

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Fizikai Intézet
Fizikus MSc szak

Réz-ezüst kétkomponensű nanorészecskék növekedésének számítógépes modellezése

Témavezetők:
Dr. Tomán János
Prof. Erdélyi Zoltán

Szerző:
Kustár Gergely
2022

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Kutatási előzmények	2
2.1. Kísérleti tapasztalatok	2
2.2. Sztochasztikus kinetikus átlagtér modell	3
2.3. SKMF modell kiterjesztése aszimmetrikus oldékonyságú anyagpárokra .	13
2.4. 3DO-SKMF	14
3. Modellfejlesztés diplomamunkám során	16
3.1. Kétféle határfelület bevezetése	17
3.2. Minden kölcsönhatási energia összetételfüggővé tétele	17
3.3. Növekedés implementálása	23
4. A réz-ezüst rendszer	26
4.1. Részecskék egyensúlyi fázisdiagramja	26
4.2. Növekedési sebesség hatása	29
4.3. Vákuumban és oxigéntartalmú környezetben növekedés	31
5. Összegzés	37

1. Bevezetés

A minket körülvevő világ megértésének, számunkra kedvező módon való befolyásolásának vágya egyidős az emberiséggel. Ennek köszönhetjük, hogy pár tízezer év alatt a kőpattintástól eljutottunk az űr titkainak, az elemi részecskéknek, vagy akár az anyagok atomi kölcsönhatásaiból eredő tulajdonságainak vizsgálatáig. Természetesen nem csak tudományos kíváncsiság motiválja az embereket. A tudományos áttörések következményei sokszor az ipari felhasználásban látszanak igazán.

Technológiai fejlődésünknek sokszor gátat szab, hogy egyáltalán nem könnyű feladat megtalálni egy célra a legjobb elérhető és megfizethető anyagot. Az anyagok viselkedésének és tulajdonságainak ismerete rendkívül fontos, hiszen a nem megfelelő anyag használata katasztrofális következményekkel járhat. Példaként a legszemléletesebbek többek között a rideg acélból készült, és emiatt kettétört hajók, vagy a nem megfelelő anyagú implantátumok amik kilökődtek a páciensek szervezetéből.

Egy másik leküzdendő probléma a rendelkezésre álló hely mennyisége. Mind a tudományos eszközök, például részecskegyorsítók, mind a gyártósorok gépezeteinek összeállítására véges hely áll rendelkezésre, így kézen fekvő próbát tenni a már meglévő technológiáink helyigényének csökkentésére, illetve a jövő fejlesztéseinek már eleve kisebb fizikai méretekre való tervezésére.

Ezeket említeném meg az anyagtudományt, azon belül is a nanoskálával foglalkozó szakterületet meghihető egyik motivációknak. A másik, hogy nanoskálán az anyagok olyan tulajdonságokat mutatnak, amik makroszkópikus méretekben nem elérhetőek. Napjainkra egészen addig fejlődtek eszközeink és megértésünk, hogy szabadon manipulálhatunk nanomennyiségű anyagot, sőt egyedi atomokat is, és ezeket tetszőlegesen felhasználhatjuk chipek, implantátumok, egyéb hétköznapi termékek gyártására.

Kollektív tudásunk viszont nem teljes, vannak még a tudomány által nem teljesen feltérképezett területek. Ilyenek a fázisátalakulások is. Még makroszkópikus skálán sem teljes a megértésünk, nemhogy nanoskálán. Makroskálán már léteznek kellően pontos modellek, melyek használatosak az iparban, kutatásban. Nanoskálán viszont tapasztalhatóak még olyan jelenségek, amelyekre a jelenleg használt modellek nem képesek magyarázatot adni.

Ilyen jelenségbe botlottak az [1] forrás szerzői is, ez inspirálta a kutatókat egy olyan modell megalkotására ami képes értelmezni ezeket a jelenségeket, pontosabb fázisdiagramok számítására alkalmas.

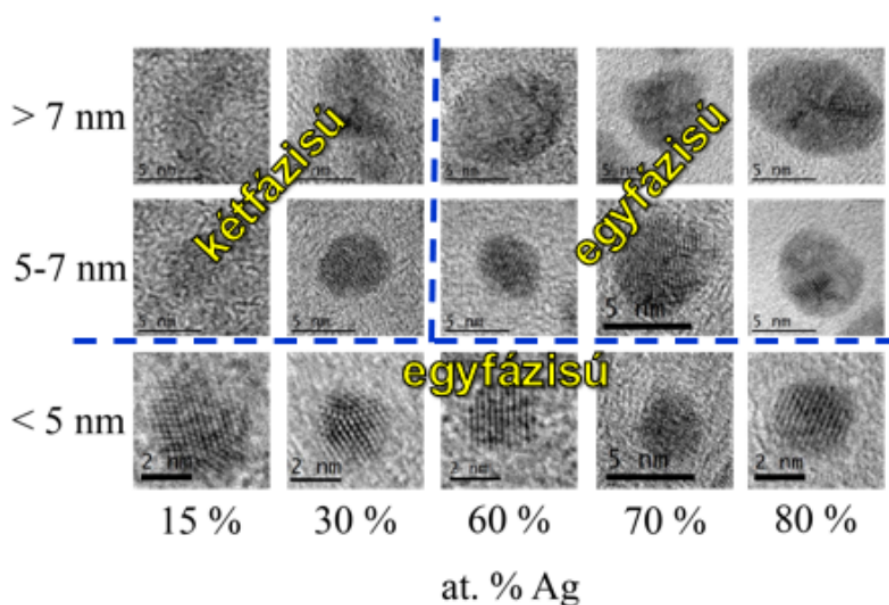
A továbbiakban bemutatom a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén dolgozó kutatócsoport és külső partnereik eredményeit, illetve a diplomamunkám során általam végzett modellfejlesztési folyamatot. Ezek után rátérek a TDK dolgozatom fő témájára, a réz-ezüst kétkomponensű nanorészecskék által mutatott tulajdonságokra.

2. Kutatási előzmények

2.1. Kísérleti tapasztalatok

Az egy- és kétfázisú, kétkomponensű nanorészecskék vizsgálatát indokolja, hogy az alkalmazások szempontjából fontos felhasználási körülmények között sokszor kedvezőbb katalitikus, optikai, kémiai, plazmonikus, vagy biológiai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint egykomponensű megfelelőik.[2–9] A kutatást a tanszéken jelentős részben az [1] cikkben publikálásra került kísérleti eredmények inspirálták. A munkában a cikk szerzői azt tapasztalták, hogy még egy olyan erősen fázisszeparálódó rendszer esetében is, mint az Ag-Cu, sem mindig megy végbe a fázisszeparáció, amikor kétkomponensű nanorészecskéket állítanak elő belőlük.

A méréshez amorf szén hordozóra mangetronos porlasztással egyidejűleg ezüstöt és rézet porlasztottak, majd a keletkező nanorészecskék szerkezetét vizsgálták meg nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (HR-TEM) alatt. Az adatok elemzése során fedezték fel, hogy bár a réz és az ezüst makroméretű tömbi anyag esetén erősen fázisszeparálódó rendszert alkot, a kísérletben keletkező nanorészecskék kellően kis méret esetén, illetve kellően nagy ezüstkoncentráció jelenlétében, egyfázisú ötvözetként maradtak meg.



1. ábra Kísérleti tapasztalatok összefoglalása az [1] forrás alapján. Egy bizonyos méret alatt, illetve egy bizonyos ezüsttartalom felett egyfázisú nanorészecskék keletkeztek a kísérletekben.

2.2. Sztochasztikus kinetikus átlagtér modell

Kinetikus átlagtér modell

A jelenség elméleti vizsgálatát a Debreceni Egyetemen többek között Prof. Erdélyi Zoltán, Dr. Tomán János, Dr. Gajdics Bence és Dr. Andriy Taranovskyy végezték, az általuk megalapozott munkára épül a dolgozatom. A mérési tapasztalatok magyarázatához atomisztikus elméletet és szimulációs kódbázist kezdtek fejleszteni. A modell alapját George Martin kinetikus átlagtér elmélete adta [10]. Az alábbiakban az általa felállított, egydimenziós modell ismertetésén keresztül az általam végzett munka megértését segítő alapismereteket szeretnék átadni a dolgozat olvasójának.

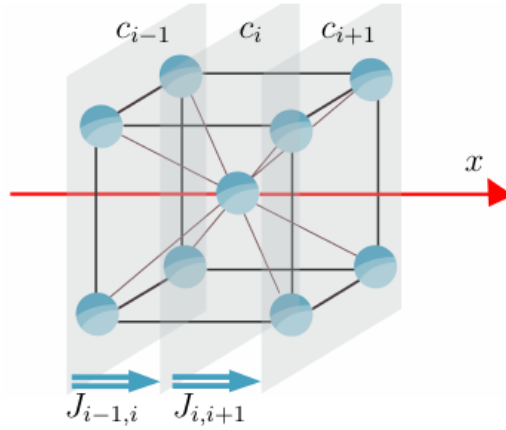
Az egydimenziós modell a háromdimenziós anyagot párhuzamos kristálysíkokra bontva vizsgálja. A mintán belüli diffúziót az ezen síkokon levő atomok közötti direkt kicserélődések mechanizmusával értelmezi, figyelembe véve, hogy a rendszerben csak akkor történik változás, ha kétkomponensű anyag esetén a két kicserélődő atom különbözik. Ezen felül megkötés, hogy a kicserélődések során a kristályszerkezet nem változik.

Érdemes megemlíteni, hogy kétkomponensű rendszerben elég csak az egyik komponens atomtörtjét nyomon követnünk. Mivel az atomtört definíciójából következően többkomponensű rendszerek esetén fennáll, hogy $c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_n = 1$, azaz ha n komponens van a rendszerben, akkor az egyes komponensek atomtörtjeinek összege 1. Kétkomponensű rendszerben ez azt jelenti, hogy ha ismerjük az A anyag atomtörtjét c_A , akkor ebből a B anyag atomtörtje triviálisan meghatározható a következő módon: $c_B = (1 - c_A)$. Ebből kifolyólag az atomtörteknél a továbbiakban a komponens indexét elhagyjuk, és az A anyag atomtörtjét fogjuk c -vel jelölni.

Vizsgáljunk három egymás melletti, $i - 1$, i és $i + 1$ indexű síkot. A síkokon az A komponens atomtörtjeit c_{i-1} , c_i és c_{i+1} jelöli. A 2. ábrán a pozitív előjelű nettó áramok iránya az index növekedésének irányába mutat, amely az x tengely irányának felel meg. Így a $J_{i-1,i}$ tag jelöli az $i - 1$ síkról időegység alatt az i síkra beérkező, nettó A atomi áramot, míg a $J_{i,i+1}$ tag írja le az i síkról kifelé, az $i + 1$ síkra áramló A atomok nettó áramát. Tehát az i sík atomtörtjének időbeli változása előáll mint a síkba az előző síkból befolyó, A atomtörtjét növelő, valamint a síkból a következő síkba kifolyó, A atomtörtjét csökkentő áramok összegeként.

$$\frac{dc_i}{dt} = J_{i-1,i} - J_{i,i+1} \quad (2.1)$$

Az atomi áramok kiszámításához szükségünk van az időegység alatt bekövetkező ugrások számára. Ezt Γ -val jelöljük. Ennek megválasztására George Martin talált is megfelelő módot úgy, hogy helyes Γ -val a modell determinisztikus, tehát mindig



2. ábra A kép az atomi síkok és köztük levő atomi áramokat szemlélteti. Az ábrát a szerző engedélyével használtam fel [11].

szigorúan termodinamikai egyensúly állapotába jut be a rendszer.

Az egyensúlyi állapotok megkeresésére ebben a modellben lehetőségünk van termodinamikai megfontolásokkal, amely a végállapotot direkt módon adja meg nekünk, vagy egy kinetikus módszerrel, ami iteratíván a rendszerben lezajló folyamatokat lépésről lépésre feltérképezi, és csak végső állapotában jut el a termodinamikai egyensúlyba. Számunkra a kinetikus egyenletek megoldása releváns most, hiszen a szimulációnk során kíváncsiak vagyunk a köztes állapotokra is, tehát arra, hogy milyen úton jut el a rendszer a végső állapotába. Ellenkező esetben elegendő lenne minimalizálni a Gibbs-féle szabadenergia függvényt.

Ha ismerjük az ugrási frekvenciát, az áramok felírhatók. Ahhoz hogy effektív áram legyen, szükséges, hogy két szomszédos rácshelyen A és B atomok legyenek, amelyek helyet cserélhetnek. Annak valószínűsége, hogy az $i - 1$ sík egy rácshelyén A atomot találunk, nem más mint a síkhoz tartozó c_{i-1} atomtört. Ez az atomtört definíciójából is látható $c_{i-1} = N_{i-1}^A / N_{i-1}$, ahol N_{i-1}^A az $i - 1$ síkon az A atomok száma, míg N_{i-1} a síkon található összes atom száma. A B atom megtalálási valószínűsége a szomszédos rácshelyen, ami a szomszédos i síkon található, a korábbiakban említett összefüggést és a most leírtakat kihasználva: $1 - c_i$. Ezt a két valószínűséget a modellben függetlennek tekintjük egymástól. Ahhoz, hogy egy áram tagot fel tudjunk írni, szükség van annak figyelembevételére, hogy nem csak a diffúzió irányába történhet az A atomok cseréje egy $\Gamma_{i-1,i}$ frekvenciával, hanem lehetséges, hogy az A atom visszafele ugrik az i síkról az $i - 1$ -re. Ennek a frekvenciáját jelöljük el $\Gamma_{i,i-1}$ -gyel.

Még egy jelentős dolgot figyelembe kell vennünk, méghozzá azt, hogy nem csak egy szomszédos atom van jelen a szomszédos síkokon. Egy atomnak több atomi szomszédja van a következő vagy az előző síkon. Ezt a vertikális koordinációs számmal Z_v szoktuk

jellemezni. Ez a szám a minta kristályszerkezetétől és orientációjától függ. Mindezt figyelembe véve az áramot a következőképpen írhatjuk fel:

$$J_{i-1,i} = Z_v [c_{i-1}(1 - c_i)\Gamma_{i-1,i} - c_i(1 - c_{i-1})\Gamma_{i,i-1}] . \quad (2.2)$$

Ugyanezen logika alapján a $J_{i,i+1}$ is felírható. George Martin munkája alapján a Γ faktorok megválasztásának olyannak kell lennie, hogy a termodinamikai egyensúly állapotában az eredő atomi fluxusok 0-k kell, hogy legyenek:

$$J_{i-1,i} = 0 \quad \forall i\text{-re} . \quad (2.3)$$

Ha kihasználjuk, hogy egyensúlyban nincsenek eredő atomi áramok, akkor a (2.2) egyenletből az alábbi eredményre jutunk:

$$\frac{c_i(1 - c_{i-1})}{c_{i-1}(1 - c_i)} = \frac{\Gamma_{i-1,i}}{\Gamma_{i,i-1}} . \quad (2.4)$$

Ezt a kapott az összefüggést nevezzük a részletes egyensúly feltételének, vagy részletes egyensúlynak. A termodinamikai egyensúly akkor áll be, ha a rendszer szabadenergiája minimális. A Gibbs-féle szabadenergia függvény

$$F = U - TS , \quad (2.5)$$

ahol az F a szabadenergia, U a belsőenergia, T az abszolút hőmérséklet, S pedig a rendszer konfigurációs entrópiája. Előszeretettel használjuk ezen mennyiségek egy atomra jutó hányadát. Ehhez végig kell osztanunk minden tagot a (2.5)-ös egyenletben a rendszer atomjainak számával.

$$f = u - Ts \quad (2.6)$$

Itt a kisbetűkkel jelölt mennyiségek a (2.5)-ös egyenletben szereplő nagybetűs megfelelőik egy atomra jutó változatai.

