503 K-en, az a-Si/Co/a-Si rendszer esetében 500 K-en történt.

| | idő (h) | a-Si/fém (nm) | fém/a-Si (nm) | különbség (nm) |
|-------|------------|------------------|------------------|-------------------|
| | 0 | 5.4 | 6.2 | 0.8 |
| Ni-Si | 4.5 | 6.0 | 7.1 | 1.1 |
| | 4.75 | 6.6 | 8.1 | 1.5 |
| | 5.5 | 6.7 | 8.5 | 1.8 |
| | 0 | 0.0 | 0.9 | 0.9 |
| Co-Si | 1 | 0.5 | 2.5 | 2.0 |
| | 3 | 1.5 | 3.5 | 2.0 |

2.3. Szimulációs módszer¹

A [9] forrásban közölt modell gömbi geometriában készült, és egyenleteiben a vakanciamechanizmussal kapcsolatos elemeket tartalmazott, valamint a különböző atomi térfogatokból származó térfogatváltozást, és ennek eredményeképp keletkező feszültségek hatását is figyelembe veszi. A módszer ezen tulajdonságaira az általunk vizsgált esetben nem volt szükség, ami lehetővé tette, hogy sokkal egyszerűbb egyenletrendszerrel írjuk le a kísérleti rendszereket. További fontos változtatás volt, hogy míg korábban a kémiai hajtóerő hatását a termodinamikai faktor használatával foglalták bele a modellbe, addig az új eljárásban ezt a hatást a kémiai potenciál gradienseinek használatával értük el. A két leírás bár matematikailag teljesen egyenértékű, látni fogjuk a 3. fejezetben, hogy a $\mu(c)$ kémiai potenciál függvény folytonos mivolta a modell későbbi fejlesztését jelentősen megkönnyíti.

Számolásainknál feltételeztük, hogy a vakanciaforrások és -nyelők kellően aktívak mindenhol a rendszerben ahhoz, hogy fenntartsák az egyensúlyi

¹A fejezetben szereplő modellfejlesztések saját munkám eredményei.

vakanciakonzentrációt. Ennek megfelelően az 1.1.5 fejezettel ellentétben a vakanciákhoz köthető mennyiségek (kémiai potenciál, vakanciakonzentráció, forrás-nyelő tag) nem jelennek meg az egyenleteinkben. Az egyszerűség kedvéért feltételezzük továbbá, hogy a komponensek atomi térfogata egyenlő, így feszültséghatások nem lépnek fel.

$$\frac{Dc_\eta}{Dt} = -\frac{1}{\varrho} \nabla' j_\eta^\vec{\quad} \quad \eta = 1, \dots, n\text{-re}, \quad (2.2)$$

ahol D/Dt a szubsztanciális derivált, $j_\eta^\vec{\quad}$ az η komponens áramsűrűsége, ϱ a teljes térfogati anyagsűrűség, c_η az η komponens atomtörtje, ∇' pedig az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben vett divergenciát jelöli. [9] Az η komponens áramsűrűsége [7, 9]:

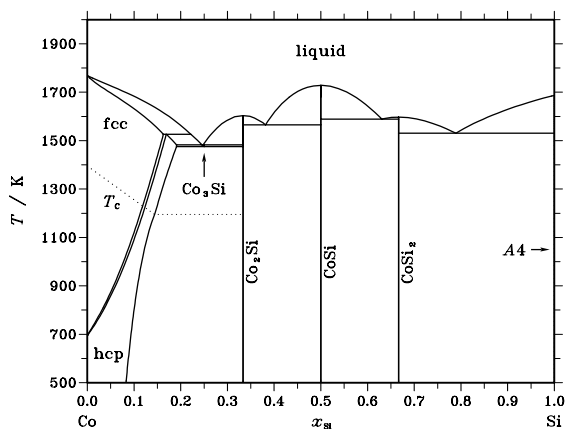
$$j_\eta^\vec{\quad} = -\varrho D_\eta^* \frac{c_\eta}{RT} \nabla' \mu_\eta \quad \eta = 1, \dots, n\text{-re}, \quad (2.3)$$

ahol D_η^* az η komponens bolyongási diffúziós együtthatója, R az ideális gázállandó, ∇' pedig az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben vett gradiens, μ_η az η komponens kémiai potenciálja. Mivel feltételeztük, hogy ϱ mindenhol és mindenkor egyenlő, amikor a (2.3) egyenlőséget behelyettesítjük a (2.2) egyenletbe, ϱ eltűnik, így kiszámítása a szimuláció során nem szükséges.

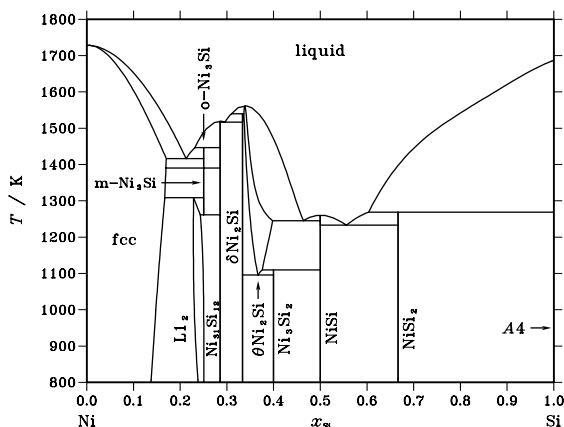
2.4. A vizsgált rendszerek termodinamikai leírása²

Az oldékonyság a Co-Si és Ni-Si rendszerekben egyaránt erősen aszimmetrikus. Míg a vizsgálatok hőmérsékletén Co-ban és Ni-ben a Si oldhatósága kb. 10%, addig Si-ban mindkét fém oldhatósága közel 0. Ezen túl, a CoSi és Ni₂Si fázisok egzisztenciartományja meglehetősen keskeny. [19–21]

²A fejezetben szereplő Gibbs-féle szabadenergia-függvények illesztése, valamint azokból a fázisdiagramok és a kémiai potenciálok számolása saját fejlesztésű programokkal történt.



2.1. ábra. Elméleti fázisdiagram a kobalt-szilícium kétalkotós rendszerhez. Az ábra forrása: [20]



2.2. ábra. Elméleti fázisdiagram a nikkell-szilícium kétalkotós rendszerhez. Az ábra forrása: [21]

Ahhoz, hogy ezeket a rendszereket termodinamikailag leírjuk, elő kell állítanunk a nekik megfelelő $\mu(c)$ kémiai potenciálokat. Ehhez saját fejlesztésű szoftvert használtunk, ami egy adott hőmérsékleten a fázisok szabadenergia-egyenleteiből iteratív módon, numerikusan keresi meg a közös érintők egyenletét és az érintési pontokat (egyensúlyi összetételeket). Azután a kémiai potenciálok tetszőleges pontossággal kitáblázhatók a különböző összetételekhez, és ezt használhatjuk a szimuláció során a kémiai potenciál kiszámításához.

A Gibbs-féle szabadenergia felírható reguláris, kétalkotós rendszerek ese-

tében a szilárdoldatokra (SS a solid solution kifejezésből) g^{SS} és a vegyületfázisokra (IM az intermetallic phase kifejezésből) g^{IM} [9,22]:

$$\begin{aligned} g^{SS} &= G_A c + G_B (1-c) + RT [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)] + Lc(1-c), \\ g^{IM} &= g_0 + V (c - c_m)^2, \end{aligned} \quad (2.4)$$

ahol G_η a tiszta $\eta = (A, B)$ összetevő szabadenergiája, c az A komponens atomtörtje, L egy kölcsönhatási paraméter (ami általános esetben összetétel- és hőmérsékletfüggő), c_m az A összetevő sztöchiometrikus atomtörtje a vegyületfázisban, g_0 és V pedig paraméterek, amikkel a vegyületfázis szabadenergia-függvénye hangolható.

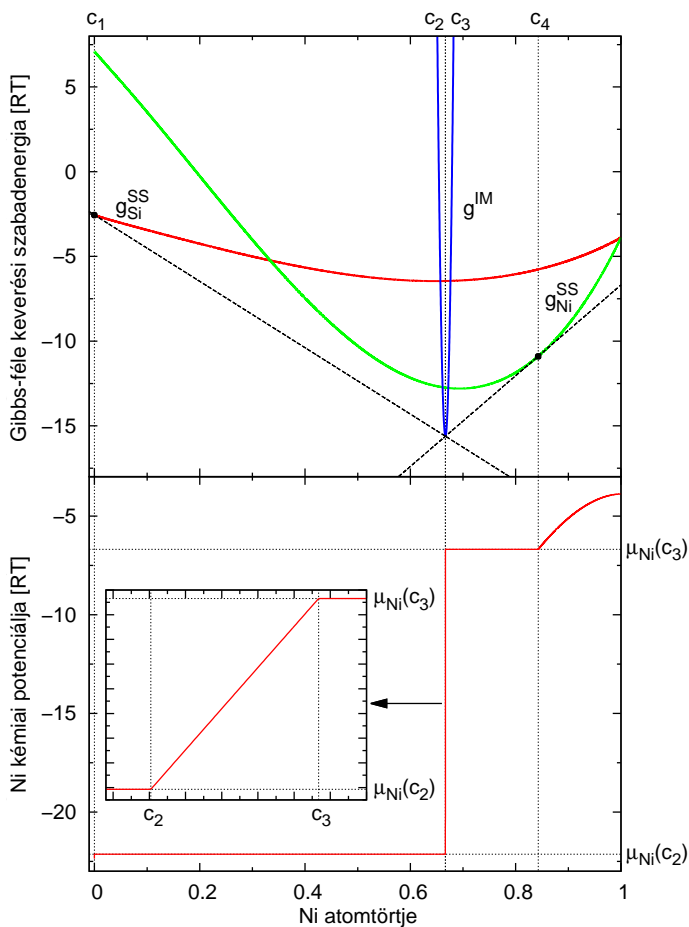
Megjegyezzük, hogy a [9] munkában mindkét oldali szilárdoldat esetében ugyanazt a g^{SS} keverési energiát használták a szerzők. Az az egyszerű megközelítés azonban nem teszi lehetővé a Ni-Si és Co-Si rendszerekben a megfelelő oldékonyságoknak és a szilicid fázisok keskeny egzisztenciatarományának beállítását. Ezért a szilárdoldatok szabadenergiájának (g^{SS}) kiszámításához két különböző egyenletet használtunk a fázisdiagram két oldalán. A kémiai potenciál kiszámításakor

$$\begin{aligned} \mu_A^{SS} &= G_A + RT \ln c + (1-c)^2 \left(L + c \frac{\partial L}{\partial c} \right), \\ \mu_A^{IM} &= -g_0 + V (-c^2 + c_m^2 + 2c - 2c_m). \end{aligned} \quad (2.5)$$

tehát két μ_A^{SS} függvény van, mivel a fázisdiagram két oldalán G_A , G_B és L értéke is különböző.

A Ni-Si esetére a szabadenergiák és a belőlük számított kémiai potenciál függvény a 2.3 ábrán láthatók. Megjegyezzük, hogy a számításoknál csak egy keletkező stabil vegyületfázist vettünk figyelembe mindkét rendszer esetében. A fázisok keletkezési sorrendje a mai napig egy élénken kutatott és csak részben értett terület, ami messze túlmutat jelen dolgozat keretein. Ugyanakkor, a kísérletek során a kutatók meggyőződtek róla, hogy a Co-Si rendszer esetében csak CoSi, míg a Ni-Si rendszer esetében csak Ni₂Si fázis keletkezik a rendszerben. [17, 18]

A Gibbs-féle szabadenergiát és a kémiai potenciált is RT -egységekben használjuk. Ennek megfelelően a hőmérsékletet nem szükséges közvetlenül beállítanunk, tehát a kémiai potenciál függvény megalkotásához mindösszesen a G_A , G_B és L értékeire (a fázisdiagram mindkét oldalán), valamint a vegyületfázist jellemző g_0 , V és c_m paraméterekre van szükségünk. A használt paraméterek értékeit és forrásait a 2.2 táblázatban foglaltuk össze.



2.3. ábra. Felső grafikon: a Ni-ben gazdag szilárdoldat (g_{Ni}^{SS}), a Si-ban gazdag szilárdoldat (g_{Si}^{SS}) és a Ni_2Si vegyületfázis (g^{IM}) Gibbs-féle szabadenergiája. $c_1 (\approx 10^{-6})$ és $c_4 (\approx 0.843)$ a szilárdoldatok egyensúlyi összetételei, míg $c_2 (\approx 0.6665)$ és $c_3 (\approx 0.6667)$ a vegyületfázisnak a szilárdoldatokkal egyensúlyt tartó összetételei. Alsó grafikon: a Ni kémiai potenciálja a Ni-Si rendszerben. Az alábbián a vegyületfázis kémiai potenciálját ábrázoljuk kinagyítva a jobb láthatóság érdekében.

2.2. táblázat. A Gibbs-féle szabadenergiák számolásához használt paraméterek. $T = 500$ K

| | Ni-Si | | Co-Si | |
|------------|------------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| G_A^1/RT | -3.88^a | FCC Ni | -2.75^a | HCP Co |
| G_B^1/RT | -2.55^a | DIA Si | -2.55^a | DIA Si |
| G_A^2/RT | -3.88^a | FCC Ni | -2.75^a | HCP Co |
| G_B^2/RT | 7.09^a | FCC Si | -2.55^a | DIA Si |
| L^1/RT | $0.25 L_{Ni,Si}^{(Ni)}/RT^b$ | | $0.3 L_{Co,Si}^{(Co)}/RT^c$ | |
| L^2/RT | $1.0 L_{Ni,Si}^{(Ni)}/RT^b$ | | $0.6 L_{Co,Si}^{(Co)}/RT^c$ | |
| c_m | 0.6666 | | 0.5 | |
| g_0/RT | -15.61^d | | -14.51^d | |
| V/RT | 10^5 | | 10^4 | |

^a $(G - H_{SER})$ értékek az SGTE adatbázisból [23] RT -vel normálva.

^b $L_{Ni,Si}^{(Ni)} = -208234.46 + 44.14177 T - 108533.44(c_A - c_B)$ [24].*

^c $L_{Co,Si}^{(Co)} = -199795.7 + 35.01457 T + (-3322.1 + 9.000271 T)(c_A - c_B)$ [25].*

^d $g_0 = c_m G_A^1 + (1 - c_m) G_B^1 + H_f$. A H_f képződési entalpia forrása: [26].

* A kifejezésben szereplő mérőszámokhoz tartozó mértékegység $J \text{ mol}^{-1}$ vagy $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a T szorzótényezővel összhangban.

Feltételeztük, hogy D^* mindkét összetevőre azonos, és a különböző fázisokon belül összetételfüggetlen. Ezutóbbi azért feltételezhető, mert a szilárdoldatok és a vegyületfázisok egzisztenciartománya meglehetősen keskeny. Fontos azonban, hogy a D_η^* értéke a különböző fázisokban eltérhet!

A 2.2 és 2.3 egyenletek megoldása standard numerikus eljárással történt.

2.5. Számítógépes szimulációk³

Hogy megértsük a rendszerekben lezajló, különleges módon aszimmetrikus fázisnövekedést a növekedési folyamat legelején, számítógépes szimulációkat végeztünk.

a) Ezekben egy $B/A/B$ triréteget hoztunk létre, ahol B szilíciumot, míg A kobaltot vagy nikkelt reprezentál. A kísérleti eredményeknek megfelel-

³A számítógépes szimulációkat és az eredmények feldolgozását saját fejlesztésű programkódokkal végeztem.

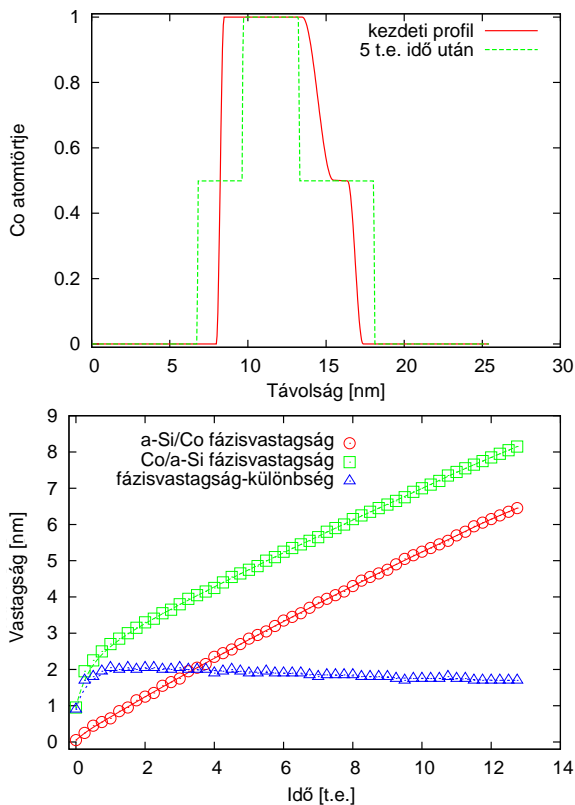
ve, a Co-Si rendszer esetében a felső Si-réteg esetében az a-Si/Co határfelület éles volt, míg az alsó határfelületen már a folyamat legelején jelen volt a vegyületréteg. A Ni-Si rendszer esetében mindkét határfelületen jelen volt a vegyületfázis, de különböző vastagságokban, csakúgy mint a kísérleti eredményekben. Az első szimulációink során feltételeztük, hogy D_{η}^* értéke minden fázisban (tisztá A , tisztá B és vegyületfázis) mindkét komponensre ugyanakkora. Ebben az esetben a számítógépes szimulációk eredménye az volt, hogy a két határfelületen létrejövő vegyületfázisok vastagsága közötti különbség csökkent, ahogy az a parabolikus vagy a lineáris növekedési kinetikából következik.

Az, hogy minden határfelület (tisztá Si/tisztá Co, tisztá Co/CoSi, CoSi/tisztá Si, valamint tisztá Si/Ni₂Si, Ni₂Si/tisztá Ni, tisztá Ni/Ni₂Si, Ni₂Si/tisztá Si) tökéletesen éles, egy nem túl realiztikus kiindulási állapot. Ráadásul a fémréteg két oldalán a különböző határfelületek különböző mértékben lehetnek elmosottak a (jelen esetben magnetronos porlasztással történt) mintakészítés során fellépő dinamikus szegregáció miatt. [27]

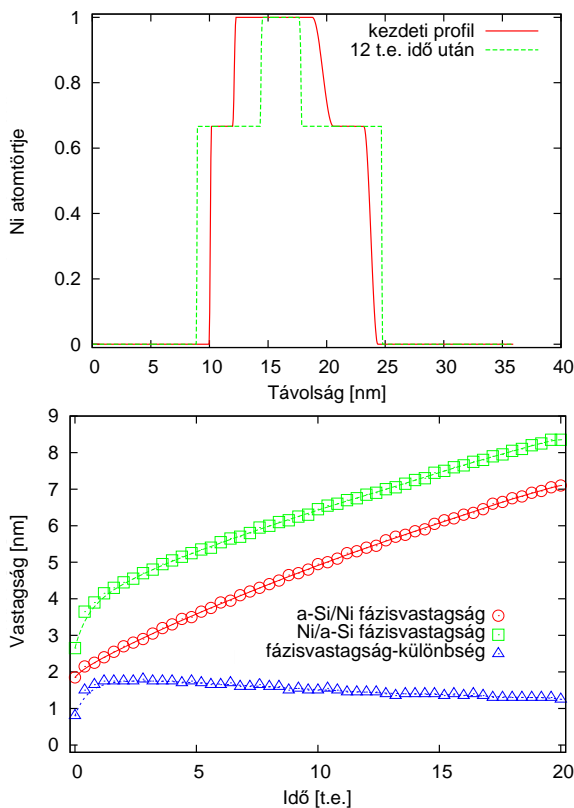
b) Ennek megfelelően a második szimulációs körben, hogy realiztikusabb legyen a modell, a kezdeti összetételprofilok határfelületeit kiszélesítettük, és a fémréteg alatti határfelületek esetében szélesebb elmosást alkalmaztunk. Ennek eredményeképp a két oldalon keletkező fázisok vastagsága között átmenetileg nőtt a különbség, de a hatás kismértékű volt, kivéve, ha a határfelületek elmosását a valóságtól elrugaszkodott mértékűre növeltük. A fázisvastagságok különbsége ráadásul a maximumának elérése után gyorsan csökkenni kezdett.

c) A harmadik szimulációs csoport esetében a D_{η}^* értékét is realiztikusabban választottuk meg. A diffúziós együtthatót a tisztá fémbeli értékéhez képest a keletkező vegyületfázisokban 5 – 500-szoros mértékben, míg a Si-rétegben 1000 – 10000-szeres mértékben növeltük meg. [28–32] Ilyen paraméterekkel a kísérleti eredményekhez hasonlóan változó fázisvastagságkülönbségeket sikerült elérni, mint az a 2.4 és a 2.5 ábrákon látható. A vastagságkülönbség a kezdeti 0.9 nm (Co-Si) és 0.8 nm (Ni-Si) értékekről megnövekedett a kísérletileg tapasztalt 2.0 nm (Co-Si) és 1.8 nm (Ni-Si) értékekre. Ráadásul ez a különbség utána csak nagyon lassan csökkent. Megjegyezzük, hogy nem volt célunk eredményeinket a kísérleti görbékhez illeszteni. Csupán megmutattuk, hogy realiztikus bemeneti paraméterek esetén a számítógépes szimuláció reprodukálja a kísérleti megfigyeléseket.

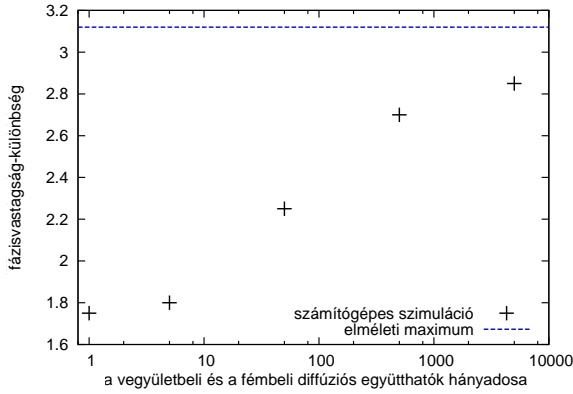
Hogy átlássuk a jelenség fizikai hátterét, el kell gondolkoznunk a fázishatárok élességének (a kétfázisú tartományban rekedt anyag) aszimmetriáján a fémrétegek két oldalán: ahol a határfelület szélesebb, több A (Co vagy Ni) és B (Si) atom áll rendelkezésre, hogy az újonnan növekedő fázisba lépjen, ami elegendő a kezdeti gyors növekedéshez.



