

Nanoszemcsés anyagok elektrondiffrakciójának vizsgálata számítógépes szimulációval

KOLONITS TAMÁS

Fizikus MSc. I. évfolyam

Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar



//

Témavezető:

DR.CZIGÁNY ZSOLT

MTA TTK MFA Vékonyrétegfizika Osztály

2012 november 7.

Kivonat

Nanoszemcsés anyagok elektrondiffrakciója leírható az egyes szemcsék, mint nanoklaszterek, szórásának számításával. A szórt intenzitás függ többek közt a szemcsemérettől és annak eloszlásától. Azonban a diffrakció modellezéséhez nagyszámú atommal kell számolnunk, ezért gyakran a szuperszámítógépek lehetőségeit is meghaladó számítási kapacitásra lenne szükségünk. Például már egy relatíve apró – pár 10 nanométer átmérőjű – kristályszemcse is több százezer atomot tartalmaz. Ennyi atom modellezése elvben igen egyszerű, viszont beláthatatlan ideig tartana. Sok nanoszerkezetű anyag kutatása során felmerül az igény ekkora, akár nagyon szabálytalan elrendeződést mutató atomklasztérek, diffrakciós intenzitáseloszlásának kiszámítására. Az algoritmus gyorsítását a szakirodalomban közismert *Debye-formula* módosításával értem el. A gyorsítást az adja, hogy a módosított algoritmus számításigénye nem négyzetesen, hanem csak lineárisan nő a számításba vett atomok számával. Így elvégezhetővé válnak olyan részletes számítások, amelyekre eddig csak közelítő módszereket tudtunk alkalmazni, mivel a Debye-formulával gyakorlatilag megvalósíthatatlan ideig tartanának. A dolgozatban az algoritmus konvergenciáját vizsgálok pordiffrakció esetében, vagyis azt, hogy a megkövetelt pontosság függvényében hogyan nő a számítási idő. Továbbá vizsgálok azt, hogy hogyan kell megválasztani a szimuláció paramétereit (pl. megkövetelt pontosság, szemcseméret-eloszlás felbontásának finomsága) hogy minimális idő alatt elvégezhessük a feladatot.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Kristálytani fogalmak	2
2.2. A diffrakció kinematikus elméletéről	5
2.3. Az elektrondiffrakció sajátosságai	11
3. Nanoszerkezetű anyagok szórási modellje	13
3.1. A modell alapelve	13
3.2. Az algoritmus továbbfejlesztése	14
4. Az algoritmus konvergenciájának vizsgálata	16
4.1. Monoszemcsés polikristály vizsgálata	17
4.1.1. Konvergencia adott klaszterméret esetén	18
4.1.2. Konvergencia klaszterméret függése	21
4.1.3. Konvergencia függés normálása	22
4.2. Adott szemcseméret eloszlás vizsgálata	24
4.2.1. Fix orientációs szám	25
4.2.2. Adaptív orientációs szám	27
4.2.3. A fix és adaptív módszer összehasonlítása	29
4.2.4. Az effektív pontosságra ható tényezők	30
4.2.5. Az adaptív módszer számítási igénye	34
5. Összefoglalás	40

1. Bevezetés

Az anyagtudomány a fizika egyik legrégebbi területe. Sikerének töretlenségéhez nagyban hozzájárul, hogy mind a mai napig sikeresen adoptálja más tudományterületek legfrissebb eredményeit: elméleti téren gondoljunk csak a termodinamikára, a statisztikus fizikára vagy a kvantummechanikára, kísérleti téren pedig például az elektronmikroszkópra vagy a számítógépes szimulációkra.

Jelen dolgozatom épp ez utóbbit, a számítógépes szimulációk területét kívánja megcélolni: egy olyan eszközt kívánok továbbfejleszteni, amelynek segítségével az eddigieknél eredményesebben tudják vizsgálni az anyagok egy adott mérettartományát.

A diffrakciós anyagvizsgálat mára a szilárdtestfizika egyik alap eszköze lett. Relatíve könnyen kivitelezhető és a mérés modellezéséhez rendelkezünk minden fontos alapismerettel. Ám ahogy a fizika több területén is megszokhattuk: az „érdekes” jelenségek kiszámításakor az egyszerű alapformulák ugyan elviekben továbbra is egyszerűek maradnak, ám számítási igényük rohamosan megnő. Ilyenkor két dologot tehetünk:

Az egyik lehetőség, hogy a számítási kapacitásunknak megfelelő méretekre korlátozzuk magunkat. Az igen apró szemcsékből álló, illetve amorf anyagokra nagyszerű modelljeink vannak (pl. [1, 2, 3, 4]), ahol néhány 10-100 atomos klaszterekkel számolunk. Ám ezeknek igen megnő a számítási igényük, ha egy picit megnöveljük a vizsgálandó atomok számát: pár-száz pár-ezer atomnál (pár nanométeres kristályok) többet vizsgálni már nehézkes.

A másik megközelítés „felülről” történik: azzal az egyszerűsítő feltételezéssel élünk, hogy valahonnan ismerjük az ideális (végtelen kiterjedésű) kristály viselkedését, majd az eredményeket egy a kicsi mérettartományra jellemző faktorról korrigáljuk. Például mikroszemcsés anyagok elektrondiffrakciójának intenzitás-eloszlását úgy számolják, hogy a „nagy” röntgendiffrakciós minták eredményeit (röntgen-csúcsok helye és aránya) jellemző Dirac-féle deltafüggvények és a csúcs kiszélesedését modellező függvények¹ konvolúcióját képzik. Ez a módszer akkor alkalmazható, ha a vizsgált minta szemcsemérete nagyságrendekkel nagyobb, mint az anyagra jellemző rácsparaméterek. A néhány 10 nm-nél kisebb szemcsék esetében a módszer pontatlanná válik. Ez a tipi-

¹Pl. szemcseméretből és rácshibákból fakadó kiszélesedés

kus körülbelül 0,2 nm atomtávolság esetén pár-százezer atomot jelent.

Látható, hogy létezik egy köztes tartomány (2-10 nm), ahol egyik módszer sem működik optimálisan. Én ezt a köztes tartományt kívánom megcélozni, hogy a kísérleti eredmények itt is hatékonyan szimulálhatók legyenek. A dolgozatban először áttekintem az irodalmat, bemutatom a kiindulásul szolgáló modellt, majd az algoritmusom alkalmazását optimalizálom.

2. Irodalmi áttekintés

A diffrakciós anyagvizsgálat, ezen belül az elektrondiffrakció szakirodalma igen kiterjedt, ám ezen fejezetben csupán a legszükségesebb tudnivalók ismertetésére szorítkozok. Jelen dolgozatnál sokkal részletesebb ismertetést kínál például az [5, 6, 7], beleértve az összefüggések részletes bizonyítását.

2.1. Kristálytani fogalmak

Ebben a részben megemlítek néhány, a diffrakció megértéséhez elengedhetetlen fogalmat és összefüggést.

A reciproktér és a reciprokrács

A reciproktér fontos szerepet tölt be a diffrakció leírásában, mert ez a szórási vektorok tere. A reciproktér vektorait szokás reciproktér-vektoroknak is nevezni, de fontos hamar leszögezni, hogy a (valós térbeli) vektorok és a reciproktér-vektorok kapcsolata csak részben olyan, mint egy szám és a reciproktér-vektorok kapcsolata. Nevezetesen: míg egy számnak egyértelműen tudjuk értelmezni a reciproktér-vektorát, addig egy vektornak önmagában nem értelmezhető (közvetlenül) a reciproktér-vektora. Jól definiált kapcsolatot a valós- és a reciproktér közt, a valós tér (tetszőlegesen választott) bázisa és a hozzá tartozó a reciproktérben értelmezett bázison keresztül tudunk teremteni². Az

²Természetesen fordítva is igaz: egy reciproktérbeli bázishoz is megkonstruálhatjuk a (valós térbeli) reciproktér-bázist. Innen ered a reciproktér elnevezés: egy (valós térbeli) bázis reciproktér-bázisának reciproktér-bázisa maga az eredeti bázis.

$(\underline{a}_1; \underline{a}_2; \underline{a}_3)$ bázis reciprok-bázisát a következőképp értelmezzük:

$$\underline{b}_1 = \frac{\underline{a}_2 \times \underline{a}_3}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad (2.1-1a)$$

$$\underline{b}_2 = \frac{\underline{a}_3 \times \underline{a}_1}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad (2.1-1b)$$

$$\underline{b}_3 = \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_2}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad (2.1-1c)$$

A definíció következménye:

$$\underline{a}_i \cdot \underline{b}_j = \delta_{i,j} \quad (2.1-2)$$

Még inkább értelmet nyer a reciprok elnevezés, ha a bázisvektorok merőlegesek egymásra. Ekkor ugyanis:

$$|\underline{b}_1| = \frac{1}{|\underline{a}_1|}; |\underline{b}_2| = \frac{1}{|\underline{a}_2|}; |\underline{b}_3| = \frac{1}{|\underline{a}_3|}; \quad (2.1-3)$$

Kristályos anyag valós térbeli rácsához a reciprok-térben egy szintén periodikus rács tartozik. A valós térbeli rács és a reciprok-térbeli rács (az ún. *reciprokrács*) elemi bázisvektoraira teljesül a (2.1-1) összefüggés, azaz egymás reciprok-bázisát alkotják. Így beszélhetünk egy kristályrács reciprokrácsáról, illetve a benne található reciprokrács vektorokról. Mivel a reciprokrács vektorok a reciprok-térben ugyanolyan rácsvektorok, mint az igazi rácsvektorok a valós térben, ezért kifejezhetők ezek bázisán:

$$\underline{g}_{hkl} = h \cdot \underline{b}_1 + k \cdot \underline{b}_2 + l \cdot \underline{b}_3 \quad (2.1-4)$$

ahol a h, k, l együtthatók egész számok.

Amint azt látni fogjuk, diffrakció során az anyag reciprokrácsát, illetve annak tulajdonságait tudjuk megfigyelni. Mivel a reciprokrács jól definiált kapcsolatban áll a kristályszerkezettel (avagy a valós térbeli ráccsal), így a reciprokrácsról gyűjtött információkat át tudjuk transzformálni a kristályrácsra.

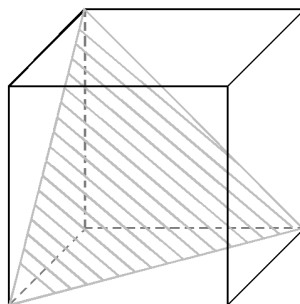
A bázisvektorok definíciójából következik, hogy a reciprokrács vektorok nagyságát egy-per-hosszúság dimenzióban, azaz például m^{-1} -ben, nm^{-1} -ben vagy $\text{\AA}^{-1}$ -ben mérjük.

Szeretném megjegyezni, hogy elterjedt egy másik konvenció is, miszerint

a reciprokrács bázisvektoraiba belefűniálnak egy 2π szorzót is. Ilyenkor ez a 2π szorzó sok helyen megjelenik, például a reciprokrács és valódi rácsvektorok szorzatánál, a rácssík távolságoknál stb. . . . A dolgozatban én a (2.1-1) szerinti konvenciót követtem, így én a klaszterek szórását leíró képletekben jelenik meg a 2π szorzó.

A reciprokrács és a rácssíkok kapcsolata

A valós tér oldaláról megközelítve a kristályt, vannak a valódi rács rács-sík seregei (az egymással párhuzamos, azonos távolságú rácssíkok). Ezeket a síkokat (ill. síkseregeket) az úgynevezett Miller-indexekkel számozzuk. A Miller-indexeket a következőképp képezzük: messük el a rácsot egy síkkal a seregből, majd vegyük az elemi rácsvektorok irányában lévő metszéspontok koordinátáit rácsvektor egységekb³. A Miller-index a legkisebb azon egész szám-hármasok közül, amelyek tagjai úgy aránylanak egymáshoz, mint a fenti metszéspontok reciprokai.⁴



1. ábra. Példa a kristálysíkok indexelésére: az (111) síkot láthatjuk besatírozva. A kocka lapjai rendre az (100), (010) és (001) síkok, illetve a $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ és $(00\bar{1})$ síkok, ahol a felűlvonás a mínusz-jelet képviseli.

Egy (hkl) Miller-indexszel jelölt sík(sereg) és egy $\underline{g}_{hkl} = h \cdot \underline{b}_1 + k \cdot \underline{b}_2 + l \cdot \underline{b}_3$ reciprokrács vektor közt kölcsönös egyértelműség állítható fel. Az így egymáshoz rendelt két objektum kapcsolatára jellemző:

- $\underline{g}_{hkl}$ vektor merőleges a (hkl) síkra (sík seregére). Ennek belátásához vegyünk a (hkl) síkból két nem kollineáris vektort, például a $\frac{\underline{a}_3}{l} - \frac{\underline{a}_1}{h}$ és

³például: "az $\underline{a}_1$ irányában 2 (elemi) rácsvektornyit, az $\underline{a}_2$ irányában 1 (elemi) rácsvektornyit, az $\underline{a}_3$ irányában 0.5 (elemi) rácsvektornyit"

⁴a fenti példa esetében ez 1-2-4 lesz

a $\frac{a_2}{k} - \frac{a_1}{h}$ vektort⁵. Ezek külön-külön megszorozva $\underline{g}_{hkl}$ -el nullát adnak, azaz $\underline{g}_{hkl}$ merőleges rájuk, így az egész síkra (síkseregire).

- $\underline{g}_{hkl}$ hossza egyenlő a síkseregire jellemző síktávolság reciprokával. Ennek belátásához vegyük a síkot kifeszítő egyik vektor, például $\frac{a_1}{h}$ a sík normálvektorára, azaz $\frac{\underline{g}_{hkl}}{|\underline{g}_{hkl}|}$ -re eső merőleges vetületét.

