

Abstract of PhD thesis
Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Phase separation in nanomaterials -
development of models and simulation techniques**

**Fázisszeparáció nanoanyagokban -
modellek és szimulációs módszerek fejlesztése**

Bence Dániel B. Gajdics

Supervisors/Témavezetők:
Prof. Zoltán Erdélyi and Prof. Helena Zapolsky



**UNIVERSITY of
DEBRECEN**

University of Debrecen
PhD School of Physics

Debreceni Egyetem
Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2020

Introduction

Due to their often size-dependent properties, nanomaterials are the subjects of a large number of investigations in materials science. Phase separation on nanoscale, one- and two-phase bimetallic nanoparticles are of great interest due to their good properties for a wide range of use. These cover chemical, catalytic, optical, biological and plasmonic applications as well.

In such systems, different kinds of metastable/unstable structures can form which can undergo phase transformation/separation spontaneously during or after the growth or as an effect of a heat treatment. If understood well, these processes offer new possibilities for designing or controlling the structure and through that the properties of new structures and nanomaterials.

There is a huge interest in the field of materials science of modelling and computer simulation methods that can tackle the problems of dealing with the various processes of the nanoscale. These are either atomistic or continuum approaches and they are often combined, forming a multiscale procedure, in order to address the numerous dynamical processes rooting the formation of complex microstructures.

The goal of my thesis is to present my contribution in the field of phase separation on the nanoscale by the development of atomistic models and new computer simulation techniques.

Background and goals

During my master studies, I participated in an international collaboration within the framework of an EU project together with colleagues from the Solid States Physics Department of the University of Debrecen and with other researchers from the Bogdan Khmel'nitsky National University of Cherkasy. As a result of this research project, we developed a new 3D stochastic atomistic simulation method to simulate processes such as nucleation. The so called Stochastic Kinetic Mean-Field (SKMF) method formed a basis for my future PhD research project.

The SKMF model, however, was only used for regular solid solutions with symmetric miscibility gaps. In a work, with my colleagues I investigated spinodal decomposition in Ag-Cu binary system, which has an asymmetric miscibility gap. The asymmetric miscibility gap of any binary system necessarily means that the gradient energy coefficient is composition dependent. We further developed purposefully the SKMF model taking into account the effects of a composition dependent κ gradient energy coefficient. My results are summarised in the 1st thesis statement.

As a joint PhD student of the University of Rouen Normandy and the University of Debrecen, in a French-Hungarian research collaboration we developed a new multiscale procedure based on the improved SKMF and on the phase field (PF) model to study the nucleation-growth-coarsening process in alloys. The SKMF approach was responsible for reproducing the nucleation and early growth of precipitates in the matrix, and the PF model then simulated the coarsening of the microstructure. To ensure the consistency of the procedure, I explicitly connected the length and time

scales of SKMF and PF model. The proposed procedure was tested in the specific case of the Ag-Cu model alloy. My results are summarised in the 2nd thesis statement.

Lastly, a new modelling framework (3DO-SKMF) was created in order to calculate atomic movement processes of 3D objects with tuneable stochasticity including surface segregation and Gibbs-Thomson effect (surface curvature). Objects with any kind of shapes (nanoparticles, nanorods, nanotubes, nanopillars, etc.) can easily be considered thanks to the flexibility and versatility of the model and code. Besides demonstrating the capabilities of the model, I also reproduced an experimental result showing decomposition of Ag-Cu nanoparticles. My results are summarised in the 3rd thesis statement.

New scientific results

1 Composition dependent gradient energy coefficient

1.1

In order to better understand the asymmetric miscibility gap of binary systems, I demonstrated that gradient energy coefficient-composition function $\kappa(c)$ can be calculated from the interaction energy $V(c)$ of a solution. The parameters of the free energy functions were taken from the available literature and examined in connection with the Ag-Cu alloy.

1.2

I illustrated that many calculations and computer simulations usually use composition independent κ and the analytical expression for calculating the cutoff wavelength is valid only for composition independent κ . I improved the SKMF model to consider $\kappa(c)$ via a composition dependent interaction energy $V(c)$.

