



Graduate School of Physics
Budapest University of Technology and Economics

Nukleációs és növekedési folyamatok modellezése atomisztikus fázismező-elmélettel

Ph.D. tézisfüzet

Podmaniczky Frigyes



Wigner Research Centre for Physics

Budapest, Hungary
2024

Bevezetés

A folyadékok kristályosodása számos tudományterületen rendkívül fontos folyamat, beleértve az anyagtudományt, a légköri tudományt, a földtudományokat és a biológiát (pl. a kristályos anyagok képződése élő szervezetekben biomineralizáció révén: kagylóhéjak, korallvázak, csontok, fogak, stb.).

Ideális esetben, ha tiszta folyadékokat az olvadáspontjuk alá hűtünk, a kristályos fázis nukleáció útján alakul ki, amely során nanoszintű, kristályszerű heterofázisú fluktuációk jelennek meg. Azok a fluktuációk, amelyek meghaladnak egy kritikus méretet, nagy valószínűséggel tovább növekednek, míg a kisebbek elbomlanak. Ezt a kritikus méretet a szilárd-folyadék fázis felületi szabadenergiájának és a nagykanonikus potenciálkülönbségének együttes hatása határozza meg. Bár a nukleáció nanoszinten történik, általában befolyásolja a szemcseméret-eloszlást és az ahhoz kapcsolódó fizikai tulajdonságokat nagyobb skálákon. Ennek megfelelően a kristályosodás egy több skálán zajló folyamat időben és térben is.

Számos elméleti modell jött létre a megszilárdulás különböző aspektusainak leírására. Az olvadék állapotból való kristályosodás modellezésére használt eszköztár szerteágazó, az ab initio számításoktól, a részecskealapú, Monte Carlo/molekuláris dinamika szimulációktól, a klasszikus részecskék sűrűségfüggvény-elméletén át, a nagyléptékű fázismező modelleken keresztül a klaszter dinamika szimulációkig terjed. Ezen elméleti eszközök mindegyikének megvannak a maga korlátai és érvényességi területei. Ennek megfelelően gyakran együttesen kell alkalmazni különböző modelleket adott problémák kezelésére.

Az elmúlt évtizedek során a kísérletek és molekuláris szimulációk révén szerzett ismeretek a kristálynukleáció és növekedés terén látványosan gyarapodtak: kolloid részecskék szuszpenzióban való mozgását konfokális pásztázó lézermikroszkópiával lehet követni, amely szerkezeti/dinamikai információt nyújt és összevethető a molekuláris dinamika szimulációkból származó részecskeszintű információval. Megállapították, hogy a kétlépcsős nukleáció sűrű folyadék/amorf/metastabil kristályos prekursorokon keresztül inkább a szabály, mintsem a kivétel, amely összhangban van számos kísérlettel. Ezek azt is jelzik, hogy a klasszikus nukleációs elmélet korlátokkal bír, mivel közvetlenül nem tartalmaz szerkezeti információt. A keménygömb-szerű kolloid szuszpenziókon végzett optikai kísérletek azt mutatják, hogy a kristályszerkezet fontos szerepet játszik a heterogén kristálynukleációban. Ezek leírásának érdekében olyan módszerre van szükség, amely természetes módon tartalmazza a kristályos és az amorf szerkezeteket, az anizotrópiákat és az elaszticitást és továbbá lehetőséget nyújt a túlszillapított sűrűségtranszport túllépésére is.

Ebben a disszertációban molekuláris szinten fogom vizsgálni a kristályosodás kezdeti szakaszait, beleértve a homogén és heterogén kristálynukleációt, hibák képződését a megszilárdulási fronton és epitaxiális növekedés során. Az atomisztikus fázismező-modellre (PFC) támaszkodom, amely egy egyszerű dinamikai sűrűségfüggvény-elméletnek tekinthető. Ezt legegyszerűbb formájában K. R. Elder és mtsai. [1] javasolták 2002-ben, klasszikus részecskék sűrűségfüggvény-elméletéből származtatható gradiens sorfejtés segítségével. Viszonylagos egyszerűségének köszönhetően gyorsan népszerűvé vált és széleskörűen használják fizikai jelenségek modellezésére, viszonylag nagy mintákat képes kezelni (akár több millió atomot) diffúzív időskálán.