Az átlagtér közelítésben leírtakat használva kiszámolhatjuk a rendszer teljes szabadenergiáját, mivel a síkokra a kötési energiákból tudunk belsőenergiát számolni, ha ezeket felösszegezzük az összes síkon, megkapjuk a rendszer belsőenergiáját:

$$u = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N [c_i E_i^A + (1 - c_i) E_i^B] , \quad (2.7)$$

ahol N a síkok száma, E_i^A, E_i^B az i síkon az A és B atomok kötési energiája. Hasonló

módon az entrópiát is meghatározhatjuk a rendszerben:

$$s = -k_B \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [c_i \ln c_i + (1 - c_i) \ln (1 - c_i)] , \quad (2.8)$$

ahol k_B a Boltzmann állandó. Ahhoz, hogy tovább tudjunk haladni, szükség van az egy atomra jutó kötési energiákra. Először vizsgáljuk meg az A atomra jutó teljes kötési energiát. Ha az i síkon van egy A atomunk, akkor annak az $i - 1$ és $i + 1$ síkon van egyenként Z_v számú szomszédja. A saját síkjában pedig van Z_l (laterális koordinációs szám) számú szomszédja. Amennyiben az A atomnak a szomszédja egy másik A atom, akkor V_{AA} párkölcsönhatási energia kvantálja a köztük levő kölcsönhatást. Amennyiben B atommal szomszédos, a párkölcsönhatási energia értéke V_{AB} lesz. Az atomok megtalálási valószínűségét a síkokon már ismerjük. Ha mindezt figyelembe vesszük, az alábbi egyenletre jutunk:

$$\begin{aligned} E_i^A = & Z_v c_{i-1} V_{AA} + Z_v (1 - c_{i-1}) V_{AB} + \\ & + Z_l c_i V_{AA} + Z_l (1 - c_i) V_{AB} + \\ & + Z_v c_{i+1} V_{AA} + Z_v (1 - c_{i+1}) V_{AB} . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Kiemelhetjük a koordinációs számokat, és az alábbi alakot kapjuk:

$$\begin{aligned} E_i^A = & Z_v [(c_{i-1} + c_{i+1}) V_{AA} + (2 - c_{i-1} - c_{i+1}) V_{AB}] + \\ & + Z_l [c_i V_{AA} + (1 - c_i) V_{AB}] , \end{aligned} \quad (2.10)$$

amihez hasonló módon a B atom kötési energiája is felírható:

$$\begin{aligned} E_i^B = & Z_v [(c_{i-1} + c_{i+1}) V_{AB} + (2 - c_{i-1} - c_{i+1}) V_{BB}] + \\ & + Z_l [c_i V_{AB} + (1 - c_i) V_{BB}] . \end{aligned} \quad (2.11)$$

Ezek alapján levonhatjuk a következtetést, hogy az f szabadenergia függvény az összetételeknek biztosan függvénye

$$f = f(c_1, \dots, c_N) . \quad (2.12)$$

Mivel a rendszer akkor van egyensúlyban, ha a szabadenergia függvénynek szélsőértéke van, ezért meg kell keresnünk f szélsőértékét, viszont nem feledkezhetünk meg a feltételről, hogy a rendszerben érvényesül az anyagmegmaradás, tehát

$$\sum_{i=1}^N c_i = \text{állandó} . \quad (2.13)$$

A szélsőértékek helyét a függvény első deriváltjának 0 értékeinél találjuk. Jelen esetben szélsőérték hely ott van, ahol a függvény minden változója szerinti parciális deriváltja 0, azaz

$$\frac{\partial f}{\partial c_1} = \frac{\partial f}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial f}{\partial c_N} = 0. \quad (2.14)$$

Eredményül egy $N - 2$ egyenletből álló egyenletrendszert kapunk, amelyet meg kell oldanunk. Az egyenletben a síkok számán futó index 2-től fut $N - 1$ -ig, mivel $(i - 1)$ és $(i + 1)$ indexek szerepelnek a kifejezésben, és ha az index elérhetné az 1-et, vagy N -et, a szomszédos síkok indexei kimutatnának a rendszerből.

$$\frac{\partial f}{\partial c_i} = -2V [Zc_i + Z_v(c_{i+1} + c_{i-1} + 2c_i)] + kT \ln \frac{c_i}{1 - c_i} \equiv \tilde{\mu}_i. \quad (2.15)$$

$(i = 2, \dots, N - 1)$

A kifejezésben szereplő Z koordinációs szám

$$Z = 2Z_v + Z_l \quad (2.16)$$

módon áll elő, míg maga az egész kifejezés megfelel a $\tilde{\mu}_i$ kicserélődési kémiai potenciálnak. A V a reguláris szilárd oldat paraméter

$$V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}. \quad (2.17)$$

Ha a szabadenergia minimális, akkor a kicserélődési kémiai potenciálok egyenlők egymással, lásd a (2.14) egyenletet. Azaz ha ez a feltétel minden $\tilde{\mu}_i$ -re fennáll, akkor felírhatjuk, hogy

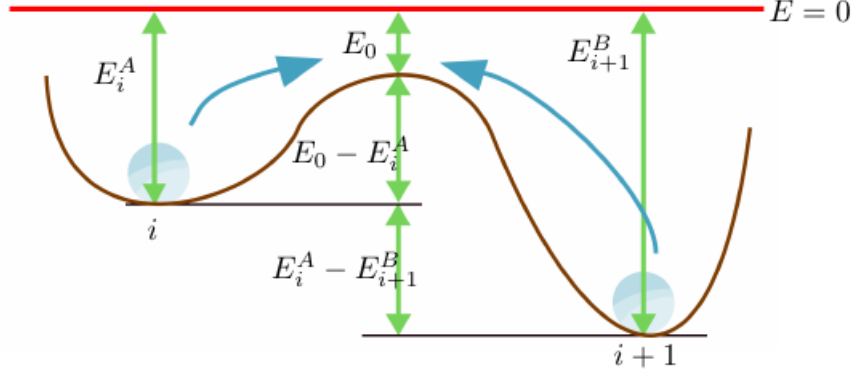
$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i &= \tilde{\mu}_{i+1} \\ -2V [Zc_i + Z_v(c_{i+1} + c_{i-1} + 2c_i)] + kT \ln \frac{c_i}{1 - c_i} &= \\ = -2V [Zc_{i+1} + Z_v(c_{i+2} + c_i + 2c_{i+1})] + kT \ln \frac{c_{i+1}}{1 - c_{i+1}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Amennyiben a (2.4)-es és a (2.18)-as egyenletek megoldásai egybeesnek, akkor a kinetikus egyenletek tényleg termodinamikai egyensúlyba vezetnek, és jól választottuk meg a Γ alakját. Mivel termikusan aktivált folyamatról van szó, a $\Gamma_{i,i+1}$ alakja Arrhenius-féle hőmérsékletfüggést mutat:

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp \left(-\frac{E_{i,i+1}}{k_B T} \right). \quad (2.19)$$

A kifejezésben a ν a Debye frekvenciával arányos próbálkozási frekvencia, $E_{i,i+1}$ pedig az aktivációs energia. Azzal a feltételezéssel élünk, hogy az atomok potenciálvölgyek-

ben vannak, és a völgyek mélysége arányos az atom kötési energiájával. Továbbá az A és B atomnak is el kell érnie az E_0 nyeregponti energiát a sikeres kicserélődéshez. Ezt szemlélteti a 3. ábra.



3. ábra A kötési energiák és a nyeregponti energia szemléltetése. Az ábra forrása: [11], a szerző engedélyével.

A fentiek alapján az aktivációs energia:

$$\begin{aligned}
 E_{i,i+1} &= 2E^0 - E_i^A - E_{i+1}^B = \\
 &= 2E^0 - [Z_v(c_i + c_{i+2}) + Z_lv_{i+1}] (V_{AB} - V_{BB}) + \\
 &+ [Z_v(c_{i-1} + c_{i+1} + Z_lc_i) (V_{AB} - V_{AA}) - Z(V_{AB} + V_{BB})]
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Az elméleti alapokat George Martin helyezte le. A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékének munkatársai ezt a gondolatmenetet vették fel, és első lépésben a formulák alakját írták át, hogy kísérletileg könnyebben meghatározható paraméterekkel folytathassák a kutatást.

Ezt a reguláris szilárdoldat paraméter (2.17) definíciójának felhasználásával érték el. kövessük most ezt a gondolatmenetet is végig, és fejezzük ki a (2.20) egyenletben megtalálható $V_{AB} - V_{AA}$ tagot

$$V_{AB} - V_{AA} = V - \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}. \tag{2.21}$$

Illetve ezzel analóg módon $V_{AB} - V_{BB}$ -t is kifejezhetjük a következő alakban:

$$V_{AB} - V_{BB} = V + \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}. \tag{2.22}$$

Mivel minden egyenletben megjelenik ezzel az átírással a fenti kifejezések második tagja, így bevezetünk rá egy új jelölést:

$$M \equiv \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}. \tag{2.23}$$

Most már két paraméterrel, a V szilárdoldat paraméterrel, illetve az újonnan bevezetett M -mel le tudjuk írni a rendszerünket, ha kihasználjuk a (2.23)-as definíciót a (2.21) és a (2.22)-es egyenletekben:

$$\begin{aligned} V_{AB} - V_{AA} &= V - M \\ V_{AB} - V_{BB} &= V + M \end{aligned} \quad (2.24)$$

A megjelenő két paraméterből a szilárdoldat paraméter a rendszer kémiai tulajdonságaitól függ, míg az M paraméter értelmezéséhez picit tovább kell folytatnunk a vizsgáldást. Némi algebra után bevezethetünk két új paramétert:

$$\begin{aligned} \alpha_i &\equiv [Z_v(c_{i-1} + c_i + c_{i+1} + c_{i+2}) + Z_l(c_i + c_{i+1})] M, \\ \epsilon_i &\equiv [Z_v(c_{i-1} + c_{i+1} - c_i - c_{i+2}) + Z_l(c_i - c_{i+1})] V. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Ezek a mennyiségek négy sík koncentrációfüggését tartalmazzák, a kicserélődésben résztvevő síkokét (c_i, c_{i+1}) , és azok egy-egy további szomszédos síkjáét (c_{i-1}, c_{i+2}) . Most írjuk fel a bevezetett mennyiségekkel az aktivációs energiát úgy, hogy kiemeljük egy $\hat{E}^0 = 2E^0 - Z(V_{AB} + V_{BB})$ tagba a összetételfüggetlen tagokat:

$$E_{i,i+1} = \hat{E}^0 - \alpha_i + \epsilon_i, \quad (2.26)$$

illetve a visszafele ugrás aktivációs energiája is felírható:

$$E_{i+1,i} = \hat{E}^0 - \alpha_i - \epsilon_i. \quad (2.27)$$

Írjuk át ezek alapján az ugrási frekvenciát:

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp\left(-\frac{\hat{E}^0 - \alpha_i + \epsilon_i}{k_B T}\right) = \underbrace{\nu \exp\left(-\frac{\hat{E}^0}{k_B T}\right)}_{\Gamma_0} \exp\left(\frac{\alpha_i - \epsilon_i}{k_B T}\right), \quad (2.28)$$

és ezzel analóg módon

$$\Gamma_{i+1,i} = \Gamma_0 \exp\left(\frac{\alpha_i + \epsilon_i}{k_B T}\right). \quad (2.29)$$

Ezeket az eredményeket felhasználva a részletes egyensúly feltételénél (a (2.4)-es egyenlet), belátható, hogy ez a Γ -választás megfelelő ahhoz, hogy termodinamikai egyensúlyba jusson a rendszer. A bevezetett változók fizikai jelentését a homogén rendszer határesetéből ($c_i = c \quad \forall i$ -re) nyerjük, ekkor

$$\alpha_i = (4Z_v c + 2Z_l c)M = 2ZMc, \quad (2.30)$$

illetve $\epsilon_i = 0$. Felírva a Γ -t

$$\Gamma(c) = \Gamma_0 \exp\left(\frac{2ZM}{k_B T} c\right) \quad (2.31)$$

felismerhetjük az exponenciálisan összetételfüggő diffúziós együtthatóra ismert összefüggés $D = D_0 \exp(mc)$ alakját. Az analógiából láthatjuk, hogy $m = \frac{2ZM}{k_B T}$. Ha bevezetjük az

$$m' = m \lg e \quad (2.32)$$

mennyiséget, akkor az m és m' kapcsolatára az alábbi kifejezést kapjuk:

$$m' = \frac{2ZM}{k_B T} \lg e. \quad (2.33)$$

Ez a paraméter már becsülhető kísérletileg, a diffúziós együttható összetételfüggésén át, mivel m' jelentése, hogy az A és a B anyagban hány nagyságrend különbség van a diffúziós együtthatók között. Tehát az α_i az egyensúlyi diffúziós együttható összetételfüggését reprezentálja, az ϵ_i pedig a rendszer kémiai viselkedését írja le, vagyis azt, hogy a komponensek reakcióba lépnek-e egymással, vagy épp fázisszeparálódnak. Ezek a kinetikus átlagtér modell alapjai.

Sztochasztikusság bevezetése

Mivel sok valós, természetben, laborban lejátszódó folyamat nem determinisztikus, így az őket leíró modellnek is tartalmaznia kell valamiféle sztochaszticitást. A Martin által készített modell még a 3D-re való általánosítása [12] után is képtelen a nukleációs folyamatok leírására, modellezésére. Ezt a hiányosságot az alábbiakban bemutatott zaj bevezetésével küszöbölték ki a kutatók.

