

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 64.60.-i, 64.60.De, 24.10.-i, 34.10.+x, 02.70.-c

Застосування стохастичного кінетичного середньопольового (SKMF) методу до впорядкування атомів заміщення в макро- та нанорозмірних ГЦК-гратницях

В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак

*Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

У роботі представлено застосування стохастичного кінетичного середньопольового методу SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field) до впорядкування стопів типу АЗВ1. Представлено синергію впорядкування і сегрегації в кубічних наночастинках бінарного стопу. Проведено моделювання впливу розмірного ефекту та залежності впорядкування бінарного стопу від дифузійної асиметрії. Показано залежність часу затримки впорядкування фази АЗВ1 від амплітуди шуму в методі SKMF та залежність параметру порядку від температури за відсутності шуму. Змодельовано процес розпаду з упорядкуванням фази АЗВ1 для метастабільного твердого розчину і вплив амплітуди шуму на нього.

Ключові слова: дифузія, впорядкування, середньопольовий метод, наносистема, моделювання.

В работе представлено применение стохастического кинетического метода среднего поля SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field) к процессу упорядочения сплавов типа АЗВ1. Представлено синергию упорядочения и сегрегации в кубических наночастицах бинарного сплава. Проведено моделирование влияния размерного эффекта и зависимости упорядочения бинарного

Corresponding author: Volodymyr Mykolaiovych Bezpalchuk
E-mail: bezpalchukv@gmail.com

Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, 81 Shevchenko Blvd., UA-18031 Cherkasy, Ukraine

V. M. Bezpalchuk, M. O. Pasichnyy, and A. M. Gusak,
Application of the Stochastic Kinetic Mean Field Model (SKMF) to Ordering in Macro- and Nanosystems, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1135–1144 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.09.1135.

сплава от диффузионной асимметрии. Показано зависимость времени задержки упорядочивания фазы $A3B1$ от амплитуды шума в методе SKMF и зависимость параметра порядка от температуры при отсутствии шума. Смоделирован процесс распада с упорядочением фазы $A3B1$ для метастабильного твердого раствора и влияние амплитуды шума на него.

Ключевые слова: диффузия, упорядочение, метод среднего поля, наносистема, моделирование.

The paper presents the application of SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field) model for ordering of $A3B1$ alloys. The synergy of the ordering and segregation in cubic nanoparticles binary alloy is demonstrated. A simulation of size and diffusion asymmetry effects on the ordering of binary alloy was made. The dependence of the time delay of $A3B1$ phase ordering on the noise amplitude of SKMF method and dependence of order parameter on temperature at the absence of noise, are found. Decomposition of the metastable solid solution with precipitation of the ordered phase $A3B1$ is studied at various noise amplitudes.

Key words: diffusion, ordering, mean-field method, nanosystem, modelling.

(Отримано 10 липня 2016 р.)

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ БАЗОВОЇ ТА СТОХАСТИЧНОЇ КІНЕТИЧНОЇ СЕРЕДНЬОПОЛЬОВОЇ МОДЕЛІ

Наближення середнього поля для опису дифузії в атомному масштабі було розвинуто Ж. Мартеном [1], а застосування цієї моделі до наносистем із різкою дифузійною асиметрією (різницею парних енергій взаємодій $A-A$ та $B-B$) було розвинуто в серії робіт групи З. Ерделі, Д. Беке [2] для квазіодновимірного випадку. Як правило, матеріали із меншим значенням модуля енергій парних взаємодій мають нижчу температуру плавлення і, відповідно, суттєво вищий коефіцієнт дифузії. Тобто асиметрія енергій взаємодії безпосередньо пов'язана із дифузійною асиметрією. Технологічно важливі впорядковані стопи найчастіше виникають в реакціях, якраз між легкоплавкими і тугоплавкими металами (характерні приклади $Ni-Al$, $Co-Al$, $Cu-Al$, $Cu-Sn$, $Ni-Sn$, ...). Типовим прикладом таких систем, які було досліджено як теоретично так і експериментально, є $Mo-V$ [3]. Для дифузійної пари з ОЦК-гратницею і значною асиметрією був знайдений ефект упорядкування фази типу бета-латуні з концентраціями значно меншими за стехіометричну. У попередніх роботах [4–6] застосовувався квазіодновимірний алгоритм для даного методу, у [7] він був модифікований для тривимірного випадку. У даній роботі був використаний стохастичний тривимірний кінетичний середньопольовий метод [8].