1.3

Using my program code and based on my computer simulation results, I showed that while the composition dependence of κ does not modify the solubility curve and even the equilibrium interface profile hardly changes,

the cutoff wavelength for spinodal decomposition does.

Publication related to the results of the 1st thesis statement: [1].

2 Multiscale procedure for coarsening based on SKMF and PFM

2.1

I made a new quantitative multiscale procedure based on the SKMF and PF models to study the nucleation-growth-coarsening process in alloys. To ensure the consistency of the procedure, I explicitly connected the length and time scales of the two methods on atomic and mesoscopic levels.

2.2

I performed atomistic simulations on spinodal decomposition and nucleation in Ag-Cu alloy using the improved SKMF model. The program code and the data analysing softwares were developed by me.

2.3

I made a statistical analysis of the nucleation-growth-coarsening process. I compared the results obtained from each models to the Lifshitz-Slyozov-Wagner theory.

Publication related to the results of the 2nd thesis statement: [2].

3 Atomic movements in 3D objects with tuneable stochasticity

3.1

I developed the SKMF model further by introducing new surface parameters additionally to the previous bulk parameters, which takes the whole free surface into account by modifying the activation energy, because the original model was only able to handle samples with periodic boundary condition.

3.2

I created a new modelling framework based on the SKMF model to calculate atomic movements in 3D objects including surface segregation and Gibbs–Thomson effect. Objects with any kind of shapes (nanoparticles, nanorods, nanotubes, nanopillars, etc.) can easily be considered thanks to the flexibility and versatility of the model and code.

3.3

I compared the simulations of this model with experimental observations of Ag-Cu nanoparticles and I showed that the surface composition values are close to the ones calculated from a single-layer Fowler–Guggenheim approximation. I also demonstrated that this method is able to reproduce the Gibbs-Thomson effect.

Publication related to the results of the 3rd thesis statement: [3, 4].

Bevezetés

A gyakori méretfüggő tulajdonságaiknak köszönhetően, a nanoanyagok számos vizsgálatnak képzik tárgyát az anyagtudományban. A nanoskálán végbemenő fázisszeeparációt, valamint az egy- és kétfázisú bimetallikus nanorészecskéket nagy érdeklődés övezi azok kiváló tulajdonságai miatt. Széleskörű felhasználásaik között kémiai, katalitikus, optikai, biológiai és plazmonikus alkalmazásokat is találhatunk.

Az ilyen rendszerekben különböző metastabil/instabil struktúrák tudnak kialakulni, amelyek fázisátalakuláson és fázisszeeparáción tudnak átmenni spontán növekedés közben, vagy után, vagy hőkezelés hatására. Ezek a folyamatok új lehetőségeket kínálnak új struktúrák és nanoanyagok szerkezetének tervezésére és szabályozására és ezen keresztül azok tulajdonságainak módosítására.

Nagy érdeklődés figyelhető meg az anyagtudomány területén olyan modellek és számítógépes szimulációs módszerek iránt, amelyek képesek megoldani a nanoskálán végbemenő különféle folyamatok problémáit. Ezek vagy atomisztikus, vagy kontinuum megközelítések, és gyakran kombinálódnak több méretskálát felölelő módszerekké annak érdekében, hogy a számos dinamikus folyamatban gyökerező komplex mikrostruktúrák kialakulásával foglalkozzanak.

A disszertációm célja, hogy bemutassa az atomisztikus modellek és új számítógépes szimulációs módszerek fejlesztésének segítségével tett hozzájárulásomat a nanoskálán végbemenő fázisszeeparáció területének jobb megértéséhez.

Előzmények és célkitűzések

Mesterképzésem során kollégáimmal a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékéről, valamint a Bohdan Hmelnickij Cserkaszi Egyetem további kutatóival együtt részt vettem egy nemzetközi tudományos együttműködésben egy EU által támogatott projekt keretében. Ennek eredményeként kifejlesztettünk egy új, háromdimenziós sztochasztikus atomisztikus szimulációs módszert, amely olyan folyamatok vizsgálatára alkalmas, mint a nukleáció. Az úgynevezett sztochasztikus kinetikus átlagtér (SKMF) módszer alapozta meg a későbbi doktori kutatási projektemet.

