



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

ANYAGFIZIKAI TANSZÉK

1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.
E-mail: ispanovity.peter@ttk.elte.hu

Tel.: (36-1) 3722802
Fax: (36-1) 3722811

CSERHÁTI CSABA

„FELÜLETI ÉS HATÁRFELÜLETI DIFFÚZIÓS FOLYAMATOK KRISTÁLYOS ANYAGOKBAN”

C. MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉSÉNEK BÍRÁLATA

Közismert, hogy a többkomponensű anyagok mikroszekezete az előállítás módjától függően rendkívül gazdag mikroszerkezeti változatosságot mutat, melynek óriási szerepe van az anyagok mechanikai és kémiai tulajdonságaiban. Éppen ezért a modern anyagtudomány egyik fő célkitűzése, hogy megértse a különféle morfológiájú mikroszerkezetek kialakulásának részleteit és azokat kontrollált módon tudja hasznosítani ipari alkalmazásokban. A mikroszerkezet evolúciója szempontjából a diffúciónak rendkívül nagy jelentősége van, elsősorban a határfelületek mentén. Éppen ezért a nanotechnológia, ezen belül a nanoszemcsés anyagok térhódítása miatt a téma teljes mértékben időszerű és technológiai szempontból releváns. A dolgozat tartalmi része négy kutatási területet tárgyal, melyek kiválasztásánál egyaránt szempont volt azok gyakorlati jelentősége (pl. Ni-alapú szuperötvezetekben lejátszódó folyamatok ill. Ag/Au és Ag/Pd nanohéjak viselkedése) valamint egzotikus jelenségek alap kutatás útján történő megértése (pl. diffúziós mintázatok leírása ill. többszörös Kirkendall-síkok vizsgálata). Az értekezés további erőssége, hogy a döntően kísérleti jellegű munka mellett egyaránt alkalmaz elméleti kutatásokat (2. fejezet, szegregációs folyamatok) valamint szimulációs vizsgálatot (5.2 fejezet, vakanciák hatása a Kirkendall-sebességre) is.

Az értekezés egy bő egyoldalas Előszó után a Bevezetővel folytatódik. Ebben a jelölt bemutatja a dolgozatban használt modellek és kiértékelő eljárások elméleti hátterét. Elsőként a diffúziós hajtóerőt határozza meg egy 1 dimenziós statisztikus fizikai modell segítségével, melyből egyensúlyi koncentrációeloszlások származtathatóak véges rendszerek esetén. Ezt követően a diffúzió kinetikájával foglalkozik diszkrét és kontinuum esetben valamint bemutatja a vakanciaáram hatását a diffúziós folyamatra. Az Onsager-elmélet alapján bevezeti a kétkomponensű anyagokban lejátszódó diffúziós folyamatok általános egyenleteit a kristályrácsához és a mintához rögzített koordináta-rendszerekben valamint definiálja a kapcsolódó releváns diffúziós együtthatókat. Végül a Kirkendall-effektus elméletét tárgyalja a Boltzmann-transzformáció segítségével valamint bemutatja a Boltzmann–Matano-eljárást is, mely segítségével a gyakorlatban meghatározhatóak a koncentrációfüggő diffúziós együtthatók. A 23 oldalas Bevezető gördülékenyen, célratorően és tömören mutatja be az értekezés későbbi fejezeteihez elengedhetetlen összefüggéseket.



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

ANYAGFIZIKAI TANSZÉK

1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.
E-mail: ispanovity.peter@ttk.elte.hu

Tel.: (36-1) 3722802
Fax: (36-1) 3722811

A 2. fejezet a jelölt elméleti munkásságát mutatja be a felületi szegregáció témakörében. A számolások a szabadenergia legközelebbi szomszéd közelítésben felírt 1 dimenziós modelljének segítségével történnek. A jelölt először a félvégtelen anyagra vonatkozó egyenleteket általánosította véges vastagságú lemezre, melyben a lemezvastagság is szabad paraméterként jelenik meg. A Fowler–Guggenheim-közelítést alkalmazza, melyben a koncentráció csak a felületi rétegben tud eltérni a tömbi értéktől. Ezek alapján bemutatja, hogy a szabadenergiában két tag (az egyik a felület térfogatarányával növekvő a másik a szegregált nagy felületi energiájú atomok számával csökkenő) kompetíciója egy adott rétegvastagságnál minimumot eredményezhet. Az egyensúlyi „szemcseméretre” a (2.16) analitikus összefüggést vezeti le (1.2 tétel). A tézissel kapcsolatos kérdéseim:

- A jelölt a 2.2.1 Diszkusszióban bemutat néhány kísérleti eredményt, melyek összhangban állnak a számolásokkal, de kvantitatív összehasonlításra nem adnak lehetőséget. A bemutatott párkölcsönhatásokon és szabadenergián alapuló modell validálására ideálisnak tűnhetnek molekuladinamikai vagy Monte Carlo-típusú szimulációk. Történt-e erre kísérlet az irodalomban valamint hogy látja a jelölt ezen módszerek alkalmazhatóságát a tárgyalt probléma esetén?
- Az eredmények alapján a 2.3 fejezetben nanokristályos ötvözetek esetén a stabilizált szemcsehatárhányad hőmérsékletfüggése kerül meghatározásra. Ezekben az alkalmazásokban fontos paraméter a szemcsehatár vastagsága, melyet RuAl(Fe) rendszerben $\delta = 0,25$ nm-nek, míg a nanokristályos Ni(P) ötvözetben $\delta = 0,1$ nm-nek választ. Mi alapján kerültek meghatározásra ezek az értékek valamint hogyan lehet a szemcsehatár vastagsága kisebb, mint a rácsállandó?

A szegregációs jelenséget ezt követően a jelölt a olyan kétalkotós anyagokban vizsgálja, melyekben az alkotók részaránya nem állandó (nagykanonikus sokaságot vizsgál) és most megengedi a koncentráció változását a minta belső részeiben is. A nagykanonikus potenciált variációs módszerrel minimalizálja egy általa fejlesztett numerikus eljárással. Gyengén szegregáló rendszerek esetén figyelemreméltó eredményre jut: a minimum kétféle konfigurációval is elérhető, melyek közül az egyikben szegregáció, a másikban de-szegregáció figyelhető meg a felületen. A két esetben a tömbi koncentráció is jelentősen különbözik, melyek a fázisdiagramok oldékonysági határával hozhatóak kapcsolatba (1.1 tétel). A tézissel kapcsolatos kérdésem:

- A 2.4.1 Diszkusszióban az eredmények alapján különböző lehetséges morfológiák kerülnek tárgyalásra a fázisszeperáció eredményeként. Hiányoltam viszont az eredmények kísérleti vonatkozásait. Történt-e kísérleti megfigyelések, melyek igazolnák a szegregáció ilyen jellegű morfológiai hatásait? Ha nem, mi lehet ennek az oka?

Többalkotós ötvözetekben lejátszódó különféle szilárdtestreakciókkal foglalkozik a 3. fejezet. Elsőként a N Ni-alapú ötvözetekben (Ni-Cr és Ni-Ti) történő diffúziójának kísérleti vizsgálata kerül bemutatásra. A



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

ANYAGFIZIKAI TANSZÉK

1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.
E-mail: ispanovity.peter@ttk.elte.hu

Tel.: (36-1) 3722802
Fax: (36-1) 3722811

kísérletsorozatot az motiválja, hogy a N diffúziója degradálhatja az ötvözet és Si_3N_4 kerámiák között létrejövő kötés minőségét. A kísérletek során a mintákat nitridáló hőkezelésnek vetették alá különböző hőmérsékleteken és nyomásokon. A kialakult változatos mikroszerkezetek a fázisdiagramok ismeretében értelmezhetőek, azonban a N diffúzivitásának meghatározásához a Wagner-analízis (melynek bemutatására sajnos nem kerül sor a Bevezetőben) csak abban az esetben alkalmazható, amikor a nitridálást N_2 helyett NH_3 és H_2 keverékében végezték el. Ebben az esetben sikerült megadni a N mobilitását Ni-ben (2.1 tétel).

A fejezet hátralévő részében a jelölt a három- ill. négyalkotós diffúziós párok határfelületénél megjelenő mintázatokkal kapcsolatos kísérleti eredményeit ismerteti. A bemutatott esetekben a diffúziós rétegben a határréteggel párhuzamos sávok szerkezet alakul ki, a sávok távolsága állandó a mintázatot mutató réteg vastagsága pedig az idő négyzetgyökével arányosan növekszik. A jelölt a 2.2 tételben (megjegyzem, a tételűzetben hibásan 2.3 sorszám alatt szerepel) a jelenség magyarázatát a Kirkendall-effektusban jelöli meg, bár az 5.1 fejezet végén bemutatott magyarázó gondolatmenet erősen kvalitatív jellegű. Ezzel kapcsolatosak az alábbi kérdésem:

- A Kirkendall-jelek felhasadásához, ha jól értem, elengedhetetlen a Kirkendall-sebességtér előjelváltása a diffúziós sávban, ez azonban nem minden diffúziós pár esetén valósul meg. Mi alapján várható az, hogy az említett ötvözetek esetén ez a feltétel teljesül?
- A 95. oldalon az instabilitási kritériumra egy egyszerű, az öndiffúziós együtthatókat tartalmazó jelöletlen összefüggés kerül levezetésre. Használható-e ez az alfejezetben bemutatott minták esetén?
- Vajon mitől függ a mintázatok karakterisztikus hossza (a sávok távolsága)? Történtek-e mérések pl. különböző hőmérsékleten?