Az egyetemi kutatócsoport, és az Andriy Gusak vezetésével velük együttműködő ukrán munkatársak a modellbe a sztochaszticitást Langevin-féle fehér zajként implementálták. [13] A fent ismertetett modellhez hasonlóan a megtalálási valószínűségeken át követjük nyomon az atomok mozgását a szimulált anyagban. Azonban az anyagot nem atomsíkok csoportjára egyszerűsítjük, hanem egy tökéletes 3D kristályrácsként szemléljük. Ennek megfelelően a c_i betöltési valószínűség a továbbiakban egy rácshelyre vonatkozik, nem egy rácssíkra. Ekkor egy i rácshelyen a c_i összetétel időbeli változására egy nemlineáris sztochasztikus egyenletet kell majd megoldanunk, ami kielégíti az anyagnemegmaradás feltételét:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^Z [J_{i,j} - J_{j,i}] . \quad (2.34)$$

Az egyenletben a $J_{i,j}$ és $J_{j,i}$ tagok az i atomhely és j szomszédja közötti A atom megtalálási valószínűségének áramát takarják i -ből j -be és visszafelé:

$$J_{i,j} = J_{i,j}^{MF} + \delta J_{i,j}^{Lang}, \quad (2.35)$$

$J_{j,i}$ pedig hasonlóan néz ki, felcserélt indexekkel. Itt $J_{i,j}^{MF}$ a kinetikus átlagtér modellből eredő determinisztikus áramjárulék

$$J_{ij}^{MF} = c_i(1 - c_j)\Gamma_{i,j}^{MF}. \quad (2.36)$$

Hasonlóan a fluktuációk járuléka:

$$\delta J_{i,j}^{Lang} = c_i(1 - c_j)\delta_{i,j}^{Lang}, \quad (2.37)$$

ahol $\delta_{i,j}^{Lang}$ a dinamikus Langevin zaj, A_n amplitúdójú fehér zaj, aminek explicit alakja:

$$\delta_{i,j}^{Lang} = \frac{A_n}{\sqrt{dt}}\theta. \quad (2.38)$$

Mivel Gauss-féle zajról van szó a θ egy 0 várhatóértékű, 1 szórásnégyzetű, egyenletes eloszlású véletlen szám. A modell ilyen módon képes volt kiküszöbölni az eredeti Martin-féle modell egy hiányosságát, névlegesen a már említett nukleációs folyamatok leírására való képtelenségét.

Érdemes megemlíteni, hogy a modell az A_n amplitúdó 0-ra állításával determinisztikussá válik. Továbbá azzal, hogy az ugrási frekvencián át a fluxusban van a zaj elrejtve, és nem a koncentrációban, így a számolások során nem jelennek meg szingularitások a koncentrációváltozásban.

Az átlagtér modellből jövő ugrási frekvencia:

$$\Gamma_{i,j}^{MF} = \nu \exp \left(-\frac{E_0 - (E_i^A + E_j^B)}{k_B T} \right). \quad (2.39)$$

A megjelenő E_s^X ($X = A, B, s = i, j$) energiák az adott s rácshelyen az adott X komponensre annak összes Z számú szomszédjával vett kölcsönhatási energiájának az összege:

$$E_k^X = \sum_{l=1}^Z [c_l V_{AX} + (1 - c_l) V_{XB}]. \quad (2.40)$$

Felhasználva a (2.17)-es, és a (2.23)-as egyenletekben ismertetett V és M kifejezéseket

a $\Gamma_{i,j}^{MF}$ ugrási frekvencia az alábbi formára alakítható:

$$\Gamma_{i,j}^{MF} = \Gamma_0 \exp \left(-\frac{\hat{E}_{i,j}}{k_B T} \right). \quad (2.41)$$

A kifejezésben megjelenő Γ_0 itt is egy összetételfüggetlen tagot takar

$$\Gamma_0 = \nu \exp \left(-\frac{E_0 + Z(V_{AB} + V_{BB})}{k_B T} \right), \quad (2.42)$$

míg az $\hat{E}_{i,j}$ tag az összetételfüggést hordozza magában, és effektív kicserélődési energiának nevezzük:

$$\hat{E}_{i,j} = (M - V) \sum_{\substack{l=1, \\ l \in \mathcal{V}(i)}}^Z c_l + (M + V) \sum_{\substack{l=1, \\ l \in \mathcal{V}(j)}}^Z c_l. \quad (2.43)$$

A szummák az egyenletben az i és j rácshelyek szomszédain ($\mathcal{V}(i)$ és $\mathcal{V}(j)$) futnak végig. Ha össze akarjuk kötni a (2.39)-es egyenletben található atomisztikus paramétereket a Bragg-Williams atlagtér közelítésből kapott szabadenergiával, akkor először egy rácshely belsőenergiáját kell meghatároznunk, amit megkapunk az alábbi módon, a szomszédokkal való kölcsönhatási energiákból:

$$u_i = \frac{1}{2} \left(c_i E_i^A + (1 - c_i) E_i^B \right). \quad (2.44)$$

Az $\frac{1}{2}$ faktor a szomszédok kétszeri számolását korrigálja. Kihasználva a (2.40)-es egyenletet, illetve a V és M paramétereket az átlagos belsőenergiák felírhatók:

$$u_i = f_A c_i + f_B (1 - c_i) + c_i (1 - c_i) V_0 + \frac{1}{2} (\bar{c}_i - c_i) [ZM + (1 - 2c_i) V_0]. \quad (2.45)$$

A képletben megjelenő faktorok az alábbiak:

$$\begin{aligned} f_A &= Z \frac{V_{AA}}{2}, & f_B &= Z \frac{V_{BB}}{2}, \\ V_0 &= ZV, & \bar{c}_i &= \frac{1}{Z} \sum_{l=1}^Z c_l. \end{aligned} \quad (2.46)$$

A $\bar{c}_i$ a rácshely közvetlen környezetében található A atomok átlagos lokális koncentrációja. Mivel homogén, kétkomponensű szilárdoldatban a rácshelyen az A atom megtalálási valószínűsége, a környezetének lokális A atom átlagos megtalálási valószínűsége, és az ötvözetben található A anyag koncentrációja ugyanaz ($c_i = \bar{c}_i = c$),

így homogén oldatra a (2.45)-ös kifejezés leegyszerűsödik:

$$u_i \equiv u(c) = f_A c + f_B(1 - c) + c(1 - c)V_0. \quad (2.47)$$

Az entrópiasűrűség pedig:

$$s(c) = k_B [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] . \quad (2.48)$$

Ezek alapján a reguláris szilárdoldat modellben az egy atomra jutó szabadenergia:

$$\begin{aligned} f_h(c) &= u(c) - Ts(c) , \\ f_0(c) &= f_A c + f_B(1 - c) + c(1 - c)V_0 + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] . \end{aligned} \quad (2.49)$$

Mint látható, az első két tag a tiszta A és tiszta B komponensek járuléka, így az átlagtér Bragg-Williams szabadenergia a fennmaradó tagokkal lesz egyenlő:

$$\Delta f_0 = c(1 - c)V_0 + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] . \quad (2.50)$$

Mivel a Δf_0 kifejezés szimmetrikus, így a csak a minimumaihoz tartozó, szimmetrikus oldékonyságokkal értelmezhető a termodinamikai egyensúly állapota. Ez az eredeti SKMF modellnek egy határt szabott, csak szimmetrikus oldékonyságú anyagpárok szimulációjára volt alkalmas. További korlátja az eredeti SKMF kódbázisnak, hogy a szimuláció minden irányban periodikus határfelülettel modellezett tömbi anyagot atomi szinten, de véges méretű objektumok szimulálására nem volt képes. A további alfejezetekben bemutatott fejlesztések ezen hiányosságok kiküszöbölésére irányultak.

2.3. SKMF modell kiterjesztése aszimmetrikus oldékonyságú anyagpárokra

Az SKMF modell a reguláris szilárdoldat modell feltételezéseivel él, amiket felhasználva a 2.2-es alfejezet végére beláttuk, hogy azok az elméletnek és a szimulációnak határt szabtak, és csak szimmetrikus oldékonyságú anyagpárokra volt működőképes. A korlátot a kutatók úgy szüntették meg, hogy a (2.45)-ös egyenletben látott összefüggésben a V_0 kölcsönhatási energiába bevezették az összetételfüggést. [14] Így az új összetételfüggő kölcsönhatási energia paraméter alakja:

$$V(c_{ij}) = V_0 + V_1(2c_{ij} - 1) . \quad (2.51)$$

A kifejezésben a V_0 megfelel a (2.46)-ban ismertetett összetételfüggetlen paraméternek, míg az összetételfüggő második tagban az összetételfüggés lineárisan jelenik meg, és c_{ij}

definíciója az alábbi:

$$c_{ij} = \frac{c_i + \sum_{l=1}^Z c_l + c_j + \sum_{n=1}^Z c_n}{2(Z+1)}. \quad (2.52)$$

Az összetételfüggést ilyen módon figyelembe véve, az SKMF kódbázis már használhatóvá vált aszimmetrikus oldékonyságú anyagpárookra is. Érdemes megemlíteni, hogy a fent látható lineáris összetételfüggést a kutatók azért választották, mert például a fázisdiagram számításokban (CALPHAD) [15] előszeretettel használt Redlich-Kister polinommal ekvivalens, ha azt csak az első rendű tagjáig vesszük figyelembe.

$$V(c) = \sum_{\nu=0}^n V_{\nu}(2c-1)^{\nu} \quad (2.53)$$

A fejlesztett SKMF modell segítségével már sikeresen vizsgálhatók a kétkomponensű, aszimmetrikus oldékonyságú rendszerek.

2.4. 3DO-SKMF

Az eddig bemutatott SKMF kódok csak tömbi anyag minden irányba periodikus határfeltételekkel történő atomisztikus szimulációjára voltak alkalmasak. A modellfejlesztés következő lépéseként háromdimenziós objektumok sztochasztikus kinetikus modellezésére alkalmas keretrendszert (3 dimensional object stochastic kinetic modelling framework, 3DO-SKMF) fejlesztettek. [16] A fejlesztett szimuláció háromdimenziós, véges, vagy tetszőleges számú irányban periodikus objektumokban, például nanorétegekben, nanoszálakban, nanocsövekben, vagy nanorészecskékben alkalmas a háromdimenziós atomi mozgások modellezésére. Ez az első SKMF modell, amiben implementálásra került egy szabad felület. A modell már képes volt számolni a felületi szegregáció, és a felület görbületének hatásával (Gibbs-Thomson effektus) is, viszont a 2.3-as fejezetben bemutatott összetételfüggés még nem került benne implementálásra.

A szabad felület figyelembevételéhez az SKMF modell alapjait is szükséges újragondolni. A Γ felírásában történik ez meg, méghozzá az átlagtér járulékból, az effektív kölcsönhatási energián keresztül

$$\Gamma_{i,j}^{MF} = \Gamma_0 \exp\left(\frac{E_{i,j}^S}{k_B T}\right) = \Gamma_0 \exp\left(\frac{E_i^A + E_j^B}{k_B T}\right). \quad (2.54)$$

Az E_s^X itt egy új, a felületet is figyelembe vevő, $X = A, B$ komponensekre vett

kölcsönhatási energia:

$$E_s^X = \left[\sum_{l=1}^{Z-B_s} c_l V_{AX} + \sum_{l=1}^{Z-B_s} (1 - c_l) V_{BX} \right], \quad (2.55)$$

ahol a Z a szokásos koordinációs szám, míg a B_s az s rácshelyen tartózkodó atom felvágott kötéseinek számát mondja meg. Amennyiben a $B_s = 0$, az atom nem az objektum felszínén van. A (2.55)-ben ismertetett kölcsönhatási energiákból az effektív kicserélődési energiát felírva:

$$\begin{aligned} E_{i,j}^S = & (M - V) \sum_{\substack{l=1, \\ l \in \mathcal{V}(i)}}^{Z-B_i} c_l + (M + V) \sum_{\substack{l=1, \\ l \in \mathcal{V}(j)}}^{Z-B_j} c_l + \frac{1}{2}(B_j - B_i)V + \\ & + \frac{1}{2}(B_j - B_i)M + \left(Z - \frac{B_i + B_j}{2} \right) (V_{AB} + V_{BB}). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Az első három tag magában foglalja a komponensek közti kémiai kölcsönhatások következtében bekövetkező felületi szegregációt, míg a negyedik tag a komponensek felületi energiáinak különbségeiről ad információt, tehát ez is a felületi szegregációt befolyásolja. Az utolsó tag tartalmazza azt a fajta aszimmetriát, amely azért felel, hogy a felületen és a tömbi anyagban a diffúzió sebessége más. De mint látjuk, csak a tömbi anyagban érvényes kötési energiák szerepelnek a formulában. Ez a modell, az úgynevezett felvágott kötés modell, ami bár gyakran használt, sok valós jelenséget nem tud reprodukálni, például a dolgozat tárgyát képező réz-ezüst rendszer diffúziós és szegregációs tulajdonságait sem. Jól látható, hogy az M paraméter egyszerre befolyásolja a diffúziós aszimmetriát és a felületi szegregációt is. Azonban ebben a rendszerben például elhanyagolhatóan kicsi a diffúziós aszimmetria, de nagyon erős felületi szegregáció tapasztalható.

Mivel ismerjük a tagok fizikai szerepét, annak érdekében, hogy a modell rugalmasabb legyen, a (2.56)-os kifejezésen további átalakítások végezhetők, ha bevezetünk két további paramétert:

$$\sigma = -\frac{\sigma_A - \sigma_B}{n_0 B_{\text{surf}}}, \quad (2.57)$$

amely az A és B komponensek felületi energiái (σ_A, σ_B) közti különbséggel arányos, tartalmazza az egységnyi felületen levő atomhelyek számát (n_0) és a felszakadt kötések számát (B_{surf}). Illetve egy további fenomenologikusan vizsgálható paramétert (ε) is bevezethetünk, ami lényegében a felületi diffúzió és a tömbi diffúzió gyorsaságának arányát írja le:

$$\varepsilon = \frac{1}{B_{\text{surf}}} \ln \frac{\Gamma_{\text{surf,surf}}}{\Gamma_{\text{bulk,bulk}}}. \quad (2.58)$$

A $\Gamma_{\text{bulk,bulk}}$ két tömbi atomhely közötti, a $\Gamma_{\text{surf,surf}}$ pedig két felületi rácshely közötti kicserélődési gyakoriság. Ezeket kihasználva az effektív kölcsönhatási energia átírható úgy, hogy lényegesen rugalmasabb legyen, mint a közönséges felvágott kötés modell:

$$E_{i,j}^S = (M - V) \sum_{\substack{l=1, \\ l \in \mathcal{V}(i)}}^{Z-B_i} c_l + (M + V) \sum_{\substack{l=1, \\ l \in \mathcal{V}(j)}}^{Z-B_j} c_l + \frac{1}{2}(B_j - B_i)V + \\ - \frac{1}{2}(B_j - B_i)\sigma + \left(Z - \frac{B_i + B_j}{2} \right) \varepsilon. \quad (2.59)$$

Mindezt implementálták a 3DO-SKMF szimulációs kódbázisba, ami lehetővé tette a háromdimenziós objektumok szimulációját, és a szimulációs eredmények kísérletekkel való összevetését, ugyanis maguk a felületi szegregációval arányos σ és a felületi diffúziós sebességgel arányos ε paraméterek is mérhetőek. Ez egy jelentős előrelépést jelentett a nanoskálájú diffúzió atomisztikus átlagtérmodellel való vizsgálatában.

