

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Fizikai Intézet
Fizikus MSc szak

Modell- és szoftverfejlesztés kétkomponensű nanorészecskék
növekedésének számítógépes modellezéséhez

Témavezetők:
Dr. Tomán János
Prof. Erdélyi Zoltán

Szerző:
Kustár Gergely
2022



NYILATKOZAT

(A DE TTK hallgatóinak diplomadolgozatához/szakdolgozatához)

Alulírott **Kustár Gergely** (Neptun kód: **CME1PM**..) jelen nyilatkozat aláírásával kijelentem, hogy a

Modell- és szoftverfejlesztés kétkomponensű nanorészecskék növekedésének számítógépes modellezéséhez című diplomadolgozat / szakdolgozat – a továbbiakban: dolgozat – önálló munkám, a dolgozat készítése során betartottam a szerzői jogról szóló 1999. évi LXXVI. tv. szabályait, valamint az Egyetem által előírt, a dolgozat készítésére vonatkozó szabályokat, különösen a hivatkozások és idézések tekintetében¹.

Kijelentem továbbá, hogy a dolgozat készítése során az önálló munka tekintetében a témavezetőt nem tévesztettem meg. Meg nem engedett segítséget nem vettem igénybe, a dolgozatot más oktatási intézményben szakdolgozatként vagy diplomamunkaként korábban nem nyújtottam be.

Jelen dolgozat aláírásával tudomásul veszem, hogy amennyiben bizonyítható, hogy a dolgozatot nem magam készítettem, vagy a dolgozattal kapcsolatban szerzői jogsértés ténye merül fel, illetve a dolgozatot korábban más oktatási intézményben is benyújtottam, úgy a Debreceni Egyetem megtagadja a dolgozat befogadását és ellenem fegyelmi eljárást indíthat.

Kijelentem, hogy az elektronikus és a papíralapú forma mindenben megegyezik.

A dolgozat befogadásának megtagadása és a fegyelmi eljárás indítása nem érinti a szerzői jogsértés miatti egyéb (polgári jog, szabálysértési jog, büntetőjogi) jogkövetkezményeket.

Debrecen, 2022. év ... május ... hó ... 4 ... nap

.....
Hallgató aláírása

Alulírott témavezető kijelentem, hogy az ezúton benyújtott szakdolgozat / diplomamunka az én szakmai irányításommal, a jelölttel folytatott rendszeres szakmai konzultáció mellett készült, a hallgató önálló munkáját tükrözi. A dolgozatot áttekintettem, a záró- vizsgán történő védelemre bocsátásra megfelelőnek és a könyvtár honlapjára feltölthetőnek találtam.

Debrecen, 2022. év ... május ... hó ... 5 ... nap

.....
(témavezetők aláírása)

DE TTK, Szilárdtest Fizikai Tanszék

¹ 1999. évi LXXVI. tv. 34. § (1) A mű részletét – az átvevő mű jellege és célja által indokolt terjedelemben és az eredetihez híven – a forrás, valamint az ott megjelölt szerző megnevezésével bárki idézheti.

36. § (1) Nyilvánosan tartott előadások és más hasonló művek részletei, valamint politikai beszédek tájékoztatás céljára – a cél által indokolt terjedelemben – szabadon felhasználhatók. Ilyen felhasználás esetén a forrást – a szerző nevével együtt – fel kell tüntetni, hacsak ez lehetetlennek nem bizonyul.

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	16
3.1. Kétféle határfelület bevezetése	16
3.2. Minden kölcsönhatási energia összetételfüggővé tétele	17
3.3. Növekedés implementálása	23
3.4. Az új eljárás demonstratív eredményei	26
4. Eredmények és összegzés	36

1. Bevezetés

Napjaink tudományos és ipari fejlesztéseinek jelentős részéhez szükségessé vált a nanoskálán zajló természeti folyamatok megismerése. Jelentős ipari előrelépést hoz, ha ismerjük a nagyon kis mennyiségű anyagok tulajdonságait és viselkedését. Például a processzorgyártás technológiájában, amely gyakorlatilag egy helyoptimizációs feladat, jelentős versenyszempont a minél kisebb fizikai méretekkel rendelkező alkatrészek előállítása.

Az anyagtudomány már hosszú ideje foglalkozik nanoméretű rendszerek értelmezésével, vizsgálatával. Ezen struktúrák vizsgálatára elméleti és kísérleti tudományos ágazatok épültek fel. Kézenfekvő lehetne vizsgálódásunkat a tömbi anyag atomi kölcsönhatásaival kezdeni, majd azon ismereteink alapján általánosítani, viszont hamar kiderül, hogy ezen a méretskálán a különböző anyagokból képződő nem tömbi, azaz véges nanostruktúrák tulajdonságai nem csak anyag- és összetétel-, de erősen méretfüggőek is.

Természetesen mint minden tudományos vagy ipari ágazatban, nem elegendő csak elméleteket felállítani, vagy csak kísérleteket végezni. A valós előrehaladást mindig az jelenti, ha egy kísérleti eredményt széleskörűen elfogadott elméleti alapokkal tudunk igazolni, vagy egy elismert elmülethez konkrét kísérleti bizonyítékot tudunk biztosítani. Viszont sem időbeli, sem anyagi erőforrások nem állnak végtelenül rendelkezésre. Többek között ezért is alakult ki a számítástechnika fejlesztésével párhuzamosan a számítógépes szimuláció mint eljárás, amely lehetővé teszi számunkra, hogy elméleti modellekből többnyire numerikus módszerekkel, valós eredményeket tudjunk előállítani, amelyek közvetlenül összehasonlíthatóak a kísérleti eredményekkel. Így kihasználva az elméletek, az ellenőrzésükre szolgáló szimulációk és a kísérletek hármását, sokkal magabiztosabban állíthatjuk, hogy egy, a megértésünk határáig kiterjedő modellt készítettünk.

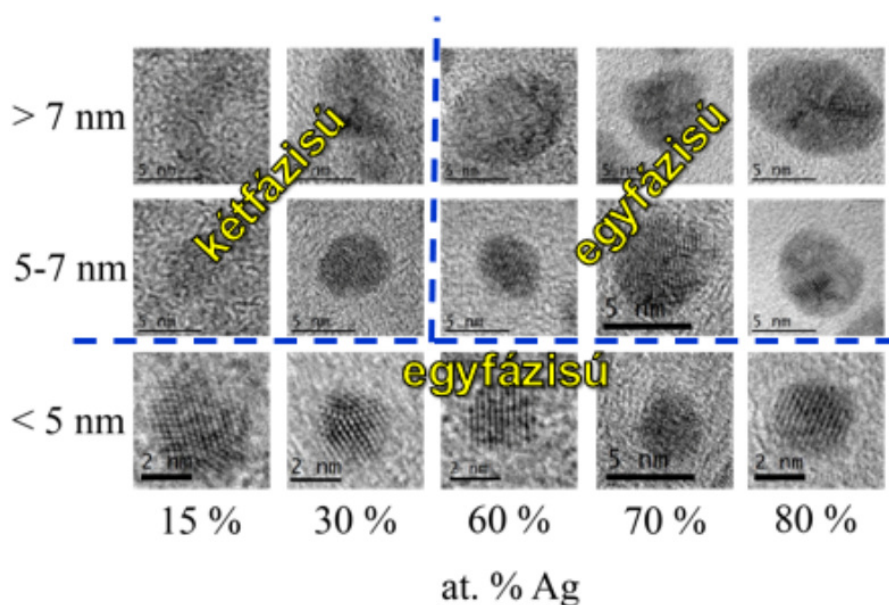
A Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén Erdélyi Zoltán vezetésével működő kutatócsoport nanoszerkezetek számítógépes modellezésével is foglalkozik. Ennek a csoportnak a munkájába kapcsolódtam be én is. A 2. fejezetben ismertetem a tanszéken folyó kutatás kísérleti, elméleti és szimulációs történelmét. A 3. fejezetben mutatom be eredményeimet. A 3.1. alfejezetben az elméleti modellben tett fejlesztéseket ismertetem, a 3.2. alfejezetben pedig áttekintem a számítógépes modellezéshez fejlesztett programomat. A 4. fejezetben összegzem az eredményeimet, és előrevetítem a jövőbeni fejlesztési lehetőségeket.

