

*Erdélyi Zoltán*

## DIFFÚZIÓ ÉS SZILÁRDTEST-REAKCIÓ NANOSKÁLÁN

című MTA doktori munkájának bírálata

### AZ MTA DOKTORI MUNKA MOTIVÁCIÓJA

Gyorsan fejlődő világunkban a nanokompozitok új lehetőségeket nyitnak számos ipari fejlesztés előtt. Az új lehetőségeket kihasználó termékek tömeggyártásához azonban még kiterjedt fejlesztésre van szükség az energiaiparban, a gépjárműiparban és a mérés-technikai iparban.

A nanokompozitok alap kutatása azért kap ma erős anyagi támogatást, mert ez a kutatás várhatóan megteremti majd azt a kísérleti adatbázist és létrehozza azt a kinetikus modell-rendszert, amelyik képes lesz elősegíteni a gyártás-technológia és a minőség-biztosítás tudatos beállítását. Erdélyi Zoltán munkájának távlati céljai is ehhez a vonalhoz csatlakoznak, amint azt az értekezésben vizsgált nanokompozitok azonosított fázisai és azok elemek szerinti összetétele is mutatja.

### AZ MTA DOKTORI MUNKA ÉRTÉKELÉSE AZ IPARI MOTIVÁCIÓ SZEMPONTJÁBÓL

Az értekezés téziseiben felsorolt cikkek a fejlesztés alatt álló nanokompozitok adatbázisát a korszerű minőség-ellenőrzés módszereivel gazdagították. A használt mérés-technikák a lokális összetételt és a lokális kristálytani orientáltságot egy nanométernél finomabb skálán mutatják be. A külső szemlélő az így szerzett adatbank megbízhatóságát abból értékelheti, hogy a 18 cikkből 8 a terület mértékadó intézeteiben végzett méréseket is tartalmaz, és a cikkek szerzői között szerepel Schmitz is, aki a stuttgarti Max Planck Intézet vezető kutatója. Ez azt jelenti, hogy a jelölt célkitűzéseit nemzetközileg is értékelték, és kidolgozásában 3 európai vezető intézet vetette be nagy értékű eszközparkját. A bírálónak az a meggyőződése, hogy az Erdélyi kezdeményezésére kibővült adatbank önmagában is kiváló alap az MTA doktori cím megadásához.

A gyártástechnológia tudatos beállításához hasznos szimulációs modellek területén is lényeges előrelépést jelentett Erdélyi Zoltán munkássága. A jelölt D. Martin 1990-es modelljére építve új átlag-tér modellt dolgozott ki. Martin modelljéből Erdélyi csak azt tartotta meg, hogy az új nanokompozit modell is egymással párhuzamos egyszerű szerkezetű kristállysíkokból áll. Erdélyi viszont érdemben módosította a síkok közti ugrási paramétereket. A leglényegesebb változtatás az volt, hogy az ugrási frekvenciákba bevette a vakanciák és az adszorpciós atomok szerepét is. Gusak a modellezésről szóló 2013-as cikkében az Erdélyi által használt egydimenziós átlag-tér-modellt Martin-Erdélyi-Beke modellnek (MEB-modell) nevezte (Storozhuk N.V., Sopiga K.V., Gusak A.M., Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion: Phil Mag 93 2013).

Prof. A. Gusak, az ukrainai nanokompozit-kutatás nemzetközileg elismert vezető egyénisége. Összefoglaló cikkében az egydimenziós MEB-modell ismertetése után bemutatja a MEB-modell általa javasolt háromdimenziós továbbfejlesztését, és foglalkozik az új kristályos és amorf közbenső fázisok keletkezésével is. Az értekezés összefoglalása KTBIM-nek (kinetic tight binding model) nevezi azt a modellt, amelyet Gusak összefoglalójában „quasi-phase-field” modellnek nevez, és megismerésére az orosz nyelvű cikkeket is ajánl. Lyashenko Y., Uspehi Fiziki Metallov. 4 (2003) p. 81; Gusak A.M. és Bogatyrev, Metallofizika i Novejshie Tekhnologii. 16 (1994) p. 28.

## AZ MTA DOKTORI MUNKA EREDMÉNYEI

A jelölt eredményeit öt tézisben foglalta össze. A következőkben a tézisfüzet szerkezetét követve adom meg a tézisek eredményeit, de a konkrét megfogalmazáshoz a cikkek absztraktjait is felhasználom.

### 1. A kinetikus átlag-tér modell továbbfejlesztése

A T[1,1] cikk kétkomponensű, S1 és S2 fázisú, egydimenziós modellel foglalkozik. Ehhez párhuzamos kristálytani síkokból indul ki Martin modellje alapján. Erdélyi ebben a geometriában vizsgálja az S1/S2 fázishatár eltolódásának időfüggését. A vizsgálat arra az esetre szorítkozik, amikor a két fázis széles koncentrációtartományban lehet egymással termikus egyensúlyban. (Az ilyen rendszert a továbbiakban kölcsönösen korlátlanul oldódó rendszernek nevezem.) A modell keretében a cikk megmutatja, hogy a határeltolódás időfüggése  $t^k$  szerint skálázik, és  $k$  0,5 és 1 közé esik.