2.4. ábra. (a) A Co-Si rendszer szimulált összetételprofilja a kezdeti ($t = 0$) és egy későbbi ($t = 5$ t.e.) állapotban. Kezdetben a felső, Si és Ni közötti határfelület 0.5 nm vastag, kialakult vegyületfázis nélkül. Az alsó határfelületen már van egy 0.9 nm vastag szilicidréteg egy 2.0 nm-es diffúz határréteggel felette, és egy 1.0 nm-es diffúz határréteggel alatta. (b) A tiszta Co-réteg két oldalán kialakuló vegyületfázisok vastagságának időbeli változása, valamint a vastagságok különbsége. A szakirodalmi adatokhoz hasonlóan a szilicid fázisban a diffúzió sebességét (gyakorlatilag D_{η}^* -t) 500-szorosára növeltük, míg a Si-ban gazdag szilárdoldat fázisban 1000-szeresére.



2.5. ábra. (a) A Ni-Si rendszer szimulált összetételprofilja a kezdeti ($t = 0$) és egy későbbi ($t = 12$ t.e.) állapotban. Felülről, a tiszta Si alatt egy 0.2 nm-es, elmosott részt követ 1.8 nm szilicidréteg, majd egy 0.3 nm-es, elmosott réteg a tiszta Ni-réteg előtt. A 6.5 nm-es fémréteg alatt egy 1.8 nm-es diffúzió réteget követ egy 2.6 nm vastag Ni_2Si -fázis, aztán a tiszta Si-reteg előtt még egy 1.2 nm-es elmosott réteg. (b) A tiszta Ni-réteg két oldalán kialakuló vegyületfázisok vastagságának időbeli változása, valamint a vastagságok különbsége. A szakirodalmi adatokhoz hasonlóan a Ni_2Si szilicid fázisban a diffúzió sebességét (gyakorlatilag a D_{η}^* -t) 100-szorosára növeltük, míg a Si-ban gazdag szilárdoldat fázisban 1000-szeresére.



2.6. ábra. A két fázis vastagsága közötti maximum eltérés a CoSi fázisban alkalmazott különböző mértékű (1, 5, 50, 500, 5000) diffúziós együtthatók szorzók esetén. A kék szaggatott vonal mutatja az elméletileg lehetséges maximum értéket (részletek a szövegben). Kezdeti határfelületvastagságok: a-Si/Co 0.5 nm, Co/CoSi 3 nm, CoSi/a-Si 1.5 nm. Kezdeti fázisvastagság a Co/a-Si határfelületen: 0.9 nm. A Si-ban gazdag szilárdoldatban alkalmazott diffúziós együttható szorzótényezője 10000 volt.

Enek az aszimmetrikus növekedésnek a hatását nagyon felerősíti a vegyületfázisban lezajló, gyors diffúzió. Ezt a 2.6 ábrán szemléltetjük a Co-Si rendszer esetére. Az ábrán megmutatjuk az elméletileg lehetséges legnagyobb fázisvastagság-különbséget is. Ez utóbbit az anyagmegmaradásból számítottuk ki: míg a Co és Si rétegeket érintetlenül hagytuk, addig a két-fázisú tartományban lévő Si és Co atomokat beépítettük az a-Si/Co és a Co/a-Si határfelületeken keletkező vegyületfázisokba.

Ezek alapján arra a megállapításra juthatunk, hogy a határfelületek szélessége és a keletkező fázisbeli megnövekedett mobilitás együttesen határozzák meg a két határfelület közötti vastagságkülönbség kinetikáját.

2.6. Összefoglalás

Kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a magnetronos mintakészítés során az a-Si/Ni/a-Si trirétegben a határfelületeken egy Ni_2Si kémiai összetételű, rendezetlen vagy amorf keverék keletkezik. Ez a fázis azonban vastagabb abban az esetben, amikor a mintakészítés során Ni-t porlasztanak a Si-ra, mint fordított esetben. Ez magyarázható a dinamikus szegregáció jelenségével. Azonban meglepő módon a hőkezelés során a kezdetben vastagabb vegyületfázis-réteg gyorsabban növekedett, mint vékonyabb párja. Hasonló eredmények születtek korábban a Co-Si rendszer esetében is.

Annak érdekében, hogy ezt a felettébb érdekes jelenséget meg tudjuk magyarázni, számítógépes szimulációkat végeztem, amelyekhez a programkódot magam fejlesztettem. A szakirodalomban található termodinamikai paramétereket felhasználva, azok minimális módosításával előállítottam a kísérletekben megjelenő szilárdoldat és szilicid fázisok szabadenergia-görbéit, amelyek közötti közös érintőket szintén saját fejlesztésű kóddal megkeresve, kitábláztam a különböző összetételekhez tartozó kémiai potenciál értékeket, ami alapján a számítógépes szimulációk elvégezhetőek voltak.

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a jelenségre egy lehetséges magyarázat, hogy azon az oldalon, amelyen a szilicid fázisnak megfelelő összetételű keverék vastagabb, ott a határfelületek is elmosottabbak. Ez, kiegészítve azzal, hogy a szilicid fázisokban a diffúzió gyorsabb (teljes keverési séma), a fázis gyorsabb kezdeti nukleációja mellett gyorsabb fázisnövekedést is okoz ugyanazon az oldalon.

Mindez azt sugallja, hogy a határfelületek vastagsága (metastabil keverék a kétfázisú tartományban) és a keletkező fázisbeli nagyobb mobilitások együttesen határozzák meg a fázisnövekedés kinetikáját és ennek megfelelően az aszimmetrikus vastagságot az ellentétes rétegzési sorrendek esetén. Fontos kiemelni, hogy ezek alapján kétrétegű mintákban a fázisnövekedés kinetikája függhet a rétegek felviteli sorrendjétől.

A kezdeti határfelület-szélesség, ami gyakran függ a porlasztási sorrendtől (a dinamikus szegregáció, vagy az ion-implantáció folyamatán keresztül) és a rendszer különböző fázisaiban jelentkező mobilitásbeli különbségek (ami befolyásolhatja például a nukleációs módot is) kulcsszerepet játszanak a nanoskálájú technológiák folyamatainak tervezésében és kivitelezésében.

A fejezet eredményeihez kapcsolódó közlemény:

B. Parditka, J. Tomán, C. Cserháti, Zs. Jánosfalvi, A. Csik, I. Zizak, R. Feyerherm, G. Schmitz, Z. Erdélyi. „*The earliest stage of phase growth in sharp concentration gradients*”. Acta Materialia 87 (2015), pp. 111-120.

3. fejezet

Lineáris-parabolikus fázisnövekedési átmenet kinetikus modellezése

A hagyományosnak tekinthető, diffúziós folyamatok vizsgálatára szolgáló szimulációs eljárásokban általános gyakorlat, hogy a fázisseparatoráció vagy reakció során keletkező új fázisok határait valamilyen határfelülettel jellemzik. A fázishatár két oldalán az atomi áramsűrűségekből megfelelő módon kiszámítható, hogy a határfelület hogyan fog mozogni, és a pozícióját pillanatról-pillanatra nyilván lehet tartani. [33,34] Erdélyi és Schmitz egy korábbi munkában [9] egy olyan új eljárást dolgozott ki a szilárdtest-reakciók szimulációjára, ami szükségtelessé teszi a határfelületek mozgásának fent leírt nyomon követését. A termodinamikai hajtóerőket figyelembe véve, a kémiai potenciálból számított termodinamikai faktor felhasználásával az algoritmusban a termodinamikai fázisok automatikusan keletkeznek és növekednek, a korábban megjelent elméleteknek megfelelően. [35] A korábbiaktól eltérően azonban a fázishatárok nem egy határfelülethez rendeltek, hanem olyan térfogategységekhez, amelyeknek koncentrációja a kétfázisú tartományba esik. Első ránézésre ez szimpla számolástechnikai trükknek tűnhet, de a nanoskálájú eszközök tekintetében utóbbi lehet a valóságosabb kép. Egy fázishatár ugyanis nem lehet végtelenül éles, vastagsága a nanométeres tartományba is eshet, és a határfelülethez tartozó térfogat a teljes eszköz térfogatához mérten jelentős is lehet.

A fent említett szimulációs módszerhez fejlesztettünk ki egy eljárást, amivel a fázisnövekedés különböző kinetikájú tartományai közötti átmenet modellezhető. A szilárdtest-reakció folytán bekövetkező fázisnövekedés fenomenologikus megközelítése során általános feltevés, hogy az atomok áthaladása a határfelületen valamilyen okból kifolyólag akadályoztatott. Bármilyen legyen is ez az ok, ez a határfelületen valamilyen extra potenciálgát jelenlétét feltételezi, ami csökkenti az atomok áramsűrűségét. [36–39]

Az először a gázokkal való reakció, pl. oxidáció esetére bevezetett [40], időben lineáris fázisnövekedés elmélete a szilárdtest-reakciók elméletébe is áttért, azokra az esetekre, amikor a határfelületen a kinetika a korlátozó tényező. [41, 42] Tudomásunk szerint tiszta fémek reakciója esetében nem

létezik egyértelmű bizonyíték lineáris diffúziós kinetikára, (talán [43] említendő Au-In rendszer esetében) ugyanakkor szilicidképződési reakciók esetében egyértelmű kísérleti eredmények léteznek. [18, 44–46] A. Gusak mellett sorakoztatott fel érveket, hogy fémekben a vakanciaforrások és -nyelők nagy hatékonysága miatt nem figyelhető meg lineáris kinetikájú reakció. [16] Ugyanakkor, azt is megmutatta, hogy nem-egyensúlyi vakanciakonzentrációk, és más ponthibák a rendszert komoly lineáris növekedésű tartományba kényszeríthetik a Nernst-Planck és a Darken interdiffúziós szakaszok átmeneténél. A lineáris fázisnövekedés elmélete a mai napig releváns, kiemelten, hogy például nanoszálakban lezajló reakciók esetében ismét felélénkült a téma iránti érdeklődés. [47]

3.1. Alapegyenletek

Folytonos közegben vakanciamechanizmussal lezajló anyagtranszport esetén az összetétel térbeli és időbeli változását az alábbi egyenlet határozza meg

$$\frac{Dc_\eta}{Dt} = -\frac{1}{\varrho} \nabla' \cdot \vec{j}_\eta - c_\eta s_v \quad \eta = 1, \dots, n \text{-re,} \quad (3.1)$$

az n különböző komponensre. A D/Dt derivált a szubsztanciális derivált. Egy skalármennyiség időbeli változását írja le egy olyan pontban, ami az anyaghoz rögzített koordinátarendszerrel együtt mozog. Továbbá, \vec{j}_η jelöli az η komponens áramsűrűségét az anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerben, ϱ a teljes atomsűrűséget (rácshelyek száma egységnyi térfogatban), c_η az η komponens atomtörtje, ∇' az anyaghoz rögzített rendszerben számolt divergencia és s_v a vakanciák atomtörtjének változási gyorsaságát jellemzi a keletkezés és elnyelődés következtében.

A teljes atomsűrűség az η komponensek parciális atomsűrűségéből (ϱ_η) és a vakanciák parciális sűrűségéből (ϱ_v) számolható:

$$\varrho = \sum_{\eta=1}^n \varrho_\eta + \varrho_v. \quad (3.2)$$

Ebből következően az atomtörtek és az atomsűrűségek között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$c_\eta = \frac{\varrho_\eta}{\varrho} \quad \eta = 1, \dots, n \text{ és } \eta = v \text{-re.} \quad (3.3)$$

A teljes atomsűrűség ϱ pedig felírható a parciális atom- és vakanciatérfogatokkal

$$\varrho = \frac{1}{\sum_{\eta=1}^n c_{\eta} \Omega_{\eta} + c_v \Omega_v}. \quad (3.4)$$

Feltételeztük, hogy a vakanciák keletkezési és elnyelődési sebessége arányos a lokális vakanciakonzentráció egyensúlyi értéktől való eltéréssel.

$$s_v = K_r (c_v^0 - c_v), \quad (3.5)$$

ahol c_v^0 a vakanciák egyensúlyi atomtörtje, K_r a vakanciaforrások és -nyelők hatékonyságát jellemzi. Kihangsúlyozandó, hogy K_r nem feltétlenül állandó, változhat például a vakanciaforrások és -nyelők térbeli eloszlásával. (Lásd a 4. fejezetben.) Az s_v -nek más kiszámítási módjai is léteznek, például [48, 49] munkákban, de kutatásunk során nem volt célunk a különböző s_v kifejezések hatását vizsgálni.

A diffúzió vakanciamechanizmuson keresztüli megvalósulása esetén az i -edik komponens áramsűrűsége [7, 9]:

$$\vec{j}_{\eta}^{\prime} = -\varrho \frac{\mathcal{D}_{\eta}}{kT} c_v c_{\eta} (\nabla' \mu_{\eta} - \nabla' \mu_v) \quad (3.6)$$

$\eta = 1, \dots, n$ -re,

ahol definiáltuk a $\mathcal{D}_{\eta} = D_{\eta}^*/c_v^0$ mennyiséget, amiben D_{η}^* az η komponens bolyongási diffúziós együtthatója [5, 9]; k és T a Boltzmann-állandó és az abszolút hőmérséklet. Továbbá, μ_{η} és μ_v pedig az η komponens és a vakanciák kémiai potenciálja. A fejezet hátralevő részében csupán az A-B két-komponensű rendszerekkel foglalkozunk.

Lokális egyensúly esetén a kémiai potenciál folytonos függvényként viselkedik. Ilyenkor a 3.6 egyenlet az alábbi alakban is felírható:

$$\vec{j}_{\eta}^{\prime} = -\varrho \mathcal{D}_{\eta} (\Theta_{\eta} c_v \nabla' c_{\eta} - \Theta_v c_{\eta} \nabla' c_v); \quad \eta = A, B \quad (3.7)$$

az általánosan használt termodinamikai faktor $\Theta_A = (\partial \mu_A / \partial \ln c_A) / kT = \Theta_B$ használatval. Fontos kiemelni, hogy a (3.6) és a (3.7) egyenletek kétkomponensű rendszerekre matematikailag ekvivalensek, és az eredetileg Erdélyi és Schmitz által publikált modellt érő kritika állításával szemben [50, 51], mindig létezik olyan diskretizációs eljárás, amivel a numerikus számolásokban a két egyenletváltozat azonos eredményre vezet.

Amennyiben a rendszerben a vakanciaforrások és -nyelők kellően hatékonyak, hogy fenntartsák a vakanciák egyensúlyi koncentrációját (makroszkopikus rendszerekben általában ezzel a feltételezéssel élünk), akkor az anyagtranszport-egyenlet mindkét változata tovább egyszerűsíthető az alábbi alakra:

$$\vec{j}_\eta = -\varrho \frac{D_\eta^*}{kT} c_\eta \nabla' \mu_\eta = -\varrho D_\eta^* \Theta_\eta \nabla' c_\eta; \quad \eta = A, B \quad (3.8)$$

és a (3.1) egyenletben a forrásokra és nyelőkre vonatkozó kifejezést elhagyhatjuk. Laborrendszerben a két komponens keveredése a továbbiakban kifejezhető egyetlen $\tilde{j} := j_A - c(j_A + j_B)$ kicserélődési áramsűrűséggel. Itt és a továbbiakban c az A komponens atomtörtjét jelöli. Ebben a felírásban a folyamat hajtóereje formálisan a $\tilde{\mu} := \mu_A - \mu_B$ kicserélődési potenciál, amivel a transzportegyenlet alakja:

$$\tilde{j} = \varrho \frac{\tilde{D}^*}{kT} c(1-c) \nabla \tilde{\mu}, \quad (3.9)$$

ahol a kölcsönös bolyongási diffúziós együttható:

$$\tilde{D}^*(c) = D_A^*(1-c) + D_B^*c. \quad (3.10)$$

3.2. Kémiai hajtóerő¹

Demonstrációs célra képzeljünk egy olyan A – B bináris rendszert, amiben egyetlen vegyületfázis keletkezik, ami egyensúlyt tart a fázisdiagram két végén lévő ideális szilárdoldatokkal. Az ideális szilárdoldatok (SS) Gibbs-féle szabadenergiája jól ismert, míg a vegyület- vagy intermetallikus (IM) fázis szabadenergiája közelíthető egy másodfokú polinommal:

$$\begin{aligned} g^{SS} &= kT [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)], \\ g^{IM} &= -g_0 + V (c - c_m)^2. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Itt c_m a vegyületfázisban az A komponens sztöchiometrikus koncentrációja, míg g_0 és V paraméterek, amikkel a keletkező fázis egzisztenciartományja szabályozható.

¹A közös érintőket, valamint a termodinamikai faktor és kémiai potenciál függvények értékeit saját fejlesztésű szoftverekkel számoltam.

Ezek alapján az A komponens kémiai potenciálja a szilárdoldatokban és a vegyületfázisban:

$$\mu_A^{SS} = kT \ln c, \quad \mu_A^{IM} = -g_0 + V (-c^2 + c_m^2 + 2c - 2c_m). \quad (3.12)$$

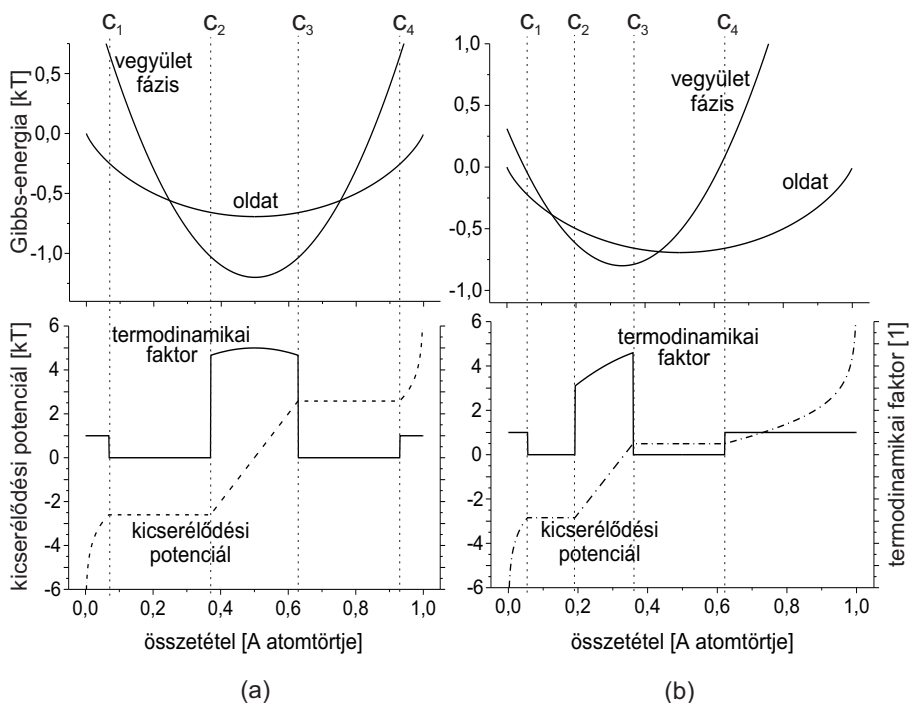
A $0 \dots c_1$ összetétel-tartományban a szilárdoldat fázis stabil, ezért a kémiai potenciált ott μ_A^{SS} alapján számoljuk; a $c_2 \dots c_3$ tartományban a vegyületfázis stabil, ezért μ -t a μ_A^{IM} alapján számoljuk; a $c_4 \dots 1$ tartományban pedig ismét μ_A^{SS} alapján. A kétfázisú $c_1 \dots c_2$ és $c_3 \dots c_4$ tartományokban a kémiai potenciál konstans és egyenlő a $\mu_A(c_1)$ és $\mu_A(c_3)$ értékekkel, amiket a megfelelő μ_A^{SS} vagy μ_A^{IM} függvényekből számoltunk. A c_1 - c_4 fázishatárok koncentrációjának magyarázatához lásd a 3.1 ábrát. Ugyanakkor a kétfázisú tartományokban a termodinamikai faktor $\Theta_A = 0$. Teljesen analóg megfontolások igazak a B komponensre is.

Számításaink során két mintarendszert vizsgáltunk, egy olyat, amelyiknél a fázisdiagram szimmetrikus, és egy olyat, aminél a fázisdiagram aszimmetrikus, amelyek a 3.1 (a,b) ábrákon láthatók. Mindkét esetben a Gibbs-féle szabadenergiát, a kicserélődési kémiai potenciált és a termodinamikai faktort ábráztuk. A 3.11 egyenletben használt paraméterek a képaláírásban találhatóak.

A 3.1 és 3.2 fejezetekben közölt egyenletek leírják a szimulációhoz használt kinetikai modellt. Fontos kihangsúlyozni, hogy az eljárás nélkülöz bármilyen előre definiált határfelületet, aminek a helyét nyomon kellene követnünk, és amelyen az egyensúlyt valamilyen mesterkéltnél kellene fenntartanunk. Minden szükséges fizikai információt a kémiai potenciál (vagy termodinamikai faktor) és az intrinszik diffúziós együtthatók összetétel-függése tartalmaz. A fázishatárok természetes módon, maguktól keletkeznek, és a kétfázisú tartományba eső lokális összetételként jelentkeznek, ami azonosításukat könnyűvé teszi. Ez természetesen azt is jelenti, hogy a határfelületen a kémiai potenciál állandó, vagy a termodinamikai faktor zérus.