Основною ідеєю кінетичної моделі середньопольового наближення є опис окремого вузла кристалічної ґратниці одночасно, як

окремого атома, і як окремої комірки об'ємом в один атом. Атом може володіти певними макроскопічними параметрами (в даному випадку концентрацією). Основним поняттям моделі є «сірий атом» – «атом», концентрація якого знаходиться в межах від 0 або 1. Концентрація в цій моделі розглядається як певна імовірність знаходження атома конкретного сорту в даному вузлі ґратниці. В даній моделі фактично для кожного атома розглядається усереднення по статистичному ансамблю. Важливо, що при такому підході немає потреби окремо вводити локальний параметр дальнього порядку (на відміну від підходу, скажімо, Хачатуряна [9–10]) — замість цього порядок визначається локальним перерозподілом «сірості» між найближчими вузлами. Величина зміни концентрації в кожному вузлі тривимірної ґратниці визначається відповідно до закону збереження речовини, а саме різницею вхідних потоків із найближчої координаційної сфери і зустрічних вихідних потоків:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{k=1}^Z C_i (1 - C_k) \Gamma_{ik} + \sum_{k=1}^Z C_k (1 - C_i) \Gamma_{ki}, \quad (1)$$

де C_i — концентрація сорту A в цьому вузлі, C_k — концентрація в k -му сусідньому вузлі з загального числа сусідів Z . $C_i(1 - C_k)$ — це імовірність того, що в i -му вузлі знаходиться атом A , а в сусідньому k -му вузлі — атом B . Γ_{ik} — частота стрибків атомів A з даного вузла в вузол k -го сусіда (і зворотних стрибків атомів B). При наявності стрибків в другу координаційну сферу, рівняння (1) доповниться відповідними сумами по сусідніх вузлах із другої координаційної сфери.

На базі середньопольової моделі у роботі [8] був розроблений новий метод SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field Model) з використанням аналога динамічного Ланжевенового шуму [11]. Новий підхід дає можливість враховувати флуктуації в процесі моделювання та коректно описувати фазові перетворення в твердому тілі, які потребують подолання активаційного бар'єру.

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{k=1}^Z C_i (1 - C_k) (\Gamma_{i \rightarrow k} + \delta\Gamma_{i \rightarrow k}^{\text{Lang}}) + C_k (1 - C_i) (\Gamma_{k \rightarrow i} + \delta\Gamma_{k \rightarrow i}^{\text{Lang}}), \quad (2)$$

$$\delta\Gamma_{i \rightarrow k}^{\text{Lang}} = \frac{A\sqrt{3}}{\sqrt{d\tau}} (2\text{random} - 1), \quad [8],$$

де A — амплітуда шуму, а $d\tau$ — безрозмірний крок по часу. $\delta\Gamma^{\text{Lang}}$ — доданок, що відповідає за шум у рівнянні (2) і є стохастичним значенням, що додається до частоти стрибків атомів. Random — випадкове дійсне число в межах від 0 до 1. Середньоквадратичне значення виразу $\sqrt{3}(2\text{random} - 1)$ в шумовому доданку рівне 1. В знаменнику виразу $\delta\Gamma^{\text{Lang}}$ знаходиться значення $\sqrt{d\tau}$ для того, щоб

асимптотична дисперсія концентрацій не залежала від $d\tau$ при фіксованій амплітуді шуму.

$$\Gamma_{i \rightarrow k} = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\tilde{E}_{i,j}}{kT}\right),$$

$$\tilde{E}_{i,j} = (M - V) \sum_{l=1}^Z C_l + (M + V) \sum_{n=1}^Z C_n,$$

де $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$, $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$ — дифузійна асиметрія і енергія змішання відповідно, V_{AA}, V_{BB} — енергії взаємодій компонентів A, B .