Háromalkotós fémötvözetek kölcsönös diffúziós folyamataival foglalkozik a 4. fejezet. Elsőként a kölcsönös diffúziós együtthatók meghatározását mutatja be CuNiFe ötvözet esetén. Az irodalmi sztenderd módszer két diffúziós út metszéspontja alapján határozza meg ezeket az együtthatókat. A jelölt most egy olyan kísérletet végez el, melyben három diffúziós út metszi egy pontban egymást így a diffúziós együtthatók útpáronként határozhatóak meg három független adatsort szolgáltatva. Kiderül, hogy a mérési eredmények jócskán a hibahatáron túl különböznek egymástól, ami az irodalmi módszer elvi hibáját sejteti és arra enged következtetni, hogy az Onsager-relációkban a kereszttagokat nem lenne szabad elhanyagolni (3.1 tétel). Ez a következtetés egyfajta negatív eredmény, hiszen végeredményben nem sikerül meghatározni a diffúziós együtthatókat. Jelentősége abban áll, hogy rámutat egy sztenderd eljárás elvi hibájára valamint hangsúlyozza a keresztkorrelációk fontosságát a háromalkotós rendszerekben. A tételhez kapcsolódó kérdéseim:

- Milyen előzetes megfontolások alapján választotta ki a jelölt a vizsgált diffúziós párokat úgy, hogy a három kapott diffúziós út egy pontban messe egymást?
- Lenne-e elméleti lehetőség az eredmények alapján a keresztteffektusok mértékének meghatározására?



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

ANYAGFIZIKAI TANSZÉK

1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.
E-mail: ispanovity.peter@ttk.elte.hu

Tel.: (36-1) 3722802
Fax: (36-1) 3722811

A Ni_3Al L1_2 szerkezetű ötvözet diffúziós tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozik a 4. fejezet hátralévő része, melynek gyakorlati jelentőségét az ötvözet kiváló magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságai adják. A kulcskérdés az Al trézer-diffúziós együtthatójának meghatározása, mely megfelelő trézer atom híján különleges mérési eljárás kidolgozását igényli. Elsőként a $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Ni}_3\text{Ge}$ diffúziós páron a Boltzmann–Matano-eljárás segítségével kerülnek meghatározásra az Al és a Ge intrinszik diffúziós együtthatói különböző hőmérsékletek esetén. Ezt követően a jelölt ^{63}Ni izotóp segítségével meghatározza a Ni trézer diffúziós együtthatóját $\text{Ni}_{75}(\text{Al}_x\text{Ge}_{25-x})$ ötvözetek esetén különböző hőmérsékleteken és megállapítja hogy az az elméleti várakozásoknak megfelelően exponenciálisan függ a Ge-tartalomtól. Ezek alapján megadható az Al trézer-diffúziós együtthatója egy megadott hőmérsékleten és egy megadott Ga koncentráció esetén. Annak érdekében hogy az együtthatót meghatározza a teljes koncentráció- és hőmérséklettartományon a jelölt $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15}/\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ diffúziós párt vizsgál, melyben a diffúzió hatására a határfelületen kialakul a γ' fázis. A koncentrációeloszlások és elméleti megfontolások alapján megadható az Al trézer-diffúziós együtthatójára vonatkozó összefüggés (3.2 tétel). Az eredmény gyakorlati jelentősége véleményem szerint megkérdőjelezhetetlen. Kérdésem:

- A 4.12 ábrán látható, hogy a $\text{Ni}_{75}\text{Al}_7\text{Ge}_{18}$ esetén kapott együttható jól illeszkedik a széles hőmérséklettartományra kapott összefüggés görbéjére, mely Ni_3Al -ra vonatkozik. Miért nincs hatása a Ge tartalomnak az együttható értékére?

