

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького

Державний заклад “Південноукраїнський національний педагогічний
університет імені К. Д. Ушинського”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БЕЗПАЛЬЧУК ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 539.2, 544.01

ДИСЕРТАЦІЯ

**Мультимасштабне моделювання фазоутворення в бінарних наносистемах
із ГЦК структурою**

01.04.07 – фізика твердого тіла

фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Гусак Андрій Михайлович**, доктор фізико-математичних
наук, професор

Науковий керівник: **Богатирьов Олександр Олегович**, кандидат фізико-
математичних наук, доцент

Одеса - 2017

АНОТАЦІЯ

Безпальчук В. М. Мультимасштабне моделювання фазоутворення в бінарних наносистемах із ГЦК структурою. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського, Одеса, 2017.

Дисертаційна робота присвячена розробці комп'ютерних моделей нанесення, дифузійної взаємодії та впорядкування нанорозмірних плівок, та їх застосуванню на прикладі технологічно важливих систем Ni-Al і Fe-Pt.

Актуальність даного дослідження пов'язана, у першу чергу, із використанням нанорозмірних систем, зокрема в мікроелектроніці та фотоніці. Для прогнозування роботи таких систем звичні методи математичної фізики, що базуються на феноменологічних рівняннях дифузії теплопровідності, механіки суцільних середовищ, теорії пружності, не завжди можуть бути застосовані. З іншого боку, поведінка систем із кількох десятків чи сотень атомів вже може бути безпосередньо змодельована перешопринципними теоріями рівня квантової механіки. Це стосується, зокрема, моделювання фазових перетворень і реакційної дифузії у нанорозмірних системах. При цьому на перший план виходить мультимасштабне моделювання сучасних функціональних матеріалів і, зокрема, наноматеріалів. Також, крім самої ідеї мультимасштабності, дуже важливим і актуальним є детальний аналіз окремих рівнів мультимасштабності. Дана робота, може стати кроком для подальшого об'єднання різних етапів мультимасштабності і повного мультимасштабного опису прогнозування виготовлення та експлуатації мікроелектронних пристроїв та сучасних функціональних матеріалів. В роботі отримані нові результати на кожному із досліджуваних рівнів мультимасштабності – 1) на рівні молекулярно-динамічного наплення тонких плівок з подальшою реакцією, 2) на рівні кінетичної середньопольової моделі та кінетичного методу Монте-Карло в застосуванні до атомної міграції, дифузійного росту та впорядкування проміжних фаз, 3) на рівні феноменологічного аналізу кінетики екзотермічних реакцій в тонких плівках різної морфології.

Зокрема, в ході роботи було застосовано метод молекулярної динаміки для моделювання процесу наплення наноплівок. Встановлено, що у тонкоплівковій системі Ni-Al порядок фазоутворення при відпалі наплених плівок визначається температурою підложки в процесі наплення, послідовністю наплення та орієнтацією підложки. З'ясовано можливість утворення метастабільної неупорядкованої фази на початковій стадії реакції дифузії між наноплівками Ni та Al.

Розроблено стохастичний кінетичний середньопольовий метод моделювання дифузії та впорядкування в сплавах. Розроблений метод застосовано до нуклеації при розпаді пересиченого сплаву, моделювання спінодального розпаду до 1D, 2D та 3D систем, а також до процесу впорядкування в наночастинках. Виявлено залежність локального параметру

порядку від розмірів та дифузійної асиметрії наночастинки. Показані ефективність і основні переваги даного методу при порівнянні з Кінетичним методом Монте-Карло. Даний метод порівнювався з аналітичною моделлю регулярного розчину (перевірявся купол розпаду бінодалі на прикладі дифузійних пар для ряду температур). Також метод був порівняний на прикладі спінодального розпаду в наночастинці (кубі) із Кінетичним методом Монте-Карло. Модифікацію методу на вакансійний механізм дифузії було застосовано до моделювання спінодального розпаду двокомпонентної системи з різною рухливістю компонентів. В результаті було отримано залежність характерної довжини неоднорідності системи та девіації (як характеристики ступеню розпаду компонентів) від часу. Зокрема, було виявлено, що швидкість експоненційного наростання девіації з часом визначається повільнішим компонентом.

Модифіковано існуючі кінетичні середньопольові методи для обмінного механізму дифузії на вакансійний механізм дифузії. Додано модифікацію для застосування методу в наносистемах з відкритими граничними умовами. Застосовано модифіковані кінетичні середньопольові методи для опису дифузії та кінетики упорядкування в ГЦК структурах типу $L1_0$, $L1_2$ з урахуванням нанорозмірних та поверхневих ефектів. Знайдено енергію активації компонентів та енергії активації кінетики впорядкування в системі Ni_3Al . Описано явище анізотропії дифузії мічених атомів в системі $FePt$. Передбачено явище розповсюдження фронту переорієнтації структури $L1_0$ із вільної поверхні в середину зразка.

Встановлено кореляцію між характером часової залежності температури в СВС реакціях і морфологією реакційної зони та послідовністю фазоутворення. Була розроблена розрахункова схема, яка дозволяє проводити аналіз теплових процесів при нагріванні багатофазних систем в нестационарних умовах, і створене програмне забезпечення, що може бути використано для дослідження процесів теплопередачі загалом, а також для пошуку оптимальних режимів паяння.

У рамках дисертаційного дослідження вперше отримано такі нові результати:

1. У тонкоплівковій системі $Ni-Al$ порядок фазоутворення при відпалі напилених плівок визначається: а) температурою підложки в процесі напилення, б) послідовністю напилення, в) орієнтацією підложки. Зокрема, напилення Ni на холодну підложку Al надалі в процесі відпалу призводить до утворення неупорядкованого (скоріше за все рідкого) розчину як першої (проміжної) стадії реакційної дифузії. Напилення на гарячу підложку призводить до утворення упорядкованої фази вже в процесі напилення, яка далі (при подальшому відпалі) стає бар'єрною.

2. Вперше запропонована модифікація кінетичного середньопольового методу КМФ з використанням частот атомних обмінів – SKMF (Стохастичний кінетичний середньопольовий метод). Ця модифікація також вперше застосована до вакансійного механізму дифузії із використанням наближення

квазістаціонарності вакансійної підсистеми, що дає можливість суттєво збільшити крок про часу при розрахунку кінетики дифузійних процесів.

3. Додавання шуму частот в кінетичні рівняння середнього поля дозволяє коректно промодельовувати фазові перетворення 1-роду в сплаві (які потребують подолання активаційного бар'єру). Врахування шуму дозволяє передбачити і описати наступні нові явища:

- а) “Квантова” коалесценція в 1D структурі на завершальній стадії спінодального розпаду в нанодротинці.
- б) Розповсюдження фронту переорієнтації структури $L1_0$ із вільної поверхні в середину зразка. Моделювання методом SKMF показує, що на вільних поверхнях, які складаються з атомів Fe, починається процес переорієнтації. При цьому для початку процесу достатньо лише початкового шуму в системі. “Фронт переорієнтації” продовжує своє поширення при введенні динамічного шуму в систему.
- в) Наявність порогового значення шуму, нижче якого розпад із виділенням упорядкованої фази у скінченному наноб'ємі не відбувається. Ця властивість встановлена в рамках застосування методу до моделювання розпаду з упорядкуванням перенасиченого сплаву з концентрацією $7/8$, з утворенням фаз $A3B1$ і A . Розпад стає можливим лише завдяки використанню шуму достатньої інтенсивності.

4. Зменшення розмірів наночастинки суттєво зменшує величину параметру порядку в області упорядкування, хоч і мало впливає на величину критичної температури.

5. Вперше метод SKMF застосовано для одночасного визначення кінетики дифузії мічених атомів і впорядкування в структурах типу $L1_2$ і $L1_0$. В даній модифікації методу на базі отриманих концентраційних профілів мічених атомів знаходились коефіцієнти дифузії для ряду температур, які в подальшому використовувались для знаходження енергії активації. Крім того, був введений локальний параметр дальнього порядку, який обчислювався для кожного вузла, після чого бралось усереднення по всьому зразку системи. В результаті було спрогнозовано:

- а) суперпозицію двох часів релаксації при впорядкуванні структури $L1_2$ за вакансійним механізмом;
- б) вищий коефіцієнт дифузії мічених атомів та нижча енергія активації у атомів більшості;
- в) анізотропію дифузії мічених атомів в структурі $L1_0$.

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що отримані моделі і результати із впливу температури підложки та її орієнтації на реакційну здатність отриманих мультишарів дозволяють оптимізувати технологію виготовлення мультишарових фолій для подальших застосувань з СВС реакціями; спрогнозована в роботі переорієнтація порядку в приповерхневих шарах фази $L1_0$ може стати визначальним фактором в технології отримання та використання магнітних плівок запису інформації; розроблений у роботі спрощений метод SKMF може бути широко використаний у багатьох модельних

розрахунках процесів реакції та фазових перетворень зі значною економією машинного часу і обчислювальних ресурсів.

Ключові слова: дифузія, нуклеація, напилення, наноплівки, моделювання, вакансії, молекулярна динаміка, середньопольовий метод.

ABSTRACT

Bezpalchuk V. M. Multiscale simulation of phase formation in binary nanosystems with FCC structure. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences on specialization 01.04.07 – physics of solids. – South Ukrainian National Pedagogical University after K. D. Ushinskij, Odessa, 2017.

The thesis treats the development of multiscale computer models for deposition, diffusion interaction, ordering of nanofilms and their application to technologically important Ni-Al and Fe-Pt systems.

The relevance of this study is associated primarily with the use of nanoscale systems, especially in microelectronics and photonics. Usual methods of mathematical physics, based on the phenomenological equations diffusion thermal conductivity, continuum mechanics and elasticity, can not be always applied for the prediction of such systems. On the other hand, the behavior of a few tens or hundreds of atoms can already be directly simulated by first-principles theories of quantum mechanics. This includes simulating of phase transformations diffusion and reaction in nanoscale systems. Thus, multiscale simulation of modern and functional materials comes to the fore in modern research. Also, besides the idea of multiscale, the very important and relevant is the detailed analysis of individual levels of the multiscale simulation model. This work can be a step for further integration of the various stages of multiscale simulation and full multiscale description forecasting production and exploitation of microelectronic devices and modern functional materials.

The molecular dynamics method for simulation the deposition of nanofilms is applied. It is established that in the thin-film Ni-Al system the order of phase formation during annealing of deposited films is determined by: 1) the temperature of the substrate during the deposition process, 2) the deposition sequence, 3) the orientation of the substrate.

The possibility of forming a metastable disordered phase at the initial stage of the diffusion reaction between Ni and Al nanofilms has been clarified.

A Stochastic Kinetic Mean Field method for modeling diffusion and ordering in alloys is developed. The developed method is applied to nucleation during decomposition of a supersaturated alloy, modeling of spinodal decomposition in 1D, 2D and 3D systems, and the process of ordering in nanoparticles. The dependence of the local order parameter on the sizes and diffusion asymmetry of the nanoparticle is revealed. Reducing the size of the nanoparticle (or increasing the diffusion asymmetry) significantly reduces the order parameter value. The efficiency and main advantages

of this method are shown in comparison with the Kinetic Monte Carlo method. This method was compared with an analytical model of regular solution (binodal decomposition for pair diffusion was checked as an example for a set of temperatures). In addition, the method was compared with Kinetic Monte Carlo for the model of spinodal decomposition in nanoparticles (cube). Modification of the method for vacancy diffusion mechanism is applied to the simulation of spinodal decomposition of the binary system with different mobility components. As the result the dependence of heterogeneity characteristic length and deviation (as a characteristic decomposition degree of components) on time was obtained. It was found that the rate of exponential growth of deviation was determined by slower component.

The existing kinetic mean field methods for the diffusion exchange mechanism are modified for the vacancy diffusion mechanism using the steady-state approximation of the vacancy subsystem. Made a modification for the application of the method in nanosystems with open boundary conditions.

Anisotropy of tracer diffusion and chemical ordering processes in two FCC binary systems mimicking Ni₃Al and FePt with the L1₀, L1₂ superstructure were simulated by means of the modified Kinetic Mean Field methods. The activation energies of the components and the activation energy of ordering kinetics in the Ni₃Al system are found. The phenomenon of propagation of the front of the reorientation of the L1₀ structure from a free surface to the center of the sample is simulated.

A correlation between different phase formation sequence with the different morphology of reaction zone and different time dependence of temperature in the scaled form was established. Was developed numerical scheme allows to analyze thermal processes in multiphase heating systems with not steady-state conditions. A software has been created that can be used to study general heat transfer processes, as well as searching optimal soldering regimes.

Within the research for the first time obtained the following new results:

1. Phase formation in the Ni-Al thin-film system during annealing process of deposited films is determined by: a) substrate temperature during deposition, b) deposition sequence, c) orientation of the substrate. In particular, the cold deposition of Ni on Al substrate with further annealing process leads to the formation of the disordered (probably liquid) solution as the first (intermediate) stage reaction diffusion. Deposition on a hot substrate leads to the formation of ordered phase further (after annealing) becomes a barrier.

2. KMF method and its modification SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field method) first applied to the vacancy diffusion mechanism with the steady-state approximation of the vacancy subsystem, which allows to significantly increase the time step of the calculation of the kinetics of diffusion processes.

3. Adding noise frequencies in the mean-field kinetic equations allow correctly simulate the first-order phase transitions in alloys (that need to overcome the activation barrier). Considering noise allow the possibility to predict and describe these new phenomena:

- a) "Quantum" coalescence in the 1D structure at the final stage of spinodal decomposition in nanorod.

- b) Propagation of the front of the reorientation of the $L1_0$ structure from a free surface to the center of the sample. As a result of simulation on the free surface, consisting of the Fe atoms, began the process of reorientation. This process has been started need only initial noise in the system. Propagation of the reoriented domain from the free surface continued when the dynamic noise included.
- c) The presence of noise threshold below which decomposition with ordering in finite sample not happens. Within the application of the method to the simulation of the decomposition with ordering in supersaturated alloy with concentration 7/8. That was made possible by the adding of noise in the simulation.

4. Reducing the size of the nanoparticles significantly reduces the value of the local order parameter in the area of ordering, although the little effect on the critical temperature.

5. SKMF method used for the first time for simultaneous determination of the tracer diffusion kinetics and ordering structures such as $L1_2$ and $L1_0$. In this modified method based on the obtained tracer concentration profiles diffusion coefficients for a range of temperatures were found, which are then used to find the activation energies. Also, it was introduced a local long-range order parameter, which is calculated for each node, and then averaged across the whole sample. The results predict the following:

- a) two-scale relaxation time for ordering in $L1_2$ structure with vacancy diffusion mechanism;
- b) higher tracer diffusion coefficient and lower activation energy of the species at majority sublattice of $L1_2$;
- c) tracer diffusion anisotropy in $L1_0$ structure.

The practical significance of the results is the fact that the obtained model of the effect of substrate temperature and its orientation to the reactivity of multilayer can optimize the technology of manufacturing the nanolayer foils for further applications at SHS reactions. Predicted in the work process of the reorientation in the surface layers of the $L1_0$ structure can be a determining factor in the technology of magnetic recording media. Developed SKMF simplified method can be widely used in many numerical models of the reaction and phase transformation with significant benefits of computing time and computing resources.

Keywords: diffusion, nucleation, deposition, nanofoils, modeling, vacancies, molecular dynamics, mean-field method.

Список публікацій здобувача

1. Erdélyi Z. Stochastic Kinetic Mean Field Model / Zoltán Erdélyi, Mykola Pasichnyy, Volodymyr Bezpalcuk, János J. Tomán, Andriy M. Gusak // Computer Physics Communications. – 2016. – Vol. 204. – P. 31-37.

2. Безпальчук В. М. Проблема вибору першої фази в реакції між наноплівками нікеля та алюмінію / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2015. – т. 37. – С. 87-102
3. Безпальчук В. М. Узагальнення кінетичного середньопольового методу на вакансійний механізм та його застосування до опису спінодального розпаду / В. М. Безпальчук, А. М. Гусак // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2015. – т. 37, №12. – С. 1583 – 1593.
4. Безпальчук В. М. 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 // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2016. – т. 39, №9. – С. 1135-1144
5. Bezpalcuk V. Correlations between phase formation morphology and sequence with the temperature profile of exothermic solid-state reactions / Bezpalcuk V., Gusak A., Kozubski R. // *Cherkasy University bulletin: Physical and mathematical sciences.* – 2016. – Vol. 16. – P. 3–11.
6. Безпальчук В. М. Моделювання впливу умов напилення на процес фазоутворення в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки / В. М. Безпальчук // *Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика".* – 2014. – № 18 (311). – С. 68-78
7. Безпальчук В. М. Розрахунок теплових полів у багатофазній тривимірній системі при нестационарних умовах її нагрівання / В. М. Безпальчук, Т. В. Запорожець, М. В. Кравчук, А. І. Устінов, А. М. Гусак // *Вісник Черкаського університету. Серія : Фізико-математичні науки.* – 2015. – № 16 (349). – С. 38-49.
8. Безпальчук В. М. Комп'ютерне моделювання спінодального розпаду та впорядкування кінетичним середньопольовим методом / В. М. Безпальчук // *Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика".* – 2015. – № 38 (371). – С. 11-22.
9. Безпальчук В. М. Комп'ютерне моделювання дифузії мічених атомів в упорядкованому сплаві з L12 структурою / В. М. Безпальчук, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // *Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика".* – 2016. – № 1-2. – С. 11-28.
10. Безпальчук В. М. Моделювання процесу напилення в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // *Матеріали II міжнародної науково-практичної конференції "Інформаційні технології в освіті, науці і техніці".* – Черкаси. – 2014. – С. 182.
11. Bezpalcuk V. MD study of deposition conditions effect on phase competition in Ni-Al reaction / V. Bezpalcuk, S. Marchenko, O. Rymar, O. Bogatyrev and A. Gusak // *Proc. of the International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014). Poster session mat.* – Munster, Germany. – 2014. – P. 52.
12. Bezpalcuk V. Molecular dynamics for simulation of Ni deposition on Al

- substrate / V. Bezpалchuk, O. Bogatyrev, A. Gusak // Proc. of the International Conference “Smart functional materials for shaping our future” (SMART-2014). Poster session mat. – Debrecen, Hungary. – 2014. – P. 150.
13. Bezpалchuk V. M. Computer simulation of spinodal decomposition by kinetic mean field method / V. M. Bezpалchuk, A. M. Gusak // Proc. of the International multimedia Conference “Physics for Interdisciplinary Science and Teaching” (PhysIST-2016). – Odesa. – 2016. – P. 9.
 14. Безпальчук В. М. Кінетика впорядкування в нанорозмірних системах — метод SKMF. / В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак // Матеріали наукової конференції “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” присвяченої 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України. – Київ. – 2016. – С. 204.
 15. Erdélyi Z. Stochastic kinetic mean field model. / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpалchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // Proc. of the 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016). – Split, Croatia – 2016. – P. 98.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПОБУДОВИ НАНОСИСТЕМ.	13
1.1 Огляд методів моделювання фазових перетворень.....	13
1.1.1 Метод молекулярної динаміки	13
1.1.2 Методи Монте-Карло.....	17
1.1.3 Кінетичний метод середньопольового наближення.....	20
1.2 Експериментальні методи напилення тонких наноплівочок	23
1.3 Класифікація структурних зон Мовчана-Демчишина.....	29
1.4 Фазові перетворення в наносистемах.....	30
1.5 Формування і конкуренція фаз при взаємній дифузії.	32
1.6 Вплив нерівноважних вакансій на взаємну і реакційну дифузію.	34
1.7 Висновки до першого розділу	35
РОЗДІЛ 2. МД МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ	
ПОСЛІДОВНОМУ НАПИЛЕННІ НАНОПЛІВОК (Ni -Al).....	37
2.1 Модель зануреного атому в МД.....	38
2.2 Модель напилення.....	41
2.3 Вплив температури, порядку і потоку напилення на фазовий склад покриття.....	43
2.4 Висновки до другого розділу.....	50
РОЗДІЛ 3. НОВИЙ МЕТОД МОДЕЛЮВАННЯ АТОМНОЇ МІГРАЦІЇ	
(“SKMF”) І ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ІЗ “КМС”	52
3.1 Аналітична основа методу SKMF	55
3.2 Проблеми виходу за фізичні межі і методи їх усунення.....	63
3.3 Модифікація SKMF для вакансійного механізму.	66
3.4 Застосування методу SKMF до моделювання метастабільного та спінодального розпаду.....	68
3.4.1 Нуклеація при розпаді з упорядкуванням (A3B1 + A).....	68
3.4.2 Спінодальний розпад в наноплівках, нанодротинках і наночастинках	70

3.5 Застосування методу SKMF до моделювання процесу впорядкування.	78
3.6 Висновки до третього розділу	80
РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ SKMF ДО ДИФУЗІЇ МІЧЕНИХ АТОМІВ ТА ВПОРЯДКУВАННЯ У СИСТЕМАХ З L1₀, L1₂ СТРУКТУРАМИ	81
4.1 SKMF метод – застосування до дифузії мічених атомів.....	81
4.1.1 Обмінний механізм дифузії	81
4.1.2 Вакансійний механізм дифузії.....	85
4.2 SKMF метод – застосування до впорядкування.	88
4.2.1 Основні положення	89
4.2.2 Застосування SKMF до впорядкування в структурі L1 ₂	92
4.3 Застосування SKMF до впорядкування в нанопластині FePt	99
4.4 Анізотропія дифузії в системі FePt зі структурою L1 ₀	102
4.5 Вплив проміжного нанопрошарку на кінетику дифузії та впорядкування в системі типу залізо-платина	106
4.6 Висновки до четвертого розділу	109
РОЗДІЛ 5. РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОФІЛІВ У ЕКЗОТЕРМІЧНИХ РЕАКЦІЯХ	111
5.1 Кореляції між морфологією і послідовністю фазоутворення та температурним профілем екзотермічних твердотільних реакцій	112
5.1.1 Адіабатичний ріст однієї фази.....	113
5.1.2 Адіабатичний ріст послідовності двох фаз	114
5.1.3 Альтернативний варіант формування і росту фази NiAl	116
5.1.4 Розчинення Ni в рідкому розчині з подальшою кристалізацією	119
5.2 Розрахунок теплових полів у багатофазній тривимірній системі	121
5.3 Програмний продукт розрахунку теплових полів	133
5.4 Висновки до п'ятого розділу	136
ВИСНОВКИ.....	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	139
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....	152

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

КМК – кінетичний метод Монте-Карло

КМС – Kinetic Monte-Carlo

МД – молекулярна динаміка

SKMF – Stochastic Kinetic Mean-Field method

СВС – самопоширюваний високотемпературний синтез

фс – фемптосекунди

пс – пікосекунди

нс – наносекунди

нм – нанометри

Å – ангстрем

ВСТУП

Актуальність теми дослідження.

Останні 20 років розвиток фізики та хімії матеріалів пов'язаний, у першу чергу, із використанням нанорозмірних систем, зокрема в мікроелектроніці та фотоніці. Зокрема, характерні розміри металевих з'єднань в інтегральних мікросхемах зменшились від мікрон до десятків нанометрів, розміри припойних з'єднань зменшились від сотень мікрон до порядку 1 мікрону. Для прогнозування роботи таких систем звичні методи математичної фізики, що базуються на феноменологічних рівняннях дифузії теплопровідності, механіки суцільних середовищ, теорії пружності, не завжди можуть бути застосовані. З іншого боку, поведінка систем із кількох сотень атомів вже може бути безпосередньо змодельована першопринципними теоріями рівня квантової механіки. Це стосується, зокрема, моделювання фазових перетворень і реакційної дифузії у нанорозмірних системах. При цьому на перший план виходить мультимасштабне моделювання сучасних функціональних матеріалів і, зокрема, наноматеріалів.

Мультимасштабне моделювання процесів на атомному рівні почало інтенсивно розвиватись в останні десятиріччя ХХ століття у зв'язку з прогресом у швидкодії та пам'яті обчислювальних машин. Ідея мультимасштабності полягає в тому, що більшість реальних фізичних процесів характеризуються ієрархією характерних часів. Якщо говорити про кристалічні сплави, то найменший характерний час ієрархічного ланцюжка характерних часів відповідає пристосуванню електронної конфігурації до фіксованого положення ядер атомів кристалу. Цей час релаксації, зазвичай набагато менший, ніж дебаєвський період, тобто характерний час коливань атомів. Ця нерівність використовується в наближенні Борна-Оппенгеймера, яка є основою сучасної фізики твердого тіла і зокрема методу молекулярної динаміки. Завдяки вказаній нерівності кінетика релаксації електронної підсистеми до зміщень ядер не розглядається, натомість вважається, що в кожен момент часу електронна конфігурація вже прийшла до оптимальної. В свою чергу, характерний час

коливань атомів навколо положення рівноваги набагато менший характерного часу одного атомного стрибка. Ця нерівність є основою використання кінетичного методу Монте-Карло, в якому порівнюються лише стани системи до атомного стрибка і після нього (або в сідловій точці стрибка). В свою чергу, характерний час атомного стрибка набагато менший, ніж час помітного під мікроскопом просування дифузійної зони, хоча б на нанометр (хвилини або години). Ця остання нерівність дає можливість для переходу від Монте-Карло до феноменологічної теорії дифузії та феноменологічної теорії впорядкування, і також рівнянь нерівноважної термодинаміки (рівняння Онзагера та Фіка). Найбільш чітко ідею ієрархії характерних часів і побудований на цьому метод скорочення описів сформував М. М. Боголюбов старший. Для проблем моделювання атомної міграції та фазових перетворень мультимасштабність в ідеалі означає, що першопринципні методи дають можливість встановити ефективні багаточастинкові потенціали (методу зануреного атому). Ці потенціали можна використати двояко: 1) з допомогою цих потенціалів (молекулярна статика) можна визначити енергії кристалу перед стрибком атома і в момент стрибка в сідловій конфігурації, з іншого боку, їх можна використати для встановлення частот стрибків динамічним методом (класичний МД) і активаційних бар'єрів. Передекспоненційні множники та енергії в метастабільних конфігураціях є матеріалом для переходу до Кінетичного Монте Карло (КМК). Використання КМК дозволяє знайти коефіцієнти дифузії мічених атомів та іноді коефіцієнти взаємної дифузії, як функції від температури і концентрації. І зрештою, саме ці коефіцієнти використовуються у феноменології для розрахунку, наприклад, кінетики росту фазового прошарку.

В нашій роботі ми будемо не лише використовувати зазначену ідеологію, але і запропонуємо як альтернативу до методу КМК – Стохастичний кінетичний середньопольовий метод (Stochastic Kinetic Mean Field method – SKMF).

В роботі зроблена спроба розвинути і застосовувати згадані методи до конкретних сплавів з ГЦК структурою, які є технологічно важливими. Це в першу чергу жароміцний сплав Ni_3Al з ГЦК структурою $L1_2$ та магнітний сплав

FePt з ГЦК структурою $L1_0$, який має значні перспективи використання для щільного запису інформації (разом зі сплавом FePd). Слід також зазначити, що система Ni/Al є на даний момент основною для застосування реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), який вже зараз використовується в процесах з'єднання матеріалів, зокрема для локального розігріву припоїв у місцях з'єднання. При цьому ми використовуємо парні енергії взаємодії, підібрані в рамках методів МД і КМК в роботах польських, французьких і австрійських фізиків.

Перелічені вище особливості доводять, що, крім самої ідеї мультимасштабності, дуже важливим і актуальним є детальний аналіз окремих рівнів мультимасштабності. Дана робота, сподіваємося, може стати кроком для подальшого об'єднання різних етапів мультимасштабності і повного мультимасштабного опису прогнозування виготовлення та експлуатації мікроелектронних пристроїв та сучасних функціональних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами.

Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності Навчально-наукового інституту фізики, математики та комп'ютерно-інформаційних систем Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького. Основні результати отримані в рамках виконання наступних тем:

1. “Вплив дефектної структури на пороутворення, течію решітки та на конкуренцію фаз при взаємній дифузії” (2015-2017рр., № ДР 0115U000638);
2. “Experimental investigation and modelling of nanoscale solid state reactions with high technological impact” FP7-PEOPLE-2013-IRSES-Project: EXMONAN (EC Grant No: 612552)

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка комп'ютерних моделей для основних етапів мультимасштабного моделювання нанесення, дифузійної взаємодії та впорядкування нанорозмірних плівок, та демонстрація їх застосування на прикладі технологічно важливих систем Ni-Al і Fe-Pt. Для досягнення мети дослідження були поставлені наступні завдання:

1. На першому рівні мультимасштабного моделювання (від десятків фс до десятків нс) застосувати метод молекулярної динаміки з використанням моделі зануреного атому. З'ясувати вплив основних параметрів наплення наноплівки в системі Ni-Al на послідовність та кінетику фазоутворення при подальшому відпалі.

2. З'ясувати можливість утворення метастабільної неупорядкованої фази на початковій стадії реакції дифузії між наноплівками Ni та Al.

3. На другому рівні мультимасштабного моделювання (від десятків нс до мікросекунд) розробити альтернативний до методу Кінетичного Монте-Карло кінетичний середньопольовий метод моделювання дифузії та впорядкування в сплавах, з урахуванням флуктуацій (частот атомних стрибків), який зберіг би основні позитивні риси КМК, але при цьому був би значно економнішим в сенсі машинного часу та швидкодії.

4. Модифікувати існуючі кінетичні середньопольові методи для обмінного механізму дифузії на вакансійний механізм дифузії з використанням квазістаціонарності вакансійної підсистеми.

5. Застосувати модифіковані методи для опису дифузії та кінетики впорядкування в ГЦК структурах типу $L1_0$, $L1_2$ з урахуванням нанорозмірних та поверхневих ефектів.

6. На третьому рівні мультимасштабного моделювання (від мікросекунд і більше) встановити кореляцію між характером часової залежності температури в СВС реакціях і морфологією реакційної зони та послідовністю фазоутворення.

Об'єктом дослідження є нанорозмірні плівки в мультишарових фольгах для СВС реакцій та нанорозмірні біметалеві плівки для магнітного запису інформації.

Предметом дослідження є кінетика нанесення, атомної міграції, та фазових перетворень у нанорозмірних плівках.

Методи дослідження.

Для вирішення поставлених завдань використано наступні методи: класичний метод молекулярної динаміки, звичайний та спеціально розроблений

стохастичний середньопольовий кінетичний метод, кінетичний метод Монте-Карло, адаптивний метод аналізу найближчих сусідів атомів (a-CNA – Adaptive Common Neighbor Analysis, в рамках програмного пакету OVITO), спеціально розроблена модифікація комп'ютерного варіанту методу мічених атомів.

Наукова новизна отриманих результатів.

У рамках дисертаційного дослідження вперше отримано такі нові результати:

6. У тонкоплівковій системі Ni-Al порядок фазоутворення при відпалі напилених плівок визначається: а) температурою підложки в процесі напилення, б) послідовністю напилення, в) орієнтацією підложки. Зокрема, напилення Ni на холодну підложку Al надалі в процесі відпалу призводить до утворення неупорядкованого (скоріше за все рідкого) розчину як першої (проміжної) стадії реакційної дифузії. Напилення на гарячу підложку призводить до утворення упорядкованої фази вже в процесі напилення, яка далі (при подальшому відпалі) стає бар'єрною.

7. Метод KMF та його модифікація SKMF вперше застосовані до вакансійного механізму дифузії із використанням наближення квазістаціонарності вакансійної підсистеми, що дає можливість суттєво збільшити крок про часу при розрахунку кінетики дифузійних процесів.

8. Додавання шуму частот в кінетичні рівняння середнього поля дозволяє коректно промодельовати фазові перетворення 1-роду в сплаві (які потребують подолання активаційного бар'єру). Врахування шуму дозволяє передбачити і описати наступні нові явища:

- а) “квантова” коалесценція в 1D структурі на завершальній стадії спінодального розпаду в нанодротинці;
- б) розповсюдження фронту переорієнтації структури $L1_0$ із вільної поверхні в середину зразка;
- в) наявність порогового значення шуму, нижче якого розпад із виділенням упорядкованої фази у скінченному нанооб'ємі не відбувається.

9. Зменшення розмірів наночастинки суттєво зменшує величину параметру порядку в області упорядкування, хоч і мало впливає на величину критичної температури.

10. Вперше метод SKMF застосовано для одночасного визначення кінетики дифузії мічених атомів і впорядкування в структурах типу $L1_2$ і $L1_0$, при цьому прогнозується:

- а) суперпозиція двох часів релаксації при впорядкуванні структури $L1_2$ за вакансійним механізмом;
- б) вищий коефіцієнт дифузії мічених атомів та нижча енергія активації у атомів більшості;
- в) анізотропія дифузії мічених атомів в структурі $L1_0$.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Отримані моделі і результати із впливу температури підложки та її орієнтації на реакційну здатність отриманих мультишарів дозволяють оптимізувати технологію виготовлення мультишарових фолій для подальших застосувань з СВС реакціями.

2. Спрогнозована в роботі, переорієнтація порядку в при поверхневих шарах фази $L1_0$ може стати визначальним фактором в технології отримання та використання магнітних плівок запису інформації.

3. Розроблений у роботі спрощений метод SKMF може бути широко використаний у багатьох модельних розрахунках процесів реакції та фазових перетворень зі значною економією машинного часу і обчислювальних ресурсів.

Особистий внесок здобувача.

У всіх наукових працях опублікованих у співавторстві, дисертант брав участь у постановці та обґрунтуванні задач, у проведенні числових розрахунків, оформленні наукових публікацій та комп'ютерній обробці результатів.

У роботах [104, 105] дисертант брав участь у постановці задач, написав програмне забезпечення та провів комп'ютерні експерименти із кінетики спінодального розпаду в 1D, 2D та 3D структурах, брав участь к співставленні

нового методу і КМК, розрахунку кінетики зародкоутворення. У роботах [88-91, 93] проводив моделювання процесу наплення методом МД в системі Ni-Al при різних режимах наплення, чисельній обробці результатів. У роботах [106, 107, 110-112] написав програмне забезпечення для модифікації методу SKMF з вакансійним механізмом дифузії, проводив комп'ютерні експерименти із впорядкування і спінодального розпаду в наносистемах з ГЦК структурою. У роботі [116] написав програмне забезпечення та провів комп'ютерні експерименти дифузії мічених атомів в системах з $L1_2$ структурою. У роботі [132] провів обчислювальні розрахунки температурного профілю для різних моделей морфології фазоутворення при екзотермічній реакції. У роботі [141] написав програмний комплекс для проведення розрахунку теплових полів та моделювання процесу пайки в багатофазній системі з нестационарними умовами нагрівання.

Обґрунтованість і достовірність наукових результатів підтверджується:

1. На першому рівні мультимасштабного моделювання: багатократною перевіркою як самого методу МД так і багаточастинкових потенціалів в роботах вітчизняних і зарубіжних науковців.
2. На другому рівні мультимасштабності: співставленням результатів розрахунків методу КМК і SKMF. Також експериментальним спостереженням приповерхневої переорієнтації в системах Fe-Pt.
3. На третьому рівні багатократною перевіркою феноменологічних рівнянь теплопровідності, дифузії та реакції.

Апробація матеріалів дисертації.

Основні результати досліджень, які викладені в дисертаційній роботі, були представлені на міжнародних наукових конференціях:

1. II міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології в освіті, науці і техніці” (ІТОНТ-2014), Черкаси, Україна, 24-26 квітня, 2014;
2. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014), Munster, Germany, 17-22 August, 2014;

3. International Conference “Smart functional materials for shaping our future” (SMART-2014), Debrecen, Hungary, 19-20 September, 2014;
4. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2017), Haifa, Israel, 7-12 May, 2017;
5. Міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” присвяченої 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна, 25-27 травня, 2016;
6. 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016), 26-30 June, 2016, Split, Croatia.

Публікації.

Результати дисертаційної роботи опубліковані в 15 роботах, з них: 9 статей в періодичних виданнях, рекомендованих МОН України до публікації матеріалів дисертації, у міжнародних журналах та у вигляді 6 тез у збірниках праць міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел, що складається із 144 найменувань. Повний обсяг роботи становить 151 сторінки друкованого тексту, що містить 64 рисунки та 1 таблицю.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПОБУДОВИ НАНОСИСТЕМ

1.1 Огляд методів моделювання фазових перетворень

1.1.1 Метод молекулярної динаміки

Невід’ємною характеристикою матеріалів є те, що їх атоми перебувають в постійному русі. Серед методів, які досліджують рух атомів як функцію часу для того, щоб описати певні властивості матеріалів, найбільш популярним є метод молекулярної динаміки (МД). МД – це набір принципів і алгоритмів, які дозволяють прослідкувати траєкторію руху атомів. Моделювання методом молекулярної динаміки було вперше запропоновано в кінці 1950-их і використано для вивчення коливань атомів у молекулах [1–3]. Олдер і Уейнрайт в 1957 році використали даний алгоритм з використанням обчислювальних машин для опису властивостей рідин в моделі жорстких сфер [4], Гібсон і ін. [5] в 1960 р. використовуючи потенціал Борна-Маєра досліджували процес радіаційного пошкодження металів при опроміненні в ядерному реакторі. А в роботі [3] за допомогою потенціалу Леннарда-Джонса було описано систему з 864 атомів аргону.

В основі методу МД лежить модельне уявлення про багатоатомну систему як про систему матеріальних точок, поведінка кожної з яких описується класичними рівняннями руху Ньютона (або Гамільтона). В найпростішому вигляді це система рівнянь руху частинок в декартових координатах, записана у вигляді звичного і зрозумілого для сприйняття другого закону Ньютона [6]:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\nabla_i U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.1)$$

де $\vec{r}_i(t)$ – декартові координата частинки; \vec{F}_i – рівнодіюча сил, що діють на i -ту

частинку, $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ - потенціальна енергія всієї системи як функція координат усіх частинок, $\nabla_i U$ - градієнт цієї енергії по координатам i -ї частинки.

Нижня границя застосування такого підходу до опису поведінки мікрочастинок визначається де-бройлівською довжиною хвилі λ частинки, значення якої повинно бути суттєво меншим за сталу кристалічної ґратки d модельної речовини:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \ll d. \quad (1.2)$$

Для атомів в реальних кристалах ця умова достатньо добре виконується навіть для порівняно високоенергетичних атомів. Таким чином, для повного опису руху системи атомів необхідною і достатньою умовою є запис виразу потенціальної енергії кожного атома системи в довільній просторовій конфігурації. Після цього, легко знайти чисельний розв'язок системи рівнянь, утвореної виразом (1.2) (найчастіше для цього використовується алгоритм Верле), і, таким чином, повністю описати рух системи атомів.

Нажаль, точного виразу для потенціальної енергії в загальному випадку просто не існує. В базовому підході вона задається так званими потенціалами міжатомної взаємодії, для знаходження яких було зроблено цілий ряд теоретичних наближень та співставлень з експериментальними даними [7–13]. Саме в цьому місці, в залежності від складності потенціалу міжатомної взаємодії, МД підхід поділяється на цілу низку методів.

Емпіричні потенціали. Цей тип потенціалів є чисельним або експериментальним наближенням взаємодії, що має місце в певному конкретному хімічному чи фізичному процесі чи системі. Вони достатньо добре описують слабку Ван-дер-Ваальсову [14], кулонівську взаємодії [15] та окремі властивості хімічних зв'язків. Проте цей тип потенціалів застосовується досить рідко через «вужьку спеціалізацію» окремого потенціалу (наприклад, потенціал Бренера для гідрокарбонатів).

Одночастинкові потенціали є найпростішими теоретичними наближеннями міжатомної взаємодії між двома просторово розділеними атомами. Цей тип потенціалів характерний для опису незв'язаних станів. Найпростішими з них є: потенціал Ленарда-Джонса [16],

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.3)$$

(r – це відстань між центрами частинок, ε – глибина потенціальної ями, σ – відстань, на якій енергія взаємодії рівна 0) та потенціал Морзе [17], які враховують лише Ван-дер-Ваальсівську взаємодію і механічне відштовхування атомів. Дещо складнішим є модель Борна для іонної решітки, яка враховує кулонівську взаємодію, відштовхування, спричинене принципом Паулі і дисперсійні сили. Проте даний тип опису досить грубий і в сучасній фізиці може використовуватися лише для ілюстрацій фізичних процесів.

Дещо точнішим теоретичним наближенням є так звані *багаточастинкові потенціали*, де враховується взаємодія трьох або більше атомів. Це означає, що взаємодія між двома атомами залежить від положення інших атомів. В такому випадку енергія системи не може бути знайдена як сума парних взаємодій атомів, адже враховується взаємодія, яка спричинена розподілом електронів і, відповідно, хімічними зв'язками в кристалі. На практиці це реалізується у вигляді функціонала електронної густини, який залежить від взаємного розташування групи атомів. Таким чином, при взаємодії двох атомів в кристалі, враховуються як парна взаємодія і атомів, так і електронна густина, зумовлена колективізацією атомів і хімічним зв'язком. Прикладами такого роду потенціалів є потенціал Джонсона [18], потенціал порядку хімічного зв'язку, ЕАМ та МЕАМ потенціали, що базуються на моделі зануреного атома, тощо.

Напівемпіричні потенціали. В даному підході міжатомна взаємодія представляється в вигляді матриць, отриманих із квантово-механічних міркувань. Проте елементи цих матриць були отримані експериментальним шляхом. Саме завдяки такому двоякому підході подібні потенціали і отримали

свою назву. Прикладом такого потенціалу є потенціал сильного зв'язку, який теж змінюється в залежності від модельованих атомів.

Для того, щоб поєднати позитивні риси обох – квантово-механічного і класичного підходу – було розроблено так звані *гібридні потенціали*. Найбільшою перевагою такого типу потенціалів є оптимальне співвідношення швидкості (отриманої за рахунок класичної фізики) і точності (як наслідок застосування першопринципних квантово-механічних міркувань). Оскільки квантово-механічні розрахунки на 1-2 порядки повільніші, ніж класні, невелика частина системи описується квантово-механічними методами, в той час як решта системи описується класичними потенціалами міжатомної взаємодії (особливо для іонного зв'язку або при відсутності хімічного зв'язку взагалі).