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ SKMF ДО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВПОРЯДКУВАННЯ

Методом SKMF було змодельовано процес фазових переходів між упорядкованим та неупорядкованим станами фази $A3B1$ в двокомпонентній системі для ГЦК-ґратниці у тривимірному зразку. Для зразка застосовувались періодичні граничні умови. На першому етапі задавався повністю упорядкований зразок і запускався процес при різній зведеній температурі. На другому етапі, навпаки, задавався неупорядкований зразок з концентрацією $C_A = 3/4$ в кожному вузлі. Амплітуда шуму в обох випадках була рівна нулю. При кожному моделюванні обчислювався локальний параметр порядку фази $A3B1$ для кожного вузла, який потім усереднювався для всього зразка. Вихідною формулою було стандартне означення [12]:

$$\eta = \frac{p_A^I - C_A}{1 - v^I} = \frac{p_B^II - C_B}{1 - v^{II}}$$

(v^I — частка вузлів першої підґратниці, p_B^II — апріорна ймовірність заміщення вузла атомом компоненту A в першій підґратниці, C_A — середня концентрація атомів компоненту A).

Локальний далекий порядок ми прив'язуємо до вузла і його першої координаційної сфери. Очевидно, що у неоднорідній системі наперед невідомо, до якої підґратниці ввійшов той чи інший вузол. Оскільки ГЦК-ґратниця складається з чотирьох простих кубічних підґратниць, то даний вузол має чотири можливі прописки. Якщо вибраний вузол випробовується на належність першій підґратниці (підґратниці більшості), то з 12 найближчих сусідів вісім належать тій же ґратниці у двох взаємно перпендикулярних площинах (а ще чотири у третій площині — підґратниці меншості). Вибрати дві площини із трьох можна трьома способами. Відповідно ми отримуємо три величини:

$$\eta_{1,2,3}^I(i) = \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{nn=1}^8 C_A - C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{nn=1}^{12} C_A(nn)}{1 - 3/4} \quad (3)$$

Якщо вибраний вузол випробується на належність другій підґратці (підґратниці меншості), то всі 12 найближчих сусідів належать іншій (першій) підґратниці, тоді

$$\eta^II(i) = \frac{C_A(i) - \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{nn=1}^{12} C_A(nn)}{4}}{1 - 1/4} \quad (4)$$

Із чотирьох отриманих значень параметру порядку у даному вузлі слід вибрати максимальне за абсолютним значенням

$$\eta(i) = \max \{ \eta_1^I(i), \eta_2^I(i), \eta_3^I(i), \eta^II(i) \}.$$

В результаті моделювання температури фазових переходів між

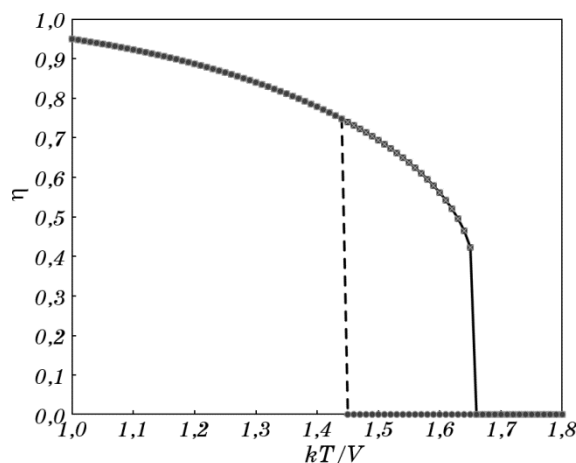


Рис. 1. Залежність локального параметру порядку фази A3B1 від зведеної температури у необмеженій системі з періодичними граничними умовами. Суцільна крива відповідає переходу з упорядкованого стану у неупорядкований (лад-безлад) при нагріванні. Штрихова крива відповідає переходу з неупорядкованого стану в упорядкований (безлад-лад) при охолодженні.

Fig. 1. Dependence of order parameter of A3B1 phase on temperature in the system with periodic boundary condition. Solid curve — order-disorder transition during heating. Dashed curve — disorder-order transition during cooling.

цими станами фази $A3B1$ відрізняються при охолодженні та нагріванні системи. Типова крива гістерезису на фазовій діаграмі лад-безлад (рис. 1) спричинена необхідністю подолання системою нуклеційного бар'єру при переході між упорядкованим та неупорядкованим станами.