A T[1,2] cikk hangsúlyozza, hogy a skálatörvény tárgyalásához a minta határfelületéhez rögzített koordináta-rendszert célszerű használni. Szükséges, hogy a térfogatba és a határfelületbe zárt síkokban az ugrási frekvencia aktiválási energiáját az irreverzibilis termodinamika alapján koncentrációfüggőnek vegyük, és figyelembe vegyük az adszorpciós és egyéb szerkezeti hatásokat az S1/S2 fázishatárhoz tartozó síkokban.

Az első tézis a második tézis T[2,1] és T[2,2] cikkére is hivatkozik, mert ezek segítették elő a Martin modell és az Ising modell ellentmondásainak a kísérletekkel összeegyeztethető kiküszöbölését.

Összefoglalva azt lehet mondani, hogy az S1/S2 határfelület szegregációs kinetikájának és diffúziós aszimmetriájának lényeges szerepe van a határfelület eltolódási ütemében.

### 2. Határfelület élesedése kölcsönösen korlátlanul oldódó rendszerben

Az T[2,2] cikk a diffúziós eredetű feszültségeket a T[2,1] cikkben leírt modellben elemezte. Ehhez a Stephenson összefoglaló cikkében leírt kontinuum modellt használta.

Ha a készítési módja miatt a két fázist összekötő S1/S2 határfelület több atomsíkot vagy adszorbeált oldott szennyeződést is tartalmaz, akkor diffúz határfelületről beszélünk. Ha a határfelület három atomrétegnél vékonyabb, akkor éles határfelületről beszélünk.

Ma az atompróba tomográfia módszerével a két atomsíknál vastagabb fázishatárokat már fel tudjuk ismerni. Az atompróba tomográfia tehát a fázishatár élesedésének mennyiségi mérésére is alkalmas.

A mérések azt mutatták, hogy a gondosan felépített korlátlanul oldódó rendszerekben a fázishatárok akár 10 nm szélesek is lehetnek. Fontos viszont, hogy megfelelő hőkezeléssel a Mo/V (T[2,3]) és a Ni/Cu (T[2,4]) rendszerekben a készítés során vastag fázishatárok is éles határrá változnak.

### 3. Anomális diffúziós kinetikák

Az értekezés akkor beszél anomális diffúziós kinetikáról, amikor egy-egy határfelület hőkezelésre bekövetkezett mozgása nem követi a klasszikus diffúziós egyenletekből adódó négyzetgyökös időfüggést.

#### 3.1 Modellszámítások

A T[3,2] cikk megmutatta, hogy a diffúziós aszimmetria a rendezett fázis növekedési kinetikáját is befolyásolja. A T[3,3] cikk azt mutatta, hogy egyedül a feszültség hatások valószínűleg nem képesek anomális kinetika létrehozására.

#### 3.2 Lineáris parabolikus átmeneti hossz

Az T[3,4] cikk megbecsülte azt a határfelületi eltolódási hosszt, amelynél a kezdeti lineáris kinetika parabolikussá válik.

### 3.3 Nanoskálájú határfelület-eltolódás kísérleti vizsgálata

Az Auger elektronspektroszkópiai és a röntgen fotóelektron spektroszkópiai vizsgálatok a következőket mutatták.

A nanoskálájú határfelület eltolódás nem parabolikus, amikor az Au(111) egykristály felületen Ni oldódik be az Au térfogatba T[3,5].

A Si oldódása amorf Ge-ban anomális kinetikáról négyzetgyökös kinetikába csap át.

Schmitz és Erdélyi T[3,8] cikke az amorf Si-Cu rendszer fázisnövekedését vizsgálta francia, ukrán és német részvétellel, SNMS, XPS, XRD és APT technikákkal. A mérések azt mutatták, hogy a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  kristályos réteg az amorf Si fázis (a-Si) és a Cu nanokristályok vékony rétege között lineáris növekedési kinetikát mutat, és a  $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{Cu}$  és a  $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{a-Si}$  határ egyforma mértékben járul hozzá a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  növekedéséhez.

## 4. Szilárdtest-reakció korai szakasza

### 4.1 Vegyületfázisok összeoldódása és nem sztöchiometrikus keletkezése

A T[4,1] cikk megmutatta, hogy a kezdetben meglévő sztöchiometrikus réteg környezetébe visszaoldódik majd nem sztöchiometrikus összetétellel újra keletkezik és növekszik.

### 4.2 A rétegrend befolyása a $\text{Cu}_3\text{Si}$ nucleációjára

A T[4,2] cikk tömegspektrometria és atom próba tomográfia segítségével a következőket állapította meg. A  $\text{Cu}/\text{a-Si}/\text{Cu}$  és  $\text{a-Si}/\text{Cu}/\text{a-Si}$  hármas rétegrendben  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis nukleálódik és nő, és a kezdeti növekedés függ a rétegrendtől. A növekedés függése abból ered, hogy az A/B fázishatár szerkezete függ a rétegrendtől.