2. Kutatási előzmények

2.1. Kísérleti tapasztalatok

Az egy- és kétfázisú, kétkomponensű nanorészecskék vizsgálatát indokolja, hogy az alkalmazások szempontjából fontos felhasználási körülmények között kedvezőbb katalitikus, optikai, kémiai, plazmonikus, vagy biológiai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint egykomponensű megfelelőik.[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] A kutatást a tanszéken jelentős részben a [8] cikkben publikálásra került kísérleti eredmények inspirálták. A munkában a cikk szerzői azt tapasztalták, hogy még egy olyan erősen fázisszeperálódó rendszer esetében, mint az Ag-Cu, sem mindig megy végbe a fázisszeperáció, 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 nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (HR-TEM) alatt. Az adatok elemzése során fedezték fel hogy bár a réz és az ezüst makroméretű tömbi anyag esetén erősen fázisszeperálódó rendszert alkotnak, a kísérletben keletkező nanorészecskék kellően kis méret esetén, illetve kellően nagy ezüstkoncentráció jelenlétében, egyfázisú ötvözetként maradtak meg.



1. ábra Kísérleti tapasztalatok összefoglalása az [8] 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 [9]. Az alábbiakban az általa felállított, egydimenziós modell ismertetésén keresztül az általam végzett munka megértését segítő alapismereteket szeretnék átadni a dolgozat olvasójának.

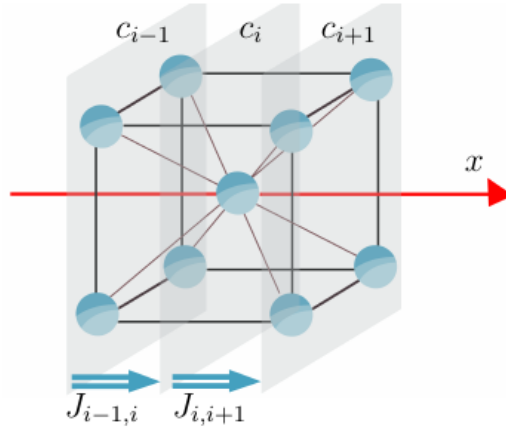
Az egydimenziós modell a háromdimenziós anyagot párhuzamos kristálysíkokra bontva vizsgálja. A mintán belüli diffúziót az ezen síkokon levő atomok közötti direkt kicserélődések mechanizmusával értelmezi, figyelembe véve, hogy a rendszerben csak akkor történik változás, ha kétkomponensű anyag esetén a 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 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, az atomtört definíciójából következően. Kétkomponensű rendszerrel 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 [10].

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 feledkezhünk 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

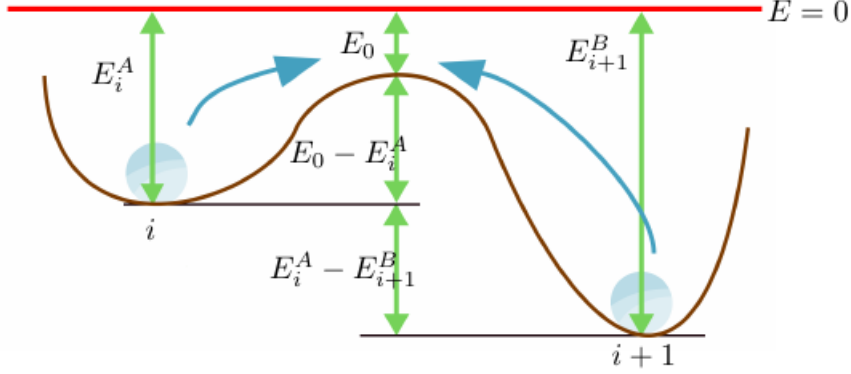
$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i &= \tilde{\mu}_{i+1} \\ -2V [Zc_i + Z_v(c_{i+1} + c_{i-1} + 2c_i)] + kT \ln \frac{c_i}{1 - c_i} &= \\ = -2V [Zc_{i+1} + Z_v(c_{i+2} + c_i + 2c_{i+1})] + kT \ln \frac{c_{i+1}}{1 - c_{i+1}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

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: [10], a szerző engedélyével.

A fentiek alapján az aktivációs energia:

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

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

$$V_{AB} - V_{AA} = V - \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}. \quad (2.21)$$

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

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

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

$$M \equiv \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}. \quad (2.23)$$

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 [11] 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.[12] 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 anyagmegmaradás 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

[13] 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. 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) előszeretettel használt Redlich-Kister polinommal ekvivalens, ha annak csak az első rendű tagját veszik figyelembe.

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

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

2.4. 3DO-SKMF

[14] 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. A fejlesztett szimuláció háromdimenziós, véges, vagy tetszőlegesen periodikus objektumokban, például 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 járulékbán, az effektív kölcsönhatási energián keresztül

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

Az E_s^X 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 energiából az effektív kicserélődési energiát felírva:

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

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. Jól látható, hogy az M paraméter egyszerre befolyásolja a diffúziós aszimmetriát és a felületi szegregációt is. Azonban a réz-ezüst 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 is bevezethetünk, ε , 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 $\Gamma_{\text{bulk,bulk}}$ a tömbi atomhely-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

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 dolgozatom tárgyát képező szoftvert is. Az eddigi modellekre építve a szimuláció következő fejlesztési lépésének azt tűztük ki, hogy a kód legyen képes hordozó felületén növekvő nanorészecskék modellezésére. Ehhez a modellbe be kellett vezetni az eddigi egy helyett kettő határfelületet. Ezek a részecskevákuum, és részecske-hordozó határfelületek. Az új szimulációnak képesnek kell lennie a hordozó jelenlétének és a nanorészecske környezetének hatását figyelembe venni. A számolásokat tovább pontosíthatjuk, ha a rendszerben levő kölcsönhatási energiák összetételfüggését minden részletükben figyelembe vesszük. Illetve 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.

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.

Jelöljünk 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 számolásokat, gondolatmenetet kellett követnem, természetesen az újonnan bevezetett mennyiségek használatával. Először is felírtam az összes ismert kötési energiát a 2.3-as fejezetben ismertetett, lineárisan összetétel-függő 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

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

és az összetételfüggő diffúziós aszimmetria paramétert

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

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:

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

Hasonlóan a B komponensre:

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

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 össze tudom adni:

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

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

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

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:

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

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

A 3.1-es egyenletből következik a két alábbi összefüggés

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

Ha mindent kihasználók 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:

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

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 összetételfüggő kifejezést takarják, mert ezt megöröklük 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 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:

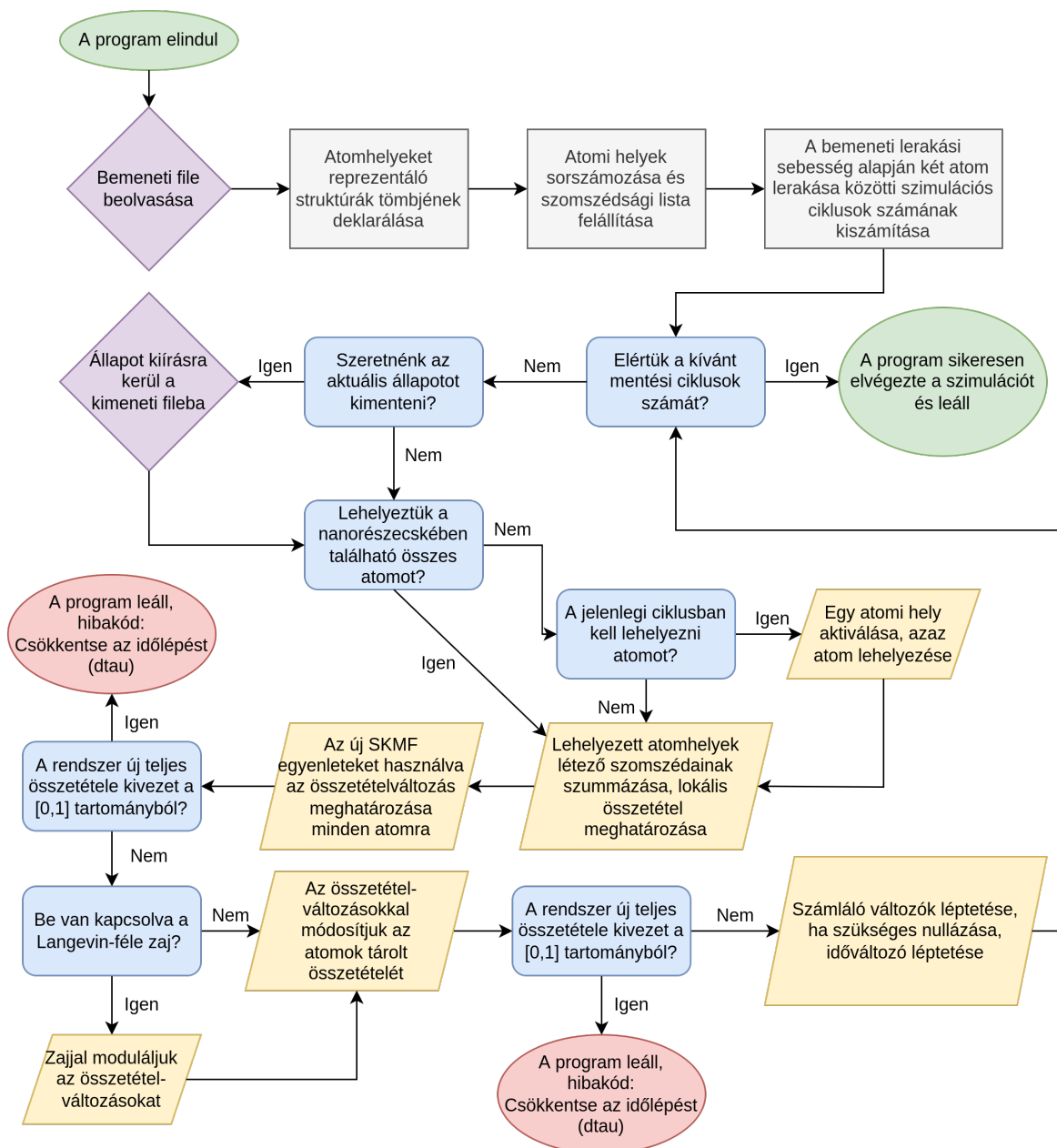
$$\begin{aligned}
\varepsilon_0^0 &= \frac{V_{AB}^0 + V_{BB}^0}{2} \\
\varepsilon_0^1 &= \frac{V_{AB}^1 + V_{BB}^1}{2} \\
\varepsilon_E^0 &= \frac{V_{AE}^0 + V_{BE}^0}{2} - \frac{V_{AB}^0 + V_{BB}^0}{2} = \frac{V_{AE}^0 + V_{BE}^0}{2} - \varepsilon_0^0 \\
\varepsilon_E^1 &= \frac{V_{AE}^1 + V_{BE}^1}{2}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

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 hordozó, 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. A program, mivel folytonosan számozza a rácshelyeket, szükség volt egy algoritmusra ami meghatározza, eltárolja minden rácshelyhez a legközelebbi tizenkét szomszédos 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 lerakási folyamat 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 lerakási 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 biztosítva, hogy ne legyen rendezett a lerakott atomok A, B sorrendje.

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

Ez az ok vezetett a generátor leváltásához. Utódjaként a George Marsaglia által felfedezett Xorshift generátor 32-bites változatát választottam.[15] A Xorshift véletlen szám 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 számok eldobására.

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

Ezen túl a kódban van még egy kapcsoló, ami képes az atomisztikus lerakás helyett már kész nanorészecskéből 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. Javarást ennek a kialakuló részecskére gyakorolt hatását vizsgálom a Tudományos Diákköri Konferenciára (TDK) leadásra kerülő kutatási munkámban. Tetszőlegesen állítható továbbá a nanorészecske, mint félgömb sugara, a zaj amplitúdója és a kimenteni kívánt szimulációs ciklusok száma. 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.

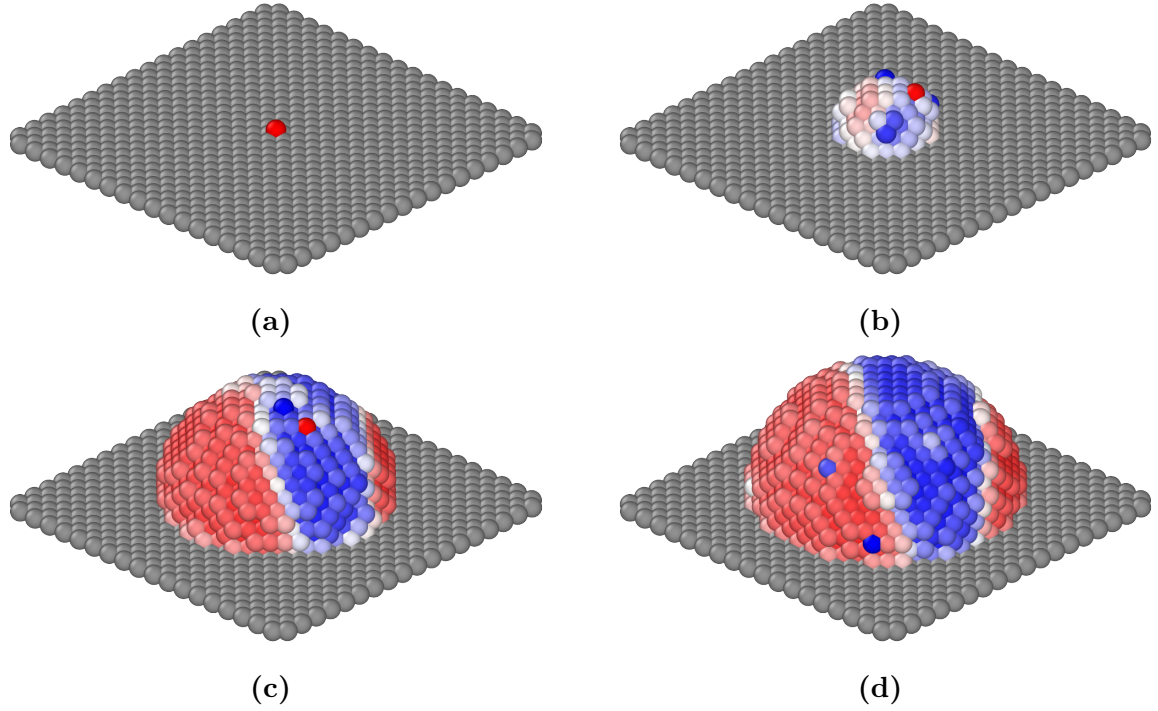
3.4. Az új eljárás demonstratív eredményei

A továbbiakban demonstrálom a szimulációm működését, a fejlesztett egyenletekbe bevezetett σ és ε paraméterek hatását. Először is szeretném demonstrálni a kódban bevezetett lerakási funkciót, illetve a lerakás befejezése után tovább hagytam futni a szimulációt, ezzel demonstrálva, hogy a kód képes az Ostwald-érés modellezésére is a kész részecskén. Az alábbi képeken szürkével láthatóak a hordozó atomjai, piros jelöli az A atomokat, és kék a B -ket. A kétféle atom közti átmenet fehéren át megy, tehát a tisztán fehér atomhelyek jelölik az 50%-os megtalálási valószínűséget. A szimulációkat pozitív (V) reguláris szilárdoldat paraméter azaz fázisszeperálódó rendszerben és nulla (M) diffúziós aszimmetria paraméter mellett végeztem. Sugárnak 13 (1 0 0) atomsíktávolságnak megfelelő sugarat választottam, illetve a zajt a szemléletesség miatt kikapcsoltam. A részecske összetétele 50% A és 50% B .