Останній тип МД підходу – це “*крупно-масштабна*” *молекулярна динаміка* (*Coarse-Grained Molecular Dynamics*). Ідея цього підходу досить проста: замість розгляду окремих атомів, розглядати групи атомів. Це є досить вигідним спрощенням в плані часу обчислень, якщо виникає необхідність моделювання досить великих систем. Особливо зручним він є тоді, коли група атомів приймає участь в хімічних реакції чи фізичному процесі як єдине ціле і перебудова структури не відбувається. Проте такий підхід теж має ряд недоліків, адже всі закони взаємодії мають бути отримані експериментальним шляхом.

Таким чином можемо сказати, що метод молекулярної динаміки є досить перспективним і корисним в практичному плані. Вже зараз даний метод широко використовується для моделювання атомного і кластерного наповнення наносистем (плівок, частинок і ін.) з використанням різних типів потенціалів, але найчастіше ЕАМ – потенціалів [19–23].

Проте основними проблемами такого підходу залишаються вибір потенціалу міжатомної взаємодії та одночасне спрощення алгоритму для збільшення швидкості обчислень. Надзвичайно корисним цей підхід є для наночастинок, де не існує чіткого розділення на поверхневі та об'ємні ефекти. Щодо моделювання дифузійних процесів, то такий метод може бути

використаний лише для невеликої кількості атомів (кілька тисяч, можливо десятки тисяч), що вимагає інших підходів до рішення цієї проблеми.

1.1.2 Методи Монте-Карло

Методами Монте-Карло (МС – англ. Monte Carlo) називають групу чисельних методів, заснованих на отриманні результату за рахунок багаторазового повторення стохастичного експерименту таким чином, щоб його ймовірнісні характеристики співпадали з аналогічними величинами досліджуваної задачі [24–26]. У випадку моделювання твердофазних реакцій певна елементарна подія (наприклад, скачок атома чи вакансії) повторюється багаторазово для однотипних чи багатотипних об'єктів, при чому ймовірність цієї події визначається фізичними параметрами об'єкта і системи.

Найбільш широке застосування в галузі матеріалознавства алгоритм Монте-Карло здобув у сферах визначення рівноважної структури або термодинамічних властивостей матеріалів [27]. Найперше застосування цього підходу для атомістичних систем росту і еволюції кристалів з використанням ймовірнісних правил для регулювання осадження, дифузії та інших перехідних процесів було зроблено в роботі Абрагама і Уайта [28], а потім також в роботі Джілмер і Беннема [29]. Протягом наступних 20-и років, проводились інтенсивні розробки і застосування в цій області [30–35]. У 90-ті роки термінологія для цього підходу встановилась як “Кінетичний метод Монте-Карло”, хоча на початку і навіть деякі недавні роботи, як правило, не використовували цей термін, і його можна знайти під іншими назвами [36–38].

Основною перевагою даного підходу є відносна швидкодія, яка досягається за рахунок співставлення неперервних просторових можливих позицій атомів певному набору дискретних точок (в найпростішому випадку – вузлів кристалічної решітки).

Для простоти розглянемо найпростішу задачу методу Монте-Карло в фізиці твердого тіла – моделювання впорядкування або розпаду бінарної твердофазної системи. Елементарною подією тут є стрибок атома між двома

рівноважними положеннями. В момент стрибка система вважається рівноважною. Це дозволяє застосовувати розподіл Больцмана до стрибків атома, згідно з статистичним змістом якого ймовірність елементарної події визначається виразом:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1.4)$$

де ΔE – зміна енергії системи за рахунок елементарної події (різниця між енергією системи після скачка (або в сідловій конфігурації в залежності від алгоритму) і до скачка атома). Таким чином, порівнявши ймовірність елементарної події з випадковим числом в інтервалі від нуля до одиниці, ми змінюємо стан системи, якщо випадкове число менше ймовірності (згідно з формулою 1.4), інакше система залишається без змін.

Найчастіше на практиці застосовується декілька варіантів обрахунку ймовірності елементарної події. При використанні рівняння (1.4) обчислювальний алгоритм називається *алгоритмом Метрополіса* [26]. Альтернативним варіантом є так званий *алгоритм Глаубера* [39], згідно з яким ймовірність елементарної події виражається наступним співвідношенням:

$$P = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (1.5)$$

Одним із недоліків описаних вище МК алгоритмів є те, що в результаті моделювання фізичні процеси описуються в модельному часі (Монте-Карло кроки), а не в реальному. Для того, щоб ліквідувати цей недолік було розвинуто *алгоритм кінетики Монте-Карло (residence time algorithm)*. Особливістю цього алгоритму полягає в тому, що ймовірність істинної елементарної події визначається через частоти всіх можливих елементарних подій. Таким чином, на кожному кроці чисельної схеми система змінює свій стан (відбувається стрибок атома), при цьому час необхідний на відповідну зміну кожен раз різний. В той же час, алгоритми Глаубера і Метрополіса [26] не передбачають такої

можливості. Тому для малоїмовірної події інколи доводиться досить довго чекати, щоб вона все ж таки відбулася, що є не раціональним для багатьох фізичних процесів.

Алгоритм кінетики Монте-Карло (residence time algorithm):

1) встановлюємо час $t = 0$;

2) формуємо список всіх можливих подій в системі. Частота кожної події

$$v_i = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right),$$

де v_0 – частота спроб виконати подію, $\Delta E = E_{saddle} - E_{before}$ – різниця енергії між вершиною потенціального бар'єру (сідловою точкою) та енергією до події (для i -тої події);

3) обраховуємо інтегральну функцію $U_i = \sum_{j=1}^i v_j$ для $i = 1, \dots, N$, де N - кількість можливих подій. Визначаємо U_N ;

4) генеруємо випадкове число R ($0 < R < 1$);

5) знаходимо подію i , що відбулася, для неї $U_{i-1} < RU_N < U_i$.

6) здійснюємо подію i ;

7) перераховуємо час системи $t = t + \frac{1}{U_N}$;

8) повертаємося до кроку 2.

Перевагою алгоритму кінетики Монте-Карло є те, що він дозволяє робити зміну стану системи на кожному кроці, але при цьому для кожної конкретної зміни час цієї зміни різний. В той же час, алгоритми Глаубера і Метрополіса не передбачають такої можливості, і якщо подія є малоїмовірною інколи доводиться досить довго чекати, щоб вона все ж таки відбулася, що є не раціональним і в багатьох задачах, не ефективним.

Однією з проблем Монте-Карло симуляції є проблема обрахунку зміни енергії системи ΔE . В описаних вище алгоритмах $\Delta E = E_{\text{після}} - E_{\text{до}}$. Але таке визначення є не зовсім коректним, а в деяких задачах, взагалі недієвим. На рис. 1.1 зображена схема переходу системи з одного стану в інший.

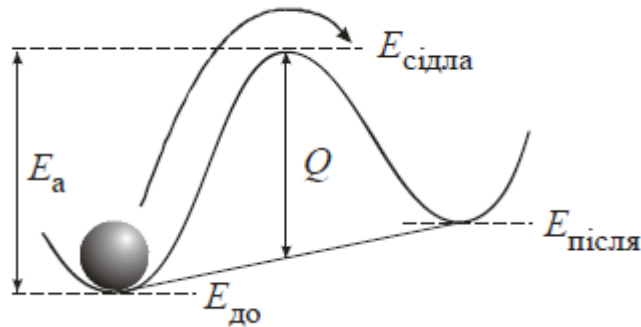


Рис. 1.1. Схема зміни конфігурації системи.

Тобто, насправді системі треба подолати не тільки зміну енергії $\Delta E = E_{\text{після}} - E_{\text{до}}$. Системі треба подолати потенціальний бар'єр висотою в E_a , який отримав назву активаційного бар'єру. Висота цього бар'єру може визначатися двома способами: або

$$E_a = E_0 - E_{\text{до}} \quad (1.6)$$

де енергія E_0 є сталою для системи, або ж

$$E_a = Q + \frac{E_{\text{після}} - E_{\text{до}}}{2} \quad (1.7)$$

1.1.3 Кінетичний метод середньопольового наближення

Для моделювання впорядкування та атомної міграції у впорядкованих сплавах часто використовують кінетичний метод Монте-Карло. Моделювання цим методом, однак, потребує багато обчислювального часу. Тому в даній роботі взято за основу альтернативний підхід, а саме кінетичний середньопольовий

метод (Kinetic Mean Field – КМФ). Дана модель була вперше запропонована Ж. Мартеном в 1990 [40], як квазіодновимірний алгоритм.

Основне кінетичне рівняння з роботи Мартена (записане для послідовності атомних площин – квазіодновимірна модель) є рівнянням балансу з самоузгодженими частотами стрибків:

$$\frac{dC_i}{dt} = -Z_v \left[C_i(1-C_{i-1})\Gamma_{i,i-1} - (1-C_i)C_{i-1}\Gamma_{i-1,i} + C_i(1-C_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - (1-C_i)C_{i+1}\Gamma_{i+1,i} \right] \quad (1.8)$$

Тут C_i - це ймовірність того, що у вузлі площини “ i ” знаходиться атом сорту А, $Z = Z_l + 2Z_v$ – загальна кількість найближчих сусідів, Z_l визначає кількість найближчих сусідів в центральній “ i ”-ій площині перпендикулярній до концентраційного градієнту, Z_v – кількість найближчих сусідів в “ $i+1$ ” (або “ $i-1$ ”) площині (рис. 1. 2).

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp\left(-\frac{E_{i,i+1}}{kT}\right) \quad (1.9)$$

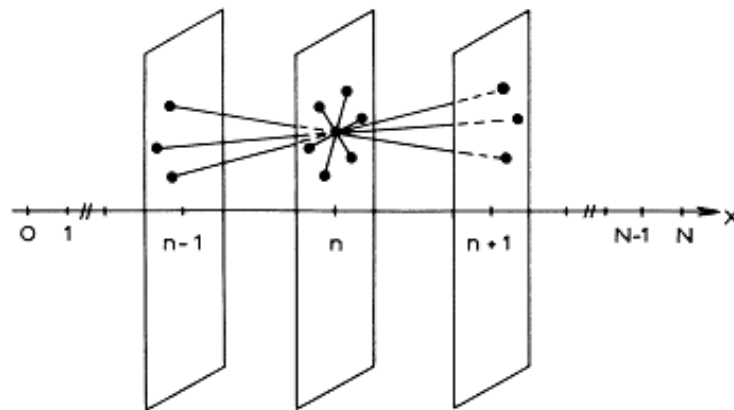


Рис. 1.2. Зв’язок сусідніх площин в квазіодновимірній моделі.

$\Gamma_{i,i+1}$ – це частота (ймовірність за одиницю часу) обміну атома сорту А в площині “ i ” та атому сорту В в площині “ $i+1$ ”. $E_{i,i+1}$ – різниця між енергією сідлової точки E^{saddle} і $\bar{E}_{i,i+1}$ – енергією взаємодії двох атомів з їх сусідами до обміну:

$$E_{i,i+1} = E^{saddle} - \bar{E}_{i,i+1} \quad (1.10)$$

Енергія сідлової точки E^{saddle} в моделюванні береться за константу (рівну нулю) для всіх обмінів, енергії $\bar{E}_{i,i+1}$ визначаються в наближенні середнього поля із використанням концентрацій у сусідніх вузлах і значень парних енергій взаємодії $V_{\mu\nu}$. У випадку бінарної системи, енергія взаємодії пари А-В з сусідами до обміну визначається як:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{i,i+1} = & Z_v C_{i+1} V_{AA} + Z_v (1 - C_{i+1}) V_{AB} + Z_v C_{i-1} V_{AA} + Z_v (1 - C_{i-1}) V_{AB} + \\ & Z_v C_i V_{AA} + Z_l (1 - C_i) V_{AB} + Z_v C_{i+2} V_{AB} + Z_v (1 - C_{i+2}) V_{BB} + \\ & Z_v C_i V_{AB} + Z_v (1 - C_i) V_{BB} + Z_l C_{i+1} V_{AB} + Z_l (1 - C_{i+1}) V_{BB} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Проробивши нескладні алгебраїчні маніпуляції з отриманим виразом, можемо переписати вираз для $E_{i,i+1}$:

$$\begin{aligned} E_{i,i+1} = E^0 - [Z_v (C_i + C_{i+2}) + Z_l C_{i+1}] (V_{AB} - V_{BB}) + \\ [Z_v (C_{i-1} + C_{i+1}) + Z_l C_i] (V_{AB} - V_{AA}) - (2Z_v + Z_l) (V_{AB} + V_{BB}) \end{aligned} \quad (1.12)$$

Повторивши аналогічні міркування для $E_{i+1,i}$, отримаємо:

$$\begin{aligned} E_{i+1,i} = E^0 - [Z_v (C_i + C_{i+2}) + Z_l C_{i+1}] (V_{AA} - V_{AB}) + \\ [Z_v (C_{i-1} + C_{i+1}) + Z_l C_i] (V_{BB} - V_{AB}) - (2Z_v + Z_l) (V_{BB} + V_{AB}) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Метод середньопольового наближення володіє як перевагами, так і недоліками в порівнянні з методами МД і МК. Основними перевагами є порівняно швидке виконання алгоритму і просте трактування результатів моделювання. Від результатів цієї моделі можна легко перейти до результатів МД моделі, визначивши концентрації як імовірності та задавши сорт атома у відповідності до цієї імовірності; зворотній же перехід неможливий. Серед недоліків відсутність можливості деформації решітки (як і в методі МК), що може бути значним недоліком в моделюванні багатьох фізичних процесів. Крім того, зважаючи на більшу кількість наближень моделі, можуть бути, певного роду, артефакти. Тому такі результати обов'язково потрібно порівнювати з результатами інших моделей, або з результатами фізичних експериментів.

1.2 Експериментальні методи напилення тонких наноплівки

Наноплівки, товщина яких не перевищує 10 нм, застосовуються для широкого кола існуючих і потенційних сфер, таких як: з'єднання матеріалів, мікроелектроніка (металізація при виготовленні мікросхем), оптика, енергозбереження і ін. Величезний потенціал даного роду плівок обумовлений унікальними властивостями, що не характерні для об'ємних матеріалів. Це пов'язано зі збільшенням впливу механізмів нуклеації плівки на її результуючі показники. Однак проблема управління властивостями наноплівок в процесі їх росту знаходиться в центрі уваги вчених вже кілька десятиліть. В даний час використовується кілька основних методів нанесення тонких плівок [41, 42]. Далі буде розглянуто найбільш поширені методи.

Метод магнетронного розпилення. Магнетронні системи відносяться до систем розпилення діодного типу, в яких розпилення матеріалу відбувається за рахунок бомбардування поверхні мішені іонами робочого газу, що утворюється в газі тліючого розряду. Висока швидкість розпилення, характерна для цих систем, досягається збільшенням щільності іонного струму за рахунок локалізації плазми біля поверхні мішені за допомогою сильного поперечного магнітного поля. Ця технологія призначена для нанесення тонких наноплівок на підкладку.

Метод магнетронного розпилення заснований на використанні схрещених магнітних і електричних полів для підвищення ефективності іонізації робочого газу й створення над поверхнею катода-мішені області щільної плазми. Розроблено три базові конструкції магнетронів. Всі вони – циліндрична, планарна і з кільцевим катодом (рис. 1.3) мають спільні риси. Ці конструкції являють собою двоелектродні розпилювальні системи, тобто містять анод і катод-мішень, виготовлений з матеріалу, що розпилюється, і перебуває під негативним потенціалом. У всіх випадках для формування плазми використовується магнітне поле, лінії якого перпендикулярні до ліній

електричного поля, мають значну кривизну й проходять через поверхню катода-мішені. Зона тліючого розряду щільної плазми низького тиску має замкнуту конфігурацію й локалізована над певною ділянкою поверхні катода-мішені, в області дії магнітного поля, де й відбувається активне розпилення матеріалу.

Області розряду в різних системах магнетронів мають неоднакову форму, тому й форми зони ерозії мішені, що являється однією з найважливіших характеристик магнетронів.

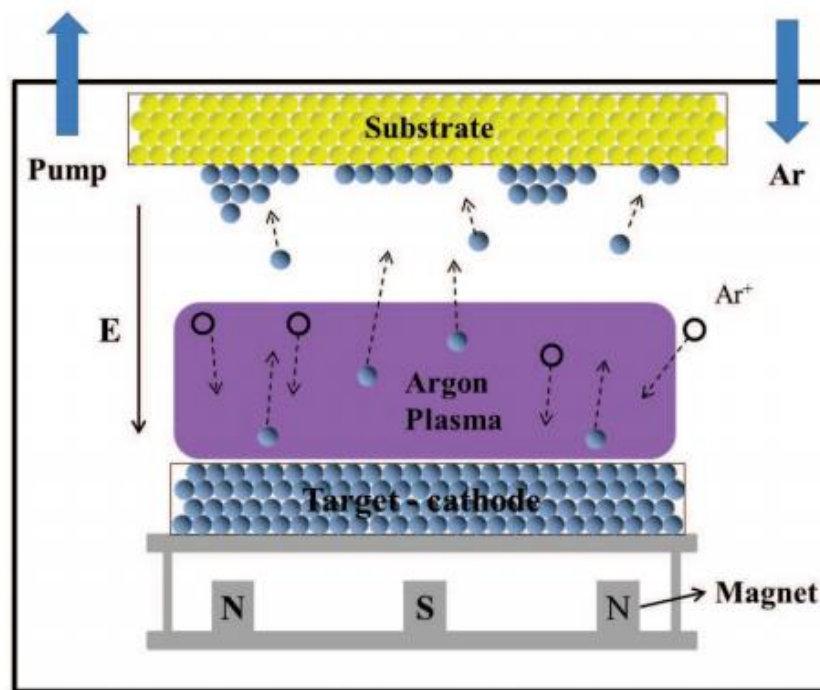


Рис. 1.3. Ілюстрація принципу магнетронного розпилення

Розглянемо принцип роботи магнетрону із плоскою мішенню. При включенні напруги між катодом і анодом при тиску робочого газу порядку 0.3 Па запалюється тліючий розряд. Іони з розряду, бомбардуючи катод, викликають емісію електронів. Прискорюючись електричним полем ці електрони підтримують розряд, і, під впливом поперечного магнітного поля, рухаються по складних циклоїдних траєкторіях. При цьому електрони потрапляють ніби у пастку: з одного боку, магнітне поле повертає їх на катод, а з іншого - поверхня катода їх відштовхує. Тривала циркуляція електронів сприяє посиленню процесу іонізації, концентрація іонів у поверхні катода росте. Плазма концентрується в області магнітного поля безпосередньо в мішені. Інтенсивність бомбардування

мішені іонами із плазми в такій конструкції і, отже, швидкість розпилення катода й нанесення плівок значно збільшуються.

Рух заряджених часток у плазмі, на якій накладені неоднорідні електричні й магнітні поля досить складний. Він складається зі спрямованого, дифузійного і дрейфового, переміщень, а також циклотронного обертання.

Термовакуумний метод напилення. Термовакуумний метод напилення для отримання тонких плівок базується на нагріванні речовини в вакуумі, до його активного випаровування і подальшої конденсації цих атомів на поверхні підложки [43]. До переваг методу осадження тонких плівок термічним випаровуванням відносяться висока чистота результуючого матеріалу (процес проводиться при високому та надвисокому вакуумі), універсальність (наносять плівки металів, сплавів, напівпровідників, діелектриків) і відносна простота реалізації. Обмеженнями методу є нерегульована швидкість осадження.

Суть методу термовакуумного напилення можна пояснити за допомогою спрощеної схеми установки, представленої на рис. 1.4.

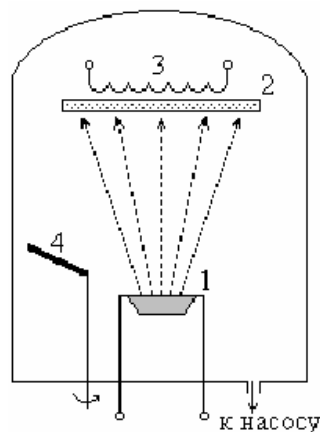


Рис. 1.4. Схема установки термовакуумного напилення

Речовину, що буде напилюватись, поміщають в пристрій нагріву – 1, де вона при досить високій температурі інтенсивно випаровується. У вакуумі, який створюється всередині камери, молекули речовини вільно і швидко поширюються в навколишній простір, досягаючи зокрема, поверхні підкладки – 2. Якщо температура підкладки не перевищує критичного значення, відбувається

конденсація речовини на підкладці, тобто зростання плівки. На початковому етапі випаровування, щоб уникнути забруднення плівки за рахунок домішок, адсорбованих поверхнею речовини, а також для виведення випарника на робочу температуру використовується заслінка – 4, що тимчасово перекриває потік речовини на підкладку. Залежно від функціонального призначення плівки в процесі осадження контролюється час наплення, товщина, електричний опір або інший параметр. По досягненні заданого значення параметра заслінка знову перекриває потік речовини і процес росту плівки припиняється. Нагрівання підкладки перед напленням сприяє десорбції адсорбованих на її поверхні атомів, а в процесі осадження створює умови для поліпшення структури зростаючої плівки.

Катодне розпилення. Конструкція установки для катодного розпилення, зображеної на рис. 1.5, складається з газорозрядної камери – 1, в яку вводиться робочий газ (досить часто аргон) під тиском 1-10 Па; катоду – 2, що виконує функцію мішені, що розпилюється; аноду – 3 і закріпленої на ній підкладки – 4. Між анодом і катодом подається постійна напруга величиною кілька кіловольт, що забезпечує створення в міжелектродному просторі електричного поля напруженістю порядку 0.5 кВ/см. Анод заземлений, а від’ємна напруга до катода подається через ізолятор – 5. Щоб виключити забруднення скляного ковпака камери, поблизу катода закріплюють екран – 6.

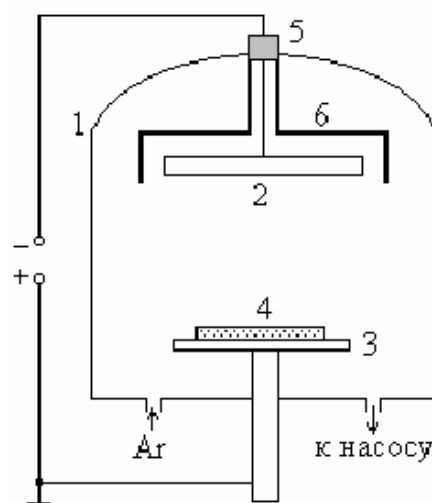


Рис. 1.5. Схема установки для катодного розпилення

Електричне поле, що існує між катодом і анодом, прискорює електрони, що утворюються в міжелектродному просторі в результаті фотоемісії з катоду, автоелектронної (польової) емісії, впливу космічного випромінювання або інших причин. Якщо енергія електронів перевищує енергію іонізації молекул робочого газу, то в результаті зіткнення електронів з молекулами газу виникає газовий розряд, тобто утворюється газорозрядна плазма. Плазма, що утворюється внаслідок газового розряду складається з електронів, іонів і нейтральних молекул робочого газу. Іони під впливом електричного поля прискорюються і бомбардують катод-мішень. Якщо енергія іонів перевищує енергію зв'язку атомів мішені, то відбувається її розпорошення. Крім вибивання атомів з поверхні мішені, іони здатні вибити з неї вторинні електрони (вторинна електронна емісія). Ці вторинні електрони прискорюються і іонізують молекули робочого газу. Іони, що при цьому утворюються бомбардують мішень, викликаючи вторинну електронну емісію, і процес повторюється. Таким чином, газовий розряд підтримує сам себе і тому називається самостійним тліючим розрядом.

Реактивне іонно-плазмове розпилення. Суть методу полягає в тому, що мішень із розпилюваного матеріалу бомбардують швидкими іонами газу; при цьому з її поверхні вибиваються атоми, які осаджуються на підкладку, що знаходиться близько до мішені [44].

Для джерел іонів використовують плазму тліючого розряду, що виникає в атмосфері інертного газу. Склад плазми, енергія іонів і характер процесів взаємодії розпалюваної речовини з плазмою і матеріалом підкладки визначають властивості одержаних тонких діелектричних плівок. За допомогою метода іонно-плазмового розпилення одержують плівки того ж хімічного складу, що і матеріал, який використовують для розпилення.

Системи для іонно-плазмового розпилення називають трьохелектродним або тріодним. Запалювання розряду здійснюють за допомогою високочастотного трансформатора Тесла, а при досить великому термоелектронному струмі розряд виникає сам або треба лише невелике додаткове підвищення анодної напруги.

Великою перевагою іонно-плазмового напылення є його універсальність, можна регулювати швидкість напылення з мішені. Розпилювати можна як чисті напівпровідникові матеріали (кремній та інші), так і напівпровідникові сполуки (наприклад, сульфід кадмію). Також однією з переваг методу є його неінерційність. Неінерційність полягає в тому, що розпилення починається зразу при подачі напруги і після її відключенні розпилення припиняється повністю.

Одержані таким чином плівки мають велику міцність і хорошу однорідність і не кришаться при розрізанні підкладки на пластини. При високочастотному розпиленні немає необхідності нагрівати підкладку, так як найбільша швидкість осадження при цьому досягається при температурі підкладки 313 К.

Молекулярно-променева епітаксія (МВЕ – від англ. Molecular beam epitaxy) [46, 47]. При використанні даного методу тонкі монокристалічні шари формуються за рахунок реакцій між молекулярними або атомними променями і нагрітої монокристалічної підкладки. Висока температура підкладки сприяє міграції атомів по поверхні, в результаті якої атоми займають строго визначені положення. Цим визначається орієнтовний ріст і формування плівки на монокристалічній підкладці. Епітаксія залежить від співвідношення між параметрами решітки плівки і підкладки, правильно обраних співвідношень між інтенсивностями падаючих променів і температури підкладки.

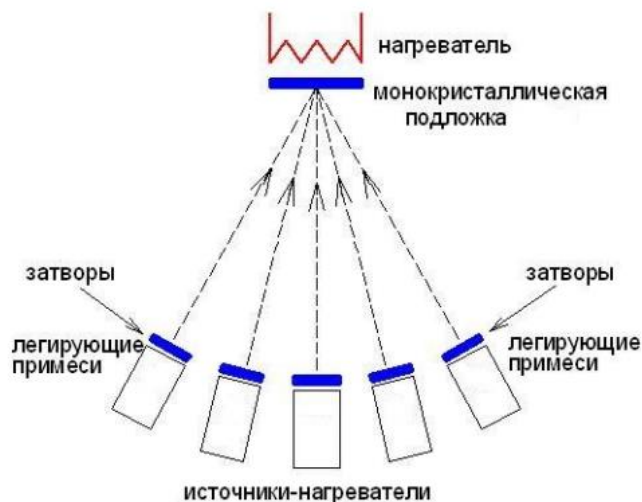


Рис. 1.6. Схема молекулярно-променевої епітаксії

Молекулярно-променева епітаксія характеризується малою швидкістю росту і відносно низькою температурою росту, порівняно з іншими технологіями. Однак має високу точність задання концентрації легуючих домішок. Даний метод полягає в осадженні випаруваних елементарних компонентів на підігріту монокристалічного підкладку. Цей процес ілюструється на рис. 1.6, на якому наведені основні елементи для отримання з'єднання.

1.3 Класифікація структурних зон Мовчана-Демчишина

Модель структурних зон Мовчана-Демчишина найчастіше реалізується у випадку масивних конденсатів, що отримані високошвидкісними методами осадження (електронно-променеве, лазерне осадження(напилення)).

Мовчана і Демчишин при дослідженні конденсатів тугоплавких з'єднань, отриманих методом електронно-променевого осадження, встановили існування трьох характерних структурних зон, що розділяються граничними температурами T_1 і T_2 , рівними 0.22–0.26 і 0.45–0.5 температури плавлення осадженого матеріалу [48].

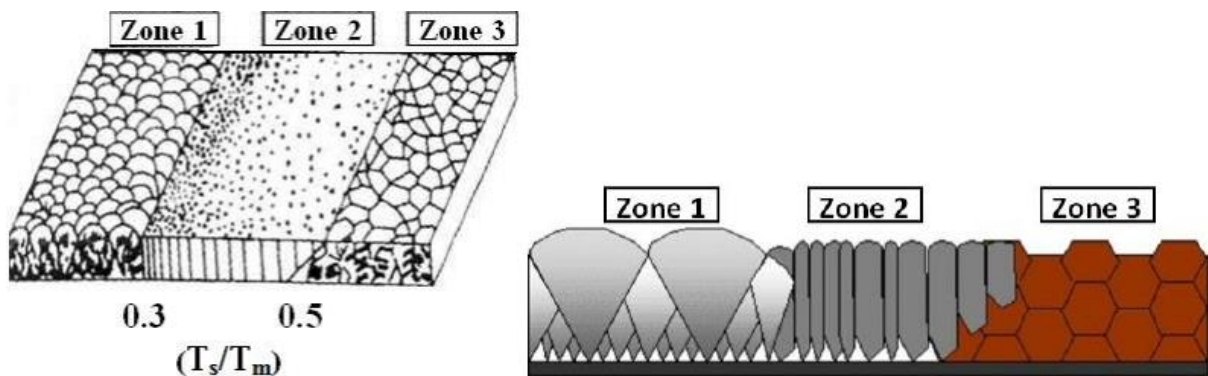


Рис. 1.7. Модель структурних зон Мовчана-Демчишина

В першій структурній зоні ($T_{\text{підкладки}} < T_1$) поверхня конденсатів має характерну куполоподібну структуру. В перерізі матеріал конденсату першої зони складається із конусоподібних кристалітів, з'єднання яких проходить без явно виражених міжкристалічних границь. В околі температури T_1 спостерігається перехід до стовпчатих кристалітів другої структурної зони, що супроводжується

зменшенням мікротвердості і розмірів кристалітів. В конденсатах другої зони рентгенографічно було встановлено наявність текстури росту. При температурах підкладки більше вище T_2 реалізується третя структурна зона, в якій утворюються рівноосьові кристаліти, при цьому міцність і пластичність матеріалу конденсату відповідає значенням, що характерні для рекристалізованих масивних зразків.

Існування таких структурних зон пояснюється різним характером рекристалізаційних процесів, що протікають в процесі осадження. В третій зоні визначальну роль впливу на структуру конденсатів мають процеси об'ємної рекристалізації. У другій зоні спостерігається поверхнева рекристалізація тонких шарів конденсату по мірі їх наростання. В першій зоні рекристалізаційні процеси не отримують розвитку, ріст кристалів відбувається за рахунок атомів, що попадають на поверхню із газоподібної фази.

1.4 Фазові перетворення в наносистемах

Наносистеми в даний час є предметом багатьох досліджень [49–56]. Вони мають фундаментальної та прикладної інтерес, так як розглядаються у багатьох експериментальних випадках (таких як вакуумне випаровування, гетерогенний каталіз, наноелектроніка, синтез наддрібних порошоків, наноструктур, виробництво нанокристалів, тонких плівок, покриттів та ін.). Коли розмір систем зменшується до діапазону нанометрів, виникають нові властивості [57–59]. Експериментально встановлено, що в діапазоні нанометрів, температура переходу зменшується зі зменшенням розміру.

У випадку моделювання наносистем, існування переходів тверде тіло – рідина передбачали деякі автори на основі розрахунків методом МД [60, 61] так і методом КМК [62, 63]. Порівнюючи коефіцієнти самодифузії в наносистемах аргону (з кількістю атомів рівною 15, 30, 45, 60, 80, 100) і значного об'єму рідини в потрійній точці, в роботі [61] було зроблено висновок, що кожна система, що розглядалась, була в рідиноподібному стані при температурах від 68 К до 71 К.

Разом з тим спостереження траєкторії руху атомів при температурі 25 К показали, що дані системи є твердими тілами. Оскільки залежність коефіцієнта самодифузії від оберненої температури не вказувала на будь-які фазові перетворення і радіальна функція розподілу не виявила жодних температурних особливостей, було зроблено припущення, що фазові перетворення проходять в наносистемах поступово. Однак автори роботи [60] зробили протилежні висновки. На їхню думку, кластери розплавляються не шляхом поступової зміни конфігурації від поверхні до центру, а різкою перебудовою ядра, оточеного невпорядкованим поверхневим шаром певної товщини. А явище пониження точки плавлення наносистеми по відношенню до масивного кристалу було пояснено більшим відношенням поверхні до об'єму нанокластерів, які розглядались [60].

Якщо екстраполювати всі ці прості аргументи на структуру матеріалів, можна зробити висновок, що їх фазова діаграма повинна відрізнитися від діаграм для матеріалів великого об'єму [64, 65]. Це має величезне значення, з фундаментальних і прикладних точок зору, оскільки багато фізичних та хімічних властивостей наносистем залежать від їх точної стехіометрії. При зміні температури, можуть мати місце фазові переходи першого роду. Як правило, вони починаються із зародків нової фази. У звичайному трактуванні нуклеації, передбачається, що об'єм речовини досить великий, тому немає ніяких проблем з постачанням речовини в процесі нуклеації. У наносистемі, загальна кількість речовини одного з хімічних компонентів може бути занадто малою для синтезу критичного зародка. Зокрема це значить, що при нуклеації в наносистемах не можна нехтувати збідненням системи, викликаним самим процесом нуклеації. Було теоретично показано, що процес нуклеації може відрізнитися від звичайного об'ємного випадку [66–69].

У багатьох технологічних процесах, в результаті твердофазних реакцій чистих матеріалів нанесених тонкими плівками один на одну, утворюються проміжні фази. Прийнято вважати, що під час термічної обробки таких структур, формуються і далі ростуть плівки зі стехіометричним складом, або, якщо такі

плівки вже існують, то вони продовжують свій ріст. Але в роботі [70] було показано, що в багатьох випадках у сильно неоднорідних системах формування і ріст шарів проміжної фази починається далеко від стехіометричних значень. Крім того, вже існуючі шари зі стехіометричним складом можуть розчинятися в подальшому при зміні стехіометрії. Дані результати є важливими насамперед для нанотехнологій, де використовуються сполуки, що утворюються на ранніх стадіях твердофазних реакцій. Неоднорідні системи розглядаються також в [71], де досліджується зв'язок зміни складу компонентів і впорядкування на початковому етапі взаємної дифузії. У феноменологічній моделі передбачається, що коефіцієнт дифузії експоненціально залежить від локального параметра порядку. Релаксація локального параметру порядку описуються лінійною залежністю взаємодії з рівноважним параметром порядку в залежності від локального складу. Ця схема призводить до немонотонному упорядкуванню для певного діапазону параметрів. Монте-Карло моделювання упорядкування в процесі взаємної дифузії для квадратних і трикутних ґраток дають подібні результати. Крім того, в зоні контакту спостерігаються локальні осциляції упорядкованих доменів. Було встановлено, що таке немонотонне упорядкування є типовим для неоднорідних систем, а величина відхилення від монотонного упорядкування залежить від початкового концентраційного кроку на інтерфейсі дифузійної пари.

1.5 Формування і конкуренція фаз при взаємній дифузії

Проблема послідовності росту і конкуренції фаз у реакціях в тонких плівках при взаємній та реакційній дифузії залишається на даний момент повністю не вирішеною, що пов'язано з проблемою морфології еволюції на початкових стадіях реакції. Відомо, що реакційна дифузія в тонких плівках зазвичай демонструє послідовне формування фаз. Незважаючи на існування кількох стабільних проміжних фаз на рівноважній діаграмі, зазвичай, лише один шар фази спостерігається на контакті. Наступна фаза з'являється або принаймні стає

видимою після того як один із залишкових компонентів вичерпується, і перша фаза не має більше матеріалу для росту, стаючи при цьому матеріалом для формування другої фази, тощо. Така послідовність росту фаз має щонайменше чотири можливі пояснення:

"Повільне зростання". Перша фаза росту зазвичай має максимальну дифузійність і, отже, швидко росте. Інші фази, що мають нижчу дифузійність, ростуть навіть повільніше, ніж вони могли б це робити поодиноці, без швидко зростаючого сусіда.

"Дифузійне пригнічення критичних зародків". Будь-яка фаза може починати рости лише із зародку певного критичного розміру. Але, оскільки ці зародки (утворені в результаті гетерофазних флуктуацій) з самого початку знаходяться в різко неоднорідній системі і, отже, беруть участь у дифузійних взаємодіях, вони можуть зменшуватися до некритичного розміру (нестабільного по відношенню до розчинення) за рахунок дифузійного придушення сусідньої швидко зростаючої фази.

"Міжфазні бар'єри та конкуренція фаз". Вважається, що міжфазні бар'єри є причиною початкового лінійного росту фази. У випадку утворення однієї фази, міжфазні бар'єри просто сповільнюють швидкість формування фази, що робить залежність лінійною замість параболічної. У випадку двох фаз, бар'єри можуть зробити швидкість зростання певної фази формально від'ємною, навіть за нульовою товщиною, що означає, що ця фаза буде повністю відсутня. Обидві моделі передбачають критерій пригнічення/росту та певну критичну товщину першої фази, при якій ріст інших фаз пригнічується.

"Термодинамічне пригнічення нуклеації у різкому градієнті концентрації". Нуклеаційний бар'єр залежить від градієнта концентрації в дифузійній зоні, що робить формування і ріст фази неможливим на початковому етапі взаємної дифузії.

1.6 Вплив нерівноважних вакансій на взаємну і реакційну дифузію

Поняття «нерівноважні вакансії», як правило, відносять до процесів утворення Френкельових пар при опроміненні, або до стоків вакансій після відпалювання. Проте, вплив нерівноважних вакансій може бути суттєвим без будь-якого опромінення, в процесах взаємної і реакційної дифузії. У цих випадках нерівноважний просторовий розподіл вакансій генеруються за рахунок різниці парціальних коефіцієнтів дифузії ($D_A - D_B$) і / або при русі міжфазних границь шару проміжної фази, яка починає рости. У 1973-1974 рр. А. Назаров і К. Гуров представили строгий детальний аналіз взаємної дифузії в бінарних сплавах з нерівноважними вакансіями, але без урахування явного впливу джерел та стоків вакансій [72]. У даній теорії еволюція профілю концентрації визначається в основному альтернативний коефіцієнт:

$$D_{NG} = \frac{D_A^* D_B^*}{C_A D_A^* + C_B D_B^*} \varphi, \quad \varphi = \frac{C_A}{kT} \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} \quad (1.14)$$

замість загальновідомого коефіцієнта Даркена

$$\tilde{D} = (C_A D_B^* + C_B D_A^*) \varphi \quad (1.15)$$

де C_B , C_A – мольні частки компонентів, D_B^* , D_A^* – коефіцієнти самодифузії компонентів А і В відповідні, а φ – термодинамічний множник. Рівняння (1.15) аналогічне паралельному з'єднанню, і керується за допомогою найшвидшого компонента. Рівняння (1.14), аналогічне послідовному з'єднанню, і керується за допомогою повільного компонента. У загальному випадку опис відповідає в якійсь мірі об'єднанню паралельного і послідовного з'єднання, в залежності від потужності джерел та стоків вакансій.

Вплив нерівноважних вакансій на реакційну дифузію розглядається в роботі [73], де представлено нову модель реакційної дифузії для бінарної системи за наявності в ній нерівноважного розподілу вакансій. В роботі розглянуто та проаналізовано вплив джерел/стоків вакансій на кінетику реакційної дифузії.

Показано, що зростання товщини фази відбувається з більшою швидкістю в тому випадку, коли джерела і стоки вакансій діють не тільки на міжфазних межах, але і в об'ємі фази, що росте. Врахування нерівноважних вакансій при моделюванні реакційної дифузії особливо важливе для систем, компоненти яких мають значну відмінність дифузійних рухливостей.

У роботі [74] описується взаємна дифузія в сплавах з довільною величиною стоків вакансій, а також аналізується процес взаємної дифузії з врахуванням кінцевого часу релаксації вакансійної підсистеми. В ній було показано, що в загальному випадку взаємна дифузія описується нелокальним рівнянням, а закон дифузії на деякій стадії відрізняється від параболічного, являючи собою перехідний етап між параболічними залежностями з різними константами.

1.7 Висновки до першого розділу

У даному розділі зроблений огляд сучасних методів на різних рівнях мультимасштабного моделювання, огляд експериментальних методів нанесення покриттів та утворення мультишарових фолій, огляд сучасних уявлень про кінетику фазових перетворень у системах, огляд робіт із моделювання ролі нерівноважних вакансій у процесах взаємної і реакційної дифузії.

Серед моделювальних методів детально аналізуються: основи методу молекулярної динаміки; основи методу КМК, з використанням не лише стандартного алгоритму RTA (Residence Time Algorithm), але також класичних алгоритмів Метрополіса та Глаубера; крім того, описується розвинута Ж. Мартеном і групою угорських фізиків модифікація методу середнього поля.

Серед експериментальних методів нанесення плівок розглядаються особливості і можливості методів магнетронного розпилення, термовакуумного методу напилення, катодного і реактивного іонно-плазмового розпилення, CVD-процесу напилення та молекулярно-променевої епітаксії.

У цій частині розглядається відома класифікація Мовчана, яка пов'язує структуру осаджених плівок із швидкістю осадження і з температурою підложки.

Оскільки в роботі будуються моделі фазових перетворень, які можуть починатись ще в процесі осадження і далі продовжуватись в процесі відпалювання то у першому розділі розглядаються концепції конкуренції фаз. На початкових стадіях реакції дифузії в наносистемах важливу роль відіграють нерівноважні ефекти, зокрема, значні локальні відхилення концентрацій вакансій від рівноважних значень. Подібні ефекти призводять до того, що на початкових стадіях дифузії ці процеси керуються не швидким, а повільним компонентом.