При моделюванні з ненульовим шумом було встановлено дві характерні залежності інкубаційного часу (точніше, часу до першої фіксації нової фази) від амплітуди шуму (рис. 2–3) при переході між упорядкованим і неупорядкованим станами фази $A3B1$:

1) $\ln(t) \sim 1/A^2$ — перехід лад-безлад відбувається з подоланням нуклеційного бар'єру;

2) $t \sim a - b^* \ln(A)$ — перехід лад-безлад відбувається за відсутності нуклеційного бар'єру.

Метод SKMF з нульовим шумом також був застосований до моделювання процесу впорядкування у кубічних наночастинках бінарного стопу (A, B) з ГЦК-ґратницею. Початкова концентрація компоненту A в кожному вузлі становила $C_A = 3/4$. До системи були застосовані відкриті граничні умови для перевірки впливу розмірного ефекту на процес впорядкування. Відкриті граничні умови означали, що концентрація компонентів A і B поза межами зразка була рівна нулю. За допомогою розробленого методу ідентифікації фази $A3B1$ було обчислено параметр порядку при різних температурах.

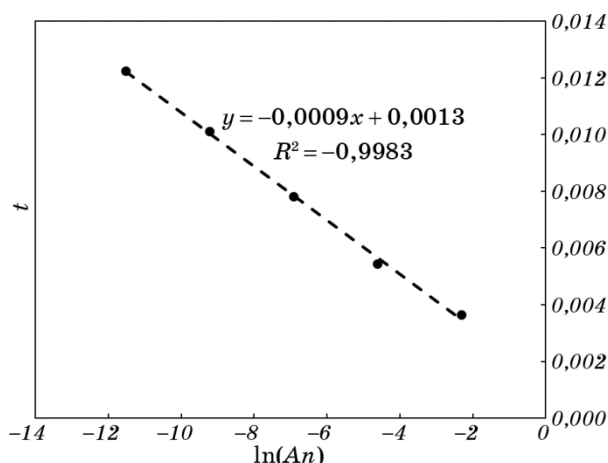


Рис. 2. Залежність інкубаційного часу формування упорядкованої фази $A3B1$ від логарифму амплітуди шуму. Розрахунок проведений для необмеженої системи з періодичними граничними умовами при значенні приведеної температури $kT/V = 1,47$.

Fig. 2. Dependence of the incubation time of the $A3B1$ phase formation on log of the noise of the amplitude in the system with periodic boundary condition ($kT/V = 1.47$).

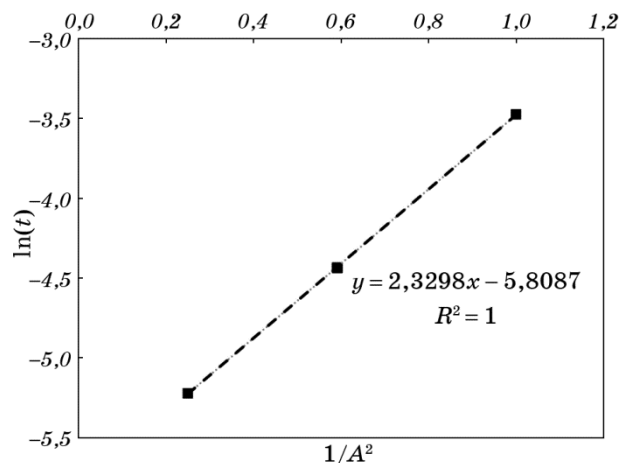


Рис. 3. Залежність логарифма інкубаційного часу формування упорядкованої фази АЗВ1 від оберненого квадрату амплітуди шуму. Розрахунок проведений при значенні приведеної температури $kT/V = 1,52$.

Fig. 3. Dependence of log of the incubation time of the АЗВ1 phase formation on the inverse square of the noise of the amplitude ($kT/V = 1.52$).

При цьому порівнювались значення параметру для різних розмірів наночастинки (рис. 4).