Növekedés demonstrációja

Az 5. ábra szemlélteti a részecske növekedését. A szimuláció kezdetén az 5.a ábra mutatja az egyetlen lehelyezett A atomot. Pár tíz lerakott atom után még jól látható módon jelen vannak a frissen lehelyezett A és B atomok, de a részecske magjában már a diffúzió következtében jelentősen kevertebb állapot van. Ez az 5.b képen látható. Az erősen kék, piros gömbök jelzik a nagy A vagy B megtalálási valószínűséget, míg a fehéres részek erős keveredésre utalnak. Az 5.c mutatja be a szimuláció egy későbbi állapotát. A részecske növekedése még nem fejeződött be, de az már erősen fázisszeperált. Ez is arra utal, hogy növekedés közben a KMF egyenletek alapján zajlik a diffúzió. Az 5.d ábrán jól kivehető, hogy az 5.c ábrán B -ben dús fázisra lerakott piros

A atom már eldiffundált egy A -ban dús térrészbe, és jelentős keveredés csak a fázisok határfelületén van. A szimulációban lerakott utolsó B atom látható erősen kékkel.



5. ábra A lerakással növekvő nanorészecske szimulációjának állapotképei. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

A kód alkalmas a részecske lerakása utáni Ostwald-érés folyamatának modellezésére is, az 5. ábrán növesztett kész részecskének egy keresztmetszeti képén át mutatnám be az Ostwald-érés hatását a 6-os grafikán.



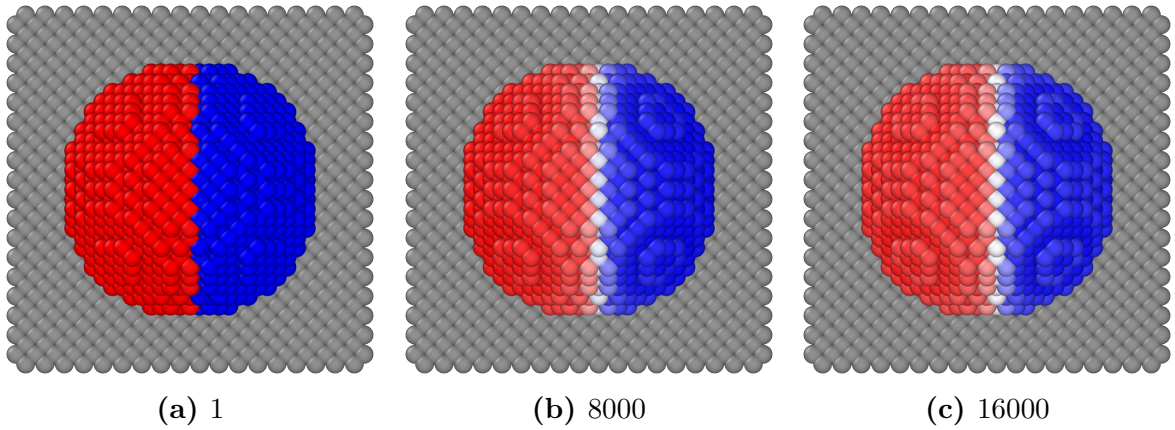
6. ábra A képek között látszik, hogy a kisebbik A -ban dús fázis térfogata csökken, mert energetikailag kedvezőbb, ha csak két darab, egy-egy anyagban dús térrészre oszlik a részecske. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

A σ és ε paraméterek hatása

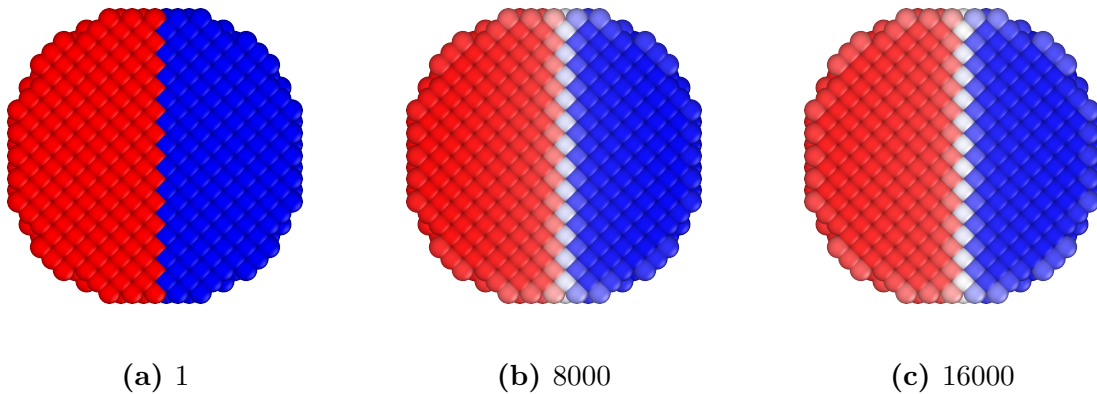
A fent látható szimulációk elvégzése során az összes σ és ε paramétert 0-ra állítottam. Ezt azért tettem, hogy a bemutatott folyamatok magukban is

szemléltethetőek legyenek. Az előbb említett két paraméter hatásának bemutatásához módosításokat kellett eszközölnöm a kódban. A jobb szemléltetés érdekében kikapcsoltam a növekedési funkciót, illetve a kezdeti részecskét úgy állítottam fel, hogy a részecske középső atomsíkjaig A atomok legyenek, míg a részecske másik felében B atomok. Így bár az összetétel nem pont 50–50%-os, de a kezdeti határfelület tökéletesen éles. Minden szimulációt 16000 kimentett lépésen át futtattam, az összes bemutatásra kerülő kép az 1., a 8000. és az utolsó, 16000. lépésben látható állapotokról készült.

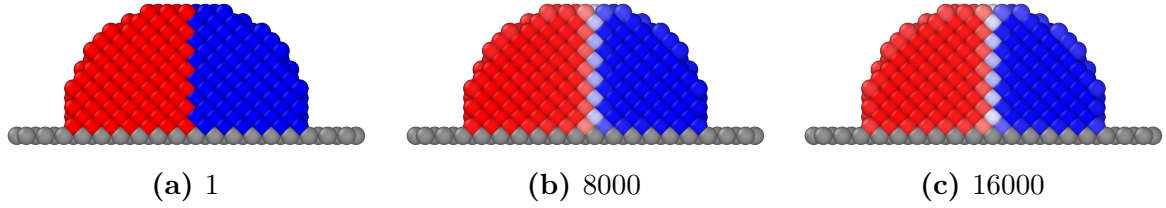
Kezdetnek elvégeztem egy szimulációt, ahol mind a σ -kat, mind az ε -okat nullára állítottam, hogy lássuk kiindulási alapként mi történik a rendszerrel, ha ezek a paraméterek nem játszanak szerepet. A képekből három széria készül minden szimulációra, egy felülnézetből, hogy látható legyen a környezeti paraméterek hatása, egy a hordozó levágásával alulról, hogy láthassuk a hordozóhoz kapcsolódó paraméterek hatását, valamint egy oldalirányú keresztmetszetet, ami szintén szemléletes, mindkettő határfelületről egyszerre ad információt.