3.3. A reaktív diffúziós probléma analitikus megoldása

Mivel az Erdélyi-Schmitz-modellt az a jogtalan kritika érte, hogy a legalapvetőbb parabolikus növekedési kinetikát sem képes reprodukálni [50,51], szükségesnek bizonyult pontosságát igazolni. Ehhez egy új analitikus eljárást dolgoztunk ki a kétkomponensű, reaktív diffúziós problémák megoldására, amivel a kinetikai modell eredményeit össze tudjuk hasonlítani. Gyakran



3.1. ábra. A kémiai hajtóerők egy hipotetikus fázisdiagramban, amiben egy AB fázis keletkezik (a) és egy másik, aszimmetrikus fázisdiagramban, amelyben AB_2 fázis keletkezik (b). A felső ábrákon a Gibbs-féle szabadenergiákat ábrázoltuk, míg alattuk a megfelelő kicserélődési (interdiffúziós) kémiai potenciálokat és termodinamikai faktorokat. A $c_1 \dots c_4$ a közös érintők által meghatározott egyensúlyi koncentrációkat jelölik (Az AB fázis paramétereit: $c_m = 0.5000$, $g_0/kT = 1.2$ és $V/kT = 10$, az AB_2 fázis paramétereit pedig: $c_m = 0.3333$, $g_0/kT = 0.8$ és $V/kT = 10$)

a reaktív diffúziós folyamat során a fázisnövekedési sebességet olyan feltételezések mellett becslik meg mint a keletkező fázison belüli lineáris koncentrációprofil és konstans áram. (Pl. [16,52]) A fázis vastagságának (w) időbeli fejlődése így:

$$w \frac{dw}{dt} = \tilde{D} \left(\frac{c_3 - c_2}{c_4 - c_3} + \frac{c_3 - c_2}{c_2 - c_1} \right) \quad . \quad (3.13)$$

(A $c_1 \dots c_4$ egyensúlyi összetételeket a 3.1 ábrának megfelelően jelöltük és \tilde{D} egy átlagos interdiffúziós együtthatót jelöl a vegyületfázison belül.) Stacionárius növekedés esetén azonban nem lehet az áram és a koncentrációgradiens egyaránt konstans. Ennek megfelelően a 3.13 egyenlet csak durva közelítés lehet. A továbbiakban bemutatunk egy új módszert, amely tetszőleges kétkomponensű fázisdiagram és koncentrációfüggő interdiffúziós együttható esetén pontos analitikus megoldást ad a koncentrációprofil alakjára vonatkozólag.

Kiindulásul a jól ismert parabolikus növekedésből indulunk ki, ami az anyagmegmaradással kiegészítve az alábbira vezet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{x}{2t} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tilde{j}}{\partial x} \quad , \quad (3.14)$$

ha az x térkoordináta origóját a Matano-síkra választjuk. $\tilde{D}(c)$ -vel való szorzás után és Fick első törvényének ($\tilde{j} = -\rho \tilde{D}(\partial c / \partial x)$) megfelelően a 3.14 egyenletből azt kapjuk, hogy:

$$\tilde{D}(c) \frac{\partial \tilde{j}}{\partial x} = -\frac{x}{2t} \tilde{j} \quad . \quad (3.15)$$

Ha \tilde{D} konstans, akkor 3.15 egyenlet megoldása egy sima Gauss-függvény:

$$\tilde{j}(x) = j_M \exp \left[-\frac{x^2}{4\tilde{D}t} \right] \quad , \quad (3.16)$$

ami nem más, mint a jól ismert, hibafüggvény alakú koncentrációprofil. Ettől a felismeréstől vezérelve az összetételfüggő diffúziós együttható esetére bevezethetünk egy új u térkoordinátát:

$$udu := \frac{x}{\tilde{D}(c)} dx \quad , \quad (3.17)$$

az origót továbbra is a Matano-síkon tartva $u(x=0) = 0$. Ennek az új koordinátának a hasznossága akkor válik nyilvánvalóvá, ha kombináljuk a (3.14)

és a (3.17) egyenleteket Fick I. törvényével:

$$\frac{\partial \tilde{j}}{\partial u} = \frac{u}{x} \tilde{D} \frac{\partial \tilde{j}}{\partial x} = \frac{u}{x} \tilde{D} \frac{x}{2t} \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{u}{2t} \tilde{j} \quad . \quad (3.18)$$

Az áramsűrűség az új u koordináta függvényében ismét Gauss-görbe alakú lesz.

$$\tilde{j}(u) = j_M \cdot \exp\left(-\frac{u^2}{4t}\right) \quad . \quad (3.19)$$

Tehát a Matano-síktól ($x = u = 0; c = c_M; \tilde{j} = j_M$) kiindulva, adott időpillanatban az összetételprofil kiszámolható a

$$du = \frac{x}{u} \frac{dx}{\tilde{D}} = \frac{x}{u} \frac{dx}{dc} \frac{dc}{\tilde{D}} = \frac{x}{u \tilde{j}(u)} dc \quad (3.20)$$

$$dx = \frac{\partial x}{\partial c} dc = \frac{\tilde{D}(c)}{\tilde{j}(u)} dc \quad (3.21)$$

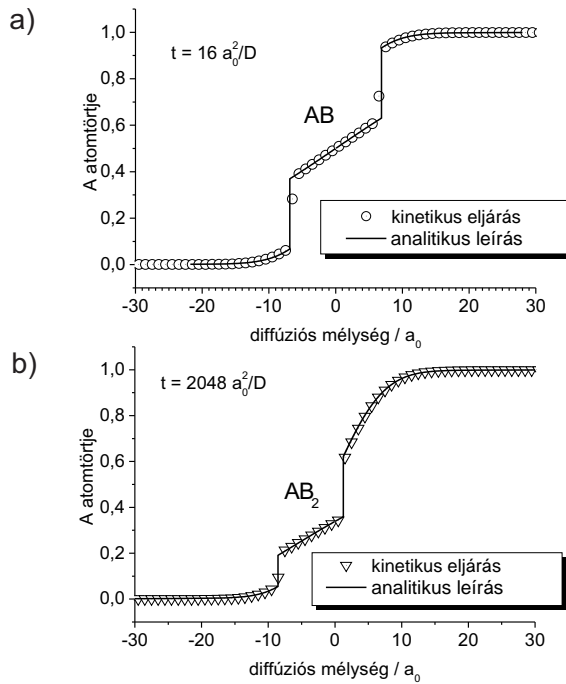
egyenletek egyidejű integrálásával, figyelembe véve a (3.19) egyenletet.

A peremérték probléma „belövéses” eljárással (shooting method) megoldható. Ebben a peremérték problémát visszavezetjük kezdeti érték problémára. Ez a mi esetünkben a Matano-síktól „végtelen” távolságban ismert egyensúlyi összetételek helyett a Matano-síkon vett összetételt (c_M) és kicserélődési áramsűrűséget (\tilde{j}_M) jelenti, amiket aztán egy iterációs algoritmussal meg tudunk határozni úgy, hogy a megfelelő egyensúlyi összetételeket kapjuk. [53]

3.4. Kvantitatív pontosság ellenőrzése²

Hogy a szimulációs módszer kvantitatív helyességét igazoljuk, a 3.1 ábrán látható rendszerekben vizsgáltuk a kölcsönös diffúzió során végbemenő fázisképződést. A parciális diffúziós együtthatókat és az atomi térfogatokat mindkét esetben mindkét komponensre egyenlőnek vettük. Ennek köszönhetően a vakanciakonzentráció mindig mindenhol egyenúlyi értékét veszi fel, és a számolást konstans a_0 osztásközü fix diszkretizációs ráccsal végezhetjük. 1D koncentrációprofilok időfejlődését szimuláljuk a 3.1 fejezetben írtaknak megfelelően ((3.8) egyenlet), és a keletkező fázis vastagságát vizsgáltuk az

²A kinetikus szimulációkat végző szoftver, valamint az adatokat elemző program is önálló munkám eredményei.

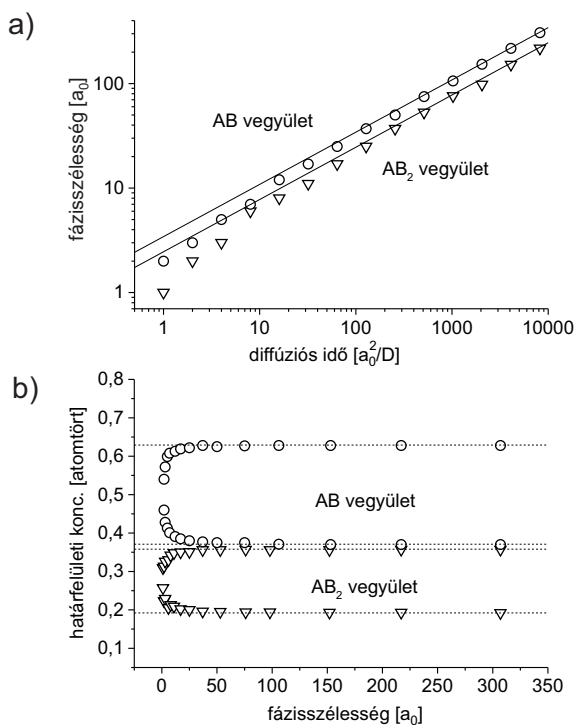


3.2. ábra. A kinetikus (adatpontok) és az analitikus (folytonos vonal) számolásokból származó koncentrációprofilok összehasonlítása a szimmetrikus fázisdiagram (a) és az aszimmetrikus fázisdiagram (b) esetében. A Matano-sík helye az x-tengely zérushelye.

idő függvényében. Azután a 3.3 fejezetben leírtaknak megfelelő analitikus eredménnyel hasonlítottuk össze.

Néhány példaeredményt ábráztunk a 3.2 ábrán. A pontok a kinetikus szimulációból, a folytonos vonalak pedig az analitikus számolásból származnak. Jól látható, hogy az eredmények tökéletesen egyeznek, eltérés egyedül azoknál a rácspontoknál jelentkezik, amelyek pontosan a határfelületet képviselik.

Részletes kvantitatív összehasonlítás látható a 3.3 ábrán. Az (a) alábra mutatja a keletkező fázis vastagságának időbeli változását, ahol az adatpontokkal ismét a kinetikus szimulációt, a szaggatott vonalakkal pedig az analitikus számolás eredményeit ábráztuk. Mindkét esetben tökéletes egyezés látható, ha a fázisvastagság nagyobb, mint 20 a_0 szimulációs skálaegység. Felhívjuk a figyelmet, hogy a két módszer eredményei között semmilyen illesztési paraméter használatára nem volt szükség. A kinetikus eljárás mind a szimmetrikus AB , mind az aszimmetrikus AB_2 fázis növekedésének esetében gyakorlatilag tökéletesen visszaadja a diffúziós elméletből várt, parabolikus



3.3. ábra. A kinetikai szimuláció (adatpontok) és az analitikus leírás (vonalak) összehasonlítása vegyületfázisok képződése esetén. a) AB -fázis vastagsága (körök) és AB_2 fázis vastagága (háromszögek) az idő függvényében b) a határfelületek összetétele (adatpontok) a fázisdiagrambéli egyensúlyi értékekhez viszonyítva (vonalak)

növekedési kinetikát és az abszolút növekedési sebességet.

Mindezek mellett a 3.3(a) ábra alapján figyelemre méltó, hogy a kinetikai számolás alapján várható növekedési sebesség eltér az elméleti, parabolikus kinetikától, ha a keletkező vegyületréteg nagyon vékony. Hasonló módon, vékony rétegek esetében a szimulációkban a határfelületek összetétele távol esik az egyensúlyi koncentrációktól mint az jól megfigyelhető a 3.3(b) ábrán is. Mivel ez a viselkedés hasonlít a határfelületen megjelenő határfelületi potenciálgát hatásához, a továbbiakban megvizsgáljuk, hogy a kinetikai módszer ezen, látszólagos problémája, esetleg az előnyére válhat-e. Ehhez munkánkban először megvizsgáljuk a határfelületigát-jelenségeket és a lineáris–parabolikus fázisnővekedési átmenet elméletét, aztán ezeknek megfelelően módosítjuk a szimulációs módszert.

3.5. Lineáris–parabolikus növekedési átmenet

Az egyik legkorábbi és leginkább elfogadott leírása egy reakciótermék növekedésének Dealtól és Grovetól származik, akik Si oxidációjára alkották meg elméletüket [40]. Munkájukban feltételezték, hogy a fázishatáron átmenő áramsűrűség arányos a fázishatár aktuális összetételének az egyensúlyi koncentrációtól való eltéréseivel. Továbbá feltételezték, hogy a növekedő fázisban az áramsűrűség állandó, helytől független. A 3.3 fejezetben leírtaknak megfelelően ez csak szigorúan vett vonalfázisokra lehet igaz.

Számolásainkban a fázisdiagram két végén lévő, telített (c_1 és c_4 összetételű) szilárdoldatok között keletkező vegyületfázis növekedésével foglalkozunk. Az erre az esetre vonatkozó hajtóerőket a 3.4 ábrán vázoltuk. Természetes módon, a határfelületeken fellépő veszteségek ($\Delta\tilde{\mu}_l$ és $\Delta\tilde{\mu}_r$) következtében az intermetallikus fázison keresztüli diffúzió hajtóereje ($\Delta\tilde{\mu}_D$) kisebb, mint az stacionárius növekedési állapot ($\Delta\tilde{\mu}_{\text{eq}}$) esetében:

$$\Delta\tilde{\mu}_D = \Delta\tilde{\mu}_{\text{eq}} - (\Delta\tilde{\mu}_l + \Delta\tilde{\mu}_r) \quad . \quad (3.22)$$

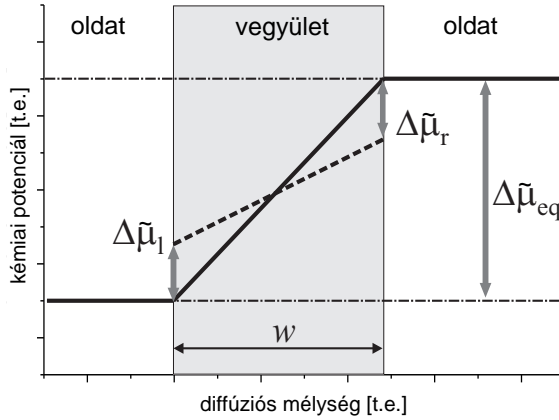
Deal és Grove elméletét követve a keletkező fázis egzisztenciartományának rendkívül keskenynek kell lennie, hogy a fázison belüli áramsűrűséget homogénnek tekinthessük ($c_2 \approx c_3 \approx c_I$). Ez alapján a kicserélődési áramsűrűségek:

$$\begin{aligned} \tilde{j}_l &= \varrho \sqrt{(c_1(1-c_1)c_2(1-c_2))} \cdot \kappa_l \frac{\Delta\tilde{\mu}_l}{kT} \\ \tilde{j}_D &= \varrho c_I (1-c_I) \frac{\tilde{D}^* \Delta\tilde{\mu}_D}{w kT} \\ \tilde{j}_r &= \varrho \sqrt{c_3(1-c_3)c_4(1-c_4)} \cdot \kappa_r \frac{\Delta\tilde{\mu}_r}{kT} \end{aligned} \quad (3.23)$$

a baloldali fázishatáron, a vegyületfázison és a jobboldali fázishatáron keresztül. Itt a diffúziós együtttható analógiájára definiáltuk κ_l -et és κ_r -et. Ezek az A és B atomok között megvalósuló kicserélődési áramot jellemzik, de a konfigurációs entrópiától eltekintve nem tartalmaznak termodinamikai faktort. Csakúgy mint \tilde{D}^* , κ_l és κ_r értéke is függhet az összetételtől.

Megfelelő átmeneti időszak után a (3.23) egyenletrendszer három áramsűrűsége egyenlővé válik ($\tilde{j}_l = \tilde{j}_D = \tilde{j}_r = \tilde{j}$). Az egyenletrendszer megoldásával a stacionárius állapothoz tartozó áramsűrűség:

$$\tilde{j} = \varrho c_I (1-c_I) \frac{\tilde{D}^* \Delta\tilde{\mu}_{\text{eq}}}{w + \frac{\tilde{D}^*}{\kappa_{\text{eff}}}} \quad , \quad (3.24)$$



3.4. ábra. Vázlat a rendszerben uralkodó interdiffúziós potenciálról végtelenül nagy határfelületi áteresztés esetében (folytonos vonal) és határfelület-kontrollált esetben (szaggatott vonal). A diffúziós pár végtagjainak összetételénél feltételeztük, hogy azok megfelelnek a telített, egyensúlyi szilárdoldatok koncentrációjának (c_1 és c_4). Ennek megfelelően az egyensúlyi összetételtől való eltérés csak a keletkező fázison belül jelentkezik. A teljes hajtóerőt $\Delta\tilde{\mu}_{\text{eq}}$ és a határfelületi veszteségeket ($\Delta\tilde{\mu}_l$, $\Delta\tilde{\mu}_r$) is jelöltük.

amiben az effektív gátegységességét az alábbi módon definiáljuk:

$$\frac{1}{\kappa_{\text{eff}}} := \sqrt{\frac{c_I(1-c_I)}{c_1(1-c_1)}} \frac{1}{\kappa_l} + \sqrt{\frac{c_I(1-c_I)}{c_4(1-c_4)}} \frac{1}{\kappa_r}. \quad (3.25)$$

Az atomáram a fázis növekedéséhez vezet.

$$\frac{dw}{dt} = \left(\frac{1}{c_2 - c_1} + \frac{1}{c_4 - c_3} \right) \frac{\tilde{j}}{\varrho} \quad (3.26)$$

$$= \underbrace{\left[\frac{c_I(1-c_I)}{c_2 - c_1} + \frac{c_I(1-c_I)}{c_4 - c_3} \right]}_{:=\psi} \cdot \frac{\tilde{D}^*}{w + \frac{\tilde{D}^*}{\kappa_{\text{eff}}}} \cdot \frac{\Delta\tilde{\mu}_{\text{eq}}}{kT} \quad (3.27)$$

amit kiintegrálva:

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{2\psi\tilde{D}^*} \frac{kT}{\Delta\tilde{\mu}_{\text{eq}}} w^2 + \frac{1}{\psi\kappa_{\text{eff}}} \frac{kT}{\Delta\tilde{\mu}_{\text{eq}}} w \\ &=: \mathbf{A} \cdot w^2 + \mathbf{B} \cdot w \end{aligned} \quad (3.28)$$

kiszámolhatjuk a fázis vastagságának időbeli fejlődését. A ψ numerikus együttható értéke tiszta anyafázisok között növekvő vonalfázisra 1, de egyéb

esetekben sem tér el ettől számottevően. Ugyan kvantitatív előrejelzésre pontatlan, de a Deal–Grove-modell letisztázza a fázisnövekedés általános tulajdonságait: a határfelületi gátak (a) lelassítják a fázis növekedését és (b) létrehozhatnak egy lineáris növekedési szakaszt, ami a reakció kezdeti szakaszát uralja.

3.6. Határfelületi gátak kezelése³

A 3.1 fejezetben leírt szimulációs algoritmusba könnyen bevezethetők a határfelületi diffúziós gátak. A szimulált összetételprofilokban a fázishatárokat egyetlen szimulációs cella reprezentálja, amelynek összetétele a kétfázisú tartományba esik. (pl. a 3.2 ábrán) Szóval, ahhoz, hogy a határfelületen átáramló atomok áramsűrűségét lecsökkentsük, elegendő az ebbe a cellába be- illetve kilépő atomok diffúzióját lelassítani. Ehhez a (3.7) egyenletet elegendő módosítanunk:

$$\vec{j}_\eta = -\varrho F \mathcal{D}_\eta c_\eta \left(\frac{c_v}{kT} \nabla' \mu_\eta - \nabla' c_v \right) \quad (3.29)$$

$$\eta = 1, \dots, n \text{ és } \eta = v \text{-re,}$$

ahol az F határfelületi lassítási együttható értéke 1 a stabil fázisokon belül, a kétfázisú tartományokon belül pedig kevesebb. Amennyiben egyensúlyi vakanciakoncentrációk esete áll fenn, az egyenlet az alábbi alakra egyszerűsödik:

$$\vec{j}_\eta = -\varrho F D_\eta^* \frac{c_\eta}{kT} \nabla' \mu_\eta \quad \eta = 1, \dots, n \text{-re} \quad . \quad (3.30)$$

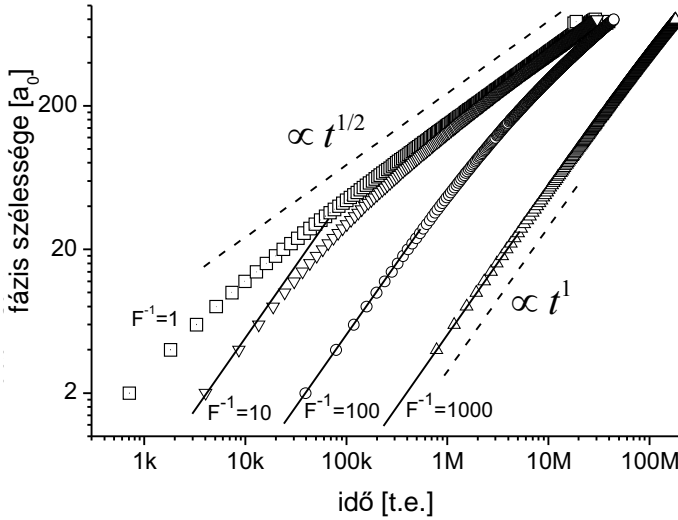
Mivel a határfelületi gát megakadályozza a lokális egyensúlyt, ebben az esetben a kémiai potenciálok használata szükséges, még kétkomponensű esetben is.

3.7. Modell ellenőrzése lineáris növekedésre⁴

Ellenőrizzük le, hogy a szimulációs módszer megfelelően írja-e le a lineáris-parabolikus fázisnövekedési átmenetet. A 3.1(a) ábrán szereplő, szimmetrikus fázisdiagram esetét fogjuk először vizsgálni. Hogy a kvantitatív analízist egyszerűbbé tegyük, a diffúziós pár két tagjának összetételét az

³ A határfelületi gátak algoritmusba implementálása a saját munkám eredménye.

⁴ A számítógépes szimulációkat és az eredmények feldolgozását és elemzését saját fejlesztésű programokkal és szkriptekkel végeztem.



3.5. ábra. A szimmetrikus fázisdigramon ($g_0/kT=1.2$ és $V/kT=500$) alapuló AB fázis növekedésének kinetikai szimulációja. Az F határfelületi lassítási együttható változtatásával mindkét fázishatáron szabályozott határfelületi gátat vezetünk be.

egyensúlyi, telített szilárdoldatok koncentrációjával (c_1 , c_4) tettük egyenlővé. Az első számolás során V -t megnöveltük $V = 500 kT$ értékre, hogy közel tökéletes vonalfázis keletkezzen. (Az egzisztenciartomány szélessége: 0.44 at.%) A parciális diffúziós együtthatókat és az atomi térfogatokat egyenlőnek választottuk, így a (3.30) egyenletet használhattuk a számoláshoz.