Az utolsó 5. fejezetben a jelölt a Kirkendall-effektussal kapcsolatos kutatásait mutatja be. Először kísérleti bizonyítékát adja különböző összetételű Au-Zn rendszereken, hogy (i) előfordulhat hagyományos egyszeres Kirkendall-sík; (ii) a Kirkendall-sík duplázódhat: ekkor a kezdeti jelölők a kísérlet végén két különböző síkon helyezkednek el valamint (iii) az is előfordulhat, hogy a jelölők egy széles sávban helyezkednek el, ami a Kirkendall-sík instabilitását jelzi. A jelenség fizikai hátterét szemléletesen mutatja be a Kirkendall-sebességgörbék különböző vázlatos rajzai segítségével: a metszéspontok száma és a sebességprofil metszéspontokban mért deriváltjának előjele határozza meg a Kirkendall-síkok számát és stabilitását. Talán ezt a fejezetet tartom az értekezés legjelentősebb eredményének, mely megmutatja, hogy a közismert Kirkendall-effektus sokkal gazdagabb jelenség annál, mint azt korábban gondoltuk. A folyamatot numerikus szimulációval is vizsgálta, melyben megmutatta, hogy a vakanciaforrások és nyelők aktivitásának helyfüggése jelentősen befolyásolhatja a Kirkendall-sebességgörbéket (4.1 tétel). Kérdéseim:

- Milyen elméleti megfontolások állhatnak a Kirkendall-sebességprofil 5.1b ábrán bemutatott vázlatos alakjának hátterében? A szimulációk során például a sebesség mindenhol pozitív.
- Az 5.8 ábra alapján a szimulációból kapott sebességprofil éppen vízszintes az $y = x$ egyenessel vett metszéspontban. Az értekezés szerint ez stabil Kirkendall-síkot eredményez míg én a korábbi érvelésekből metastabil esetre következtetnék. Mi dönti el ebben az esetben a sík stabilitását?
- A szimuláció jól írja le a dolgozatban be nem mutatott Ni/Pd rendszer sebességprofilját. Miért nem sikerült vele reprodukálni a bemutatott Au-Zn rendszer viselkedését?



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

ANYAGFIZIKAI TANSZÉK

1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.
E-mail: ispanovity.peter@ttk.elte.hu

Tel.: (36-1) 3722802
Fax: (36-1) 3722811

A fejezet utolsó szakaszában a jelölt nanoskálás mag-héj szerkezetek viselkedését vizsgálja Ag/Au és Ag/Pd kétalkotós rendszerekben. Az elkészített minta egy vékony fólia, melyben a 35-90 nm átmérőjű nanogömbök valójában félgömbök az alkalmazott eljárás következtében. Hőkezelés után a nanogömbökben először üregek jelennek meg majd ezek mérete az idő múlásával csökkenni kezd. Összhangban az irodalmi eredményekkel a jelölt arra a következtetésre jut, hogy a jelenséget a két alkotóelem eltérő diffúziós együtthatója idézi elő: míg az üregek kialakulásáért a gyorsabb komponens és a Kirkendall-effektus a felelős addig a zsugorodást már a lassabb komponens diffúziója idézi elő (4.2 tézis). Ezzel kapcsolatos kérdésem:

- A téma 5.3.1 Bevezetőjében a jelölt felveti a folyamat során fellépő mechanikai feszültségek esetleges szerepét. Mivel a felvetés nem kerül megválaszolásra, kérdésem az, hogy van-e szerepe a bemutatott kísérletekben a mechanikai feszültségeknek. Befolyásolja-e a választ a választott film geometria, melyben a feszültségek z irányban relaxálódhatnak ellentétben egy tömbi mintával?

Az értekezés a jelölt diffúzióval kapcsolatos több évtizedes kutatómunkáját mutatja be. Mint láhattuk, a témakörön belüli témaválasztása mind a vizsgált jelenségek körök, mind az alkalmazott módszerek tekintetében igen változatos. A kapcsolódó publikációk jelentős hányada nemzetközi kollaborációk során született és a témakör vezető folyóirataiban jelent meg, ezáltal az eredmények jelentős nemzetközi visszhangot keltettek.

A dolgozat formai kialakítása szép, igényes, nyelvezete választékos, bár megjegyzem, hogy szerepelnek benne elírások/hibák, de azokat konzekvensen alkalmazza a szerző. Az eredmények prezentálása szakszerű és követhető, bár a témában nem jártas olvasót segítette volna a kutatómunka szélesebb kontextusba helyezése pl. egy részletesebb bevezető valamint az eredmények jelentőségét és utóéletét bemutató összefoglaló fejezet beillesztése.

Összességében az értekezés és a benne bemutatott tudományos életmű véleményem szerint minden tekintetben megfelel az MTA doktora cím megszerzéséhez. A megfogalmazott tézispontokat, a 2.2 tézispont kivételével, új tudományos eredménynek ismerem el. A 2.2 tézist a kérdésekre adott válaszok ismeretében tudom elfogadni.

A doktori értekezést nyilvános vitára alkalmasnak tartom.

Budapest, 2020. április 27.

Dr. Ispanovity Péter Dusán
adjunktus
ELTE TTK Anyagfizikai Tsz.