7. ábra Felülnézeti képek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0$, $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



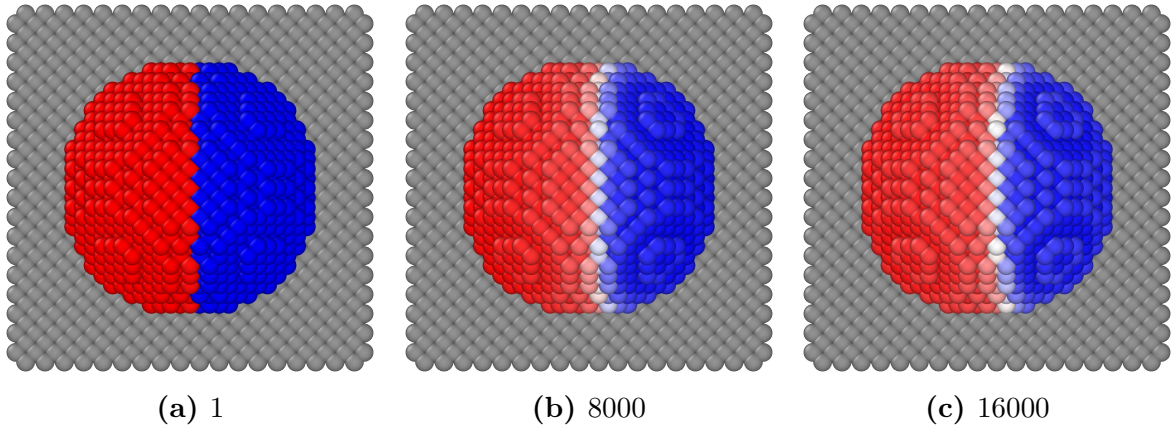
8. ábra Alulnézeti képek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0$, $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



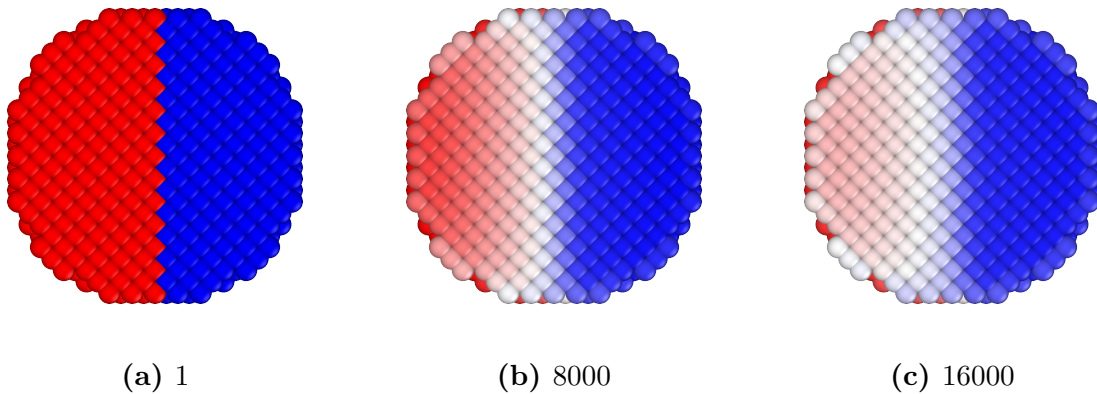
9. ábra Oldalnézeti metszetek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0$, $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

A 7-8-9. ábrákról jól látható, hogy erősen fázisszeperált a rendszer, a keveredés minimális, és csak a határfelületeken történik kis mértékben keveredés.

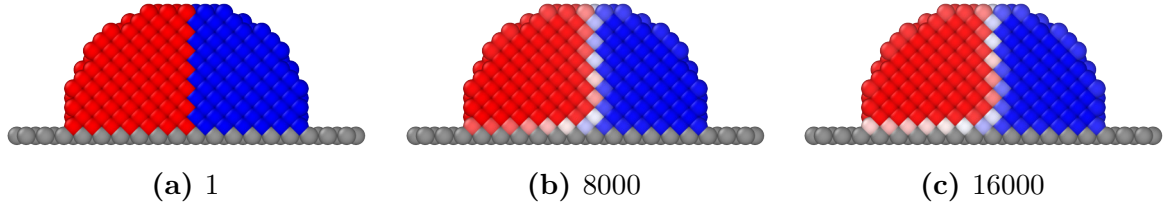
Következőnek vizsgáljuk meg a σ_S paraméterek hatását. A továbbiakban bármelyik σ vagy ε paraméter aminek az értéke nincs explicit módon feltüntetve az ábrák alatti megjegyzésben, az nulla értéket kapott.



10. ábra Felülnézeti képek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



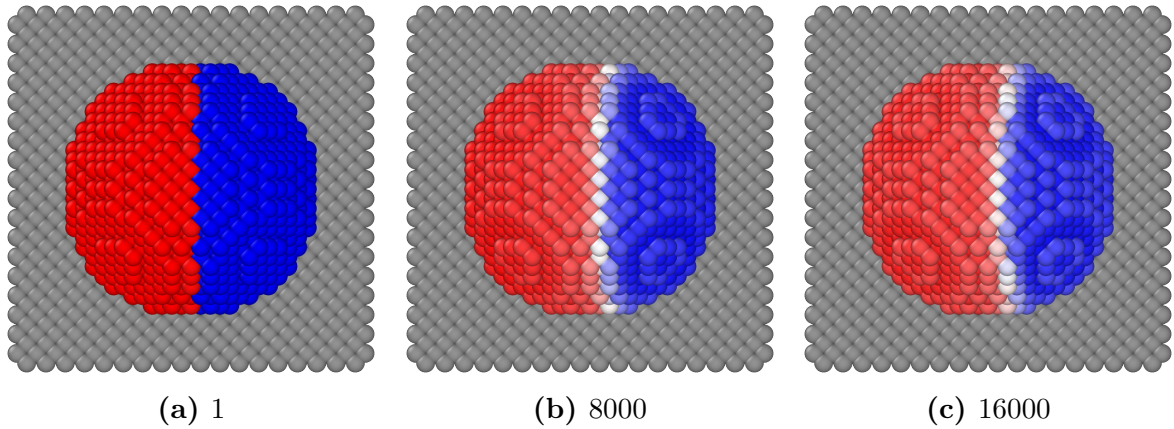
11. ábra Alulnézeti képek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



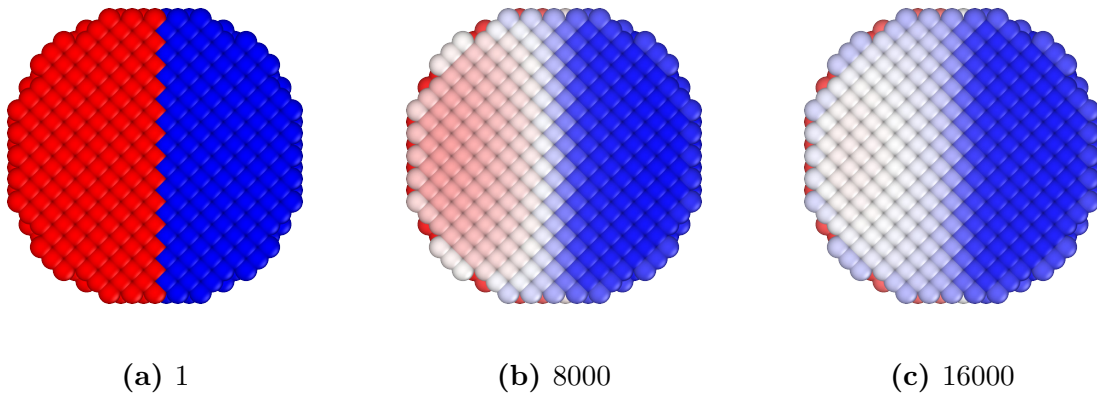
12. ábra Oldalnézeti metszetek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

A rendszeren szépen látszik a σ_S paraméterek hatása, a paraméter növelésével láthatjuk, hogy a B anyag a hordozó felületéhez szegregálódik, a rendszernek energetikailag kedvezőbben a B anyag és a hordozó atomjai közt kialakuló kötések. Jól látható, hogy a környezeti határfelületen ezzel ellentétben nem történt jelentős változás, arra a határfelületre nem szegregálódott egyik anyag sem.

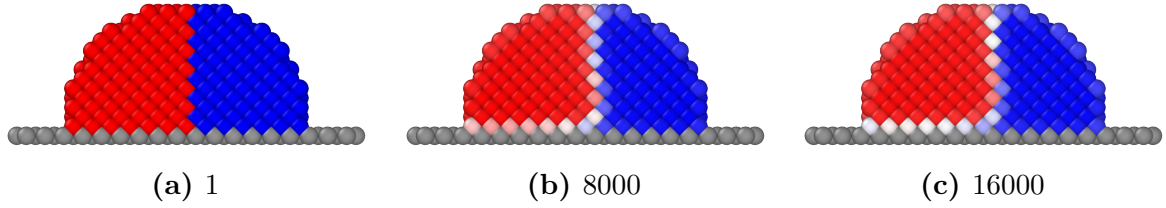
Következőnek a szimulációt elvégeztem úgy is, hogy a hordozóval határos felület mentén a diffúzió sebességét befolyásoló $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$ paramétert is megváltoztattam.