Tehát:

$$\frac{1}{|\underline{g}_{hkl}|} = d_{hkl} \quad (2.1-5)$$

2.2. A diffrakció kinematikus elméletéről

A diffrakció kinematikus elmélete ugyan csak egy közelítő modell, hiszen egy sor egyszerűsítő feltételezéssel él, mégis segítségével egy sor jelenség ki-
elégítően leírható. Az elméletnek egyszerűsége mellett további előnye, hogy segítségével együtt tárgyalható mindhárom a gyakorlatban alkalmazott diffrakciós módszer, nevezetesen a röntgen- az elektron- és a neutrondiffrakció.

A kinematikus elmélet feltételezései:

- A folyamat Fraunhofer-féle elhajlás, azaz a mintára síkhullám esik, ami a pontszerű szórócentrumokon gömbhullámokat kelt, amik a „végtelen” távoli ernyőn (közel) síkhullámokként interferálnak.
- A szórás rugalmas, azaz a bejövő és a kimenő síkhullám hullámhossza azonos.
- Csak egyszeres szórásokat veszünk figyelembe, illetve elhanyagoljuk az abszorpciót.

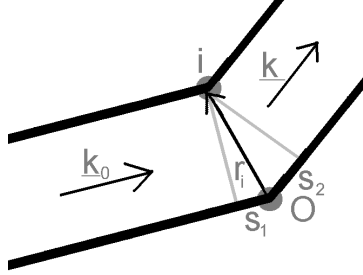
Tekintsük egy $\underline{k}_0$ irányból érkező hullám szórását a $\underline{k}$ irányba. A 2. ábrán O-val és i-vel jelölt szórócentrum által szórt hullámok interferenciájának jellemzéséhez szükségünk van a két sugár úthossz különbségére (az 2. ábrán $s_1 + s_2$):

$$\Delta s = s_1 + s_2 = \frac{-\underline{k}_0 \cdot \underline{r}_i}{|\underline{k}_0|} + \frac{\underline{k} \cdot \underline{r}_i}{|\underline{k}|} \quad (2.2-1)$$

Mivel rugalmas szórást feltételeztünk, így a két hullám hullámhossza, ezáltal a $\underline{k}_0$ és $\underline{k}$ hullámszám vektorok abszolút értéke megegyezik:

$$\Delta s = (\underline{k} - \underline{k}_0) \cdot \underline{r}_i \cdot \lambda \quad (2.2-2)$$

⁵Ezek biztos benne vannak a (hkl) síkban. Az 1. ábrán ez két, a metszetet határoló vektor



2. ábra. A $\underline{k}_0$ irányból érkező hullám szórása a $\underline{k}$ irányba, két szórócentrum, O és i esetén. A két pontot az $\underline{r}_i$ vektor köti össze. A két sugár úthossz különbsége $s_1 + s_2$.

Így a két hullám fáziskülönbsége:

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda} = 2\pi (\underline{k} - \underline{k}_0) \cdot \underline{r}_i \quad (2.2-3)$$

Kiterjesztve ezt az összes szórócentrumra (és áttérve folytonos anyagra) azt kapjuk, hogy az interferált hullám amplitúdója (adott $\underline{k}$ irányban):

$$\begin{aligned} A(\underline{k}) &= A_0 \cdot \int_V \rho(\underline{r}) \cdot e^{i\Delta\phi} d^3\underline{r} = A_0 \cdot \int_V \rho(\underline{r}) \cdot e^{2\pi i(\underline{k} - \underline{k}_0) \cdot \underline{r}} d^3\underline{r} = \\ &= A_0 \cdot \int_V \rho(\underline{r}) \cdot e^{2\pi i \underline{K} \cdot \underline{r}} d^3\underline{r} \end{aligned} \quad (2.2-4)$$

ahol $\rho(\underline{r})$ a szórócentrum-sűrűség. A $\underline{K} = \underline{k} - \underline{k}_0$ vektort szórási/ diffrakciós vektornak nevezzük. Bevolt gyakorlat, hogy a szórt amplitúdót/intenzitást nem $\underline{k}$ hanem $\underline{K}$ vektor függvényeként írjuk fel, és a „ $\underline{K}$ irányba szórt” hullámról/nyalábról beszélünk (holott a szórás ténylegesen a $\underline{k}$ irányba történt).

Mivel az A_0 faktor a különböző irányokba szórt intenzitások egymáshoz képesti relatív nagyságát nem befolyásolja, így a számítás szempontjából lényegtelen, a továbbiakban 1-nek veszem.

A Bragg-feltétel

Az eddig tárgyaltak minden anyag esetében igazak. Ám kristályos anyagok esetén a (2.2-4) egyenletet tovább tudjuk finomítani, ugyanis a szórócentrum-sűrűség felírható a helynek periodikus függvényeként:

$$\rho(\underline{r}) = \rho(\underline{r} + \underline{R}_n) \quad (2.2-5)$$

ahol $\underline{R}_n$ bármely tetszőleges rácsvektor. A rács periodikusságából következik továbbá, hogy a (2.2-4) formula ugyanazt a szórási amplitúdót kell adja egy $\underline{r}$ és egy rácsvektornival eltolt $\underline{r}' = \underline{r} + \underline{R}_n$ helyen. Így ha a szórási amplitúdót felírjuk egyrészt az $\underline{r}$ másrészt az $\underline{r}' = \underline{r} + \underline{R}_n$ helyen, azt kapjuk, hogy:

$$A(\underline{K}) = \int_V \rho(\underline{r}) \cdot e^{2\pi i \cdot \underline{K} \cdot \underline{r}} d^3 \underline{r} = e^{-2\pi i \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_n} \cdot \int_V \rho(\underline{r}') \cdot e^{2\pi i \cdot \underline{K} \cdot \underline{r}} d^3 \underline{r}' \quad (2.2-6)$$

Ebből látszik, hogy vagy a szórási amplitúdó zérus, vagy pedig

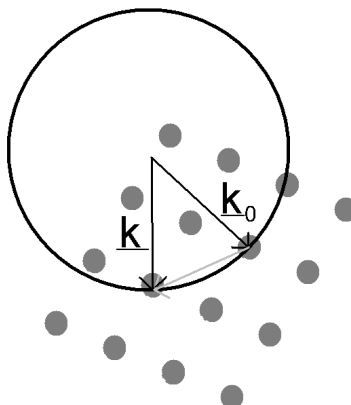
$$e^{-2\pi i \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_n} = 1 \quad (2.2-7)$$

azaz a szórási vektor és a rácsvektor szorzata egész szám, azaz $\underline{K}$ egy reciprokrács vektor.

Tehát megállapíthatjuk, hogy kristályos anyagok esetén a szórási amplitúdó azokban az irányokban nem zérus, amelyekre a szórási vektor (a beeső hullám hullámszám vektorának és a vizsgált irány irányvektorának különbsége) megegyezik a kristály egyik reciprokrács vektorával. Ezt nevezzük Bragg-feltételnek.

A reciprokrács pontok szórt intenzitása más és más, ezek arányát az elemi cella szórási amplitúdója, az ún. alaktényező (angolul form factor) határozza meg.

A Bragg-feltételt grafikusan is interpretálhatjuk, ezt nevezzük Ewald-szerkesztésnek. Ehhez nincs más dolgunk, mint a 3. ábrához hasonlóan felrajzolni a kristály reciprokrácsát, úgy, hogy a beeső hullám hullámszámvektorának végpontját választjuk origónak.



3. ábra. Az Ewald-gömb két dimenzióban: az Ewald-kör. A Bragg-feltétel az, hogy az Ewald-kör az O pontot leszámítva áthaladjon (legalább) egy reciprokrács-ponton.

Mivel rugalmas szórás feltételeztünk (azaz a hullámhossz változatlan-ságát), így a szórt elektronhullám hullámszám-vektorának lehetséges vég-pontjai egy gömbfelületet írnak le. Ezt a gömböt nevezzük Ewald-gömbnek. Ha az Ewald-gömb átmegy egy reciprokrács-ponton, akkor az odahúzott $\underline{k}$ vektor (szórt nyaláb) és a $\underline{k}_0$ vektor (beeső nyaláb) különbsége reciprokrács-vektor lesz, azaz a vizsgált $\underline{K}$ irányra teljesül a Bragg-feltétel. Tehát a Bragg-feltétellel ekvivalens állítás az, hogy az erős diffrakció feltétele az, hogy az Ewald-gömb (legalább) egy reciprokrács-ponton halad keresztül. Ez alapján könnyen belátható, hogy nem kapunk reflexiót, ha az Ewald-gömb átmé-rője túl kicsi, azaz ha a vizsgáló röntgen/elektron/neutron hullámunk hul-lámhossza túl nagy. Ez az alsó határ nem más, mint a legrövidebb recip-rokrács vektor hossza, hisz ellenkező esetben az Ewald-gömb nem tud két reciprokrács-ponton is keresztülhaladni. Magyarán a reflexió további felté-tele, hogy:

$$|\underline{k}| = |\underline{k}_0| = \frac{2}{\lambda} \geq \min \left(|\underline{g}_{hkl}| \right) \quad (2.2-8)$$

Mivel a reciprokrács-vektorok „hossza” a rácsvektorok hosszának recipro-kával arányos, a (2.2-8) feltétel a vizsgáló hullámhossz felső határát a elemi rácsvektorok nagyságrendjébe teszi. Ez pár tized nanométeres rácsávolságok esetén, az elektronnyalábunk gyorsító-feszültségére pár kV-ot ír elő.

A (2.2-7) formában a Bragg-feltétel csak végtelen nagy, tökéletes kristá-lyokra igaz. Véges szemcseméretű anyagokban az egyes reciprokrács pontok intenzitása nem dirac- δ hanem egy-egy véges maximummal rendelkező kiszé-lesedett függvény. A kiszélesedés arányos a szemcseméret reciprokával [8, 9]. Az Ewald-szerkesztésen szemléletesen látható, hogy ha a Bragg-feltétel töké-letesen kéne hogy teljesüljön, végtelen kicsiny lenne az esély, hogy reflexiót

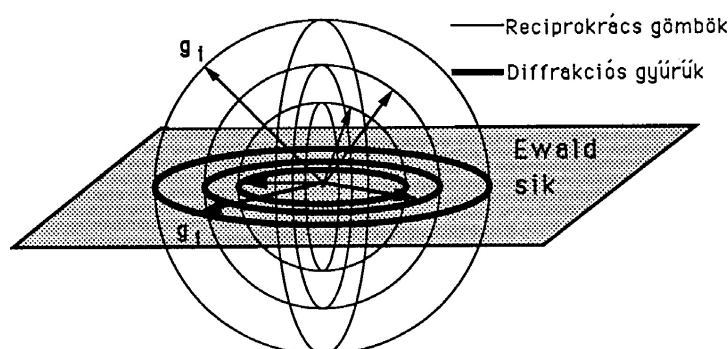
kapunk, mert egy-egy pontot kéne „eltalálnunk” a szórási vektorral. Ám mivel a reciprokrács pontok kiszélesednek, így az egyes reciprokrács pontok közelébe kell „beletalálnunk”.

Természetesen nem monokromatikus nyaláb esetén több különböző sugarú Ewald-gömbünk van.

Polikristály diffrakciója

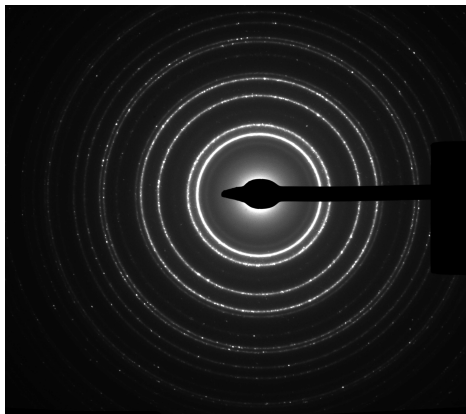
Az előző két fejezet alapján láthatjuk tehát, hogy diffrakció során (a besugárzó nyaláb hullámhosszától, és a minta orientációjától függően) csak bizonyos irányokban kapunk a háttértől jelentősen eltérő szórt intenzitás értékeket (azaz intenzitás csúcsokat). Ezek az irányok (csúcsok) pedig egyértelműen megfeleltethetők a reciprokrács bizonyos pontjainak. Így ha a detektorunkkal végig pásztázunk egy szögtartományt, akkor az intenzitás(maximumok) helyeiből előállíthatjuk a kristály reciprokrács-szerkezetének egy vetületét, illetve annak egy részét. Az így kialakult képet nevezzük pontdiagramnak.

Persze pontdiagram csak egykristály esetén alakul ki. Polikristály esetén a következőképp alakul az Ewald-szerkesztés: a polikristályban több kristályszemcse található, amik különböző irányban állnak. Ezt úgy modellezhetjük egykristállyal, hogy azt képzeletben térben körbeforgatjuk. Ekkor a reciprokrács minden pontja egy-egy gömböt ír le az origó körül (4. ábra), miközben az Ewald-gömb mozdulatlanul áll. Ekkor az Ewald-gömb és egy reciprokrács pont (illetve a reciprokrács ponthoz tartozó gömbhéj) metszete nem egy diszkrét pont lesz, hanem egy kör. (A kristály szimmetriái miatt lehetséges, hogy egy adott irányba több reciprokrács-pont is ad intenzitást.)



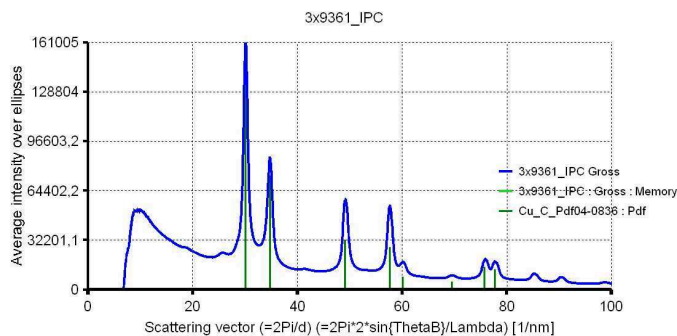
4. ábra. Az Ewald-gömb és a reciprok tér polikristály esetében. Az ábra a [5] forrásból származik.