3. Modellfejlesztés diplomamunkám során

A kutatócsoport munkájába ezen a ponton kapcsolódtam be. Magam is megismerkedtem az SKMF modell elméleti alapjaival, a szimulációs kódbázissal. Mindezek után a létező szimulációs kódból tanultak alapján egy saját programot fejlesztettem, amely először a 3DO-SKMF eredményeit volt képes reprodukálni, majd ezen kód továbbfejlesztésével készítettem el a diplomamunkám tárgyát képező szoftvert is. Az eddigi modellekre építve a szimulációban a következő fejlesztési lépéseket tettem meg. A kód legyen képes hordozó felületén növekvő nanorészecskék modellezésére. Ehhez a modellbe be kellett vezetni az eddigi egy helyett kettő határfelületet. Ezek a részecske-vákuum, és részecske-hordozó határfelületek. Az új szimuláció képes a hordozó jelenlétének és a nanorészecske környezetének hatását figyelembe venni. A számolásokat tovább pontosítottam úgy, hogy a rendszerben levő kölcsönhatási energiák összetételfüggését minden részletükben figyelembe vettem. A nanorészecskék dinamikus méretbeli növekedése során lezajló folyamatokat is szeretnénk modellezni, nem csak egy feltételezett növekedés utáni végállapotból keressük a termodinamikai egyensúlyt. Ezt a szimulációs kód számos ponton való átalakításával értem el. Az új kód a szimuláció során a porlasztási sebességtől függő számú időlépésenként, atomonként állítja elő a nanorészecskét, és a részecske növekedése közben is szimulálja a diffúziós és szegregációs jelenségeket.

Ez a szimulációs eljárás már alkalmas az [1] forrásban elvégzett kísérletben használt kodepozíciós folyamat során növekedő nanorészecske modellezésére.

3.1. Kétféle határfelület bevezetése

A kétféle határfelületet a rendszerben úgy értelmeztem, hogy nem csak a két komponens közti V_{AA}, V_{AB} és V_{BB} kötések léteznek a rendszerben. Jelölje V_{XE} , ($X \in \{A, B\}$) az adott komponensű atom környezettel (environment) kialakított kötési energiáját. Jelöljük továbbá a hordozóval (substrate) kialakított kötések energiáját: V_{XS} , ($X \in \{A, B\}$).

Szükséges lesz nyilvántartani, hogy egy adott rácshelynek milyen típusú szomszédjából hány darab van. Vezessünk be új koordinációs számokat, jelölje p_i a vizsgált rendszeren belüli (particle) szomszédok, s_i a hordozóhoz tartozó (substrate) szomszédok és e_i a környezethez tartozó (environment) szomszédok számát. Továbbra is igaz, hogy egy adott kristályszerkezettel rendelkező minta esetén Z közvetlen szomszédja van egy rácshelynek. Az újonnan bevezetett koordinációs számok, és a szomszédos rácshelyek összes száma közt fennáll tehát az alábbi összefüggés:

$$Z = p_i + e_i + s_i. \quad (3.1)$$

3.2. Minden kölcsönhatási energia összetétel-függővé tétele

Az előző alfejezetben értelmeztem hogyan vegyük figyelembe a kétféle határfelületet a modellben. Most bemutatom, hogy a fenti gondolatmenettel bevezetett mennyiségek, és az összetétel-függőség figyelembevételével milyen formát öltenek a fejlesztett 3DO-SKMF modell alapegyenletei. Ehhez a 2.2-es alfejezetben ismertetett számolások gondolatmenetét kellett követnem, természetesen az újonnan bevezetett mennyiségek használatával. Először is felírtam az összes ismert kötési energiát a 2.3-as fejezetben

ismertetett, lineárisan összetételfüggő alakban:

komponensek közötti kötések:

$$\begin{aligned} V_{AA} &\rightarrow V_{AA}^i = V_{AA}^0 + V_{AA}^1(2c_i - 1), \\ V_{AB} &\rightarrow V_{AB}^i = V_{AB}^0 + V_{AB}^1(2c_i - 1), \\ V_{BB} &\rightarrow V_{BB}^i = V_{BB}^0 + V_{BB}^1(2c_i - 1), \end{aligned}$$

A komponens és hordozó közötti kötés:

$$V_{AS} \rightarrow V_{AS}^i = V_{AS}^0 + V_{AS}^1(2c_i - 1),$$

B komponens és hordozó közötti kötés:

$$V_{BS} \rightarrow V_{BS}^i = V_{BS}^0 + V_{BS}^1(2c_i - 1), \quad (3.2)$$

A komponens és környezet közötti kötés:

$$V_{AE} \rightarrow V_{AE}^i = V_{AE}^0 + V_{AE}^1(2c_i - 1),$$

B komponens és környezet közötti kötés:

$$V_{BE} \rightarrow V_{BE}^i = V_{BE}^0 + V_{BE}^1(2c_i - 1),$$

nyeregponthi energia:

$$E_0 \rightarrow E_0^{i,j} = E_0^0 + E_0^1(c_i + c_j - 1).$$

Illetve bevezettem az összetételfüggő szilárdoldat paramétert

$$\begin{aligned} V^i &= V^0 + V^1(2c_i - 1), \\ \text{ahol } V^0 &= V_{AB}^0 - \frac{V_{AA}^0 + V_{BB}^0}{2} \\ \text{és } V^1 &= V_{AB}^1 - \frac{V_{AA}^1 + V_{BB}^1}{2}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

és az összetételfüggő diffúziós aszimmetria paramétert

$$\begin{aligned} M^i &= M^0 + M^1(2c_i - 1), \\ \text{ahol } M^0 &= \frac{V_{AA}^0 - V_{BB}^0}{2} \\ \text{és } M^1 &= \frac{V_{AA}^1 - V_{BB}^1}{2}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

A 2.2-es alfejezetben a (2.9) és a (2.10)-es egyenletekben ismertetettekkel analóg módon írtam fel az A atomokra jutó kötési energiákat:

$$\begin{aligned}
E_i^A = \sum_{in=1}^{p_i} \Big\{ & [V_{AA}^0 + V_{AA}^1(2c_i - 1)] c_{in} + \\
& + [V_{AB}^0 + V_{AB}^1(2c_i - 1)] (1 - c_{in}) \Big\} + \\
& + \sum_{in=1}^{e_i} \{V_{AE}^0 + V_{AE}^1(2c_i - 1)\} + \\
& + \sum_{in=1}^{s_i} \{V_{AS}^0 + V_{AS}^1(2c_i - 1)\} .
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Hasonlóan a B komponensre:

$$\begin{aligned}
E_j^B = \sum_{jn=1}^{p_j} \Big\{ & [V_{AB}^0 + V_{AB}^1(2c_j - 1)] c_{jn} + \\
& + [V_{BB}^0 + V_{BB}^1(2c_j - 1)] (1 - c_{jn}) \Big\} + \\
& + \sum_{jn=1}^{e_j} \{V_{BE}^0 + V_{BE}^1(2c_j - 1)\} + \\
& + \sum_{jn=1}^{s_j} \{V_{BS}^0 + V_{BS}^1(2c_j - 1)\} .
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Átrendeztem a kapott kifejezéseket, hogy a koordinációs számok jelenjenek meg bennük:

$$\begin{aligned}
E_i^A &= \sum_{in=1}^{p_i} \left\{ \overbrace{\left(V_{AA}^i - V_{AB}^i \right)}^{M^i - V^i} c_{in} + V_{AB}^i \right\} + e_i V_{AE}^i + s_i V_{AS}^i \\
&= \left(M^i - V^i \right) \sum_{in=1}^{p_i} c_{in} + p_i V_{AB}^i + e_i V_{AE}^i + s_i V_{AS}^i,
\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}
E_j^B &= \sum_{jn=1}^{p_j} \left\{ \overbrace{\left(V_{AB}^j - V_{BB}^j \right)}^{M^j + V^j} c_{jn} + V_{BB}^j \right\} + e_j V_{BE}^j + s_j V_{BS}^j \\
&= \left(M^j + V^j \right) \sum_{jn=1}^{p_j} c_{jn} + p_j V_{BB}^j + e_j V_{BE}^j + s_j V_{BS}^j.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Az így kapott két kifejezést már könnyen össze tudom adni:

$$\begin{aligned}
E_i^A + E_j^B = & \left(M^i - V^i \right) \sum_{in=1}^{p_i} c_{in} + p_i V_{AB}^i + e_i V_{AE}^i + s_i V_{AS}^i + \\
& + \left(M^j + V^j \right) \sum_{jn=1}^{p_j} c_{jn} + p_j V_{BB}^j + e_j V_{BE}^j + s_j V_{BS}^j.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Ez a kifejezés már jó, de még mindig atomisztikus kötési energiák illetve az M^i és V^i paraméterek explicit módon szerepelnek benne, és ezeket a paramétereket összehangolni a mérési eredményekkel nem könnyű. Ezért ezt a (3.9)-es kifejezést még olyan alakra kellett alakítanom, amiben új paramétereket tudok felismerni, és azokban olyan fizikai tartalmat találok, amelyek a mérésekhez könnyebben igazíthatók, tehát a szimuláció során bemeneti paraméterként könnyen kezelhetők. Először megvizsgáltam az azonos típusú koordinációs számokhoz tartozó tagokat, ezeket átalakítottam. Kezdve a p -s tagokkal

$$\begin{aligned}
p_i V_{AB}^i + p_j V_{BB}^j = & p_i \frac{V_{AB}^i + V_{BB}^i}{2} + p_j \frac{V_{AB}^j + V_{BB}^j}{2} + \\
& + p_i \frac{V_{AB}^i - V_{BB}^i}{2} - p_j \frac{V_{AB}^j - V_{BB}^j}{2} = \\
= & p_i \frac{V_{AB}^i + V_{BB}^i}{2} + p_j \frac{V_{AB}^j + V_{BB}^j}{2} + \\
& + p_i \frac{M^i + V^i}{2} - p_j \frac{M^j + V^j}{2}.
\end{aligned} \tag{3.10}$$

A kifejezésben megjelent az összetételfüggő reguláris szilárdoldat paraméter V^i , illetve az összetételfüggő diffúziós aszimmetria paraméter M^i is. Áttérve az e és s koordinációs számokat tartalmazó tagokra, az alábbi egyenletek írhatók fel:

$$\begin{aligned}
e_i V_{AE}^i + e_j V_{BE}^j = & e_i \frac{V_{AE}^i + V_{BE}^i}{2} + e_j \frac{V_{AE}^j + V_{BE}^j}{2} \\
& + e_i \frac{V_{AE}^i - V_{BE}^i}{2} - e_j \frac{V_{AE}^j - V_{BE}^j}{2},
\end{aligned} \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}
s_i V_{AS}^i + s_j V_{BS}^j = & s_i \frac{V_{AS}^i + V_{BS}^i}{2} + s_j \frac{V_{AS}^j + V_{BS}^j}{2} \\
& + s_i \frac{V_{AS}^i - V_{BS}^i}{2} - s_j \frac{V_{AS}^j - V_{BS}^j}{2}.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

A 3.1-es egyenletből pedig következik a két alábbi összefüggés:

$$\begin{aligned} p_i &= Z - e_i - s_i, \\ p_j &= Z - e_j - s_j. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ha mindent kihasználok amit a (3.10)-(3.13) egyenletekben kaptam, és visszahe-lyettesítem a (3.9)-es kifejezésbe, majd algebrai úton rendezem a kapott kifejezést, az alábbi formulát kapom:

$$\begin{aligned} E_i^A + E_j^B &= \left(M^i - V^i \right) \sum_{in=1}^{p_i} c_{in} + \left(M^j + V^j \right) \sum_{jn=1}^{p_j} c_{jn} \\ &+ Z \left(\underbrace{\frac{V_{AB}^i + V_{BB}^i}{2}}_{\varepsilon_0^i} + \underbrace{\frac{V_{AB}^j + V_{BB}^j}{2}}_{\varepsilon_0^j} \right) + Z \left(\frac{M^i - M^j}{2} \right) \\ &+ \frac{1}{2} p_i V^i - \frac{1}{2} p_j V^j \\ &+ e_i \left(\underbrace{\frac{V_{AE}^i + V_{BE}^i}{2} - \frac{V_{AB}^i + V_{BB}^i}{2}}_{\varepsilon_E^i} \right) + e_j \left(\underbrace{\frac{V_{AE}^j + V_{BE}^j}{2} - \frac{V_{AB}^j + V_{BB}^j}{2}}_{\varepsilon_E^j} \right) \\ &+ s_i \left(\underbrace{\frac{V_{AS}^i + V_{BS}^i}{2} - \frac{V_{AB}^i + V_{BB}^i}{2}}_{\varepsilon_S^i} \right) + s_j \left(\underbrace{\frac{V_{AS}^j + V_{BS}^j}{2} - \frac{V_{AB}^j + V_{BB}^j}{2}}_{\varepsilon_S^j} \right) \\ &+ e_i \left(\underbrace{\frac{V_{AE}^i - V_{BE}^i}{2} - \frac{V_{AA}^i - V_{BB}^i}{2}}_{\sigma_E^i} \right) - e_j \left(\underbrace{\frac{V_{AE}^j - V_{BE}^j}{2} - \frac{V_{AA}^j - V_{BB}^j}{2}}_{\sigma_E^j} \right) \\ &+ s_i \left(\underbrace{\frac{V_{AS}^i - V_{BS}^i}{2} - \frac{V_{AA}^i - V_{BB}^i}{2}}_{\sigma_S^i} \right) - s_j \left(\underbrace{\frac{V_{AS}^j - V_{BS}^j}{2} - \frac{V_{AA}^j - V_{BB}^j}{2}}_{\sigma_S^j} \right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Ezen a ponton vezettem be az alul kapcsolt kifejezésekre új paramétereket. A paramétereket a 3DO-SKMF-nél bevezetett konvenciónak megfelelően ε -nal és σ -val jelöltem. A felső i, j indexek a kötési energiák esetén a (3.2)-es egyenletekben feltüntetett módú lineáris összetételű függő kifejezést takarják, mert ezt megöröklik az új paraméterek. Az alsó indexekben az E és S a környezetre és a hordozóra utalnak, hisz a paraméterek kifejezéseiben is ezekkel az indexekkel ellátott kötési energiák szerepelnek. Még egy nagyobb átalakítást érdemes megtenni, ehhez pedig az alábbi összefüggéseket

használtam fel:

$$\begin{aligned}
V_{XY}^n &= V_{XY}^0 + V_{XY}^1(2c_n - 1), \\
M^n &= M^0 + M^1(2c_n - 1), \\
V^n &= V^0 + V^1(2c_n - 1), \\
\varepsilon_Q^n &= \varepsilon_Q^0 + \varepsilon_Q^1(2c_n - 1), \\
\sigma_H^n &= \sigma_H^0 + \sigma_H^1(2c_n - 1),
\end{aligned}$$

ahol

$$\begin{aligned}
n &\in \{i, j\}, \\
X &\in \{A, B\}, \\
Y &\in \{A, B\}, \\
Q &\in \{E, S, 0\}, \\
H &\in \{E, S\},
\end{aligned} \tag{3.15}$$

továbbá

$$\begin{aligned}
M^i - M^j &= M^0 - M^0 + M^1(2c_i - 1) - M^1(2c_j - 1) = 2M^1(c_i - c_j), \\
p_i V^i - p_j V^j &= V^0(p_i - p_j) + V^1[p_i(2c_i - 1) - p_j(2c_j - 1)].
\end{aligned}$$