13. ábra Felülnézeti képek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



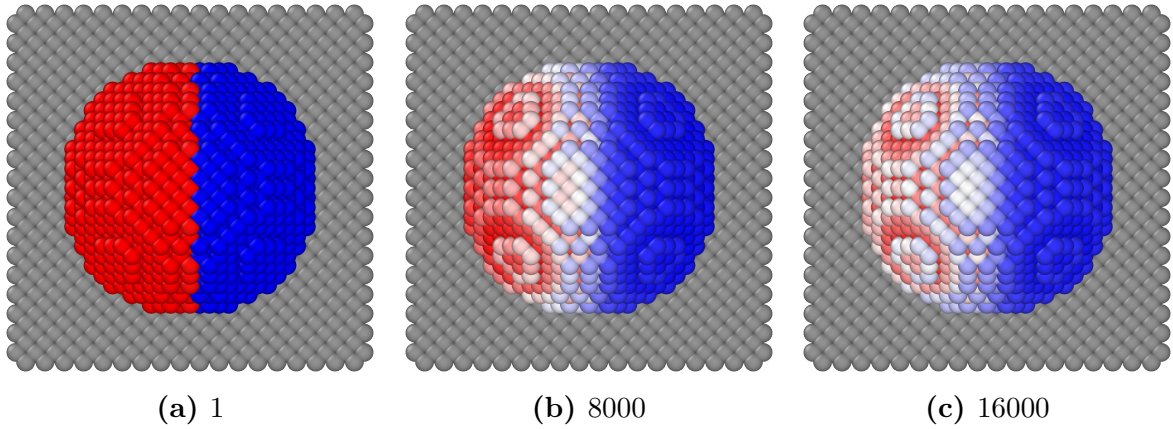
14. ábra Alulnézeti képek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



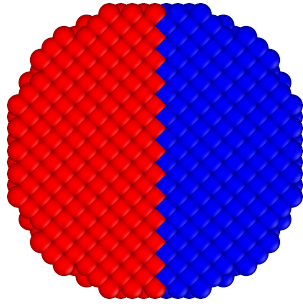
15. ábra Oldalnézeti metszetek a $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

A szimuláció felülnézeti eredményén jól látszik, hogy a környezettel határos felület mentén ismét nem történt jelentős szegregáció. Ezzel ellentétben az alulnézeti képen nagyon jól kivehető, hogy már a nyolcezeredik szimulációs lépésben jelentősen közelebb áll a rendszerünk az előző eset tizenhatezer lépés utáni állapotához. A végeredményben pedig a szegregáció lényegesen előrehaladottabb állapotban van, mint korábban. A szimulációs lépések között eltelt idő ugyanannyi minden esetben, így a levonható következtetés az, hogy a második esetben, a 13-15. ábráson látható folyamat gyorsabban ment végbe, mint az előtte szimulált jelenség. Jól kivehető, hogy az ε_S paraméter hatására a hordozófelület mentén a diffúzió sebessége megnőtt.

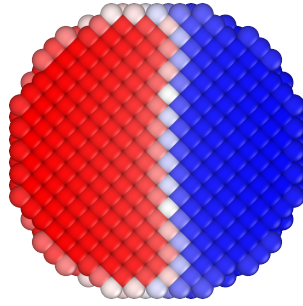
Hasonló szimulációkat végeztem a σ_E és ε_E , szabad felületet leíró paraméterekkel is. Először nézzük meg tisztán a σ_E paraméterek hatását.



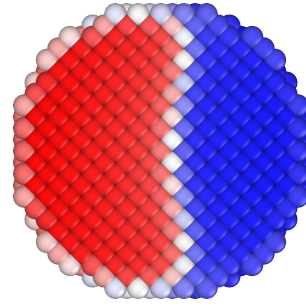
16. ábra Felülnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



(a) 1

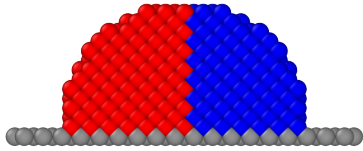


(b) 8000

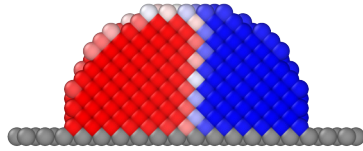


(c) 16000

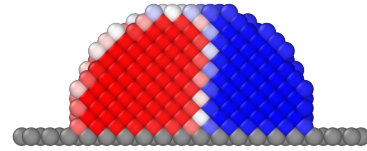
17. ábra Alulnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



(a) 1



(b) 8000

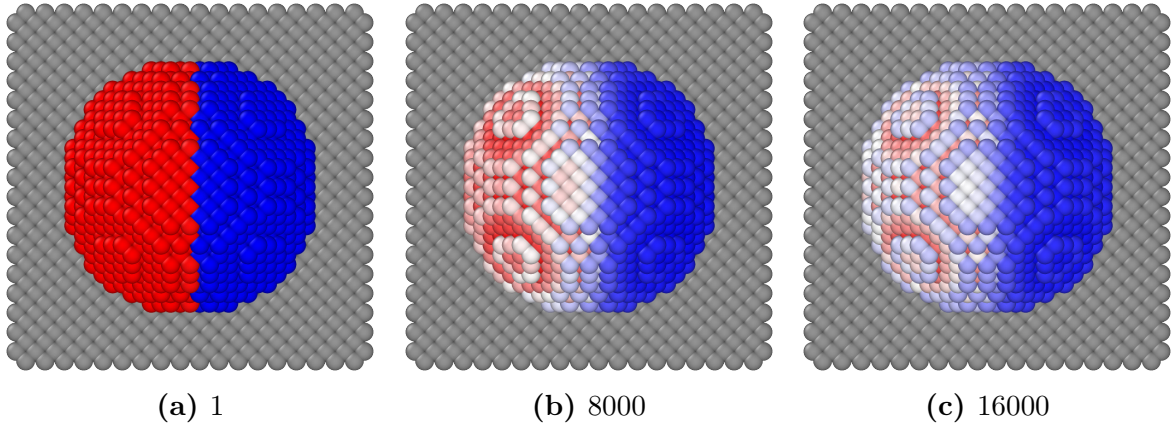


(c) 16000

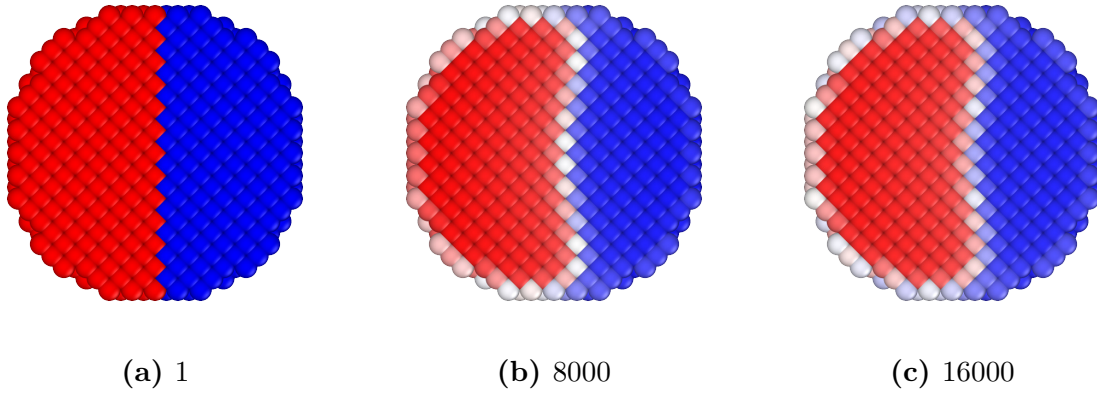
18. ábra Oldalnézeti metszetek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

Ahogy azt az előzőek alapján vártuk, a szimuláció tényleg azt mutatta számunkra, hogy a szabad határfelületre igyekezett szegregálódni a B anyag, ez jól látható a felülnézeti képeken, a 16-os ábrán. Hasonlóan az előbbiekhez, mivel a hordozó menti σ_S paraméterek 0-k voltak, itt nem történt meg a hordozó menti szegregációja a B anyagnak, mint korábban a tiszta hordozó menti szegregáció esetén sem volt a szabad határfelületen jelentős szegregáció. A keresztmetszeti képen látható, hogy a B anyag törekszik a szabad határfelület mentén körbevenni az A anyagot.