A 3.5 ábrán különböző F paraméterek esetén mutatjuk meg a vegyület-fázis vastagságának időbeli változását. A kétszeres logaritmikus ábrázolás egyértelműen mutatja a lineáris növekedésből a parabolikusba való átmenetet. Továbbá, csökkenő F értékek esetén ($F = 1$ -től $F = 0.001$ -ig) a lineáris növekedési szakasz egyre hosszabb ideig elhúzódik, és a fázisnövekedés sebessége lecsökken. A bevezetett határfelületi lassítási együttható hatékonyan szabályozza a növekedési folyamatot. Hogy kvantitatív helyességét igazoljuk, a reakcióréteg növekedésének lineáris és parabolikus tagját a (3.28) egyenletnek megfelelően fogjuk kiértékelni. Az \mathbf{A} és \mathbf{B} együtthatók értékének változását vizsgáljuk az F és V paraméterek függvényében. Ehhez a (3.28) egyenletet a szimulációkból kapott fázisvastagság-idő adatokhoz illesztjük.

Az eredményeket a 3.6.(a) és (b) ábrákon mutatjuk be. A fázis Gibbs-energiájának görbületét változtatva ($V = 10 kT$, $20 kT$ vagy $500 kT$) szabályoztuk a keletkező fázis egzisztenciartományát (amely így rendre a $\Delta c = 25.9$ at%, 11.8 at%, 0.44 at% értékeket vette fel).

Az „**A**” paraméter jellemzi a fázis növekedésének kései, a diffúzió által limitált szakaszát. Ennek megfelelően azt várjuk, hogy erre nem lesz hatással a bevezetett határfelületi lassítási együttható. A 3.6(a) ábra ezt teljes mértékben megerősíti. Az eredmények a kémia által meghatározott vonalakra esnek (leszámítva azokat a világos szürkével jelölt pontokat, amelyeknél a paraméter meghatározása a parabolikus szakasz rövidege okán nem volt elég megbízható), és nem függnek az F paramétertől.

Érdekes felismerésre juthatunk, ha a vonalak helyzetét a Deal-Grove-modell alapján próbáljuk megérteni. Csupán a közel ideális vonalfázis ($V = 500 \text{ kT}$) esetén kapunk kielégítő egyezést, míg kisebb V értékek esetén komoly eltérést tapasztalunk (lásd a 3.6.(a) ábra baloldalán lévő vonalakat). Ez az eltérés nem a szimulációs algoritmus helytelenségére világít rá, hanem abból fakad, hogy a Deal-Grove-modell elhanyagolja a fázison belüli áramsűrűség helyfüggését. Ellenben a Matano-síkon keresztüli áramsűrűséget felhasználva, és abból számolva a reakcióréteg vastagságát, helyes eredményre jutunk (3.7 ábra). A Matano-síkon vett áramsűrűséget (j_M) időben kiintegrálva az eredmény az összes kicserélődött atom mennyiségével lesz egyenlő (szürke terület), és ez meghatározza a diffúziós zóna és a fázis vastagságát. Ahogy az a 3.2 ábra koncentrácioprofiljain látható, a vegyületfázisban az összetétel a távolsággal nagyon jó közelítéssel lineárisan változik. Tehát egyszerű geometriai megfontolásból ($c_\infty = c_1$ esetén):

$$\tilde{j}_M(t) = \varrho \frac{(c_I - c_1) + (c_2 - c_1)}{2} \cdot \frac{dw}{dt} \quad (3.31)$$

a Matano-áram a következő alakkal közelíthető,

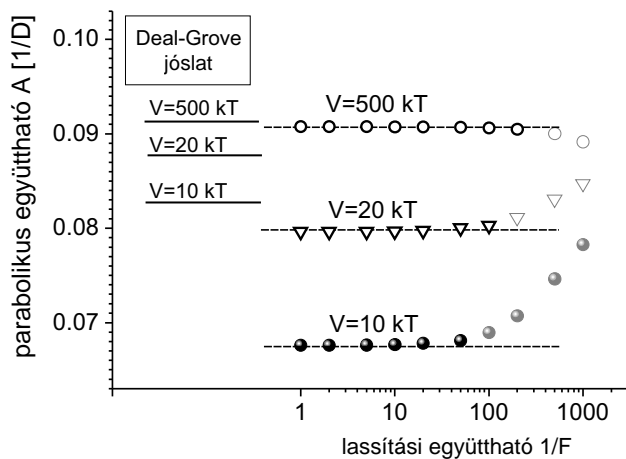
$$\tilde{j}_M = \varrho c_I (1 - c_I) \frac{\tilde{D}^*}{w} \frac{\Delta\mu_{\text{eq}}}{kT}, \quad (3.32)$$

amiből levezethető az „**A**” paraméterre tett becslésünk:

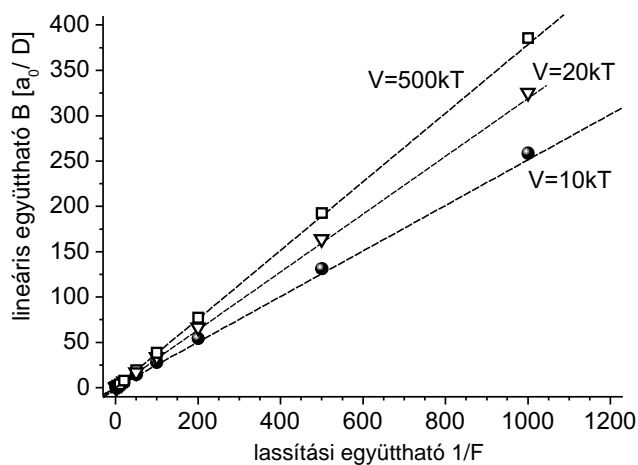
$$\mathbf{A} = \frac{1}{2w} \frac{dw}{dt} = \frac{c_I + c_2 - 2c_1}{c_I(1 - c_I)} \frac{1}{4\tilde{D}^*} \frac{kT}{\Delta\mu_{\text{eq}}}. \quad (3.33)$$

Ez utóbbi kifejezés már elég jól magyarázza a 3.6. ábra adatait. (Ugyanakkor, 3.3 fejezet egyenleteinek kellően alapos elemzése a koncentrácioprofilban enyhe S-alakú görbületet fed fel, amit (erősen eltúlozva) a 3.7 ábrán szaggatott vonallal jelöltünk. Ez j_M legfeljebb 3%-os növekedésével jár. Amennyiben ezt is figyelembe vesszük, akkor a parabolikus kinetikai paraméter értéke tökéletesen megegyezik a (3.31) egyenlet alapján várttal, lásd a szaggatott vonalakat az ábrán.

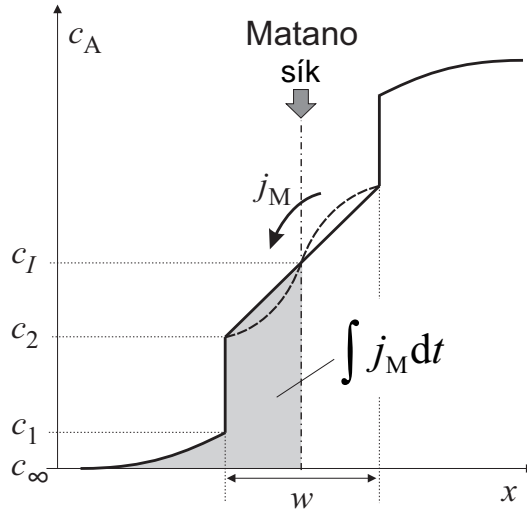
a)



b)



3.6. ábra. A szimmetrikus fázisdiagramon alapuló rendszerben szimulált fázisnövekedés kiértékelése a keletkező fázis stabilitásának alapján. Az a) alábbián az adatpontok az "A" paraméter értékét mutatják (a világos szürkével jelölt pontok a kinetika erősen lineáris jellege miatt nem megbízhatóak). Összehasonlításként szaggatott vonalakkal jelöltük a 3.31 egyenlet által jósolt értéket. Az ábra bal oldalán folytonos vonalakkal jelöltük a Deal-Grove-modell alapján jósolt értékeket. A b) alábbián a "B" paraméter értékeit ábrázoltuk a pontokkal, míg a szaggatott vonalak a 3.34 egyenlet által jósolt értékeket jelölik.



3.7. ábra. A növekedési sebesség becslésének alapelve. A Matano-síkon (pontozott-szagatott vonal) átmenő áram integrálja megfelel a teljes kicserélődött anyagmenységnek (szürkével jelölve). A növekedő fázisban a koncentrácioprofil közel lineáris, de kicsit attól eltér (erősen eltúlozva ennek jellegét mutatja a szagatott vonal).

A "B" paraméterre vonatkozó kvantitatív eredmények a 3.6.(b) ábrán láthatók. Jól látható, hogy értéke mindhárom vizsgált fázisdiagram esetében $1/F$ -fel arányosan változik. A $dB/d(1/F)$ meredekségbeli különbségek a fázis kémiai stabilitásának (V) változásával várható eredmény, mivel a (3.28) egyenlet alapján:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\psi \kappa_{\text{eff}}} \cdot \frac{kT}{\Delta \tilde{\mu}_{\text{eq}}} \quad (3.34)$$

Mivel $\Delta \tilde{\mu}_{\text{eq}}$ csökken, ha V -t növeljük ($5.18 kT$, $4.72 kT$, és $4.39 kT$ a $V = 10 kT$, $20 kT$, és $500 kT$ értékeknél, a megfelelő sorrendben), a meredekség növekedése növekvő V -vel azonnal érthetővé is válik. A közvetlen $\Delta \tilde{\mu}_{\text{eq}}$ -függésen túl κ_{eff} közvetetten is függ az egyensúlyi koncentrációkon keresztül:

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{(2 - c_I - c^*) (c_I + c^*) F \tilde{D}^*}{8 c_I (1 - c_I) a_0}; \quad \text{ahol } c^* = (c_1 + c_2)/2 \quad (3.35)$$

A "B" paraméter (3.34) és (3.35) alapján jóslott értékeit szagatott vonallal jelöltük a 3.6.(b) ábrán, amelyek meggyőzően egybeesnek a szimuláció alapján kapott eredményekkel. Megjegyezzük, hogy κ_{eff} a (3.35) szerinti összetételfüggése függ a szimulációs algoritmus megvalósításának módjától.

3.8. Szimulációs algoritmus⁵

Az ebben a fejezetben leírt technikai eljárás a 3.1 fejezetben leírt modell és a következő feltételezések eredménye: a két komponens esetében egyenlő fajlagos térfogatok és diffúziós együtthatók, direkt kicserélődés (vagy végig egyensúlyi vakanciakoncentráció), sík geometria és állandó szélességű diszkretizációs cellák.

Az összetételeket és a kémiai potenciálok értékeit a cellákhoz rendeljük, míg a diffúziós együtthatókat és a áramsűrűségeket mint két cella közös tulajdonságát, a cellák közötti határfelületnél értelmezzük.

A szimuláció elkezdése előtt a kicserélődési kémiai potenciál értékeit a 3.2 fejezetben leírtaknak megfelelően kitáblázzuk a különböző összetételekre. Azután a szimuláció egy számolási ciklusának felépítése a következő:

1) A kitáblázott értékek közötti interpolációval meghatározza az összetételeknek megfelelő kémiai potenciálokat.

2) Azonosítja a határfelületi cellákat az alábbi feltétel alapján:

$$\{c_1 \leq c[i] \leq c_2 \quad \text{vagy} \quad c_3 \leq c[i] \leq c_4\} \quad , \quad (3.36)$$

és az így azonosított cellák mindkét oldalán a lassítási együttható értékét átállítja, pl. $F[i] = F[i+1] = F$, míg mindenhol máshol értékét 1-en tartja.

3) Meghatározza az $[i-1]$ és $[i]$ cellák közötti áramsűrűséget:

$$c_{av}[i] = \frac{c[i-1] + c[i]}{2} \quad (3.37)$$

$$\tilde{j}[i] = -\rho F[i] D^* c_{av}[i] (1 - c_{av}[i]) \frac{\tilde{\mu}[i] - \tilde{\mu}[i-1]}{a_0} \quad , \quad (3.38)$$

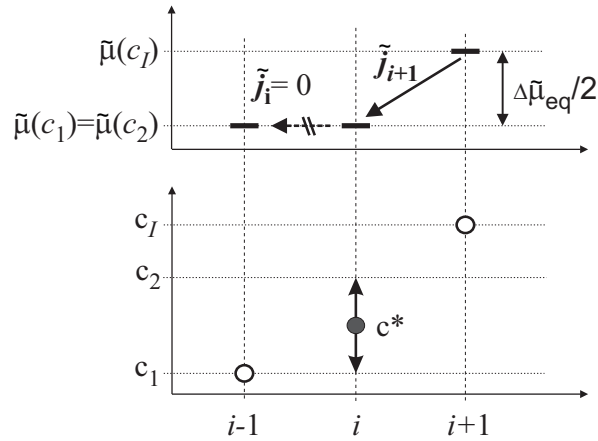
ahol a_0 egy cella szélessége.

4) Frissíti az összetételeket:

$$c[i](t+dt) = c[i](t) + \frac{1}{\rho} \frac{\tilde{j}[i] - \tilde{j}[i+1]}{a_0} dt \quad . \quad (3.39)$$

A szimulált rendszer határain az összetételt konstanson tartottuk, de megjegyezzük, hogy ez a határfeltétel nem kapott szerepet, mivel a szimulált térfogat mindig jelentősen nagyobb volt, mint a diffúziós zóna mérete.

⁵A módszernek a fejezetben részletezett numerikus implementációja a saját munkám eredménye.



3.8. ábra. A fázishatár közelében a lokális összetétel- és áramsűrűség-viszonyok szemléltetése.

Az algoritmus ezen részleteinek ismeretében lehetővé válik a határfelületi áramsűrűség és a κ_{eff} megértése: A 3.8 ábrán vázoltuk az összetételek, kémiai potenciálok és áramsűrűségek viszonyát a (baloldali) határfelületen az általunk használt diszkretizációs eljárás esetében. A határfelületi cella az, amelynek összetétele a kétfázisú tartományba esik, az ábrán az indexe $[i]$. A $c[i]$ határfelületi koncentráció c_1 és c_2 között ingadozik. Statisztikus átlagban vegyük az értékét $c^* = (c_1 + c_2)/2$ -nek. A kicserélődési kémiai potenciál konstans minden c_1 és c_2 közötti összetételre. Tehát a hajtóerő csak amiatt jelentkezhet, hogy az $[i+1]$ cella összetétele bentebb tolódik a vegyületfázis egzisztencia tartományába. A lehetséges maximális hajtóerő (szimmetrikus fázisdiagram és szimmetrikus lassítási együtthatók esetében $\Delta\bar{\mu}_{\text{eq}}/2$) a lineáris növekedési fázisban áll elő, ha $c[i+1] = c_I$. Ezt figyelembe véve, a határfelületi cellába befolyó áramsűrűség:

$$\tilde{j}_i = \rho \left(\frac{c^* + c_I}{2} \right) \left(1 - \frac{c^* + c_I}{2} \right) \frac{F\tilde{D}^*}{a_0} \cdot \frac{\Delta\bar{\mu}_{\text{eq}}}{2kT} . \quad (3.40)$$

A cellából kifelé folyó j_i áramsűrűség blokkolt mindaddig, amíg a határfelületi cella összetétele eléri a c_2 határértéket. De ekkor az $[i-1]$ indexű cella válik automatikusan a határfelületté.

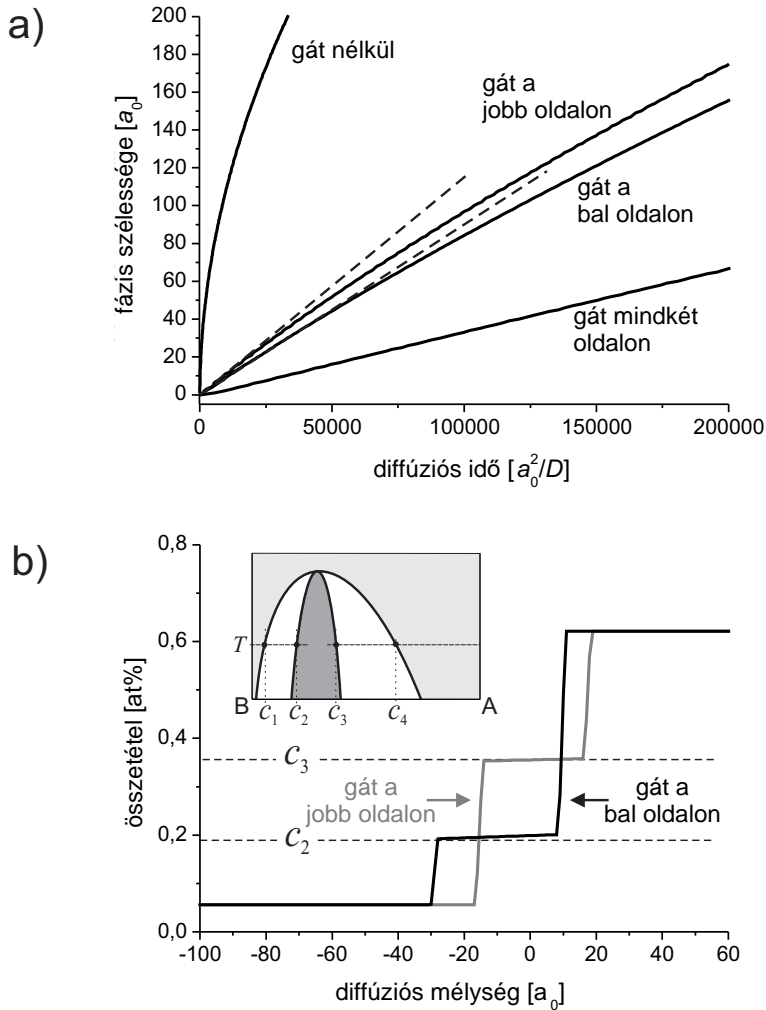
3.9. Példa határfelületi gátak aszimmetrikus elrendezésére⁶

Eddig csak olyan eseteket vizsgáltunk, amelyeket fenomenologikus egyenleteken keresztül is meg tudtunk érteni, lehetőséget adva ezzel arra, hogy a javasolt szimulációs eljárás helyességét igazoljuk. Ugyanakkor a kinetikus modell képes olyan eseteket is kezelni, ahol a növekedés fenomenologikus kezelése nehézzé, vagy akár lehetetlenné válik. Ilyenek például a több keletkező fázis, a háromdimenziós geometria vagy a nemegyensúlyi vakanciakoncentráció esetei. Egy továbbra is könnyen érthető, ámde kellően összetett példaként, a 3.1(b) ábrának megfelelő, aszimmetrikus fázisdiagram esetében végeztünk szimulációkat. Mivel különböző fázisok esetében a határfelületek természete nagyban különbözhet, különböző kinetikai gátakat is feltételezhetünk. Összehasonlítjuk a fázisnövekedési szimulációs eredményeket azokban az esetekben, amikor mindkét határfelületen azonos gát van, amikor csak az egyik, vagy csak a másik oldalon van gát, illetve, amikor egyáltalán nincs kinetikai gát a határfelületeken. Mind a négy esetben a reakciós pár két elemének összetétele megegyezett a telített szilárdoldatokéval (c_1 , c_4).

Az eredményeket a 3.9 ábrán jelenítjük meg. A gát nélküli esetben a tisztán parabolikus növekedés természetes eredmény. A másik három esetben a növekedés kezdetben lineáris jelleget mutat. Ezeknek a szakaszoknak a hossza, valamint a megfelelő növekedési konstansoknak az értéke azonban meglehetősen különböző. Kiemelnénk, hogy a növekedési állandó függ attól, hogy a kinetikus gát melyik határfelületen volt aktív, noha a fáziskeletkezés termodinamikai hajtóereje azonos a két esetben.

Ilyen jelenségek kvantitatív megértése nem lehetséges többé a Deal–Grove-modell alapján. Ugyanakkor kvalitatív megfontolások alapján az eredmények fizikailag értelmesnek tűnnek. A szimulációk összetételprofiljait megvizsgálva a korai, lineáris növekedési szakaszban az látható, hogy azokban az esetekben, amikor csak az egyik határfelületen van aktív kinetikai gát (3.9 (b) ábra), a keletkező fázis összetétele a másik határfelület egyensúlyi összetételének közelébe tolódik, tehát például ha az alacsony összetételű határfelületen aktív a gát, akkor a magasabb (c_3) összetételhez, és fordítva. Tehát mindkét esetben a teljes hajtóerő rendelkezésre áll a határfelületen keresztüli anyagtranszportoz. Ennek megfelelően a relatív növekedési sebességeket megbecsülhetjük a stacionárius áramokból. Utóbbi a (3.40) egyenlet mintájára megtehető, ha a megfelelő $c_I \approx c_2$ vagy $c_I \approx c_3$

⁶A számítógépes szimulációkat és az eredmények feldolgozását és elemzését saját fejlesztésű programkódokkal és szkriptekkel végeztem.



3.9. ábra. Fázisnövekedés szimulációja aszimmetrikus fázisdiagram (a paraméterek a 3.1(b) ábrának megfelelők) és aszimmetrikus határfelületigát-elrendezés esetén. a) A keletkező vegyületfázis vastagsága az idő függvényében, négy különböző esetben i) nincs határfelületi gát (tisztán Fick-féle diffúzió), ii) aktív gát a fázis mindkét határfelületén, iii) gát csak a bal oldalon (alacsony A -koncentráció), iv) gát csak a jobb oldalon (magas A -koncentráció). Utóbbi három eset a folyamat elején egy lineáris növekedési tartományt mutat. A lineáris növekedési együtthatók aránya $1 : 0.783 : 0.296 = \text{jobb} : \text{bal} : \text{mindkettő}$. b) Szimulált összetételprofilok a növekedés lineáris szakaszából, azokban az esetekben, amikor csak az egyik határfelületen működik kinetikai gát.

behelyettesítést megtesszük. Ezek alapján a növekedési konstansok hányadosát 0.813-nak becsülhetjük (gát a bal oldalon / gát a jobb oldalon), ami a szimulációkból kapott 0.783-as értékkel valóban jó egyezést mutat. (A maradék eltérés valószínűleg magyarázható az összetételprofilok enyhe görbületével, amit a becslésünkben nem vettünk figyelembe, de a szimulációs eredményeken egyértelműen megfigyelhető.)

3.10. Összefoglalás

Bemutattunk egy új, könnyen átlátható, kinetikus számolási elvet szilárdtest-reakciók szimulálására, ami nem igényel előre definiált határfelületeket a többfázisú mikrostruktúra leírásához. Az egyensúlyi fázisok az összetételfüggő kémiai potenciáltól vagy a megfelelő termodinamikai faktortól vezérelve automatikusan keletkeznek benne. A határfelületeket a kétfázisú „tiltott” tartományba eső összetétel jelzi. Megmutattam a módszer helyességét, és továbbfejlesztettem azt, hogy képes legyen a határfelületi gát hatásainak leírására.