РОЗДІЛ 2

МД МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ ПОСЛІДОВНОМУ НАПИЛЕННІ НАНОПЛІВОК (NI -AL)

Дослідження, представлене в даному розділі роботи, ініційоване задачами керування параметрами реакцій СВС (самопоширюваного високотемпературного синтезу). [75]. СВС, є одним із найбільш перспективних напрямків в сучасному матеріалознавстві. На практиці можуть застосовуватись як сам процес СВС, так і матеріали, отримані в процесі СВС. Сам процес є екзотермічним, при якому, до того ж, вся теплота виділяється з короткої час. Тому вже зараз СВС починає використовуватися для з'єднання матеріалів шляхом локального припаювання в мікроелектроніці. При цьому нагрівання відбувається локально, в місці розташування багатошарової нанофольги нікель-алюміній, виділене тепло використовується лише для плавлення припою в конкретній точці схеми. Інтенсивно досліджується можливість з'єднання, наприклад інтерметалідних матеріалів із нікель-алюмінію фольгами нікель-алюміній. Речовини, які синтезуються методом СВС, характеризуються набором оптимальних і ефективних властивостей. Дані властивості досягаються наявністю в структурі речовин фаз, що взаємодоповнюються комплексами фізико-хімічних, механічних та інших параметрів. Основною задачею високотемпературного синтезу традиційно є отримання порошкових композитних матеріалів для їх використання в якості різноманітного захисного покриття, з використанням методів плазмового, магнетронного чи детонаційного напилення [19, 21, 76]. Використання СВС реакцій нині істотно обмежується відсутністю надійного прогнозування кінетики реакції, фазового складу та морфології продуктів реакції. Зокрема, відомо, що ВСС-реакції в системі суттєво залежать від умов приготування та подальшого зберігання фольг [77]. Виникає питання, як дані умови можуть вплинути на еволюційний шлях системи. Тому існує необхідність розробки фізичної моделі, яка б адекватно і якісно описувала

даний процес, а також процес фазоутворення на контакті наноплівки, дозволяла підбирати геометричні і дифузійні параметри нанорозмірних фольг.

Наноплівки для мультишарових нанофольг найчастіше формуються за допомогою методу напилення одного металу на інший. В процесі такого напилення на контакті можуть виникати різні структури, від появи або не появи яких може змінюватись механізм утворення фаз на інтерфейсі металів. В даній роботі досліджується проблема впливу температури, густини потоку на формування структур на контакті під час такого напилення.

Одним з шляхів вирішення окресленої проблеми є моделювання процесу напилення на атомному рівні методом молекулярної динаміки (МД). В свою чергу постає необхідність в аналізі та дослідженні характеристик, що можуть впливати на результати напилення, а також поясненні причин появи тих чи інших структур на контакті [78].

2.1 Модель зануреного атому в МД

Як було сказано в попередньому розділі, в основі методу МД лежить модельне уявлення про багатоатомну систему, як про систему матеріальних точок, поведінка кожної з яких описується класичними рівняннями руху Ньютона (або Гамільтона). Для повного опису руху системи атомів необхідною і достатньою умовою є запис виразу потенціальної енергії кожного атома системи в довільній просторовій конфігурації. В базовому підході вона задається потенціалами міжатомної взаємодії, для знаходження яких на практиці робиться цілий ряд теоретичних наближень та співставлень з експериментальними даними. У найпростішому теоретичному наближенні міжатомної взаємодії використовують одночастинкові потенціали, прикладом якого є потенціал Леннарда-Джонса. Використання такого потенціалу є виправданими коли електронні хмари, відповідальні за притягування та відштовхування у між атомній взаємодії, залишаються близькими до окремих атомів. У металах це не так, і валентні електрони можуть бути розподілені серед атомів. Це потребує

потенціалів, що б враховували локальну електронну густину i , отже, мали багаточастинковий характер.

Зручним способом опису такої взаємодії є потенціал зануреного атому або модель зануреного атому (EAM – Embedded-atom model) [79, 80]. Цей потенціал складається з двох частин: парної взаємодії між атомами (насправді іонами), що явно не залежить від електронної густини, і багаточастинкового доданка, який залежить від локального значення електронної густини в точці, де знаходиться атом. Введення багаточастинкової взаємодії може привести до істотних змін в механічних властивостях твердого тіла, в порівнянні з моделями, в основі яких лише парні взаємодії. Наприклад властивості модуля пружності при зсуві і енергія утворення вакансій, не можуть бути охарактеризовані правильно, якщо використовуються тільки парні взаємодії. Розглянемо спрощену версію EAM-потенціалу, що можна виразити в термінах аналітичних функцій [81].

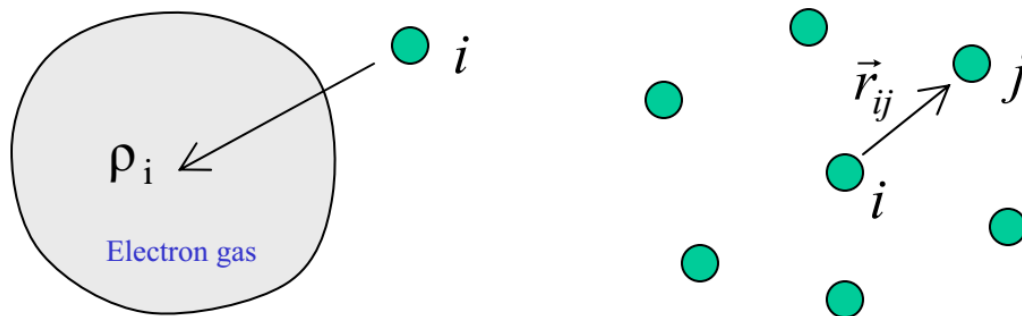


Рис. 2.1. Модель зануреного атому, як сума функцій електронної густини і парної взаємодії

Дві частини потенціальної енергії для кожного атома i можна виразити як

$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (2.1)$$

де $\phi_{ij}(r_{ij})$ – парний потенціал незалежний від густини, а F – нелінійна функція локальної густини ρ_i , яка визначається як сума по сусідах i -того атома локальних зважених функцій $w(r)$,

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} w_j(r_{ij}), \quad (2.2)$$

Нелінійність функції F необхідна для того, щоб внести багаточастинковий характер. інакше вона буде просто парними доданком. Парний потенціал має форму

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_{lj}(r) & r < r_s \\ \varphi_{sp}(r) & r_s \leq r < r_m \\ 0 & r \geq r_m \end{cases}, \quad (2.3)$$

де $\varphi_{lj}(r)$ це потенціал Леннарда-Джонса, але інший потенціал також може бути використаний. Функція

$$\varphi_{sp}(r) = -a_2(r_m^2 - r^2)^2 + a_3(r_m^2 - r^2)^3, \quad (2.4)$$

є кубічним сплайном (по змінній r^2), яка вводиться для того щоб забезпечити плавне спадання парної взаємодії до нуля в діапазоні від r_s до r_m . Ця умова виконується, якщо функції φ_{lj} та φ_{sp} задовольняють наступним рівнянням

$$\begin{aligned} \varphi_{lj}(r_s) &= \varphi_{sp}(r_s) \equiv \varphi_s \\ \varphi'_{lj}(r_s) &= \varphi'_{sp}(r_s) \equiv \varphi'_s, \\ \varphi''_{lj}(r_s) &= \varphi''_{sp}(r_s) \equiv 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Радіус обрізання r_m , вводиться так само як і в інших МД підходах, щоб зменшити обчислювальні затрати. Вагові функції $w(r)$, що описують локальну густину (2.2) мають сферичну симетричну форму

$$w(r) = \begin{cases} \frac{1}{d(d+1)} e^{\left(\frac{r_m^2 - r^2}{r_m^2 - r_0^2}\right)^2} & r < r_m \\ 0 & r \geq r_m \end{cases}, \quad (2.6)$$

де d – це розмірність системи (2 або 3), $e = \exp(1)$, а $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ відповідає мінімуму функції φ_{ij} . При $r = r_0$, значення відповідають стану при нульовому тиску, за умови, що діапазон взаємодії охоплює лише найближчих сусідів.

2.2 Модель наплення

Як показали нещодавно проведені молекулярно-динамічні експерименти Ф. Бараса і О. Політано [82–84], безпосередній контакт монокристалу Ni і монокристалу Al може призводити до появи неупорядкованої першої фази. Є підстави вважати, що ця перша фаза може бути рідкою. Однак, якщо попереднє створення мультишарового зразка призводить до утворення сполук у твердому розчині на інтерфейсі між Ni та Al, то шлях подальшої еволюції може значно змінитись. Якщо рідкий розчин не виникне як перша фаза, то зміниться механізм зародкоутворення і наступної фази, тому дуже важливо дослідити, яка структура виникне або може виникнути на контакті Ni та Al у випадку наплення одного металу на інший. При цьому стан контакту зон Ni і Al сильно залежить від умов наплення (температура, густина потоку). Тому є необхідність у дослідженні характеристик, що можуть впливати на результати наплення, а також поясненні причин появи тих чи інших структур на контакті.

Ця проблема аналізується методом МД з використанням потенціалу ЕАМ (embedded-atom method – метод зануреного атому). ЕАМ потенціал для методу МД, який ми використовуємо для системи Ni-Al, був розроблений Ю. Мішиним [85] для інтерметалічної сполуки B2-NiAl. Цей потенціал також широко використовується й для інших структур таких як: L1₂– Ni₃Al, Ni, Al.

Моделювання процесу наплення здійснювалось за допомогою програмного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), який є вільно поширюваним програмним забезпеченням для моделювання методом молекулярної динаміки [86, 87]. Для візуалізації

результатів моделювання використовувалось програмне забезпечення OVITO (Open Visualisation Tool) [88].

В ході моделювання методом МД було проведено ряд експериментів процесу наплення при різних температурних режимах [89–92]. Проведені нами комп'ютерні експерименти можна розділити на три групи: 1) різна густина потоку наплення, 2) різна температура підкладки при напленні, 3) різна послідовність наплення нікелю або алюмінію. Основні результати комп'ютерного моделювання було представлено у вигляді деревовидної структури показано на рис. 2.2.

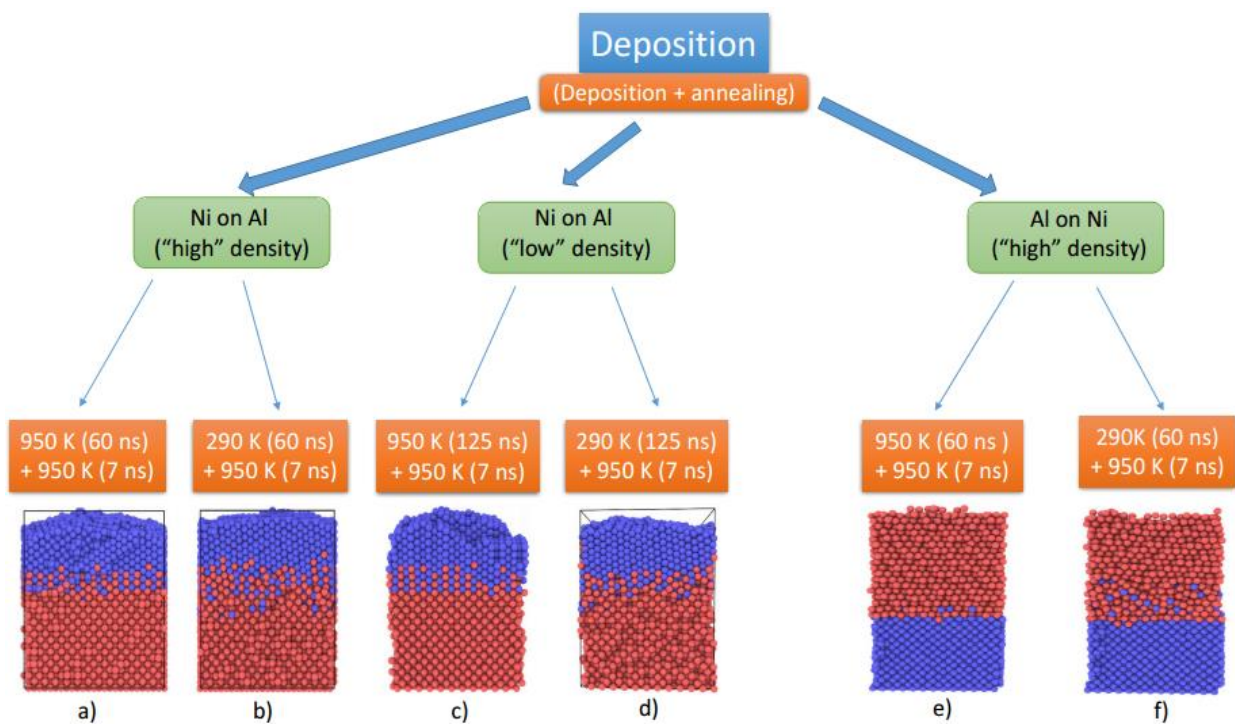


Рис. 2.2. Деревовидна структура результатів МД моделювання після наплення і відпалу. Хімічний аналіз (карта компонентів): Ni – блакитні сфери, Al – червоні сфери.

В групі експериментів, де відбувалось наплення атомів нікелю на підкладку з атомів алюмінію, система складалась з 11448 атомів. Підкладку з Al мала наступні параметри: тип ґратниці – ГЦК, параметр порядку $a = 4,05 \text{ \AA}$ орієнтація – (001), висота $h \approx 30 \text{ \AA}$, довжини $L_x = L_y = 50,46 \text{ \AA}$. У випадку наплення атомів алюмінію на підкладку з атомів нікелю система складалась

з 10625 атомів. Підкладинка з *Ni* мала наступні параметри: тип ґратниці – ГЦК, параметр порядку $a = 3,52 \text{ \AA}$ орієнтація – (001), висота $h \approx 30,8 \text{ \AA}$, довжини $L_x = L_y = 40,5 \text{ \AA}$. В напрямках *OX* та *OY* було застосовано періодичні граничні умови. В процесі напилення атоми нікелю (алюмінію) з’являлись на висоті 6 нм над поверхнею підкладинки у випадковому місці в межах площини розміром $[0, L_x; 0, L_y]$ з періодом в 25 нс. В першому випадку 5000 атомів нікелю було напилено на підкладинку з 6448 атомів алюмінію, в іншому випадку 5000 атомів алюмінію було напилено на підкладинку з 5625 атомів нікелю. Початкова швидкість атомів, що напилювались, складала $v = 900 \text{ м/с}$, напрям швидкості був перпендикулярний до площі поверхні підкладинки. Моделювання проводилось в умовах *NVT*-ансамблю за температури підкладинки 950 К (290 К). Спочатку протягом 60 нс відбувалось напилення (перший етап), після цього протягом 7 нс підтримувалась постійна температура 950 К (другий етап). Дані експерименти були повторенні для відносно більш низької густини потоку напилення, період, з яким з’являлись атоми, був подвоєний до 50 нс, а час процесу напилення збільшився до 125 нс.

2.3 Вплив температури, порядку і потоку напилення на фазовий склад покриття

Для групи експериментів послідовності напилення “Ni/Al” було змодельовано напилення при високій і низькій густині потоку, а для послідовності “Al/Ni” лише з високою густиною потоку. Слід відмітити, що як висока, так і низька густина потоку в модельних експериментах є відносними, і за величиною є набагато більшими за густину потоку в реальних експериментах (в силу обмежених обчислювальних ресурсів). Зокрема числове значення високої густини потоку напилення складало 3.33×10^9 атомів/нм² с, а низької густини напилення було 1.6×10^9 атомів/нм² с. Крім густини в експериментах змінювалась також і температура підкладинки: в першому випадку напилення відбувалось

при температурі 950 K з подальшим відпалом за тієї ж температури, в іншому випадку напилення відбувалось за кімнатної температури 290 K з подальшим відпалом при 950 K .

Результати моделювання з позначенням структури показані на рис. 2.3. Для визначення локальної структури ґратниці на всіх етапах моделювання використовувався адаптивний метод a-CNA (Adaptive Common Neighbor Analysis) [93]. Кожна структура позначена відповідним кольором на схемі. (рис. 2.4).

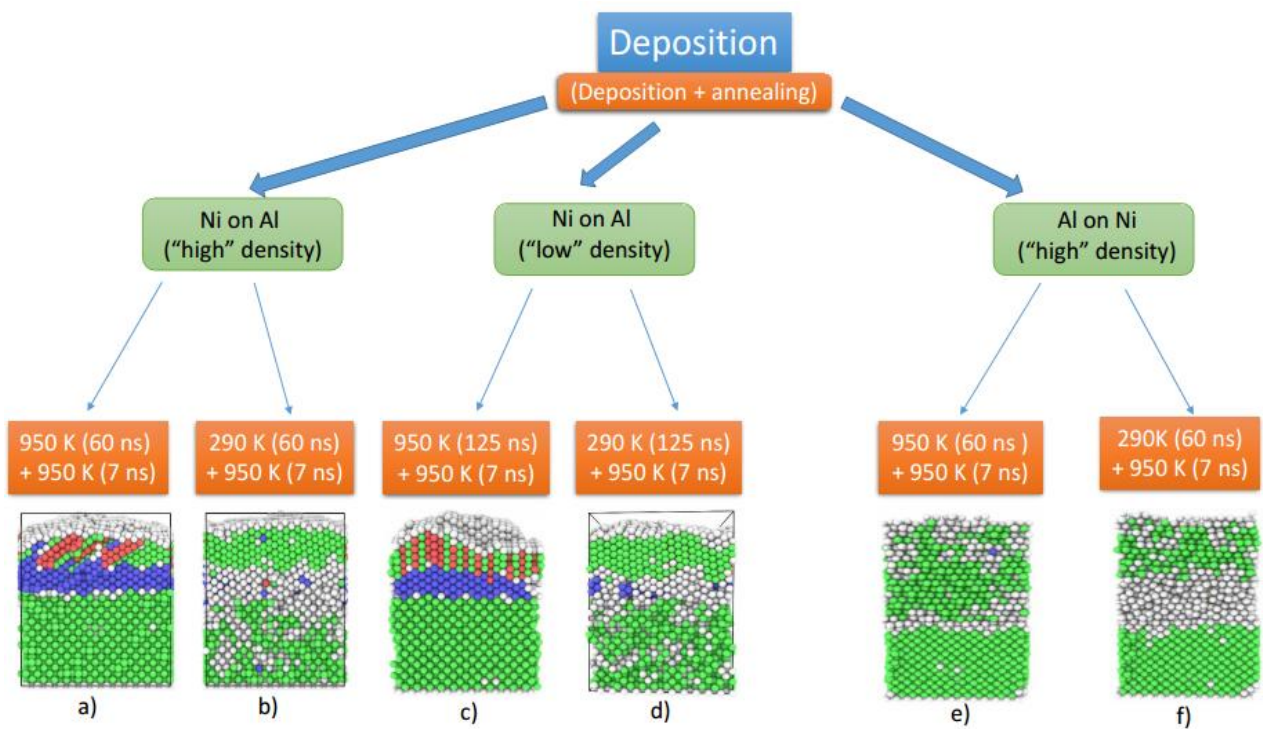


Рис. 2. 3. Деревовидна структура результатів МД моделювання після напилення і відпалу. Структурний аналіз (карта фаз): ГЦК – зелений колір, ОЦК – синій колір, гексагональна структура – червоний колір, неупорядкована структура – білий.

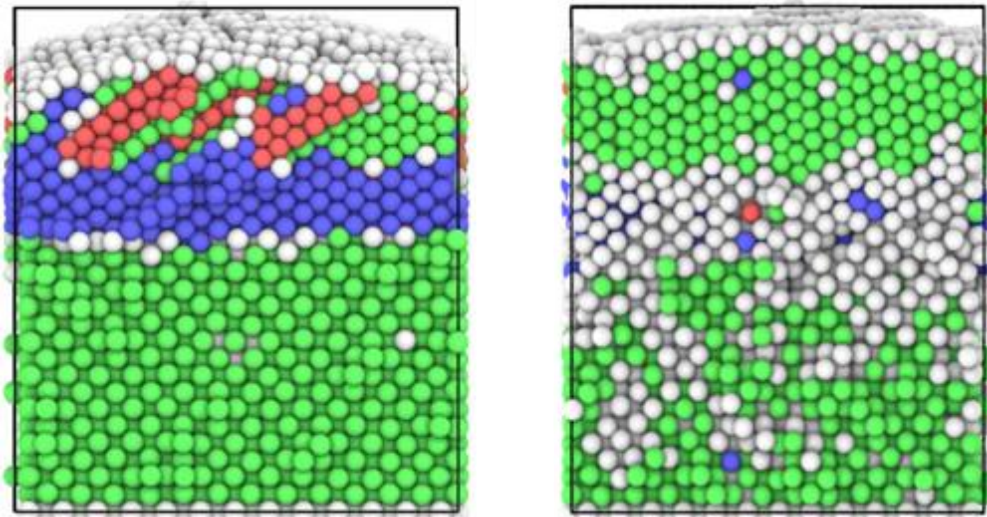


Рис. 2.4. Результати МД моделювання після наплення ($t = 60$ нс, $T=950$ К) і відпалу ($t = 7$ нс, $T=980$ К) для послідовністю наплення “Ni/Al”. Структурний аналіз (карта фаз): ГЦК – зелений колір, ОЦК – синій колір, гексагональна структура – червоний колір, неупорядкована структура – білий.

В експериментах групи з послідовністю наплення “Ni/Al” і температурою підкладки 950 К, як для високої так і для низької густини потоку, було помічено утворення нової структури з ОЦК гратницею в зоні контакту (рис. 2.3 - а, с). Кількість атомів, які склали дану структуру, росла в процесі наплення, але досягнувши асимптотичного значення максимуму, далі не демонструвала видимих змін під час відпалу, структура залишалась стабільною і після припинення наплення. Отже, можна припустити, що наплення на підкладку з високою температурою призвело до утворення дифузійного бар’єру (впорядкованої фази В2), що перешкоджає подальшому утворенню інших структур або рідини в зоні контакту.

У другому випадку, коли наплення моделювалось за кімнатної температури 290 К, з подальшим відпалом при 950 К, кількість атомів у конфігурації ОЦК була порівняно незначною і з підвищенням температури після наплення не зростала. (рис. 2.3 - b, d). При цьому, в обох випадках, для високої і низької густини потоку спостерігалось утворення неупорядкованого шару в контактній зоні Ni-Al, що корелює з результатами отриманими в [82, 84].

Базуючись на метастабільній CALPHAD діаграмі з [94] можна очікувати що дана неупорядкована фаза може бути не просто аморфною, але натомість рідкою. Тому для перевірки аморфізації або плавлення в зоні контакту напиленої плівки і підкладки було виміряно коефіцієнт дифузії та побудовано радіальну функцію розподілу (РФР) для шару, в якому було визначено неупорядковану структуру.

Функція РФР є кількісною характеристикою упорядкованості структурних елементів речовини і змінює форму графіку при різних ступенях упорядкованості. Дана функція описує ймовірність того, що дві частинки знаходяться на певній віддалі одна від іншої. Зазвичай радіальна функція розподілу позначається як $G(r)$.

$$G(r) = \frac{\Delta N}{4\pi\rho^2\Delta r}, \quad (2.7)$$

де ΔN – визначає число частинок (атомів чи молекул), що знаходиться в прошарку товщиною Δr на відстані r від випадково вибраної частинки і $\rho = \frac{N}{V}$ – середня концентрація частинок на одиницю об'єму. За формою графіка цієї функції можна визначити, в якому стані знаходиться система. Для кристалічних твердих тіл функція RDF має яскраво виражені піки, а при переході у рідкий стан ці піки зливаються, і графік радіальної функції розподілу осцилює, із збільшенням відстані, осциляції поступово затухають, наближаючись до значення рівного 1.

Для кращого порівняння впорядкованого і неупорядкованого стану, РФР обчислювалась для трьох областей зразка (рис. 2.5):

- нижня область, яка містить атоми алюмінію, що належать підкладинці (кристалічна фаза алюмінію);
- контактна область, що складається з атомів алюмінію та нікелю (аморфна (рідка) фаза);
- верхня область, яка містить атоми нікелю, що осіли наприкінці напилення (кристалічна фаза нікелю).

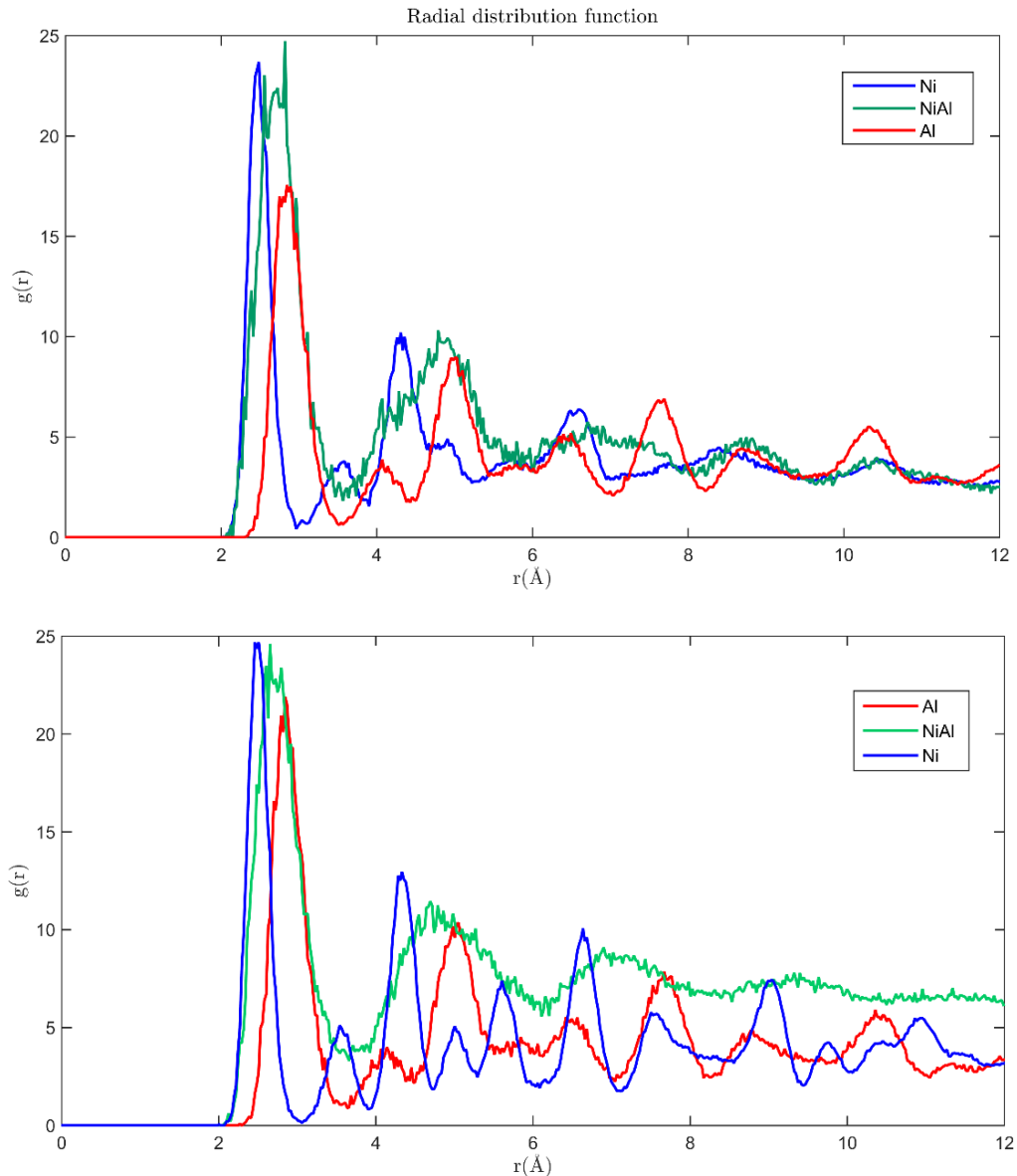


Рис. 2.5. Радіальні функції розподілу для трьох регіонів зразка після наповнення і відпалу: а) послідовність наповнення “Ni/Al”, б) послідовність наповнення “Al/Ni”.

При порівнянні РФР для трьох областей було помічено зміну форми графіка для середнього прошарку (атоми у зоні контакту). В областях із кристалічними Ni та Al РФР має багато піків відповідно до координаційних сфер ґратниці ГЦК. РФР для проміжного шару з неупорядкованою структурою показує лише два явних піки, не рахуючи першого, що може свідчити про наявність рідкої фази [95]. В додаток до цього було виміряно коефіцієнти дифузії нікелю і

алюмінію в неупорядкованій фазі. Для цього використовувались значення середньоквадратичного зміщення (mean squared displacement – MSD) атомів. Обчислений за співвідношенням Ейнштейна ($D = \text{MSD}/(6t)$) коефіцієнт дифузії для алюмінію становив $D_{\text{Al}} = 1.905 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ і для нікелю $D_{\text{Ni}} = 8.994 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Коефіцієнт дифузії порядку $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ є типовим для рідкого розчину, тому з долею ймовірності можна сказати що неупорядкований шар, що утворився в результаті реакції Ni-Al, має рідку фазу.

Як згадувалось вище, проводилось моделювання також для послідовності Al/Ni, при якій атоми алюмінію напилювались на підкладинку з нікелю при низькій і високій температурі з подальшим відпалом при високій температурі. Експериментально вплив різної послідовності на кінетику реакції був недавно досліджений у роботі [96], тому можна було очікувати, що для тонких плівок Ni-Al залежність від порядку напилення також існує. Алюміній має значно меншу температуру плавлення а отже і менший поверхневий натяг. Тому слід очікувати що атоми нікелю легко зможуть проникнути в міжвузілья структури алюмінію при напиленні атомів нікелю на підкладинку з алюмінію, і зворотний ефект при напиленні атомів алюмінію на підкладинку з нікелю, що й було підтверджено в результаті моделювання (рис. 2.3). Як можна бачити з рис. 2.3.-e, після напилення при високій температурі реакція при відпалі практично зупинилась незважаючи на відсутність дифузійного бар'єру (B2 фази). При напиленні за низької температури з подальшим відпалом спостерігається утворення неупорядкованої фази як і в попередніх випадках з послідовністю напилення "Ni/Al" (рис. 2.3.-b, d). Відсутність утворення дифузійного бар'єру упорядкованої фази потребує деякого пояснення. Щоб зрозуміти механізм реакції, було проведено додатковий комп'ютерний експеримент методом МД – напилення атомів нікелю на монокристал з атомів нікелю при відповідно температурах 950 K та 290 K (рис. 2.6).

Після напилення на підкладинку при температурі 950 K поверхня мала набагато більш рівний і менш рихлий вигляд ніж при напиленні при низькій температурі. Внаслідок чого атоми мали меншу можливість проникнути в

середину підкладки. Ефект посилювався у випадку наплення атомів алюмінію на підкладку з нікелю, так як атоми алюмінію мають більший розмір за атоми нікелю. Після наплення при низькій температурі зона контакту між нікелем і алюмінієм була досить рихлою і мала багато дифузійних шляхів проникнення нікелю в алюміній з подальшим утворенням неупорядкованої фази. Тому ми спостерігаємо утворення неупорядкованого (рідкого) шару на рис. 2.3 – f, подібну до рис. 2.3 – b, d.

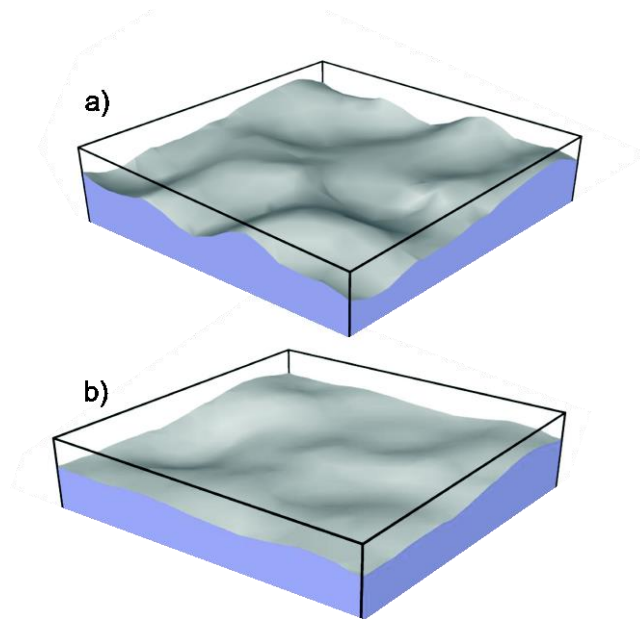


Рис. 2.6. Поверхня зразка після наплення атомів нікелю на монокристал з нікелю: a) $T = 290 \text{ K}$, b) $T = 950 \text{ K}$

У всіх попередніх груп модельних експериментів кристалографічна орієнтація підкладки була (001). Природньо очікувати, що зміна орієнтації підкладки може вплинути на кінетику реакції і/або на послідовність формування фаз. Тому було проведено моделювання зі ще однією орієнтацією підкладки (111) з високою густиною наплення і послідовністю наплення “Ni/Al”. Результати моделювання виявились якісно схожими з випадком орієнтації підкладки (001) (рис. 2.7).

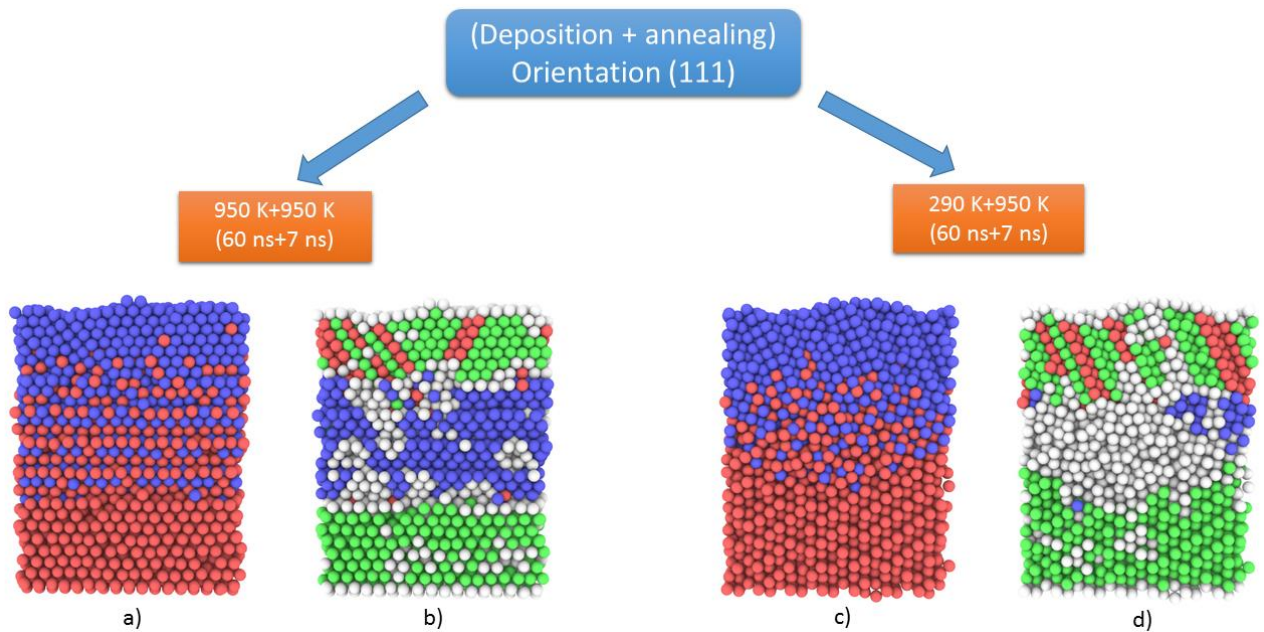


Рис. 2.7. Деревовидна структура результатів МД моделювання після наплення і відпалу для орієнтації (111). Тип атомів (а, с): Ni – сині сфери, Al – червоні сфери. Структурний аналіз (карта фаз): ГЦК – зелений колір, ОЦК – синій колір, гексагональна структура – червоний колір, неупорядкована структура – білий колір .

Варто зауважити, що у всіх випадках розглядається утворення лише першої фази: рідкого розчину нікелю з алюмінієм або В2 фази (що утворилась під час наплення при високій температурі підкладки). Але подальша еволюція системи суттєво залежить від того якою саме буде перша фаза. У випадку В2 фази, що сформувалась в процесі наплення наступна фаза має виникнути на інтерфейсі між В2 і алюмінієм через механізм реакційної дифузії. У випадку ж рідкої фази наступна фаза виникне через механізм преципітації перенасиченого рідкого розчину.

2.4 Висновки до другого розділу

В ході моделювання за допомогою методу молекулярної динаміки було перевірено вплив температури підкладки, густини потоку наплення, послідовності наплення атомів, і орієнтації підкладки на формування першої

фази при контакті наноплівки нікелю і алюмінію. Було також перевірено гіпотезу про можливість контактної плавлення в системі Ni-Al. Результати отримані Барас і Політано були підтвердженні з двома суттєвими особливостями: 1) нова сформована неупорядкована фаза є найімовірніше рідким розчином нікелю і алюмінію, 2) дана неупорядкована фаза виникає тільки якщо температура підкладки є достатньо низькою.

У випадку напилення з високою температурою підкладки було встановлено, що після певного початкового періоду напилення в контактній зоні починає формуватися нова фаза з ОЦК ґратницею ($B2$ NiAl). Кількість атомів ОЦК-фази спочатку зростає, а потім виходить на асимптоту. Це означає, що утворений прошарок ОЦК-фази слугує бар'єром, який заважає контактному плавленню.

Зміна порядку напилення приводить до схожих результатів, але з іншим механізмом що заважає контактному плавленню, у випадку послідовності напилення "Ni/Al" це фаза $B2$, а у випадку послідовності напилення "Al/Ni" це відсутність сурфактантного ефекту і відповідно низьке проникнення атомів алюмінію в нікелеву підкладку під час напилення, формування відносно рівної і малодфектної поверхні під час напилення з високою температурою.

Зміна густини потоку у вибраних межах та зміна кристалографічної орієнтації підкладки змінили результати лише якісно.

РОЗДІЛ 3

НОВИЙ МЕТОД МОДЕЛЮВАННЯ АТОМНОЇ МІГРАЦІЇ (“SKMF”) І ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ІЗ “КМС”

Підхід середнього поля до термодинаміки фазових перетворень в твердих тілах був добре відомий протягом багатьох років [97]. Даний підхід був взятий за основу для розробки узагальненого стохастичного кінетичного методу середнього поля (Stochastic Kinetic Mean Field Method – SKMF) з включенням ланжевенівського шуму. Серед спроб нелінійного узагальнення кінетики дифузійних контрольованих процесів – найбільш добре відома в даний час є квазіодномірна середньопольова модель Жоржа Мартена [40]. Модель Мартена використовувалось для опису фазових перетворень та дифузії на початкових стадіях в атомному масштабі, а застосування цієї моделі з різкою дифузійною асиметрією було розвинуто в серії робіт З. Ерделі, Д. Беке та їхніх співробітників [98–100]. Зокрема, був передбачений теоретично і перевірений експериментально ефект загострення концентраційного профілю (замість згладжування) на початковій стадії дифузії. Крім того, було знайдене альтернативне пояснення лінійної стадії дифузії (через асиметрію парних взаємодій замість бар’єру на інтерфейсі). Група Беке-Ерделі також уперше застосувала згаданий метод до утворення впорядкованих фаз на інтерфейсах в процесах реакційної дифузії між системами зі значною різницею парних взаємодій. Для дифузійної пари з решіткою ОЦК і значною асиметрією парних взаємодій був знайдений ефект впорядкування фази типу бета-латуні з концентраціями, значно меншими за стехіометричну. Подальше застосування моделі Мартена до ГЦК решітки дозволило спостерігати раніше невідомий ефект зміни інкубаційного періоду впорядкованих фаз при взаємній дифузії в залежності від параметра асиметрії [70]. У попередніх роботах застосовувався квазіодновимірний алгоритм для даного методу, у [78] він був модифікований для тривимірного випадку.

Основною ідеєю кінетичної моделі середньопольового наближення є опис окремого атома кристалічної решітки 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 вузол” – атом, концентрація якого знаходиться в межах від 0 або 1. Концентрація в цій моделі розглядається не як концентрація в істинному значенні цього слова, а як певна імовірність знаходження атома конкретного сорту в даному вузлі решітки. В даній моделі, фактично, для кожного атома розглядається усереднення по статистичному ансамблю. Такий середньопольовий підхід був розвинутий, зокрема, А. Хачатуряном [97]. Однак у роботах Хачатуряна і його послідовників (наприклад [101, 102]) кінетичні коефіцієнти в кінетичних рівняннях (пропорційні частотам атомних стрибків) вводяться незалежно від енергетики атомних конфігурацій до стрибка. Крім того, в багатьох роботах кожному вузлу схеми приписується одночасно параметр порядку, що зберігається (концентрація) і локальний параметр порядку, що не зберігається (η). Вклад Мартена [40] полягав, у першу чергу, у введенні самоузгодженої залежності частот стрибків від локального оточення. Крім того, для опису локального порядку, в схемі Мартена не потрібно вводити додаткове поле локального порядку η , оскільки цей порядок визначається конкретними перепадами концентрацій між сусідніми вузлами решітки. Саме ці нововведення у метод дозволили передбачити і пояснити такі згадані вище незвичайні ефекти як: 1) зв'язок дифузійної асиметрії системи із загостренням дифузійного профілю на початковій стадії взаємної дифузії або 2) початок впорядкування проміжної фази в областях зі значним відхиленням концентрацій компонентів від стехіометричних значень.

Швидкість зміни концентрації в кожному атомі (вузлі) тривимірної решітки визначається відповідно до закону збереження речовини, а саме, різницею вхідних потоків із найближчої координаційної сфери і зустрічних вихідних потоків:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{k=1}^Z C_i(1-C_k)\Gamma_{ik} + \sum_{k=1}^Z C_k(1-C_i)\Gamma_{ki} \quad (3.1)$$

де C_i – концентрація сорту А 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 компоненту А, а в сусідньому k-му вузлі – атом компоненту В, тобто обмін атомів можливий. Γ_{ik} – частота стрибків атомів А з даного вузла в вузол k-го сусіда (і зворотних стрибків атомів В).