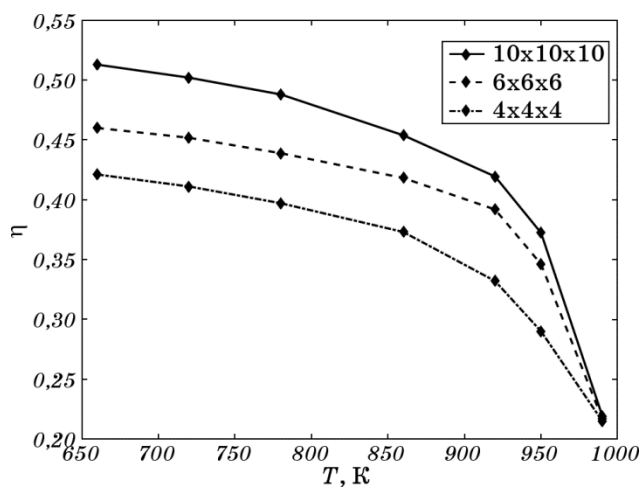


Рис. 4. Залежність локального параметру порядку фази АЗВ1 від температури для різних розмірів наночастинки.

Fig. 4. Dependence of order parameter АЗВ1 phase on temperature for different nanoparticle sizes.

Всі межі наночастинки вільні (періодичні граничні умови тут не використовуються). У разі дифузійної асиметрії на вказаних вільних межах відбувається сегрегація легкоплавкого компонента.

В результаті температура фазового переходу для різних розмірів мало відрізнялась між собою, але помітно відрізнялось значення параметру порядку. Фізичний зміст такого ефекту зрозумілий: сегрегація легкоплавкого компонента на вільних межах збільшує концентрацію тугоплавкого компонента в середині частинки, тобто при середніх стехіометричних концентраціях концентрація стехіометрії відрізняється від середньої. При цьому, очевидно, величина порядку автоматично виявляється менше ніж в стехіометричному випадку. Також параметр порядку фази АЗВ1 порівнювався для різних значень дифузійної асиметрії M (рис. 5). В цьому випадку при збільшенні значення модуля асиметрії зменшувався параметр порядку.

Методом SKMF було змодельовано процес розпаду з упорядкуванням метастабільного бінарного розчину з початковою концентрацією компоненту A рівною $C_A = 7/8$. Для даного зразка граничні умови були періодичними. В результаті моделювання система розпадається на компонент A і фазу АЗВ1. В залежності від значення амплітуди шуму, час до початку розпаду з упорядкуванням буде зменшуватись зі збільшенням амплітуди (рис. 6). При значеннях амплітуд, що менше критичного (для заданих параметрів це $A_n = 0,07$), упорядкування за доступний для моделювання час не відбувається.

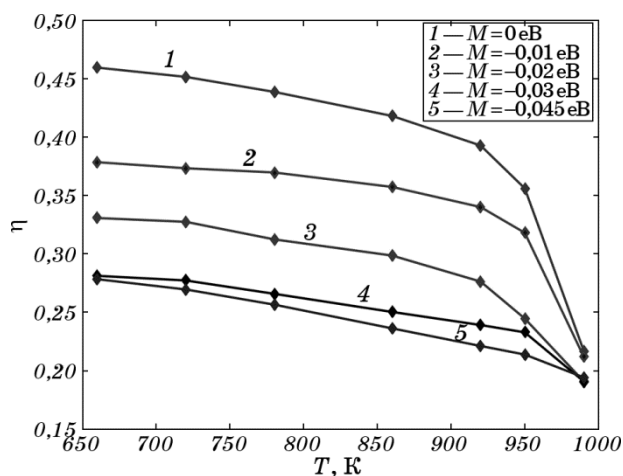


Рис. 5. Залежність локального параметру порядку фази АЗВ1 від температури для різних значень асиметрії.

Fig. 5. Dependence of order parameter AZB1 phase on temperature for different values of asymmetry.