A modell kvantitatív ellenőrzéséhez a Fick-egyenletek egy új analitikus átírását dolgoztuk ki kölcsönös keveredés esetére. Ez lehetővé teszi, hogy bármilyen összetételfüggő kémiai diffúziós együtthatót szabad bemenő paraméterként kezeljünk, tehát könnyen módosítható tetszőleges kétkomponensű fázisdiagramok esetére.

Az egzakt analitikus megoldásokkal való összehasonlítással igazoltam a szimulációs módszer kvantitatív helyességét. A termékfázisok vastagsága nagy pontossággal megegyezik az analitikus és a kinetikus megoldás esetében.

A fázisdiagram kétfázisú „tiltott” tartományaihoz rendelt, formálisan lecsökkentett diffúziós együttható segítségével tökéletesen reprodukáltam a modellel a határfelületi transzportgátak fizikai tulajdonságait. Megmutattam, hogy az F lassítási együttható egyenesen arányos a fenomenologikus κ_{eff} gátegyütthatóval, ami a határfelületi gát rendkívül transzparens skálázását teszi lehetővé.

Levezettem a lassítási együttható és a lineáris növekedési ütem közötti kvantitatív összefüggést.

Eredményeimet teljes mértékben saját programkódokkal értem el. A szabadenergia-függvények közös érintőinek megkeresését és a kémiai potenciál kitáblázását, a kinetikai szimulációkat végző programokat és az eredményeket feldolgozó algoritmusokat is saját magam fejlesztettem.

A fejezet eredményeihez kapcsolódó közlemény:

J.J. Tomán, G. Schmitz, Z. Erdélyi. „*Linear-parabolic transition in reactive diffusion – A concept of kinetic modelling*”. Computational Materials Science 138 (2017), pp. 183-191.

4. fejezet

Kirkendall-effektus nanoskálán

4.1. Bevezetés

1947-es felfedezése óta a Kirkendall-effektus fontos szerepet játszott a szilárdtestekben lezajló diffúziós folyamatok elméleti leírásának fejlődésében. Ernest Kirkendall cikksorozatának harmadik (és egyben utolsó) részében [54–56] bemutatta a Zn α -sárgarézbeni diffúziójának megismerésére irányuló diffúziós pár kísérleteinek eredményeit. Vizsgálataihoz egy sárgaréz rúdra rezet galvanizált, de a folyamat előtt a két határfelületre Mo-huzalokat helyezett, hogy megjelölje a diffúziós pár kezdeti határfelületeit. Különböző idejű hőkezelések után a diffúziós pár keresztmetszeteit vizsgálva Kirkendall azt tapasztalta, hogy a Mo-huzalok a minta belseje felé mozdultak, parabolikusan a hőkezelési idő nagyságával. A megfigyeléseit azzal magyarázta, hogy a Zn atomok sokkal gyorsabban mozognak kifelé, mint a Cu atomok befelé, ezzel a belső sárgaréz zsugorodását előidézve. A jelenség első elméleti leírása Darken-től származik, aki egymástól független diffúziós áramsűrűségeket alkalmazott a különböző alkotókra. Ezekre az eredményekre alapozva Seitz [57] és Bardeen [58] atomisztikus szempontból bebizonyította, hogy a vakanciamechanizmuson keresztül lezajló kölcsönös diffúzió Darken egyenleteire vezet, ha feltételezzük, hogy a vakanciakoncentráció lokális egyensúlyban van. Ahhoz, hogy a Kirkendall-effektus létrejöhessen, a minta egyik felén vakanciáknak kell keletkezniük, a másik felén pedig el kell nyelődniük.

A Kirkendall-hatás az inert markerek elmozdulásán túl jelentkezhethet diffúziós porozitás (Kirkendall-üregek [59, 60]), mechanikai feszültség [60, 61] vagy a minta makroszkopikus deformálódásának [62] formájában is. Üreges nanogömbhéjak és nanoszálak keletkezése is magyarázható a Kirkendall-hatással [63–65].

A Kirkendall-hatás modellezése és vizsgálata nanoskálán számos kihívást tartogat. Az egyik ilyen a vakanciaforrások és -nyelők nem egyenletes eloszlásából vagy korlátozott hatékonyságából eredő nem egyensúlyi vakanciakoncentrációk hatásának figyelembe vétele. Ebben a fejezetben megmutatom, hogy a Kirkendall-effektus hagyományos kezelése a nanoskálán akár té-

ves eredményekre is vezethet. A modellszámolások elvégzéséhez a Stuttgarti Egyetemen való együttműködésben korábban publikált kontinuum-modellt módosítom, hogy képes legyen figyelembe venni a helyfüggő vakanciaforrás és -nyelő eloszlásokat, valamint nyomon követni a diffúziós tartományban elhelyezett markerek pozícióját.

4.2. Diffúziós alapegyenletek

Kirkendall munkájából világosan látszik, hogy a róla elnevezett jelenség legjobban a diffúziós zónában elhelyezett, inert markerekkel szemléltethető. A komponensek intrinszik diffúziós áramsűrűségei j'_η [mol/m²/s], amik a kölcsönhatásban részt vevő alkotók mobilitását jellemzik, definiálhatók egy sor ilyen markerhez viszonyítva. (Ez a vonatkoztatási rendszer ekvivalens a korábban bevezetett anyaghoz rögzített vonatkoztatási rendszerrel, de ezen a területen gyakran Kirkendall vonatkoztatási rendszerként hivatkozunk rá.):

$$j'_\eta = -D_\eta \frac{\partial \varrho_\eta}{\partial x} . \quad (4.1)$$

Itt D_η [m²/s] az intrinszik diffúziós együttható, ϱ_η [mol/m³] az η komponens térfogati sűrűsége és x [m] a pozíció. Egy A – B diffúziós pár esetében az intrinszik áramsűrűségek:

$$j'_A = -D_A \frac{\Omega_B}{\Omega_m^2} \frac{\partial c_A}{\partial x} , \quad j'_B = -D_B \frac{\Omega_A}{\Omega_m^2} \frac{\partial c_B}{\partial x} , \quad (4.2)$$

ahol c_η az A vagy B összetevő atomtörtje, Ω_m [m³/mol] a moláris térfogat, Ω_i [m³/mol] a különböző atomok parciális moláris térfogata [36, 66]. Utóbbiak az $\Omega_m(c_\eta)$ függvény érintőinek megszerkesztésével határozhatók meg [67].

A 4.1 egyenlet felírásakor a hagyományos Fick-i megközelítést alkalmaztuk, miszerint az áramsűrűség a térfogati koncentráció gradiensevel arányos. Természetesen vannak fejlettebb leírások, amik az intrinszik áramsűrűségek felírására az Onsager-féle áramsűrűség-kifejezéseket használják, amik magukba foglalnak más transzportjelenségeket és termodinamikai hatásokat is. Ebben az esetben a termodinamikai hatások figyelembevételével a térfogati sűrűség gradiensét lecseréljük a megfelelő atomtört gradiensére [68, 69].

A markerek sebessége függ a bolyongási diffúziós együtthatók különbségétől és a diffúziós zónában a markersík összetételénél kialakuló koncentrá-

ciógradienstől [70]:

$$v = -(\Omega_B j_B + \Omega_A j_A) = -\Omega_B (D_A - D_B) \frac{\partial \rho_B}{\partial x}. \quad (4.3)$$

Ezekben a számolásokban mindig feltételezzük, hogy csak a térfogati diffúzió által vezérelt folyamat van hatással a rendszerre. Amennyiben ez fennáll, akkor a kiindulási határfelületre helyezett markerek az egyedüliek a rendszerben, amelyek környezete állandó összetételű marad és a teljes keveredési folyamat során az idővel parabolikus elmozdulást követnek ($x^2 \propto t$ vagy $x \propto t^{1/2}$). [71] Ezeknek a markereknek a sebessége:

$$v_K = \frac{dx_K}{dt} = \frac{x_K}{2t}, \quad (4.4)$$

ahol x_K a markerek és egyben a Kirkendall-sík helyzete.

A mérési módszer teljes összetétel tartományra való kiterjesztésére született a multifóliás (multifoil) diffúziós eljárás [72, 73]. Az ehhez a módszerhez készült minták jellemzője, hogy a diffúziós pár mindkét fele számos vékony fóliából áll, közöttük a referenciarendszerként szolgáló markerekkel. Egy ilyen rétegelt mintában a kölcsönös diffúzió eredményeképp a jelölők a laboratóriumi vonatkoztatási rendszerben elmozdulnak. Például a [73] esetben a minta készítése során 20 μm vastag Pd és 21 μm vastag Ni fóliákat használtak, míg referenciamarkernek ThO_2 port használtak, aminek a szemcsemérete $\sim 0.5 - 1 \mu\text{m}$ volt. A markerek elmozdulását megmérve egy eltolódás-grafikon vehető fel a teljes összetétel tartományban. Cornet [71, 74] majd később van Loo [75] javasolt egy eljárást arra, hogy az eltolódás grafikonból hogyan történhet a Kirkendall-sebesség és az intrinszik diffúziós együttható meghatározása:

$$v = \frac{1}{2t} \left(y - x_0 \frac{dy}{dx_0} \right), \quad (4.5)$$

ahol x_0 a markerek eredeti helyzetét jelöli $t = 0$ pillanatban, y a markerek eltolódása, tehát $y = x - x_0$, t pedig a hőkezelési idő. Mint az a (4.5) egyenletből látszik, a Kirkendall-sík pozíciója (amit a kezdetben az $x_0 = 0$ pozícióban, a kezdeti határfelületen lévő markerek jelölnek) a $v_K = y/2t$ képlet segítségével meghatározható, ahol v_K a kezdeti határfelületen elhelyezett markerek sebessége. Ez azt is jelenti, hogy a Kirkendall-sík grafikus úton megtalálható a jelölők sebességprofilja a (4.5) és a $y = 2tv_K = x_K$ egyenes metszéspontjánál, feltéve, hogy a $t = 0$ pillanatban a markerek $x_0 = 0$ pozícióban voltak.

Munkánkban a fenti folyamatot modelleztük az 1.1 és 3.1 fejezetekben vázolt egydimenziós, kontinuum modell véges térfogat módszerrel való megoldásával. A sík mintát $n = 2000$ szeletre osztottuk, ahol minden szelet gyakorlatilag egy fóliát reprezentál a fentebb leírt multifóliás eljárásban. Megjegyezzük, hogy a síkok száma csak a számolt koncentrációprofilok felbontását módosítja. Minden számolási ciklusban a cellák közötti atomáramok kerülnek kiszámolásra, ami alapján kiszámítjuk a cella új összetételét és vastagságát. A cellák falai a szimulációban ugyanazt a szerepet töltik be tehát, mint a fóliák közötti inert markerek a multifóliás kísérletekben. A falak pozíciójának eltárolásával a szimulációból megkapjuk az eltolódás grafikont. Ebből a sebesség görbét az ilyen kísérletek esetében szokásos eljárással a (4.5) egyenlet alapján számoltuk.

Az eredetileg a [76] forrásban leírt szimulációs módszer egyszerűsített változatát alkalmaztuk a számolásokhoz, amelyben kölcsönös keveredés során bekövetkező moláris térfogatváltozás és az esetlegesen felépülő mechanikai feszültségek hatásától eltekintettünk. Ugyanakkor, ha figyelembe vesszük, hogy a vakanciakoncentráció a kölcsönös diffúzió és a források és nyelők aktivitása következtében változik, a Kirkendall vonatkoztatási rendszerben felírt kontinuitási egyenlet tartalmazza a vakanciák áramsűrűségét, valamint a forrás-nyelő tagot. Ezeket Fick II. törvényébe beírva:

$$\frac{\partial c_\eta}{\partial t} = -\Omega_m (\nabla' j'_\eta + c_\eta S_v) , \quad (4.6)$$

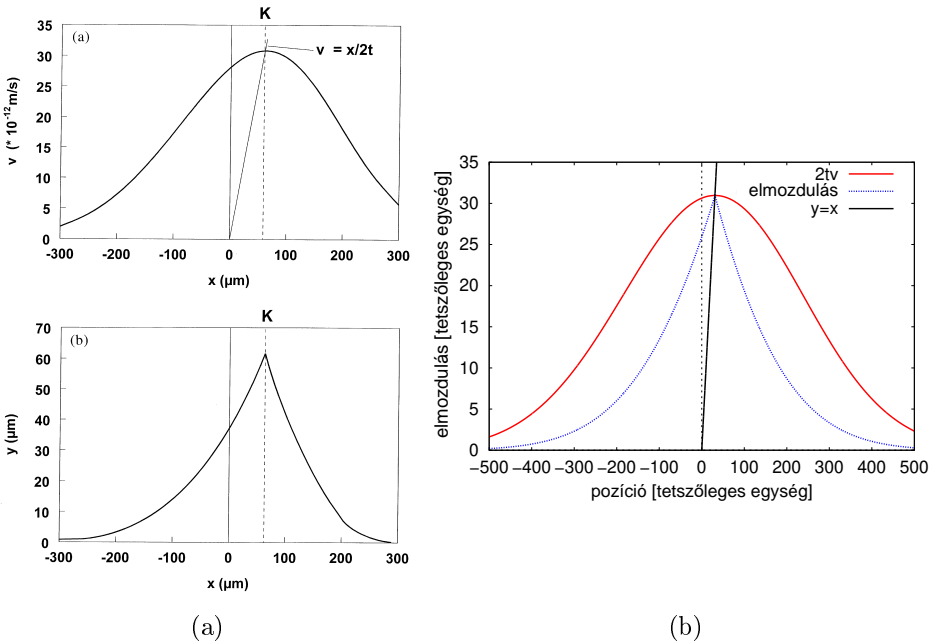
ahol $S_v [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$ a vakanciaforrások és -nyelőket képviselő tag, tehát az egységnyi térfogatban egységnyi idő alatt létrejövő vagy elnyelődő vakanciák száma. Ez nagyon hasonló a [68, 69] munkákban szereplő kifejezéshez. Az s_v mennyiség általunk alkalmazott definíciója:

$$s_v = S_v \cdot \Omega_m = K_r (c_v^o - c_v) , \quad (4.7)$$

ami a vakanciák keletkezésének és elnyelődésének gyorsasága. $K_r [1/\text{s}]$ határozza meg a források és nyelők aktivitásának hatékonyságát, tehát itt s_v arányos a vakanciakoncentráció egyensúlyi értéktől való eltéréssel. Megjegyezzük, hogy K_r a vakanciaforrások és -nyelők elhelyezkedésével együtt változhat a térkoordinátával. Mivel K_r függvénye a helynek, a diffúziós egyenlet megoldása és a markerek mozgása nem fogják követni a hagyományos, parabolikus kinetikát. (Megjegyezzük, hogy térben állandó K_r választással a megoldás a hagyományos parabolikus törvény szerint zajlik le. Egy másik hatás, ami a parabolikus kinetikától elterelheti a rendszert, az a minta véges mérete. Amikor a diffúziós zóna eléri a minta szélét, a folyamat kinetikája megváltozik.

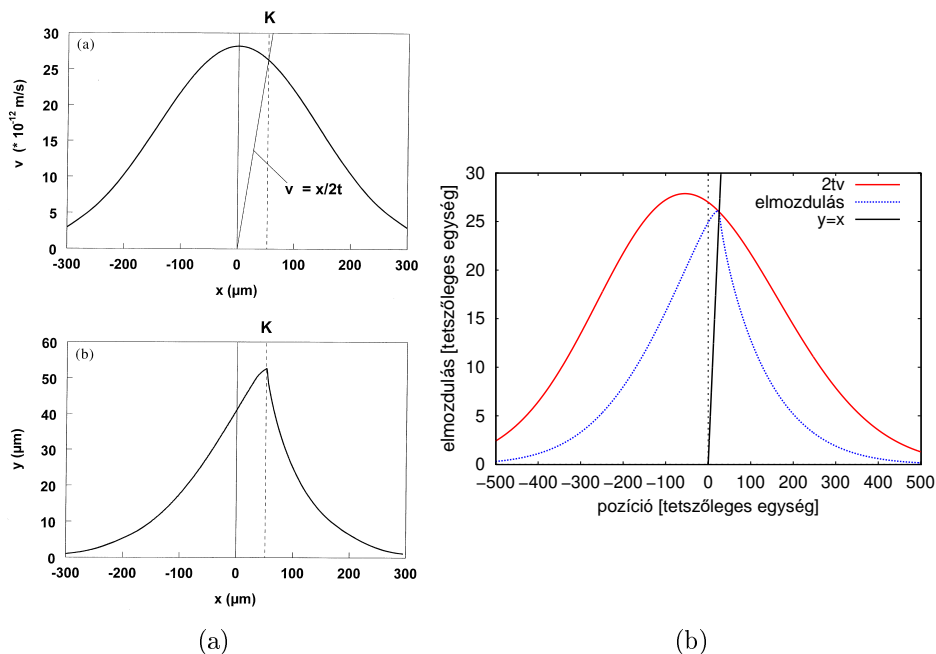
4.3. Szimulációs eredmények¹

Annak érdekében, hogy módszerünk helyességét igazoljuk, először szimulációkat végeztünk a [73, 77] források paramétereit felhasználva. Az első esetben azt a teoretikus esetet vizsgáltuk, amikor a két intrinszik diffúziós együttható bár koncentrációfüggő, a kettő hányadosa és a Darken-féle interdiffúziós együttható a teljes összetétel tartományban állandó ($D_A/D_B = \text{const.}$ és $\tilde{D} = \varrho_B \Omega_B D_A + \varrho_A \Omega_A D_B = \text{const.}$). A 4.1. ábrán látható a saját modellünk alapján számolt eltolódási és sebességprofil, valamint a [73, 77] forrásokban közölt analitikus eredmény.



4.1. ábra. A szimulációs módszer validálása arra az esetre, amikor a két komponens intrinszik diffúziós együtthatójának hányadosa, valamint a kölcsönös diffúziós együttható a teljes összetétel tartományban konstans. A vízszintes tengelyen a laborrendszerben vett, mintán belüli pozíció szerepel, ahol a kezdeti határfelület pozíciója az origó. A függőleges tengelyen az adott helyen lévő markerek teljes elmozdulását, illetve a $2tv$ szorzatot ábrázoljuk, ahol t a hőkezelési idő, v pedig a markerek rekonstruált sebessége. (a) Eredmény a [77] forrásból a szerző engedélyével, felül a sebességprofil ($2t$ szorzó nélkül), alul a markerelmozdulások (b) Saját eredmény.

¹A számítógépes szimulációkat, valamint az eredmények feldolgozását és elemzését saját fejlesztésű programokkal és szkriptekkel valósítottam meg.



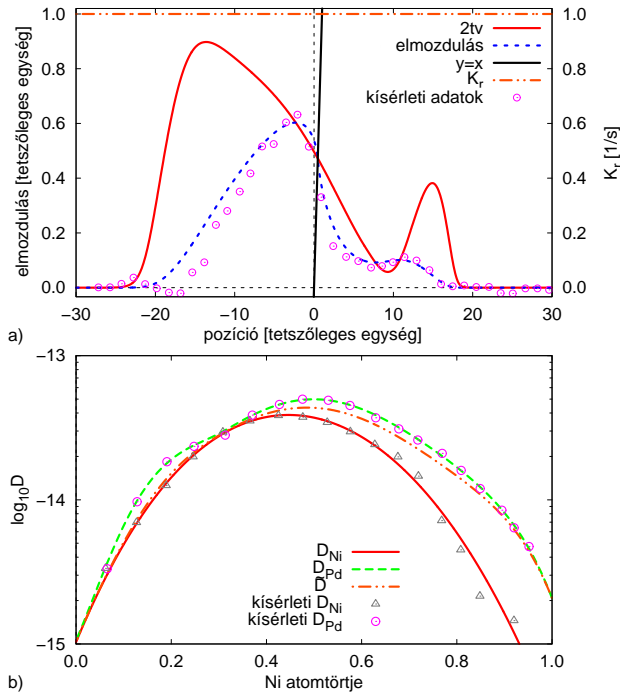
4.2. ábra. A szimulációs módszer validálása arra az esetre, amikor a két komponens intrinszik diffúziós együtthatójának különbsége, valamint a kölcsönös diffúziós együttható is a teljes összetétel tartományban konstans. A tengelyeken ábrázolt mennyiségek ugyanazok, mint a 4.1. ábrán. (a) Eredmény a [77] forrásból a szerző engedélyével, felül a sebességprofil ($2t$ szorzó nélkül), alul a markerelmozdulások (b) Saját eredmény. Az eltérés okának magyarázatát lásd a szövegben.

Egy másik teoretikus eset, amit vizsgáltunk, amikor a Darken-féle interdiffúziós együtthatót továbbra is konstansnak tételeztük fel a teljes koncentrációtartományban, de az intrinszik diffúziós együtthatók hányadosa helyett ezúttal a különbségüket vettük konstansnak. ($D_A - D_B = \text{const.}$ és $\tilde{D} = \varrho_B \Omega_B D_A + \varrho_A \Omega_A D_B = \text{const.}$). A 4.2. ábrán látható a saját modellünk alapján számolt eltolódási és sebességprofil, valamint a [73, 77] forrásokban közölt analitikus eredmény. Felhívjuk a figyelmet a sebességprofilok maximumának helyében jelentkező eltérésre. Ennek oka, hogy M. van Dal és munkatársai [77] valamint Philibert is [4] a megoldásuk során a konstans \tilde{D} miatt *erfc* hibafüggvény alakú koncentrácioprofil feltételeztek. Az aktív vakanciaforrások és nyelők, valamint az összetételfüggő intrinszik diffúziós együtthatók miatt azonban ez a feltételezés nem állja meg a helyét.