Az SKMF modellt eredetileg azonban csak szimmetrikus oldékonysági görbével rendelkező reguláris szilárdoldatokra fejlesztettük. Kollégáimmal egy munkánkban a spiodális szétesést vizsgáltam az Ag-Cu kétalkotós rendszerben, amelynek aszimmetrikus oldékonysági görbéje van. Bármely kétalkotós rendszer aszimmetrikus oldékonysági görbéje szükségszerűen a gradiens energia együttható összetétel-függését is jelenti. Továbbfejlesztettük az SKMF modellt, figyelembe véve az összetétel-függő κ gradiens energia együtthatót. Eredményeimet az 1. tézispontban foglaltam össze.

A Normandiai Roueni Egyetem és a Debreceni Egyetem közös doktóránduszaként, egy francia-magyar kutatási együttműködés keretében kifejlesztettünk egy új, több méretskálát felölelő módszert, a továbbfejlesztett SKMF és a fázismező (PF) modell alapján, amely segítségével tanulmányoztuk a nukleáció-növekedés-durvulás folyamatot ötvözetekben. Az SKMF módszer volt felelős a nukleáció és a mátrixban lévő kiválások korai növekedésének reprodukálásáért, majd a PF modell ezután szimulálta a mikrostruktúrában végbemenő durvulási folyamatot. Az eljárás következetes-

ségének biztosítása érdekében explicit módon összekapcsoltam a méret- és időskáláit az SKMF és PF modellnek. Az így javasolt eljárást teszteltük az Ag-Cu modellötvezet esetében. Eredményeim a 2. tézispontban foglaltam össze.

Végül, egy új modellezési keretrendszert (3DO-SKMF) készítettem háromdimenziós objektumok atomi mozgási folyamatainak számítására hanglehető sztochaszticitással, beleértve a felületi szegregációt és a Gibbs-Thomson jelenséget (felületi görbület). Tetszőleges alakú objektumok (nanorészecskék, nanorudak, nanocsövek, nanoszálak, stb.) könnyen figyelembe vehetőek a modell és forráskód rugalmasságának és sokoldalúságának köszönhetően. A modell képességeinek bemutatása mellett reprodukáltam egy Ag-Cu nanorészecskének szétesését mutató kísérleti eredményt. Az eredményeim a 3. tézispontban foglaltam össze.

Új tudományos eredmények

1. Összetételfüggő gradiens energia együtt-ható

1.1.

A kétalkotós rendszerek aszimmetrikus oldékonysági görbéjének jobb megértése érdekében demonstráltam, hogy a gradiens energia együtt-ható összetétel függvény $\kappa(c)$ kiszámítható az oldat $V(c)$ kölcsönhatási energiájából. A szabadenergia függvényeket az elérhető szakirodalomból vettem és az Ag-Cu ötvözet tekintetében vizsgáltam.

1.2.

Megmutattam, hogy számos munka gyakran összetétel-független κ -t használ, és a levágási hullámhossz számítására alkalmazott kifejezés csak összetétel-független κ esetében érvényes. Az SKMF modellt továbbfejlesztettem, hogy $\kappa(c)$ -t figyelembe vegye az összetételfüggő $V(c)$ kölcsönhatási energián keresztül.

1.3.

A programkódomat használva és a számítógépes szimulációs eredményeim alapján megmutattam, hogy κ összetételfüggése nem módosítja az oldékonysági görbét, és az egyensúlyi interfész profilja is alig változik, míg a

spinodális szétesés levágási hullámhossza igen.

Az első tézispont eredményeihez kapcsolódó közlemény: [1].

2. Több méretskálát felölelő eljárás durvulási folyamatokra az SKMF és PF modellek alapján

2.1.

Egy új kvantitatív módszert készítettem az SKMF és PF modellek alapján ötvözetek nukleációs-növekedési-durvulási folyamatainak vizsgálatára. Az eljárás konzisztenciájának érdekében összekapcsoltam a két módszer méret- és időskáláját atomi és mezoszkópikus szinten.

2.2.