Elektrondiffrakció esetén a fotolemezen ennek vetülete, azaz koncentrikus körgyűrűk jelennek meg. Ezt nevezzük gyűrűdiagramnak. Egy ilyen látható a 5. ábrán. Egy gyűrűdiagramból kinyerhető információ a szórt intenzitás



5. ábra. Lapcentrált köbös szerkezetű réz polikristály elektrondiffrakciós felvétele. Középen a legnagyobb intenzitással megjelenő 0 elhajlást szenvedő sugár ki van takarva, így láthatóvá válnak a gyenge reflexiók is.

radiális eloszlása. A sugárirányú függés könnyedén áttanszformálható a $\underline{K}$ és $\underline{k}_0$ vektorok által bezárt szögre, ami pedig a diffrakciós vektor hosszával arányos (6. ábra).



6. ábra. A 5. ábrán látható réz polikristály diffrakciós felvételének feldolgozása intenzitás eloszlássá (kék). A (zöld) segédmarkerek jelzik a réz reflexióinak a PDF kartonrendszer [10] szerinti (040836-os karton) helyét ill. relatív intenzitását. A feldolgozás a ProcessDiffraction programmal [11, 12] készült.

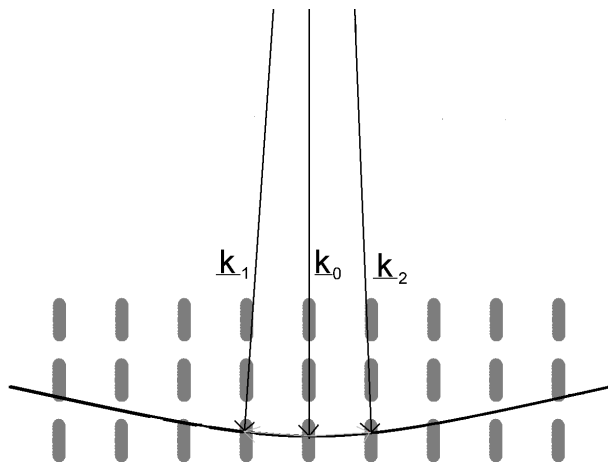
2.3. Az elektrondiffrakció sajátosságai

Az irodalmi áttekintést az elektrondiffrakció azon sajátosságaival szeretném zárni, amikben eltér a röntgen- és a neutrontdiffrakciótól.

A kinematikus elmélet során feltételeztük, hogy a szórócentrumok pontszerűek és szorosan az egyes atomokhoz vannak kötve. Az atomszórási amplitúdó kiszámításakor ez a neutrontdiffrakció esetén a legjobb közelítés, hisz az atommagokon szóródik. Röntgen-sugarakra rosszabb a közelítés, hisz azok elsősorban az atomtörzs elektronjain szóródnak (a vegyérték-elektronokon is, de annak járuléka kisebb). Elektrondiffrakció esetén, az elektronok a teljes atom Coulomb-potenciálján szóródnak. Elektronok esetén az atomszórási amplitúdót méréssel [13, 14] vagy kvantummechanikai számítással (pl. [15]) lehet meghatározni.

A másik sajátossága az elektrondiffrakciónak a gyorsítófeszültségből fakad: a 2.2-ben láthattuk, hogy a Bragg-feltétel a diffrakció létrejöttéhez mindössze pár kV gyorsítófeszültséget ír elő. Ennek ellenére az elektronokat pár száz kV feszültséggel gyorsítják, így az elektronhullám hullámhossza nagyságrendekkel kisebb, mint a rácssík távolságok. Ennélfogva az Ewald-gömb egy síkkal közelíthető, tehát jól orientálva a mintát sok reciprokrács pont esik rá, így egyszerre egy egész reciprokrács-sík képét kaphatjuk meg. Erről közvetlenül lehet leolvasni $\underline{g}_{hkl}$ reciprokrács vektorokat. További oka a nagy gyorsítófeszültségnek, hogy transzmissziós elektronmikroszkóp esetén át is kell valahogy hatolni a mintán, valamint az alacsonyabb hullámhossz nagyobb felbontóképességet jelent⁶. De még így is csak vékony (általában legfeljebb pár-száz nanométer vastag) mintákat tudunk vizsgálni, aminek nyilvánvaló hátrányai ellenére van egy előnye is: nevezetesen, hogy a 2.2-ban már említett módon a reciprokrács pontok a minta síkjára merőlegesen kiszélesednek [5, 16], így az Ewald-gömb (Ewald-sík) tényleg nagy eséllyel metszi el őket (7. ábra).

⁶Ez utóbbi természetesen a mikroszkóp ún. „képi üzemmódban” (azaz mikroszkópként) való használatakor jelentkező előny.



7. ábra. A minta síkjára merőlegesen kiszélesedett reciprokrácspontok és a kis görbületű Ewald-gömb metszete. (Az első ilyen elmetszett reciprokrács síkot nulladrendű Laue-zónának nevezik.)

A 2.2-ben említett pásztázás röntgendiffrakció esetén általában tényleges pásztázást jelent, míg elektron diffrakció esetén inkább egy fotolemezt (újabbban CCD kamerát vagy ún. "Imaging Plate"-et...), amire a vetítőrendszer segítségével leképezzük az objektív lencse hátsó fókuszsíkjának a képét.

További jellegzetesség, hogy ha nem tudunk gondoskodni a minta felszínén felgyűlt elektronok elvezetéséről, akkor azok jelentősen torzítják a képet. Ennek következtében általában csak vezető mintákat tudunk vizsgálni. Nem vezető minta esetén további preparációk szükségesek.

3. Nanoszerkezetű anyagok szórási modellje

3.1. A modell alapelve

Az általam írt szimulációs program a [1] forrásra épül.

Az (eredetileg amorf anyagokra kidolgozott) modell lényege, hogy a nanoszemcsés anyag klaszterek együttese, így a szórása is a klaszterek szórásának együtteséből áll elő. Az egyedi klaszterek szórásában a szórócentrumok az egyes atomok. Így az eddig folytonos eloszlású szórócentrumok integrálása helyett áttérünk diszkrét pontok szummájára. Így a (2.2-6) formula a következőképp módosul:

$$A(\underline{K}) = e^{-2\pi \cdot i \underline{K} \cdot \underline{R}_n} \cdot \sum_i f_i(\underline{K}) \cdot e^{2\pi i \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i} \quad (3.1-1)$$

ahol egy atom atomszórási tényezőjét az $f(\underline{K})$ függvény írja le. A szórócentrumok gömbszimmetriája miatt az $f(\underline{K})$ függvény $\underline{K}$ vektor irányától nem, csak a hosszától (K) függ: $f(\underline{K}) = f(K)$

Így egy véges méretű atomcsoport (atom klaszter) szórt intenzitását a szórási amplitúdó négyzeteként az

$$Int(\underline{K}) = \sum_i \sum_j f_i(\underline{K}) \cdot f_j(\underline{K}) \cdot e^{2\pi i \underline{K} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} \quad (3.1-2)$$

képlet adja, ahol R_i ill. R_j az egyes atomok pozíciója a klaszterben (láthatóan csak az egymáshoz viszonyított helyzetük számít), $\underline{K} = \underline{k} - \underline{k}_0$ pedig a szórási vektor. A (3.1-2) a bevezetőben már említett Debye-formula.

Mint már említettem, egy polikristály sok, egymáshoz képest elfordult egykristályból áll, így a szórt intenzitásból „elveszik” az irány információja, csak a szórási vektor hossza számít. Pontosan ezért, a modell úgy szimulálja egy polikristályos anyag diffrakcióját, hogy adott irányba sok, véletlen orientációjú szemcse által szórt intenzitást átlagol⁷:

$$Int(K) = \frac{1}{N_{pos}} \sum_{pos} Int(\underline{K}) \quad (3.1-3)$$

⁷Az általam forrásul vett cikk [1] a szemcseméret eloszlást is figyelembe veszi, valamint ott a szerző a szemcsék alakjára is átlagol.

Az atomszórási tényezőt [1] nyomán a [13] adataira illesztett

$$f(K) = \frac{a}{b + K^\alpha} \quad (3.1-4)$$

görbével számítottam⁸.

3.2. Az algoritmus továbbfejlesztése

Ebben a részben röviden át kívánom tekinteni az általam írt szimuláció azon főbb vonásait, amelyekben eltér a [1]-től és a Debye-formulától.

A program bemeneteként két file-t igényel. Az egyik tartalmazza az atomszórási tényező (3.1-4) szerinti kiszámításához szükséges paramétereket az egész periódusos rendszerre, a másik leírja a klaszter minden atomjának pozícióját és rendszámát. Ezáltal bármilyen tetszőleges atomelrendeződés vizsgálatára alkalmas és a szórási paraméterek esetleges megváltoztatása se jelent gondot. Megválaszthatjuk, hogy mit vizsgálunk: a klaszter mint önálló minta által egy adott $\underline{K}$ irányba szórt intenzitást vagy pedig egy olyan polikristályos minta szórt-intenzitás eloszlását egy $|\underline{K}|$ mentén, aminek egy (jellemző) szemcséje a megadott klaszter.

Ahogy az előző részben említettem, egy polikristályos anyag elektron-diffrakcióját úgy tudjuk modellezni, hogy kellő számú véletlen orientációjú szemcse diffrakcióját átlagoljuk. Ha az anyag csak egyféle (méretű és alakú) szemcséből állna, akkor az eljárás megfelel a következő két lépés ismétlésének: a szemcse szórásának kiszámítása, majd a szemcse (atomi koordinátáinak) elforgatása. Az általam írt program pontosan így számítja ki egy polikristályos anyag szórtintenzitás-eloszlásfüggvényét⁹. Ha a [1]-hez hasonlóan a szemcseméret (és alak) eloszlását is szeretnénk megjelentetni a végeredményben, akkor a programot többször kell lefuttatni a különféle szemcseméretekre (és alakokra), majd az eredményként kapott intenzitás-eloszlás függvényeket egy külső programmal utólag összegezni a szemcseméret (és alak) eloszlása szerint. (Szeretném megjegyezni, hogy a dolgozat motivációjaként szolgáló nanoszemcsés mérettartományban a szemcsehatárok (mint felületi hibák) által szórt intenzitás súlya jelentősen megnő, ám ez pusztán egy amorf háttér

⁸A legtöbb anyagra $\alpha \approx 2$ (pl. C $\rightarrow 2$ [1])

⁹Azzal a különbséggel, hogy az iteráció második lépéseként nem a klaszter atomi koordinátáit forgatja el, hanem (ezzel ekvivalens módon) a bejövő nyaláb hullámszám-vektorát. Ahhoz, hogy a hullámszám-vektorokban egyenletes véletlen eloszlást kapjunk, a $\underline{K}$ vektor forgatása három lépésben történik: egy-egy $(0 - 2\pi)$ egyenletes eloszlású) véletlen szög szerint az x, y ill. z tengely körül.

formájában jelenik meg az intenzitáseloszlás-függvényben.)

A legnagyobb különbség azonban abban rejlik, hogy a Debye-formula enyhe átalakításával lecsökkenthető az algoritmus számításigénye. Lássuk ezt az átalakítást:

A kiindulási alapot a (3.1-2) képlet képi. Ha az exponenciális függvényt trigonometrikus alakban írjuk fel

$$e^{2\pi i \cdot \underline{K} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} = \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)) + i \cdot \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)) \quad (3.2-1)$$

akkor látható, hogy a (3.1-2) kettős szummája során az intenzitásból kiesik a képzetes rész. Az így megmaradt koszinusz függvényre alkalmazva a

$$\begin{aligned} \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)) &= \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i) \cdot \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_j) + \\ &\quad \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i) \cdot \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_j) \end{aligned} \quad (3.2-2)$$

addíciós azonosságot, azt kapjuk, hogy:

$$\begin{aligned} Int(\underline{K}) &= \sum_i f_i(K) \left(\cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i) \sum_j f_j(K) \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_j) + \right. \\ &\quad \left. \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i) \sum_j f_j(K) \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_j) \right) \end{aligned} \quad (3.2-3)$$

Láthatóan a j-re szummák teljesen függetlenek i-től, így nem kell őket i-szer kiszámolni, elég egyszer. Bevezetve a

$$\begin{aligned} C &:= \sum_j f_j(K) \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_j) \\ S &:= \sum_j f_j(K) \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_j) \end{aligned} \quad (3.2-4)$$

jelöléseket a (3.2-3) a következőképp néz ki:

$$Int(\underline{K}) = \sum_i f_i(K) (C \cdot \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i) + S \cdot \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i)) \quad (3.2-5)$$

Láthatóan megint megjelenik a (3.2-4)-ben definiált S és C összeg, csak más összegző indexszel. Tehát a (3.1-2) egyenlet a következő alakra egyszerűsödik:

$$Int(\underline{K}) = C^2 + S^2 \quad (3.2-6)$$

ahol S -t és C -t a (3.2-4) definiálja. Azaz az egybeágyazott szummánk szétessett két szumma négyzetének az összegére. Így N^2 darab trigonometrikus függvény helyett elég, csak $2 \cdot N$ darab trigonometrikus függvényt kiszámítani.

Szeretném megjegyezni, hogy a (3.2-6) formula levezethető a Debye-formula exponenciális alakjából is. Ez esetben nem a szórt intenzitást megadó (3.1-2) képletből, hanem a szórási amplitúdót leíró (3.1-1) képletből kell kiindulni. Itt is az első lépés a (3.2-1) szerinti trigonometrízálás:

$$A(\underline{K}) = e^{2\pi i \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i} = \sum_i \cos(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i) + i \cdot \sum_i \sin(2\pi \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}_i) \quad (3.2-7)$$

A szórt intenzitás a szórási amplitúdó abszolútérték-négyzeteként áll elő. A (3.2-7) egyenlet négyzete (3.2-4) jelöléseivel:

$$Int(\underline{K}) = |A(\underline{K})|^2 = (C + i \cdot S) \cdot (C - i \cdot S) = C^2 + S^2 \quad (3.2-8)$$

Mivel végig ekvivalens átalakításokat végeztünk, így a (3.1-2) és a (3.2-6) formula ugyanazt az eredményt adja, ám az utóbbi lényegesen kevesebb számítási kapacitás igénybevételével. A (3.2-6) formula hátrányaként meg lehet említeni, hogy nem látszik róla ránézésre: a szórt intenzitás a klaszter atomjainak egymáshoz képesti *relatív* helyzetétől függ (a képletben nem látszik az eltolás-invariancia).