Всі системи, що моделюються середньопольовим методом, можуть бути альтернативно промодельовані кінетичним методом Монте-Карло (Kinetic Monte Carlo method – КМС) [103, 104]. Основна перевага алгоритмів, що базуються на кінетичній моделі середньопольового наближення це те, що вони дають детерміновані початковими умовами результати. Нам не потрібно запускати алгоритм кілька разів, а потім усереднювати результати, щоб передбачити найбільш ймовірний сценарій процесу. Однак, істотним недоліком, даного підходу є неможливість змодельовати стохастичні відхилення (флуктуації) під час процесів, що виникають в системах. Наприклад, зародження преципітатів в пересиченому твердому розчині за межами спінодалі ніколи не відбудеться в моделі середнього поля, оскільки при зародженні вільна енергія мусить наростати (долаючи нуклеаційний бар'єр), а кінетичні рівняння КМФ ведуть лише до зменшення вільної енергії. Крім того, неупорядкований охолоджений твердий розчин (що описується як система з однаковою концентрацією в усіх вузлах) навіть у спінодальній області ніколи не буде розпадатись. Тому, якщо еволюція системи включає в себе подолання певного бар'єру (сідлової точки) з подальшим зменшенням вільної енергії, то метод кінетичного середнього поля застосовувати не можна. Подолання бар'єру є важливим етапом фазових перетворень першого роду. Введення шуму в кінетичну модель середнього поля дасть можливість моделювати фазові перетворення першого роду, зберігаючи при цьому переваги даного методу.

3.1 Аналітична основа методу SKMF

Питання введення шуму є добре відомим з опису броунівського руху. Дуже важливо ввести стохастичний фактор в детерміністичну схему, зберігаючи фазові траєкторії неперервними (виключаючи ймовірність стрибків у фазовому просторі). Тому при включенні його до середньопольового методу, шум вводиться не до координат чи швидкостей, а до сил (або прискорень). Сила, що діє на броунівську частинку представлена у вигляді двох складових: в'язкої та стохастичної. Підставимо їх у другий закон Ньютона:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma\vec{v} + \frac{\vec{F}_{stoch}}{m} \quad (3.2)$$

де γ це коефіцієнт затухання. Стохастична сила \vec{F}_{stoch} і відповідне стохастичне прискорення $\vec{a}_{stoch} = \vec{F}_{stoch}/m$ розглядаються як випадкові величини з нульовим часом кореляції. Таким чином, кореляційна функція має вигляд дельта-функції Дірака:

$$\langle \vec{a}_{stoch}(t), \vec{a}_{stoch}(t') \rangle = A_n \delta(t-t') \quad (3.3)$$

де $\langle \rangle$ означає усереднення по ансамблю і A_n – це амплітуда шуму. У чисельному розв'язку коли час дискретний, при кроку по часу dt вираз матиме вигляд:

$$\langle \vec{a}_{stoch}(t_i), \vec{a}_{stoch}(t_j) \rangle = \frac{A_n}{dt} \delta_{i,j} \quad (3.4)$$

У такому представленні, результати (середні значення) не будуть залежати від кроку по часу. Фізично це означає, що ми фіксуємо зміну швидкості протягом одного кроку по часу. Такий шум без пам'яті називається шумом Ланжевена. Амплітуда шуму визначається з умови (в'язі) термодинамічної рівноваги між ансамблем броунівських частинок і навколишнім середовищем (термостатом).

Введемо шум у рівняння кінетичної середньопольової моделі з урахуванням того, що ці рівняння містять тільки першу похідну по часу замість другої (без врахування інерції). Відповідно, можна було б припустити, що амплітуда шуму повинна бути поділена не на dt , а на \sqrt{dt} . Необхідно також вирішити, шум чого

має бути введений. Шум (випадкова зміна) концентрацій у кожному вузлі в кожний момент часу є не найкращою ідеєю, оскільки він відразу ж призводить до великих змін концентрацій за один крок по часу. Тому, шум повинен бути введений у причину зміни концентрацій (а це мікропотоки між сусідніми вузлами). Що насправді це означає введення шуму частот стрибків. Він може бути введений щонайменше двома способами: стохастичним доданком до детерміністичних частот або випадковою зміною енергії активації у виразі, що описує частоту стрибків. Виберемо спочатку перший шлях.

Швидкість зміни концентрації в кожному вузлі i тривимірної сітки з урахуванням введення шуму в кінетичну середньопольову модель буде визначатись, так само, із закону збереження речовини і балансу локальних вхідних і вихідних потоків у кожному вузлі (для випадку обмінного механізму дифузії):

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{k=1}^Z \left[C_i (1 - C_k) \left(\Gamma_{i,k}^{mean-field} + \delta \Gamma_{i,k}^{Lang} \right) - (1 - C_i) C_k \left(\Gamma_{k,i}^{mean-field} + \delta \Gamma_{k,i}^{Lang} \right) \right] \quad (3.5)$$

де Γ_{ik} – частота стрибків атомів А з даного вузла в вузол k -го сусіда (і одночасно зворотних стрибків атомів В), яка визначається як:

$$\Gamma_{i,k}^{mean-field} = \nu \exp \left(-\frac{E^{saddle} - E_{ik}^{before}}{k_B T} \right), \quad (3.6)$$

де E^{saddle} приймається однаковою для всіх стрибків, а $E_{ik}^{before} = E_i^A + E_k^B$ – енергія взаємодій стрибаючих атомів із сусідами до обміну, k_B – стала Больцмана, а T – значення температури. E_i^A і E_k^B – енергії зв'язку i -того вузла з сусідами коли в даному вузлі знаходиться атом сорту А і В відповідно до ідеології середнього поля.

$$\begin{aligned} E_i^A &= V_{AA} \sum_{in=1}^Z C_{in} + V_{AB} \sum_{in=1}^Z (1 - C_{in}), \\ E_k^B &= V_{AB} \sum_{kn=1}^Z C_{kn} + V_{BB} \sum_{kn=1}^Z (1 - C_{kn}), \end{aligned} \quad (3.7)$$

де V_{AA}, V_{AB}, V_{BB} – енергії парної взаємодії компонентів А і В, $\sum_{in=1}^Z C_{in}$ – сума концентрацій найближчих сусідів вузла i , $\sum_{kn=1}^Z C_{kn}$ – сума концентрацій найближчих сусідів вузла k , який у свою чергу є сусідом вузла i (рис. 3.1).

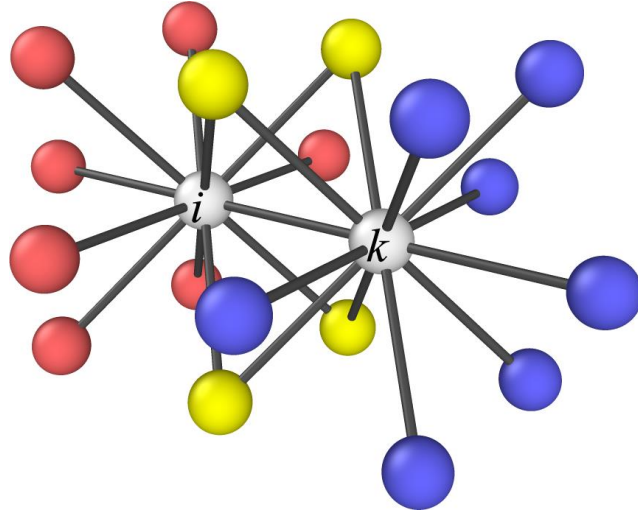


Рис. 3.1. Схема розміщення сусідів при обчисленні енергії до обміну між вузлами “ i ” та “ k ” (випадок ГЦК ґратниці). Червоні і жовті вузли є найближчими сусідами вузла “ i ” (індекс “ in ” у рівнянні (3.7)), сині і жовті вузли є найближчими сусідами вузла “ k ” (індекс “ kn ” у рівнянні (3.7)). Жовті вузли є спільними для обох “ i ” і “ k ” вузлів.

Введемо значення енергії змішування V і асиметрії M :

$$V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}, \quad M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}, \quad (3.8)$$

а також константу $\Gamma_0 = \nu \exp\left(\frac{-E^{saddle} + Z(V_{AB} + V_{BB})}{k_B T}\right)$, тоді вираз для $\Gamma_{i,k}^{mean-field}$

можна переписати як:

$$\Gamma_{i,k}^{mean-field} = \Gamma_0 \exp\left(\frac{\tilde{E}_{i,k}}{k_B T}\right), \quad (3.9)$$

де

$$\tilde{E}_{i,k} = (M - V) \sum_{l=1}^Z C_l + (M + V) \sum_{n=1}^Z C_n. \quad (3.10)$$

Варто замітити, що V у регулярних твердих розчинах це параметр, що пропорційний до теплоти змішування, а M визначає дифузійну асиметрію.

Останній і найважливіший параметр в рівнянні (3.5) є $\delta\Gamma_{i,k}^{Lang}$ – доданок шуму, що є стохастичною величиною, яка впливає на середньопольову частоту обмінів:

$$\delta\Gamma_{i,k}^{Lang} = \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \sqrt{3} (2random - 1) \quad (3.11)$$

де $random$ це випадкове число на проміжку $[0, 1]$. Легко перевірити, що вираз $\sqrt{3}(2random - 1)$ має середньоквадратичне значення рівне 1. Крім того, варто зазначити що завдяки присутності \sqrt{dt} в знаменнику рівняння (3.11), асимптотична дисперсія концентрації при фіксованому A_n не залежить від вибраного значення dt .

В даному випадку будемо розглядати лише взаємодію вузлів у першій координаційній сфері. Але при необхідності в модель можна ввести врахування впливу вузлів із другої координаційної сфери, разом із енергіями парної взаємодії для другої сфери. Позначимо їх як $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BB}$. Також можна ввести відповідні енергії змішування $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$, і коефіцієнт асиметрії $\mu = \frac{\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{2}$ для другої сфери. Загальна кількість сусідів у кожного вузла стане рівною $Z = Z_1 + Z_2$ – сумою сусідів першої і другої координаційної сфери. Рівняння енергії зв'язку i -того вузла з сусідами переписуться наступними чином:

$$\begin{aligned} E_i^A &= V_{AA} \sum_{k=1}^{Z_1} C_k + V_{AB} \sum_{k=1}^{Z_1} (1 - C_k) + \varepsilon_{AA} \sum_{k=Z_1+1}^Z C_k + \varepsilon_{AB} \sum_{k=Z_1+1}^Z (1 - C_k), \\ E_i^B &= V_{AB} \sum_{k=1}^{Z_1} C_k + V_{BB} \sum_{k=1}^{Z_1} (1 - C_k) + \varepsilon_{AB} \sum_{k=Z_1+1}^Z C_k + \varepsilon_{BB} \sum_{k=Z_1+1}^Z (1 - C_k) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Дану процедуру можна повторити для більшої кількості координаційних схем за необхідності. При цьому потрібно також врахувати необхідність

визначення окремих граничних умови для вузлів із другої (або більше) координаційної сфери.

Для того, щоб розрахувати еволюцію зміни в часі концентрації в кожному вузлі, ми повинні розв'язати рівняння (3.5). Насправді перший і другий доданки в рівнянні (3.5) є вихідним і вхідним потоком концентрації атомів сорту А. Важливо підкреслити, що вхідний потік для вузла є одночасно і вихідним для його найближчих сусідів, і навпаки. Для розв'язку рівняння (3.5), можна використати його безрозмірну форму. Для цього, введемо безрозмірний час, $\tau \equiv \Gamma_0 t$, амплітуду шуму $\tilde{A}_n \equiv A_n / \sqrt{\Gamma_0}$ і частоту $\tilde{\Gamma}_{i,k}^{\text{mean-field}} \equiv \Gamma_{i,k}^{\text{mean-field}} / \Gamma_0$, при цьому значення Γ_0 можна задати рівним 1.

Взаємозв'язок між амплітудою шуму і флуктуаціями концентрацій може бути отриманий аналітично в найпростішому випадку для ідеального ($V = 0$) і симетричного ($M = 0$) розчину (у цьому випадку базова частота обмінів – без шуму – рівна Γ_0 для всіх можливих обмінів, і для безрозмірного аналогу $\tilde{\Gamma} \equiv \tilde{\Gamma}_{i,k}^{\text{mean-field}} = \Gamma_0 / \Gamma_0 = 1$ для всіх i, k):

$$\sqrt{\langle (\delta c)^2 \rangle} = \frac{\bar{c}(1-\bar{c})}{\sqrt{\Gamma_0}} A_n \quad (13)$$

де \bar{c} середня концентрація розчину. Для перевірки нашої моделі були зроблені обчислення з різним рівнем шуму. Для кожного фіксованого значення шуму моделювання починалось зі стану гомогенного розчину, середнє квадратичне відхилення концентрацій $\sqrt{\langle (\delta c)^2 \rangle}$ з часом починало рости від 0 і до досягнення асимптотичного значення. Результати залежності асимптотичних значень $\sqrt{\langle (\delta c)^2 \rangle}$ від A_n показані на рис. 3.2. Як можна бачити (рис. 3.2) результати повністю задовольняють відношення (3.13). Варто зауважити, що дані обчислення були повторені для різних значень \bar{c} і різних розмірів зразка.

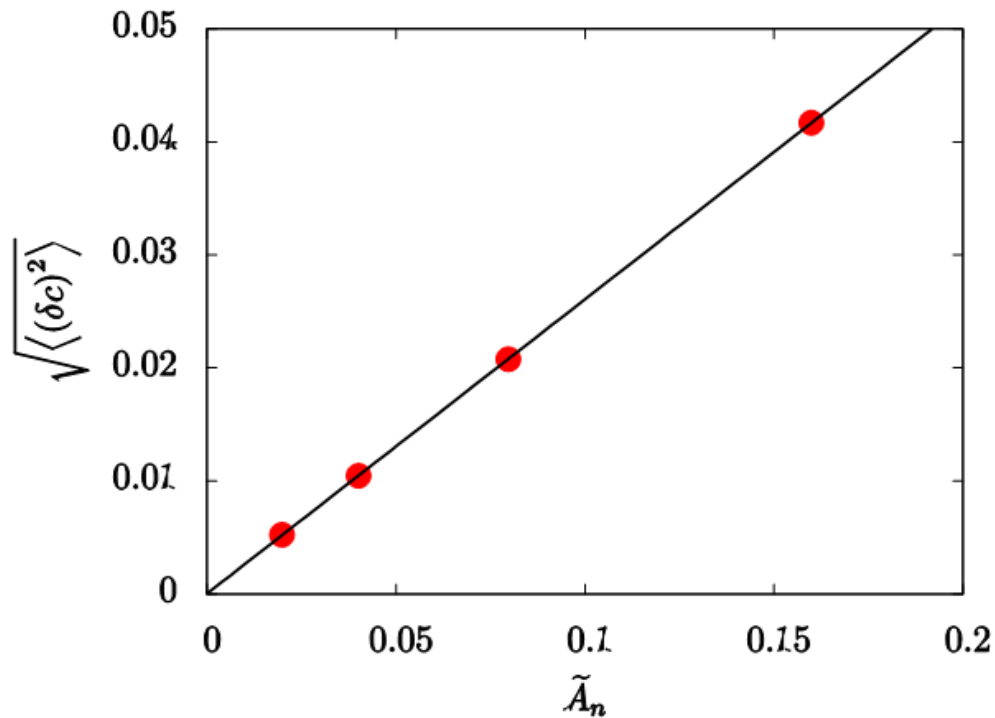


Рис. 3.2. Стаціонарне відхилення концентрації як функція від амплітуди шуму, зі значеннями $\bar{c} = 0.5$ і $\tilde{\Gamma} = 1$. Обчислювальний зразок (куб) – містив $60 \cdot 60 \cdot 60 / 2$ атомів з ГЦК границею; використовувались періодичні граничні умови. Кут нахилу прямої при апроксимації рівний 0.25.

Також дані обчислення були повторені з використанням методу КМС. Зразок складав 500 атомів з гратницею ГЦК. Використовувались періодичні граничні умови. Моделювання було повторено 10^4 разів завжди починаючи із однієї і тієї ж випадкової конфігурації атомів. Кожне моделювання відбувалось за 80 Монте-Карло кроків. В кінці кожного КМС запуску, кожному вузлу задавались певні значення: 1 якщо вузол зайнятий атомом А, 0 якщо В і 0.5 якщо це вакансія. Значення, що відповідали кожному вузлу, були усереднені для N запусків, результуючі 500 значень виявились розкидані в околі точки 0.5, чим більше N тим ближче до 0.5. Далі було обчислено дисперсію цих 500 значень ($\sigma_{\text{КМС}}$). Це було зроблено для N рівного 1, 10, 100, 1000 і 10000. Рис. 3.3 показує $\sigma_{\text{КМС}}$ як функцію від N.

Таблиця 3.1

Аналіз КМС результатів. В кінці кожного КМС запуску, значення 1, 0 або 0.5 були задані вузлам ґратниці, відповідно до того який сорт атому чи вакансія займали даний вузол. Нижня лінія показує середні значення кожного вузла і дисперсію середніх значень.

	Вузол 1	Вузол 2	Вузол 3	...	Вузол 500	
МС запуск 1	0	1	1	...	1	
МС запуск 2	1	1	0	...	1	
МС запуск 3	1	1	1	...	0	
⋮				...		
МС запуск N	0	0	1	..	0	
Середнє значення	0.5132	0.5113	0.5049	...	0.4992	$\sigma_{\text{КМС}} = 4.961 \times 10^{-3}$

Як можна бачити, дані обчислень добре лягають на пряму в логарифмічному масштабі з кутом нахилу -0.5. Вісь Y перетинається в точці -0.3 ($\log_{10} 0.5$), це значить що при $N = 1$, $\sigma_{\text{КМС}} = 0.5$. Тому

$$\sigma_{\text{КМС}} = \frac{1}{2\sqrt{N}}. \quad (3.14)$$

Дана формула може бути отримана також аналітично. У разі довільного значення концентрації замість рівняння (3.14) маємо

$$\sigma_{\text{КМС}} = \sqrt{\bar{c}(1-\bar{c})} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.15)$$

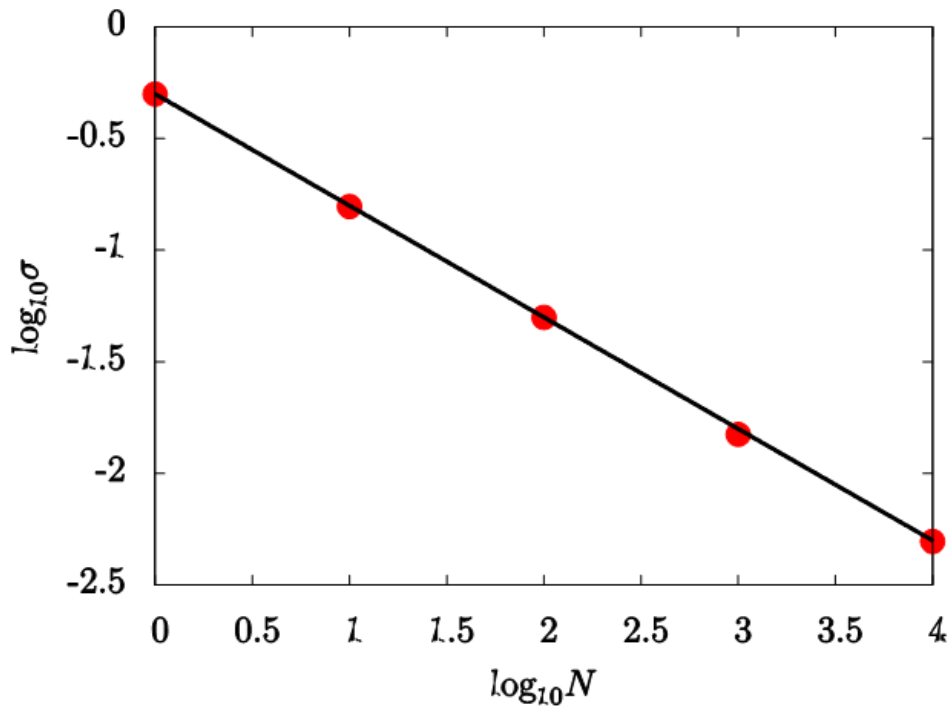


Рис. 3.3. Дисперсія середньої концентрації для N КМС запусків як функція від N в логарифмічній шкалі. Кут нахилу прямої після апроксимації рівний -0.5 і перетин з віссю y рівний -0.3 .

З (3.15) випливає що при $N \rightarrow \infty$, $\sigma_{\text{КМС}} \rightarrow 0$. Це означає що при усередненні безкінечної кількості КМС запусків дисперсія прямує до нуля; що є результатом методу SKMF при $A_n = 0$. Тому дуже важливо знайти відношення між N і A_n . Це може бути зроблено порівнюючи рівняння (3.13) і (3.15) ($\sqrt{\langle (\delta c)^2 \rangle} = \sigma_{\text{КМС}}$):

$$N = \frac{\Gamma_0}{\bar{c}(1-\bar{c})A_n^2}. \quad (3.16)$$

Дана формула показує, скільки разів КМС моделювання має бути запущене і потім усереднено, щоб отримати аналогічний результат методом SKMF із заданим параметром A_n ; або навпаки, SKMF запуск з певним A_n рівний усередненню результатів запусків КМС. Це ясно показує високу ефективність методу SKMF. Якщо також взяти до уваги, що зазвичай один запуск SKMF забирає менше машинного часу, ніж один запуск КМС, перевага даного методу стає ще більш очевидною.

Вираз (3.16) також показує, що змінюючи значення амплітуди шуму A_n , SKMF обчислення можуть бути буквально налаштовані для точного порівняння з КМС із заданими параметрами.

3.2 Проблеми виходу за фізичні межі і методи їх усунення

Важливо відзначити, що якщо флуктуації концентрації, викликані амплітудою шуму достатньо високі, порівняно з величинами C_i або $1-C_i$, вони можуть призвести до виходу значення концентрації у деякому вузлі i за межі інтервалу $[0,1]$ – оскільки шум частоти є незалежним від значення концентрації в конкретному вузлі. Ця ситуація, будучи нефізичною, потребує певного вирішення. Для даної моделі можливі два основні підходи, щоб не допустити цього явища. В першому випадку, потрібно змінювати шум Ланжевена, в залежності від того, наскільки близько концентрація у певному вузлі знаходиться від значень границь 0 або 1. Другий спосіб - це не впливати на значення шуму, але після оновлення концентрації в кожному вузлі, значення поза межами інтервалу $[0, 1]$ повинні бути якось перерозподілені в системі фізично осмисленим чином. З обчислювальної точки зору другий підхід є більш простим і прямим, тому для реалізації був вибраний саме він.

Основна ідея другого підходу полягає в тому, щоб розділити основний обчислювальний цикл на дві частини: зміна концентрації без шуму і окремо обчислення з додаванням шуму. На одному ітераційному циклі спочатку обчислюється значення зміни концентрації dc_i з рівняння (3.5) припускаючи що $\delta\Gamma_{i,k}^{Lang} = 0$ для всіх i, k (позначаємо зміну як $dc_i^{mean-field}$) і подальшою перевіркою всіх c_i приналежності інтервалу $[0, 1]$ після оновлення значень концентрацій, якщо це не так, то це означає що метод нестабільний і крок по часу має бути зменшений. Якщо концентрації знаходяться в межах інтервалу $[0, 1]$ для всіх вузлів, тоді ми обчислюємо значення dc_i з рівняння (3.1) знову, але приймаючи що $\Gamma_{i,k}^{mean-field} = 0$ для всіх i, k (позначаючи зміну як dc_i^{Lang}). Далі оновлюємо

концентрацію c_i додаючи зміну $dc_i = dc_i^{mean-field} + dc_i^{Lang}$ і перевіряємо оновленні значення на приналежність інтервалу $[0, 1]$. Якщо є значення більші 1 (або менші 0), тоді ми перерозподіляємо надлишок ($c_i > 1$; або недостачу $c_i < 0$) концентрації серед найближчих сусідів. Перерозподіл відбувається пропорційно до значень концентрацій у сусідніх вузлах. З метою безпеки, після перерозподілу всі концентрації перевіряються ще раз, якщо значення вузлів не знаходиться в межах $[0, 1]$ то програма повинна бути перезапущено зі зменшеним кроком по часу.

Дуже важливо відзначити, що цей алгоритм перерозподілу необхідний тільки, якщо досліджувана система приводить до концентрацій, близьких до 0 або 1. Наприклад, для випадку розрахунку фазового розпаду в пересиченому однорідному сплаві з дуже обмеженою розчинністю.

Можливий також ще один альтернативний шлях подолання проблеми виходу концентрації за інтервал $[0, 1]$, який пов'язаний із зміною способу введення шуму. У вище описаній моделі, шум вводився у вигляді стохастичного доданка до детерміністичних частот (модель з адитивним шумом). Тепер, розглянемо введення шуму у вигляді випадкової зміни енергії активації у співвідношенні опису частоти стрибків (модель з мультиплікативним шумом). Але разом з цим введемо наступну заміну

$$X_i = \ln \frac{C_i^A}{C_i^B}, \quad (3.17)$$

де C_i^A, C_i^B – це концентрації компоненту А і компоненту В відповідно в i -тому вузлі, для яких виконується співвідношення $C_i^A + C_i^B = 1$, виразимо їх через X_i :

$$C_i^A = \frac{1}{1 + e^{-X_i}}, \quad C_i^B = \frac{1}{1 + e^{X_i}}. \quad (3.18)$$

В результаті отримаємо, що для будь-яких $X_i (-\infty < X_i < \infty)$, значення концентрацій C_i^A, C_i^B завжди будуть в межах інтервалу $[0, 1]$. Тому перейдемо в рівнянні (3.1) до змінної X , використовуючи заміну (3.16). Для цього запишемо

спочатку базове рівняння (3.1) для кожного з компонентів А, В і виконаємо елементарні перетворення:

$$\begin{cases} \frac{1}{C_{Ai}} \left| \frac{dC_{Ai}}{dt} = -C_{Ai} \sum_{k=1}^Z C_{Bk} \left(\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field} \right) + C_{Bi} \sum_{k=1}^Z C_{Ak} \left(\Gamma_{k \rightarrow i}^{mean-field} \right) \right. \\ \left. \frac{1}{C_{Bi}} \left| \frac{dC_{Bi}}{dt} = +C_{Ai} \sum_{k=1}^Z C_{Bk} \left(\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field} \right) - C_{Bi} \sum_{k=1}^Z C_{Ak} \left(\Gamma_{k \rightarrow i}^{mean-field} \right) \right. \end{cases} \quad (3.19 \text{ а})$$

$$\begin{cases} \frac{d \ln C_{Ai}}{dt} = - \sum_{k=1}^Z C_{Bk} \left(\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field} \right) + \frac{C_{Bi}}{C_{Ai}} \sum_{k=1}^Z C_{Ak} \left(\Gamma_{k \rightarrow i}^{mean-field} \right) \\ \frac{d \ln C_{Bi}}{dt} = \frac{C_{Ai}}{C_{Bi}} \sum_{k=1}^Z C_{Bk} \left(\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field} \right) - \sum_{k=1}^Z C_{Ak} \left(\Gamma_{k \rightarrow i}^{mean-field} \right) \end{cases} \quad (3.19 \text{ б})$$

поділимо тепер перше рівняння системи на друге і виконаємо заміну (3.16), отримаємо новий вид базового рівняння (3.1) від змінної X :

$$\frac{dX_i}{dt} = -(1 + e^{X_i}) \sum_{k=1}^Z \frac{\left(\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field} \right)}{(1 + e^{X_k})} + (1 + e^{-X_i}) \sum_{k=1}^Z \frac{\left(\Gamma_{k \rightarrow i}^{mean-field} \right)}{(1 + e^{-X_k})} \quad (3.20)$$

Введемо в отримане рівняння мультиплікативний шум

$$\frac{dX_i}{dt} = -(1 + e^{X_i}) \sum_{k=1}^Z \frac{\left(\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field} \exp\left(\frac{\delta E}{kT}\right) \right)}{(1 + e^{X_k})} + (1 + e^{-X_i}) \sum_{k=1}^Z \frac{\left(\Gamma_{k \rightarrow i}^{mean-field} \exp\left(\frac{\delta E}{kT}\right) \right)}{(1 + e^{-X_k})} \quad (3.21)$$

де $\frac{\delta E}{kT} = \frac{A\sqrt{3}}{\sqrt{dt}}(2 \cdot random - 1)$ по аналогії з попередньою моделлю. Очевидно, що значення амплітуди шуму буде суттєво відрізнятися від амплітуди в моделі з адитивним шумом і матиме певні обмеження, оскільки тепер стохастична складова знаходиться в середині експоненти. Використавши рівняння (3.8-3.10) остаточний вид рівняння (3.21) стане:

$$\frac{dX_i}{dt} = -(1 + e^{X_i}) \sum_{k=1}^Z \frac{\left(\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field+noise} \right)}{(1 + e^{X_k})} + (1 + e^{-X_i}) \sum_{k=1}^Z \frac{\left(\Gamma_{k \rightarrow i}^{mean-field+noise} \right)}{(1 + e^{-X_k})}, \quad (3.22)$$

$$\Gamma_{i \rightarrow k}^{mean-field+noise} = \Gamma_0 \exp \left(\frac{(M-V) \sum_{l=1}^Z \frac{1}{1+e^{-X_l}} + (M+V) \sum_{n=1}^Z \frac{1}{1+e^{X_n}} + \delta E}{kT} \right) \quad (3.23)$$

Варто зауважити, що при використанні даної моделі на останній стадії обчислень, для обробки і представлення результатів, потрібно буде перейти до назад до значень концентрацій за формулами (3.18).

Цей спосіб був би ідеальним, якби не треба було для чисельного розв'язку переходити до кінцевих різниць. Недоліком описаного способу є те, що при запису диференціальних рівнянь у кінцевих різницях вже автоматично не забезпечується збереження суми концентрацій по всім вузлам – потрібно вводити додаткове перенормування, яке фактично додатково перерозподіляє концентрації.

3.3 Модифікація SKMF для вакансійного механізму

У вище описаній тривимірній моделі методу SKMF застосовувався обмінний механізм дифузії в твердих тілах, але фізично він майже не реалізується, через значну енергозатратність. Введення вакансій в середньопольову модель розглядалось в роботі [101], але лише для квазіодновимірного випадку і детерміністичних рівнянь. Тому є необхідність узагальнення даного тривимірного методу SKMF для вакансійного механізму дифузії.

Запишемо аналоги рівняння (3.1) для кожного з трьох компонентів А, В і вакансій V. При цьому врахуємо, що А і В можуть обмінюватись лише з вакансіями.

$$\begin{aligned} \frac{dC_v(i)}{dt} = & -C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} - C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV} + C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} \\ & + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{BV} \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\frac{dC_A(i)}{dt} = -C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV}, \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_B(i)}{dt} = -C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{BV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV}, \quad (3.26)$$

де $C_v(i)$, $C_A(i)$ і $C_B(i)$ – концентрації відповідно компонентів А, В і вакансій в i -тому вузлі. При цьому сума концентрацій всіх компонентів рівна 1:

$$C_v + C_A + C_B = 1. \quad (3.27)$$

Значення Γ_{ik}^{AV} , Γ_{ki}^{BV} тепер будуть частотами обміну атому сорту А (або В) в i -тому вузлі та вакансії в k -тому вузлі. Передекспоненційне значення частоти ν , може бути різним для компонентів А і В, і залежить від рухливості кожного з компонентів. Тоді Γ_{ik}^{AV} , Γ_{ki}^{BV} матимуть наступний вигляд

$$\begin{aligned} \Gamma_{ik}^{AV} &= \nu_{0A} \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E_{ik}^{before}}{k_B T}\right), \\ \Gamma_{ki}^{BV} &= \nu_{0B} \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E_{ki}^{before}}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (3.28)$$

а енергії до стрибка

$$\begin{aligned} E_{ik}^{before} &= \sum_{i'=1}^Z (C_A(i') V_{AA} + C_B(i') V_{AB}), \\ E_{ki}^{before} &= \sum_{i'=1}^Z (C_A(k') V_{BA} + C_B(k') V_{BB}), \end{aligned} \quad (3.29)$$

де $i'(k')$ – номер одного із Z сусідів $i(k)$ -того вузла. Аналогічно буде для Γ_{ki}^{AV} , Γ_{ik}^{BV} .

Отриману систему рівнянь (3.24-3.26) можна розв'язувати безпосередньо, але оскільки частота стрибків вакансій набагато більше частот стрибків атомів компонентів А і В (в $1/C_v$ разів), крок по часу потрібно буде брати досить малий. Моделювання за такою системою буде дуже повільним. Тому введемо умову квазістаціонарності для вакансій:

$$\frac{dC_v(i)}{dt} = 0. \quad (3.30)$$

Припущення квазістаціонарності вакансійної підсистеми базується на тому факті, що коефіцієнт дифузії вакансій на кілька порядків вище коефіцієнтів дифузії обох компонентів. Нові значення вакансій у кожному вузлі будемо знаходити за допомогою ітераційної процедури, на кожному кроці по часу. Для цього перепишемо рівняння (3.24) з врахуванням умови (3.30) в такому вигляді:

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{BV}}{\sum_{k=1}^Z (C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} + C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV})}. \quad (3.31)$$

Ітераційний процес буде продовжуватись до моменту виконання умови збіжності $|\bar{C}^{iter+1} - \bar{C}^{iter}| < \varepsilon$, де ε має бути значно менше значення середньої концентрації вакансій. Обраховані після ітераційної процедури значення концентрацій вакансій будуть використовуватись у рівняннях (3.25, 3.26).

Для того, щоб виконувалась умова незмінності суми всіх компонентів (3.27), скоректуємо ітераційний процес процедурою нормування

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{S_0}{S} C_v^{iter+1}(i), \quad (3.32)$$

$$S = \sum C_v^{iter+1}, \quad S_0 = \sum C_v^0,$$

де S_0 – сума заданих початкових значень концентрацій вакансій, S – сума значень концентрацій вакансій після кожної ітерації. В результаті даної процедури, середнє значення концентрації вакансій в системі буде константою.

3.4 Застосування методу SKMF до моделювання метастабільного та спінодального розпаду

3.4.1 Нуклеація при розпаді з упорядкуванням (A3B1 + A)

Як було згадано раніше, шум є особливо важливим при фазових переходах першого роду. Тому, щоб перевірити та проілюструвати ефективність методу

SKMF [105, 106] застосуємо його на прикладі розпаду з упорядкуванням метастабільного твердого розчину. Для моделювання було взято тривимірний гомогенний зразок (з однаковим значенням концентрації в усіх вузлах) з початковою концентрацією компоненту А рівною $C_A = 7/8$. Для даного зразка граничні умови задавалися періодичними у всіх напрямках. В результаті моделювання система розпадається на компонент А і фазу АЗВ1. Очевидно, що при відсутності будь-якого шуму початковий гомогенний зразок буде залишатись незмінним. Моделювання проводилось для різних значень амплітуд шуму, час до початку розпаду з упорядкуванням буде зменшуватись зі збільшенням амплітуди (рис. 3.4). При значеннях амплітуд, що менше критичного (для заданих параметрів це $A_n = 0.07$), упорядкування за доступний для моделювання час не відбувається.

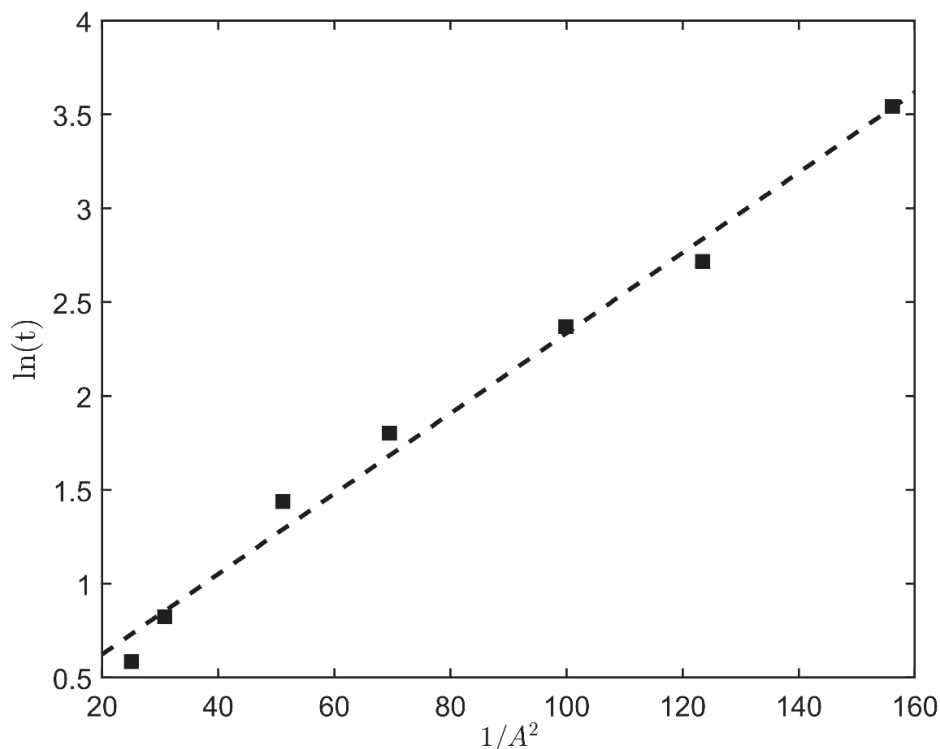


Рис. 3.4. Залежність логарифма інкубаційного часу формування фази АЗВ1 від оберненого квадрата амплітуди шуму ($C_A = 7/8$).

В результаті можна стверджувати, що час до початку розпаду з упорядкуванням метастабільного бінарного розчину залежить від амплітуди

шуму. Було отримано лінійну залежність натурального логарифму інкубаційного часу (або часу затримки) від оберненого значення амплітуди шуму. При цьому існує певне критичне значення амплітуди шуму, нижче якого розпад з упорядкуванням не відбувається.

3.4.2 Спінодальний розпад в наноплівках, нанодротинках і наночастинках

При моделюванні даним методом, для початку процесу спінодального розпаду достатньо навіть невеликих відхилень в одному (рис. 3.7) чи кількох вузлах гомогенного зразка. Відповідно, на початкових стадіях вплив шуму не є суттєвим, але може грати певну роль на пізніх стадіях розпаду, особливо у квазіодновимірному випадку. Можна спрогнозувати, що у тонкій довгій нанодротинці з радіусом меншим за характеристичну довжину спінодального розпаду, формування ламелярної структури можливе лише вздовж нанодротинки (рис. 3.5).

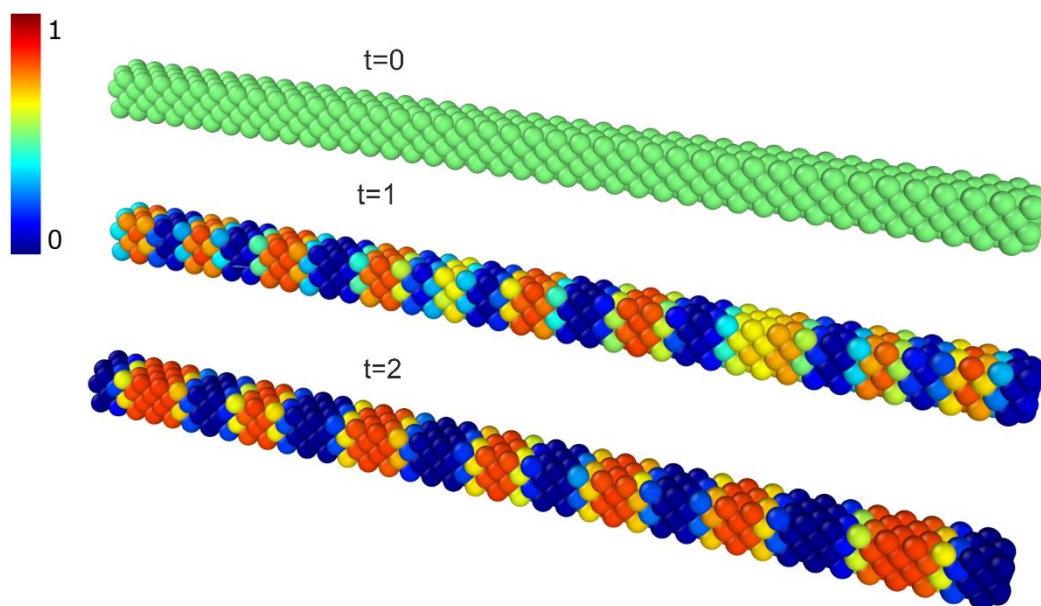


Рис. 3.5. Спінодальний розпад в квазіодновимірній структурі(нанодротинці). Початкові умови: середня концентрація (однакова в кожному вузлі) $\bar{c} = 0.5$,

енергія змішування $V/kT = 0.3316$, розмір зразка $80 \times 4 \times 4$ атомних площин, амплітуда шуму $A_n = 0.0, 0.1, 0.2$.

В даному випадку всі інтерфейси є практично плоскими, тому ефект Гіббса-Томпсона не відіграє ніякої ролі. Проте, можна спостерігати швидкі злиття (“стохастичного типу”) найближчих частинок вздовж нанодротинки, як при процесах коагуляції, які відбуваються час від часу. Цей процес залежить від рівня шуму: чим вища амплітуда шуму, тим швидше відбувається послідовність “коагуляцій” (рис. 3.6).