A továbbfejlesztett SKMF modellt használva atomisztikus szimulációkat végeztem az Ag-Cu ötvözetben végbemenő spinodális bomlással kapcsolatosan. A programkódot és az adatelemző szoftvereket szintén én fejlesztettem.

2.3.

Elvégeztem a nukleáció-növekedés-durvulási folyamat statisztikai vizsgálatát. A két modellel kapott eredményeket összehasonlítottam a Lifshitz-Slyozov-Wagner elmélettel.

A második tézispont eredményeihez kapcsolódó közlemény: [2].

3. Háromdimenziós objektumokban végbe- menő atommozgási folyamatok hangolha- tó sztochaszticitással

3.1.

Továbbfejlesztettem az SKMF modellt, a korábbi tömbi paraméterekhez új felületi paramétereket vezettem be. Az új modell az aktivációs energia módosítása által figyelembe veszi a teljes szabad felületet. Az eredeti modell csak periodikus határfeltétellel rendelkező mintákat volt képes kezelni.

3.2.

Készítettem egy új modellezési keretrendszert az SKMF modell alapján háromdimenziós objektumok atommozgási folyamatainak kiszámítására, beleértve ebbe a felületi szegregációt és a Gibbs-Thomson jelenséget. Mindenféle alakú objektumok (nanorészecskék, nanorudaok, nanocsövek, nanoszálak, stb.) könnyen figyelembe vehetők a modell és programkód rugalmasságának és sokszínűségének köszönhetően.

3.3.

Összehasonlítottam ennek a modellnek a szimulációit Ag-Cu nanorészecskék kísérleti megfigyelésével és megmutattam, hogy a felületi összetételek értékei közel vannak az egyrétegű Fowler–Guggenheim modell becsléséhez. Szintén demonstráltam, hogy ez a módszer alkalmas a Gibbs-Thomson jelenség reprodukálására.

A harmadik tézispont eredményeihez tartozó közlemények: [3, 4].

Publications related to the dissertation

Az értekezés témájában megjelent közlemények

- [1] B. Gajdics, J. J. Tomán, and Z. Erdélyi. Composition dependent gradient energy coefficient: How the asymmetric miscibility gap affects spinodal decomposition in Ag-Cu? *Calphad*, 67:101665, 2019.
- [2] B. Gajdics, J. J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, and G. Demange. A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening. *Journal of Applied Physics*, 126(6):065106, 2019.
- [3] B. D. Gajdics, J. J. Tomán, F. Misják, Gy. Radnóczy, and Z. Erdélyi. Spinodal decomposition in nanoparticles - experiments and simulation. In *Diffusion in Materials DIMAT-2017*, volume 383 of *Defect and Diffusion Forum*, pages 89–95. Trans Tech Publications Ltd, 3 2018.
- [4] B. Gajdics, J. J. Tomán, and Z. Erdélyi. An effective method to calculate atomic movements in 3D objects with tuneable stochasticity (3DO-SKMF). *Computer Physics Communications*, 258:107609, 2020.

Other publications

További közlemények

- [O1] J. J. Tomán, Y. Iguchi, B. Gajdics. Investigating Kirkendall Effect in Thin Films. *Defect and Diffusion Forum*, 369:36–41, 2016.
- [O2] Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak. Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204:31–37, 2016.

Talks and posters

Előadások és poszterek

- [T1] Computer simulation of spinodal decomposition in bimetallic nanoparticles. B. Gajdics, J. J. Tomán, F. Misják, G. Radnóczy, Z. Erdélyi. *ECOSS33*, Szeged, 2017.
- [T2] Multi-scale modelling of coarsening process in the Ac-Cu alloy. B. Gajdics, J. J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, G. Demange. *EMRS Fall Meeting*, Warsaw, 2019.
- [T3] Multi-scale modelling of coarsening process in the Ag-Cu alloy. B. Gajdics, J. J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, G. Demange. *TMS*, San Diego, 2020.
- [P1] Stochastic kinetic mean-field model – a new atomic scale simulation method. Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalkchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak. *ECOSS33*, Szeged, 2017.
- [P2] Computer simulation of spinodal decomposition in Ag-Cu system. B. Gajdics, J. J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, G. Demange. *French Institute*, Budapest, 2018.