Témák

A disszertációm három fő fejezetből áll, amelyek mindegyike különálló témákat tárgyal. Az alábbiakban minden szekció a disszertációm azonos című fejezetéhez kapcsolódik. Itt kerül bemutatásra röviden minden téma, a „Tézispontok” megfelelő szekciója kizárólag a saját eredményeimet mondja ki.

1 Prekurzor asszisztált nukleáció

Számos kísérleti és modellrendszerben a kristálynukleáció bonyolultabb módon zajlik, mint ahogy azt a klasszikus nukleációs elmélet (CNT) jósolja. A kritikus heterofázisú fluktuáció nem feltétlenül rendelkezik a legstabilabb kristályszerkezettel. A PFC modell is ezt a mintát követi nagy túlhűtéseknel: a stabil BCC fázis csak egy kezdeti amorf klaszter kialakulása után jelenik meg.

A diffúzív PFC modellben gyorsított kísérleteket hajtok végre a prekurzor állapot kialakulásának tanulmányozására. A lokális szerkezetmeghatározáshoz a Lechner és Dellago féle [2] elsőszomszéd-átlagolt bondorientációs rendparamétereket (\bar{q}_l) használom. Elemzem a Tan és mtsai. [3] által felismert középtávú kristályos rendet (MRCO). Az átlagos rend elemzésének céljából összehasonlítom az amorf klaszterek radiális eloszlásfüggvényeit (RDF) Hoang [4] és Shibuta és mtsai. [5] által végzett BCC fém nanorészecskék molekuláris dinamika (MD) szimulációival.

Összefoglalva, a dinamikus átlagtér elméleteket, mint a PFC modellt, nem korlátozzák a CNT feltételezései és azt kapjuk, hogy a termodinamikailag legstabilabb szilárd fázis nagy túlhűtéseknel nem közvetlenül, hanem egy szilárd amorf szerkezeten keresztül jelenik meg.

2 Hidrodinamikai mozgásegyenletek

Túlszabályozott dinamikájú rendszerek - mint amilyenek a kolloid szuszpenziók - időfüggő modellezésére alkalmas mozgásegyenlet (EOM) a dinamikus sűrűségfukcionál-elmélet (DDFT) és a diffúzív atomisztikus fázismező-elmélet (DPFC). A diffúzív sűrűségtranszport korlátozza ezekben az elméleteknek az alkalmazhatóságát túlszabályozott rendszerekre. A kristályosodás molekuláris folyadékokban való leírása a PFC termodinamika és a hidrodinamikai sűrűségtranszport összekapcsolásával egy törekvése a tudományos közösségnek. Két hidrodinamikai modellt használok a kristályosodási kinetika tanulmányozására.

Az első modell a Tóth és mtsai. [6] által kifejlesztett hidrodinamikai PFC (HPFC) modell, mely elsőként mutatta az időben egyenletes növekedést és a helyes kapilláris hullám-spektrumot. Kétdimenziós kristályosodási kinetikát tanulmányozok a HPFC modellben. A hajtóerő változtatásával megvizsgálom a növekedési formák ennek megfelelő változását. A Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [7] modell segítségével értelmezem a nukleáció és a növekedés közötti viszonyt. Továbbá feltárom Greer és mtsai. [8] atermális nukleációs modelljének mikroszkopikus aspektusait.

A nukleáció és a növekedési front kölcsönhatása meghatározó szerepet játszik a polikristályos növekedési formák, mint például a rendezetlen dendritek és a szferulitok szerkezetében. Az összetett polikristályos növekedési formák kialakulásának mechanizmusát növekedési front menti nukleációként (GFN) [9] azonosították. Ez leírja az új orientációjú szemcsék kialakulását a haladó szilárd-folyadék határfelületen, a növekedési fronton. Habár ez a megközelítés - amely egy nagyléptékű orientációs mezőn alapul - igen sikeresnek bizonyult az összetett megszilárdulási mintázatok reprodukálásában, a GFN jelenség mikroszkopikus kinetikája nagyrészt rejtve maradt az ilyen jellegű modellekben. Mivel a HPFC modellben a növekedési formák változnak a túlhűtéssel, ígéretesnek tűnik a GFN mikroszkopikus eredetének tanulmányozása a HPFC modellben. Ennek

során olyan mechanizmusokat találok, amelyek nincsenek jelen a DPFC modellben és betekintést nyerek abba is, hogy milyen körülmények között válik polikristályos növekedési formává egy kezdeti egykristály.