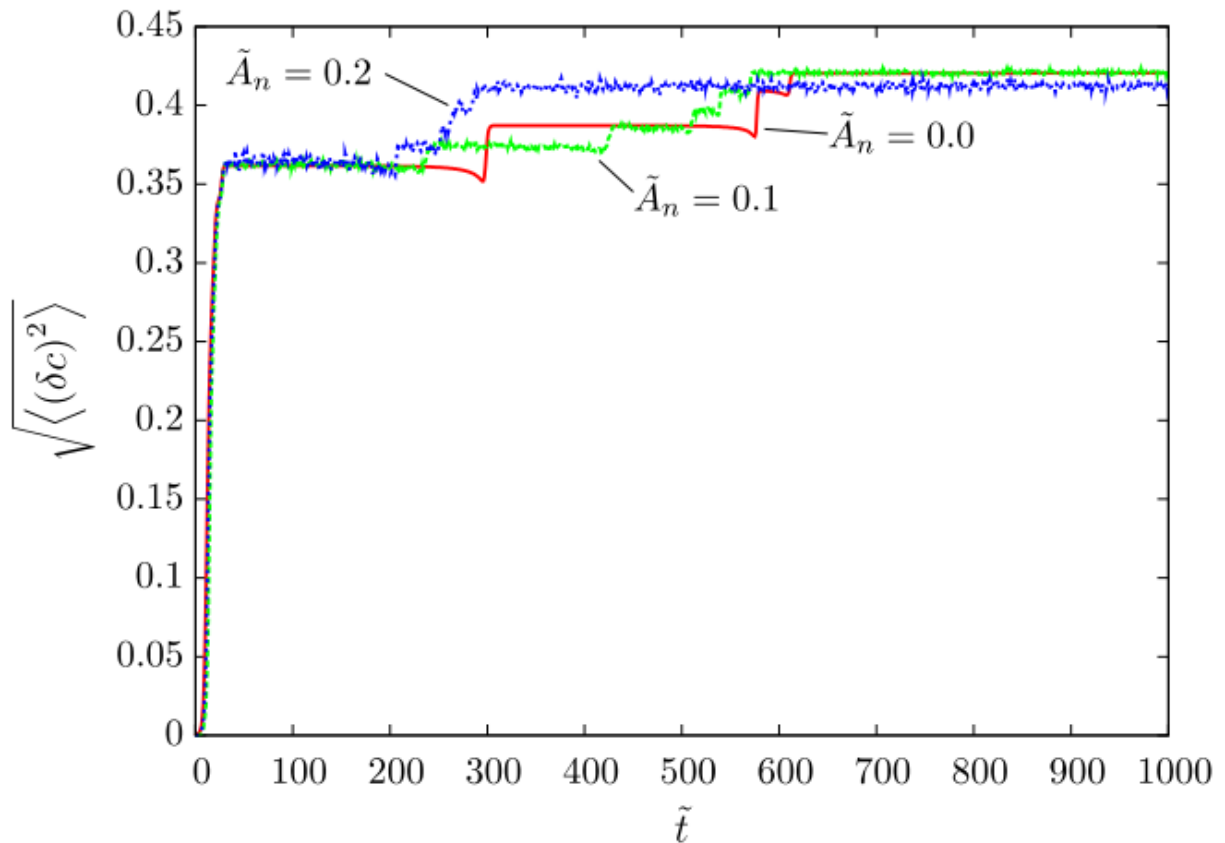


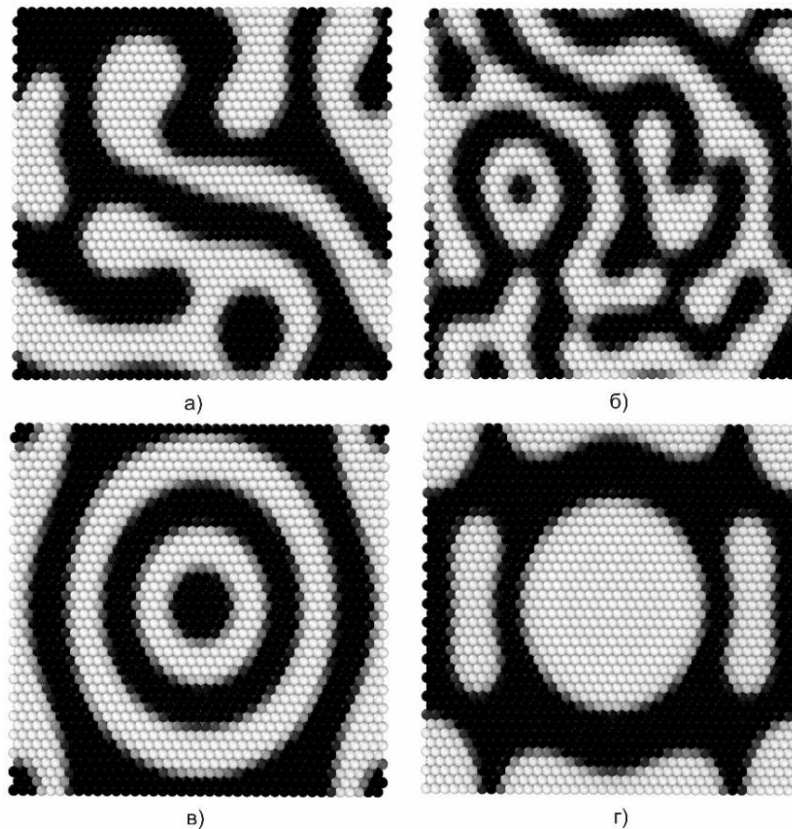
Рис. 3.6. Залежність девіації концентрації від часу для різних значень амплітуд шуму. Стрибкоподібні збільшення девіації відповідають моментам “коагуляції”.

Для моделювання спінодального розпаду у нанопластині був використаний метод SKMF з вакансійним механізмом дифузії для введення різної рухливості компонент А і В. Ми змоделювали процес спінодального розпаду в

двокомпонентній системі з ГЦК ґратницею [107, 108]. Було проведено декілька модельних експериментів, для яких $E^{saddle} = 0$, енергії парної взаємодії $V_{AA} = V_{BB} = -0.1eV$, $V_{AB} = -0.05eV$ і відповідно енергія змішування $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$, а також коефіцієнт асиметрії $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$ були однакові. При цьому рухливість повільного компоненту була сталою для кожного випадку, а рухливість швидкого компоненту зменшувалась. Для цього зменшувалось значення частоти ν_B відносно ν_A .

В усіх моделях нанопластин, використовувались граничні умови Борна-Кармана по осях Ox і Oy . Температура в процесі моделювання $T = 700 K$, початкові концентрації були: $C_A = C_B = 0.5 - C_v / 2$, $C_v = 2e-5$, так щоб сума була рівна 1. Перед початком моделювання, для ініціації процесу розпаду, в кожному вузлі був доданий невеликий шум: $C_A = \bar{C} + A(2 \cdot random - 1)$, $A \sim 10^{-6}$

Значення частоти ν_{0B} для швидшого компоненту B бралось близьким до частоти Дебая $\nu_B = 10^{13}$ Гц.



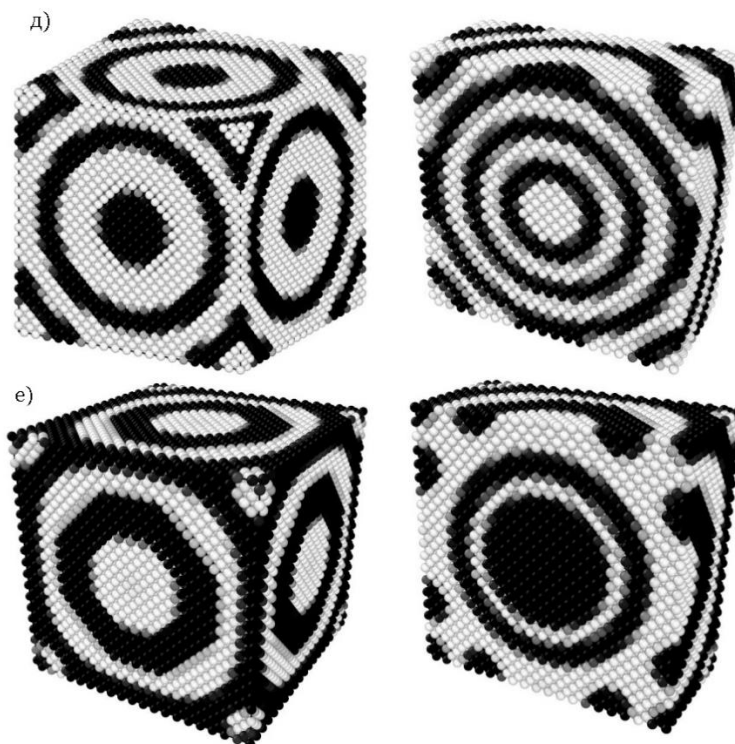


Рис. 3.7. Спінодальний розпад: а) початковий шум в кожному вузлі

$$\nu_B = 1e+13 \text{ Гц}, \nu_A = 0.1e+13 \text{ Гц}, M = 0 \text{ eV}$$

б) початковий шум в кожному вузлі $\nu_B = 1e+13 \text{ Гц}, \nu_A = 0.025e+13 \text{ Гц},$

$$M = 0 \text{ eV}$$

в) початковий шум в одному вузлі $\nu_A = \nu_B = 1e+13 \text{ Гц}, M = 0 \text{ eV}$

г) початковий шум в одному вузлі $\nu_A = \nu_B = 1e+13 \text{ Гц}, M = 0.03 \text{ eV}$

д) початковий шум в одному вузлі $\nu_A = \nu_B = 1e+13 \text{ Гц}, M = 0 \text{ eV}$

е) початковий шум в одному вузлі $\nu_A = \nu_B = 1e+13 \text{ Гц}, M = 0.03 \text{ eV}$

В процесі моделювання, для різних значень рухливості повільнішого (або однакового) компоненту А, що характеризувались частотами $\nu_A = [1e+13, 0.2e+13, 0.1e+13, 0.05e+13, 0.025e+13]$ Гц, було знайдено залежність від часу характерної довжини неоднорідності системи

$$\lambda = \sqrt{\frac{\langle(\Delta C)^2\rangle}{\langle(\text{grad}C)^2\rangle}}$$

або

$$\lambda = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j (C_{i,j} - \bar{C})^2}{\frac{2}{3} \sum_i \sum_j \left(\left(\frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2a} \right)^2 + \left(\frac{C_{i+1/2,j+1} - C_{i-1/2,j-1}}{2a} \right)^2 + \left(\frac{C_{i-1/2,j+1} - C_{i+1/2,j-1}}{2a} \right)^2 \right)}}} \quad (3.33)$$

де a – міжатомна відстань, $C_{i,j}$ – концентрація компонента у відповідному вузлі, $C_{i+1,j}, C_{i-1,j}, C_{i+1/2,j+1}, \dots$ – концентрації сусідів вузла (i, j) .

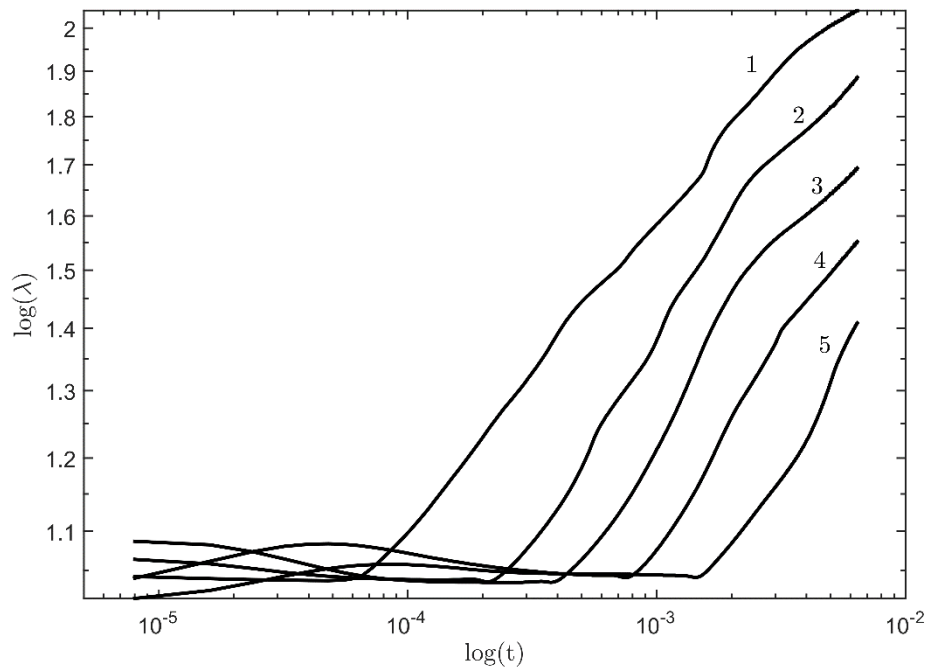


Рис. 3.8. Логарифмічна залежність характерної довжини λ неоднорідності системи від часу, для різних співвідношень частот: $\nu_B = 1e+13$ Гц; 1) $\nu_A = 1e+13$ Гц, 2) $\nu_A = 0.2e+13$ Гц, 3) $\nu_A = 0.1e+13$ Гц, 4) $\nu_A = 0.05e+13$ Гц, 5) $\nu_A = 0.025e+13$ Гц.

Для характерних довжин λ середній тангенс кута нахилу, на стадії коалесценції, в осях натуральних логарифмів близький до $\frac{1}{2}$.

Також було знайдено залежність девіації від часу (характеристика ступеню розпаду компонентів)

$$dev = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \sum_j (C_{i,j} - \bar{C})^2}, \quad (3.34)$$

де \bar{C} – середня концентрація компонента, N – загальна кількість вузлів у системі.

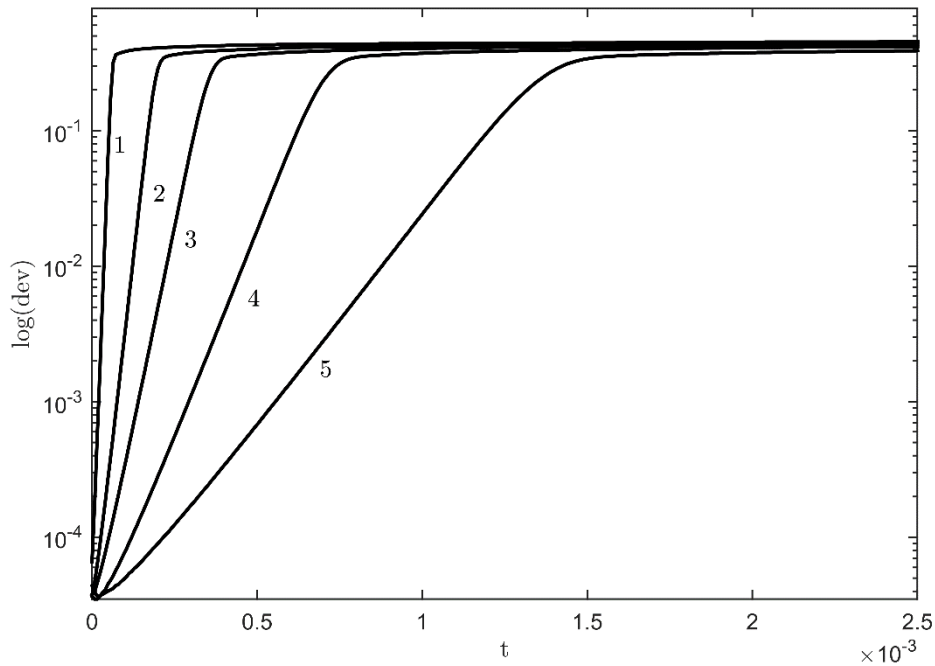


Рис. 3.9. Логарифмічна залежність девіації від часу, для різних співвідношень частот: $\nu_B = 1e+13$ Гц; 1) $\nu_A = 1e+13$ Гц, 2) $\nu_A = 0.2e+13$ Гц, 3) $\nu_A = 0.1e+13$ Гц, 4) $\nu_A = 0.05e+13$ Гц, 5) $\nu_A = 0.025e+13$ Гц.

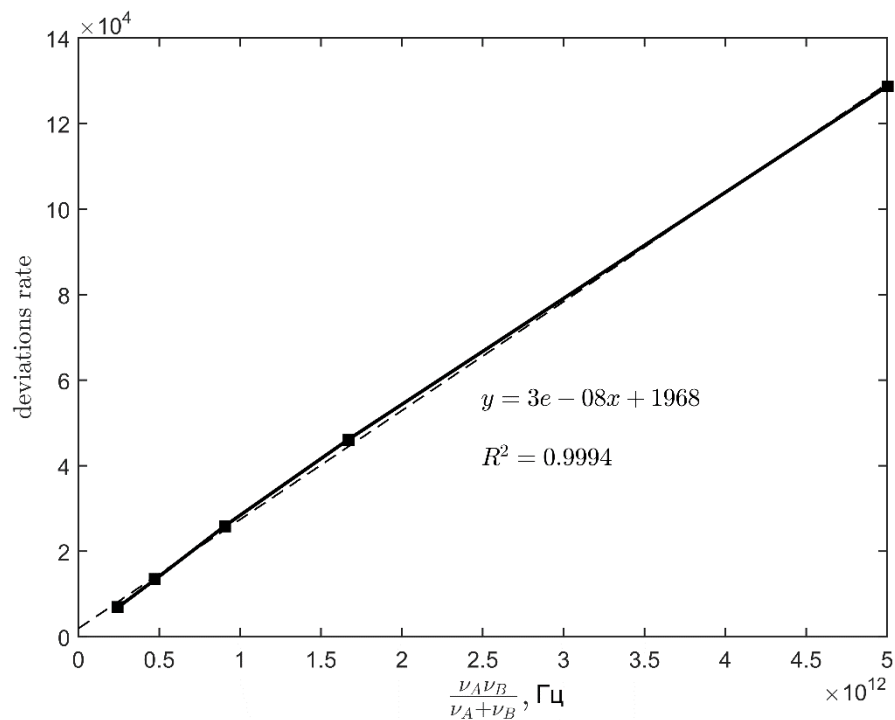


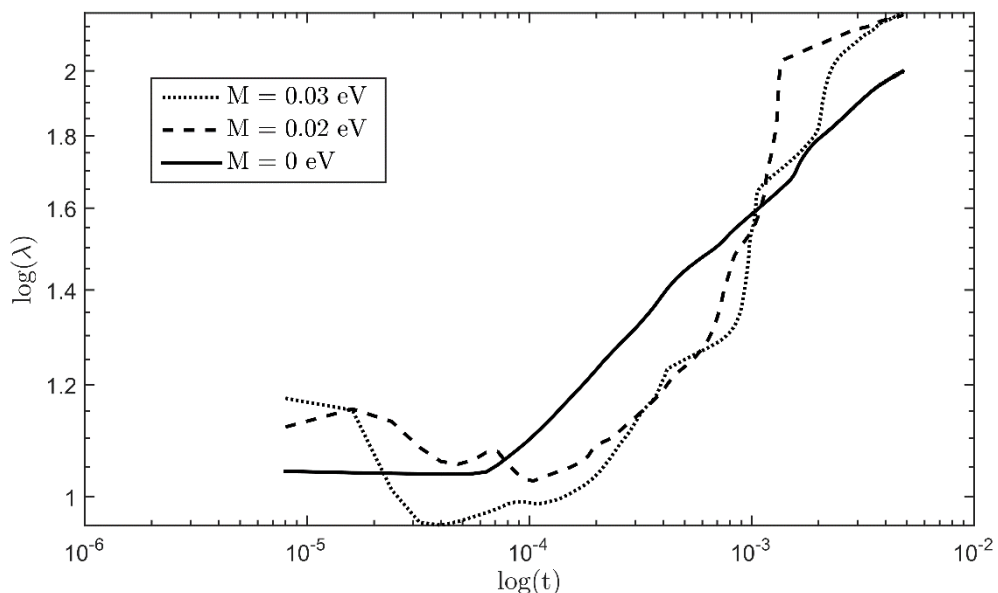
Рис. 3.10. Залежність експоненційної швидкості росту девіації від значення

$$\text{комбінації Назарова-Гурова (Нернста-Планка)} \frac{v_A v_B}{v_A + v_B}.$$

Зазвичай при описі кінетики спінодального розпаду користуються фур'є-перетвореннями концентраційного поля (розклад по монохроматичним концентраційним хвилям), але для наших цілей достатньо інтегральних характеристик (3.33) і (3.34).

З рис. 3.9 видно, що при зменшенні рухливості компоненту А, час до розпаду збільшується, при цьому нахил кривої наростання девіації, коли відбувається сам розпад, зменшується.

Для перевірки коректності результатів комп'ютерні експерименти були повторені при інших амплітудах шуму ($A \sim 10^{-8}$), результати при цьому практично не змінилися. Також ми повторили експерименти для симетричного початкового шуму, коли початкове відхилення концентрації задається в центральній частині зразка лише в одному вузлі. Очевидно при цьому стартова конфігурація стає набагато симетричнішою (рис. 3.7-в, г), але поведінка в часі двох основних параметрів λ , і dev залишається аналогічною.

Рис. 3.11. Логарифмічна залежність характерної довжини λ неоднорідності системи від часу, для різних значень коефіцієнту асиметрії.

Моделювання спінодального розпаду було проведено також для випадку однакових частот $\nu_A = \nu_B = 1e+13$ Гц, але різних коефіцієнтів асиметрії (рис. 3.11). У цьому випадку швидкість експоненційного наростання девіації зменшувалась при збільшенні значення асиметрії, кут нахилу λ став близьким до значення 1.

Крім того, дані експерименті були повторені для кубічних наночастинок в тривимірному випадку (рис. 3.7-д, е), при цьому поведінка параметрів λ , і dev суттєво не змінилась, середній тангенс кута нахилу характерних довжин λ , на стадії коалесценції, в осях натуральних логарифмів залишився близьким до $\frac{1}{2}$.

Для порівняння було зроблено моделювання спінодального розпаду методом КМС для кубічної наночастинки з середньою концентрацією $\bar{C} = 0.8$. Для даної системи використовувались відкриті граничні умови у всіх напрямках, відповідно атоми не могли здійснювати стрибки поза межами зразка. Аналогічний підхід застосовувався і у методі SKMF. Результати обох моделювань виявились якісно однаковими (рис. 3.12).

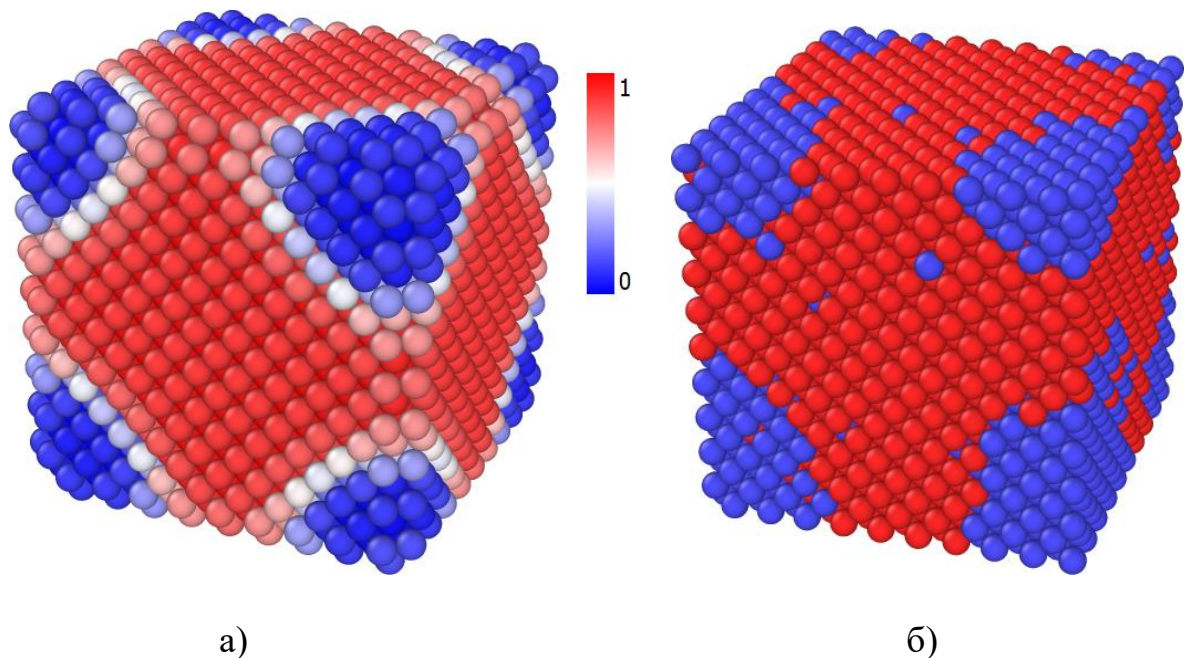


Рис. 3.12. Спінодальний розпад в кубічній наночастинці:

а) моделювання методом SKMF, б) моделювання методом КМС.

3.5 Застосування методу SKMF до моделювання процесу впорядкування

Метод SKMF також був застосований до моделювання процесу впорядкування у кубічних наночастинках бінарного сплаву (А, В) з ГЦК ґраткою. Початкова концентрація компоненту А 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 А і В поза межами зразка була рівна нулю. За допомогою розробленого методу ідентифікації фази АЗВ1 було обчислено параметр порядку при різних температурах. При цьому порівнювались значення параметру для різних розмірів наночастинки (рис. 3.13).

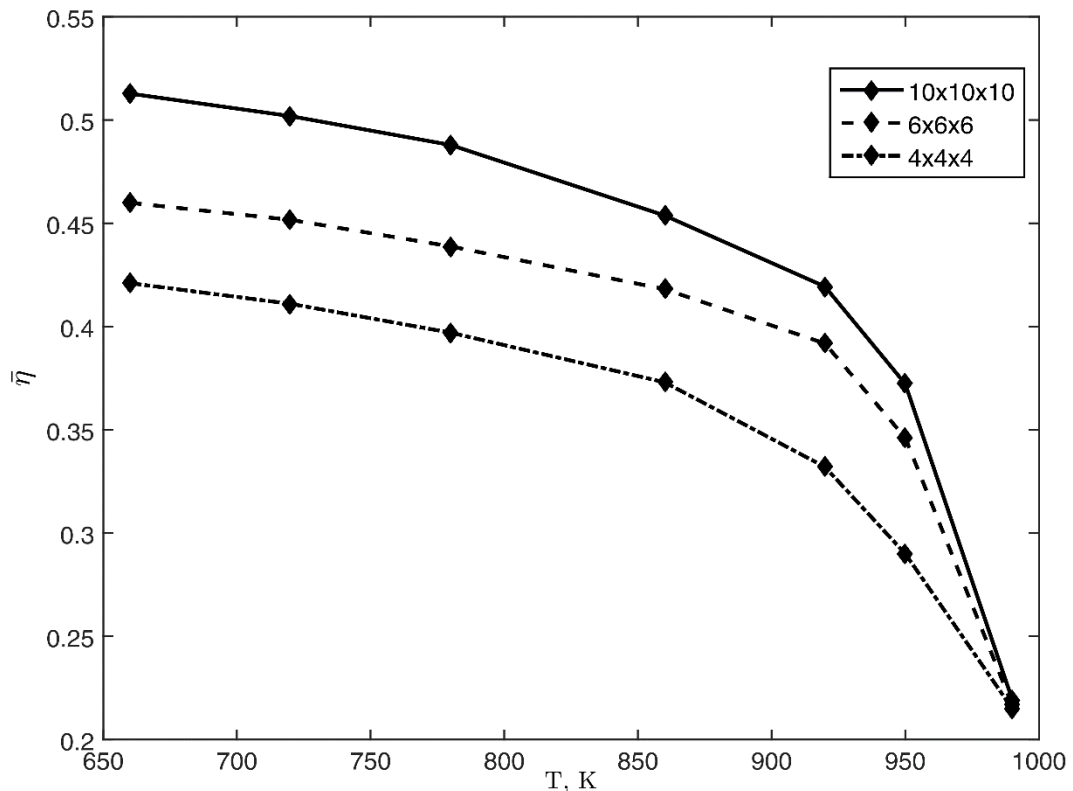


Рис. 3.13. Залежність локального параметру порядку фази АЗВ1 від температури для різних розмірів наночастинки. (розміри вимірюються кількістю параметрів ґратки).

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. 3.14). В цьому випадку при збільшенні значення модуля асиметрії зменшувався параметр порядку.

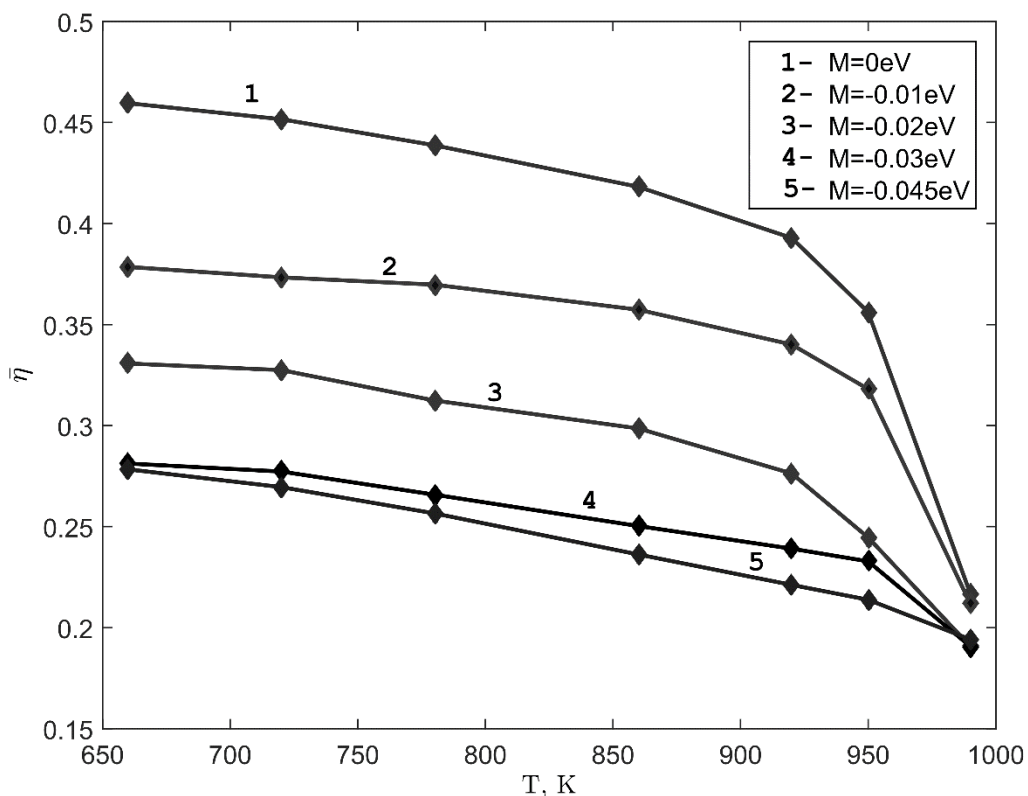


Рис. 3.14. Залежність локального параметру порядку фази АЗВ1 від температури для різних значень асиметрії.

3.6 Висновки до третього розділу

В даному розділі представлений новий метод для атомістичного моделювання дифузійно-контрольованих процесів – Стохастичний кінетичний середньопольовий метод (SKMF). Показані ефективність і основні переваги даного методу. Також було продемонстровано, що дана модель може бути використана для моделювання дифузії з обмінним механізмом, так і з вакансійним механізмом. Крім того в залежності від необхідності можна змінювати кількість координаційних сфер при моделюванні.

Метод SKMF може бути узагальнений для тернарних (або більше) систем. При цьому в узагальненому випадку метод SKMF буде більш ефективним порівняно з методом КМС.

Метод був застосований до нуклеації при розпаді пересиченого сплаву та для моделювання спінодального розпаду, також до процесу впорядкування в наночастинках.

Зменшення розмірів наночастинки (в межах вибраних модельних зразків) майже не впливає на температуру фазового переходу впорядкування, але суттєво зменшує величину локального параметру порядку. Максимально досягнений параметр порядку залежить від дифузійної асиметрії, його значення зменшується зі збільшенням асиметрії за рахунок сегрегації концентрації в зразку. 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.

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ SKMF ДО ДИФУЗІЇ МІЧЕНИХ АТОМІВ ТА ВПОРЯДКУВАННЯ У СИСТЕМАХ З L1₀, L1₂ СТРУКТУРАМИ

4.1 SKMF метод – застосування до дифузії мічених атомів

4.1.1 Обмінний механізм дифузії

Метод KMF може бути досить просто модифікований для застосування в дифузії мічених атомів. Звичайно, в цьому методі ми не можемо відслідковувати траєкторії окремих атомів (як, наприклад, у методі KMC). Тому тут не можна буде використати відношення Ейнштейна для середнього квадрату відхилення мічених атомів. Натомість, можна використати загальновідомий аналітичний розв'язок для точкового джерела. Для цього замінимо частину початкових атомів сорту A на мічені атоми A*, а решту атомів, що залишились позначимо як A⁰. Виконаємо цю заміну в тонкому шарі з товщиною “h” по центру зразка (скажімо, якщо замінити всі базові атоми A на мічені атоми того ж сорту у двох сусідніх площинах (100), тоді $h = 2d_{100}$). В результаті ми зможемо відслідкувати зміну локально усередненого значення (по двох площинах) концентрації мічених атомів. Локальне усереднення необхідне, так як, у впорядкованій ґратниці можна очікувати постійні осциляції між двома площинами. Після заміни мають виконуватись співвідношення: $C_A^* + C_A^0 = C_A$, $C_B = 1 - C_A^0 - C_A^*$, де $C_{A(B)}$ – загальна концентрація атомів сорту A(B), $C_{A(B)}^0$ – концентрація атомів сорту A(B), $C_{A(B)}^*$ – концентрація мічених атомів сорту A(B). Можна очікувати, що залежність усередненого профілю концентрації від часу матиме вигляд Гаусіана:

$$C_A^*(t, X) = \frac{C_{A0}^* h}{\sqrt{4\pi D_A^* t}} \exp\left(-\frac{X^2}{4D_A^* t}\right), \quad (4.1-4.2)$$

$$\ln C_A^*(X) = \text{const} - \frac{1}{4D_A^* t} X^2$$

Нахил очікуваної лінійної залежності логарифму концентрації від квадрату відстані, дасть коефіцієнт дифузії (при відомому часі).

При введенні мічених атомів, кінетичні рівняння будуть дещо модифіковані:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A^*(i)}{dt} = & -C_A^*(i) \sum_{k=1}^Z C_A^0(k) \Gamma_{ik}^{A^*A^0} - C_A^*(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ik}^{A^*B} + \\ & + C_A^0(i) \sum_{k=1}^Z C_A^*(k) \Gamma_{ki}^{A^0A^*} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_A^*(k) \Gamma_{ki}^{BA^*} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_A^0(i)}{dt} = & -C_A^0(i) \sum_{k=1}^Z C_A^*(k) \Gamma_{ik}^{A^0A^*} - C_A^0(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ik}^{A^0B} + \\ & + C_A^*(i) \sum_{k=1}^Z C_A^0(k) \Gamma_{ki}^{A^*A^0} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_A^0(k) \Gamma_{ki}^{BA^0} \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\Gamma_{ik}^{A^*A^0} = \nu \exp\left(-\frac{E_{A^*A^0}^{saddle} - E_{A^*A^0}^{before}}{kT}\right), \quad (4.5)$$

$$E_{A^*A^0}^{before} = V_{AA} \sum_{i'=1}^Z (C_A^0(i') + C_A^*(i')) + V_{AB} \sum_{i'=1}^Z C_B(i') + V_{AA} \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) + V_{AB} \sum_{k'=1}^Z C_B(k') \quad (4.6)$$

$$\Gamma_{ik}^{A^*B} = \nu \exp\left(-\frac{E_{A^*B}^{saddle} - E_{A^*B}^{before}}{kT}\right), \quad (4.7)$$

$$E_{A^*B}^{before} = V_{AA} \sum_{i'=1}^Z (C_A^0(i') + C_A^*(i')) + V_{AB} \sum_{i'=1}^Z C_B(i') + V_{AB} \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) + V_{BB} \sum_{k'=1}^Z C_B(k') \quad (4.8)$$

$$E_{A^0B}^{before} = V_{AA} \sum_{i'=1}^Z (C_A^0(i') + C_A^*(i')) + V_{AB} \sum_{i'=1}^Z C_B(i') + V_{AB} \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) + V_{BB} \sum_{k'=1}^Z C_B(k') \quad (4.9)$$

Перерозподіл ймовірностей (концентрацій) розраховується після кожного кроку по часу за формулами. (4.3-4.9). В кінці будується профіль концентрацій мічених атомів. Його типова форма в упорядкованому сплаві представлена на рис. 4.1.

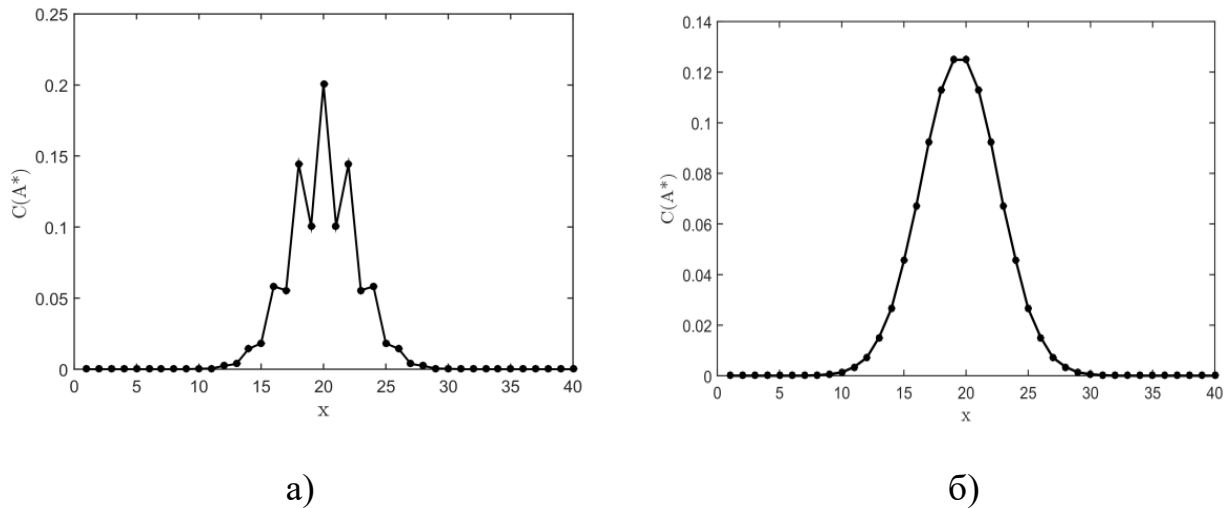


Рис. 4.1. Типовий профіль концентрації мічених атомів після дифузії в упорядкованому сплаві: а) профіль без усереднення, (б) профіль після усереднення по двох сусідніх площинах.

Логарифм усередненого профілю концентрацій апроксимуємо лінійною залежністю від квадрату відстані поділеної на $4t$ (рис. 4.2). Обернене значення тангенсу кута нахилу прямої дасть нам коефіцієнт дифузії.

Далі знайдемо коефіцієнти дифузії для ряду значень температур і побудуємо відповідну залежність. У більшості випадків залежність логарифму коефіцієнтів дифузії від приведеної оберненої температури є лінійною функцією. З тангенсу кута нахилу прямої знайдемо значення активаційної енергії заданого компоненту. У загальному випадку, зокрема для упорядкованого сплаву, активаційна енергія може нелінійно залежати від параметру порядку, що в свою чергу, залежить від температури, звідси, активаційна енергія буде також залежною від температури.

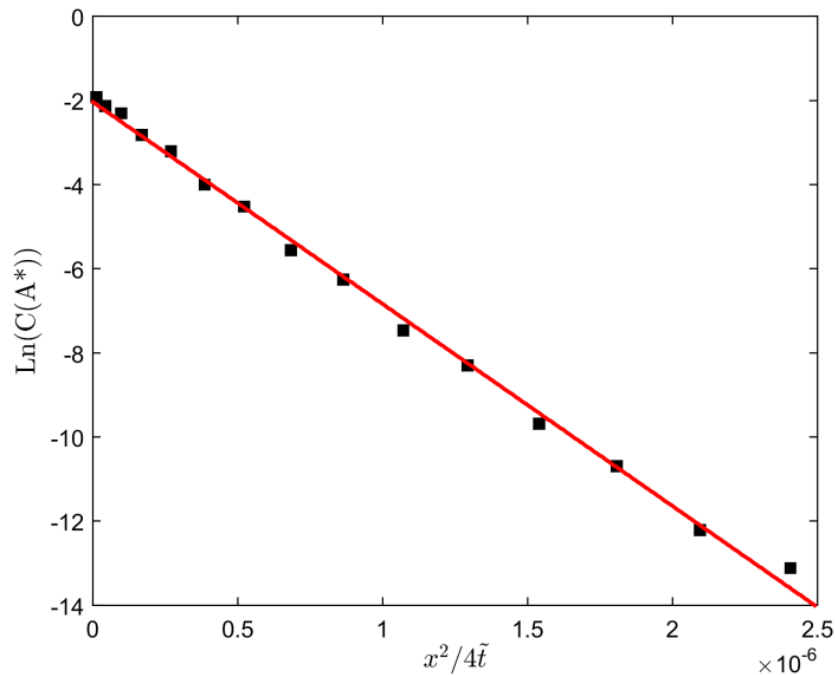


Рис. 4.2. Приклад залежності логарифму профіля концентрацій від відношення квадрату відстані до часу, разом із лінійною апроксимацією (час безрозмірний, відповідно до (3.10-3.11)).