Átrendeztem az egyenletet az összetételfüggetlen és összetételfüggő tagokra kiemelt alakba, és megkaptam azt az alakot, amit már később egy az egyben a szimulációs kódba is be tudtam írni:

$$\begin{aligned}
E_i^A + E_j^B &= \left(M^i - V^i\right) \sum_{in=1}^{p_i} c_{in} + \left(M^j + V^j\right) \sum_{jn=1}^{p_j} c_{jn} \\
&+ Z [2\varepsilon_0^0 + 2\varepsilon_0^1(c_i + c_j - 1) + M^1(c_i - c_j)] \\
&+ \frac{1}{2}V^0(p_i - p_j) + \frac{1}{2}V^1[p_i(2c_i - 1) - p_j(2c_j - 1)] \\
&+ \varepsilon_E^0(e_i + e_j) + \varepsilon_E^1(e_i(2c_i - 1) + e_j(2c_j - 1)) \\
&+ \varepsilon_S^0(s_i + s_j) + \varepsilon_S^1(s_i(2c_i - 1) + s_j(2c_j - 1)) \\
&+ \sigma_E^0(e_i - e_j) + \sigma_E^1(e_i(2c_i - 1) - e_j(2c_j - 1)) \\
&+ \sigma_S^0(s_i - s_j) + \sigma_S^1(s_i(2c_i - 1) - s_j(2c_j - 1))
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Az egyenletben szereplő paraméterek explicit alakjai így írhatók fel az atomisztikus

paraméterekkel:

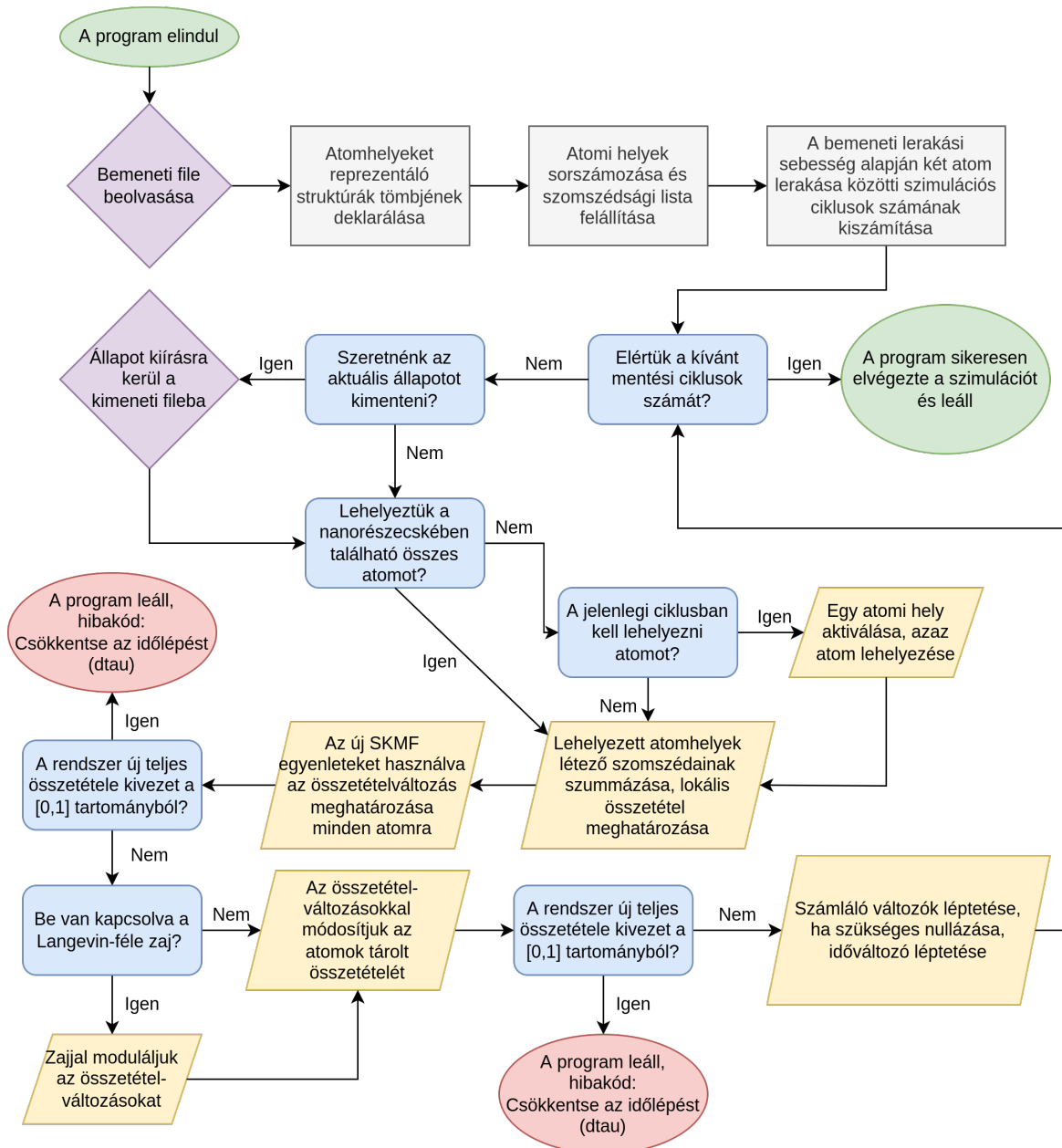
$$\begin{aligned}
\varepsilon_0^0 &= \frac{V_{AB}^0 + V_{BB}^0}{2} \\
\varepsilon_0^1 &= \frac{V_{AB}^1 + V_{BB}^1}{2} \\
\varepsilon_E^0 &= \frac{V_{AE}^0 + V_{BE}^0}{2} - \frac{V_{AB}^0 + V_{BB}^0}{2} = \frac{V_{AE}^0 + V_{BE}^0}{2} - \varepsilon_0^0 \\
\varepsilon_E^1 &= \frac{V_{AE}^1 + V_{BE}^1}{2} - \frac{V_{AB}^1 + V_{BB}^1}{2} \\
\varepsilon_S^0 &= \frac{V_{AS}^0 + V_{BS}^0}{2} - \frac{V_{AB}^0 + V_{BB}^0}{2} = \frac{V_{AS}^0 + V_{BS}^0}{2} - \varepsilon_0^0 \\
\varepsilon_S^1 &= \frac{V_{AS}^1 + V_{BS}^1}{2} - \frac{V_{AB}^1 + V_{BB}^1}{2} \\
\sigma_E^0 &= \frac{V_{AE}^0 - V_{BE}^0}{2} - \frac{V_{AA}^0 - V_{BB}^0}{2} = \frac{V_{AE}^0 - V_{BE}^0}{2} - M^0 \\
\sigma_E^1 &= \frac{V_{AE}^1 - V_{BE}^1}{2} - \frac{V_{AA}^1 - V_{BB}^1}{2} \\
\sigma_S^0 &= \frac{V_{AS}^0 - V_{BS}^0}{2} - \frac{V_{AA}^0 - V_{BB}^0}{2} = \frac{V_{AS}^0 - V_{BS}^0}{2} - M^0 \\
\sigma_S^1 &= \frac{V_{AS}^1 - V_{BS}^1}{2} - \frac{V_{AA}^1 - V_{BB}^1}{2}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Miután megkaptam a (3.16)-ban látható alakot, illetve a (3.17)-ben felsorolt kifejezéseket, fizikai jelentést kellett hozzájuk társítanom. Az elméletet leíró összes paraméter láthatóan összetételfüggő. A legfőbb paramétereknek továbbá fizikai jelentése is van, a V^0, V^1 összetételfüggő reguláris szilárdoldat paraméter, a rendszer termodinamikáját határozza meg, leírja a kölcsönös keveredés mértékét. Ezeket a megfelelő CALPHAD modellekből közvetlenül lehet a szimulációkhoz használni. Az ε paraméterek a környezettel vagy a hordozóval határos felületen jellemzik a felületi diffúzió sebességét a térfogatban zajló diffúzióhoz képest. A határfelületeken a diffúzió a környezettel vagy hordozóval kialakított kötések energetikája miatt más sebességgel megy végbe, mint a tömbnek tekinthető anyagrészben. A σ paraméterek pedig az egyes komponensek hordozóval vagy környezettel határos felületi szegregációját jellemzik. A σ hordozza a felületi szegregáció energetikai kedvezőségét. Ezek az együttthatók már közvetlen módon összevethetők a mérhető mennyiségekkel, ezek változtatása jelentős, az elméleti eredményeket alátámasztó változást eredményez a szimulációk során.

3.3. Növekedés implementálása

Az új, fejlesztett egyenleteket a (3.16)-os alakban implementáltam a szimulációs kódba, illetve kibővíttem a bemeneti fájlt, hogy az új paramétereket mint kezdeti információt képes legyen elfogadni a felhasználótól. A forráskódot ezek után

képessé kellett tennem arra, hogy a nanorészecskéket növekedésük közben is szimulálja. A kód néhány alapvető működési elemét ismertetem az alábbiakban. A program



4. ábra A fejlesztett szimuláció folyamatábrája.

a rácshelyekről minden számunkra szükséges pozícióval, összetétellel kapcsolatos információt struktúrákban tárol. A struktúrákból alkotott tömbként tárolja a szimulációs térfogatot. A kód csak az adott, előre beleprogramozható kristályszerkezethez igazodó rácshelyeket tartalmazza. A demonstrációk során lapcentrált köbös (FCC) szerkezettel futott a szimuláció, de könnyen módosítható más kristályszerkezetek használatára is. A programban, mivel folytonosan számozza a rácshelyeket, szükség volt egy algoritmusra ami meghatározza, eltárolja minden rácshelyhez a legközelebbi tizenkét szom-

szédos rácshely indexét. Ezt a listát minden rácshelyhez ismerve a KMF egyenletek számolásakor elegendő egy ciklussal végigfutni a listán szereplő szomszédokon.

A kódban használok véletlen számokat, ezek a Langevin-féle zajban, illetve a növekedési folyamat randomizálása során játszanak jelentős szerepet. A zaj, amit kapcsolhatóvá tettem, fehér zaj típusú, a szimulációban ez felel a sztochaszticitásért, így megköveteli a kellően jó minőségű véletlen számok előállítását. A növekedési folyamatnál pedig minden lehelyezendő atomhely kap deklarálásakor vagy egy A vagy egy B atomot reprezentáló 1 vagy 0 összetételt. Ezeket először sorfolytonosan osztja ki a program, annyi A atomot tesz az első n_A darab atomhelyre ahány atom a koncentráció (c_{start}) alapján az összes atomhelyből (N) számolható az alábbi módon:

$$n_A = \text{floor}(c_{start}N). \quad (3.18)$$

Egy rácshelyre az átlagösszetétel pontosságának garantálásához egy 0 és 1 közötti összetétel kerül. Az összes fennmaradó rácshelyre B atomok kerülnek lehelyezésre. Mindezek után egy ciklussal végigmegy a program minden egyes atomhelyen, és hozzájuk egy másik atomhely indexét sorsolja, majd kicseréli a két rácshely összetételét. Ezzel biztosítjuk, hogy véletlenszerű legyen a lerakott A és B atomok sorrendje.

A feladathoz megfelelően nagy periodicitású pszeudóvéletlenszám-generátorra volt szükség. Az eredeti SKMF modell fejlesztése során először a Mersenne Twister pszeudóvéletlen generátor került alkalmazásra. Erre létezik standard könyvtár a C++ programozási nyelvben. A módszer implementálása C programnyelvben viszont nehézkes.

Ez az ok vezetett a generátor leváltásához. Utódjaként a George Marsaglia által felfedezett Xorshift generátor 32-bites változatát választottam. [17] A Xorshift pszeudóvéletlenszám-generátor egy a leggyorsabban működő, legkisebb kód- és erőforrásigényű generátorok közül, továbbá egy seed alapján rögtön használható véletlen számokat ad vissza, nincs szükség az első pár százer szám eldobására, mint a Mersenne-twister generátor kis értékű seedjei esetében.

A szimuláció képes a rácshelyekre egyesével 1 vagy 0 összetételt, azaz A vagy B atomot lehelyezni, de egy kapcsolóval ez a funkció átállítható statisztikus lehelyezésre is. Ekkor minden lehelyezett atom a bemenetként megadott végső nanorészecske átlagösszetételét kapja meg. Például $c_{start} = 0.7$ esetén minden rácshely $c_i = 0.7$ megtalálási valószínűséggel kerül aktiválásra.

Ezen túl a kódban van még egy kapcsoló, ami képes az atomisztikus lerakás helyett már kész nanorészecskeből indítani a szimulációt. Ez a funkció hasznos például a következő alfejezetben bemutatásra kerülő paraméterek vizsgálata során, vagy egyensúlyi állapotok meghatározásánál.

Vannak további paraméterek amik nem a KMF számításokból erednek, bemeneti

paraméterek és jelentős kihatással vannak a szimulációra. Ilyen például az időlépés nagysága ($d\tau$), ami ha túl nagy, akkor a KMF ciklus instabil lesz, túl nagyok lesznek a lokális összetételváltozások, és egy-egy rácshely megtalálási valószínűsége kilép emiatt a $[0,1]$ tartományból. Fontos paraméter még a lerakási sebesség ($DepositionRate$), ami az egy dimenziótlan időegység alatt lehelyezett atomok számát határozza meg. Ennek a kialakuló részecskére gyakorolt hatását is vizsgálom a dolgozatomban. Tetszőlegesen állítható továbbá a félgömb nanorészecske sugara, a zaj amplitúdója és a kimenteni kívánt szimulációs ciklusok számát és gyakoriságát. A mentési ciklusoknál még érdemes megemlítenem, hogy a program a részecske lerakása közben nem minden időlépést ment ki, csak azokat a lépéseket, melyben atom került lehelyezésre. Mikor az összes lehelyezni kívánt atom jelen van a szimulációban, akkor kezd a program meghatározott számú időlépésenként menteni.