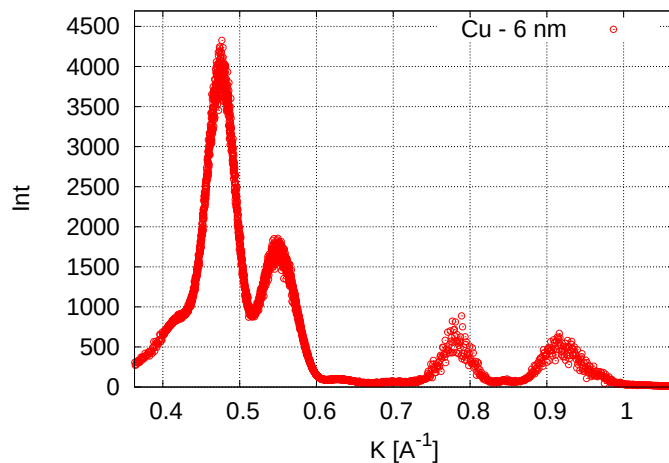
4. Az algoritmus konvergenciájának vizsgálata

Akár a (3.1-2) akár a (3.2-6) formulát alkalmazzuk, egy polikristályos minta szemcséinek összes orientációját megvizsgálni gyakorlatilag lehetetlen feladat lenne. Így be kell érünk azzal, hogy „kellő számú” orientációt (pozíciót) vizsgálunk meg. Az, hogy mennyi a „kellő számú”, erősen függ attól, hogy legfeljebb mennyire kívánunk eltérni az egzakt eredménytől, azaz mennyire kívánunk pontosak lenni. Ebben a fejezetben ezt vizsgálom: először definiálom, hogy mikor tekintek egy eredményt pontosabbnak, majd megvizsgálom, hogy az így definiált pontosság eléréséhez hány szemcse-orientációt kell megvizsgálni (azaz hány pozícióba kell elforgatni a klasztert).

4.1. Monoszemcsés polikristály vizsgálata

Monoszemcsésnek nevezem azt a polikristályt, amelyet csak egyféle (méretű és alakú) szemcse alkot. Ennek szimulálása lehetővé teszi, hogy az algoritmus konvergenciájának csak a vizsgált atomok számától való függését vizsgáljuk. Később ezeket az eredményeket felhasználom egy adott szemcseméret-eloszlással rendelkező, azaz egy valóságosabb polikristályos anyag vizsgálatához.

A vizsgálathoz négy - homogén szemcseméretű - fcc szerkezetű réz polikristály elektrondiffrakcióját szimuláltam: kiszámítottam a minták által szórt intenzitást a $|\underline{K}|=0,4-0,6 \text{ \AA}^{-1}$ tartományban, 50-50 pontban. Azért ezt a tartományt választottam, mert ez közrefogja a réz két legnagyobb intenzitás-maximumát. (A 8. ábrán látható egy másik, szintén ezzel a programmal készített szimuláció, amely felvázolja a réz intenzitásfüggvényének viselkedését.) A számítást többször elvégeztem, mindig egyre több és több helyzetbe forgatva a kristály alapját képező klasztert: két lépés közt általában körülbelül megdupláztam a vizsgált pozíciók számát. A vizsgált szemcseméretetek: 27, 125, 1000 illetve 9261 atom (körülbelül 2, 3, 6 és 13 nm test-átlójú, kocka alakú szemcsék).

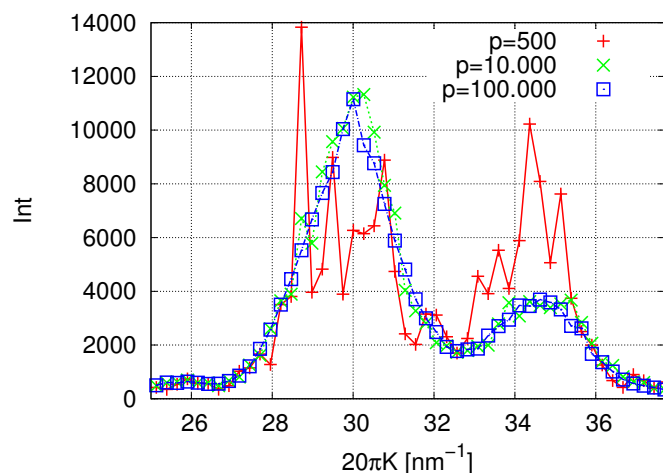


8. ábra. A réz első pár intenzitás csúcsának szimulációja egy 6 nm-es szemcséből álló polikristályra

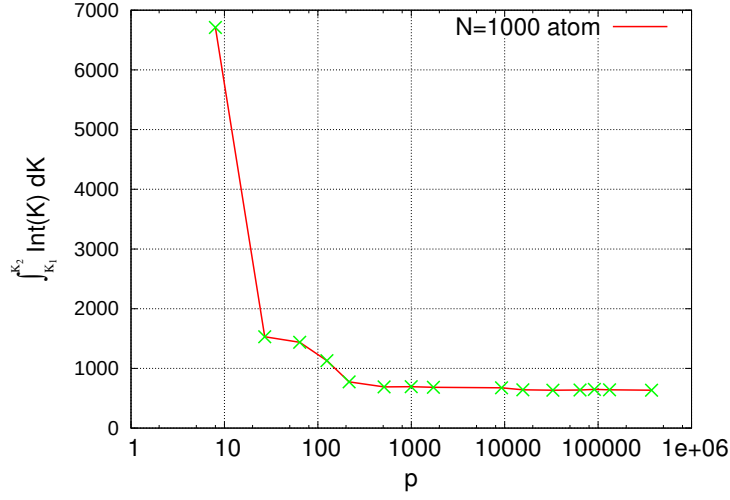
4.1.1. Konvergencia adott klaszterméret esetén

Mivel a szimulációs eredmény konvergenciáját fogom vizsgálni, így először célszerű lenne megmutatni, hogy valóban konvergál-e. Erről kvalitatíve meggyőződhetünk a 9. ábráról: látható, hogy a vizsgált pozíciók számának növelésével a szórt-intenzitás eloszlás függvény tart egy függvényhez.

Kvantitatív bizonyítékképpen a 10. ábra szolgál: látható, hogy a vizsgált pozíciók számának növelésével a szórt-intenzitás eloszlás függvény integrálja tart egy értékhez. Ez (általában) azt jelenti, hogy a számítási eredményeink szép lassan rásimulnak egy függvényre.



9. ábra. Egy 1000 atomot tartalmazó fcc szerkezetű réz atomklaszter szimulált szórási intenzitása különböző fokú pontosságok (500, 10.000 illetve 100.000 pozíció) mellett. Az intenzitás önkényes mértékegységben van megadva.



10. ábra. Az 1000 atomos fcc réz klaszter különböző fokú pontosságok mellett számolt szórt intenzitás-eloszlás függvényének integrálja. Az integrál értéke a 9. ábrához hasonlóan itt is önkényes egységekben van megadva. Az integrált a Simpson-formula [17] segítségével számoltam.

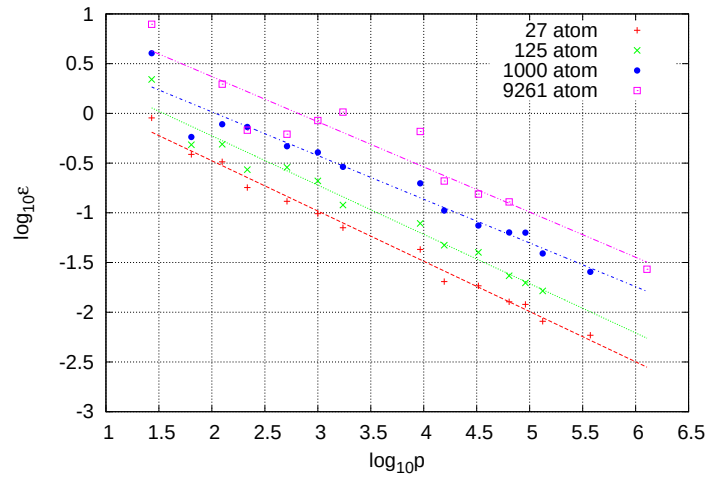
Könnyű dolgunk lenne, ha a 10. ábra hatására az integrál konvergenciája alapján állítanánk fel kritériumot arra, hogy mikor számít egy számítás pontosabbnak, illetve a megkövetelt pontosság mellett, mennyi a „kellő számú” pozíció. Ám elképzelhető olyan eset, amikor a függvény integrálja ugyan konvergál, de maga a függvény nem. Így én a számítási eredmény pontosságát a 9. ábra alapján definiáltam: egy olyan számmal amely tartalmazza az *egyes pontoknak* a kívánatostól való eltérését. Mivel az egzakt eredménytől való eltérést nem tudom vizsgálni, így az általam definiált pontosság érték két számítás eredményét hasonlítja össze: egy számítás eredménye akkor tekinthető kellően pontosnak (tehát akkor vizsgáltunk meg „kellő számú” orientációt) ha a vizsgált pozíciók számának megduplázásával az új és a régi eredmény (4.1-1) képlet szerinti különbsége kisebb vagy egyenlő ε -nál. Tehát a kívánt pontosságot, mint számot (például „legyen 1%-ig pontos a számítás”) (4.1-1) alapján ε -al fejezhetjük ki.

$$\varepsilon = \frac{\int_{K_1}^{K_2} |Int_p(K) - Int_{2p}(K)| dK}{\int_{K_1}^{K_2} Int_{2p}(K) dK} \quad (4.1-1)$$

Ha rögzítjük, hogy melyik klaszterről beszélünk, és mindig ugyanazt a $K_1 - K_2$ tartományt vizsgáljuk, akkor a (4.1-1) egy $\varepsilon(p)$ függvényt ír le

(ahol p a pozíciók azaz a vizsgált orientációk száma). A függvény alakjának meghatározásához ki kell számolni (4.1-1) értékét minden szimulációs adatra, ezt a 11. ábra mutatja. Látható, hogy a logaritmizált adatokra egy egyenes illik, tehát ε és p kapcsolatát egy hatvány-függvény írja le:

$$\log_{10}\varepsilon = m \cdot \log_{10}p + b \implies \varepsilon = 10^b \cdot p^m \quad (4.1-2)$$



11. ábra. A (4.1-1) képlettel definiált pontosság (ε) növekedése a vizsgált pozíciók (orientációk) számának függvényében, különböző méretű fcc szerkezetű réz atomklaszterekre, logaritmikus skálán ábrázolva

A 11. ábráról látható: minél nagyobb klasztert vizsgálunk (minél nagyobb szemcsékből áll az anyag) annál több pozíciót kell megvizsgálnunk egy kívánt pontosság eléréséhez. A különböző adatsorokra illesztett egyenesek paramétereit a 1. táblázat tartalmazza.

Atomszám (N)	Illesztett meredekség (m)	és hibája	Illesztett tengelymetszet (b)	és hibája
27	-0,5054	$\pm 3,031\%$	0,5343	$\pm 10,86\%$
125	-0,4953	$\pm 5,725\%$	0,7643	$\pm 13,40\%$
1000	-0,4394	$\pm 7,031\%$	0,8941	$\pm 13,08\%$
9261	-0,4541	$\pm 11,45\%$	1,2783	$\pm 15,16\%$

1. táblázat. Az adatokra illesztett $\varepsilon(p)$ függvény paraméterei különböző méretű klaszterek esetén.

4.1.2. Konvergencia klaszterméret függése

A 11. ábráról, illetve a 1. táblázatról látható hogy az illesztett $\varepsilon(p)$ egyenesek / hatványfüggvények meredeksége / kitevője hasonló (-0,44 és -0,51 közt mozog), továbbá, hogy adott pontosság eléréséhez szükséges forgatások száma N-el (a klaszter méretével) monoton nő. Ha feltesszük, hogy a meredekségre / kitevőre (m) csak a statisztikai pontatlanság miatt kapunk eltérő értékeket, akkor azt kapjuk, hogy a (4.1-2) függvény b paramétere monoton növekvő függvénye N-nek. Ezért célszerű lenne az ε -t valahogy lenormálni N szerint.

A normálófaktort a következőképp határozhatjuk meg: tekintsünk egy egykristály diffrakció Ewald-szerkesztését! A 2.2 részben már említettem: véges méretű kristály diffrakciója esetén a reciprokrács-pontok kiszélesednek, így végtelen kicsiny pontok helyett kiterjedt tartományokba kell „beletalálni” a $\underline{K}$ vektorral, hogy reflexiót kapjunk (12. ábra).