Метод SKMF, як і КМС, має деяку двозначність у визначенні часової шкали і енергій в сідловій точці. У наших розрахунках ми зазвичай приймали енергію в сідловій точці константою рівною нулю, але насправді це значення є підгоночним параметром. Воно може бути знайдене при порівнянні з енергією активації одного з компонентів. Більш того, якщо використовувати безрозмірний час відповідно до формул (3.10 - 3.11), енергія активації повинна бути зміщена на значення $E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z$. Після цього, може бути знайдене реальне значення активаційної енергії обох компонент, і також енергія активації впорядкування заданої моделі.

$$\begin{aligned} Q_A^{real} &= Q_A^{simulated} + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z, \\ Q_B^{real} &= Q_B^{simulated} + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z, \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$Q_{ordering}^{real} = Q_{ordering}^{simulated} + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z.$$

4.1.2 Вакансійний механізм дифузії

В попередньому пункті розділу був розглянутий обмінний механізм дифузії мічених атомів, який однак, є доволі штучним. Звичайно, в більшості випадків для металевих систем, вакансійний механізм дифузії є більш реалістичним. Тому модифікуємо метод SKMF з міченими атомами для вакансійного механізму, вводячи в рівняння обміни компонентів з вакансіями замість обмінів компонентів між собою:

$$\begin{aligned} \frac{dC_v(i)}{dt} = & -C_v(i) \sum_{k=1}^Z (C_A^*(k) + C_A^0(k)) \Gamma_{ki}^{AV} - C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV} + \\ & + (C_A^*(i) + C_A^0(i)) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{BV} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_B(i)}{dt} = -C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{BV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV}, \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_A^*(i)}{dt} = -C_A^*(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A^*(k) \Gamma_{ki}^{AV}, \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_A^0(i)}{dt} = -C_A^0(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A^0(k) \Gamma_{ki}^{AV} \quad (4.14)$$

Оскільки вакансії набагато більш рухливіші, ніж атоми (при концентрації вакансій $1e-6$, вакансії в мільйон разів більш мобільні ніж атоми), еволюція вакансійної підсистеми відбувається набагато швидше, ніж у основних компонентів А(В). Це означає, що для прямого чисельного розв'язку рівнянь з вакансіями, потрібно, в мільйон разів менший крок по часу, ніж у випадку обмінного механізму. Це робить побудову концентраційного профілю мічених атомів (або іншого профілю) практично неможливою, через обмеження часу обчислень. У вакансійному механізмі дифузії можна розглядати ланцюжки

ієрархій процесів і характеристичних часів, яка була детально розглянута Боголюбовим [109]. Швидкий процес (з малим часом релаксації) зазвичай підлаштовується під повільніший процес (з більшим часом релаксації), отже для швидкого процесу можна використати наближення квазістаціонарності. Тому, використовуючи ідеї Гурова [74], пропонується використати наближення квазістаціонарності для вакансій, щоб підлаштувати зміну профілю вакансій до повільної зміни концентраційного профілю основних компонент [110–113]. В результаті для розрахунку квазістаціонарного розподілу вакансій з введеними міченими атомами матимемо наступну ітераційну процедуру:

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{(C_A^*(i) + C_A^0(i)) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{BV}}{\sum_{k=1}^Z (C_A^*(k) + C_A^0(k)) \Gamma_{ki}^{AV} + C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV}} \quad (4.15)$$

Щоб задовольнити обмеження незмінності середньої концентрації вакансій, знову виконаємо ренормалізацію концентрації вакансій на кожному ітераційному кроці:

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{S_0}{S} C_v^{iter+1}(i), \quad S = \sum C_v^{iter+1}, \quad S_0 = \sum C_v^0 \quad (4.16)$$

Ітераційний процес буде продовжуватись до виконання умови збіжності:

$$|\bar{C}_v^{iter+1} - \bar{C}_v^{iter}| < \varepsilon$$

Формули для частот і енергій матимуть наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ki}^{AV} &= \nu_{0A} \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E_{AV}^{before}}{kT}\right), \\ \Gamma_{ki}^{BV} &= \nu_{0A} \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E_{BV}^{before}}{kT}\right), \end{aligned} \quad (4.17)$$

де

$$\begin{aligned}
E_{AV(k \rightarrow i)}^{before} &= \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) V_{AA} + C_B(k') V_{AB} + C_V(k') V_{AV} + \\
&+ \sum_{i'=1}^Z (C_A^0(i') + C_A^*(i')) V_{VA} + C_B(i') V_{VB} + C_V(i') V_{VV}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

$$\begin{aligned}
E_{BV(k \rightarrow i)}^{before} &= \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) V_{BA} + C_B(k') V_{BB} + C_V(k') V_{BV} + \\
&+ \sum_{i'=1}^Z (C_A^0(i') + C_A^*(i')) V_{VA} + C_B(i') V_{VB} + C_V(i') V_{VV}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

$$\begin{aligned}
E_{AV(i \rightarrow k)}^{before} &= \sum_{i'=1}^Z (C_A^0(i') + C_A^*(i')) V_{AA} + C_B(i') V_{AB} + C_V(i') V_{AV} + \\
&+ \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) V_{VA} + C_B(k') V_{VB} + C_V(k') V_{VV}
\end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}
E_{BV(i \rightarrow k)}^{before} &= \sum_{i'=1}^Z (C_A^0(i') + C_A^*(i')) V_{BA} + C_B(i') V_{BB} + C_V(i') V_{BV} + \\
&+ \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) V_{VA} + C_B(k') V_{VB} + C_V(k') V_{VV}
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Якщо припустити, що взаємодія компонентів з вакансіями і вакансій між собою рівна нулю (наприклад при параметрах з [114], які були використані далі), то отримаємо спрощений вид формул:

$$E_{AV(k \rightarrow i)}^{before} = \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) V_{AA} + C_B(k') V_{AB}, \tag{4.22}$$

або в іншому вигляді:

$$\begin{aligned}
E_{AV(k \rightarrow i)}^{before} &= ZV_{AB} + (V_{AA} - V_{AB}) \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')) \\
E_{AV(k \rightarrow i)}^{before} &= ZV_{AB} - (V - M) \sum_{k'=1}^Z (C_A^0(k') + C_A^*(k')),
\end{aligned} \tag{4.23}$$

$$\begin{aligned}
E_{BV(k \rightarrow i)}^{before} &= ZV_{AB} + (V_{BB} - V_{AB}) \sum_{k'=1}^Z C_B(k'), \\
E_{BV(k \rightarrow i)}^{before} &= ZV_{AB} - (V + M) \sum_{k'=1}^Z C_B(k').
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Подібно до випадку з обмінним механізмом, тут також можна ввести безрозмірні параметри:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{k,i}(A \leftrightarrow V) &= \Gamma_0 \tilde{\Gamma}_{k,i}(A \leftrightarrow V) \\
\Gamma_{k,i}(B \leftrightarrow V) &= \Gamma_0 \tilde{\Gamma}_{k,i}(B \leftrightarrow V)
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Де безрозмірні частоти і передекспоненційний множник будуть рівні:

$$\tilde{\Gamma}_{k,i}(A \leftrightarrow V) = \sqrt{\frac{V_{0A}}{V_{0B}}} \exp \left(- \frac{(V - M) \sum_{in=1}^Z C_A(kn)}{kT} \right) \tag{4.26}$$

$$\tilde{\Gamma}_{k,i}(B \leftrightarrow V) = \sqrt{\frac{V_{0B}}{V_{0A}}} \exp \left(- \frac{(V + M) \sum_{in=1}^Z C_B(kn)}{kT} \right) \tag{4.27}$$

$$\Gamma_0 = \sqrt{V_{0A} V_{0B}} \cdot \exp \left(- \frac{E^{saddle} - V_{ab} \cdot Z}{kT} \right) \tag{4.28}$$

а безрозмірний час визначатиметься як

$$\tilde{t} \equiv \Gamma_0 t \tag{4.29}$$

4.2 SKMF метод – застосування до впорядкування

4.2.1 Основні положення

Коректність даного методу для термодинаміки і кінетики впорядкування в ГЦК сплавах була перевірена і доведена в роботі [110]. Звичайно, застосування SKMF, як і будь-якої теорії середнього поля (без урахування кореляції) обмежена, оскільки наближення середнього поля не враховує ближній порядок (просторові кореляції, коли парна ймовірність для двох сусідніх вузлів відрізняється від добутку унарних імовірностей).

У структурах $L1_2$ (наприклад Ni_3Al) локальний дальній порядок в невеликому кластері із заданого вузла і його найближчих сусідів визначається відповідно до стандартних рівнянь [115, 116]:

$$\eta = \frac{p_A^I - C_A}{1 - \nu^I} = \frac{p_B^II - C_B}{1 - \nu^{II}} \quad (4.30)$$

де

$$p_{A(B)}^{I(II)} = \frac{N_{A(B)}^{I(II)}}{N^{I(II)}} \quad \text{і} \quad \nu^{I(II)} = \frac{N^{I(II)}}{N^I + N^{II}} \quad (4.31)$$

що виражають ймовірність знаходження атому типу A(B) в I(II) підрешітці і частку вузлів I(II) підрешітки відповідно. Визначаючи локальний аналог дальнього параметру порядку(30) для методу SKMF, потрібно розглядати кластери, які мають таку ж частку атомних компонентів і вакансій, що і весь кристал. Одночасно з цим, потрібно також враховувати, що вузли з одного кластеру можуть одночасно належати кільком сусіднім кластерам. Тоді частка вузлів певної підрешітки $\nu^{I(II)}$ може бути обчислена відповідно до (31) за наступною формулою:

$$N^I = \sum_{i1=1}^{M^I} 1 / share(i1), \quad N^{II} = \sum_{i2=1}^{M^{II}} 1 / share(i2) \quad (4.32)$$

де сумування відбувається по всіх вузлах M^I (M^{II}) підрешітки, що повністю або частково належать кластеру, $share(i)$ – число сусідніх кластерів, які ділять між собою i -тий вузол, таким чином що, $1/share(i)$ є часткою вузла i у кластері. Звідси локальну атомну концентрацію можна буде визначити як:

$$C_A = \frac{\sum_{i1=1}^{M^I} C_A(i1)/share(i1) + \sum_{i2=1}^{M^{II}} C_A(i2)/share(i2)}{N^I + N^{II}}, \quad (4.33)$$

$$C_B = \frac{\sum_{i1=1}^{M^I} C_B(i1)/share(i1) + \sum_{i2=1}^{M^{II}} C_B(i2)/share(i2)}{N^I + N^{II}}$$

Апріорні ймовірності для підрешіток із зайнятими атомами А і В будуть обчислені за формулами:

$$p_A^I = \frac{\sum_{i1=1}^{M^I} C_A(i1)/share(i1)}{N^I}, \quad p_B^{II} = \frac{\sum_{i2=1}^{M^{II}} C_A(i2)/share(i1)}{N^{II}} \quad (4.34)$$

Виберемо кластер, який складатиметься з центрального вузла і 12 його найближчих сусідів. Такий вибір найменшого можливого кластеру, найкраще підходить для систем з різким градієнтом концентрації. Два сусідніх кластери, показані на рис. 4.3, ділять між собою 4 спільні вузли. Один з кластерів містить центральний вузол ($share = 1$) і 12 граничних вузлів ($share = 4$). Легко бачити, що кожен з граничних вузлів буде спільним для чотирьох сусідніх кластерів. Тому, загальне число незалежних вузлів буде $N^I + N^{II} = N = 1 + 12/4 = 4$. Центральний вузол має належати до одної з 4 простих кубічних гратниць, які формують ГЦК гратницю. Три прості кубічні гратниці формують підрешітку більшості в структурі $L1_2$, четверта проста кубічна гратниця є підрешіткою меншості цієї структури. Для кожного випадку, потрібно буде обчислити свій власний локальний параметр дального порядку.

Якщо припустити, що центральний вузол кластеру належить підрешітці більшості I, тоді 8 з 12 сусідніх вузлів також належать даній підрешітці, але лише

$\frac{1}{4}$ з них належать кластеру. Інші 4 вузли, що залишились, належатимуть підрешітці II, але також, лише $\frac{1}{4}$ з них належатимуть заданому кластеру:

$$M^I = 1+8=9, N^I = 1+8/4=3, M^{II} = 0+4=4, N^{II} = 0+4/4=1.$$

Якщо припустити, що центральний вузол кластеру належить підрешітці меншості I, тоді всі 12 сусідів належатимуть іншій підрешітці I, але знову, лише $\frac{1}{4}$ з них належатимуть даному кластеру. Тому:

$$M^I = 0+12=12, N^I = 0+12/4=3, M^{II} = 1+0=1, N^{II} = 1+0/4=1.$$

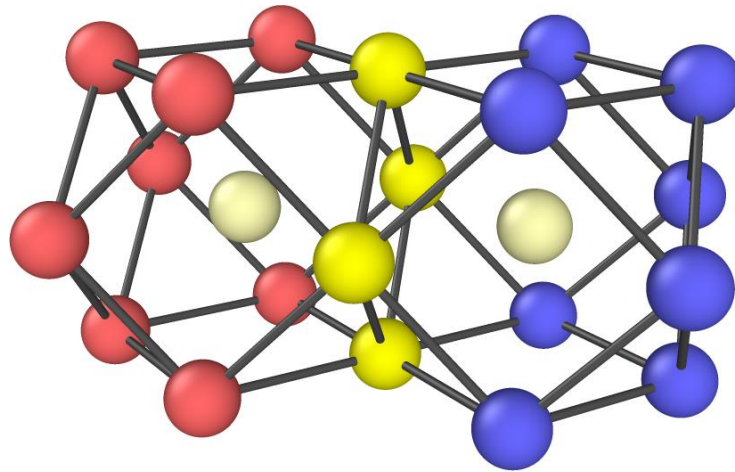


Рис. 4.3. Приклад двох кластерів, що використовуються для обчислення локального дальнього порядку у вузлах “*i*” та “*j*”. Вузол *s* належить до обох з них і ще до двох кластерів над ними, тобто одночасно належить 4 кластерам, тому лише $\frac{1}{4}$ його належить заданому одному кластеру. Аналогічна ситуація буде для вузлів навколо “*i*” або “*j*”.

Як було згадано вище, кожен вузол апріорі має належати 4 простим кубічним гратницям ГЦК гратниці. Звичайно, у загальному, всі 4 випадки мають бути перевірені і порівняні. А саме, якщо вузол *i* розглядається, як такий, що належить підрешітці більшості суперструктури $L1_2$ та зайнятий компонентом більшості, тоді існує 3 способи вибрати дві площини з трьох взаємноперпендикулярних площин підрешітки більшості, які містять даний

вузол. Кожен з варіантів вибору відповідає певному значенню локального параметру порядку. Кожен із цих локальних параметрів порядку може бути обчислений, залежно від вибору 8 сусідніх вузлів (із 12), що належать тій самій підрешітці.

$$\eta_{1,2,3}^I(i) = \frac{\frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{m=1}^8 C_A(nn)}{3} - \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{m=1}^{12} C_A(nn)}{4}}{1 - 3/4} \quad (4.35)$$

Якщо вузол, що розглядається, належить підрешітці меншості, то локальний параметр дальнього порядку визначається як

$$\eta_4^{II}(i) = \frac{C_A(i) - \frac{C_A(i) + \frac{1}{4} \sum_{m=1}^{12} C_A(nn)}{4}}{1 - 1/4} \quad (4.36)$$

Можна легко перевірити, що локальний параметр дальнього порядку, який визначається для кожного вузла рівний 1 у випадку ідеального порядку, за умови, що підрешітки вибрані належним чином. У випадку некоректного вибору підрешіток значення η від'ємне і рівне $-\frac{1}{3}$.

Єдиним правильним параметром порядку з чотирьох обчислених для заданого вузла i , буде той, що матиме найбільше значення по модулю.

4.2.2 Застосування SKMF до впорядкування в структурі L1₂

Для того, щоб уникнути утворення та подальшої конкуренції антифазних доменів, дослідження кінетики упорядкування завжди починалось з однорідної і ідеально впорядкованої структури (тобто при $T \sim 0$ К). Потім температура миттєво збільшувалась до деякого більш високого значення, і домен частково розупорядкувався, що призводило до нового ступеня параметру дальнього порядку. Після того як система врівноважувалась, процедура повторювалась знову для іншої вибраної температури.

Моделювання дозволило визначити рівноважний розподіл вакансій на підрешітках. Розрахунки починались з рівномірно розподіленою довільною концентрацією вакансій (ймовірність для кожного вузла). Під час процесу впорядкування, вакансії перерозподілялись між підрешітками. Тому, незважаючи на довільні значення повної концентрації вакансій (оскільки в нашій схемі стоки і джерела вакансій поки що не розглядаються), рівноважне співвідношення концентрацій вакансій в підгратках може бути визначено.

Процедуру, описану в пунктах 4.1 та 4.2.1, було застосовано для моделювання системи A_3B , яка імітує інтерметалід Ni_3Al [117]. Енергії парної взаємодії $V_{AA} = -0.3 \text{ eV}$, $V_{BB} = -0.15 \text{ eV}$ і $V_{AB} = -0.295 \text{ eV}$, використані в моделюванні, були взяті з [114], для відтворення властивостей фази $\gamma-Ni_3Al$.

Моделювання з реалізацією обмінного механізму дифузії. При проведенні моделювання для ряду вибраних температур було отримано залежність (по Ареніусу) для коефіцієнтів дифузії мічених атомів обох компонентів А (більшість) і В (меншість) показану на рис. 4.4. Як було сказано в пункті 2.1. їхні кутові коефіцієнти $a^{Arrhenius}$ пов'язані з термодинамічними енергіями активації Q_A і Q_B дифузії мічених атомів А- і В-компонент відповідно до рівняння (4.10).

Виходячи з рівняння (4.10), маємо:

$$\begin{aligned} Q_A &= 1.1793 \cdot 10^{-19} J + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z \approx 1.18 \cdot 10^{-19} J + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z \\ Q_B &= 2.4335 \cdot 10^{-19} J + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z \approx 2.43 \cdot 10^{-19} J + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z \end{aligned} \quad (4.37)$$

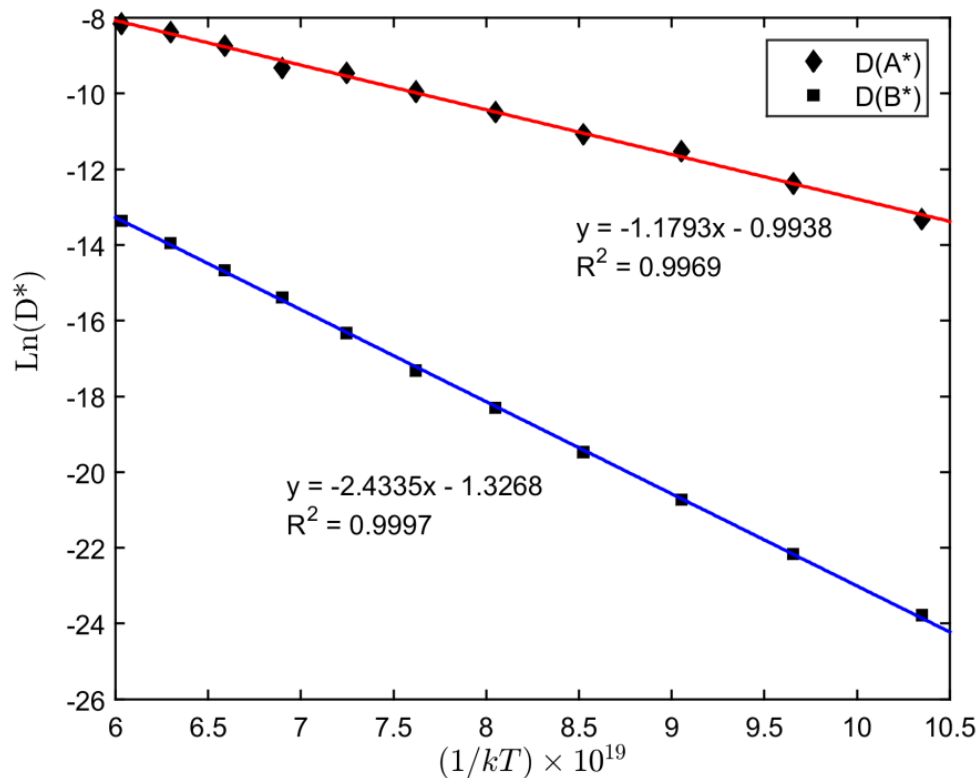


Рис. 4.4. Залежність коефіцієнтів дифузії мічених атомів компонентів А і В у системі A_3B (Ni_3Al) для випадку обмінного механізму дифузії.

Ми можемо оцінити значення енергії сідлової точки, лише при порівнянні з експериментальними даними, для Ni у Ni_3Al це буде $Q_{Ni} \approx 3eV = 4.8 \cdot 10^{-19} J$ [118].

Звідси знайдемо

$$E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z \approx 3.62 \cdot 10^{-19} J \quad (4.38)$$

і в результаті

$$\begin{aligned} Q_{Al} &\approx 6.05 \cdot 10^{-19} J \\ Q_B / Q_A &\approx 1.27 \end{aligned} \quad (4.39)$$

Вища енергія активації при дифузії мічених атомів мінорного компоненту бінарної системи ($B(Al)$ у A_3B (Ni_3Al)) в упорядкованій $L1_2$ структурі узгоджується із експериментальними результатами, які, за відсутності відповідного міченого атому для Al , в основному стосуються дифузії домішкових елементів, які замінюють Al в Ni_3Al (див. [119, 120]). Вищий коефіцієнт дифузії Ni і менше значення Q_{Ni} є результатом того, що Ni може

дифундувати в межах власної підрешітки, а атоми мінорного компонента можуть мігрувати лише стрибками в іншу підрешітку або через антифазні дефекти підрешітки більшості.

В ході SKMF моделювання кінетики упорядкування було також знайдено, що релаксаційна ізотерма наближується функцією тільки з одною експонентою:

$$\frac{\eta(t) - \eta(\infty)}{1 - \eta(\infty)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.40)$$

Графік безрозмірного релаксаційного часу τ (рис. 4.5) відображає стандартну температурну залежність:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q^{\text{ordering}} / kT) \quad (4.41)$$

Кутовий коефіцієнт $a^{\text{Arrhenius}} = 2.32 \times 10^{-19} \text{ J}$ на рис. 4.5, знову ж таки, зв'язаний з термодинамічною енергією активації Q^{ordering} кінетики впорядкування відповідно до рівняння (4.10).

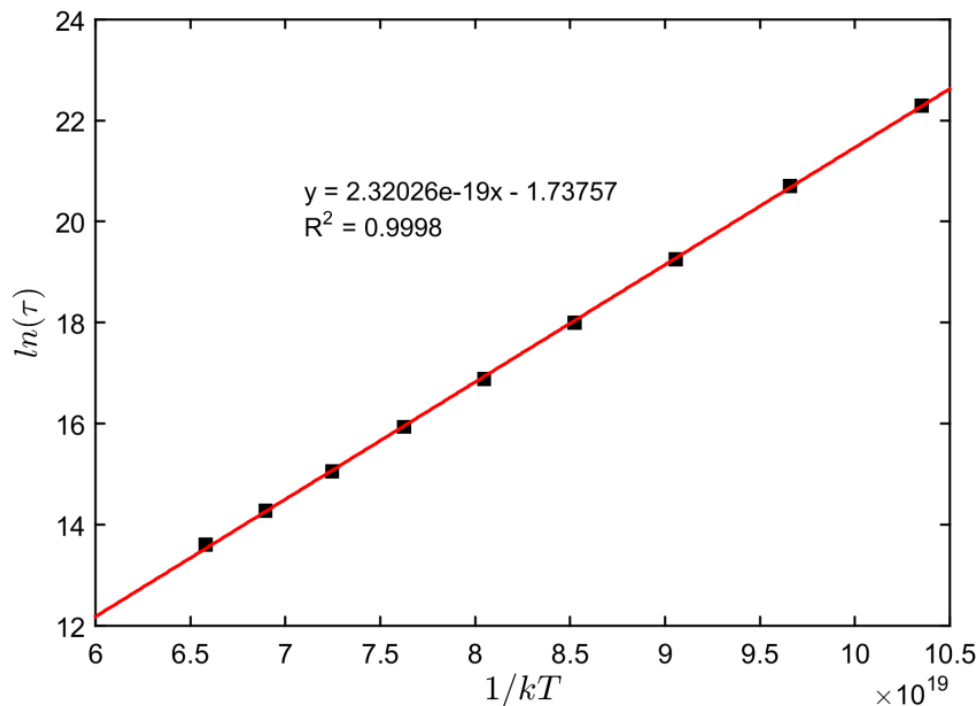


Рис. 4.5. Релаксація часу для кінетики впорядкування у A_3B (Ni_3Al) у випадку обмінного механізму дифузії.

Використовуючи оцінку (38), отримаємо значення:

$$Q^{ordering} = 2.32 \cdot 10^{-19} J + E^{saddle} - (V_{AB} + V_{BB}) \cdot Z \approx 5.9 \cdot 10^{-19} J \quad (4.42)$$

яке показує, що енергія активації для кінетики впорядкування у впорядкованій бінарній структурі $L1_2$ досить близьке до енергії активації мічених атомів меншості (B^*).

Моделювання з реалізацією вакансійного механізму дифузії. Для моделювання було взято фіксоване значення середньої концентрації вакансій $\bar{C}_v = 10^{-4}$, з яким було повторено процедуру, аналогічно до випадку з обмінним механізмом, за формулами, описаними в пункті 4.1. В результаті отримано графік залежності (по Ареніусу) коефіцієнтів дифузії компонентів А і В (рис. 4.6).

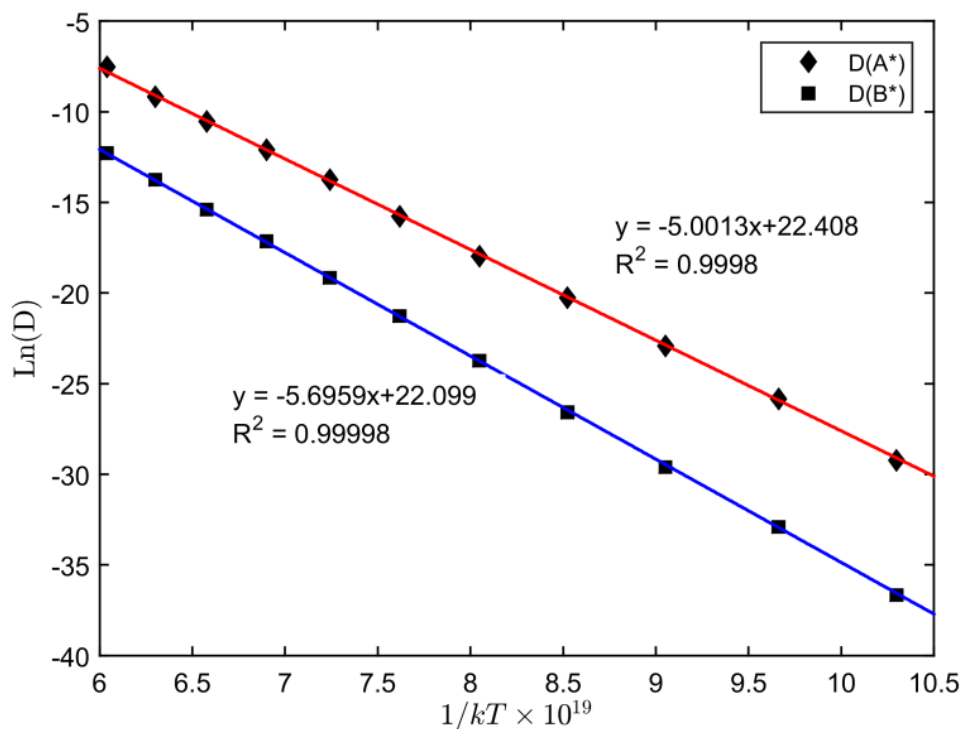


Рис. 4.6. Залежність коефіцієнтів дифузії мічених атомів у A_3B (Ni_3Al) для випадку вакансійного механізму дифузії.

Стале значення E^{saddle} приводить до того, що термодинамічна енергія активації Q_A для мічених атомів компоненту А має бути скорегована виходячи з

експериментального значення Q_{Ni} додаванням величини ΔE^{saddle} до кутового коефіцієнта $a^{Arrhenius}$ прямої показаної на рис. 4.6.

$$Q_A \approx 5.00 \cdot 10^{-19} J + \Delta E^{saddle} \quad (4.43)$$

Зважаючи на значення Q_{Ni} [118]

$$\Delta E^{saddle} \approx -0.20 \cdot 10^{-19} J \quad (4.44)$$

і тоді ми отримаємо

$$Q_B \approx 5.70 \cdot 10^{-19} J + \Delta E^{saddle} = 5.5 \times 10^{-19} eV \Rightarrow Q_B > Q_A, \quad (4.45)$$

що якісно узгоджується з отриманими результатами для випадку обмінного механізму дифузії.

Типовий приклад релаксації впорядкування показаний на рис. 4.7.

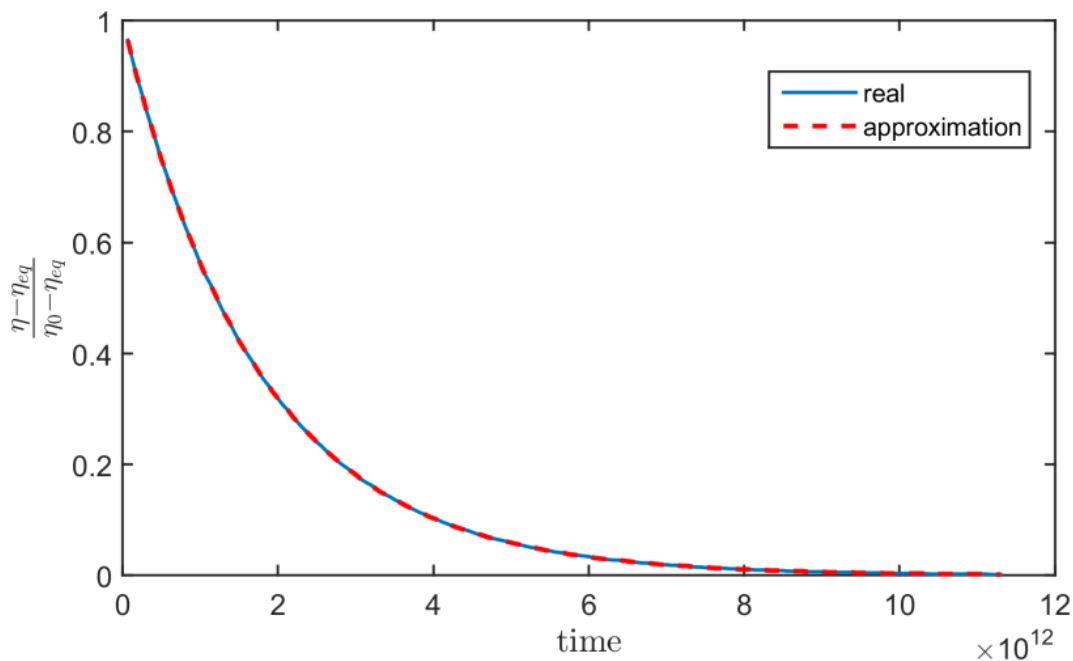


Рис. 4.7. Релаксація впорядкування в бінарній системі A_3B (Ni_3Al) змодельована при температурі $T = 800$ К для випадку вакансійного механізму дифузії.

Було встановлено, що релаксація упорядкування наближується функцією з суми двох експонент:

$$\frac{\eta(t) - \eta(\infty)}{1 - \eta(\infty)} = (1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (4.46)$$

Якісно цей результат збігається з результатами Козубського та Орамуса в [114], отриманого в ході Монте-Карло моделювання. Наприклад, для температури $T = 800$ К значення A_2 приблизно рівне 0.03, і релаксаційний час τ_2 майже в два рази коротший ніж τ_1 : $\tau_2 / \tau_1 \approx 0.54$.

Обидва релаксаційні часи τ_1 і τ_2 задовольняють закон Ареніуса (рис. 4.8):

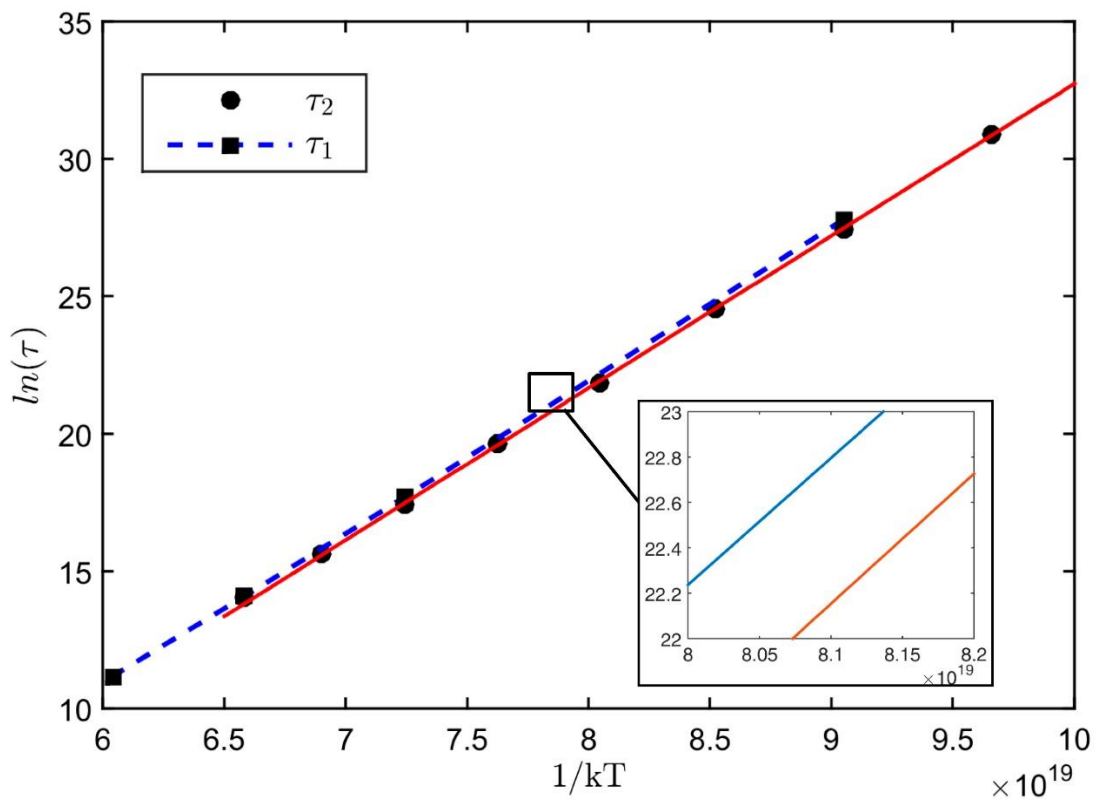


Рис. 4.8. Залежність релаксаційних часів τ_1 і τ_2 для кінетики впорядкування в системі A_3B (Ni_3Al) у випадку вакансійного механізму дифузії.

Послідовність підходу вимагає, щоб енергії активації обох залежностей релаксації впорядкування, яким відповідають кутові коефіцієнти на рис. 4.8 були скореговані доданком ΔE^{saddle} відповідно до рівняння (4.56).

Після даної процедури отримаємо

$$\begin{aligned} Q_1^{ordering} &\approx 5.33 \cdot 10^{-19} J \\ Q_2^{ordering} &\approx 5.36 \cdot 10^{-19} J \end{aligned} \quad (4.47)$$

Аналогічно до моделювання, реалізованого з обмінним механізмом дифузії, термодинамічні енергії активації релаксації впорядкування виявились близькими по значенню до енергії активації мінорного компонента (В) мічених атомів. Це означає, що, таким чином, що вузьке місце упорядкування є міграція компонента меншини. Це означає, що вузьким місцем у процесі впорядкування є дифузія мінорного компонента (компоненту меншості).

4.3 Застосування SKMF до впорядкування в нанопластині FePt

Моделювання методом SKMF було також застосовано до процесу у порядкування в інтерметаліді FePt [121]. Впорядкований сплав з ГЦК гратницею і $L1_0$ суперструктурою з поперемінними моноатомними площинами Fe і Pt може мати три типи орієнтації, що визначає три варіанти суперструктури. Суперструктура генерує дуже високу магнітокристалічну анізотропію, що в свою чергу, робить наноструктури даної системи перспективними для використання у технології виготовлення магнітних носіїв даних з високою щільністю запису. Нанопластина системи FePt з вільними границями була досліджена та промодельована за допомогою методу КМС в роботі [122, 123]. Результат моделювання показав, що поперемінні моноатомні площини Fe і Pt спонтанно приймають орієнтацію (100) перпендикулярну до вільної поверхні, яка обмежує пластину. Цей процес пізніше був виявлений також експериментально в [124], де переорієнтація починалась на поверхні і далі переривчасто просувалась в середину пластини.

Для моделювання було використано енергії парної взаємодії виведені з першопринципних розрахунків [122] $V_{AA} = V_{FeFe} = 0.01145 \text{ eV}$,

$V_{AA} = V_{PtPt} = 0.08563$ eV, $V_{AA} = V_{FePt} = -0.06705$ eV. Метод SKMF було дещо модифіковано для врахування вільних границь нанопластины.

$$\begin{aligned}
 E_{i(A)j(B)} &= \sum_{in=1}^Z ((C_a(in) \cdot V_{aa} + C_b(in) \cdot V_{ab})) + \sum_{jn=1}^Z ((C_a(jn) \cdot V_{ba} + C_b(jn) \cdot V_{bb})) = \\
 & \sum_{in=1}^Z ((C_a(in) \cdot (V_{ab} + M - V) + C_b(in) \cdot (V_{ab}))) + \sum_{jn=1}^Z ((C_a(jn) \cdot V_{ab} + C_b(jn) \cdot (V_{ab} - M - V))) = \quad (4.48) \\
 & V_{ab} \cdot \left[\sum_{in=1}^Z ((C_a(in) + C_b(in))) + \sum_{jn=1}^Z ((C_a(jn) + C_b(jn))) \right] + (M - V) \sum_{in=1}^Z C_a(in) - (M + V) \sum_{jn=1}^Z C_b(jn)
 \end{aligned}$$

$$\sum_{in=1}^Z ((C_a(in) + C_b(in))) = Z - B_i \equiv Z - L, \quad \sum_{jn=1}^Z ((C_a(jn) + C_b(jn))) = Z - B_j \equiv Z - N \quad (4.49)$$

де B_i , B_j – кількість обірваних зв'язків для вузлів i та j (тобто кількість тих атомів, які є сусідами даних вузлів і знаходяться поза межами системи). Тоді

$$E_{i(A)j(B)} = V_{ab} \cdot (2Z - B_i - B_j) + (M - V) \sum_{in=1}^Z C_a(in) - (M + V) \sum_{jn=1}^Z C_b(jn) \quad (4.50)$$

Якщо виразити рівняння (4.50) через лише один компонент А, зробивши заміну

$$\sum_{jn=1}^Z C_b(jn) = (Z - B_j) - \sum_{jn=1}^Z C_a(jn)$$

енергії:

$$E_{i(A)j(B)} = V_{ab} \cdot (2Z - B_i - B_j) - (M + V)(Z - B_j) + (M - V) \sum_{in=1}^Z C_a(in) + (M + V) \sum_{jn=1}^Z C_a(jn) \quad (4.51)$$

Початковий стан системи являв собою $L1_0$ впорядковану структуру FePt, моноатомні площини якої були паралельні до вільної поверхні (рис. 4.9). В результаті на вільних поверхнях, що складались з атомів Fe, починався процес переорієнтації, розвиток якого однак зупинявся після проходження двох кристалічних площин прилеглих до поверхні. При цьому для початку процесу було достатньо лише початкового шуму в системі.

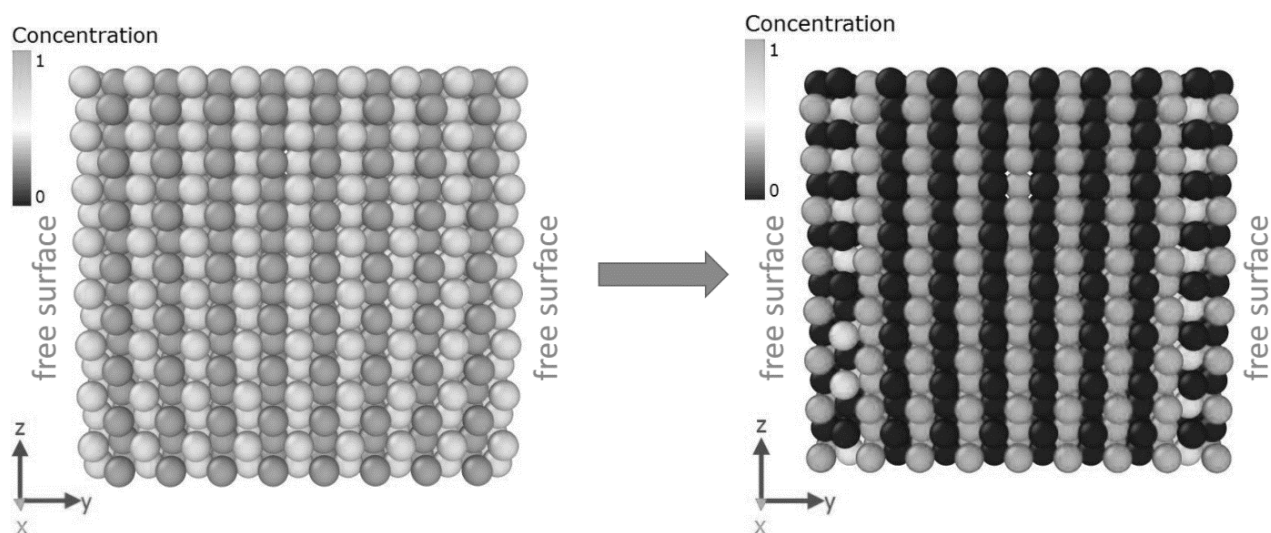


Рис. 4.9. Переорієнтація Fe-Pt моноатомних площин у $L1_0$ -впорядкованому шарі FePt, початково обмеженому поверхнями з атомів Fe.

Реорієнтаційний фронт продовжував своє поширення при введенні динамічного шуму в систему (рис. 4.10).

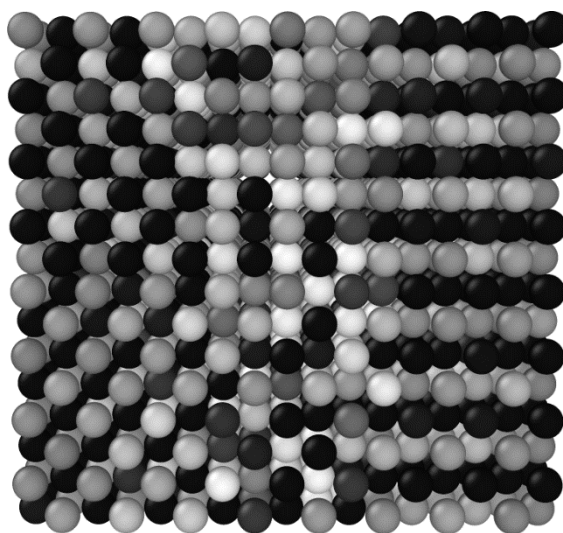


Рис. 4.10. Поширення переорієнтованого домену з вільної поверхні при амплітуді шуму $A=0.02$

У кубічній наночастинці з вільними границями, реорієнтаційний процес привів до складної мозаїчної структури з антифазних доменів з різними $L1_0$ впорядкованими варіаціями (рис. 4.11).

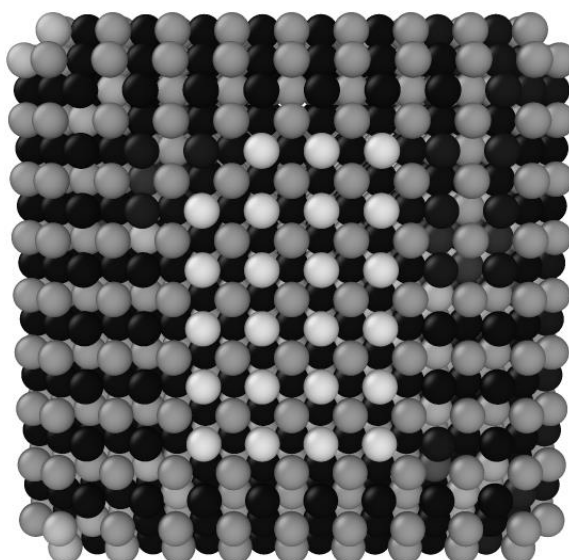


Рис. 4.11. Сукупність доменів різних $L1_0$ впорядкованих орієнтацій у кубічній наночастинці FePt.