Időközben kiderült, hogy a HPFC modellben a sebességmező nem képes transzportálni a kristályos szemcsék sűrűségmintázatát. Így szükségessé vált egy másik hidrodinamikai modell, az inkompresszibilisen advektált hidrodinamikai PFC modell (INCA-HPFC) kifejlesztése, hogy olyan jelenségeket tanulmányozhassunk, amelyekben a szilárd klaszterek folyadékáramlásban történő elmozdulása fontos. Bemutatom ezt a modellt és tanulmányozok egy összetett megszilárdulási problémát kényszeráramlásban.

3 Epitaxiális vizsgálatok

Az epitaxiális filmek tulajdonságai a szerkezeti integritásuktól erősen függenek. Ismert, hogy ha a rácstorzulás a szubsztrát és a növekvő epitaxiális rétegek között kellően kicsi, akkor a szubsztráthoz közeli rétegekben feszültség marad, hogy a szubsztráthoz igazodva koherens határfelület alakulhasson ki. Azonban bizonyos rétegszám felett a legstabilabb konfiguráció tartalmazhat diszlokációkat a szubsztrát és epitaxiális réteg érintkezési felületén. Vizsgálatokat végzek két dimenzióban a kritikus vastagság, h_c meghatározására heteroepitaxiális PFC szimulációkban, négyzetrács szerkezetű szubsztráton, amit megfelelő külső periodikus potenciállal reprezentálok.

Különböző körülmények között tanulmányozom az epitaxiális növekedési folyamatot a két-dimenziós DPFC modellben, a szubsztrát-epiréteg határfelületére merőleges metszetben. Megmutatom, hogy h_c növekszik a megnyúlás csökkenésével. Ez összhangban van a kísérletekkel és a statikus energiaegyensúlyon alapuló megközelítésekkel, mint például a van der Merwe (VDM) [10], a Matthews-Blakeslee (MB) [11] és a People-Bean (PB)[12] modellekkel.

Azonban jelentős eltéréseket találok, amikor a h_c és a megnyúlás közötti kapcsolatot elemzem a VDM, MB és PB modellek elméleti összefüggései alapján. Ezen kérdés feloldása érdekében a hibaképződés okait vizsgálom kinetikai perspektívából, az Asaro-Tiller-Grinfeld (ATG) [13, 14] instabilitás alapján. Végül arra a következtetésre jutok, hogy az ATG instabilitás dinamikus elmélete megfelelőbb megközelítés a növekedés során kialakuló hibaképződés tanulmányozására, mint a korábbi, energiaegyensúlyon alapuló statikus megközelítések.

Tézispontok

1 Prekursor asszisztált nukleáció

- (a) [P1] Tan és mtsai. elemzését követve szegmentálok a szilárd szemcséket amorf, MRCO és BCC atomi környezetekre. A kristályos hányad időbeli alakulásával megmutatom, hogy az első szilárd klaszterek határozottan amorf és MRCO szerkezetűek, míg a BCC rendeződés később, az előzőek következményeként jelenik meg. Az MRCO tartományok leginkább az amorf klaszterek felületén találhatóak és elősegítik a BCC kristály megjelenését.
- (b) [P1] Lechner és Dellago bondorientációs rendparaméterei alapján elemzem a nem-kristályos prekursor klaszterek szerkezetét. Ezek szerint ugyanabba a régióba kerülnek a kétdimenziós \bar{q}_6 vs. \bar{q}_4 hisztogramokon, mint a Lennard-Jones (LJ) folyadék a [2] hivatkozásból, ami szerkezeti hasonlóságot jelent az amorf PFC prekursor és a LJ folyadék között.
- (c) [P1,P5] Amikor a vasra alkalmazott nyolcadrendű illesztésen alapuló kifinomult termodinamikájú PFC modellt alkalmazom, figyelemre méltó hasonlóságot kapok a PFC modell

amorf állapotának radiális eloszlásfüggvénye (RDF) és a túlhűtött vas MD szimulációinak RDF-je között. A BCC tartományok RDF-je gyakorlatilag megegyezik a kristályos BCC szerkezetű vas MD szimulációinak eredményeivel.