4. A réz-ezüst rendszer

4.1. Részecskék egyensúlyi fázisdiagramja

Munkám azzal kezdtem, hogy a szimulációs paramétereket valós mért adatokhoz rögzítettem. A szimulációk során kikapcsoltam a σ , ε paramétereket, mivel ezek a tömbi (bulk) anyagra ismert tapasztalatokkal az összehasonlítást megnehezítenék. A V reguláris szilárdoldat paraméterek az egyedüli nem nulla értékű paraméterek, ezek konkrét értékei $V_A^0 = 34532,0 \frac{J}{mol}$, $V_B^0 = -9,178 \frac{J}{molK}$, $V_A^1 = -5996,0 \frac{J}{mol}$, $V_B^1 = 1,725 \frac{J}{molK}$. A használt paraméterek a [14] forrásból állnak rendelkezésemre.

Ezekre a paraméterekre korábban részletesen nem tértem ki. Ezt most érdemes megtenni, ugyanis a nagy előnyük az, hogy közvetlenül a CALPHAD modellekből átemelhetők. A CALPHAD számítások során megjelenő Redlich-Kister polinomok

$$L = \sum_{\nu=0}^n L_{\nu}(2c-1)^{\nu} \quad (4.1)$$

alapján vezettem be az összetételfüggést. Ezek a polinomok a kétkomponensű rendszer komponenseitől függenek, hogy hány tagjuk van. Erre példaként Fe-Cr rendszerben $n = 2$, Ta-Zr rendszerben $n = 2$, Au-Pt rendszerben $n = 1$, Ag-Cu rendszerben $n = 1$. Azaz nálunk kettő darab tagnak kell megjelenennie. Továbbá ezek az L_{ν} együtthatók az alábbi módon állnak elő:

$$L_{\nu} = L_{\nu}^0 + L_{\nu}^T T. \quad (4.2)$$

Az általunk használt paraméterek pedig közvetlenül (egy koordinációs szám erejéig) ezeknek az L paramétereknek felelnek meg. Tehát a CALPHAD-ból vett paraméterek áthelyezhetők a szimulációkba, és ezekből számolja ki a programom a modellben sze-

repló paramétereket. Jelen esetben:

$$\begin{aligned} L_0^0 &= V_A^0, & L_0^T &= V_B^0, \\ L_1^0 &= V_A^1, & L_1^T &= V_B^1, \end{aligned} \quad (4.3)$$

amelyből a reguláris szilárdoldat paraméter:

$$\begin{aligned} V^0 &= \frac{1}{Z} V_0 = \frac{1}{Z} (V_A^0 + V_B^0 T), \\ V^1 &= \frac{1}{Z} V_1 = \frac{1}{Z} (V_A^1 + V_B^1 T), \\ V^i &= V^0 + V^1 (2c_i - 1) = \frac{1}{Z} (V_0 + V_1 (2c_i - 1)). \end{aligned} \quad (4.4)$$

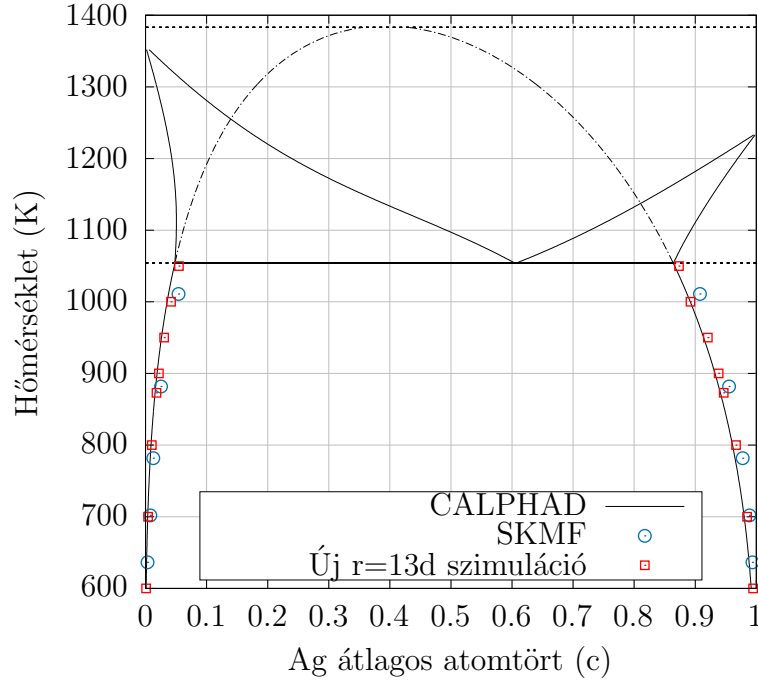
A koordinációs számmal való osztásra azért van szükség, mert a CALPHAD modellben egy atomra jutó mennyiségeket használnak, míg a modellünkben egy kötésre jutó mennyiségek szerepelnek. Ilyen módon áll közvetlen kapcsolatban az atomisztikus szimulációnk a fenomenologikus CALPHAD számításokkal.

Szimulációs kódom képes a részecskék lerakásának szimulációjára, de ez a funkció ki is kapcsolható, ami többek közt akkor rendkívül hasznos, amikor részecskék egyensúlyi állapotát keresem. A következőekben lerakási folyamat nélkül, 50 – 50%-os összetétel mellett végeztem szimulációkat. Amikor a szimuláció kellően hosszú ideig futott (ez alatt azt értem, hogy a maximális és minimális összetételekben hatodik tizedes jegybeli változás csak több ezer szimulációs ciklus után történt), akkor feltételeztem, hogy beállt a termodinamikai egyensúly. Az egyensúlyi helyzetben kimentettem a részecskében megtalálható maximális és minimális összetételt. Ez az eljárás megfelel a [18] cikkben már használt egyik módszernek. A cikkben szimmetrikus oldékonyságú esetben bemutatásra került, hogy kellően nagy részecske esetén ez a módszer visszaadja a makroszkopikus fázisdiagramot.

Ehhez a futtatáshoz $r = 13d$ sugarú nanorészecskét használtam, ahol d az (1 0 0) rácssíktávolságnak felel meg. A 13 a bemeneti fájlban paraméterként szereplő érték, amit a szimulációs kódom úgy értelmez, hogy minden olyan atomhely tartozik a részecskéhez, aminek a távolsága a részecske középpontjától kisebb, mint 13 (1 0 0) rácssíktávolság.

A korábbi kódokban a (2.52)-ben ismertetett lokális környezeti összetétel kifejezést használták, tehát $c_{ij} = \frac{c_i + \sum_{l=1}^Z c_l + c_j + \sum_{n=1}^Z c_n}{2(Z+1)}$ jelenik meg az összetétel függésben. Az általam fejlesztett szimulációs kód c_{ij} helyett mindig csak a megfelelő c_i összetételt használja, hiszen ez a mennyiség maga is a lokális környezettől függően alakul a szimuláció során, tehát tekinthető lokális átlagösszetételnek. Ez a fajta, közvetett környezettől való függés ráadásul nem csak szigorúan elsőrendű szomszédságot jelent, mivel minden öt körülvevő rácshelyen levő c_j is tartalmazza a saját lokális környezetét, és így

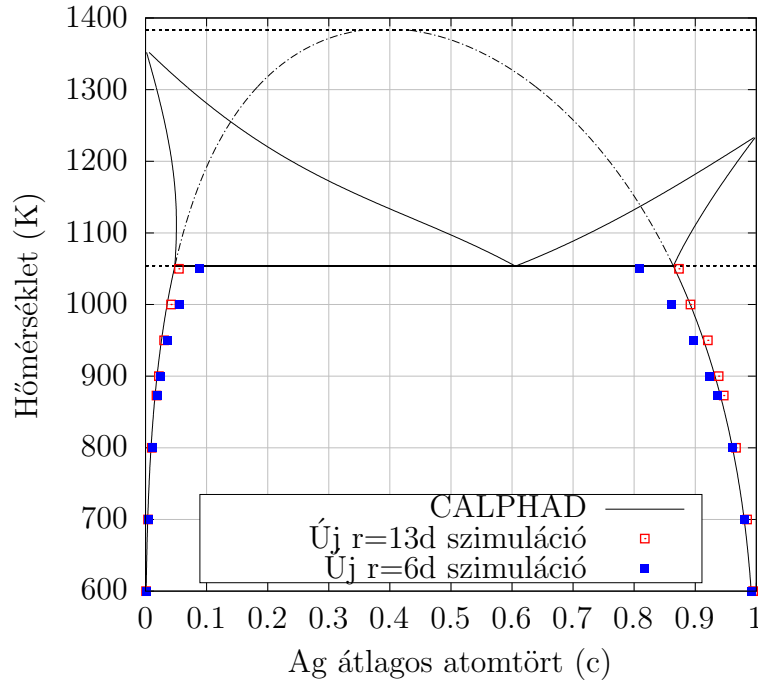
tovább. Egyfajta értelmezése ennek az, hogy ténylegesen egy átlagtér módon tartalmazza a c_i mennyiség az $\bar{c}$ teljes környezetét. Ez a fajta lokalizáció most került először alkalmazásra. Az 5. ábrán látható a CALPHAD számításokból kapott fázisdiagram, az eddigi SKMF számolásokból származó pontok, illetve az új szimulációs futtatásokkal kapott egyensúlyi összetételek.



5. ábra Az új modellel számolt fázisdiagram a korábbi [14] forrásban közölt eredmények mellett.

Az ábra alátámasztja, hogy az új szimulációs eljárás által adott fázisösszetételek közelebb vannak a CALPHAD görbéhez, arra jobban simulnak. Ez arra utal, hogy a szimuláció a megfelelő CALPHAD paraméterek használatával képes a rendszer egyensúlyi állapotait jól előállítani, az egyensúlyi fázisdiagrammal jól egyeznek az eredmények.

Érdeemes megvizsgálni a nanorészecske méretének hatását a rendszeren. Ehhez az előbb használt $r = 13d$ sugarú nanorészecske esete mellé elvégeztem a szimulációt egy $r = 6d$ sugarú nanorészecskére is is, melyből a 6. ábrán látható eredményeket kaptam.



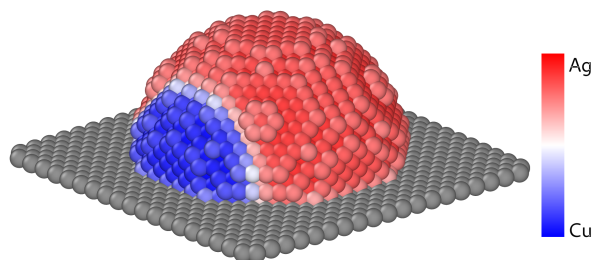
6. ábra A nanorészecskében található minimum és maximum összetételekből kapott fázisdiagram két különböző sugár esetén.

Jól látható, hogy a kisebb sugarú részecskéhez tartozó pontok alacsony hőmérséklet, tehát kis oldékonyság esetén jól illeszkednek a CALPHAD eredményekhez, majd a hőmérséklet és az oldékonyság növekedésével ettől elkezdenek eltávolodni. Az $r = 6d$ esetben már jóval az eutetikus hőmérséklet előtt jelentkezik a méretfüggésből adódó különbség. A görbe hamarabb elindul a homogén 50 – 50% összetétel felé. Ez arra a fontos jelenségre utal, hogy a részecske mérete megváltoztatja az egyensúlyi fázisösszetételeket.

4.2. Növekedési sebesség hatása

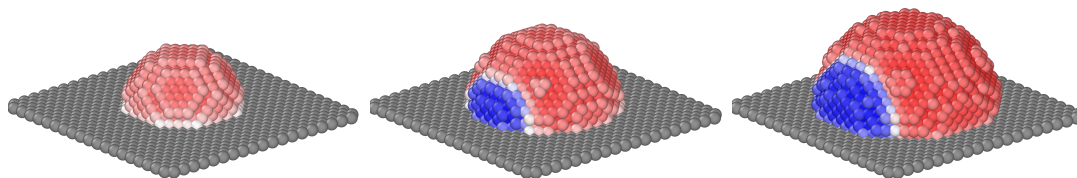
Megvizsgáltam a részecske növekedési sebességének és méretének hatását a kialakuló nanorészecske szerkezetére. Ehhez 80 % ezüst tartalmú nanorészecskék növekedését modelleztem. A termodinamikai paraméterek továbbra is a [14] forrásból származnak $V_A^0 = 34532,0 \frac{J}{mol}$, $V_B^0 = -9,178 \frac{J}{molK}$, $V_A^1 = -5996,0 \frac{J}{mol}$, $V_B^1 = 1,725 \frac{J}{molK}$. A rendszer hőmérsékletének a porlasztott részek energiájából becsült 873 K-t választottuk. Makroszkopikus méretű rendszereknél ilyen összetétel és az általunk vizsgált körülmények mellett a két anyag szeparálódik. Az ezüst ekkor körülbelül 6 % rézzel tud szilárd oldatot képezni, a réz pedig ugyanerre kb. 1,5 % ezüsttartalommal képes. Viszont a kísérleti tapasztalatok alapján, ezzel az összetétellel 10 nm-nél kisebb átmérő esetén egyfázisú, keverék nanorészecskék keletkeztek kodepozíció során.

Szimulációval támasztottam alá, hogy egy körülbelül 5,5 nm átmérőjű részecskénél a kétfázisú, szeparált állapot termodinamikailag stabil, amelyet az alábbi ábra szemléltet:



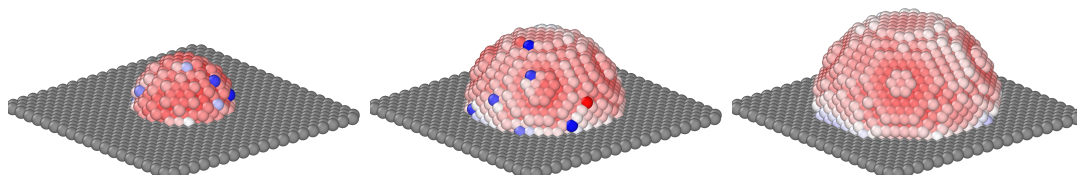
7. ábra 80% ezüst tartalmú nanorészecske egyensúlyi állapota. A rácshelyek színe a lokális betöltési valószínűséget jelenti. Pirossal az ezüst, kékkel a réz látható.

Lassú növekedés esetén ($0,01 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ ekvivalens depozíciós sebesség) a részecskének van ideje a fázisszeparálódásra a növekedési folyamat során. Jól figyelemmel követhető, hogy lassú kodepozíciónál már kisebb méret mellett is végbemegy a fázisszeparáció, azaz nem elég pusztán a méretfüggést figyelembe vennünk a kialakuló részecske szerkezetének vizsgálatánál, hanem figyelni kell arra is, milyen kodepozíciós sebességgel állítjuk azt elő, hiszen ez is jelentős kihatással lehet a részecskék végállapotára.



8. ábra Lassú ($0,01 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ ekvivalens) kodepozíciós sebesség esetén keletkező részecske különböző pillanatképei a növekedés során. Pirossal az ezüst, kékkel a réz látható.