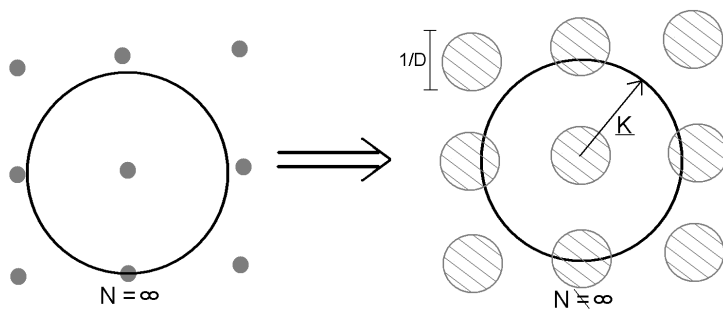
A szükséges forgatások száma (p) nyilván a „találat” valószínűségének (P) reciprokával arányos. A „találat” valószínűsége első közelítésben:

$$P \sim M \cdot \frac{(1/D)^2}{K^2} = \frac{M}{D^2 \cdot K^2} \quad (4.1-3)$$

ahol M a szórócentrum multiplicitása (azonos $|\underline{K}|$ reflexiók száma), K a szórási vektor hossza, D pedig a szemcseméret. Ez utóbbi az egyetlen, ami külön magyarázatra szorul: azért szerepel a (4.1-3) formulában a szemcseméret reciproka, mert ezzel arányosan szélesednek ki a reciprokrács pontok. Mivel a szemcseméret a szemcsében található atomok számának köb-gyökével

arányos, így a szükséges forgatások száma:

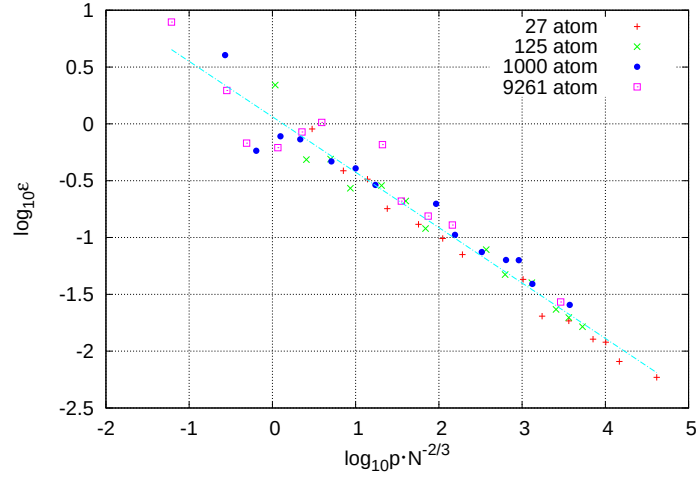
$$p \sim \frac{1}{P} = \frac{N^{2/3} \cdot K^2}{M} \quad (4.1-4)$$



12. ábra. A reciprokrács pontok vázlatos kiszélesedése véges méretű kristály esetén. Láthatóan, a kiszélesedés növekedésével (azaz a klaszter méretének csökkenésével) nő az esélyünk, hogy a $\underline{K}$ vektorral „beetalálunk” egy reflexióba.

4.1.3. Konvergencia függés normálása

Az előző rész alapján, ha a 11. ábrán a vízszintes tengelyen nem egyszerűen a pozíciók számát vesszük fel, hanem azt lenormáljuk a klaszterben található atomok számának két harmadik hatványával, akkor a különböző klaszterméretekre kapott eredményeinknek egy görbére kell esniük, ahogy ez jól látszik a 13. ábrán.



13. ábra. A (4.1-1) képlettel definiált pontosság (ε) növekedése a klaszter méretével normált orientációk számának függvényében, logaritmikus skálán ábrázolva. A közös illesztett egyenes meredeksége $\mu = -0,4875 \pm 2,992\%$ tengelymetszete $\gamma = 0,0621 \pm 53,91\%$

Az összes (normált) pontra illesztett egyenes meredeksége (avagy a (4.1-2) függvény kitevője) $\mu = -0,4875 \pm 0,0145$. A meghatározott meredekséget hibahatáron belül tekinthetjük $-1/2$ -nek. Az illesztett adatok birtokában már képesek vagyunk megbecsülni, hogy adott megkövetelt pontosság mellett mekkora az algoritmus számításidő-igénye. Az algoritmus időigénye:

$$t = t_0 \cdot N \cdot p(\varepsilon; N) \quad (4.1-5)$$

ahol N a vizsgált szemcse nagysága (N darab atom) t_0 pedig azt mutatja meg, hogy a (3.2-4) képlet számításához egy-egy atom esetén mennyi idő szükséges¹⁰. A szimulációs tapasztalatok alapján az $\varepsilon(p; N)$ függvény:

$$\varepsilon = 10^\gamma \cdot \left(\frac{p}{N^{2/3}} \right)^\mu \quad (4.1-6)$$

A (4.1-6) függvény paramétereit a 13. ábra adataira illesztett egyenes segítségével kapjuk meg:

$$\log_{10} \varepsilon = \gamma + \mu \cdot \log_{10} \left(\frac{p}{N^{2/3}} \right) \quad (4.1-7)$$

Az illesztett meredekség $\mu = -1/2$. Ennek felhasználásával, ε megkövetelt

¹⁰Ez egy átlagos, 2.26 GHz-es Intel®Celeron®CPU-val felszerelt IBM PC esetén $t_0 \approx 100\mu s$

pontosság mellett, a szükséges megvizsgált pozíciók száma:

$$p = \frac{N^{2/3} \cdot 10^{2\gamma}}{\varepsilon^2} \quad (4.1-8)$$

A szükséges pozíciók (forgatások) számának ismeretében, a teljes számítási idő:

$$t = t_0 \cdot N \cdot p(\varepsilon; N) = t_0 \cdot N \cdot \frac{N^{2/3} \cdot 10^{2\gamma}}{\varepsilon^2} = t_0 \cdot 10^{2\gamma} \cdot \frac{N^{5/3}}{\varepsilon^2} \quad (4.1-9)$$

Tehát a szükséges számítási idő a vizsgált atomok számának öt harmadik-azaz a szemcseméret ötödik hatványával nő. Mivel a (3.1-2) és a (3.2-6) formula egymással ekvivalens, ezért ez előbbi esetén is érvényes kell hogy legyen a (4.1-8) összefüggés. Ennélfogva az eredeti algoritmus számításideje a (4.1-5) alapján a szemcse átmérő nyolcadik hatványával arányos.

4.2. Adott szemcseméret eloszlás vizsgálata

Az előző fejezetben megvizsgáltam, hogy egy monoszemcsés anyag esetén a megkövetelt pontosság függvényében hogyan kell megválasztani a szükséges orientációk számát, így megkaptam a (4.1-9) pontosság-idő összefüggést. Ebben a fejezetben azt kívánom megvizsgálni, hogy hogyan hat a pontosságra, ha úgy szimulálunk (egy valóságghűbb) polikristályt, hogy különböző szemcseméretű monoszemcsés polikristályok szimulációs eredményeit egy adott szemcseméret-eloszlás sűrűségfüggvényével súlyozottan összegezzük.

Eloszlásnak normális eloszlást vettem a szemcseátmérőre nézve, amely szórása a várható érték egyharmada. Az eloszlásfüggvényt nullától az átlagos szemcseméret kétszereséig - azaz 3 szigmáig - veszem figyelembe. Lépésköznél alapesetben egy atomnyi átmérőnövekedést veszek. A szemcsék továbbra is (közel) kocka alakúak lesznek.

A felösszegzendő részadatok (részeloszlások) legenerálásának két módja is lehetséges:

- megválasztunk egy fix orientációs számot (forgatásszámot), és ezt alkalmazzuk minden szemcse esetén, vagy
- az eddigi eredményeinket felhasználva, a (4.1-8) formula segítségével minden szemcséhez egyéni, a mérettől függő forgatásszámot rendelünk. Erre az általunk kitalált módszerre a későbbiekben az „adaptív” jelzővel fogok hivatkozni.

Várakozásunk szerint a második (adaptív) módszernek jobbnak (illetve nem rosszabbnak) kell lennie az elsőnél. A következő két alfejezetben azt vizsgálom meg, hogy mekkora a különbség a két módszer közt, azaz hogy az adaptív forgatás „megéri-e a fáradságot”. Ennélfogva, az összehasonlítás végett, a 4.1 fejezettől eltérően a pontosságot a számítási idő függvényében vizsgálom.

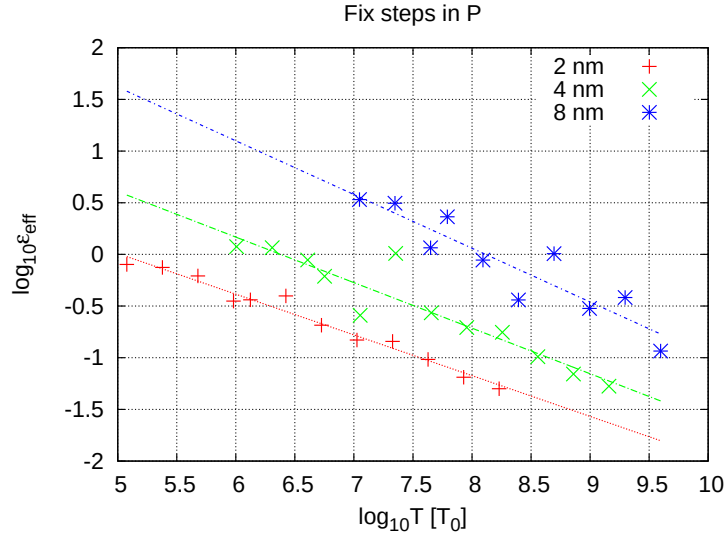
4.2.1. Fix orientációs szám

A fentiek alapján tehát azt vizsgáltam elsőként, hogy a forgatásszám növelésével hogyan változik a (4.1-1) képlet által definiált pontosság egy egész polikristály esetén. A vizsgálatok tárgya fcc szerkezetű réz polikristály, 2, 4 illetve 8 nm átlagos szemcsemérettel. A polikristályokat alkotó szemcsék a korábban ismertetettek alapján $1^3 2^3 3^3 \dots$ darab atomból álltak. Erre fogom a későbbiekben azt mondani, hogy résszemcsék közt a d_{step} lépésköz 1 atomnyi. (Ez annyit tesz, hogy a (közel) kocka alakú klaszterek alapélét egy atommal bővítem.) A forgatásszám kezdőpontjának $p = 32$ -t választottam, mivel a 4.1.1. szakasz vizsgálatai során a 11. ábrán látható módon, 27 illetve 125 atom esetén (attól függően, hogy a szimulált adatot vagy az illesztett egyenest tekintjük) ez az érték felel meg az $\varepsilon = 1$ értéknek. Elvégeztem a szimulációt minden szemcsére ezen p érték szerint, majd minden lépésben a duplájára növeltem. A 2 és 4 nanométeres átlagos szemcseátmérőjű (d_{avg}) kristály esetén az utolsó forgatásszám $p = 131072$ volt (12 duplázás), $d_{avg} = 8$ nanométer esetén $p = 32768$ (10 duplázás) volt.

Hogy össze lehessen hasonlítani később az adaptív módszer eredményével, ezért az egész kristályra jellemző pontosságot (melyet ε_{eff} -el jelöltem) a szükséges számítási idő függvényében ábrázoltam a 14. ábrán, mely számítása igen egyszerűen, a (4.1-5) képlet alapján:

$$T_f = t_0 \cdot p \cdot \sum N = t_0 \cdot p \cdot \sum_{i=1}^{8,14,28} i^3 \quad (4.2-1)$$

ahol most p rendre fix érték (32, 64. . .), 8,14,28 pedig a legnagyobb vizsgált szemcse alapéle $d_{avg} = 2, 4$ illetve 8 nm átlagos testátló esetén, állandó $d_{step} = 1$ atom lépésközt alkalmazva. Az „ i ” futóindex a szemcse alapélének a hosszát jelöli atom egységben, tehát i^3 a rész-klaszter mérete („darab atom”-ban). A korábbiakhoz hasonlóan azt láthatjuk a 14. ábrán, hogy a pontosság másképp javul a különböző (átlagos) szemcseméret esetén, így célszerű most is a szemcseátmérő valamilyen hatványával normálni az adatainkat.



14. ábra. Az egész kristályra adódott effektív pontosság a felhasznált számítási idő függvényében (egy a számítógéptől függetlenített T_0 időegységben kifejezve). Az adatok logaritmusára illesztett $m \cdot x + b$ alakú egyenesek paraméterei a 2. táblázatban találhatóak.

Átlagos szemcse-méret	Illesztett meredekség (m)	és hibája	Illesztett tengelymetszet (b)	és hibája
2 nm	-0,3942	$\pm 5,085\%$	1,9800	$\pm 6,781\%$
4 nm	-0,4417	$\pm 11,58\%$	2,8115	$\pm 13,81\%$
8 nm	-0,5197	$\pm 15,46\%$	4,2174	$\pm 15,87\%$

2. táblázat. A 14. ábra adataira illesztett egyenesek paraméterei.

Vizsgálataim alapján, ha T helyett T/d^φ normálást kívánunk alkalmazni, akkor a 14. ábra adatpontjai $\varphi = 2,709325 \pm 0,000125$ kitevő esetén mutatják a legnagyobb lineáris korrelációt, azaz ekkor illenek a legjobban egy egyenesre. Ilyenkor a korrelációs együttható $r = -0,3838$, ami jelen elemszám mellett 97,5-99% valószínűséggel jósol lineáris összefüggést¹¹. A normált adatokra illesztett $\log_{10}\varepsilon_{eff} = m \cdot \log_{10}(T \cdot d_{avg}^{-\varphi}) + b$ egyenes paraméterei $\mu_f = -0,4387 \pm 11,66\%$ valamint $\beta_f = 2,13869 \pm 14,18\%$

¹¹Kétoldalú Student-t próbát téve

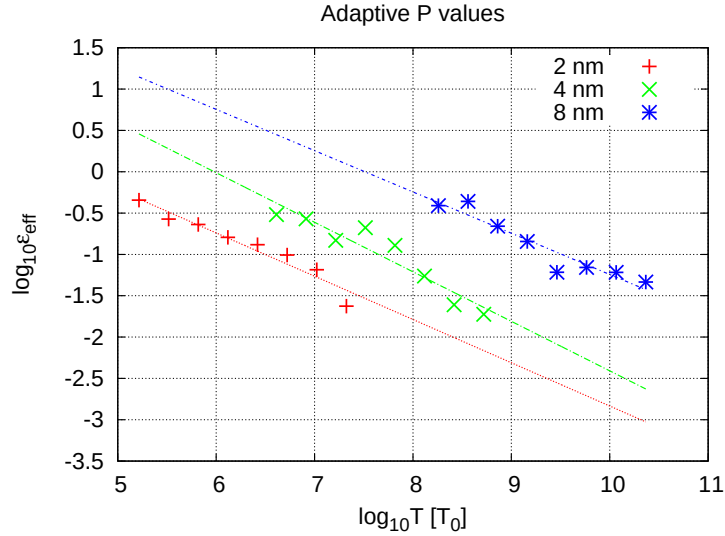
4.2.2. Adaptív orientációs szám

Ebben a részben azt vizsgálom, hogy hogyan fog konvergálni a pontosság az egész kristály esetén, ha nem ugyanazt a p forgatásszám értéket használjuk minden kristályszemcsére, hanem a (4.1-8) alapján mindegyikre a méretétől függő egyéni értéket szabunk. E mögött az a motiváció, hogy az előző részben egy fix p érték esetén a 4.1.3. tapasztalatai alapján a kisebb szemcséket feleslegesen pontosan számítjuk ki, míg a nagyobb szemcséket talán nem elég pontosan. A helyzetet tovább komplikálja, hogy a (3.1-2) Debye-formulából belátható, hogy a szórt intenzitás az adott klaszter méretének négyzetével arányos. A (4.1-8) formula alapján ahhoz, hogy meghatározzuk a szükséges orientációs számot, paraméterként meg kell adnunk, hogy az adott szemcse részeredményétől önmagában milyen pontosságot várunk el. Így ez az alfejezet azt a kérdést is felveti, hogy van-e és ha igen milyen összefüggés az egyes szemcséktől megkövetelt ε_0 pontosság és a felösszegzés után az egész polikristályra adódó ε_{eff} közt. Természetesen most is ugyanazt a három polikristályt vizsgáltam, mint az előző alfejezetben, kiindulási pontnak a fix orientációs számhoz hasonló értéket, $\varepsilon_0 = 1$ -et választottam.