2 Hidrodinamikai mozgásegyenletek

- (a) [P2] A HPFC modell keretében felveszem a növekedési formák változását a hajtóerő függvényében, kis túlhűtéseknel az izotróptól, a nagy túlhűtésekig az anizotróp hatszögességig, amely erősen fazettált. A Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov modellt illeszttem a kristályos hányad időfejlődésére. Az Avrami-exponenst $p = 3.31$ -nek találom, ami nagyobb, mint a várt 3-as érték, ami lineáris növekedést és időben növekvő nukleációs sebességet jelent. Tanulmányozom az atermális nukleációt egy szilárd szubsztráton. Megfigyelek egy kritikus túlhűtést, amely fölött a nedvesítő felületen heterogén módon nukleálódott kristályos fázis feltétel nélkül növekedni kezd. Ezzel demonstrálom, hogy a Greer és mtsai. által javasolt idegenrészcseke-indukált kristályosodás szabadnövekedés-limitált modellje a nanoszinten is érvényes marad.
- (b) [P1] Termikus fluktuáció jelenlétében nagy túlhűtéseknel megfigyelem, ahogy egy kezdeti egykristályon új kristályorientációk jelennek meg, ezt GFN-ként azonosítom. Két különböző mikroszkopikus mechanizmust találok a jelenség mögött: (1) diszlokációk fagnak be a hatszögletű kristályba annak pereménél, amelyek illeszkedési hibák csapdázódásának tűnnek, (2) kis szemcsék nukleálódnak a szilárd-folyadék határfelület közelében, ami a folyadék sűrűség-ingadozásainak és a szilárd-folyadék határfelület kölcsönhatásának következménye. A HPFC az első atomisztikus modell, amely növekedési front menti nukleációt mutat a metastabil folyadékban. Egykristály termikus fluktuációk nélküli növekedését elemezve rámutatok arra, hogy feszültség van jelen az anizotróp növekedési alakzat pereménél. Bár ennek a rácsállandó változásnak a közvetlen oka jelenleg nem világos, az első GFN mechanizmus egyértelműen a növekvő határfelület belső feszültségeinek eredménye, amely illeszkedési hibákhoz vezet a növekedés során.
- (c) [P3] Kifejleszttem az úgynevezett INCA-HPFC modellt, hogy a túlhűtött folyadék idegen szubsztráttal való kölcsönhatását vizsgáljam kényszeráramlásban és hogy meghaladja a HPFC modell korlátait. Szimuláció segítségével megfigyelem a kristályos klaszterek heterogén nukleációját a szubsztrát „árnyékos” oldalán. Amikor a kristály elér egy bizonyos méretet, a folyadékelemek nyíróerői leszakítják a kristályt a szubsztrátról, amelyet az áramlás elszállít. Ezt követően a szubsztrát újra képes további nukleációs eseményben közreműködni. Ezzel demonstrálom, hogy lehetséges *egyrendparaméteres* modellben kezelni a kristályok idegen részecskéken történő sztochasztikus nukleációját, a szilárd szemcsék kohézióját, a plasztikus deformációt, a folyadék és szilárd fázisok közötti kölcsönhatást nyíró erők következtében és a szabad advektív transzportot.

3 Epitaxiális vizsgálatok

- (a) [P1,P4] Összehasonlítom a statikus energiaegyensúlyon alapuló elméleti h_c vs. megnyúlás kifejezéseket a szimulációs adatokkal. A szimulációt leíró modellnek az adatokat origón átmenő egyenesbe kellene transzformálnia. A legrosszabb eredmény a VDM modell esetén látható. A MB formula a folyamatos hűtési szimulációs adatokat közel egyenesbe viszi, alacsony és magas anizotrópiánál is. Azonban ezek a görbék elkerülik az origót. A további

esetekben a transzformáció minősége összességében gyenge. A szimulációs eredmények jobban illeszkednek a PB modellhez, különösen az izoterm esetekben. Ezek a görbék azonban még mindig elkerülik az origót.