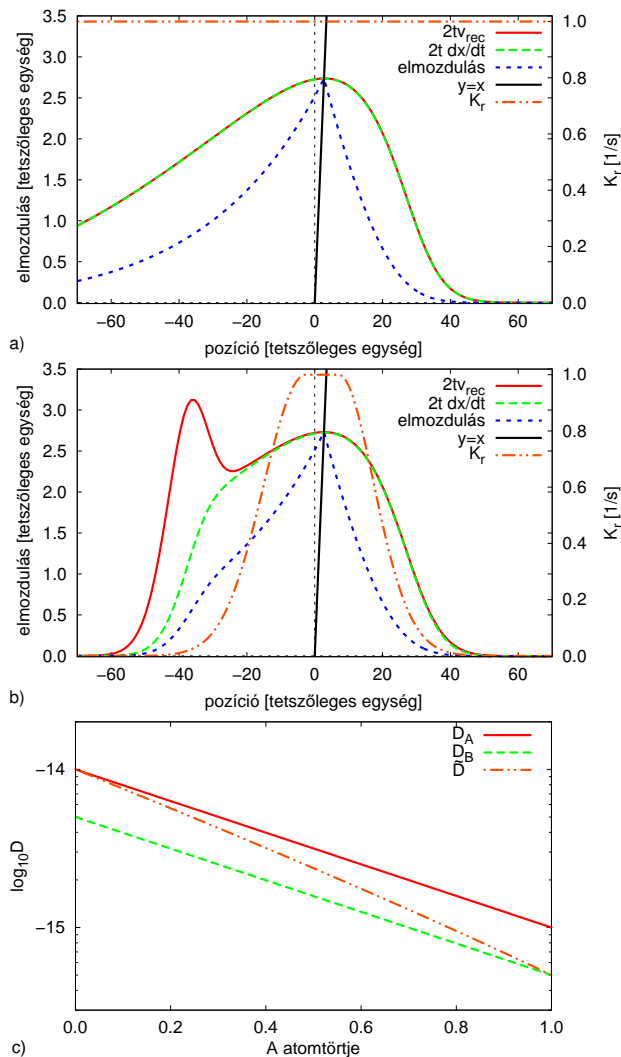
A validálás következő lépéseként M. van Dal és munkatársai Ni-Pd rendszerben kapott kísérleti eredményeinek reprodukcióját végeztük el. A kísér-

letben a már említett multifóliás rendszerben vizsgálták a ThO_2 markerek elmozdulását. Az eltolódásokból aztán kiszámolták a sebességprofil, amiből aztán az intrinszik diffúziós együtthatók összetétel-függését ki tudták számolni.

A számítógépes módszerünk ellenőrzése során fordított sorrendben jártunk el. A kísérlet eredményeképp kapott intrinszik diffúziós együtthatókat adtuk meg a szimuláció bemeneti paramétereinek, és mindenhol ideális vakanciaforrásokat és -nyelőket feltételezve (mikrométeres skálán és multifóliás rendszerben ez jogos feltételezés), lefuttattuk a modellszámolást. A számolások eredményeképp megkaptuk a markerek (szimulációs rács) elmozdulás grafikonját, aminek jellegét aztán összevetettük a kísérletekből kapott adatokkal. Amennyiben a kísérleti rendszerben a számolások elméleti alapjául szolgáló feltételezéseknek megfelelő folyamatok zajlanak le, akkor a kinetikus modellünknek visszafelé ugyanarra az eredményre kell vezetnie. Amint azt a 4.3 ábrán látjuk, a kísérlet és a szimuláció közötti egyezés kiváló.



4.3. ábra. Modellünk validálása. (a) A marker-elmozdulások függvénye (kék, szaggatott vonal) és a sebességprofil (piros, folytonos vonal), kiváló egyezést mutat a kísérleti adatok [73] forrásának 10. és 14. ábrájával. (b) A használt bolyongási diffúziós együtthatók és a kölcsönös diffúziós együttható összetétel-függése. A kísérleti adatpontok forrása: [73], a szerző engedélyével.



4.4. ábra. A rekonstruált és a valódi sebességprofilok összehasonlítása egyenletes és gaussos forrás- és nyelőeloszlással. Az (a) alábra a markerek elmozdulását (kék, szaggatott vonal), az ebből a hagyományos eljárással rekonstruált sebességprofil (piros, folytonos vonal) és a programból exportált valódi sebességprofil (zöld, szaggatott vonal) mutatja, amikor a rendszerben a vakancia források és nyelők eloszlása egyenletes. A (b) alábrán ugyanez látható gaussos vakanciaforrás és -nyelő eloszlás (narancsszínű, kétpontvonal) esetében. A (c) alábra mutatja az összetevők diffúziós együtthatóinak és a kölcsönös diffúziós együtthatónak összetételfüggését.

Vizsgáltuk azt az esetet, amikor a rendszerben a bolyongási diffúziós együtthatók összetétel-függése exponenciális ($D_{\eta}^* = D_{\eta_0}^* \exp(m_{\eta} c_{\eta})$), ahol $\eta = A$ vagy B , de a két együttható hányadosa állandó a teljes összetétel-tartományban. A 4.4.(a) ábra mutatja a markerek elmozdulási profilját és a rekonstruált sebességprofilat abban az esetben, amikor a vakanciaforrások és -nyelők kellően aktívak ahhoz, hogy a teljes folyamat alatt fenntartsák az egyensúlyi vakanciakonzentrációt. A 4.4.(b) ábrán ugyanazt ábrázoltuk abban az esetben, amikor a kezdeti határfelület közelében lévő szimulációs cellákban -a határfelületen mindig megtalálható szennyeződések miatt- ideális vakanciaforrásokat és -nyelőket feltételeztünk ($K_r = 1/s$), de attól távolodva azok aktivitása gaussos lecsengéssel közelít a nullához (a 4.4(b) ábrán narancsszínű kétpontvonallal ábrázolva). Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban a vakanciaforrások és -nyelők ilyen eloszlását gaussosnak fogjuk nevezni. A 4.4.(c) ábra a diffúziós együtthatók összetétel-függését szemlélteti féllogaritmikus ábrázolásban.

A 4.4.(a) alábrája jól mutatja, hogy amennyiben a vakanciaforrások és -nyelők aktivitása elég magas ahhoz, hogy az egyensúlyi koncentrációt mindig mindenhol fenntartsa ($K_r = 1$), akkor a szimulációs módszerből exportált dx/dt sebességprofil tökéletesen egyezik az elmozdulásokból rekonstruált sebességprofillal.

Abban az esetben viszont, amikor a források és -nyelők eloszlása nem egyenletes (4.4.(b) ábra), a két eljárás különböző eredményt ad. Ennek az az oka, hogy az általánosan használt rekonstrukciós algoritmus parabolikus elmozdulást feltételez, ami nem lehetséges, ha a vakanciakonzentráció nem tud egyensúlyi maradni a rendszer egészében. Ez azért fontos eredmény, mert az eltolódási profilból számolt sebességprofil hagyományos eljárás a diffúziós együttható meghatározására, de mint látható, ez a módszer nem alkalmazható, ha nem garantált az egyensúlyi vakanciakonzentráció.

Ez azt mutatja, hogy a makroszkopikus, multifóliás kísérlethez hasonló kísérlet nanoskálán való tervezésénél óvatosan kell eljárni. Felvetődik továbbá az az érdekes kérdés is, hogy anomális diffúziós kinetikát mutató rendszereknél hogyan lehet hasonló kísérletet kivitelezni. Ilyen rendszerek lehetnek a Ge-Si [78, 79] vagy akár szilicidképző rendszerek mint a Co-Si [46] vagy a Cu-Si [18]. Nanoskálán még a teljesen elegyedő rendszerek is, mint például a Cu-Ni, mutathatnak olyan kinetikát, ami a klasszikus várákosoknak ellent mond [80], úgyhogy érdekesek lehetnek hasonló módszerrel való vizsgálat szempontjából. Bár ezeknek a rendszereknek a vizsgálata túlmutat jelen munka keretein, de eredményeinkből egyértelműnek tűnik, hogy a vizsgálatoknak részét kell, hogy képezze valamilyen számítógépes szimuláció. Az itt bemutatott eljárás egy lehetséges módszer lehet a kísérleti eredmények értelmezéséhez.

4.4. Összefoglalás

Megmutattam, hogy a korábban kidolgozott kontinuum modell módosításával jól modellezhető a Kirkendall-effektus nanoskálán. Rámutattam, hogy konstans Darken-féle kölcsönös diffúziós együttható, de a teljes összeteltartományban konstans különbségű intrinszik diffúziós együtthatók esetén a korábban elfogadott analitikus megoldás hibás eltolódási sebességprofil ad.

Validáltam a fejlesztett modellt a Ni-Pd rendszeren végzett multifóliás kísérletek fordított szimulációjával, miszerint a bemeneti paramétereim az intrinszik diffúziós együtthatók voltak, és a szimuláció eredményei a markerek eltolódási profilja és az abból számolt sebességprofilja.

Megmutattam, hogy amennyiben a vakanciaforrások és -nyelők eloszlása és aktivitása nem teszi lehetővé a vakanciák egyensúlyi koncentrációjának fenntartását, akkor az eltolódásokból a hagyományos eljárással számolt sebességprofil nem felel meg a valóságnak, téves lokális maximumokat és minimumokat, és ezzel téves diffúziós együttható értékeket jósolhat.

Eredményeimet teljes mértékben saját fejlesztésű programkódokkal értem el.

A fejezet eredményeihez kapcsolódó közlemények:

J. Tomán, C. Cserháti, Y. Iguchi, Zs. Jánosfalvi, Z. Erdélyi. „*Investigation of the role of vacancy sources and sinks on the Kirkendall-effect on the nanoscale*”. Thin Solid Films 591 (2015), pp. 363-367.

János J. Tomán, Yusuke Iguchi, Bence Gajdics. „*Investigating Kirkendall Effect in Thin Films*”. Defect and Diffusion Forum 369 (2016), pp. 36-41.

5. fejezet

3D sztochasztikus kinetikus átlagtér modell

Az 1.2.1. és 1.2.2. fejezetekben bemutatott, kinetikus átlagtér (KMF) modelleknek van egy nagy hátrányuk. Sztochasztikus fluktuációk vezérelte folyamatok nem szimulálhatók velük. Például egy tútelített szilárdoldatban a spinodán kívüli tartományban a kiválás nukleációja soha nem történik meg a KMF modellben. Sőt, egy spinodán belülről hűtött tökéletesen homogén (a KMF modellben ez minden rácshelyen tökéletesen ugyanazt az összetételezt jelenti) szilárdoldat esetében sem játszódik le a fáziszeváparáció. Tehát ha a rendszer fejlődése során valamilyen energiagáton kell, hogy áthaladjon a szabadenergia további csökkentése érdekében, a KMF eljárás kudarcot vall. Az elsőfajú fázisátalakulások fontos lépése a kezdeti (nukleációs) gát leküzdése. A sztochaszticitás bevezetése a kinetikus átlagtér modellbe megnyitja a lehetőséget az elsőfajú fázisátalakulások modellezésére, de továbbra is megőrzi a KMF jó tulajdonságait.

5.1. Langevin-zaj bevezetése¹

A Brown-mozgás jelenségköréből régóta jól ismert a zaj problémája. Fontos, hogy a determinisztikus világképbe a sztochasztikus faktor oly módon kerüljön be, hogy a fázisrajektória folytonos maradjon – elkerülve a fázistérbeli ugrásokat –, ezért a zajt nem a koordinátákhoz vagy a sebességhez rendeljük, hanem az erőhatáshoz (gyorsuláshoz). A browni részecskére ható erő így reprezentálható két – viszkózus és sztochasztikus – erőhatás összegeként, amiket Newton II. törvényébe behelyettesítve:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\zeta\vec{v} + \frac{\vec{F}_{\text{stoch}}}{m}, \quad (5.1)$$

ahol ζ a csillapítási együttható. A sztochasztikus erő \vec{F}_{stoch} és a megfelelő sztochasztikus gyorsulás $\vec{a}_{\text{stoch}} = \vec{F}_{\text{stoch}}/m$ időbeli korreláció nélküli véletlen

¹A munka során aktívan részt vettem a különböző lehetséges algoritmusok fejlesztésében, számítógépes megvalósításában és tesztelésében.

változóként kezelendők. Ennek megfelelően a korrelációs függvényük a Dirac delta függvény:

$$\langle \vec{a}_{\text{stoch}}(t), \vec{a}_{\text{stoch}}(t') \rangle = A_n \delta(t-t'), \quad (5.2)$$

ahol a $\langle \rangle$ a sokaságra vagy – az ergodicitási tételre való tekintettel – az időre vett átlagolást jelenti, A_n pedig a zaj amplitúdója. Numerikus megoldásokban, amikor az idő diszkrét dt időlépésekben telik:

$$\langle \vec{a}_{\text{stoch}}(t_i), \vec{a}_{\text{stoch}}(t_j) \rangle = \frac{A_n}{dt} \delta_{i,j}. \quad (5.3)$$

Ebben a megvalósításban az eredmény (az átlagértékek) nem függ az időlépéstől. Fizikailag ez úgy értelmezhető, hogy az egy időlépés alatti sebességváltozást rögzítjük. Az ilyen, memória nélküli zajt Langevin-zajnak nevezzük. [81] A zajamplitúdót a browni részecskék és a környező, fluktuáló közeg termodinamikai egyensúlya határozza meg.

A zajt a kinetikus átlagtér modellbe annak figyelembe vételével vezetjük be, hogy az egyenletek csak első időderiváltat tartalmaznak, másodikat nem (a rendszernek nincs tehetetlensége). Ennek megfelelően feltételezhetjük, hogy a zajamplitúdót a numerikus megvalósításban nem dt -vel, hanem \sqrt{dt} -vel kell osztani. Ugyanakkor azt is el kell döntenünk, hogy miben jelentkezzen ez a zaj. Az összetételbe bevezetett zaj (véletlenszerű változás) minden időlépésben minden rácshelyen nem a legjobb ötlet, mivel az összetételváltozás sebességében ez szingularitásokhoz vezet. Tehát a zajt inkább az összetételváltozás okához kell rendelnünk – a szomszédos rácshelyek közötti mikroáram-sűrűségekhez, lényegében az ugrási frekvenciához. Ezt legalább kétféleképpen megtehetjük: a determinisztikus ugrási frekvenciák véletlenszerű, additív módosításával, vagy az ugrási frekvenciában szereplő aktivációs energia sztochasztikus megváltoztatásával. Munkánkban az első módszer bemutatására vállalkozunk. Ennek megfelelően az i -edik rácshelyen az A összetevő megtalálási valószínűségének (összetételének) megváltozása az 1.54 egyenlet helyett immáron:

$$\frac{dc_i}{dt} = - \sum_{j=1}^Z \left[c_i (1 - c_j) \left(\Gamma_{i,j} + \delta\Gamma_{i,j}^{\text{Lang}} \right) - (1 - c_i) c_j \left(\Gamma_{j,i} + \delta\Gamma_{j,i}^{\text{Lang}} \right) \right]. \quad (5.4)$$

A $\delta\Gamma^{\text{Lang}}$ képviseli a bevezetett zajt, ami az általunk bevezetett formában:

$$\delta\Gamma_{i,j}^{\text{Lang}} = \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \sqrt{3} (2u - 1) \quad (5.5)$$

ahol u egy $[0,1[$ intervallumon értelmezett, egyenletes eloszlású pszeudovéletlenszám. Könnyen belátható, hogy a $\sqrt{3}(2u-1)$ véletlen kifejezés átlagos négyzetes értéke 1. A nevezőben szereplő \sqrt{dt} -nek köszönhetően a koncentráció szórása a rendszerben nem fog függeni az időlépés megválasztásától.

Tulajdonképpen a modell ezzel készen is van. Az (1.55), (1.57), (5.4) és (5.5) egyenleteket felhasználva egy kristályrács pontjaira, a rendszer időfejlődése kiszámolható. Amennyiben a számolást $A_n = 0$ paraméterérték mellett végezzük, a szimuláció egy 3D kinetikus átlagtér számolás, azonban A_n növekvő értékével a rendszer egyre inkább sztochasztikussá válik, érteve ezalatt, hogy a rendszerben a rácshelyeken a megtalálási valószínűségek szórása egyre növekszik.

5.2. Algoritmus²

Munkánk során a fenti, kicserélődéses mechanizmusra épülő algoritmust valószínűsítettük meg, és használtuk. Az időfejlődés kiszámolása gyakorlatilag az (5.4) egyenlet megoldását jelenti. Az összegzésben lévő kifejezés első fele a kimenő A atomok, a második fele a bejövő A atomok mikroáram-sűrűségét jelenti. Ugyanakkor minden rácshely bejövő atomi áramsűrűsége egy másik rácshely kimenő atomi áramsűrűsége, úgyhogy a számítógépes algoritmus megvalósításánál elegendő csak a kimenő áramsűrűségeket számolni. Az egyenlet megoldását dimenziótlan alakjában végezzük. Ennek megfelelően bevezetjük a dimenziótlan időt

$$\tau \equiv \Gamma_0 t, \quad (5.6)$$

a dimenziótlan zajamplitúdót

$$\tilde{A}_n \equiv \frac{A_n}{\sqrt{\Gamma_0}}, \quad (5.7)$$

és a dimenziótlan ugrási frekvenciát

$$\tilde{\Gamma}_{i,j} \equiv \frac{\Gamma_{i,j}}{\Gamma_0}. \quad (5.8)$$

Munkánk publikálásával egyidőben szabadon elérhetővé tettük az algoritmust megvalósító forráskódot. [82] A program bemenete egy szöveges fájl, amiben az alábbi paramétereket szükséges megadni.

²Az itt részletezett algoritmus fejlesztésében aktív szerepet vállaltam, és a publikálásra került számítógépes kódot én fejlesztettem.

- seed: a pszeudovéletlenszám-generátor inicializálásához
- N_x, N_y, N_z : a szimulált rendszer méretei, ahol az FCC egységcella mérete $2 \times 2 \times 2$. A periodikus határfeltétel miatt mindegyik értéknek párosnak kell lennie. Így a rendszert alkotó rácshelyek száma $N_x \times N_y \times N_z / 2$.
- M/kT : dimenziótlan diffúziós aszimmetria paraméter
- V_r/kT : dimenziótlan reguláris szilárdoldat paraméter
- \tilde{A}_n : dimenziótlan zajamplitúdó
- $d\tau$: az időlépés nagysága a numerikus megoldás során
- állapotok kimentési gyakorisága
- kimenteni kívánt állapotok száma (a kezdeti állapotot nem számítva)
- \bar{c} : a rendszer kiindulási átlagösszetétele (minden rácshely ebből az összetételből indul)

A program a kimenetét az OVITO [83] vizuális megjelenítő szoftver számára olvasható formában menti el.

Fontos megjegyezni, hogy ha a zaj okozta összetétel-fluktuációk a c_i vagy az $(1-c_i)$ értékekhez képest nagyok, akkor előfordulhat, hogy valamely rácshelyen a megtalálási valószínűség (atomtört) kilép a $[0; 1]$ intervallumból, ami – mivel természetellenes – valamilyen kezelési algoritmust igényel. Erre legalább két különböző megközelítés létezik. Az első, hogy attól függően, hogy egy rácshelyen a megtalálási valószínűség mennyire van közel a $[0; 1]$ tartomány széleihez, módosítjuk a zaj kifejezését, és elkerüljük az ilyen helyzeteket. A másik, hogy a zajt nem módosítjuk, de az összetételek frissítése után a $[0; 1]$ intervallumon kívül eső anyagmennyiséget valamilyen, fizikailag értelmes módon újra elosztjuk a rendszerben. A számítógépes megvalósítás szempontjából a második módszer egyszerűbb és egyértelműbb, úgyhogy annak megvalósítása mellett döntöttünk.

Az alapötlet, hogy a számolási ciklust két részre osztjuk: átlagtér és zaj. Az elsőben az (5.4) egyenletből dc_i -t a $\delta\Gamma_{i,j} = 0$ feltételezés mellett számoljuk ki minden rácshelyre (nevezzük ezt az értéket $dc_i^{\text{mean-field}}$ -nek). Azután leellenőrizzük, hogy $c_i + dc_i^{\text{mean-field}}$ belül maradna-e a $[0; 1]$ tartományon, ha frissítenénk az összetételt. Fontos azonban, hogy ebben a pillanatban ezt a frissítést még nem hajtjuk végre! Amennyiben az összetétel elhagyja a $[0; 1]$ tartományt, akkor a KMF megoldás instabil, a program újraindítása szükséges csökkentett $d\tau$ értékkel. Ha azonban az összetétel belül marad a tartományon, akkor a második lépésben kiszámoljuk a zajból eredő összetételváltozást, ezúttal a $\Gamma_{i,j} = 0$ feltételezéssel élve (jelöljük ezt dc_i^{Lang} -gal). Ezután frissítjük az összetételt minden rácshelyen: $c_i = c_i + dc_i$, ahol $dc_i = dc_i^{\text{mean-field}} + dc_i^{\text{Lang}}$. Most ismételten ellenőrizzük, hogy az új összetétel minden rácshelyen belül maradt-e a $[0; 1]$ tartományon. Amennyiben

nem, akkor a tartományon kívüli anyagmennyiséget ($c_i > 1$ esetén extra A , $c_i < 0$ esetén extra B) eloszlatjuk a környező rácshelyek között. Az elosztást azonban nem egyenlő mértékben tesszük meg, hanem a rácshelyen lévő összetételek függvényében. Az A atomok szétoztásánál arra a rácshelyre jut több anyag, amelyik távolabb van a tiszta A ($c_j = 1$) összetételtől. Hasonlóan, amikor az extra B anyagmennyiséget kell szétoztanunk, akkor az a szomszédos rácshely kap többet, amelyik távolabb van a tiszta B ($c_j = 0$) állapottól. A szétoztás után újra leellenőrizzük a rendszert, és amennyiben továbbra is van a $[0; 1]$ tartományon kívüli összetétellel rendelkező rácshely, a program újraindítása szükséges kisebb dt értékkel.

Természetesen más kezelési eljárások is lehetségesek, de fontos megjegyeznünk, hogy ez az algoritmus csak akkor válik aktívvá, ha a folyamat a rendszer egyes részeit közel viszi a tiszta A vagy tiszta B állapotokhoz, például fázisseparatoráció nagyon kis oldékonyságok mellett. A dolgozat eredményei olyan esetekből származnak, amikor a rendszer működésére nem lehetett számottevő hatással a fenti visszaosztási algoritmus jellege.

Sztochasztikus modell lévén a jó minőségű pszeudo-véletlenszámok biztosítása fontos a modell megbízhatóságához. A közzétett kód a sztenderd C++11 implementációban szereplő Mersenne-Twister MT19937 [84] algoritmust használja a készítő útmutatásainak megfelelően.