### 4.3 Fázisnövekedés nagy koncentráció gradiensben

A T[4,4] cikk Schmitz és Erdélyi vezetésével és öt fejlett mérési technika felhasználásával magyar és német szerzők közreműködésével készült. A cikk a-Si/Ni/a-Si és a-Si/Co/a-Si rétegrendeket vizsgálta. Hőkezelés hatására 2:1 arányú Ni-Si konglomerátum képződött azon az a-Si/Ni határon, amely a rétegrendtől függött. Az volt a tapasztalat, hogy a vastagabb  $\text{Ni}_2\text{Si}$  réteg gyorsabban nőtt, mint a vékonyabb. (Az a-Si/Co/a-Si ugyanazt a viselkedést mutatta.) A jelenséget Erdélyi és Schmitz T[5,1] cikke magyarázza.

## 5. Reaktív diffúzió gömbi geometriában

A T[5,1] cikk Erdélyi és Schmitz együttműködéséből származott (prof. G. Schmitz a stuttgarter Max Planck Institut vezető kutatója, aki időről időre egyéb német egyetemeken is vendégprofesszor).

Az interdiffúzió és a feszültségtér kölcsönhatása nehéz kérdés, mert a feszültségtér paraméterei a rácshibák nyelvén a vakanciák, a diszlokációk, a kis szögű és a nagy szögű szemcsehatárok valamint a fázishatárok és a diszlokációk kölcsönhatásán alapszanak. A szerzők a T[5,1] cikkben a diffúzió keltette feszültségtér relaxációjára ennek ellenére a klasszikus mechanikán alapuló és Stephenson által használt egyenleteket alkalmazták (Stephenson G.B. Deformation during interdiffusion. Acta Met. 36 2663-2683, 1993). A bíráló úgy véli, hogy ezzel a cikkükkel a szerzők éppen a klasszikus mechanikai megközelítés hatékonyságát kívánták megismerni.

A vizsgált gömbi geometriában egy kétkomponensű rendszer A és B fázisa egy neutrális gömbi fázisra volt építve, pl. A/B/A sorrendben. Ez azt jelenti, hogy a neutrális fázisra először az A fázist építették, majd az A fázisra közvetlenül ültették a B fázist, és ennek a B fázisnak a másik oldalára ültették az A fázist. A B/A/B sorrend az A/B/A sorrend ellentéte volt. Az A/B/A és a B/A/B geometria eltérő mértékben növekedett a hőkezelés hatására. A szerzők háromdimenziós modelljüket ennek a geometriának a vizsgálatára használták. A rétegrend időfüggésére a modell a kísérletekkel egyező eredményeket adott.

## AZ MTA DOKTORI MUNKA ÉRTÉKELÉSÉNEK ÖSSZEFOGLALÁSA

Az értekezés témáinak megválasztásában és az eredmények elérésében jelentős szerepe volt annak, hogy a jelölt kutatómunkáját Beke Dezső nemzetközileg is jó nevű diffúziós iskolájában végezte. Ki szeretném emelni, hogy első cikke (Erdélyi Z., Beke D.L., Nemes P., Langer GA: On the range of validity of the continuum approach for non-linear diffusional mixing of multilayers; Phil. Mag. A: 79, 1757-1768 (1999)) már az MTA doktori munka témakörébe esett. A cikk TDK munka eredménye volt, és 11 független hivatkozást kapott. Érdemes felfigyelni arra, hogy az 1999-es cikk utolsó négy hivatkozása 2012-ben, 2013-ban és 2014-ben volt, mert ez jól szemlélteti a korai cikk eredményeinek mai aktualitását. A jelölt egyetemi doktori értekezését 2002-ben is a szilárdtestek diffúziójának témakörében írta.

A bírált értekezés felépítését az szabta meg, hogy az MTA doktori munka egy technológiai adatbank gazdagítását célozta. A többfázisú diffúzió elméletének Erdélyi előtt ismert eredményeinek ismertetése után az értekezés a téziszűzet tagolásának megfelelő fejezetekből és alfejezetekből áll.

A bírált értekezés formátuma igényes. Sajnos a szövegben sok szó betűhiánnyal van írva és több mondatban bizonyos szavak az átírások után nem lettek törölve. Ennek ellenére az értekezés jól olvasható, a kép és diagram anyag jól van megválasztva. A téziszűzet szövegében nincs nyomdai hiba.

A jelölt által megnevezett öt legjobb cikk a téziseket alátámasztó cikkek közül való.

Az MTA doktori munka minden tézisést magas értékűnek tartom és elfogadom.

A doktori munka tudományos eredményeit elegendőnek tartom az MTA doktori cím megszerzéséhez, a nyilvános védés kitűzését javaslom.

Budapest, 2016. június 16.

  
Gaál István  
az MTA doktora