Gyors növekedés esetén ($1 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ ekvivalens depozíciós sebesség, amely nagyjából megegyezik az [1] forrásban elvégzett kísérletek során használt értékkel) a részecske egyfázisú, keverék állapotban jön létre, mint a kísérletekben.



9. ábra Gyors ($1 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ ekvivalens) kodepozíciós sebesség esetén keletkező részecske különböző pillanatképei a növekedés során. Pirossal az ezüst, kékkel a réz látható.

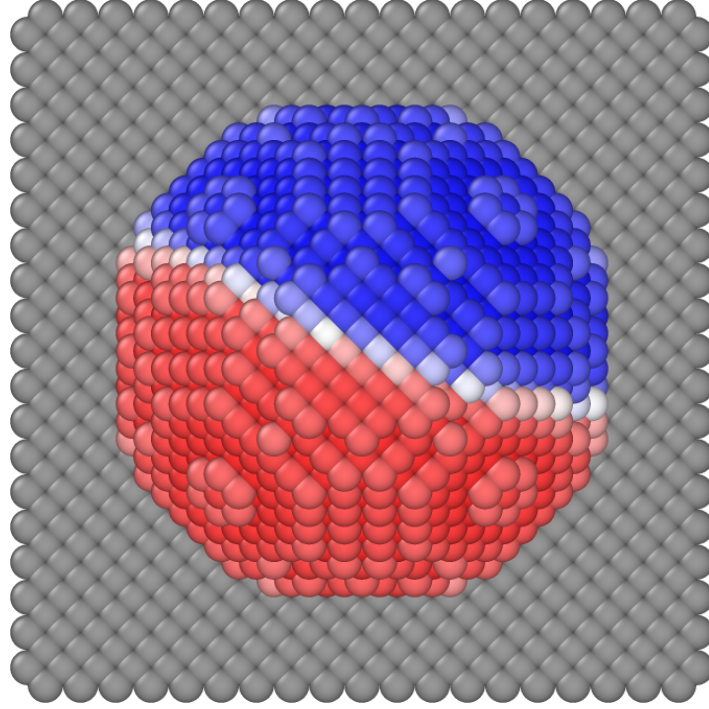
Ebből látható, hogy eddigi szakirodalomban található leírások nem teljesek, hisz az ismert mérethatásokon túl a növesztési sebesség is nagyban befolyásolja a kialakuló részecske szerkezetét. Például az [1] forrásban a depozíciós sebességet úgy adták meg, hogy 0,1–1,0 nm/s. Eredményeim arra utalnak, hogy akár a megadott tartományon belül is eltérés lehet a keletkező részecskék nanoszerkezete között.

4.3. Vákuumban és oxigéntartalmú környezetben növekedés

A továbbiakban bemutatom a réz-ezüst rendszerre jellemző viselkedést annak függvényében, hogy milyen környezettel vesszük körbe a növekedő részecskét. Ezeket a szimulációkat $r = 7d$ sugarú részecskéken végeztem. A paraméterek továbbra is a [14] forrásban ismertetettek.

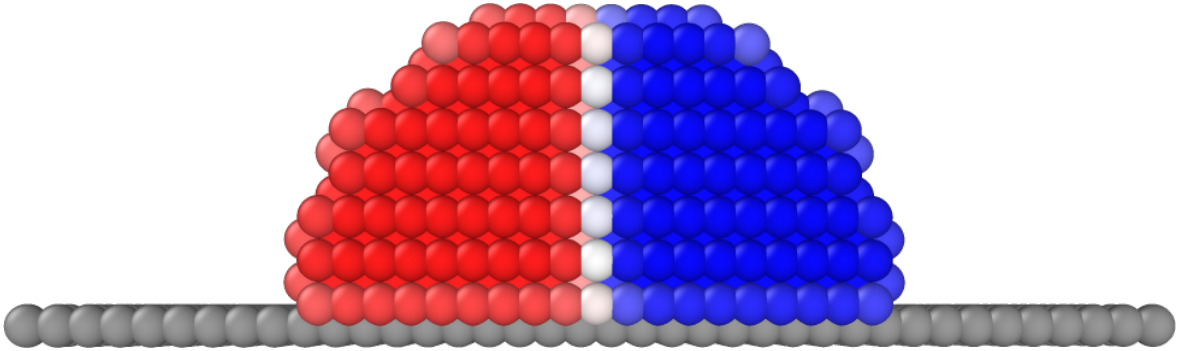
Az alábbi szimulációk azért érdekesek, mert egy valós, sokszor elméleti számítások, modellezések során figyelmen kívül hagyott jelenséget reprodukálnak. A felületre szegregálódó komponenst nagyban meghatározza a komponensek egymáshoz vett relatív mérete és természetesen a kötések energiája. Vákuumban végzett szimulációk, számítások illetve kísérletek során a réz-ezüst rendszerben az ezüstnek kedvező energetikailag a vákuummal határos felületre szegregálódni. Az ezüst felületi szegregációja a köztudatban ismert viselkedés ebben a rendszerben. Viszont a réz képes oxigén indukált felületi szegregációra is [19–22], ami azt jelenti, hogy a környezetben az oxigén parciális nyomásától függően előállhat olyan szituáció, hogy egyik anyagnak se kedvezőbb a felületre szegregálódni, vagy hogy a réz szegregálódik a felületre.

A szimulációkat lassú ($0,01 \frac{nm}{s}$ ekvivalens) kodepozíciós sebességgel végeztem, $r = 14d$ sugármérettel. A $\sigma_E^0 = 0, \sigma_E^1 = 0$ paraméterértékekkel kezdtem vizsgálódásom.



10. ábra Felülnézeti kép a $\sigma_E^0 = 0, \sigma_E^1 = 0$ paraméterű, $r = 14d$ sugarú, 50–50%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, kékkel a réz látható.

Jól látható, hogy a részecske fázisszeparált állapotban van, egyik komponens sem törekszik a környezeti határfelület mentén szegregálódni.

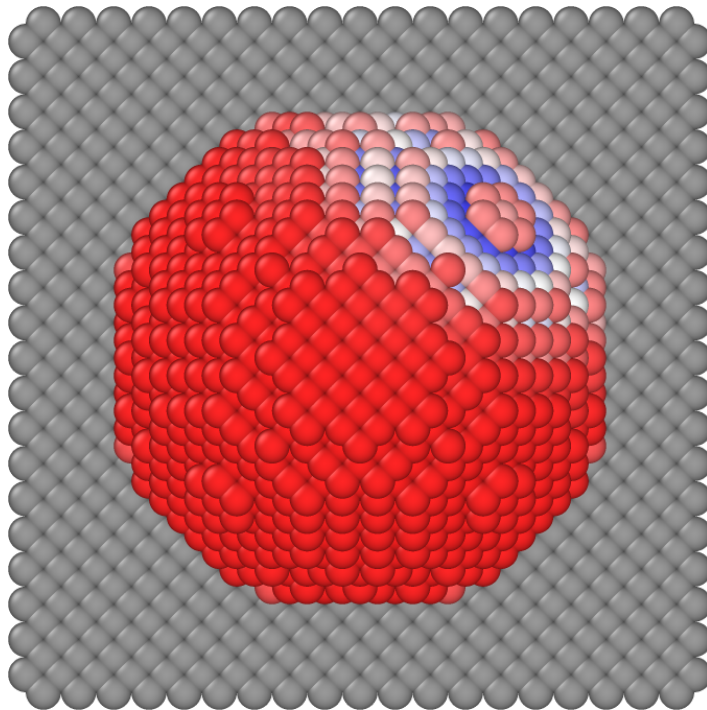


11. ábra Oldalnézeti metszet a $\sigma_E^0 = 0, \sigma_E^1 = 0$ paraméterű $r = 14$ sugarú, 50–50%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, kékkel a réz látható.

Ezen a képen is jól látható, hogy $\sigma_E^0 = 0, \sigma_E^1 = 0$ paraméterek mellett egyik anyag sem szegregálódik a környezeti határfelületre. Illetve, hogy a σ_E ilyen választása mellett, illetve a $\sigma_S = 0$ mellett mindkét határfelülettel a fázishatár illeszkedési szöge 90 fokos, azaz derékszögű. Ez az eset egy olyan környezetnek felel meg, amiben pontosan kellő mennyiségű oxigén van jelen ahhoz, hogy az ezüstöt felületi szegregációra kényszerítő termodinamika már nem domináns, de a rézet felületi szegregációra kényszerítő oxigén indukált energetikai tagok még nem képesek dominálni

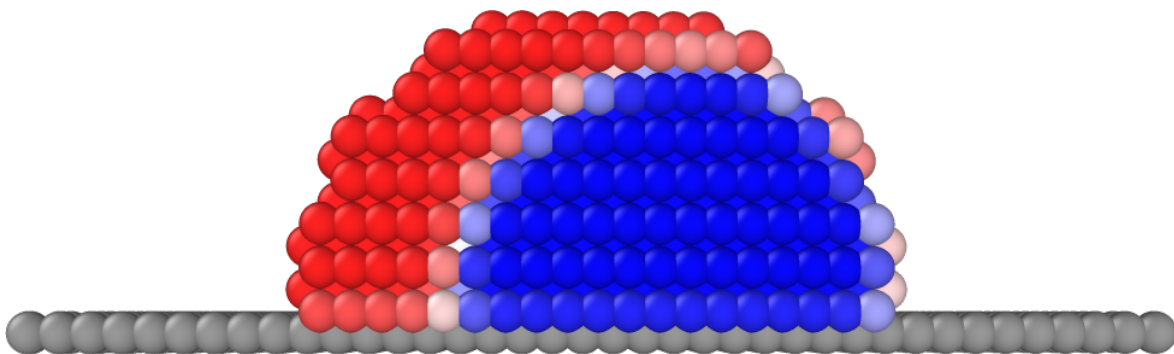
a szegregációt.

A szimulációt elvégeztem $\sigma_E^0 = -0,1 k_B T$, $\sigma_E^1 = 0$ választás mellett, továbbra is $\sigma_S = 0$ esetén. Ez az eset felel meg a nagyon kevés oxigént tartalmazó vákuumnak, elvárásunk az, hogy az ezüst szegregálódjon a részecske felületére.



12. ábra Felülnézeti kép a $\sigma_E^0 = -0,1 k_B T$, $\sigma_E^1 = 0$ paraméterű és $r = 14d$ sugarú, 50–50%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, késsel a réz látható.

Jól láthatóan az ezüst a környezettel határos felületre szegregálódik, de nem fedi be teljesen a felületet, hogy mag-héj szerkezetű részecske alakuljon ki.

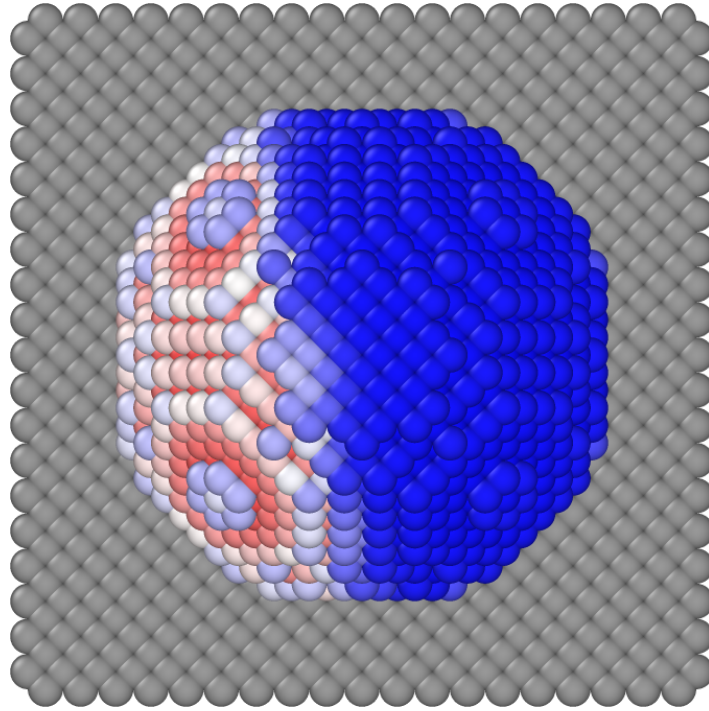


13. ábra Oldalnézeti metszet a $\sigma_E^0 = -0,1 k_B T$, $\sigma_E^1 = 0$ paraméterű $r = 14d$ sugarú, 50–50%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, késsel a réz látható.

Az előző ábrán is jól látható, hogy a negatív σ_E^0 az ezüst (vörös anyag) felületi szegregációjához vezet, a képet jobban megvizsgálva az is felismerhető, hogy a hordozóval

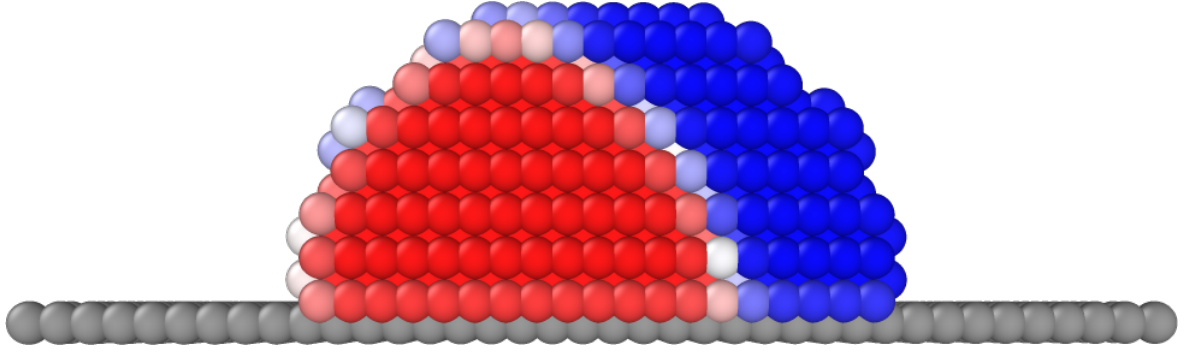
határos felületre a fázishatár merőlegesen fut be, mint az előző esetben, ahol szintén a $\sigma_S^0 = 0$ választással éltünk. Az érdekesség viszont ott van, hogy a σ_E^0 állításával a fázishatárnak a környezettel határos felületen vett illeszkedési szöge megváltozott, kisebb lett az előbbieken látott 90° -nál. Amennyiben ez az illeszkedési szög 0, akkor a rendszer egyensúlyi állapota a mag-héj szerkezetű részecske. Ezekből az is következik, hogy a σ paraméterek értéke becsülhető kísérletekből az illeszkedési szögek vizsgálatával.

Megvizsgáltam a $\sigma_E^0 = 0,05 k_B T$ esetet is. Ekkor a réz szegregációját várjuk el a rendszertől, tehát ez egy oxigénnel szennyezett környezet esetének megfeleltethető szimuláció.