Показані вище, результати моделювання методом SKMF, наноструктури FePt показали, що даний метод відтворює результати методу КМС, і отже, адекватно моделює процеси впорядкування, в результаті яких виникають негомогенні суперструктури. Крім того, переривчастий характер процесу переорієнтації моноатомних площин, вказує на важливість використання стохастичного шуму в системі, без якого даний феномен не виникає і не розвивається далі.

4.4 Анізотропія дифузії в системі FePt зі структурою $L1_0$

Методом SKMF було досліджено анізотропію дифузії мічених атомів обох компонентів, для випадків з обмінним і вакансійним механізмом дифузії. Для порівняння брались два напрямки дифузії показані на рис. 4.12.

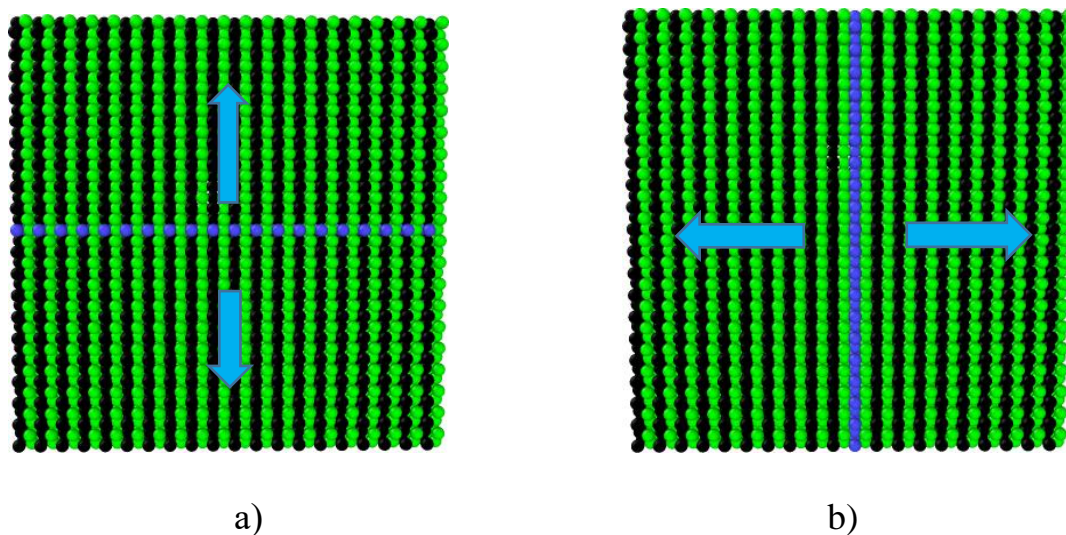


Рис. 4.12. Два напрямки дифузії мічених атомів для системи FePt зі структурою $L1_0$: (a) паралельно і (b) перпендикулярно до моноатомних площин Fe і Pt.

Анізотропію дифузії мічених атомів в даному випадку можна очікувати навіть без врахування тетрагонального викривлення утвореного $L1_0$ упорядкуванням. Коли дифузія відбувається паралельно до моноатомних площин (рис. 4.12-а) обидва компонента мають вибір – дифундувати вздовж власної підрешітки або стрибнути у чужу підрешітку і використати її для дифузії. Такий вибір, зокрема, відсутній у випадку дифузії мічених атомів перпендикулярно до атомних площин Fe і Pt, де атомна міграція між підрешітками є обов'язковою.

Моделювання з реалізацією обмінного механізму дифузії. Співвідношення між значеннями коефіцієнтів дифузії мічених атомів, що відповідають паралельному та перпендикулярному напрямку дифузії до моноатомних площин Fe і Pt показані на рис. 4.13-4.14.

З рис. 4.13-4.14 видно, що самодифузія в паралельному напрямку завжди більша за самодифузію в перпендикулярному напрямку (для наших параметрів, відношення близьке до значення 3, але звичайно, воно змінюватиметься із температурою). Дифузія Pt (B) завжди більша за дифузію Fe (A), для заданих параметрів. відношення лежить в межах від 3.5 до 5. Енергія активації для

випадку паралельного напрямку дифузії (швидшої) виявилась нижчою ніж у випадку перпендикулярного напрямку для обох компонентів.

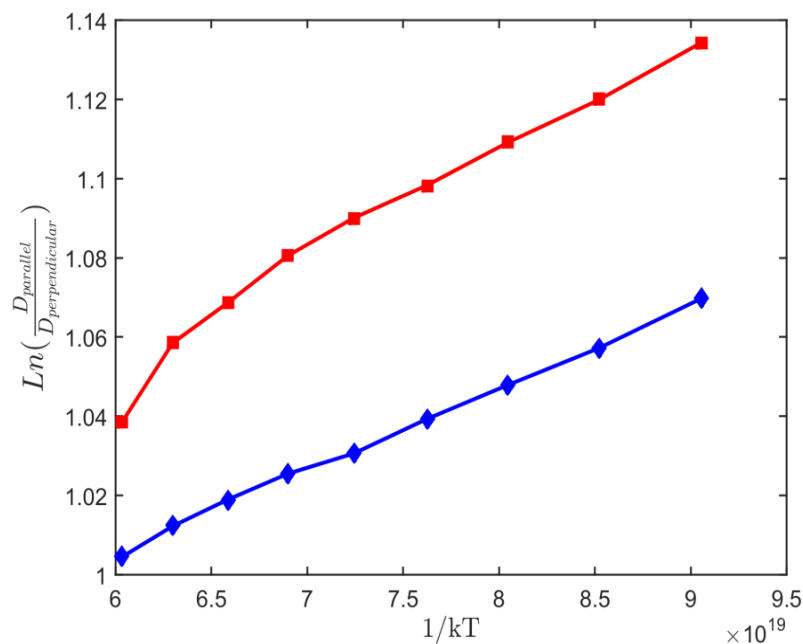


Рис. 4.13. Залежність логарифму відношення коефіцієнтів дифузії у паралельному та перпендикулярному напрямках від оберненої приведенної температури для А (Fe – червоний колір) та В (Pt – синій колір).

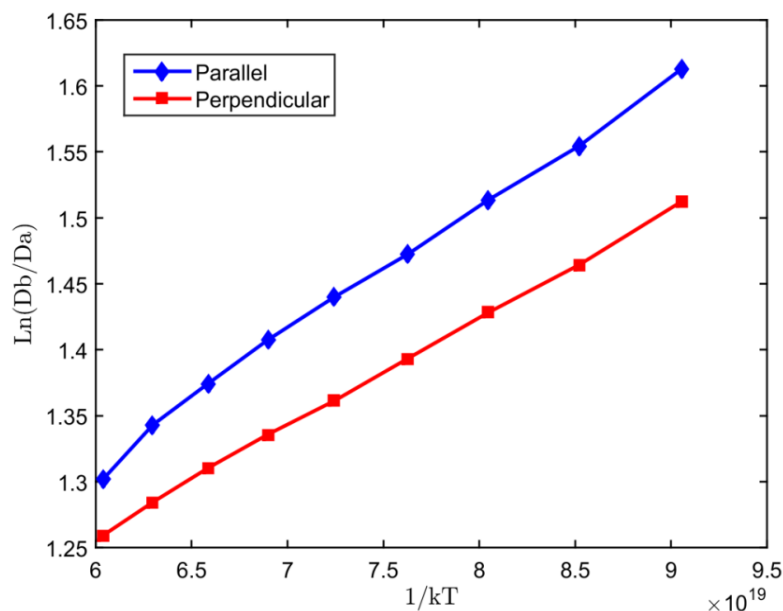


Рис. 4.14. Залежність логарифму відношення коефіцієнтів дифузії А (Fe) та В (Pt) від оберненої приведенної температури для двох напрямків дифузії.

Результат здається очікуваним, але він в дечому протирічить експериментальним даним самодифузії Fe отриманими у [125, 126]. У цій роботі дифузія була швидшою у випадку паралельного напрямку (як і в даному моделюванні), але енергія активації була нижчою ніж у випадку перпендикулярно напрямку. Одною з причин може бути тетрагональність структури $L1_0$ – міжатомні відстані, у напрямку перпендикулярному до площин АВ АВ... є коротшими. Це означає, що для всіх стрибків у паралельному напрямку “вікно” у конфігурації сідлової точки є вужчим, ніж для стрибків у перпендикулярному напрямку. І тому, енергетичний бар’єр у паралельному напрямку стає вищим.

Можна спрогнозувати, що особливо мобільними можуть бути атоми В, що опинились на чужій підрешітці (А) і дифундують вздовж цієї підрешітки. На підрешітці А атоми компоненту В оточені кількістю 8/12 від сусідів того ж сорту. Так як V_{BB} є найбільш не вигідною енергією, то атоми В у цій позиції матимуть мінімальну енергетичну відстань до сідлової точки і тому стрибатимуть швидше.

Моделювання з реалізацією вакансійного механізму дифузії. Для перевірки, попереднє моделювання було повторене з тими ж параметрами з реалізацією вакансійного механізму дифузії.

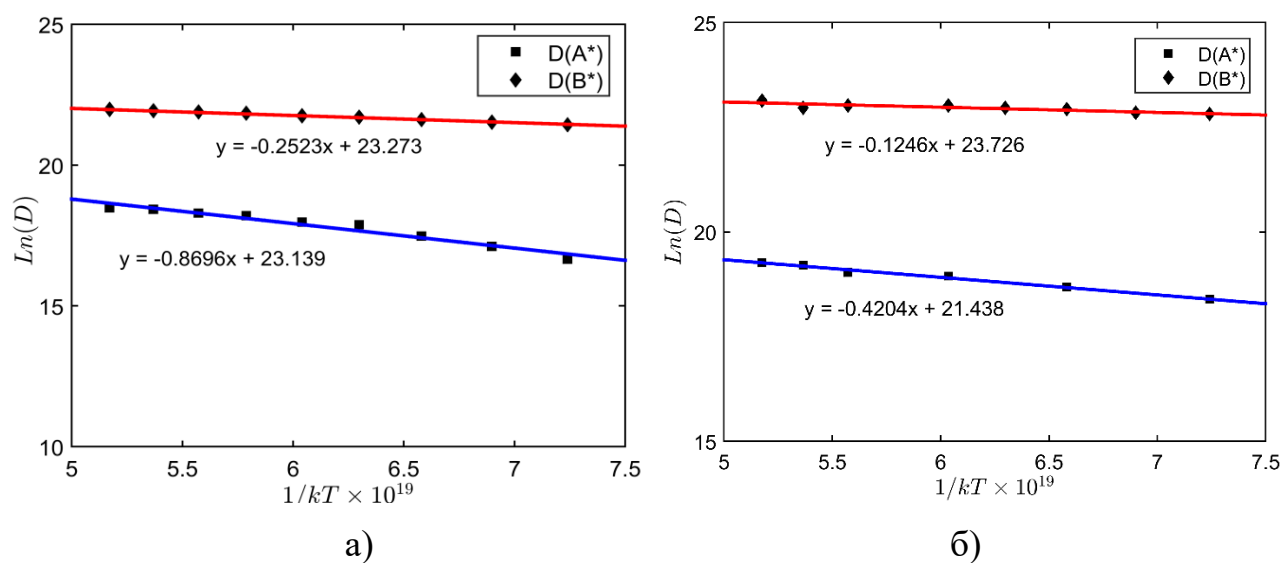


Рис. 4.15. Залежність логарифму коефіцієнтів дифузії а) – перпендикулярний напрямок б) – паралельний напрямок для А (Fe) та В (Pt) від оберненої приведеної температури.

В результаті було отримано якісно подібні результати (рис. 4.15-4.16).

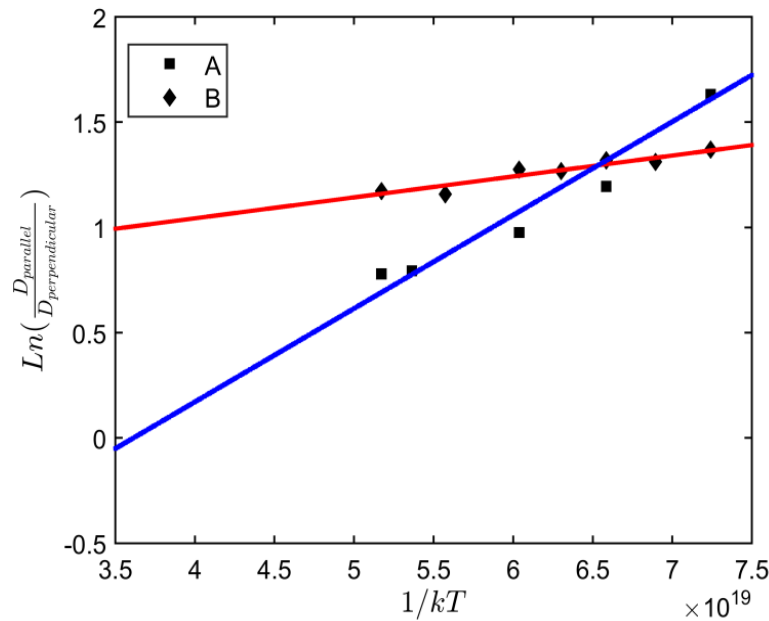


Рис. 4.16. Залежність логарифму відношення коефіцієнтів дифузії у паралельному та перпендикулярному напрямках від оберненої приведенної температури для А (Fe) та В (Pt).

В цьому випадку також дифузія в паралельному напрямку є швидшою і енергія активації нижчою ($Q_{Pt} = 0.1246e-19 J$, $Q_{Fe} = 0.4204e-19 J$) ніж в перпендикулярному напрямку ($Q_{Pt} = 0.2523e-19 J$, $Q_{Fe} = 0.8696e-19 J$).

4.5 Вплив проміжного нанопрошарку на кінетику дифузії та впорядкування в системі типу залізо-платина

Із однієї з доповідей Ю.М.Макогона ми довідались, що в системі Fe-Pt можна спробувати прискорити утворення впорядкованої фази через попереднє впровадження проміжного нанопрошарку між ними. Відповідно, нами було промодельовано можливий вплив проміжного прошарку в системі вказаного типу на швидкість перемішування і впорядкування. До системи було додано третій компонент С, у вигляді проміжного шару в центрі зразка. Розміри проміжного шару варіювались від одної до декількох атомних площин (рис. 4.17). Початкові параметри системи: розміри зразка – 40x40x40 атомних площин, температура $T=600K$, енергії парної взаємодії

$\varphi_{AB} = -0.1248eV$, $\varphi_{AA} = -0.0624eV$, $\varphi_{BB} = -0.0624eV$, $V_{BC} = -0.0687eV$, $V_{AC} = -0.0687eV$, $V_{CC} = -0.075eV$. Параметри взаємодії основних компонентів із додатковим вибирались із наступних міркувань. З одного боку, утворення розчинів АС і ВС повинно бути термодинамічно вигідним (у цьому випадку атоми А і В зустрічаються “на території” прошарку С). З іншого боку, ця вигідність не повинна бути занадто великою, щоб не створити високоупорядкованих прошарків АС і ВС, які б у подальшому могли гальмувати дифузію. Початкову концентрації третього компоненту, були дещо менше 1, оскільки в процесі нанесення тонкої майже невідворотне певне перемішування компонентів.

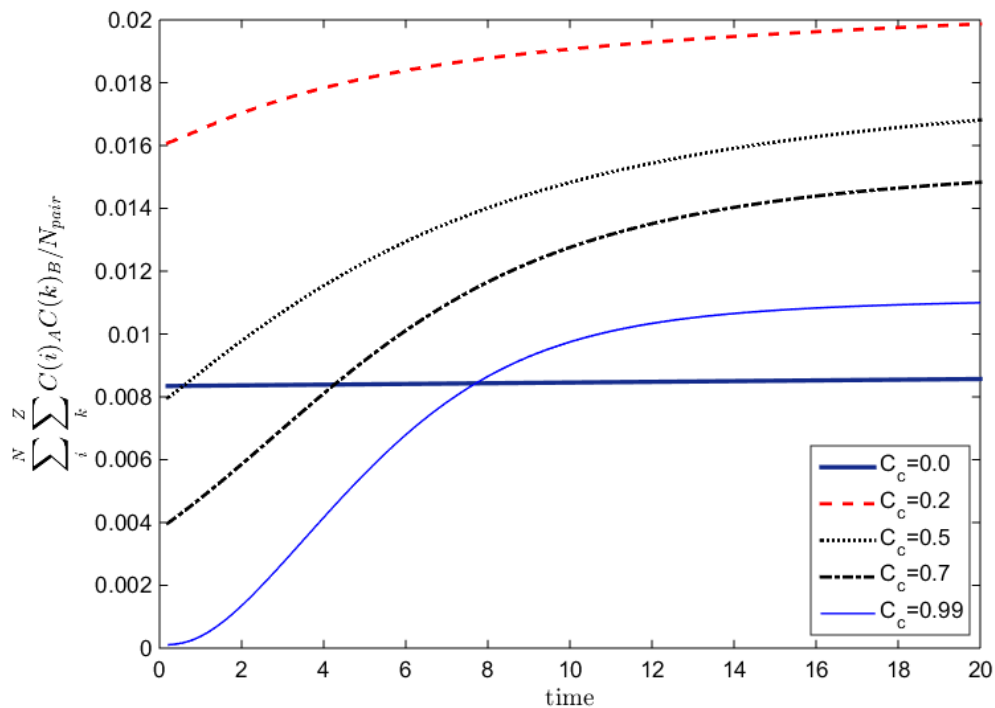


Рис. 4.18. Залежність інтегральної характеристики ближнього порядку від часу для різних концентрацій проміжного шару (товщина $n = 3$).

Процес насправді залежить від багатьох параметрів, але ми варіювали лише 2 із них – товщину проміжного прошарку і парну енергію взаємодії основних компонентів. Ми визначали усереднення по системі значення локального дальнього порядку, а також ступінь перемішування (усереднений параметр ближнього порядку):

$$p = \frac{\sum_i^N \sum_k^Z C_A(i) C_B(k)}{NZ} \quad (4.52)$$

Основні результати моделювання представлені на рис. 4.18-4.20. Основні висновки такі: 1) при збільшенні товщини атомного прошарку від 3 до 15, ступінь перемішування і усереднений дальній порядок у системі з проміжним прошарком на ранній стадії відстають від бінарного випадку, а потім починають різко переганяти. Початкове відставання здається нам цілком зрозумілим, воно пов'язано із необхідністю певного мінімального асу для атомів А і В щоб вони могли продифундувати через проміжний прошарок С. Подальше пришвидшення процесу пов'язане, як ми вважаємо, із тим, що завдяки проміжному прошарку атоми А і В не створюють початкового сильноупорядкованого прошарку АВ, який слугує бар'єром для подальшого проходження дифузії.

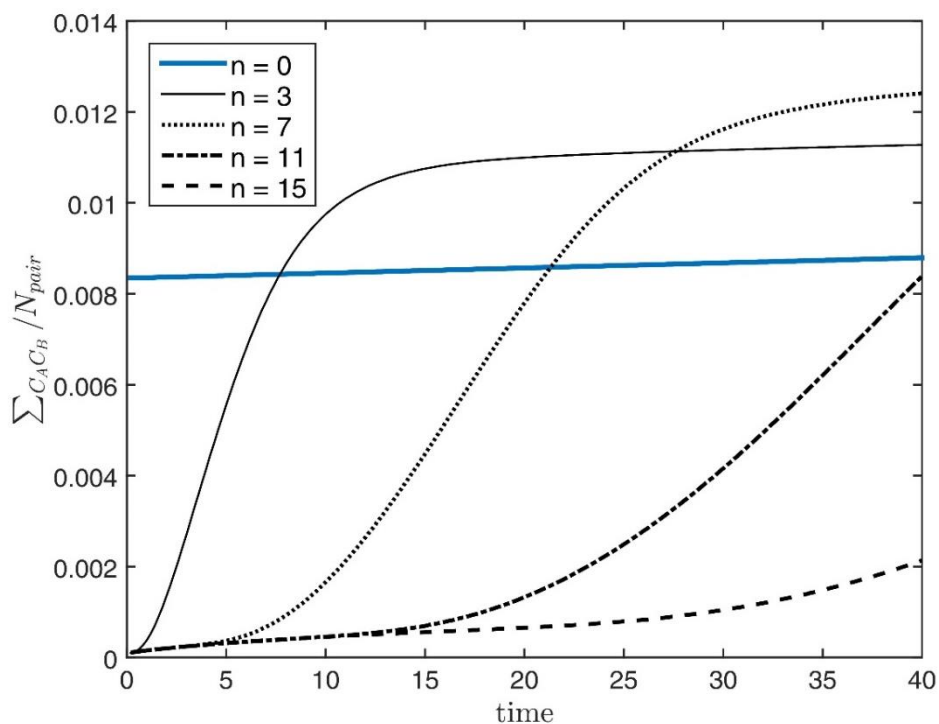


Рис. 4.19. Залежність інтегральної характеристики ближнього порядку від часу для різних товщин (атомні площини) проміжного шару.

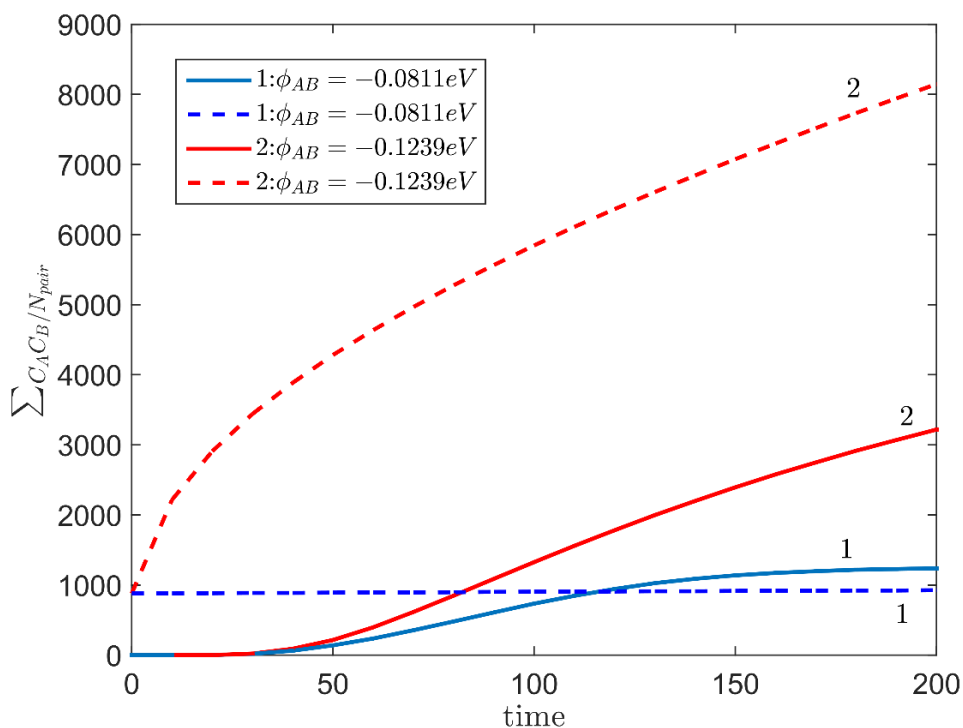


Рис. 4.20. Залежність інтегральної характеристики ближнього порядку від часу для різних енергій ϕ_{AB} проміжного шару у порівнянні із бінарними прототипами (пунктир).

На далеких стадіях процесу, звичайно, все вирішується стехіометрією, тобто загальною кількістю атомів А і В у системі, чим товще прошарок, тим більша концентрація третього компоненту, тим менша кількість атомів А і В опиняються поруч. Як видно з рис. 4.20, вигідність чи не вигідність проміжного прошарку залежить також від енергетичних характеристик пари А-В, при достатньо сильній взаємодії основних компонентів ($\phi_{AB} = -0.0811eV$) додавання семи атомних прошарків підвищує ефективність перемішування (після певної затримки), а при слабшій взаємодії ($\phi_{AB} = -0.1239eV$) додавання третього прошарку виявляється неефективним.

4.6 Висновки до четвертого розділу

За допомогою методу SKMF було проведено моделювання дифузії мічених атомів та процеси впорядкування у бінарних системах з ГЦК ґратницею, що

представляють собою сплави Ni_3Al та $FePt$. Результати моделювання були порівняні з попередньо отриманими результатами моделювання цих же систем методами кінетичного Монте-Карло (КМС) та експериментальними даними.

У системах, змодельованих у рамках даної роботи були, використані фіксовані значення енергій парної взаємодії, наближені до рівноважних властивостей цих систем, а також значення енергії сідлової точки, які наближені до параметрів дифузії і кінетики впорядкування. Еволюція конфігурації систем в процесі дифузії було розглянуто на двох рівнях наближення: а) через простий, але малофізичний підхід обмінного механізму та б) через більш реальну модель з реалізацією вакансійного механізму дифузії. З урахуванням всіх наближень, описаних вище, тільки відносні значення оцінюваних параметрів і якісні узгодження з експериментальними результатами можна вважати суттєвими.

Моделювання дифузії мічених атомів Ni та Al у Ni_3Al дало вищий коефіцієнт дифузії для Ni , що є очікуваним ефектом, пов'язаний з легшою підрешітковою дифузією для атомів Ni в $L1_2$ структурі Ni_3Al . І на відміну від експериментальних досліджень, в яких відчувається нестача відповідних мічених атомів для Al , моделювання дає можливість відтворити даний процес на пряму. Також, вища енергія активації для мічених атомів Al і її близьке значення до енергії активації кінетики впорядкування в тій самій системі узгоджується з експериментальними даними по кінетиці впорядкування та дифузії домішок, що заміщують Al в Ni_3Al (див. [119]).

Особливий інтерес викликають результати отримані для бінарної $L1_0$ структури $FePt$. Як впливало з атомістичного моделювання методом КМС [123, 127], процес поверхнево-індукованої переорієнтації моноатомних площин Fe і Pt має виразно переривчастий характер. Крім того, зародження процесу вимагає, щоб система виходила за межі деякого енергетичного бар'єру. Моделювання даного явища стало хорошим тестом для методу SKMF. Той факт, що використання стохастичного шуму було необхідним для відтворення переорієнтації моноатомних площин вказує на коректність цього методу.

РОЗДІЛ 5

РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОФІЛІВ У ЕКЗОТЕРМІЧНИХ РЕАКЦІЯХ

Пошук нових способів отримання нероз'ємних з'єднань в умовах відсутності потужних джерел тепла є актуальною задачею пов'язаною з проведенням ремонтних робіт, монтажу обладнання і т. п. При вирішенні цієї задачі, наприклад, шляхом паяння необхідно забезпечити нагрівання зони з'єднання, в якій знаходиться припій, до температури його плавлення. Перспективною виглядає ідея локального розігріву зони з'єднання за рахунок використання джерела тепла, що приєднується безпосередньо до пластини, яку необхідно з'єднати з оболонкою великого розміру. В якості такого джерела тепла можна, наприклад, використати матеріали, що здатні генерувати тепло за рахунок протікання в них реакції високотемпературного синтезу, що самопоширюється (СВС) [128]. На відміну від термітних сумішей на основі порошкових матеріалів, в яких швидкість поширення реакції СВС обмежена дифузиею елементів між частинками, в останні роки були розроблені технології отримання високореакційних матеріалів на основі наночаруватих структур. В таких матеріалах елементи, що вступають в реакцію синтезу, пошарово поєднуються в одну структуру. Це забезпечує високу швидкість поширення в них фронту реакції СВС в матеріалах [129], що забезпечує високу інтенсивність тепловиділення [130]. Використання таких матеріалів може забезпечити необхідні умови для паяння.

Разом з тим, для реалізації цього методу з'єднання матеріалів необхідно з'ясувати умови, за яких можна досягти розплавлення припою, приймаючи до уваги те, що потік тепла від нагрівача неперервно передається через пластину до припою та відводиться в другу пластину, яка може бути необмеженого розміру. При цьому важливо також з'ясувати верхню межу потужності нагрівача, при якій можна розплавити припій, але не привести до плавлення матеріалу пластин, особливо у випадку, коли вони виготовлені з відносно легкоплавких сплавів на алюмінієвій та магнієвій основі.

В зв'язку з цим, в роботі була розроблена розрахункова схема, яка дозволяє проводити аналіз теплових процесів при нагріванні багатофазних систем в нестационарних умовах та створено комп'ютерну програму для візуалізації теплових полів. Це дозволяє визначати параметри нагрівання зони з'єднання матеріалів необхідні для паяння за допомогою нагрівачів з високою інтенсивністю тепловиділення з урахуванням кінцевого розміру пластин, характеристик матеріалу, з якого вони виготовленні, характеристик припою і фольги, наявності теплових опорів в зоні контактів.

5.1 Кореляції між морфологією і послідовністю фазоутворення та температурним профілем екзотермічних твердотільних реакцій

Самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС) в порошкових сумішах і в пластинах мультишарових фольг в даний час широко використовуються в різних технологічних процесах, включаючи точкове плавлення (за допомогою реакції СВС), паяння з'єднань в мікроелектронних пристроях [131, 132]. Незважаючи на широке застосування, послідовність фазоутворення, а також детальні механізми перебігу реакції в СВС або в однорідних екзотермічних реакціях в нанофольгах (одночасно уздовж всієї контактної поверхні) залишається предметом інтенсивних дискусій [133]. В даний час існує можливість вимірювати температурний профіль вздовж фронту реакції СВС, яка пов'язана із часовою залежністю підвищення температури в екзотермічній адіабатичній реакції. Далі буде показано, що у приведеній, безрозмірній формі, профіль температура/час може багато що сказати про послідовність формування фаз і морфології реакційної зони в процесі реакції. Дана модель обмежується лише на гомогенну екзотермічну реакцію, що протікає рівномірно вздовж всіх напрямків контакту між фольгами [134].

Безрозмірна часова залежність від температури вводиться наступним чином:

$$0 \leq \tau = t / t^{reaction} \leq 1, \quad 0 \leq \theta = \frac{T - T_0}{T^{max} - T_0} \leq 1$$

Де $t^{reaction}$ це час повної реакції, T^{max} – максимальна температура відразу після завершення реакції. Ми нехтуємо потоком тепловіддачі, тому вся теплота, що виділяється під час реакції залишається в системі і підвищує її температуру.

5.1.1 Адіабатичний ріст однієї фази

В даному випадку розглядається мультишар зі стехіометричною кількістю діючих речовин, щоб в кінці реакції $A + B \rightarrow AB$ було повністю використано речовину А (для прикладу, Al) і речовину В (для прикладу, Ni) – рис. 5.1.

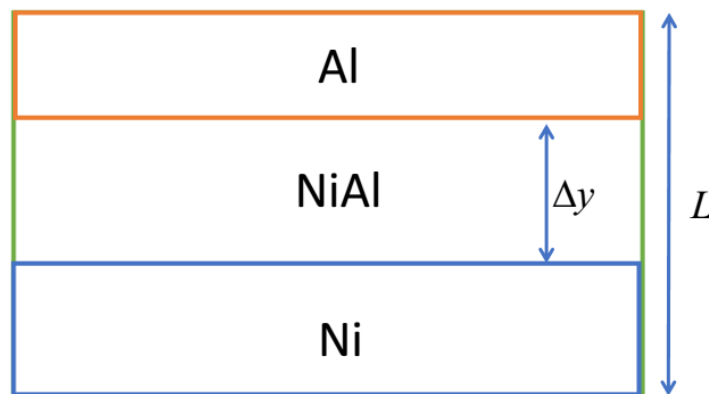


Рис. 5.1. Утворення фази NiAl на контакті.

Для простоти будемо вважати, що атомні об'єми кожного з компонентів є незмінними і однаковими. Застосуємо закон Дюлонга-Пті для теплоємності, приймаючи теплоємність на один атом, як однакову і рівну для всіх фаз $c_{ap} = 3k_B$. Також використаємо ентальпію утворення фази на один атом h_1 , в адіабатних умовах.

$$T = T_0 + \frac{h_1}{c_{ap}} \frac{\Delta y}{L} \quad (5.1)$$

З іншого боку кінетика росту дифузійно-контрольованої фази регулюється загальновідомим рівнянням [135]:

$$2\Delta y \left| \frac{d\Delta y}{dt} = \frac{D_{w0} \exp\left(-\frac{Q}{kT(t)}\right) \cdot \frac{1}{\Delta y}}{C(1-C)} \right. \quad (5.2)$$

Тому з рівнянь (5.1, 5.2) ми можемо отримати рівняння (3):

$$\frac{d(\Delta y)^2}{dt} = \frac{2D_{w0}}{C(1-C)} \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T_0 + \frac{h_1}{cap} \cdot \frac{\Delta y}{L}}\right) \quad (5.3)$$

Calculations were made for parameters: $Q = 2 \text{ eV}$, $h_1 = 0.605 \text{ eV}$ and ratio $Q/h_1 = 3.3035$.

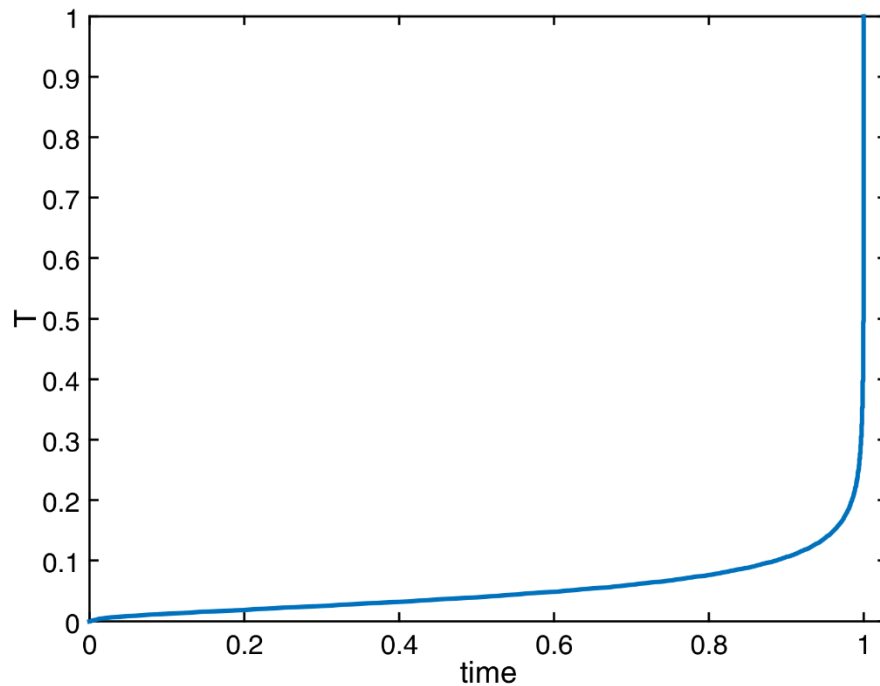


Рис. 5.2. Безрозмірна температурно-часова залежність в процесі росту фази NiAl, для параметрів $Q = 2 \text{ eV}$, $h_1 = 0.605 \text{ eV}$ і $Q/h_1 = 3.3035$.

5.1.2 Адіабатичний ріст послідовності двох фаз

Тепер розглянемо формування фінальної фази NiAl у двостадійному режимі. На першій стадії починає рости фаза NiAl₃ в результаті твердофазної реакції $\text{Ni} + 3\text{Al} \rightarrow \text{NiAl}_3$, стримуючи появу фази NiAl до повного використання чистого Al. Після цього фаза NiAl₃ стає джерелом для утворення фази NiAl через реакцію $2\text{Ni} + \text{NiAl}_3 \rightarrow 3\text{NiAl}$.

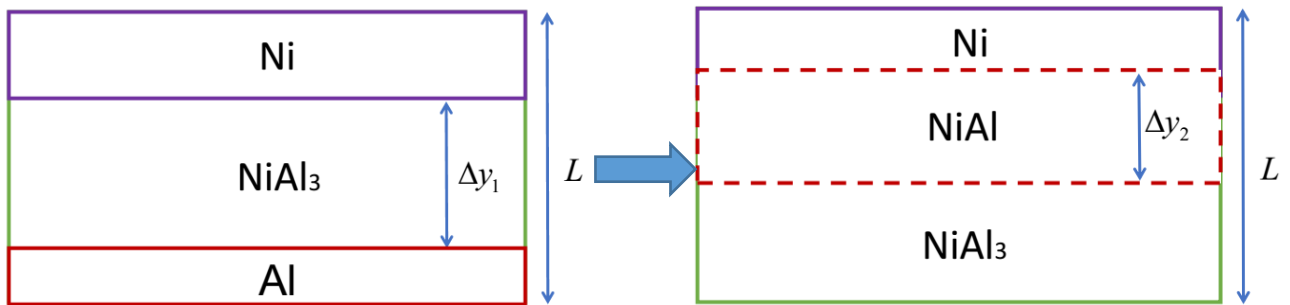


Рис. 5.3. Послідовне формування фаз NiAl₃ та NiAl.

I стадія – формування фази NiAl₃ через реакцію $\text{Ni} + 3\text{Al} \rightarrow \text{NiAl}_3$: ($\Delta y_1 \leq \frac{2}{3}L$). На цій стадії температура росте пропорційно до товщини першою фази і ентальпії утворення фази.

$$T = T_0 + \frac{h'_1}{\text{cap}} \frac{\Delta y_1}{L}, \quad \Delta y_1^{\max} = \frac{2}{3}L \quad (5.4)$$

$$\frac{d\Delta y_1}{dt} = \frac{D_{1w0} \exp\left(-\frac{Q_1}{kT(t)}\right)}{C_1(1-C_1)} \cdot \frac{1}{\Delta y_1} \quad (5.5)$$

II стадія – формування фази NiAl через реакцію $2\text{Ni} + \text{NiAl}_3 \rightarrow 3\text{NiAl}$:

$$T = T_0 + \frac{h'_1}{\text{cap}} \frac{\frac{2}{3}L}{L} + \frac{h'_2}{\text{cap}} \frac{\Delta y_2}{L} \quad (5.6)$$

$$\frac{d\Delta y_2}{dt} = \frac{(1-C_1)}{(1-C_2)(C_2-C_1)} \frac{D_{2w0} \exp\left(-\frac{Q_2}{kT(t)}\right)}{\Delta y_2} \quad (5.7)$$

В результаті були зроблені обчислення для реалістичного випадку повільного плавлення першої фази з низькою активаційною енергією і високим передекспоненціальним фактором:

$$D_{1w0} > D_{2w0}, \quad Q_1 < Q_2, \quad h'_2 > \frac{1}{3}h'_1$$

де $Q_1 = 2\text{eV}$, $Q_2 = 4\text{eV}$, $D_{1w0} = 1\text{e-}4$, $D_{2w0} = 0.3\text{e-}4$, $h'_1 = 0.543\text{ eV}$, $h'_2 = 0.2434\text{ eV}$ (рис. 5.4).

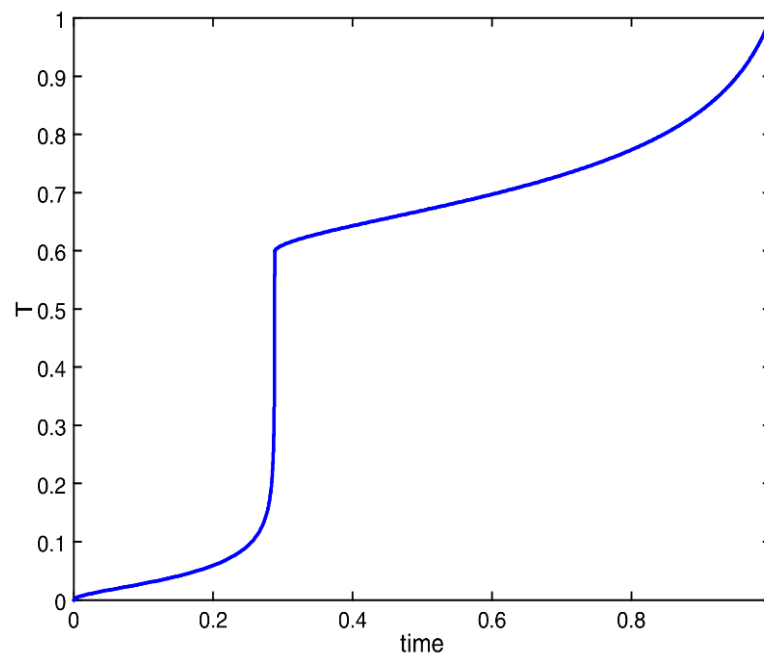


Рис. 5.4. Безрозмірна температурно-часова залежність для двостадійної реакції.

5.1.3 Альтернативний варіант формування і росту фази NiAl

Ідея математичної моделі полягає в проведенні аналогії росту фази Cu_6Sn_5 у вигляді скелопів при реакції $6\text{Cu} + 5\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ [136]. У грубому наближенні припустимо, що скелопи мають однаковий розмір, тоді їх кількість на одиницю площі S і загальний об'єм фази буде визначатись як:

$$M \approx \frac{S}{\pi R^2}, \quad V^{new} \approx M \frac{2}{3} \pi R^3 = \frac{2}{3} SR \quad (5.8)$$

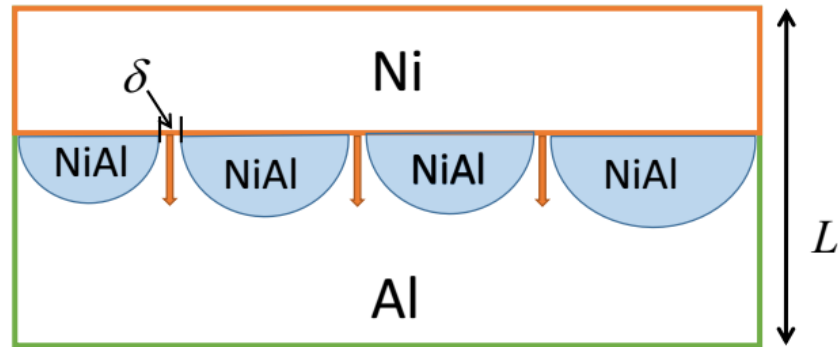


Рис. 5.5. Ріст скелопів фази NiAl з рідкими каналами між ними.