5.3. Eredmények³

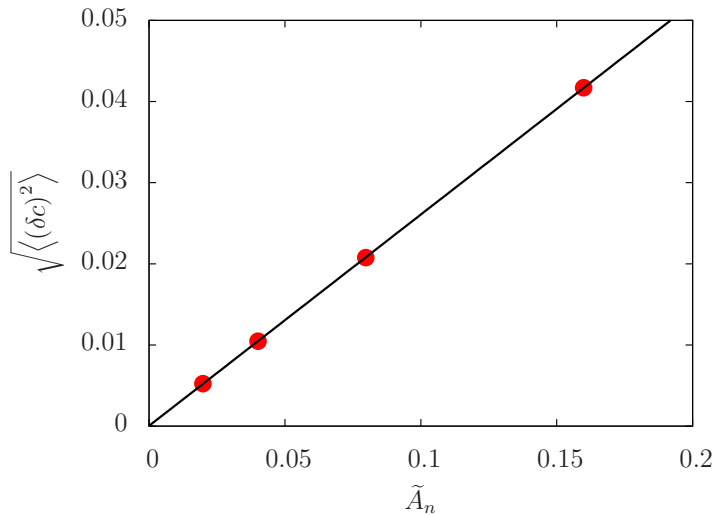
Analitikusan is megmutatható, hogy ideális szilárdoldatban ($V = 0$) összetételfüggetlen és egyenlő diffúziós együtthatók esetén ($M = 0$) a rendszerben a Langevin-zaj hatására létrejövő összetétel-fluktuációk (δc , átlagösszetételtől való eltérések) és a zaj amplitúdója között az alábbi összefüggés áll fenn ([85] Supplementary Materials 1.):

$$\sqrt{\langle (\delta c)^2 \rangle} = \frac{\bar{c}(1-\bar{c}) A_n}{\sqrt{\Gamma_0}}, \quad (5.9)$$

ahol \bar{c} a szilárdoldat átlagos összetétele.

A modell vizsgálatához különböző zajamplitúdó értékek mellett végeztünk szimulációkat. A kezdetben homogén rendszerben a szimuláció elindítását követően az átlagos négyzetes eltérés növekszik, amíg el nem ér egy aszimptotikus értéket, ami körül fluktuál a továbbiakban. Ezeket az

³Az SKMF szimulációkat, valamint az adatok feldolgozását és kiértékelését az általam fejlesztett programkódokkal végeztem.



5.1. ábra. Az összetétel szórása stacionárius állapotban a zajamplitúdó függvényében. Az átlagösszetétel $\bar{c} = 0,5$.

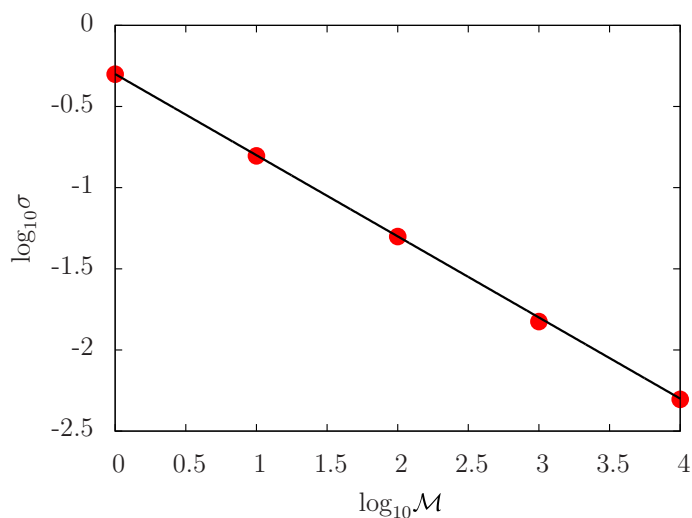
aszimptotikus értékeket ábráztuk a dimenziótlan zajamplitúdó függvényében az (5.1). ábrán együtt az (5.9) egyenlet által jósolt elméleti görbével.

Ugyanezeket a számolásokat elvégeztük 50 – 50%-os szilárdoldatokra egyvakancia, tartózkodási idő kinetikus Monte Carlo módszert [86] alkalmazva. A periodikus határfeltételeket alkalmazó szimulációs cella 499 atomot és egy vakanciát tartalmazott FCC elrendezésben. A mindig azonos, véletlenszerű elrendezésből indított, 80 Monte Carlo lépésig (500·80 vakanciaugrásig) tartó szimulációt 10^4 számú alkalommal ismételtük meg. Minden szimuláció végén minden rácshelyhez attól függően, hogy A atom, B atom vagy vakancia volt rajta, megfelelően 1, 0 vagy 0,5 értéket rendeltünk. Azután minden rácshelyen \mathcal{M} számú végeredményt kiátlagolva, a rendszerben kaptunk 500 db 0.5 körül szóró értéket (lásd az 5.1. táblázatot). Ezek az értékek annál közelebb vannak 0.5-höz, minél nagyobb \mathcal{M} . Kiszámolható ennek az 500 értéknek a szórása (σ_{KMC}). Ezt a számolást elvégeztük $\mathcal{M} = 1, 10, 100, 1000$ és 10000 esetére, és az eredményeket az 5.2. ábrán foglaltuk össze kétszer logaritmikus ábrázolásban.

Mint az 5.2. ábrán látható, az adatpontok logaritmikus skálán tökéletesen illeszkednek egy -0.5 meredekségű egyenesre. A függőleges tengelymetszet értéke $-0.3 = \log_{10} 0.5$, ami viszonylag nyilvánvaló, mivel $\mathcal{M} = 1$ esetén $\sigma_{KMC} = 0.5$, tekintve, hogy ugyanannyi A és B atom van a rendszerben.

5.1. táblázat. A KMC eredmények analizésének alapelve. Minden KMC futtatás végén megvizsgáljuk a rácshelyeket (rh.), és attól függően, hogy A atom, B atom vagy vakancia volt rajta, megfelelően 1, 0 vagy 0,5 értéket rendelünk hozzájuk. Az utolsó sor azt mutatja, hogy \mathcal{M} számú futtatás vég-eredményét kiátlagolva minden rácshelyhez egy megtalálási valószínűséget rendelhetünk, amelyek szórását kiszámolhatjuk a rendszerben.

| | 1. rh. | 2. rh. | 3. rh. | ... | 500. rh. | |
|---------------------------|--------|--------|--------|-----|----------|-------------------------------|
| 1. KMC futt. | 1 | 1 | 0 | ... | 1 | |
| 2. KMC futt. | 1 | 0 | 1 | ... | 0 | |
| 3. KMC futt. | 0 | 0 | 1 | ... | 1 | |
| ⋮ | | | | ⋮ | | |
| \mathcal{M} . KMC futt. | 0 | 0 | 0 | ... | 1 | |
| Átlag | 0.5113 | 0.5049 | 0.5132 | ... | 0.4892 | $\sigma = 4.96 \cdot 10^{-3}$ |



5.2. ábra. Az összetétel szórása (σ) kiátlagolt kinetikus Monte Carlo állapotok számának (\mathcal{M}) függvényében. Mindkét tengelyen az értékek 10-es alapú logaritmusát ábrázoltuk. Az átlagösszetétel $\bar{c} = 0,5$.

Ezek alapján:

$$\sigma_{KMC} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}} . \quad (5.10)$$

A fenti kifejezés analitikusan is levezethető ([85] Supplementary Materials 2.). Tetszőleges \bar{c} összetétel esetén az (5.10) helyett azt kapjuk, hogy:

$$\sigma_{KMC} = \sqrt{\bar{c}(1-\bar{c})} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}} . \quad (5.11)$$

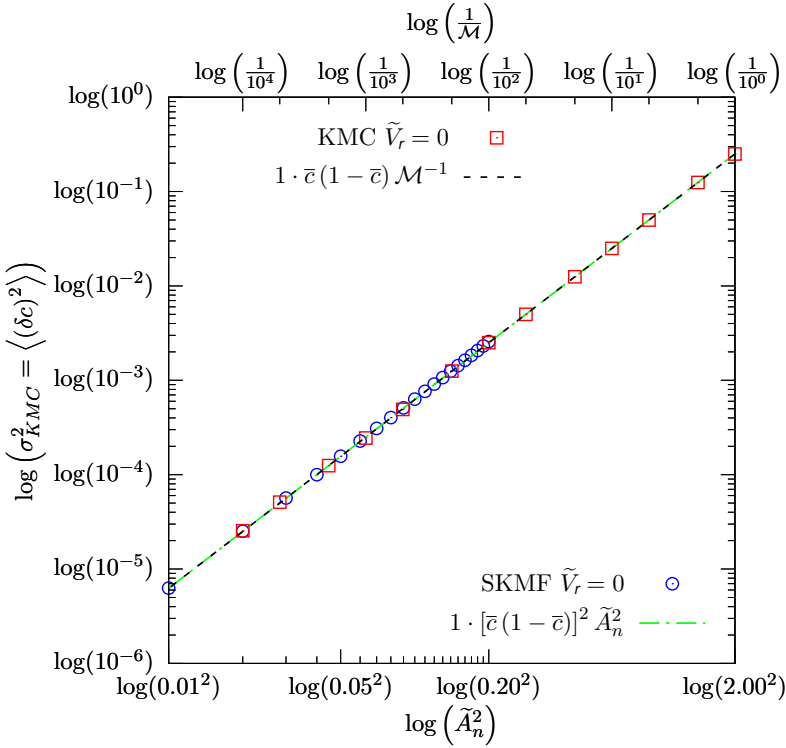
Mint látható, $\mathcal{M} \rightarrow \infty$ esetén $\sigma_{KMC} \rightarrow 0$. Ez azt jelenti, hogy ha végtelen sok KMC szimulációt átlagolunk ki, a rácshelyek összetételének szórása nullára csökken, ami épp annak az esetnek felel meg SKMF szimulációban, amikor $A_n = 0$ (tehát KMF esetben). Ez azt jelentheti, hogy talán van értelme kapcsolatot keresni \mathcal{M} és A_n között. Összevetve az (5.9) és az (5.11) egyenleteket ($\sqrt{\langle (\delta c)^2 \rangle} = \sigma_{KMC}$) arra juthatunk, hogy:

$$\mathcal{M} = \frac{\Gamma_0}{\bar{c}(1-\bar{c}) A_n^2} . \quad (5.12)$$

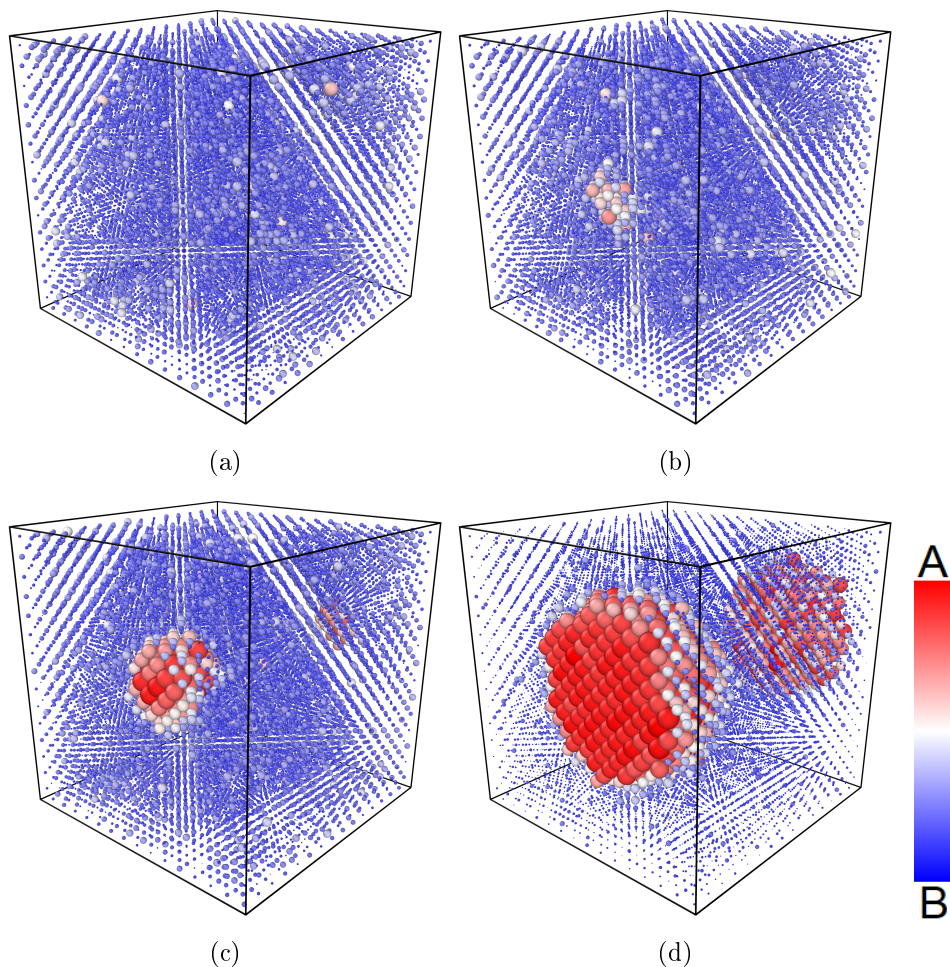
Ez az összefüggés megadja tehát, hogy hányszor kell egy KMC szimulációt lefuttatni és összeátlagolni, hogy ugyanazt a statisztikai eredményt kapjuk, mint egy SKMF szimuláció A_n zajamplitúdóval; vagy fordítva, egy adott A_n zajamplitúdóval futtatott SKMF szimuláció hány KMC szimuláció átlagának felel meg. Ez világosan mutatja az SKMF módszer hatékonyságát. Az (5.12) egyenlet azt is mutatja, hogy A_n értékének szabályozásán keresztül az SKMF módszer a KMC és KMF esetek között hangolható. Ennek az összefüggésnek a helyességét széles tartományban teszteltük, ennek eredménye látható az 5.3. ábrán.

Annak érdekében, hogy ellenőrizzük és szemléltessük a módszer alkalmazhatóságát, bemutatjuk, hogy amennyiben a rendszer nem ideális, az ugrási frekvenciába bevezetett fluktuációk képesek a metastabil állapotban lévő (az oldékonysági határ és a spinodális tartomány között), túltelített szilárdoldat esetében nukleációt és fázisszeparálódást előidézni. Az 5.4. ábrán egy ilyen szimuláció különböző állapotait tekinthetjük meg. Ebben az esetben a periodikus határfeltétellel vizsgált szimulációs doboz mérete akkora volt, hogy az adott összetételen csak egy nukleusz keletkezzen benne.

A reguláris szilárdoldatokban bekövetkező fluktuációk statisztikai vizsgálatát és KMC-vel való összehasonlítását is elvégeztük, de dolgozatomnak nem célja azoknak az eredményeknek a kifejtése, tekintve, hogy azok Jáger



5.3. ábra. Az ideális szilárdoldatban fellépő koncentrációfluktuációk szórásnégyzetének arányossága SKMF modellben a zajamplitúdó négyzetével (\tilde{A}_n^2 , alsó x -tengely), valamint a kiátlagolt Monte Carlo állapotok számának reciprokával (\mathcal{M}^{-1} , felső x -tengely). Az egyenes vonalak nem illesztések eredményei, hanem az analitikusan várt eredmények a négyzetre emelt (5.9) és az (5.11) egyenletek alapján.



5.4. ábra. Példa egy nukleáció és növekedés folyamatán keresztül lezajló fáziszeparációra az SKMF módszerben. A rácshelyeken lévő gömbök sugara és színe az A atomok megtalálási valószínűségével változik. A futtatás paraméterei: $N_x = N_y = N_z = 30$, $M/(kT) = 0$, $V_r/(kT) = 0.4$, $\bar{c} = 0.1$, $\tilde{A}_n = 0.4$, $d\tau = 0.01$. Az (a) alábbián a metastabil szilárdoldat egy pillanatképe látható az ugrási frekvenciába bevezetett zaj okozta összetétel-fluktuációkkal. A (b) alábbián a véletlenszerűen kialakult nukleusz figyelhető meg. (c) mutatja a nukleáció utáni növekedés egy pillanatát, míg a (d) alábbián a rendszer végső (dinamikus) egyensúlyi állapotának pillanatképe látható.

Gabriella doktori disszertációjának képezik majd részét. A [87] publikációban megmutattuk, hogy a dolgozatomban ideális szilárdoldatokra megállapított kapcsolat az SKMF módszerbe bevezetett zaj amplitúdója és az átlagolt KMC állapotok között reguláris szilárdoldatok esetében is fennáll.

Az SKMF módszerben a zaj hatására bekövetkező csíráképződés lehetőséget nyújtott arra, hogy fázisszeparálódó rendszerekben lezajló nukleáció és növekedés korai szakaszát modellezzük. Ezután az adatokat a francia partnereink által készített, nagy méretekből és hosszú időskálán hatékonyabb, de fluktuációkat nem tartalmazó fázismező eljárásba importálva az érési folyamatot is modelleztük. A két módszer így együtt egy multiskálás szimulációs eljárást tesz lehetővé [88]. Ez az eredmény Gajdics Bence Dániel doktori dolgozatának részét képezi.

Publikálása óta az SKMF módszer sok területen bizonyította már hasznosságát (pl. kiválás, spinodális bomlás, szabad felületek modellezése, összetétfüggő kölcsönhatások, trésszer diffúzió, rendeződés) [88–93], és a két kutatócsoport folyamatosan dolgozik az eljárás fejlesztésén, hogy tovább növelje rugalmasságát és alkalmazhatóságát. Ezen túl Debrecenben három diplomamunka, egy szakdolgozat és egy OTDK különdíjas TDK dolgozat módszertani alapját szolgáltatta az eljárás, valamint Gajdics Bence Dániel doktorandusz hallgató disszertációjának gerincét is az SKMF modell fejlesztései és az azok alapján kapott eredmények adják.

5.4. Összefoglalás

A háromdimenziós kinetikus átlagtér modellbe az ugrási frekvencián keresztül bevezetett Langevin-zaj segítségével egy új, sztochasztikus kinetikus átlagtér modellt hoztunk létre, ami hangolható módon ötvözi a determinisztikus átlagtér modell és a sztochasztikus Monte Carlo módszer előnyeit.

Megmutattuk, hogy ideális szilárdoldatokban az ugrási frekvenciába bevezetett Langevin-zaj okozta összetétel-fluktuációk adott zajamplitúdó esetén megfeleltethetők meghatározott számú, független Monte Carlo szimuláció végállapotának átlagolásával kapott eredményben megjelenő fluktuációknak.

Megmutattuk, hogy az eljárásba bevezetett sztochasztikusság képes a nukleációs gáton keresztülendíteni a metastabil állapotban lévő fázisszeparálódó rendszert, és előidézni a kritikus nukleusz véletlenszerű kialakulását majd növekedését az egyensúlyi állapot eléréséig.

Meghatározó módon részt vettem a modell kifejlesztésében, tökéletesítésében és tesztelésében. A modell fejlesztése heteken keresztül, rendkívül intenzív, hat fős, személyes konzultációk során történt, úgyhogy a végeredményben nehezen elkülöníthető az egyes személyek hozzájárulása. Több független programkód közül végül az általam C++ nyelven írt verziót tettük publikussá a projektnek szánt honlapon.

A fejezet eredményeihez kapcsolódó közlemény:

Zoltán Erdélyi, Mykola Pasichnyy, Volodymyr Bezpachuk, János J. Tomán, Bence Gajdics, Andriy M. Gusak. „*Stochastic kinetic mean field model*”. Computer Physics Communications 204 (2016), pp. 31-37.

6. fejezet

Összefoglalás

Dolgozatomban bemutattam a nanoskálájú atommozgási folyamatok (diffúzió és szilárdtest-reakció) modellezésére alkalmas szimulációs modellek és programkódok fejlesztése és alkalmazása terén elért eredményeimet.

1.1 A szilicid fázisok triréteg kísérletekben tapasztalt, aszimmetrikus növekedési kinetikájának megmagyarázása céljából számítógépes szimulációkat végeztem, amelyekhez a modellt és a programkódot magam fejlesztettem. A szakirodalomban található termodinamikai paramétereket felhasználva, azok minimális módosításával előállítottam a kísérletekben megjelenő szilárdoldat és szilicid fázisok szabadenergia-görbéit, amelyek közötti közös érintőket szintén saját fejlesztésű kóddal megkeresve, kitábláztam a különböző összetételekhez tartozó kémiai potenciál értékeket, amikkel a számítógépes szimulációk elvégezhetőek voltak.

1.2 Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a jelenségre egy lehetséges magyarázat, hogy azon az oldalon, amelyen a szilicid fázisnak megfelelő összetételű keverék vastagabb, ott a határfelületek is elmosottabbak. Ez, kiegészítve azzal, hogy a szilicid fázisokban a diffúzió gyorsabb (teljes keverési séma), a fázis gyorsabb kezdeti nukleációja mellett gyorsabb fázisnövekedést is okoz ugyanazon az oldalon.

2.1 Megmutattam a korábban publikált eljárást ért kritikák jogosulatlanságát és a módszer helyességét, valamint továbbfejlesztettem azt, hogy képes legyen a határfelületi gát hatásainak leírására. A szerzőtársakkal megtalált, egzakt analitikus megoldásokkal való összehasonlítással igazoltam a szimulációs módszer kvantitatív helyességét. A termékfázisok vastagsága nagy pontossággal megegyezik az analitikus és a kinetikus megoldás esetében.

2.2 A fázisdiagram kétfázisú, „tiltott” tartományaihoz rendelt, formálisan lecsökkentett diffúziós együttható segítségével reprodukáltam a modellel a határfelületi transzportgátak fizikai tulajdonságait. Megmutattam, hogy a bevezetett lassítási együttható egyenesen arányos a fenomenologikus gát együtthatóval, ami lehetővé teszi a határfelületi gát rendkívül transzparens skálázását.

2.3 Levezettem a lassítási együttható és a lineáris növekedési ütem közötti kvantitatív összefüggést, ami a gyakran használt Deal–Grove-modellnél lényegesen pontosabb eredményt ad.

3.1 Megmutattam, hogy a Stuttgarti Egyetemmel való együttműködés eredményeképp korábban publikált, kontinuum modell módosításával jól modellezhető a Kirkendall-effektus nanoskálán.

3.2 Rámutattam, hogy konstans Darken-féle kölcsönös diffúziós együttható, de a teljes összetétel tartományban konstans különbségű intrinszik diffúziós együtthatók esetén a korábban elfogadott analitikus megoldás hibás eltolódási sebességprofil ad.