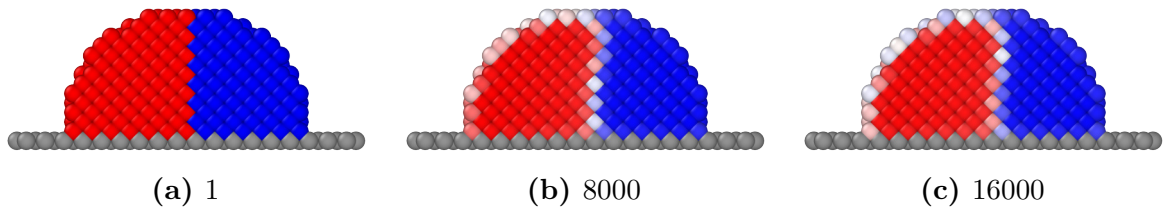
Megismétlem ezeket a szimulációkat úgy is, hogy a $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.2$ paramétereket is megváltoztattam.



19. ábra Felülnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösén az A , kéken a B részecskék láthatók.



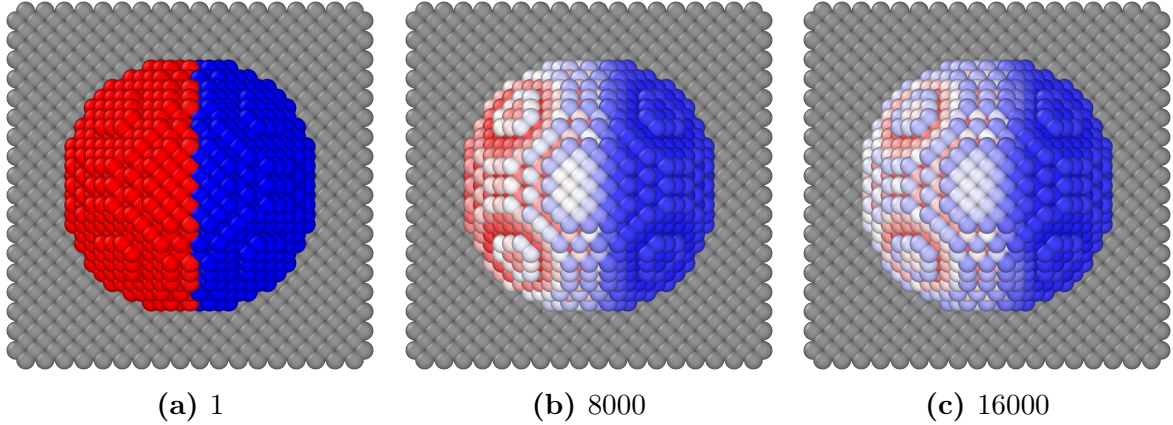
20. ábra Alulnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösén az A , kéken a B részecskék láthatók.



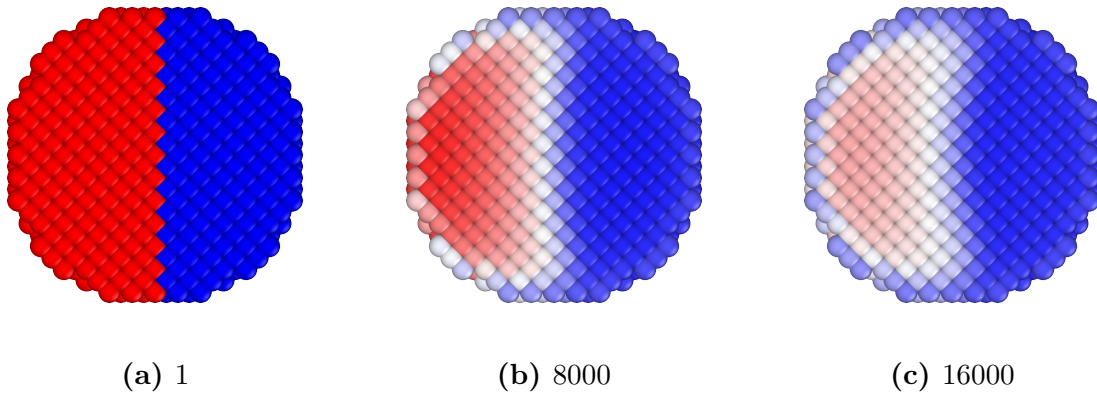
21. ábra Oldalnézeti metszetek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösén az A , kéken a B részecskék láthatók.

Ismét azt tapasztalhatjuk, hogy a szabad határfelület mentén a szegregáció gyorsabban zajlik le, míg a hordozó mentén ismét nincs jelentős mértékű szegregáció. Mindezekén túl érdemes megemlíteni, hogy a ε tagok jó szemléltetéséhez szükség volt a megfelelő σ tagok nem nullává tétele, ugyanis ha csupán a határfelületek mentén a diffúzió sebességét növeljük, akkor a 7,8,9-es ábrákban látott állapotot kapjuk meg, mivel az egyensúlyi állapot eléréséhez akkor nincs szükség jelentős felületmenti diffúzióra.

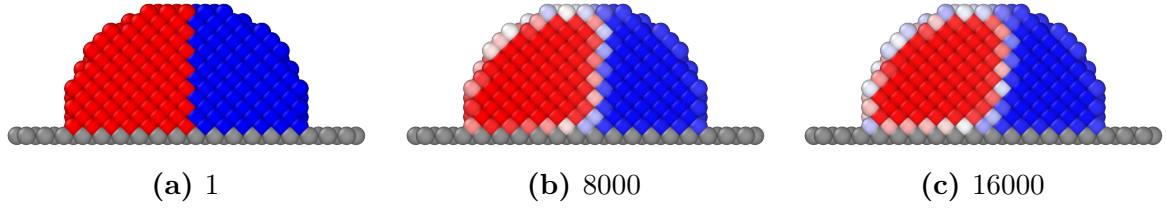
Érdekes még megnézni, mi történik, ha mind a szabad határfelület, mind a hordozó mentén bekapcsoljuk a szegregációs paramétereket. Ezt úgy tettem meg, hogy a paramétereket az alábbiak választottam $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = -0.2$, $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.3$. Ekkor láthatóan mindkét felületre törekszik majd szegregálódni a B anyag, hisz mind a σ_S , mind a σ_E tagok pozitívak. Viszont a paramétereken látható, hogy a szabad határfelület mentén a diffúzió sebességére ható ε_E paraméter pozitív, míg a hordozóval határos felületen ε_S negatív. Mik ennek a következményei?