Hogy a fix- és az adaptív módszer konvergenciáját össze lehessen hasonlítani, most is a felhasznált számítási idő függvényében vizsgáltam ε_0 -t. Ám most nem p -t dupláztam, hisz nincs is egy p , hanem a számítási időt, ami a fix módszer esetén megegyezik p duplázásával. A (4.1-9) képlet alapján, ha meg kívánom duplázni a számítási időt, akkot ε_0 -t a $\sqrt{2}$ -ed részére kell csökkenteni (azaz növelni kell az elvárt pontosságot). Mindhárom átlagos szemcseméret esetén 8 duplázást végeztem el, azaz ε_0 végső értéke 0,0625 volt. A szükséges számítási időt (4.1-9) adja:

$$T_a = t_0 \cdot \sum (N \cdot p(\varepsilon_0; N)) = \frac{t_a}{\varepsilon_0^2} \cdot \sum N^{5/3} = \frac{t_a}{\varepsilon_0^2} \cdot \sum_{i=1}^{8,14,28} i^5 \quad (4.2-2)$$

ahol ε_0 az egyes szemcséktől megkövetelt pontosság, 8,14,28 pedig a legnagyobb vizsgált szemcse alapéle $d_{avg} = 2, 4$ illetve 8 nm átlagos testátló esetén. Az eredmény a 15. ábrán látható.



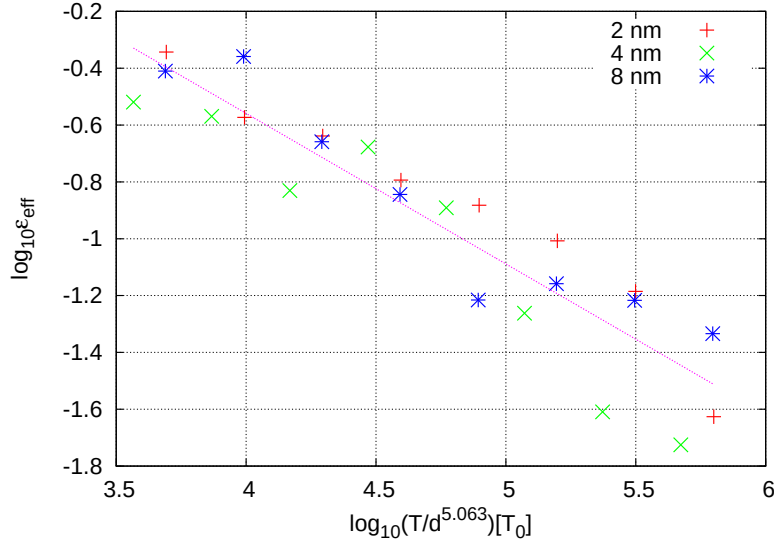
15. ábra. Az egész kristályra adódott effektív pontosság a felhasznált számítási idő függvényében (egy a számítógéptől függetlenített T_0 időegységben kifejezve). Az adatok logaritmusára illesztett $m \cdot x + b$ alakú egyenesek paraméterei a 3. táblázatban találhatók.

Átlagos szemcse-méret	Illesztett meredekség (m)	és hibája	Illesztett tengelymetszet (b)	és hibája
2 nm	-0,5235	$\pm 10,67\%$	2,4012	$\pm 14,67\%$
4 nm	-0,5991	$\pm 13,97\%$	3,5824	$\pm 17,98\%$
8 nm	-0,4993	$\pm 13,26\%$	3,7504	$\pm 16,49\%$

3. táblázat. A 15. ábra adataira illesztett egyenesek paraméterei.

Ha ismételten normálni kívánunk T helyett T/d^α alkalmazva, akkor a 15. ábra adatpontjai $\alpha = 5,0631 \pm 0,0001$ kitevő esetén mutatják a legnagyobb lineáris korrelációt. Ilyenkor a korrelációs együttható $r = -0,6532$, ami jelen elemszám mellett több mint 99,95% valószínűséggel jósol lineáris összefüggést¹². A normált adatokra illesztett $\log_{10}\varepsilon_{eff} = m \cdot \log_{10}(T \cdot d_{avg}^{-\alpha}) + b$ egyenes paraméterei $\mu_a = -0,5298 \pm 8,72\%$ valamint $\beta_a = 1,5601 \pm 14,07\%$ (16. ábra).

¹²Kétoldalú Student-t próbát téve

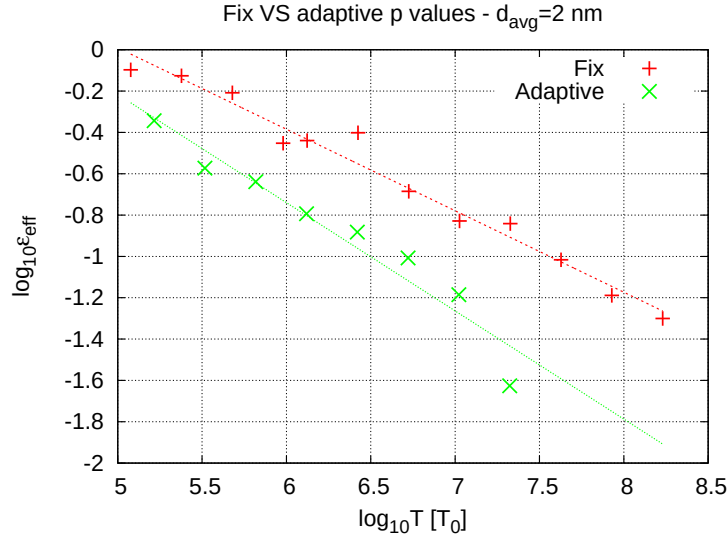


16. ábra. A 15. ábra adatai $\alpha = 5,063$ normálófaktor esetén. Az illesztett egyenes meredeksége $\mu_a = -0,5298 \pm 8,72\%$ tengelymetszete $\beta_a = 1,5601 \pm 14,07\%$

4.2.3. A fix és adaptív módszer összehasonlítása

A 2. és a 3. táblázat adatait összehasonlítva láthatjuk, hogy a logartimizált $\epsilon_{eff} - T$ egyenesek majdnem minden esetben (ha nem, akkor is kicsi az eltérés) meredekebben esnek, ha adaptívan választjuk meg a p orientációs számot. A legjobb természetesen az lenne, ha a szemcseméret szerint normált egyeneseket egy ábrán tudnánk ábrázolni, ám ez a látványosan eltérő normálófaktorok miatt nem lehetséges. Ehelyett csak egy-egy adott szemcseméret esetén tudjuk grafikusan összehasonlítani a mért értékeket, például $d_{avg} = 2nm$ esetén a 17. ábrán. A 2. és a 3. táblázat, valamint a 14. és a 15. ábra adatait összehasonlítva kijelenthetjük tehát, hogy az adaptív orientációs szám választás picit, de szemmel láthatóan jobb eredményt ad, mint a fix- p módszer, azaz „megéri a vesződséget”. A fix- p módszer csak akkor kerekedik az adaptív felé, ha a hibahatár jócskán több mint 100%.

Ha összevetjük a most kapott eredményeket a 4.1.3. eredményeivel, akkor láthatjuk, hogy az adaptív- p mintegy „öröklí” a monoszemcsés klaszterek μ -jét, míg a fix- p esetében sokat számolunk feleslegesen. Ez érthető, hiszen az adaptív módszer során gyakorlatilag minden résszemcsére a 4.1.3. segítségével optimalizáltuk a szükséges számítások számát.



17. ábra. A számítási pontosság a két nanométer átlagos szemcseátmérőjű polikristály esetén, a számítási idő függvényében, a fix- illetve az adaptív módszert alkalmazva. A két egyenes körülbelül az abszcissa hármasszámánál metszi egymást.

4.2.4. Az effektív pontosságra ható tényezők

Az előző alfejezetben megállapíthattuk, hogy az általunk bevezetett adaptív módszer jobb, mint a fix, így innentől csak az előbbi elemzésére, illetve használatának optimalizálására koncentrálok.

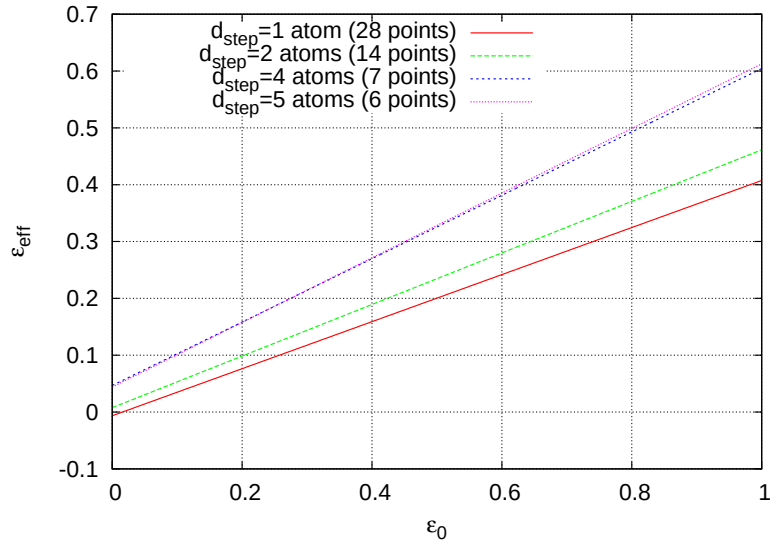
A 4.2.2. alfejezetben felvetődött a kérdés, hogy az egyes szemcsékre külön-külön megkövetelt ϵ_0 milyen hatással van az egész kristály ϵ_{eff} értékére. Így most ezt a kapcsolatot vizsgálom meg, a kristály méretének a függvényében.

Az eddig elvégzett szimulációk alapján ϵ_0 és ϵ_{eff} közt határozott kapcsolat van: ϵ_{eff} körülbelül ϵ_0 0,4-szerese (18. ábra, 4. táblázat első sora). Ám az továbbra is kérdés, hogy ezt a kapcsolatot befolyásolja-e az, hogy hogyan választjuk meg az egyes rész-szemcsék közt a lépésközt. A válasz nyilvánvalóan igen, hisz például ha akkorára választjuk meg a lépésközt¹³, hogy csak az első résszámítás elvégzésére van mód (mert a második rész-szemcse már nagyobb lenne, mint 2×8 nm), akkor az egyes szemcsére megkövetelt pontosság egyenlő lesz a teljes kristály pontosságával¹⁴, azaz az arányossági tényező körülbelül 0,4 helyett egzaktul 1 lenne.

¹³nagyobbra, mint az átlagos szemcseméret

¹⁴Hisz újra visszatérnénk a monoszemcsés kristályokhoz.

Éppen ezen megfontolásból újabb szimulációkat végeztem a 8 nanométeres kristály esetén: újra elvégeztem az adaptív lépésköz vizsgálatakor lefolytatott szimulációkat, ám ezúttal más lépésközzel: a $d = 0$ -tól $d = 2 \cdot d_{avg}$ tartományban 2, 4, illetve 5 atom-átmérőnyit léptem (azaz 14, 7 illetve 5 rész-szemcsét vizsgáltam). Az eredmények az eredeti mérés adataival (lépésköz $d_{step} = 1$ atomnyi, azaz 28 vizsgált rész-szemcse) együtt a 18. ábrán, illetve a 4. táblázatban találhatóak.



18. ábra. Adaptív módszert használva ε_0 és ε_{eff} kapcsolata, a rész-szemcse átmérőben használt lépésköz, azaz a vizsgált részeloszlások számának függvényében. Az ábrán már csak az adatokra illesztett $\varepsilon_{eff} = k \cdot \varepsilon_0 + k_0$ egyenesek láthatóak, a nyers adatok nem. Az illesztett paraméterek a 4. táblázatban találhatóak. A vizsgált kristály átlagos szemcsemérete $d_{avg} = 8$ nm.

d_{step} [atomnyi]	Illesztett meredekség (k)	és hibája	Illesztett tengelymetszet (k_0)	és hibája
1	-0,4138	$\pm 15, 24\%$	-0,0065	$\pm 343, 2\%$
2	-0,4536	$\pm 16, 74\%$	0,0077	$\pm 344, 7\%$
4	-0,5576	$\pm 17, 36\%$	-0,0469	$\pm 72, 96\%$
5	-0,5686	$\pm 8, 257\%$	0,0440	$\pm 37, 62\%$

4. táblázat. A 18. ábra $\varepsilon_{eff} = k \cdot \varepsilon_0 + k_0$ egyeneseinek paraméterei. Az első oszlop a lépésközt tartalmazza, azaz azt, hogy a megvizsgált rész-szemcsék átmérői hány atomnyival térnek el egymástól.