3.3 Validáltam a fejlesztett modellt a Ni-Pd rendszeren végzett multifóliás kísérletek fordított szimulációjával, miszerint a bemeneti paramétereim az intrinszik diffúziós együtthatók voltak, és a szimuláció eredményei a markerek eltolódási profilja és az abból számolt sebességprofilja.

3.4 Megmutattam, hogy amennyiben a vakanciaforrások és -nyelők eloszlása és aktivitása nem teszi lehetővé a vakanciák egyensúlyi koncentrációjának fenntartását, akkor az eltolódásokból a hagyományos eljárással számolt sebességprofil nem felel meg a valóságnak, téves lokális maximumokat és minimumokat, és ezzel téves diffúziós együttható értékeket jósolhat.

4.1 A háromdimenziós kinetikus átlagtér modellbe az ugrási frekvencián keresztül bevezetett Langevin-zaj segítségével, munkatársaimmal közösen kifejlesztettem egy új, sztochasztikus kinetikus átlagtér modellt, ami hangolható módon ötvözi a determinisztikus átlagtér modell és a sztochasztikus Monte Carlo módszer előnyeit. Több független programkód közül végül az általam C++ nyelven írt verziót tettük publikussá a projektnek szánt honlapon.

4.2 Munkatársaimmal megmutattam, hogy ideális szilárdoldatokban az ugrási frekvenciába bevezetett Langevin-zaj okozta összetétel-fluktuációk adott zajamplitúdó esetén megfeleltethetők meghatározott számú, független kinetikus Monte Carlo szimuláció végállapotának átlagolásával kapott eredményben megjelenő fluktuációknak. Megadtuk a matematikai összefüggést, ami egyértelmű kapcsolatot teremt a kiátlagolt Monte Carlo állapotok és a stochasztikus kinetikus átlagtér modellben használt zajamplitúdó között.

4.3 Munkatársaimmal közösen megmutattam, hogy az eljárásba bevezetett sztochasztikuság képes a nukleációs gáton keresztüllandítani a metastabil állapotban lévő fáziszevárlódó rendszert, és előidézni a kritikus nukleusz véletlenszerű kialakulását majd növekedését az egyensúlyi állapot eléréséig.

Chapter 7

Summary

In my dissertation, I presented my achievements in the field of development and application of models and program codes to simulate atom movements (diffusion and solid-state reaction) on the nanoscale.

1.1 To explain the asymmetric growth kinetics of the silicide phases in experiments on tri-layer samples, I performed computer simulations for which the model and the program code were developed by myself. Using the available thermodynamic parameters in the literature with minor modifications, I created the free energy curves of the solid solution and compound phases seen in the experiments. Using another program code developed by myself I found the common tangent lines of these free energy curves and then list the composition-dependent chemical potential values that could be used to perform the simulations.

1.2 Based on the simulation results, I concluded that one possible explanation to explain the asymmetric growth of silicides in tri-layer samples is that on the side where the stoichiometric mixture is thicker in the beginning, the interfaces are also wider, more diffuse. This, accompanied by the fact that diffusion is faster in the silicide phases (total mixing mode), results not only in faster nucleation of the product phases but also faster growth at the beginning.

2.1 I showed the unjustified nature of the critical comments about the original model, proved its correctness, and developed it further to be able to describe the effects of interface barriers. I showed the quantitative correctness of the simulation method by comparing its results to the exact analytical solutions found together with my colleagues. The thicknesses of the product phases match with a high degree of precision in the analytical and kinetic solutions.

2.2 By using a formally lowered diffusion coefficient in the „forbidden” two-phase regions of the phase diagram, I reproduced in the model the physical properties of the interface transport barriers. I showed that the introduced deceleration coefficient is inversely proportional to the phenomenological barrier coefficient, and this makes very transparent scalability of the interface barriers possible.

2.3 I deduced the quantitative expression connecting the introduced deceleration coefficient and the linear growth rate, and it gives much more precise results than the often used Deal-Grove model.

3.1 I showed that the Kirkendall effect can be modelled on the nanoscale by a modified version of the continuum model that was published earlier and was developed in collaboration with the University of Stuttgart.

3.2 I showed that previously accepted analytical solution gives erroneous marker shift velocity profile for two species with a constant difference in their intrinsic diffusion coefficients in the whole composition range with also constant Darken diffusion coefficient.

3.3 I validated the developed model by the inverted simulation of the multifoil experimental results of the Ni-Pd system: that is I used the intrinsic diffusion coefficients as input parameters, and the simulation results were the marker displacement and the marker velocity profiles.

3.4 I showed that if the vacancy sinks and sources cannot maintain the equilibrium vacancy concentration due to their distribution and activity, then the velocity profiles calculated in the usual way from the marker displacement profiles are different from the real velocity profiles. These derived profiles can show artificial local minima and maxima and, as a consequence, predict false diffusion coefficient values.

4.1 I developed with my colleagues a new, stochastic kinetic mean-field model by introducing a Langevin noise into the jump frequency of three-dimensional kinetic mean-field model. The new technique combines the advantages of the deterministic mean-field model and the stochastic Monte Carlo method in a tunable way. From multiple independent program variants, we published my C++ code on the project's website.

4.2 With my colleagues I showed that in ideal solutions the noise introduced in the jump frequency results in composition fluctuations that equal the inhomogeneities present in data calculated by averaging a finite number of independent kinetic Monte Carlo (KMC) states. We gave a direct mathematical relationship between the noise amplitude of the stochastic kinetic mean-field model and the averaged KMC states.

4.3 I showed with my colleagues that the fluctuations we introduced into the method can overcome the nucleation barrier of a metastable phase separating system, form critical nuclei and grow them until the equilibrium state is reached.

Köszönetnyilvánítás

Mesterképzésem során a külföldön élő és dolgozó magyar kollégáimtól azt a jótanácsot kaptam, hogy a doktori téma választásakor egyetlen egy dolgot tartsak szem előtt: ne foglalkozzak a témával, ne foglalkozzak az ösztöndíj mértékével, ne vegyek számításba semmi mást, csak a témavezető személyét. Megfogadtam a javaslatukat. Minden bizonnyal az egyik legfontosabb jótanács volt, amit valaha kaptam, és ezért hálás vagyok nekik.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek és sok szempontból mentoromnak, Dr. Erdélyi Zoltánnak, aki diplomamunkás korom óta a legnagyobb körültekintéssel és figyelemmel egyengeti a pályafutásomat, és felülyeli szakmai fejlődésemet. Elmondhatatlanul sokat jelent a tudat, hogy mindig számíthatok a segítségére és támogatására.

Köszönettel tartozom Dr. Guido Schmitznek a Stuttgarti Egyetemről és Dr. Andriy Gusaknak a Cherkasy-i Egyetemről, akiktől a közös munka során rengeteget tanultam, és akik nagy segítségemre voltak a dolgozatban közölt eredmények elérésében.

Köszönöm Dr. Cserhádi Csabának, hogy útmutatásával és tanácsaival irányította a Kirkendall-effektussal kapcsolatos munkámat.

Hálával tartozom a Szilárdtest Fizikai Tanszék minden volt és jelenlegi munkatársának, hogy egy ilyen nagyszerű közösségben dolgozhatok.

Köszönettel tartozom mindenkinek, akitől valaha bármit is tanultam, legyen szó barátról, tanárról, diákról vagy vadidegenről.

Végül, de nem utolsósorban szeretnék köszönetet mondani a családomnak, akik támogatása és segítsége nélkül nem tarthatnék itt. A hála, amivel Szüleimnek tartozom, szavakkal ki nem fejezhető.

A dolgozat elkészültét és a kutatásokat a következő projektek támogatták: OTKA-NF101329, TÁMOP 4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036, EX-MONAN EU FP7 projekt (Ref. 612552), GINOP-2.3.2-15-2016-00041, valamint a Campus Hungary program a TÁMOP 4.2.4.B/2-11/1-2012-0001 projekt keretén belül.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Fick, Philosophical Magazine and Journal of Science **10**, 30 (1855).
- [2] J. Philibert, Diffusion Fundamentals **2**, 1.1 (2005).
- [3] H. Levi, *George De Hevesy: Life and Work* (Adam Hilger Ltd. Bristol, 1985).
- [4] J. Philibert, *Atom movements: diffusion and mass transport in solids* (Ed. Physique, Les Ulis, 1991).
- [5] H. Mehrer, *Diffusion in Solids* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).
- [6] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 2nd edition* (Oxford: Blackwell Science, 1993).
- [7] G. Stephenson, Acta Metallurgica **36**, 2663 (1988).
- [8] A. Smigelskas and E. Kirkendall, Trans. AIME **171**, 130 (1947).
- [9] Z. Erdélyi and G. Schmitz, Acta Materialia **60**, 1807 (2012).
- [10] G. Martin, Phys. Rev. B **41**, 2279 (1990).
- [11] D. L. Beke, C. Cserháti, Z. Erdélyi, and I. A. Szabó, Segregation in nanostructures, in *Nanoclusters and Nanocrystals*, edited by H. Nalwa, Nanotechnology book series, chap. 7, American Scientific Publishers, 2003.
- [12] N. V. Storozhuk, K. V. Sopiga, and A. M. Gusak, Philosophical Magazine **93**, 1999 (2013).
- [13] F. Soisson and G. Martin, Phys. Rev. B **62**, 203 (2000).
- [14] F. Hodaj and A. Gusak, Acta Materialia **52**, 4305 (2004).
- [15] M. Pasichnyy, G. Schmitz, A. Gusak, and V. Voyk, Phys. Rev. B **72** (2005).

- [16] A. Gusak, T. Zaporozhets, Y. Lyashenko, S. Kornienko, O. Pasichnyy, and A. Shirinyan, *Diffusion-controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems* (John Wiley & Sons, 2010).
- [17] Z. Erdélyi, C. Cserháti, A. Csik, L. Daróczy, G. Langer, Z. Balogh, M. Varga, D. Beke, I. Zizak, and A. Erko, *X-ray Spectrometry* **38**, 338 (2009).
- [18] B. Parditka, M. Verezhak, Z. Balogh, A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, M. Ibrahim, G. Schmitz, and Z. Erdélyi, *Acta Materialia* **61**, 7173 (2013).
- [19] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM International, Materials Park, 1990).
- [20] H. Landolt, S. G. T. Europe, and R. Börnstein, *Binary Systems from B-C to Cr-Zr* Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [21] S. Europe, *Binary Systems from Mn-Mo to Y-Zr* Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- [22] N. Saunders and A. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide* Pergamon Materials Series (Elsevier Science, 1998).
- [23] A. Dinsdale, *Calphad* **15**, 317 (1991).
- [24] T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani, and M. Hasebe, *Calphad* **27**, 161 (2003).
- [25] L. Zhang, Y. Du, H. Xu, and Z. Pan, *Calphad* **30**, 470 (2006).
- [26] *Journal of Alloys and Compounds* **267**, 128 (1998).
- [27] S. Labat, P. Gergaud, O. Thomas, B. Gilles, and A. Marty, *Applied Physics Letters* **75**, 914 (1999), <https://doi.org/10.1063/1.124552>.
- [28] C. Z. Hargather, S.-L. Shang, and Z.-K. Liu, *Acta Materialia* **157**, 126 (2018).
- [29] M. van Dal, D. Huibers, A. Kodentsov, and F. van Loo, *Intermetallics* **9**, 409 (2001).

- [30] d'Heurle, F. and Miglio, L., *Silicides: Fundamentals & Applications* The Science And Culture Series - Materials Science (World Scientific Publishing Company, 2000).
- [31] J. C. Ciccariello, S. Poize, and P. Gas, *Journal of Applied Physics* **67**, 3315 (1990), <https://doi.org/10.1063/1.345367>.
- [32] C. Allen *et al.*, *Diffusion in Semiconductors* Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series (Springer Berlin Heidelberg, 1998).
- [33] A. Borgenstam, A. Engstrom, L. Hoglund, and J. Agren, *J. Phase Equilibria* **21**, 269 (2000).
- [34] F. Fischer, J. Svoboda, F. Appel, and E. Kozeschnik, *Acta Materialia* **59**, 3463–3472 (2011).
- [35] H. Larsson, H. Strandlund, and M. Hillert, *Acta Materialia* **54**, 945 (2006).
- [36] J. Philibert, *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids* (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991).
- [37] Z. Balogh and G. Schmitz, "*Diffusion in Solids*" in *D.E. Laughlin and K. Hono (eds.) "Physical Metallurgy"* (Elsevier, 2014).
- [38] D. L. Beke and Z. Erdélyi, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **26**, 423 (2005).
- [39] D. Beke, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **113**, 203 (2017).
- [40] B. Deal and A. Grove, *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- [41] U. Gösele and K. N. Tu, *Journal of Applied Physics* **53**, 3252 (1982).
- [42] W. C. Johnson, *Metallurgical and Materials Transactions A* **29A**, 2021 (1998).
- [43] B. P. M. Millares and E. Lelievre, *Scripta Met. Mater.* **27**, 1777 (1992).
- [44] J. Y. Cheng and L. J. Chen, *J. Applied Physics* **69**, 2161 (1991).
- [45] F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas, and U. Smith, *Appl. Phys. Letters* **86**, 041903 (2005).

- [46] C. Cserháti, Z. Balogh, A. Csik, G. A. Langer, Z. Erdélyi, G. Glodán, G. L. Katona, D. L. Beke, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, and R. Feyerherm, *J. Applied Physics* **104**, 024311 (2008).
- [47] Y. H. Yung-Chen Lin, Yu Chen, *Nanoscale* **4**, 1412 (2012).
- [48] J. Svoboda and F. Fischer, *Acta Materialia* **59**, 1212 (2011).
- [49] Y. Mishin, J. A. Warren, R. F. Sekerka, and W. J. Boettinger, *Phys. Rev. B* **88**, 184303 (2013).
- [50] J. Svoboda and F. Fischer, *Computational Materials Science* **78**, 39 (2013).
- [51] F. Fischer and J. Svoboda, *Progress in Materials Science* **60**, 338 (2014).
- [52] G. V. Kidson, *J. Nuclear Materials* **3**, 21 (1961).
- [53] J. Tomán, G. Schmitz, and Z. Erdélyi, *Computational Materials Science* **138**, 183 (2017).
- [54] E. Kirkendall, L. Thomassen, and C. Upthegrove, *Trans. AIME* **133**, 186 (1939).
- [55] E. O. Kirkendall, *Trans. AIME* **147**, 104 (1942).
- [56] A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, *Trans. AIME* **171**, 133 (1947).
- [57] F. Seitz, *Phys. Rev.* **74**, 1513 (1948).
- [58] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **76**, 1403 (1949).
- [59] Y. A. Geguzin and M. A. Krivoglaz, *Nauka (in russian)* , 215 (1979).
- [60] D. L. Beke, Z. Erdélyi, and I. A. Szabó, *Defect Diffus. Forum* **264**, 117 (2007).
- [61] G. B. Stephenson, *Acta Metall. Mater.* **36**, 2663 (1988).
- [62] I. Daruka, I. A. Szabó, D. L. Beke, C. Cserháti, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, *Acta. Mater.* **44**, 4981 (1996).
- [63] A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, K. N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.* **85**, 4445 (2005).
- [64] G. E. Murch, A. V. Evteev, E. V. Levtheke, and I. V. Belova, *Diff. Fund.* **42**, 1 (2009).

- [65] C. Cserhádi, G. Glodán, and D. L. Beke, *Diff. Found.* **1**, 61 (2014).
- [66] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids* (McGraw-Hill Book Company, USA, 1963).
- [67] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972).
- [68] J. Svoboda, F. Fischer, and P. Fratzl, *Acta Mater.* **50**, 1369 (2002).
- [69] J. Svoboda, F. Fischer, and P. Fratzl, *Acta Mater.* **54**, 3043 (2006).
- [70] L. S. Darken, *Trans. AIME* **175**, 184 (1948).
- [71] J. F. Cornet and D. Calais, *J. Phys. Chem. Solids.* **33**, 1675 (1972).
- [72] T. Heumann and G. Walther, *Z. Metallkd.* **48**, 151 (1957).
- [73] M. J. H. van Dal, M. C. L. P. Pleumeekers, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, *Acta Mater.* **48**, 385 (2000).
- [74] J. F. Cornet, *J. Phys. Chem. Solids.* **35**, 1247 (1974).
- [75] F. J. J. van Loo, G. F. Bastin, and G. D. Rieck, *Sci. Sint.* **11**, 9 (1979).
- [76] Z. Erdélyi and G. Schmitz, *Acta Mater.* **60**, 1807 (2012).
- [77] M. J. H. van Dal, *Microstructural stability of the Kirkendall plane*, Phd thesis ed. (Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2001, 2001).
- [78] Z. Balogh, Z. Erdélyi, D. L. Beke, G. A. Langer, A. Csik, H.-G. Boyen, U. Wiedwald, P. Ziemann, A. Portavoce, and C. Girardeaux, *Applied Physics Letters* **92**, 143104 (2008), <https://doi.org/10.1063/1.2908220>.
- [79] Z. Balogh, Z. Erdélyi, D. L. Beke, U. Wiedwald, H. Pfeiffer, A. Tschetschetkin, and P. Ziemann, *Thin Solid Films* **519**, 952 (2010), Special Section: Romanian Conference on Advanced Materials 2009.
- [80] Z. Balogh, M. Reda Chellali, G.-H. Greiwe, G. Schmitz, and Z. Erdélyi, *Applied Physics Letters* **99**, 181902 (2011), <https://doi.org/10.1063/1.3658390>.
- [81] D. S. Lemons and A. Gythiel, *American Journal of Physics* **65**, 1079 (1997), <https://doi.org/10.1119/1.18725>.
- [82] <http://skmf.eu>.
- [83] A. Stukowski, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 015012 (2010).

- [84] M. Matsumoto and T. Nishimura, *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* **8**, 3 (1998).
- [85] Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpachuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, and A. M. Gusak, *Computer Physics Communications* **204**, 31 (2016).
- [86] Z. Erdélyi, Z. Balogh, and D. Beke, *Acta Materialia* **58**, 5639 (2010).
- [87] T. V. Zaporozhets, A. Taranovskyy, G. Jáger, A. M. Gusak, Z. Erdélyi, and J. J. Tomán, *Computational Materials Science* **171**, 109251 (2020).
- [88] B. Gajdics, J. J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, and G. Demange, *Journal of Applied Physics* **126**, 065106 (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5099676>.
- [89] V. M. Bezpachuk, M. O. Pasichnyy, and A. M. Gusak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* , 1135 (2016).
- [90] B. D. Gajdics, J. J. Tomán, F. Misják, G. Radnóczy, and Z. Erdélyi, Spinodal decomposition in nanoparticles - experiments and simulation, in *Diffusion in Materials DIMAT-2017*, , Defect and Diffusion Forum Vol. 383, pp. 89–95, Trans Tech Publications, 2018.
- [91] B. Gajdics, J. J. Tomán, and Z. Erdélyi, *Calphad* **67**, 101665 (2019).
- [92] V. M. Bezpachuk, R. Kozubski, and A. M. Gusak, *Uspekhi Fiziki Metallov-Progress in Physics of Metals* **18**, 205 (2017).
- [93] V. M. Bezpachuk, D. S. Rusenko, and A. M. Gusak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* , 865 (2017).



Nyilvántartási szám: DEENK/363/2020.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Tomán János
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10038018

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (5)

1. **Tomán, J.**, Schmitz, G., Erdélyi, Z.: Linear-parabolic transition in reactive diffusion: a concept of kinetic modelling.
Comput. Mater. Sci. 138, 183-191, 2017. ISSN: 0927-0256.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.06.009>
IF: 2.53
2. **Tomán, J.**, Iguchi, Y., Gajdics, B. D.: Investigation Kirkendall Effect in Thin Films.
Defect Diffus. Forum. 369, 36-41, 2016. ISSN: 1012-0386.
3. Erdélyi, Z., Pasichnyy, M., Bezpachuk, V., **Tomán, J.**, Gajdics, B. D., Gusak, A. M.: Stochastic kinetic mean field model.
Comput. Phys. Commun. 204, 31-37, 2016. ISSN: 0010-4655.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003>
IF: 3.936
4. **Tomán, J.**, Cserhádi, C., Iguchi, Y., Jánosfalvi, Z., Erdélyi, Z.: Investigation of the role of vacancy sources and sinks on the Kirkendall-effect on the nanoscale.
Thin Solid Films. 591, 363-367, 2015. ISSN: 0040-6090.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.089>
IF: 1.761
5. Parditka, B., **Tomán, J.**, Cserhádi, C., Jánosfalvi, Z., Csik, A., Zizak, I., Feyerherm, R., Schmitz, G., Erdélyi, Z.: The earliest stage of phase growth in sharp concentration gradients.
Acta Mater. 87, 111-120, 2015. ISSN: 1359-6454.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.048>
IF: 5.058





További közlemények

Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

6. Cserhádi, C., Parditka, B., **Tomán, J.**, Csik, A., Erdélyi, Z.: Szilárdtest-reakciók nanoskálán.
Fiz. szle. 68 (2), 45-50, 2018. ISSN: 0015-3257.

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (6)

7. Gajdics, B. D., **Tomán, J.**, Erdélyi, Z.: An effective method to calculate atomic movements in 3D objects with tuneable stochasticity (3DO-SKMF).
Comput. Phys. Commun. 258, 1-7, 2021. ISSN: 0010-4655.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107609>
IF: 3.627 (2019)
8. 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: 2.863 (2019)
9. Gajdics, B. D., **Tomán, J.**, Zapolsky, H., Erdélyi, Z., Demange, G.: A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening.
J. Appl. Phys. 126 (6), 1-12, 2019. ISSN: 0021-8979.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5099676>
IF: 2.286
10. Gajdics, B. D., **Tomán, J.**, Erdélyi, Z.: Composition dependent gradient energy coefficient: How the asymmetric miscibility gap affects spinodal decomposition in Ag-Cu?
Calphad. 67, 1-8, 2019. ISSN: 0364-5916.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101665>
IF: 1.947
11. Gajdics, B. D., **Tomán, J.**, Misják, F., Radnóczy, G., Erdélyi, Z.: Spinodal decomposition in nanoparticles: Experiments and simulation.
Defect Diffus. Forum. 383, 89-95, 2018. ISSN: 1012-0386.
DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.89>





**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

12. Featonby, D., **Tomán, J.**, Herendi, B.: Rolling cans: the answer.

Phys. Educ. 52 (4), 1-2, 2017. ISSN: 0031-9120.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6552/aa62e1>

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 24,008

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre):
13,285**

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, 2020.12.01.