22. ábra Felülnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.3$, $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = -0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



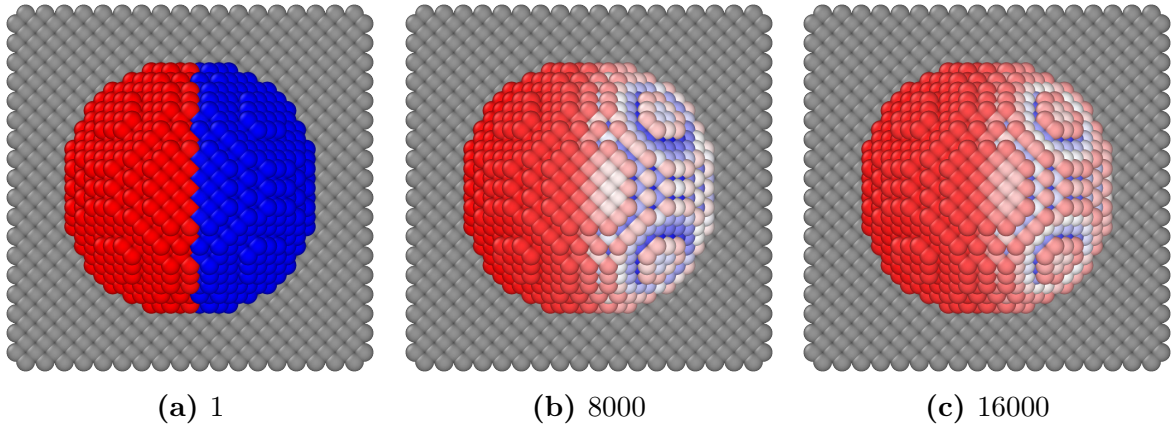
23. ábra Alulnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.3$, $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = -0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



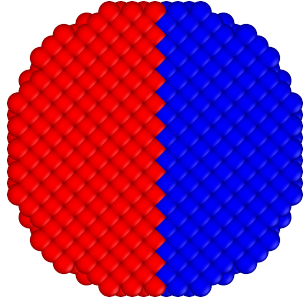
24. ábra Oldalnézeti metszetek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0.3$, $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = -0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

Az alulnézeti képeket összehasonlítva a korábbiakban látottakkal, megfigyelhető, hogy a hordozóval alkotott határfelületen a szegregáció lelassult. Mégis leginkább a 24.b és 24.c képeken látszik, az A – B határfelület viselkedésén az új tapasztalat. Láthatjuk, hogy a koncentrációprofil megdőlt, ferde lesz, a környezethez közel gyorsabban mozog, ami arra utal, hogy ott lokálisan gyorsabban megy végbe a diffúzió. Megállapíthatjuk, hogy a szabad határfelületen gyorsabban zajlik a diffúzió, mint a hordozó mentén.

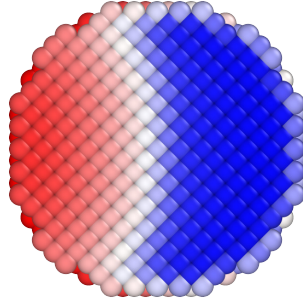
Eddig mindig a B anyagot láttuk felületi szegregálódni. Jogos kérdésként merülhet fel a dolgozat olvasójában, hogy ez a modellünk, a szimulációnk határa, vagy hibája? A válasz erre a kérdésre az, hogy nem, megfelelő paraméterezéssel az A anyag is szegregálódhat. A következő szimulációhoz a paramétereket az alábbi módon vettem fel $\sigma_E^0 = -0.2$, $\sigma_E^1 = 0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0$, $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$.



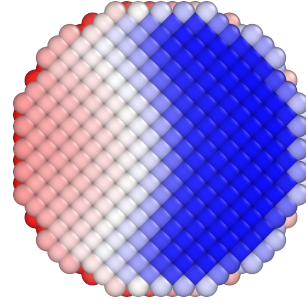
25. ábra Felülnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = -0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0$, $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



(a) 1

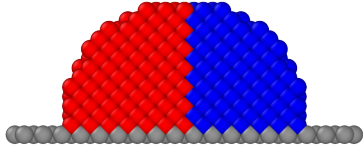


(b) 8000

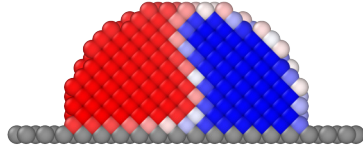


(c) 16000

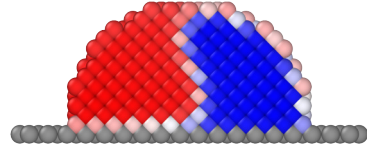
26. ábra Alulnézeti képek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = -0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0$, $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.



(a) 1



(b) 8000



(c) 16000

27. ábra Oldalnézeti metszetek a $\sigma_E^0 = \sigma_E^1 = -0.2$, $\varepsilon_E^0 = \varepsilon_E^1 = 0$, $\sigma_S^0 = \sigma_S^1 = 0.2$, $\varepsilon_S^0 = \varepsilon_S^1 = 0.2$ paraméterű rendszerről. Vörösen az A , kéken a B részecskék láthatók.

Azt láthatjuk a szimuláción, hogy felülnézetből észrevehetően az A anyag szegregálódik a szabad határfelületre. Az alulnézeti ábrákon jól látható a már ismert viselkedése a B anyagnak, szegregálódik a hordozóval alkotott határfelületre. A minta keresztmetszeti ábráján látható fázishatár alakját nagyban befolyásolta a felületi diffúzió sebessége, ugyanis a minta belsejében a két anyag szeparáltan próbál maradni, de ezzel egyidejűleg a lassabb térfogati diffúzióval kell biztosítani a határfelületi szegregációkhoz szükséges plusz atomokat. Jól látható, hogy a különböző kinetikai paraméterek hogyan tudják befolyásolni az utat, amin a rendszer végül eljut az egyensúlyi állapotába.

4. Eredmények és összegzés

Diplomamunkám elkészítése során megismerkedtem a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén az SKMF modell fejlesztésével foglalkozó kutatócsoport munkájával, elsajátítottam a modell elméleti és programozástechnikai alapjait, majd ezeket az ismereteket felhasználva újabb előrelépéseket tettem a modellfejlesztésben. Saját tudományos munkám arra irányult, hogy az SKMF modell elméleti részét kibővítssem kétféle határfelület alkalmazásával, illetve a paraméterek összetételüggését

minél részletesebben figyelembe vegyem. A modellhez kapcsolódó saját kódommal kapcsolatos fontos elvárás, hogy az algoritmusok jól érthető módon kerüljenek megírásra, illetve, hogy nanorészecskék növekedésének szimulálására is képes legyen a program.

Munkámat olyan hozzáállással, céllal végeztem, hogy a Fizikus MSc szak elvégzése után tanulmányaim és kutatásom folytathassam a kutatócsoport tagjaként mint a magyar és a francia állam közös témavezetésű (cotutelle) doktori ösztöndíjasa. Kutatásom eredménye elsősorban maga a modell fejlesztése, hisz ez ismét egy lépéssel közelebb vitt minket a kétkomponensű nanorészecskék fázisátalakulásainak megértéséhez. A fejlesztett modell erre rendkívül jól szolgál, diplomamunkámmal párhuzamosan a modellfejlesztés mellett annak használatával is foglalkozom. Az idei Tudományos Diákköri Konferencia (TDK) versenyre a fejlesztett modell segítségével réz-ezüst nanorészecskéket vizsgálok, amely szimulációkkal a dolgozatban is ismertetett kísérleti tapasztalatokra keresem az elméleti magyarázatot.

Ezek a szimulációk alkalmasak kísérleti eredményekkel történő összevetésre. Erre a tanszéken nincs lehetőség, de a jövőbeni tervek alapján külső partnerekkel való együttműködés keretein belül az elmélet és szimuláció kísérleti ellenőrzésére is sor kerülhet.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni Dr. Tomán Jánosnak és Prof. Erdélyi Zoltánnak a lehetőséget, hogy csatlakozhattam a kutatócsoporthoz, és hogy felügyelték a mesterképzés során végzett tudományos munkámat, így lehetővé téve e dolgozat megszületését is. Továbbá köszönetet mondok családomnak, szüleimnek, Kustár Péternek és Krisztinának, akik anyagi és lelki támogatása nélkül nem állt volna módomban tudományos érdeklődésem irányába továbbtanulnom. Végül, de nem utolsósorban megköszönném barátomnak és szaktársamnak Fekésházy Leventének, akivel beszélgetéseink során tudományos, és köznapi látásmódom alkalomról alkalomra bővül.

Hivatkozások

- [1] 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>.
- [2] 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>.
- [3] A. Sárkány, O. Geszti és G. Sáfrán. “Preparation of Pdshell–Aucore/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>.
- [4] 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>.
- [5] 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>.
- [6] 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>.
- [7] 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>.

- [8] 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>.
- [9] 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>.
- [10] Bence Gajdics. “Phase separation in nanomaterials : development of models and simulation techniques”. Dissz. 2021. dec.
- [11] 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>.
- [12] 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>.
- [13] 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>.
- [14] 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>.
- [15] 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).