14. ábra Felülnézeti kép a $\sigma_E^0 = 0,05 k_B T, \sigma_E^1 = 0$ paraméterű és $r = 14d$ sugarú, 50–50%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, késsel a réz látható.

Jól láthatóan a réz a környezettel határos felületre törekszik szegregálódni, de nem fedi azt be teljesen, Janus szerkezetű marad a részecske.



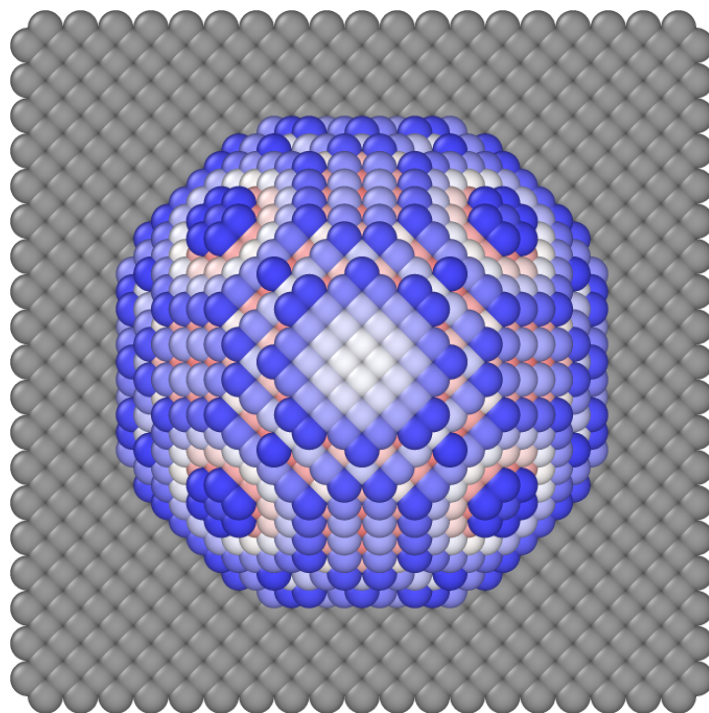
15. ábra Oldalnézeti metszet a $\sigma_E^0 = 0,05 k_B T$, $\sigma_E^1 = 0$ paraméterű $r = 14d$ sugarú, 50–50%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, késsel a réz látható.

Itt a réz törekszik a felületi szegregációra, de energetikailag még nem elég erős az oxigén indukált szegregáció ahhoz, hogy teljes mértékben befedhesse a szabad felületet a réz. Ezen a képen is jól látható, hogy mivel a $\sigma_S^0 = 0$ választás ismét fennáll, így a hordozóval határos felületbe a fázishatár merőlegesen fut be, de a σ_E^0 pozitív mivolta miatt a környezeti határfelületen a kezdetben demonstrált 90° -nál nagyobb érintkezési szög látható.

Az oxigén indukált felületi szegregáció egy technológiailag fontos jelenség, ami miatt sokszor az elméleti számítások és a kísérletekben tapasztalt eredmények között jelentős különbség alakul ki. Az új modell lehetőséget ad ennek és a hasonló jelenségeknek a szisztematikus vizsgálatára. Ez új eljárásoknak nyithat utat, miszerint a részecske-előállítás során használt gázkörnyezet összetételével az előállított nanorészecskék szerkezete is változtatható.

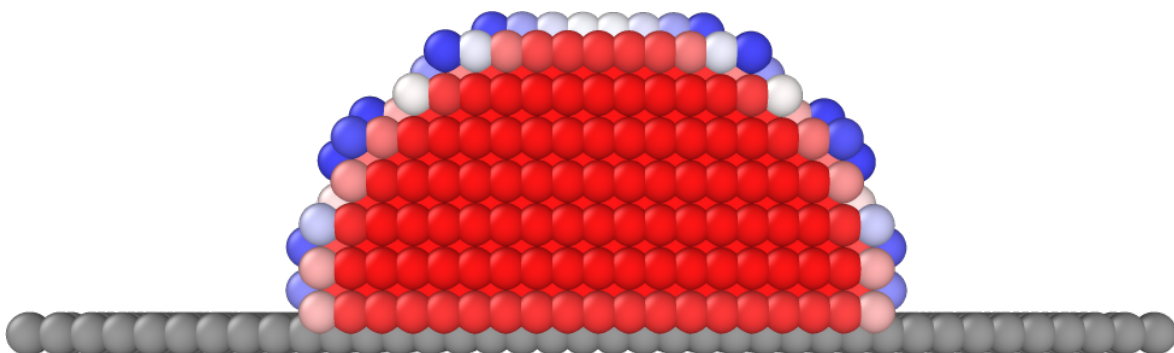
Ezekkel a szimulációkkal analóg módon vizsgálhatóak a hordozóval határos felület mentén történő szegregációs jelenségek is. A σ_S paraméterekre hasonló módon reagálnak a hordozóval vett érintkezési szögek. Ezekkel kapcsolatban azonban jóval kevesebb kísérleti bizonyíték áll rendelkezésünkre, így ezek konkrét vizsgálatával jelenleg még nem foglalkozom.

Végül, de nem utolsó sorban érdemes megemlíteni azt, hogy mi történik akkor, ha a részecske fajlagos felülete túl nagy a térfogatához képest. Ez ugyanis a nanorészecskék tulajdonságainak egyik fő eredete, illetve alkalmazásaik egyik fő hajtóereje. Ehhez egy olyan határesetet vizsgállok meg, ahol $r = 14d$ sugárral modellezek egy nanorészecskét. A paramétereim: $\sigma_E^0 = 0,15 k_B T$. A részecske összetétele 80 % Ag - 20 % Cu, és lassú ($0,01 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ ekvivalens) kodepozíciós sebesség mellett növekedett, majd hagytam, hogy elérje a rendszer a termodinamikai egyensúlyt.



16. ábra Felülnézeti kép a $\sigma_E^0 = 0,15 k_B T$ paraméterű $r = 14d$ sugarú, 80–20%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, késsel a réz látható.

Jól láthatóan a réz szegregálódott a felületre, viszont a részecskének a fajlagos felülete nagy, így a teljes térfogatában megjelenő 20 %-nyi réz atom, nem elegendő ahhoz, hogy tökéletesen befedje a felületet. Ez a kis átmérőjű részecskében jelentkező effektus. Ennek jelentősége abban rejlik, hogy bár szeparálódik a két anyag, az alkalmazások szempontjából általában fontos felületen mégis egy réz-ezüst keverék tud kialakulni. Az ilyen keverékek katalitikus szempontból gyakran mutatnak kedvező tulajdonságokat. Talán szemléletesebben látható a felület tökéletlen lefedése az alábbi oldalnézeti ábrán.



17. ábra Oldalnézeti metszet a $\sigma_E^0 = 0,15 k_B T$ paraméterű $r = 14d$ sugarú, 80–20%-os összetételű részecskéről. Pirossal az ezüst, késsel a réz látható.

5. Összegzés

TDK munkám során a diplomadolgozatomhoz fejlesztett szimulációs kód segítségével megvizsgáltam a réz-ezüst nanorészecskékkel kapcsolatos néhány főbb jelenséget.

Megmutattam, hogy az új módon értelmezett lokális összetételfüggéssel a CALPHAD számításokhoz és ezzel a valós kísérleti értékekhez a korábbi SKMF eredményeknél jobban illeszkedő egyensúlyi fázisösszetételeket kaptam.

Megmutattam, hogy a nanorészecskék mérete is hatással van azok egyensúlyi összetételére.

Bizonyítottam, hogy a kialakuló kétkomponensű nanorészecskék szerkezete nem csak méretüktől, de a kodepozíció sebességétől is függ, ugyanis a gyorsan keletkező részecskékben nincs ideje a fázisszeparációnak lezajlani.

Megvizsgáltam továbbá azt is, milyen hatása lehet a kialakuló nanorészecskére annak, hogy az milyen környezetben keletkezik. Konkrét példaként a réz-ezüst rendszerben ismert oxigén indukált felületi szegregációt vettem. Feltérképeztem az oxigénszegény és oxigénben gazdag környezet hatását. Megmutattam a határfelületek illeszkedési szögeinek és a σ paramétereknek a szemléletes kapcsolatát.

Végül demonstráltam egy olyan határesetet, ami egy oxigénben gazdag környezet esetén olyan szerkezetet eredményez, amikor is a felületre szegregálódó réz nem képes teljesen befedni a részecske felületét. Ez lehetőséget nyújthat esetleg arra, hogy úgy alakítsunk ki réz-ezüst keveréket a felületen, hogy a részecske nincs ötvözet állapotban.

Kutatásomat a továbbiakban francia-magyar kettős témavezetésű PhD ösztöndíj keretein belül tervezem folytatni, amikor is sor kerülhet majd a réz-ezüst rendszer, illetve egyéb kétkomponensű rendszerek további vizsgálatára. Ehhez már együttműködő kollégáink, Radnóczy György és kutatócsoportja feldolgozásra váró mérési adatokat is rendelkezésünkre bocsájtottak.

Hivatkozások

- [1] G. Radnóczy és tsai. “Size dependent spinodal decomposition in Cu-Ag nanoparticles”. *Acta Materialia* 123 (2017), 82–89. old. ISSN: 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.036>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645416308059>.
- [2] Hoang Tri Hai, Hitoshi Takamura és Junichi Koike. “Oxidation behavior of Cu–Ag core–shell particles for solar cell applications”. *Journal of Alloys and Compounds* 564 (2013), 71–77. old. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.048>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813003472>.
- [3] Chi-Hang Tsai és tsai. “Thermal stability of Cu@Ag core–shell nanoparticles”. *Corrosion Science* 74 (2013), 123–129. old. ISSN: 0010-938X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.032>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X13001571>.
- [4] A. Sárkány, O. Geszti és G. Sáfrán. “Preparation of Pdshell–Au core/SiO₂ catalyst and catalytic activity for acetylene hydrogenation”. *Applied Catalysis A: General* 350.2 (2008), 157–163. old. ISSN: 0926-860X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.08.012>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0800505X>.
- [5] Kuan ting Chen és tsai. “Preparation of Cu–Ag core–shell particles with their anti-oxidation and antibacterial properties”. *Current Applied Physics* 13.7 (2013), 1496–1501. old. ISSN: 1567-1739. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.05.003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173913001946>.
- [6] Prathamesh Pavaskar és tsai. “A microscopic study of strongly plasmonic Au and Ag island thin films”. *Journal of Applied Physics* 113.3 (2013), 34302. old. DOI: [10.1063/1.4775784](https://doi.org/10.1063/1.4775784). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4775784>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4775784>.
- [7] Gaurav Sharma és tsai. “Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review”. *Journal of King Saud University - Science* 31.2 (2019), 257–269. old. ISSN: 1018-3647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364717303518>.

- [8] Naoki Toshima és Tetsu Yonezawa. “Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications”. *New J. Chem.* 22 (11 1998), 1179–1201. old. DOI: [10.1039/A805753B](https://doi.org/10.1039/A805753B). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/A805753B>.
- [9] Ziyi Xiong. “AG-CU BIMETALLIC NANOPARTICLE SYNTHESIS AND PROPERTIES”. 2017. URL: <http://d-scholarship.pitt.edu/32044/>.
- [10] Long-Qing Chen és J.A. Simmons. “Microscopic master equation approach to diffusional transformations in inhomogeneous systems—single-site approximation and direct exchange mechanism”. *Acta Metallurgica et Materialia* 42.9 (1994), 2943–2954. old. ISSN: 0956-7151. DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90392-1](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90392-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956715194903921>.
- [11] Bence Gajdics. “Phase separation in nanomaterials : development of models and simulation techniques”. Dissz. 2021. dec.
- [12] Andriy Gusak, Tetiana Zaporozhets és Nadiia Storozhuk. “Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—Stochastic kinetic mean-field approach”. *The Journal of Chemical Physics* 150.17 (2019), 174109. old. DOI: [10.1063/1.5086046](https://doi.org/10.1063/1.5086046). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5086046>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5086046>.
- [13] Zoltán Erdélyi és tsai. “Stochastic kinetic mean field model”. *Computer Physics Communications* 204 (2016), 31–37. old. ISSN: 0010-4655. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465516300613>.
- [14] Bence Gajdics, János J. Tomán és Zoltán Erdélyi. “Composition dependent gradient energy coefficient: How the asymmetric miscibility gap affects spinodal decomposition in Ag-Cu?”. *Calphad* 67 (2019), 101665. old. ISSN: 0364-5916. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101665>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591619300495>.
- [15] “Chapter 2 - History of CALPHAD”. *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams*. Szerk. N. Saunders és A.P. Miodownik. 1. köt. Pergamon Materials Series. Pergamon, 1998, 7–29. old. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(98\)80022-9](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(98)80022-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470180498800229>.
- [16] Bence Gajdics, János J. Tomán és Zoltán Erdélyi. “An effective method to calculate atomic movements in 3D objects with tuneable stochasticity (3DO-SKMF)”. *Computer Physics Communications* 258 (2021), 107609. old. ISSN: 0010-4655.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107609>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465520302885>.

- [17] George Marsaglia. “Xorshift RNGs”. *Journal of Statistical Software* 08 (2003. jan.). DOI: [10.18637/jss.v008.i14](https://doi.org/10.18637/jss.v008.i14).
- [18] Andriy Taranovsky és tsai. “3D phase diagrams and the thermal stability of two-component Janus nanoparticles: effects of size, average composition and temperature”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (10 2021), 6116–6127. old. DOI: [10.1039/D0CP06695H](https://doi.org/10.1039/D0CP06695H). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP06695H>.
- [19] M. Lampimäki és tsai. “Oxidation-induced nanostructures on Cu₁₀₀, Cu(Ag) and Ag/Cu₁₀₀ studied by photoelectron spectroscopy”. *Surface and Interface Analysis* 39.4 (2007), 359–366. old. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.2540>. eprint: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sia.2540>. URL: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.2540>.
- [20] T. Kangas és tsai. “Oxygen induced segregation of copper to Ag/Cu(100) surface”. *Surface Science* 600.18 (2006). Berlin, Germany: 4–9 September 2005, 4103–4107. old. ISSN: 0039-6028. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.128>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960280600478X>.
- [21] Carl A. Menning és Jingguang G. Chen. “Thermodynamics and kinetics of oxygen-induced segregation of 3d metals in Pt–3d–Pt(111) and Pt–3d–Pt(100) bi-metallic structures”. *The Journal of Chemical Physics* 128.16 (2008), 164703. old. DOI: [10.1063/1.2900962](https://doi.org/10.1063/1.2900962). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2900962>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2900962>.
- [22] T. Kangas és tsai. “Oxygen induced segregation of copper to Ag/Cu(100) surface”. *Surface Science* 600.18 (2006). Berlin, Germany: 4–9 September 2005, 4103–4107. old. ISSN: 0039-6028. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.128>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960280600478X>.