A 18. ábra illetve a 4. táblázat alapján két következtetést vonhatunk le:

- A 18. ábrán illesztett egyenesek meredeksége közel zérus, így feltételezhetjük, hogy ε_{eff} és ε_0 közt arányosság áll fenn, valamint
- jól látható kapcsolat van a lépésköz és az $\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0$ arányossági tényező közt (a 18. ábrán látható egyenesek k meredeksége), amit mintha a d_{step} lépésköz határozná meg.

Jogosan vetődik fel a kérdés, miszerint tényleg csak d_{step} -től függ-e, vagy a k -t befolyásolja az is, hogy mekkora szemcséket vizsgálunk (mekkora a d_{avg} átlagos szemcseméret)?

Hogy ezt megállapíthassam, elvégeztem az $\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0$ közti arányosság vizsgálatát $d_{avg} = 2$ ill. 4 nm átlagos szemcseméret esetén is, a $d_{avg} = 8$ nanométernél fent bemutatott módon. (Egyetlen eltérést a d_{step} étrékek száma jelentett.) A 2- ill 4 nanométerrel kiegészített $\varepsilon_{eff} = k \cdot \varepsilon_0 + k_0$ illesztéses k paraméterei a 5. táblázatban találhatóak.

d_{step} [atomnyi]	Illesztett meredekség (k)	és hibája
$d_{avg} = 2$ nm		
1	0,601754	6,475%
2	0,724426	7,028%
3	0,837187	5,754%
4	0,931575	8,808%
$d_{avg} = 4$ nm		
1	0,447458	16,92%
2	0,604954	16,2%
4	0,73796	31,1%
5	0,838807	23,69%
6	0,733415	8,843%
8	0,91653	33,22%
$d_{avg} = 8$ nm		
1	0,413800	15,24%
2	0,453641	16,74%
4	0,557557	17,36%
5	0,568600	8,257%

5. táblázat. Az $\varepsilon_{eff} = k \cdot \varepsilon_0 + k_0$ egyeneseinek paraméterei $d_{avg} = 2, 4$ ill 8 nm esetén. Az első oszlop a lépésközt tartalmazza, azaz azt, hogy a megvizsgált rész-szemcsék átmérői hány atomnyival térnek el egymástól.

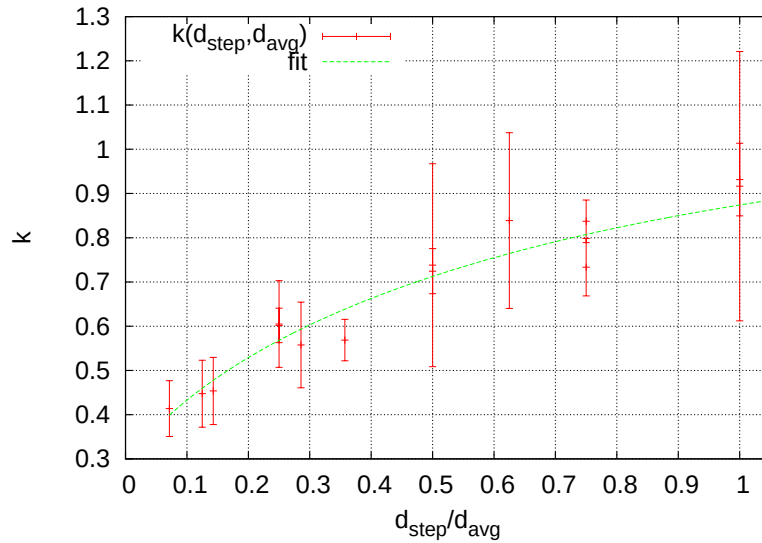
Az egyenesek k meredeksége és a $(d_{step}; d_{avg})$ közti összefüggést, a 19. ábrán illesztett függvényben határoztam meg. Az illesztett függvénnyel szemben két kritérium állt fenn:

- A lehetséges legkevesebb azaz 1 szemcse figyelembevételkor az arányosság 1, tehát ha $\frac{d_{step}}{d_{avg}} \rightarrow 1$ akkor $k \rightarrow 1$.
- Az összesnél nem tudunk több szemcsét figyelembe venni, tehát a függvénynek $\frac{d_{step}}{d_{avg}} \rightarrow 0$ -nál erősen tartania kell egy határozott értékhez.

Ezen két elv figyelembe vételével, a 5. táblázat adataira egy

$$k = A \cdot \sqrt{1 - B \cdot e^{-\frac{d_{step}}{d_{avg}}}} \quad (4.2-3)$$

alakú függvényt illesztettem (19. ábra). Az illesztett paraméterek a 6. táblázatban találhatók.



19. ábra. ε_{eff} és ε_0 arányossági tényezőjének változása a figyelembe vett szemcsék számának függvényében. A pontokra illesztett (4.2-3) görbe paraméterei a 6. táblázatban találhatók.

A	hiba	B	hiba
1,07656	$\pm 3,181\%$	0,926567	$\pm 3,003\%$

6. táblázat. A 19. ábrára illesztett (4.2-3) görbe paraméterei.

4.2.5. Az adaptív módszer számítási igénye

Az előző fejezetekben birtokába kerültünk mindazon tudásnak, ami alapján megállapíthatjuk az algoritmus számítási igényét, a teljes polikristályra megkövetelt pontosság, és a szemcseméret eloszlás (valamint az általunk használt számítási eljárás, azaz a lépésköz) függvényében. Ebben a fejezetben kívánom ezeket az eredményeket egy-egy formulába összefoglalni. Két részre bontom a feladatot: az első a számítási idő meghatározása a szemcseméretben egy adott lépésközt választva, azaz eltekintve a probléma lépésköz-választás függésétől. Ekkor a számítási idő az elérni kívánt ε_{eff} pontosságnak monoton függvénye lesz. Második lépésként a lépésközt is hozzáadom, mint szabad paramétert, és keresem a számítási idő minimumát a lépésköz függvényében.

Lépésköztől függetlenül.

Elsőként tehát a pontosság - idő függvényt határozom meg, egy adott lépésköz esetén: ugyan a formuláink továbbra is függeni fognak a lépésköztől, de - ahogy pár sorral korábban említettem - most úgy tekintjük, mintha ez nem lenne szabad paramétere a problémának, azaz mintha csak egyféle lépésköz tudnánk használni, mintha más lépésköz nem is létezne a világon. Persze valójában meg kell választani a lépésközt, ezért most lépésköznek a „triviálist” azaz $d_{step} = 1$ atomnyit¹⁵ vettem. Tehát adott a vizsgálandó polikristály, azaz d_{avg} , valamint az elvárt ε_{eff} pontosság, ebből akarjuk meghatározni a T számítási időt:

$$T = f(\varepsilon_{eff}; d_{avg}) \quad (4.2-4)$$

Már megállapítottuk, hogy a helyes módszer az adott rész-szemcsékre külön-külön a méretüktől függő egyéni orientációs számot vizsgálni, azaz az adaptív módszer használata. Ekkor a számítási idő:

$$T = t_0 \cdot \sum (N \cdot p(\varepsilon_0; N)) \quad (4.2-5)$$

Ahol t_0 azt mutatja meg, hogy a (3.2-4) képlet számításához egy-egy atom esetén mennyi idő szükséges¹⁶. Az N klaszterméret egyértelműen kifejezhető a szemcseátmérővel: egy konstans prefaktort leszámítva (ami a szemcse alakját jellemzi) N arányos a szemcseátmérő köbével. Mivel mi kocka alakú szemcsékkel számoltunk, a prefaktor 1 lesz¹⁷, így a továbbiakban elhagyom (nem bonyolítom az egyenleteket egy további együttható bevezetésével).

¹⁵Azaz a vizsgált (közel) kocka alakú rész-szemcsék alapéle egy atomnyival nő.

¹⁶Ez egy átlagos, 2.26 GHz-es Intel®Celeron®CPU-val felszerelt IBM PC esetén $t_0 \approx 100\mu s$

¹⁷gömbnél $\frac{\pi}{6}$,

A következő lépés az $p - \varepsilon_0$ kapcsolat meghatározása az adott szemcsére: ezt tettük a 4.1.3-ban ((4.1-8) egyenlet):

$$T = t_0 \cdot \sum \left(N \cdot \frac{N^{2/3} \cdot 10^{2\gamma}}{\varepsilon_0^2} \right) = t_0 \cdot \frac{10^{2\gamma}}{\varepsilon_0^2} \cdot \sum d^5 \quad (4.2-6)$$

Újabb két feladat adódott: az $\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0$ kapcsolat meghatározása (a lépésköz választásának szabadságát még nem beleszámítva!), valamint a d^5 szumma elvégzése. Ez előbbi a 4.2.4. fejezet eleje alapján egy konstans k szorzó¹⁸. Az utóbbit a következő összefüggés adja [18]:

$$\sum_{i=1}^n i^p = \frac{(n+1)^{(p+1)}}{p+1} + \sum_{k=1}^p \frac{B_k}{p-k+1} \cdot \binom{p}{k} \cdot (n+1)^{p-k+1} \quad (4.2-7)$$

Ahol $p \in N$ és a B_k együtthatók az ún. Bernulli-számok [18]¹⁹. A $p = 5$ esetben a szumma a következőképp fejezhető ki:

$$\sum_{i=1}^n i^5 = \frac{(n+1)^6}{6} - \frac{(n+1)^5}{2} + 5 \frac{(n+1)^4}{12} - \frac{(n+1)^2}{12} \quad (4.2-8)$$

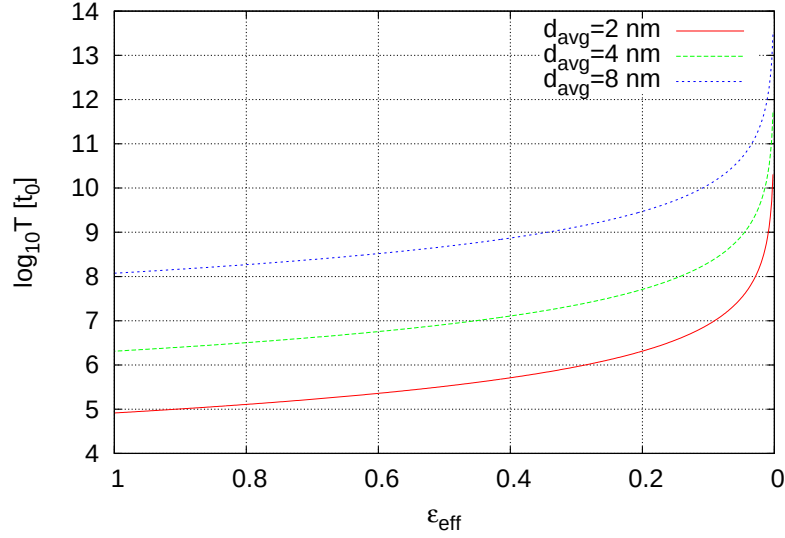
Tehát a számítási idő, a megkövetelt pontosság függvényében, d_{avg} átlagos szemcseméret esetén:

$$T = t_0 \cdot \frac{10^{2\gamma}}{\varepsilon_0^2} \cdot \sum_{d=1}^{2 \cdot d_{avg}} d^5 = t_0 \cdot \frac{10^{2\gamma}}{\varepsilon_0^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot (2 \cdot d_{avg} + 1)^6}{12} - \frac{6 \cdot (2 \cdot d_{avg} + 1)^5}{12} + \frac{5 \cdot (2 \cdot d_{avg} + 1)^4}{12} - \frac{(2 \cdot d_{avg} + 1)^2}{12} \right) \quad (4.2-9)$$

a szemcseátmérőt „atomnyi”-ban mérve. Grafikusan ábrázolva a 20. ábrán láthatjuk 3 különböző esetben.

¹⁸Ami ugyan függ a lépésköztől, de ennek megválasztásának szabadságát egyelőre kizártuk a problémából.

¹⁹A Bernulli-számoknak kétféle definíciója is létezik: B_1 -et leszámítva minden páratlan indexű Bernulli-szám zérus, így egyes helyeken ezeket nem is definiálják (Ez a [18] forrásban az „első definíció” (p. 417)). Ám a (4.2-7) kifejezés a „második” módon (p. 417) definiált Bernulli-számokat használja, azaz ahol $B_3, B_5, B_7 \dots$ rendre 0.



20. ábra. A számítási idő növekedése, a megkövetelt pontosság függvényében, különböző szemcseátmérők esetén. Az időt ε_{eff} függvényében ábrázoltam (szemben a (4.2-9)-el): ε_0 és ε_{eff} közt a k arányossági tényező termet kapcsolatot, ami függ az átlagos szemcsemérettől illetve a lépésköztől. k helyére mindhárom görbére beírtam a „ $d_{step} = 1$ atomnyi”-nak (azaz a már említett „triviális” lépésköz választásnak) megfelelő értéket (5. táblázat). Mivel a csökkenő ε jelenti a növekvő pontosságot, ezért az abszcissa tengelyen fordítva vettem fel a skálát.

Lépésköztől függően.

Az előző részben meghatároztuk azt, hogy a számítási idő hogyan függ a megkövetelt pontosságtól (20. ábra). Láthatjuk, hogy a számítási idő monoton nő, a megkövetelt pontosság függvényében. Am ahogy már előre jeleztem, ez az összefüggés csak egy adott lépésköz választás esetén ($d_{step} = 1$) van így. Ha figyelembe vesszük, hogy másképp is megválaszthatjuk a lépésközt, az kétféleképp hat ki a számítási időre:

- az $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_{eff}}{k(d_{avg}; d_{step})}$ kapcsolaton keresztül, valamint
- $\sum d^5$ összegén keresztül.

A 4.2.4-ben tapasztaltak alapján, d_{step} növelésével egyrészt növeljük k -t, azaz csökkentjük ε_0 -t tehát megnöveljük a pontosságot²⁰, de ezzel egyben a számítási időt is megnöveljük ((4.2-9) egyenlet). Másrészről viszont, d_{step}

²⁰Pontosság alatt az algoritmus konvergenciájának gyorsaságát értjük, nem pedig, hogy milyen pontosan kapjuk meg a valós eredményt: nyilvánvaló, hogy d_{step} növelésével, azaz részemcsék kihagyásával távolabb kerülünk a valóságtól.

növelésével résszemcséket hagyunk el, azaz *csökkentjük* a számítási időt. Eközött a két hatás közt egyensúlyozva, meghatározhatunk egy olyan lépésköz választást, ami adott megkövetlet pontosság mellett minimális számítási időt igényel.