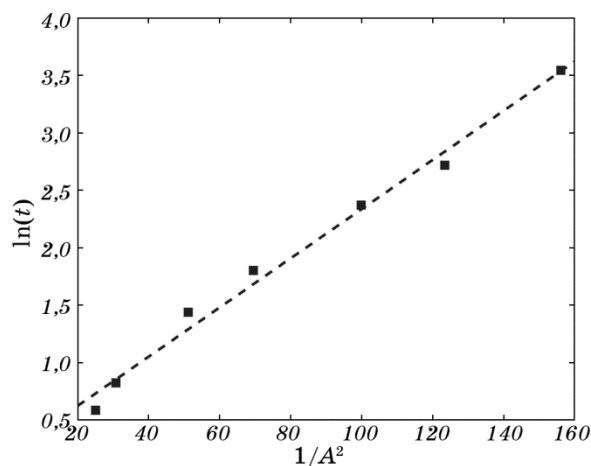


Рис. 6. Залежність логарифма інкубаційного часу формування фази A3B1 від оберненого квадрату амплітуди шуму ($C_A = 7/8$).

Fig. 6. Dependence of log of the incubation time of the A3B1 phase formation on the inverse square of the noise of the amplitude ($C_A = 7/8$).

3. ВИСНОВКИ

1. Встановлено характерні залежності інкубаційного часу фазового переходу лад-безлад від амплітуди шуму:

а) $\ln(t) \sim 1/A^2$ — перехід з подоланням нуклеційного бар'єру;

б) $t \sim \ln(1/A)$ — перехід за відсутності нуклеційного бар'єру.

2. Зменшення розмірів наночастинки (в межах вибраних модельних зразків) майже не впливає на температуру фазового переходу впорядкування, але суттєво зменшує величину локального параметру порядку.

3. Максимально досягнений параметр порядку залежить від дифузійної асиметрії, його значення зменшується зі збільшенням асиметрії за рахунок сегрегації концентрації в зразку.

4. Час до початку розпаду з упорядкуванням метастабільного бінарного розчину залежить від амплітуди шуму. При цьому існує певне критичне значення амплітуди шуму, нижче якого розпад з упорядкуванням не відбувається.

ПОДЯКА

Задача впливу розміру наночастинок на впорядкування була підказана авторам професором Р. Козубським із Ягелонського університету Кракова.

Робота була підтримана європейською програмою FP7-PEOPLE-2013-IRSES (грантова угода: PIRSES-GA-2013-612552), а також, грантами МОН України, 0115U000638 і 0116U004691.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. G. Martin, *Phys. Rev. B*, **41**: 2279 (1990).
2. Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, **69**: 113407 (2004).
3. Z. Erdélyi and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, **68**, Iss. 9: 092102 (2003).
4. Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, D. L. Beke, and B. Sepiol, *Science*, **306**, No. 5703: 1913 (2004).
5. Z. Erdélyi, I. Szabó, and D. Beke, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 165901 (2002).
6. Z. Erdélyi, D. Beke, and A. Taranovskyy, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, No. 13: 133110 (2008).
7. N. Storozhuk, K. Sopiga, and A. Gusak, *Philos. Magazine*, **93**: 1999 (2013).
8. Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, and A. M. Gusak, *Computer Physics Communications*, **204**: 31 (2016).
9. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Newburyport: Dover Publications: 2013).
10. Y. Wang and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **45**: 759 (1997).
11. Melvin Lax, *Rev. Mod. Phys.*, **38**: 541 (1966).
12. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).

REFERENCES

1. G. Martin, *Phys. Rev. B*, **41**: 2279 (1990).
2. Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, **69**: 113407 (2004).
3. Z. Erdélyi and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, **68**, Iss. 9: 092102 (2003).
4. Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, D. L. Beke, and B. Sepiol, *Science*, **306**, No. 5703: 1913 (2004).
5. Z. Erdélyi, I. Szabó, and D. Beke, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 165901 (2002).
6. Z. Z. Erdélyi, D. Beke, and A. Taranovskyy, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, No. 13: 133110 (2008).
7. N. Storozhuk, K. Sopiga, and A. Gusak, *Philos. Magazine*, **93**: 1999 (2013).
8. Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, and A. M. Gusak, *Computer Physics Communications*, **204**: 31 (2016).
9. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Newburyport: Dover Publications: 2013).
10. Y. Wang and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **45**: 759 (1997).
11. Melvin Lax, *Rev. Mod. Phys.*, **38**: 541 (1966).
12. А. А. Smirnov, *Molekulyarno-Kineticheskaya Teoriya Metallov [The Molecular-Kinetic Theory of Metals]* (Moscow: Nauka: 1966) (in Russian).