- (b) Részecske transzport szempontjából nyitott, közel egyensúlyi PFC szimulációkkal megmutatom, hogy az illeszkedési diszlokációk megjelenését az ATG instabilitás növekedési tényezője alakítja és nem az epitaxiális rétegek száma. Ez azt mutatja, hogy a hiba kialakulásának dinamikája és a megszilárdulási sebesség döntő szerepet játszik h_c alakulásában. Megmutatom, hogy az ATG növekedési tényezőn alapuló megközelítése h_c becslésének annak divergenciájához vezet *véges* megnyúlási értékek esetén, ez a fontos tény az oka annak, hogy a statikus modellek kifejezései - amikor azokat a szimulációs adatokra alkalmazzuk - elkerülik az origót. A pozitív és a negatív megnyúlás eltérő h_c értékekhez vezet, ami kísérletileg is, valamint a szimulációimban is megfigyelhető. A statikus elméletek ezzel szemben szimmetrikusak a megnyúlás előjele szempontjából. A megjelenő diszlokációk számát a feszültség teljes eltűnéséből származtatva kapjuk meg az aszimmetriát az előjelre ami egyben különböző hibasűrűségekre vezet a két esetben. Továbbá az ATG növekedési mechanizmust feltételezve megkapom h_c logaritmikus függését a hőmérsékleti fluktuáció erősségétől, amit szimulációimban megfigyeltem [P4]. Összességében levonhatjuk a következtetést, hogy h_c -t az ATG mechanizmus határozza meg, ezért a hiba kialakulásának *kinetikáját* nem lehet figyelmen kívül hagyni.

Hivatkozások

- [1] K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja, M. Grant, Phys. Rev. Lett. 88, 245701 (2002)
- [2] W. Lechner, C. Dellago, J. Chem. Phys. 129, 114707 (2008)
- [3] P. Tan, N. Xu, L. Xu, Nature Phys. 10, 73 (2014)
- [4] V. V. Hoang, Nanotechnol. 20, 295703 (2009)
- [5] Y. Shibuta, T. Suzuki, J. Chem. Phys. 129, 144102 (2008)
- [6] Gy. I. Tóth, L. Gránásy, Gy. Tegze, J. Phys.: Cond. Mat. 26, 055001 (2014)
- [7] W. Kurz, D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorff (1985)
- [8] A. L. Greer, A. M. Brunn, A. Tronche, P. V. Evans, D. J. Bristow, Acta Mater. 48, 2823 (2000)
- [9] L. Gránásy, T. Pusztai, Gy. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas, Phys. Rev. E 72, 011605 (2005)
- [10] J. H. van der Merwe, J. Appl. Phys. 34, 123 (1962)
- [11] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth 27, 118 (1974)
- [12] R. People, J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. 47, 322 (1985)
- [13] R. Asaro, W. Tiller, Met. Trans. 3, 1789 (1972)
- [14] M. Grinfeld, Sov. Phys. Dokl. 31, 831 (1986)

Kapcsolódó publikációk

- P1 Podmaniczky, F.;** Tóth, Gy. I.; Tegze, Gy.; Pusztai, T.; Gránásy, L. "Phase-field crystal modeling of heteroepitaxy and exotic modes of crystal nucleation" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 457, 24 (2017)
- P2 Podmaniczky, F.;** Tóth, Gy. I.; Tegze, Gy.; Gránásy, L. "Hydrodynamic theory of freezing: Nucleation and polycrystalline growth" PHYSICAL REVIEW E 95, 052801 (2017)
- P3 Podmaniczky, F.;** Gránásy, L. "Molecular scale hydrodynamic theory of crystal nucleation and polycrystalline growth" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 597, 126854 (2022)
- P4 Podmaniczky, F.;** Tóth, Gy. I.; Tegze, Gy.; Gránásy, L. "Recent Developments in Modeling Heteroepitaxy/Heterogeneous Nucleation by Dynamical Density Functional Theory" METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A 46, 4908 (2015)
- P5 Gránásy, L.;** Tóth, Gy. I.; Warren, J. A.; **Podmaniczky, F.;** Tegze, Gy.; Rátkai, L.; Pusztai, T. "Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids – A review" PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE 106, 100569 (2019)