A 4.2.4-ben tapasztaltak alapján a (4.2-9) egyenlet (és a számítási algoritmus) paramétereként szolgáló ε_0 a megkövetlet ε_{eff} pontosság k -ad része. A k arányossági tényező függ a vizsgált polikristály átlagos szemcseméretétől, valamint a választott lépésköztől, méghozzá a (4.2-3) összefüggés alapján. Ezek figyelembevételével a (4.2-6) formula a következőképp módosul:

$$T = t_0 \cdot \frac{10^{2\gamma}}{\varepsilon_0^2} \cdot \sum d^5 = t_0 \cdot \frac{10^{2\gamma}}{\left(\frac{\varepsilon_{eff}}{k}\right)^2} \cdot d_{step} \cdot \sum_{i=1}^{\frac{2 \cdot d_{avg}}{d_{step}}} i^5 \quad (4.2-10)$$

Azaz felhasználva (4.2-3)-t:

$$T = t_0 \cdot \frac{10^{2\gamma} \cdot d_{step}}{\left(\frac{\varepsilon_{eff}}{A \cdot \sqrt{1 - B \cdot e^{-\frac{d_{step}}{d_{avg}}}}}\right)^2} \cdot d_{step} \cdot \sum_{i=1}^{\frac{2 \cdot d_{avg}}{d_{step}}} i^5 \quad (4.2-11)$$

Azaz:

$$T = t_0 \cdot 10^{2\gamma} \cdot \frac{A^2 \left(1 - B \cdot e^{-\frac{d_{step}}{d_{avg}}}\right)}{\varepsilon_{eff}^2} \cdot d_{step} \cdot \sum_{i=1}^{\frac{2 \cdot d_{avg}}{d_{step}}} i^5 \quad (4.2-12)$$

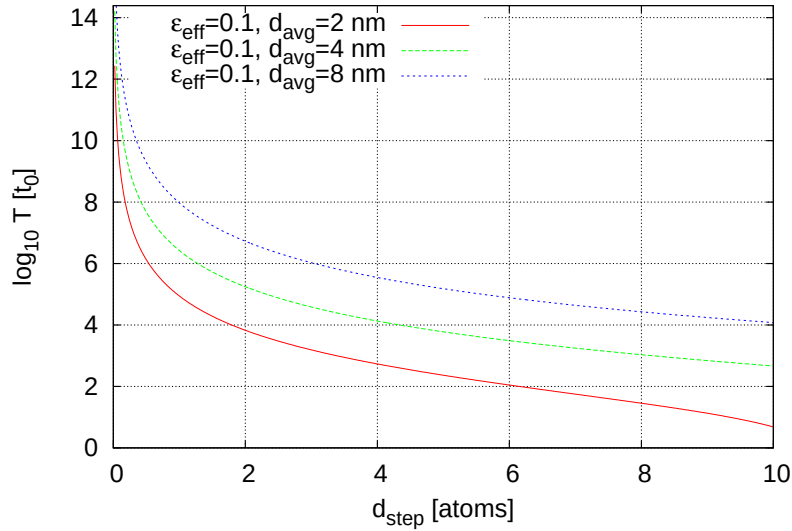
Ahol a szumma a (4.2-8) képlet alapján végzendő el, n helyére $\frac{2 \cdot d_{avg}}{d_{step}}$ -et írva. Az eredeti célkitűzésünk az volt, hogy adott „minta” (azaz adott d_{avg}) esetén találjuk meg azt az ε_{eff} - d_{step} kombinációt, amely minimalizálja a számítási időt. A (4.2-12) formulán látható, hogy ε_{eff} -nek szigorúan monoton függvénye, így a minimalizálást d_{step} -en keresztül kell/kéne elérni. Ez elvben egyszerű: képezni kell a (4.2-11) formula d_{step} szerinti deriváltját, és megkeresni azt a d_{step} értéket, ami ezt nullává teszi²¹. A gyakorlatban viszont

²¹Persze ez még csak szükséges feltétele a szélsőérték helynek.

problémába ütközünk: nevezetesen a (4.2-12) formula vezető rendben:

$$T \approx \frac{e^{-\frac{d_{step}}{d_{avg}}}}{\varepsilon_{eff}^2} \cdot \frac{1}{d_{step}^5} \quad (4.2-13)$$

Amiről látszik, hogy a d_{step} szerinti deriválás után egy hatod-fokú polinomot (és exponenciális függvényeket) tartalmaz a nullává teendő kifejezés. Ennek analitikus megoldása igen nehéz lenne (ha egyáltalán lehetséges), így inkább numerikusan/grafikusan vizsgálva próbálunk meg következtetést levonni a (4.2-12) minimumhelyére.

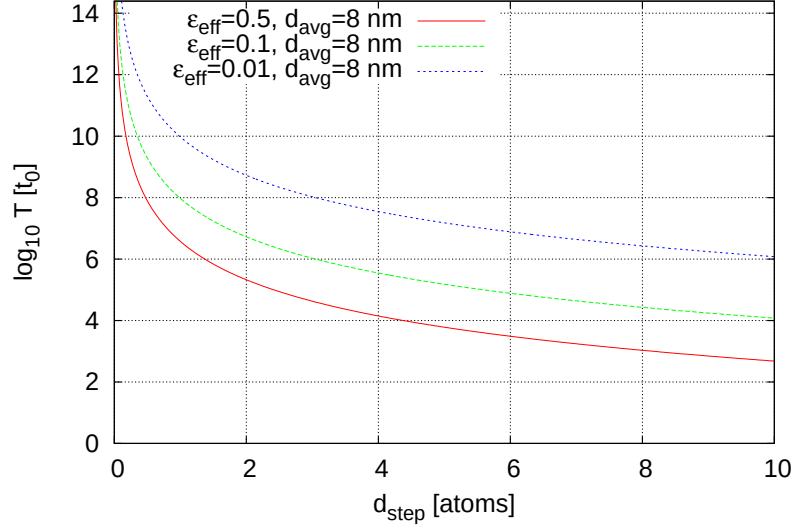


21. ábra. A (4.2-12) kifejezés, d_{step} függvényében ábrázolva, állandó megkövetelt pontosság mellett, különféle átlagos szemcseméretetek esetén.

A 21. és 22. ábrák alapján levonhatjuk a következtetést, miszerint d_{step} -nek az értelmezési tartományán (pozitív egész számok) nincs minimuma.

Láthatjuk tehát, hogy nem létezik egy „optimum pont” d_{step} megválasztásában: a számítási idő d_{step} növelésével (azaz egyre több rész-szemcse ignorálásával) minden értelmes²² ε_{eff} esetén csökkenni fog. Ennek oka, hogy ε_{eff} olyan gyengén függ d_{step} -től, hogy a (4.2-12) kifejezésben a rész-szemcsék méretére vonatkozó szumma fog dominálni. Tehát tudjuk csökkenteni a számí-

²²azaz 0 és 1 között: 1 feletti hibahatárral nem igazán érdemes foglalkozni



22. ábra. A (4.2-12) kifejezés, d_{step} függvényében ábrázolva, állandó átlagos szemcseméret mellett, különféle megkövetelt pontosságok esetén.

tási időt az algoritmus konvergenciára vonatkozó elvárásunk feladása nélkül, ám ne feledjük, hogy ekkor távolabb kerülünk a megoldás valós értékétől. Ennek fényében javaslom, hogy az erőforrásaink határain belül mindig a lehető legkisebb d_{step} értéket válasszuk, azaz a lehető legtöbb rész-szemcsét vegyük figyelembe.

5. Összefoglalás

A dolgozat során megismerkedtünk a diffrakció leírásához szükséges leg-alapvetőbb fogalmakkal, valamint az elhajlás egyszerű, ámde nagyon pontos modelljének, a kinematikus modellnek a matematikai részleteivel. A kinematikus modell bemutatása után ismertettem egy modellt a nanoszerkezetű anyagok szórásának egyszerű kiszámítására.

Saját tevékenységemet a témakörben, ez utóbbi modell számítási algoritmusának és a Debye-formula átalakításával kezdtem. Az átalakított Debye-formulát alkalmazva a számítási idő nem négyzetesen, hanem csak lineárisan nő a vizsgált atomok számával, így alkalmassá vált egy új, nagyobb méret-tartomány belátható időn belüli vizsgálata.

Mivel polikristályos minták szimulálása esetén mind az eredeti, mind a saját algoritmusom tartalmaz egy véletlen faktort, ezért megvizsgáltam, hogy ezen új mérettartományban hogyan konvergálnak a számítási eredmények.

Először egy nagyon egyszerű modell keretein belül vizsgáltam a konvergenciát: úgynevezett monoszemcsés (azaz csak egyféle alakú és méretű szemcsét tartalmazó) polikristály esetén. Megállapítottam, hogy az eredmények konvergálnak az elméleti értékhez, az adott hibahatáron belülré kerüléshez szükséges számítási lépések száma pedig a kristályra jellemző szemcseátmérő ötödik hatványával arányos.

Következő lépésben kibővítettem a modellt egy adott szemcseméret-eloszlással rendelkező pordiffrakcióra. Ennek kiszámítására két módszer is felmerült: az egyik - a triviális - egyformán bánik minden rész-szemcsével, míg a másik - általunk kitalált módszer - mindegyikhez egyedi (a monoszemcsés tapasztalatok alapján számított) orientációs számot rendel. Vizsgálataim során az derült ki, hogy az utóbbi módszer (az adaptív orientációs szám) esetén konvergálnak gyorsabban az eredmények, így a dolgozat hátralévő részében már csak ez utóbbi módszert vizsgáltam tovább.

Így a dolgozat hátralévő részében ennek (az adaptív) módszernek a paramétereit vizsgáltam: a konvergenciára megkövetelt pontosságot, valamint a szemcseméret-eloszlás paramétereit (átlagos szemcseméret, az eloszlás felbontása), illetve azt, hogy ezek milyen megválasztása esetén lehet minimalizálni a számítási időt. Eredményül azt kaptam, hogy az *algoritmus konvergenciájára* vonatkozó tetszőleges megkötés mellett, a számítási idő csak a szemcseméret-

eloszlás felbontásának durva csökkentésével csökkenthető. Azaz az algoritmus konvergálni fog ugyan, de nem a valós értékhez.

További feladataimat/céljaimat az eredmények tudományos folyóiratban való publikálásán túl, a polikristály modelljének kibővítésében, és annak a konvergenciára való hatásának vizsgálatában látom. Azaz szeretném megvizsgálni, hogy a dolgozat során illesztett paraméterek hogyan függnek a szemcsék alakjától, az eloszlás típusától, a rács szimmetriáitól stb.

Továbbá, ha a polikristályra vonatkozó modellünk elég valószerű, akkor nekiláthatunk annak a vizsgálatához, hogy a szimulációs eredmények hogyan konvergálnak a *valós* mérési eredményekhez.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Czigány Zsoltnak az elmúlt két és fél évben nyújtott segítségért. Az Ő felkészültsége, alaposága és végtelen türelme nélkül nem jöhetett volna létre ez a dolgozat. Köszönet illeti még Dr. Geszti Olgát (MFA), amiért megtanította az elektrondiffrakciós kiértékelőprogram használatát, valamint Dr. Radnóczy Györgyöt (MFA), aki az OTKA 81808-as pályázatának vezető kutatójaként lehetővé tette, hogy elkezdjek foglalkozni az elektrondiffrakció témájával.

Kolonits Tamás
Budapest, 2012 november 7.

Hivatkozások

- [1] Zsolt Czigány, Lars Hultman: *Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes*, Ultramicroscopy 110 (2010) p. 815-819
- [2] D.J.H. Cockayne, D.R. McKenzie, W. McBride, C. Goringe and D. McCulloch, *Microscopy and Microanalysis* 6 (2000) p. 329–334
- [3] D.B. Miracle, *Acta Materialia* 54 (2006) p. 4317–4336
- [4] H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai & E. Ma, *Nature* 439 (2006) p. 419-425
- [5] Radnóczy György: *A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektron-diffrakció alapjai*, egyetemi jegyzet KLTE, Debrecen 1990
- [6] Pozsgai Imre: *Az analitikai elektronmikroszkópia alapjai*, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest 1996
- [7] O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs, H. G. Schneider: *Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugarakkal*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1984
- [8] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.* Vol. 2 (1918) p. 98
- [9] A. Patterson: *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size* (1939)
- [10] "<http://www.icdd.com>"
- [11] J. L. Lábár: *A Tool to help Phase Identification from Electron Diffraction Powder Patterns*, *Microscopy and Analysis* (2002 January) p. 21-23
- [12] J. L. Lábár, *Ultramicroscopy* 103 (2005) p. 237-249 (The International Centre for Diffraction Data)
- [13] J. W. Eddington: *Practical Electron Microscopy in Material Science*, Philips, vol. 3, 1974, p. 103
- [14] L.-M. Peng, g. Ren, L. Dudarev and M. J. Whelan *Robust Parameterization of Elastic and Absorptive Electron Atomic Scattering Factors Acta*, *Crystallography A* 52 (1996) p. 257-276
- [15] Geszti Tamás: *Kvantummechanika*, Typotex, Budapest 2007, p. 191

- [16] T. Ungár, E. Schaffer, J. Gubicza: *Microstructure of Bulk Nanomaterials Determined by X-Ray Line Profile Analysis*, Bulk nanostructured materials, Wiley-VCH, Weinheim (2009) p. 361-386
- [17] Dr. Kis Ottó, Kovács Margit: *Numerikus módszerek*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1973
- [18] I. N. Bronstejn, K. A. Szemengyajev, G. Musiol, H. Mühling: *Matematikai Kézikönyv*, Typotex, Budapest 2006