Потік Ni в рідкий Al через канали описуватиметься як:

$$I_{Ni} \approx 2M \pi R \frac{\delta}{2} \cdot \frac{1}{\Omega} D_{Ni}^{melt} \left(C_{Ni}^{Ni/Al^m} - C_{Ni}^{NiAl/Al^m} \right) \cdot \frac{1}{R} \quad (5.9)$$

Цей потік пов'язаний з приростом нового фазового об'єму і числа атомів в новій фазі:

$$\begin{aligned} I_{Ni} dt &= \frac{C}{\Omega} dV^{new} \\ dN^{new} &= \frac{dV^{new}}{\Omega} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Приріст об'єму і кількості атомів нової фази буде пропорційний приросту температури:

$$N^{total} cap \cdot dT = dQ = h_1 dN = h_1 \frac{dV^{new}}{\Omega} = h_1 \frac{I_{Ni}}{C} dt \quad (5.11)$$

тоді

$$\frac{SL}{\Omega} cap \cdot dT = \frac{h_1 S}{C \pi R^2} 2\pi R \frac{\delta}{2} \frac{1}{\Omega} \frac{D_{Ni}^{melt} \Delta C}{R} dt \quad (5.12)$$

Остаточні аналітичні рівняння, що дозволять обчислити кінетику реакції матимуть вигляд:

$$dT = \frac{1}{L cap \cdot C} \frac{h_1 \delta D_{Ni}^{melt} \Delta C}{R^2} dt, \quad D_{Ni}^{melt} - const \quad (5.13)$$

$$\frac{C}{\Omega} \frac{2}{3} S \frac{dR}{dt} = \frac{S}{\pi R^2} 2\pi R \frac{\delta}{2\Omega} \frac{D_{Ni}^{melt} \Delta C}{R} \quad (5.14)$$

$$3R^2 |dR = \frac{3}{2} \frac{\delta D_{Ni}^{melt} \Delta C}{R^2} dt, \quad dR^3 = \frac{9}{2} \delta D_{Ni}^{melt} \Delta C dt \quad (5.15)$$

$$R(0) = 0, \quad R = \left(\frac{9}{2} \delta D_{Ni}^{melt} \Delta C t \right)^{1/3} \quad (5.16)$$

$$dT = \frac{1}{L} \frac{h_1}{cap} \frac{1}{C} \frac{(\delta D_{Ni}^{melt} \Delta C)}{\left(\frac{9}{2} \delta D_{Ni}^{melt} \Delta C t \right)^{2/3}} dt \quad (5.17)$$

$$T = T_0 + \frac{h_1}{cap} \frac{3}{CL} \left(\frac{2}{9} \right)^{2/3} (\delta D_{Ni}^{melt} \Delta C t)^{1/3} \quad (5.18)$$

Типова крива залежності температури від часу показна на рис. 5.6. з наступними параметрами: $h_1 = 0.48\text{eV}$, $\delta = 1\text{e-}9$, $D_{Ni}^{melt} = 4.5\text{e-}9$.

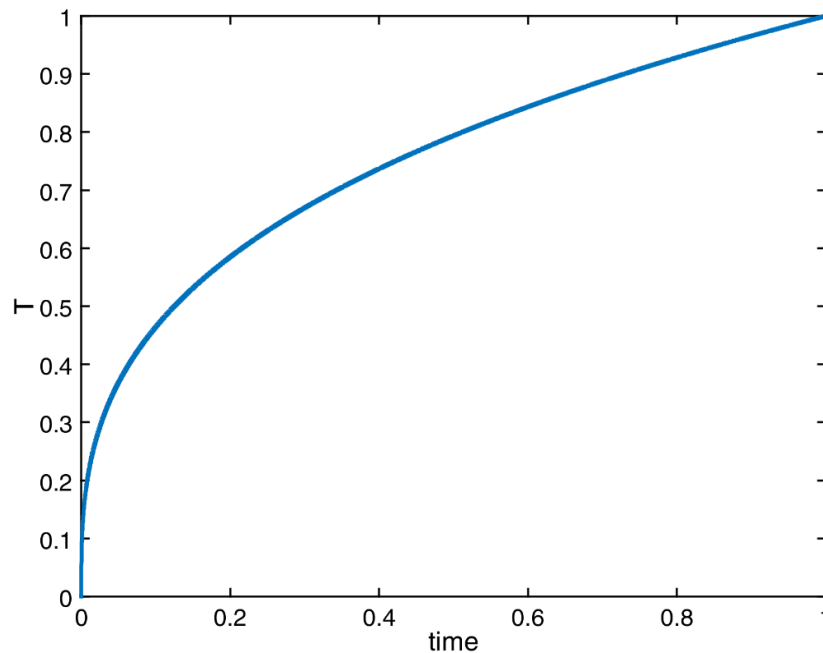


Рис. 5.6. Безрозмірна температурно-часова залежність росту фази NiAl у вигляді скелопів.

5.1.4 Розчинення Ni в рідкому розчині з подальшою кристалізацією

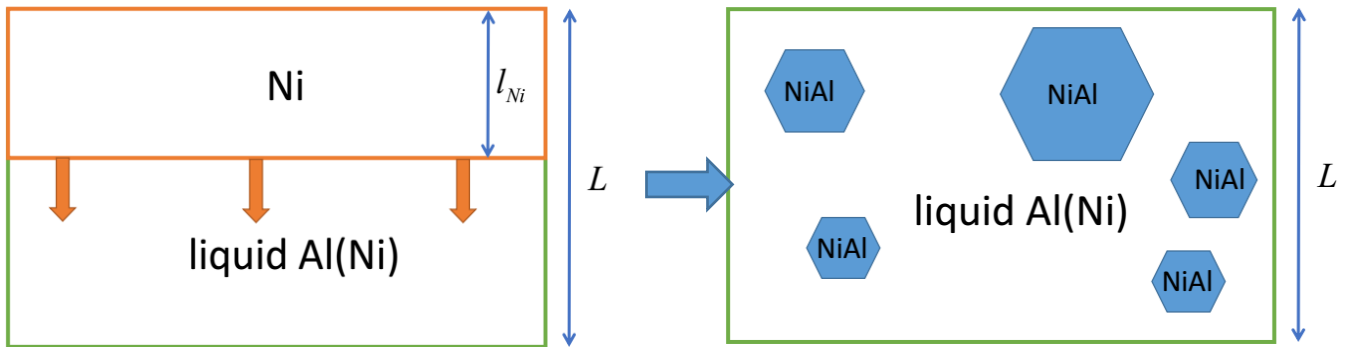


Рис. 5.7. Формування розчину NiAl (а), і його подальша кристалізація в упорядковану фазу (б) [133, 137].

Процес розчинення будемо розглядати, як процес, що контролюється інтерфейсом:

$$\frac{(-dl_{Ni})}{dt} = k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{Q_k}{k_B T}\right) \quad (5.19)$$

Звичайно розчинення Ni у рідині і відповідно зменшення товщини шару Ni призводить до зменшення температури:

$$\frac{(-dl_{Ni})}{l_{Ni}} = \frac{cap \cdot dT}{h(C)} \quad (5.20)$$

Оскільки розчинення Ni в рідкому Al погано описується законом Вегарда, в обчисленнях більш зручно буде перейти від товщини до числа атомів:

$$\begin{aligned} \frac{S(-dl_{Ni})}{\Omega} &= (-dN^{Ni}) \\ dQ &= h(C)(-dN^{Ni}) \\ dQ &= N^{total} cap \cdot dT \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{SL}{\Omega} cap \cdot dT &= h_0(1-2C_{Ni}) \frac{S}{\Omega} (-dl_{Ni}) \\ dT &= \frac{h_0(1-2C_{Ni})}{cap} \frac{(-dl_{Ni})}{L} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Температура на момент повного розчинення Ni (для випадку коли кристалізація не починається раніше) може бути знайдена як

$$T^{cross} = T_0 + \frac{h_0}{cap \cdot L} \int_{l_0^{Ni}}^0 (1 - 2C_{Ni})(-dl_{Ni}) \quad (5.23)$$

Концентрація Ni в розчині може бути легко виражена через залишкову товщину Ni.

$$C_{Ni} = \frac{\frac{L}{2} - l_{Ni}}{L - l_{Ni}}, \quad 1 - C_{Ni} = \frac{L/2}{L - l_{Ni}} \quad (5.24)$$

$$T^{cross} - T_0 = \frac{h_0}{cap} \frac{\ln 2}{2}$$

Так як розчинення включає змішування компонентів, ентальпія кристалізації менша ніж ентальпія формування структури з чистих компонентів:

$$h^{cryst} = h_1 - h_0 \frac{\ln 2}{2} \quad (5.25)$$

Крім того використаємо класичну схему Колмогорова-Аврамі з постійною швидкістю росту кристалу (що, звичайно, є досить грубим наближенням):

$$\frac{V^{new}}{V^{total}} = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \nu V^3 t^4\right) \quad (5.26)$$

З відношення теплового балансу маємо:

$$N^{total} cap \cdot dT = dQ = h^{cryst} \frac{dV^{new}}{\Omega} \quad (5.27)$$

Таким чином,

$$dT = \frac{h^{cryst}}{cap} 4\pi \nu V^3 t^3 \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \nu V^3 t^4\right) dt \quad (5.28)$$

$$T_{end} = T_0 + \frac{h_1}{cap} \quad (5.29)$$

$$T^{new} = T + \frac{h^{cryst}}{cap} \left(\frac{4\pi \nu V^3 t^3}{3} \exp\left(-\frac{4\pi \nu V^3 t^4}{3}\right) \right) dt$$

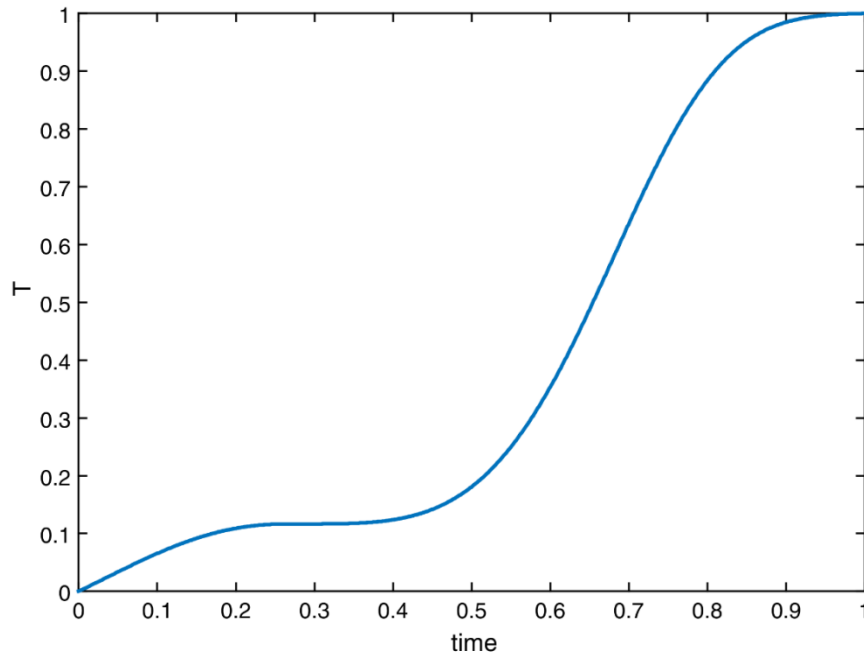


Рис. 5.8. Типова безрозмірна температурно-часова залежність моделі “розчинення з кристалізацією” ($h_1 = 0.6055\text{eV}$, $h_1 = 0.6h_0$, $\pi\nu V^3 = 1\text{e}+29$, $Q=0.312$ eV, $k_0=10$).

Порівняння рис. 5.2, 5.4, 5.6, 5.8 показують, що різні послідовності формування фази і різна морфологія реакційної зони відповідають різній температурно-часовій залежності в безрозмірній формі. Очевидно, що такий же висновок можна прогнозувати для екзотермічної реакції в неоднорідному СВС режимі. Таким чином, побудова температурного профілю при СВС реакції може бути використана для визначення послідовності утворення фаз в процесі СВС.

5.2 Розрахунок теплових полів у багатофазній тривимірній системі

Для опису нестационарного процесу поширення тепла в тривимірному зразку запишемо рівняння теплопровідності в наступному вигляді:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\kappa \text{grad}T), \quad (5.30)$$

Якщо середовище однорідне то рівняння можна буде переписати у вигляді

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (5.31)$$

де $a^2 = \frac{\kappa}{c\rho}$ – коефіцієнт температуропровідності [138, 139].

За цим рівнянням буде обчислюватись розподіл температур для всіх прошарків (з урахуванням характеристик матеріалів, за виключенням площин на границях, де потрібно враховувати додаткові ефекти). Модельний зразок розбитий просторовою обчислювальною сіткою з кроками dx, dy, dz по кожній з осей відповідно. Площини вздовж вісі Ox , мають нумерацію від 0 до $N_3 - 1$, де $N_3 - 1 = l_0 / dx + l_1 / dx + l_2 / l + l_3 / dx$.

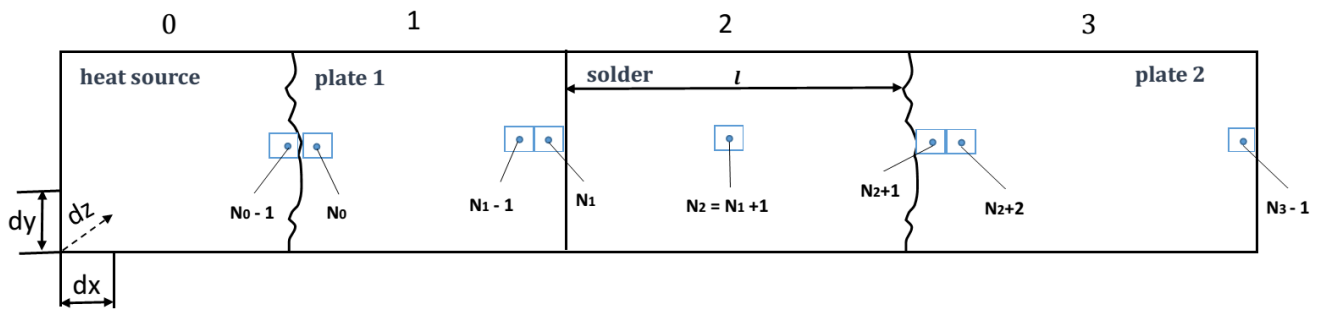


Рис. 5.9. Схема модельного зразка. Прошарки: 0 – джерело тепла (heat source) (довжина l_0 , висота/ширина H), 1 – перша пластина (plate 1) (довжина l_1 , висота/ширина H), 2 – припій (solder) (довжина $l_2 = l$, висота/ширина H), 3 – друга пластина (plate 2) (довжина l_3 , висота і ширина H_3), dx, dy, dz – крок обчислювальної сітки по кожній з координат.

Кожен шар характеризується параметрами:

- а) коефіцієнтом теплопровідності κ_s ;
- б) питомою теплоємністю c_{ps} ;
- в) густиною ρ_s ;
- г) коефіцієнтом температуропровідності a_s^2 .

- д) коефіцієнтом теплопровідності рідкого припою κ_4 ;
- е) температурою плавлення припою T_{melt} ;
- ж) питомою теплотою плавлення припою λ .

Зовнішні умови:

- а) температура джерела T_{source} ;
- б) температура середовища T_0 .

Один із чисельних способів розв'язку рівняння (5.31) – метод кінцевих різниць. Тому, використавши його, отримаємо кінцево-різницева рівняння [140]:

$$T_{i,j,k}^{new} = T_{i,j,k} + a_s^2 \left(\frac{T_{i-1,j,k} - 2T_{i,j,k} + T_{i+1,j,k}}{dx^2} + \frac{T_{i,j-1,k} - 2T_{i,j,k} + T_{i,j+1,k}}{dy^2} + \frac{T_{i,j,k+1} - 2T_{i,j,k} + T_{i,j,k+1}}{dz^2} \right) dt, \quad (5.32)$$

Дана кінцево-різницева схема буде застосовуватись для всіх областей виділених на рис. 5.10

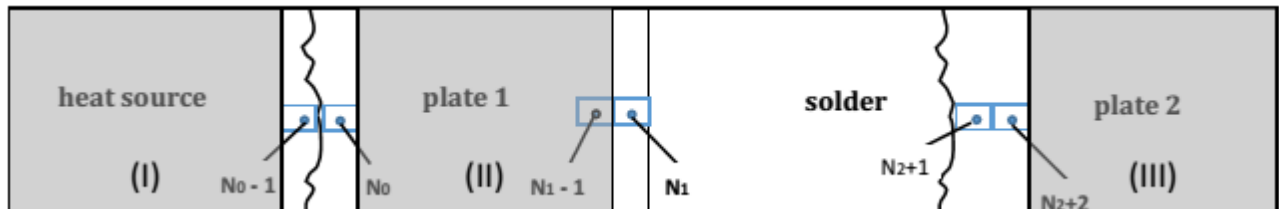


Рис. 5.10.Схема модельного зразка. Области, що обраховуються за загальною формулою: (I) джерело тепла, (II) перша пластина без контактних площин, (III) друга пластина без контактної площини.

Модельний зразок по всій довжині розбитий на комірки шириною dx , що визначається кількістю розбиттів N товщини кожного прошарку (пластини). Прошарок припою описується однієї коміркою з шириною l , незалежно від фактичної товщини.

Врахування неідеальності контакту. Неідеальність контакту призводить до зменшення теплового потоку між прошарками 0 і 1 та 2 і 3 (рис. 5.9). Контакт 1 і 2 вважатимемо ідеальним, оскільки вони утворені шляхом напилення.

Математично неідеальність описується коефіцієнтами пропорційності теплового потоку та різниці температур $J = -\mu\Delta T$ між контактними поверхнями μ_0 та μ_1 , відповідно. Визначаються ці параметри з оберненої задачі через співставлення експериментальних та модельних часових залежностей температури у фіксованих точках системи. Ефективний параметр прямує до нескінченності, коли ширина зазору δ прямує до нуля при зарощуванні контакту розплавом активного прошарку: $\mu = \kappa^{ef} / \delta$.

Для визначення температури у комірках на межі контакту із зазором використаємо припущення про пропорційність теплового потоку різниці температур у межових комірках контакту з ефективним коефіцієнтом $J_{i,i+1} = -\frac{\kappa^{ef}}{\delta} \Delta T$. Оскільки експериментально важко оцінити ширину зазору (якість контакту), а також емпіричний κ^{ef} , то використаємо комбінований параметр $\mu_{contact} = \kappa^{ef} / \delta$, який потрібно буде визначити із експериментальних даних.

Контакт джерела тепла і пластини. Розглянемо площини, що входять до контактної зони джерела тепла і першої пластини. Запишемо рівняння для конкретних границь прошарків. Для контакту між джерелом тепла та першою пластиною введемо коефіцієнт μ_0 – коефіцієнт пропорційності, що характеризуватиме тепловий опір.

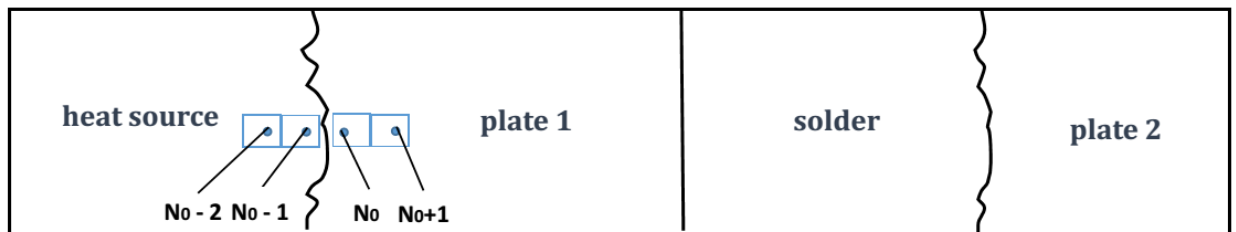


Рис. 5.11. Схема модельного зразка. Контакт джерела тепла і пластини 1.

Неідеальність контакту описується коефіцієнтами пропорційності теплового потоку та різниці температур

$$J = -\mu_0 \Delta T, \mu_0 = \frac{\kappa^{ef}}{\delta}, \delta - \text{ширина зазору}$$

$$J = -\kappa_0 \frac{(T_{N0-1,j,k} - T_{N0-2,j,k})}{dx} = -\kappa^{ef} \frac{(T_{N0,j,k} - T_{N0-1,j,k})}{\delta} = -\kappa_1 \frac{(T_{N0+1,j,k} - T_{N0,j,k})}{dx}, \quad (5.33)$$

κ_0, κ_1 – коефіцієнти теплопровідності джерела тепла і пластини 1 відповідно.

З рівності теплових потоків отримаємо систему з невідомими T_{N0-1}, T_{N0} :

$$\begin{cases} \kappa_0 \frac{(T_{N0-1,j,k} - T_{N0-2,j,k})}{dx} = \kappa_1 \frac{(T_{N0+1,j,k} - T_{N0,j,k})}{dx} \\ \kappa_0 \frac{(T_{N0-1,j,k} - T_{N0-2,j,k})}{dx} = \mu_0 (T_{N0,j,k} - T_{N0-1,j,k}) \\ \mu_0 (T_{N0,j,k} - T_{N0-1,j,k}) = \kappa_1 \frac{(T_{N0+1,j,k} - T_{N0,j,k})}{dx} \end{cases} \quad (5.34)$$

З даної системи знайдемо рівняння для розподілу тепла на контактних площинах

$$T_{N0-1,j,k} = \frac{\left(T_{N0-2,j,k} + \mu_0 dx \left(\frac{T_{N0-2,j,k}}{\kappa_1} + \frac{T_{N0+1,j,k}}{\kappa_0} \right) \right)}{\left(1 + \mu_0 dx \left(\frac{1}{\kappa_0} + \frac{1}{\kappa_1} \right) \right)} \quad (5.35)$$

$$T_{N0,j,k} = \frac{\left(T_{N0+1,j,k} + \mu_0 dx \left(\frac{T_{N0-2,j,k}}{\kappa_1} + \frac{T_{N0+1,j,k}}{\kappa_0} \right) \right)}{\left(1 + \mu_0 dx \left(\frac{1}{\kappa_0} + \frac{1}{\kappa_1} \right) \right)} \quad (5.36)$$

Випадок плавлення пластини 1. Так як джерело тепла може мати температуру, що перевищує температуру плавлення матеріалу (T^{melt}) першої пластини, є необхідність врахувати часткове або повне плавлення пластини 1. Припустимо, що в процес плавлення рідка і тверда частини пластини 1 з'єднані послідовно, а границя розділу двох фаз знаходиться в позиції ξ .

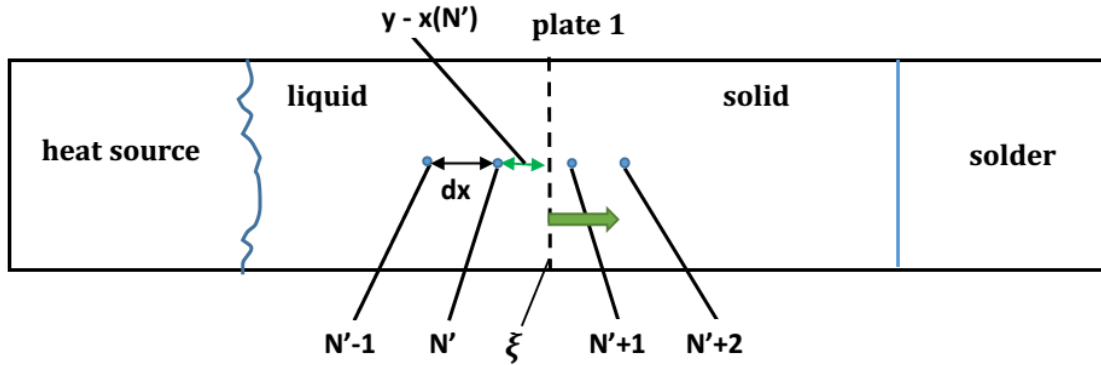


Рис. 5.12. Схематичне зображення розділу рідкої і твердої частини в пластині 1 під час плавлення.

Тоді обчислимо новий розподіл температур в площинах зліва і справа від границі ξ , з різниці вхідного і вихідного теплових потоків.

$$J_{liquid}^Q S dt - J_{solid}^Q S dt = \lambda \rho_{plate1} S dy, \quad (5.37)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{J_{liquid}^Q - J_{solid}^Q}{\lambda \rho_{plate1}} = \frac{-\kappa_1^{liquid} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|^{liquid} + \kappa_1^{solid} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|^{solid}}{\lambda \rho_{plate1}}, \quad (5.38)$$

$$x_{N'} < \xi < x_{N'+1}, \quad (5.39)$$

$$\frac{T_{N'}^{new} - T_{N'}^{old}}{dt} = (a_{plate1}^{liquid})^2 \frac{\frac{T^{melt} - T_{N'}}{(\xi - x(N'))} - \frac{T_{N'} - T_{N'-1}}{(\xi - x(N'-1))}}{2}, \quad (5.40)$$

$$\frac{T_{N'+1}^{new} - T_{N'+1}^{old}}{dt} = (a_{plate1}^{liquid})^2 \frac{\frac{T_{N'+2} - T_{N'+1}}{x(N'+1) - \xi} - \frac{T_{N'+1} - T^{melt}}{(x(N'+2) - \xi)}}{2}, \quad (5.41)$$

Такі обчислення будемо проводити на кожному кроці по часу, а одночасно з цим потрібно буде слідкувати за рухом границі ξ .

Нова позиція границі розділу рідкої і твердої фаз буде знаходитись за наступною формулою:

$$\xi^{new} = \xi + \frac{dt}{\lambda\rho} \left(\kappa_1^{solid} \frac{T(N'+1) - T^{melt}}{x(N'+1) - \xi} - \kappa_1^{liquid} \frac{T^{melt} - T(N')}{\xi - x(N')} \right) \quad (5.42)$$

Частини пластини 1, що знаходять зліва і справа від границі розділу фаз (за виключенням приграничних площин), обчислюються за формулою (5.32), але з різними коефіцієнтами теплопровідності: κ_1^{liquid} для розплавленої частини і κ_1^{solid} для твердої частини відповідно. Якщо пластина повністю розплавиться, нові значення температур будуть обчислюватись лише за формулою (5.32) з коефіцієнтом теплопровідності κ_1^{liquid} .

Контакти пластини 1, припою та пластини 2. Оскільки комірка припою може перебувати у трьох різних станах (твердий припій, рідкий припій та їх двохфазна суміш), то коефіцієнт теплопровідності буде суттєво відрізнятися. Крім того, при плавленні припою буде забиратися тепло. Тому в зоні припою потрібно розглянути всі три стани. Зрозуміло, що змінюватися буде лише коефіцієнт теплопровідності κ .

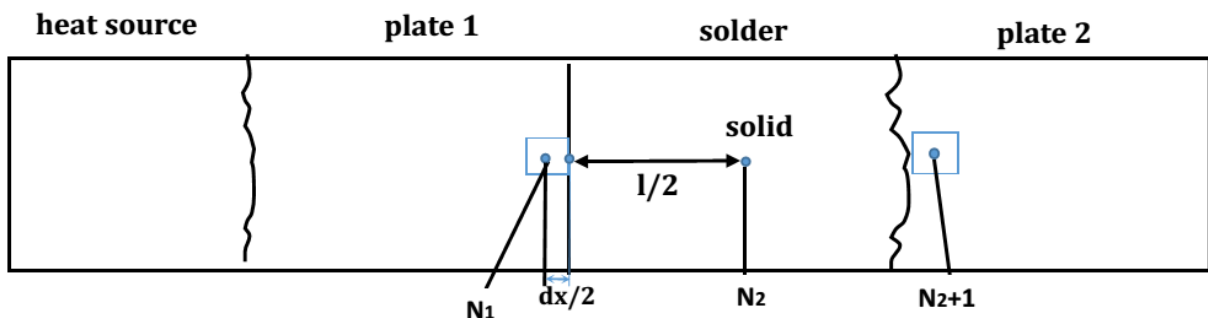


Рис. 5.13. Схематичне зображення прямого контакту між пластиною 1 та пластиною 2 за наявності між ними шару припою.

У випадку твердого стану припою κ_2 відповідає табличному значенню у твердому стані. У випадку рідкого стану – потрібно замінити коефіцієнт теплопровідності припою κ_2 на табличне значення коефіцієнту теплопровідності рідкого припою κ_4 .

Для двохфазної суміші рідкого та твердого припою визначимо коефіцієнт температуропровідності, позначивши частку розплавленого припою як η . Якщо комірка з припоєм має по сусідству комірку пластини 1, то коефіцієнт теплопровідності між центрами цих комірок можна описати як для послідовного з'єднання половини комірки пластини $\frac{dx}{2}$ і половини комірки припою $l/2$, з послідовним з'єднанням вже рідкого і ще твердого припою.

1. Якщо $\eta = 0$ ($T_{solder} < T_{evt}$), η – частка розплавленого припою, T_{evt} – температура плавлення припою.

Знайдемо розподіл температур в контактних площинах із різниць вхідного і вихідного теплового потоків

$$(J_{in}^Q - J_{out}^Q) dt = Sl \rho_{solder} c_{solder} (T_{N2,j,k}^{new} - T_{N2,j,k}) \quad (5.43)$$

$$J_{in}^Q = -S \kappa_1 \frac{(T_{x,j,k} - T_{N1,j,k})}{dx/2}, \quad (5.44)$$

$$J_{in}^Q = -S \mu_1 (T_{N2+1,j,k} - T_{N2,j,k}). \quad (5.45)$$

S – площа поперечного перерізу, l – довжина припою.

Невідоме значення $T_{x,j,k}$ температур на контактні половин комірок з рівнянь теплових потоків знайдемо з рівняння (5.35)

$$-\kappa_1 \frac{(T_{x,j,k} - T_{N1,j,k})}{dx/2} = -\kappa_2 \frac{(T_{N2,j,k} - T_{x,j,k})}{l/2} \quad (5.46)$$

Розв'язавши систему як і в попередньому випадку (34), отримаємо

$$T_{N1,j,k}^{new} = T_{N1,j,k} + \frac{dt}{dx \rho_{plate1} c_{plate1}} \left(-\frac{\kappa_1}{dx} (T_{N1,j,k} - T_{N1-1,j,k}) + \frac{2\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_1 dx + \kappa_2 dx} (T_{N1+1,j,k} - T_{N1,j,k}) \right) \quad (5.47)$$

$$T_{N2,j,k}^{new} = T_{N2,j,k} + \frac{dt}{l \rho_{solder} c_{solder}} \left(\frac{2\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_1 l + \kappa_2 dx} (T_{N1,j,k} - T_{N2,j,k}) + \mu_1 (T_{N2+1,j,k} - T_{N2,j,k}) \right) \quad (5.48)$$

$$T_{N2+1,j,k}^{new} = T_{N2+1,j,k} + \frac{dt}{dx \rho_{plate2} c_{plate2}} \left(\mu_1 (T_{N2,j,k} - T_{N2+1,j,k}) + \frac{\kappa_3}{dx} (T_{N2+2,j,k} - T_{N2+1,j,k}) \right) \quad (5.49)$$

2. Якщо $\eta = 1$ ($T_{solder} > T_{evt}$), η – частка розплавленого припою

Для випадку розплавленого припою рівняння будуть аналогічні (5.47-5.49), лише коефіцієнт теплопровідності буде замінений з твердого κ_2 на рідкий κ_4 .

3. Якщо $0 < \eta < 1$, η – частка розплавленого припою

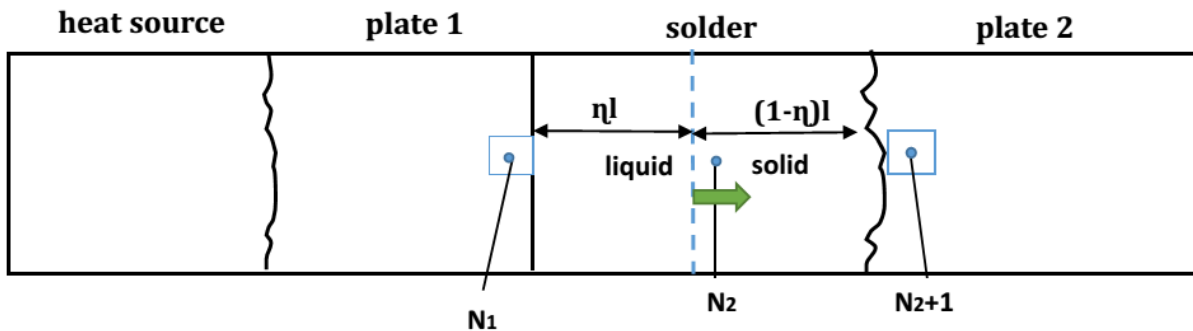


Рис. 5.14. Схематичне зображення прямого контакту між пластиною 1 та пластиною 2 з часткою рідкого і твердого припою.

Врахувати теплові втрати/виграш при плавленні/кристалізації можна через різницю потоків тепла. Зміна тепла може бути перерахована у частку розплаву η у суєдстві з коміркою пластини.

$$(J_{in}^0 - J_{out}^0) dt = S \rho_{solder} \lambda l d\eta \quad (5.50)$$

λ – питома теплота плавлення припою, S – площа поперечного перерізу, l – довжина припою, $d\eta$ – зміна частки розплавленого припою.

$$J_{in}^Q = -S\kappa_1 \frac{(T_{x,j,k} - T_{N1,j,k})}{dx/2}, \quad (5.51)$$

$$J_{out}^Q = -S\mu_1 (T_{N2+1,j,k} - T_{evt}). \quad (5.52)$$

Невідоме значення $T_{x,y,z}$ температур на контактні половин комірок знайдемо з рівнянь теплових потоків

$$-\kappa_1 \frac{(T_{x,j,k} - T_{N1,j,k})}{dx/2} = -\kappa_4 \frac{(T_{evt} - T_{x,j,k})}{\eta l} \quad (5.53)$$

Нове значення частки розплавленого припою буде визначатись рівнянням:

$$\eta^{new} = \eta + d\eta \quad (5.54)$$

$$\eta_{j,k}^{new} = \eta_{j,k} + \frac{dt}{\rho_{sol} \lambda l} \left(\frac{2\kappa_1 \kappa_4}{2\kappa_1 \eta l + \kappa_4 dx} (T_{N1,j,k} - T_{evt}) + \mu_1 (T_{N2+1,j,k} - T_{evt}) \right) \quad (5.55)$$

Температурний розподіл на границях припою з урахування його плавлення буде обчислюватись з наступних отриманих виразів:

$$T_{N1,j,k}^{new} = T_{N1,j,k} + \frac{dt}{dx \rho_{plate1} c_{plate1}} \left(-\frac{\kappa_1}{dx} (T_{N1,j,k} - T_{N1-1,j,k}) + \frac{2\kappa_1 \kappa_4}{\kappa_1 \eta l + \kappa_4 dx} (T_{N1+1,j,k} - T_{N1,j,k}) \right) \quad (5.56)$$

$$T_{N2+1,j,k}^{new} = T_{N2+1,j,k} + \frac{dt}{dx \rho_{plate2} c_{plate2}} \left(\mu_1 (T_{evt} - T_{N2+1,j,k}) + \frac{\kappa_3}{dx} (T_{N2+2,j,k} - T_{N2+1,j,k}) \right) \quad (5.57)$$

Оскільки процес відбувається у вакуумі, використаємо граничні умови другого роду, врахувавши відповідно різні розміри по висоті, ширині першої і другої пластини.

Контакти пластини 1, фольги та пластини 2.

У процесі реакції у фользі (Al/Ni) утворюється нова фаза NiAl, що супроводжується виділенням тепла, яке далі підтримує реакцію.

Рівняння росту нової фази має вигляд:

$$\frac{d\Delta y(t, x)}{dt} = \frac{D^w(T(t, x))}{c(1-c)\Delta y(t, x)} \quad (5.58)$$

Швидкість росту нової фази $\Delta y(t, x)$ контролюється її дифузійною проникністю $D^w(T(t, x))$:

$$D^w(T(t, x)) = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{migr}}{k_B T(t, x)}\right) \frac{\Delta g}{k_B T(t, x)}, \quad (5.59)$$

де Q_{migr} і D_0 – дифузійні параметри [141].

Рівняння теплопровідності з урахуванням екзотермічної реакції матиме вигляд:

$$\frac{\partial T(t, x)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T(t, x)}{\partial x^2} + \frac{\Delta g}{3k_B \eta} \frac{2}{\eta} \frac{d\Delta y(t, x)}{dt}, \quad (5.60)$$

де $\Delta y(t, x)$ – ширина нової фази, Δg – термодинамічний стимул на атом для утворення нової фази, η – період мультишару [8]. Уведення прошарку фольги між зварюваними поверхнями в умовах прикладення зовнішнього тиску сприятиме розвитку пластичної деформації і видаленню оксидної плівки з поверхонь [142].

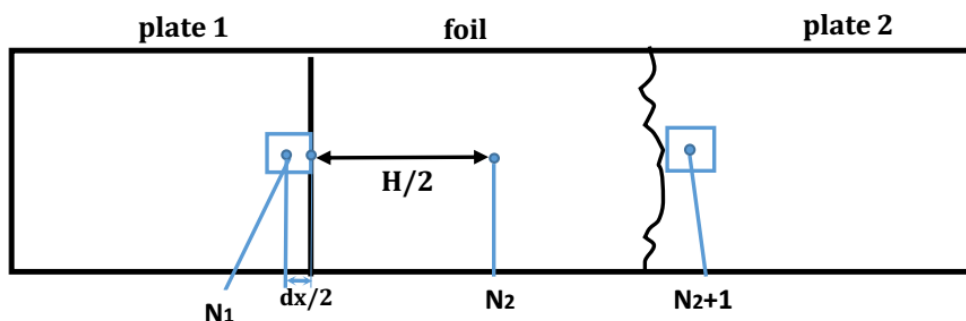


Рис. 5.15. Схематичне зображення прямого контакту між пластиною 1 та пластиною 2 з фольгою між ними (H – товщина фольги).

Процес реакційної дифузійний у фользі проходить поки існують термодинамічні стимули (залишаються чисті компоненти або проміжні фази) незалежно від температури. Тому потрібно протягом усього процесу враховувати ріст фази і, відповідно, вивільнене тепло у результаті ВСС. Тому момент самозаймання (різке пришвидшення фазоутворення і, як наслідок, стрибкоподібне підвищення температури) у моделі не виділяється як окремий акт. На кожному кроці еволюції системи, використавши рівняння (5.58), (5.59), отримаємо:

$$d\Delta y(t, x) = \frac{D_0 \cdot \Delta g}{k_B \Delta y(t, x) T_{N2,j,k} c(1-c)} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_{N2,j,k}}\right) dt \quad (5.61)$$

Зміна температури у комірці фольги (як додаток до визначеної при розв'язку рівняння теплопровідності) у результаті такого приросту фази визначається як частка від максимальної температури при утворенні фази $\Delta g/3k_B$ при утворенні фазового прошарку товщиною $2l$:

$$\Delta T_{N_1} = \frac{d\Delta y}{2l} \frac{\Delta g}{3k_B} \quad (5.62)$$

Процес тепловиділення (ВСС у фользі) починається з товщини фази $\Delta y = \Delta y_0$ і продовжується до повного заростання бінарного прошарку мультишару фольги $2l$ (вважаємо всі мультишари однаковими). Температурний розподіл на граничних площинах з фольгою буде обраховуватись наступними чином:

$$T_{N1-1,j,k}^{new} = T_{N1-1,j,k} + a_{plate1} dt \left(T_{N1-2,j,k} - 2T_{N1-1,j,k} + T_{N1,j,k} \right) / dx^2 \quad (5.63)$$

$$T_{N2,j,k}^{new} = T_{N1,j,k} + \frac{a_{plate1} dt}{dx} \left(-\frac{\kappa_1}{dx} (T_{N1,j,k} - T_{N1-1,j,k}) + \frac{2\kappa_1\kappa_2}{\kappa_1 dx + \kappa_2 dx} (T_{N1+1,j,k} - T_{N1,j,k}) \right) \quad (5.64)$$

$$T_{N2,j,k}^{new} = T_{N2,j,k} + \frac{a_{foil} dt}{H} \left(-\frac{2\kappa_1\kappa_2}{\kappa_1 H + \kappa_2 dx} (T_{N1,j,k} - T_{N2,j,k}) + \mu_{j,k}^1 (T_{N2+1,j,k} - T_{N2,j,k}) \right) \quad (5.65)$$

$$T_{N2+1,j,k}^{new} = T_{N2+1,j,k} + \frac{a_{plate2} dt}{H} \left(\mu_{j,k}^1 (T_{N2,j,k} - T_{N2+1,j,k}) + \frac{\kappa_3}{dx} (T_{N2+2,j,k} - T_{N2+1,j,k}) \right) \quad (5.66)$$

5.3 Програмний продукт розрахунку теплових полів

Використавши описану модель та алгоритм процесу розподілу тепла під час зварювання, було створено програмне забезпечення на мові C++ з використанням фреймворку Qt. За допомогою даного програмного забезпечення можна моделювати різні початкові конфігурації та матеріали компонентів зразка, спостерігати процес теплопередачі та стан припою (пластин) в режимі реального часу [143].

Дані результатів візуалізуються в режимі реального часу на графіках в інтерфейсі програми. Також є можливість тривимірної візуалізації модельного зразка з використанням пакету OVITO.

При виконанні обчислень для різних значень розмірів комірок dx та dy , dz , дані з результатами інтерполюються до реальних розмірів зразка. При цьому використовується метод білінійної інтерполяції [144], що виконується для площин Y-Z по всій довжині зразка.

Управління в інтерфейсі програми забезпечується кнопками:

Calculate (Pause) – запуск процедури обрахунків (при виконанні обрахунків дозволяє призупинити виконання програми – повторне натискування продовжує обрахунки)

Stop – зупиняє виконання обрахунків

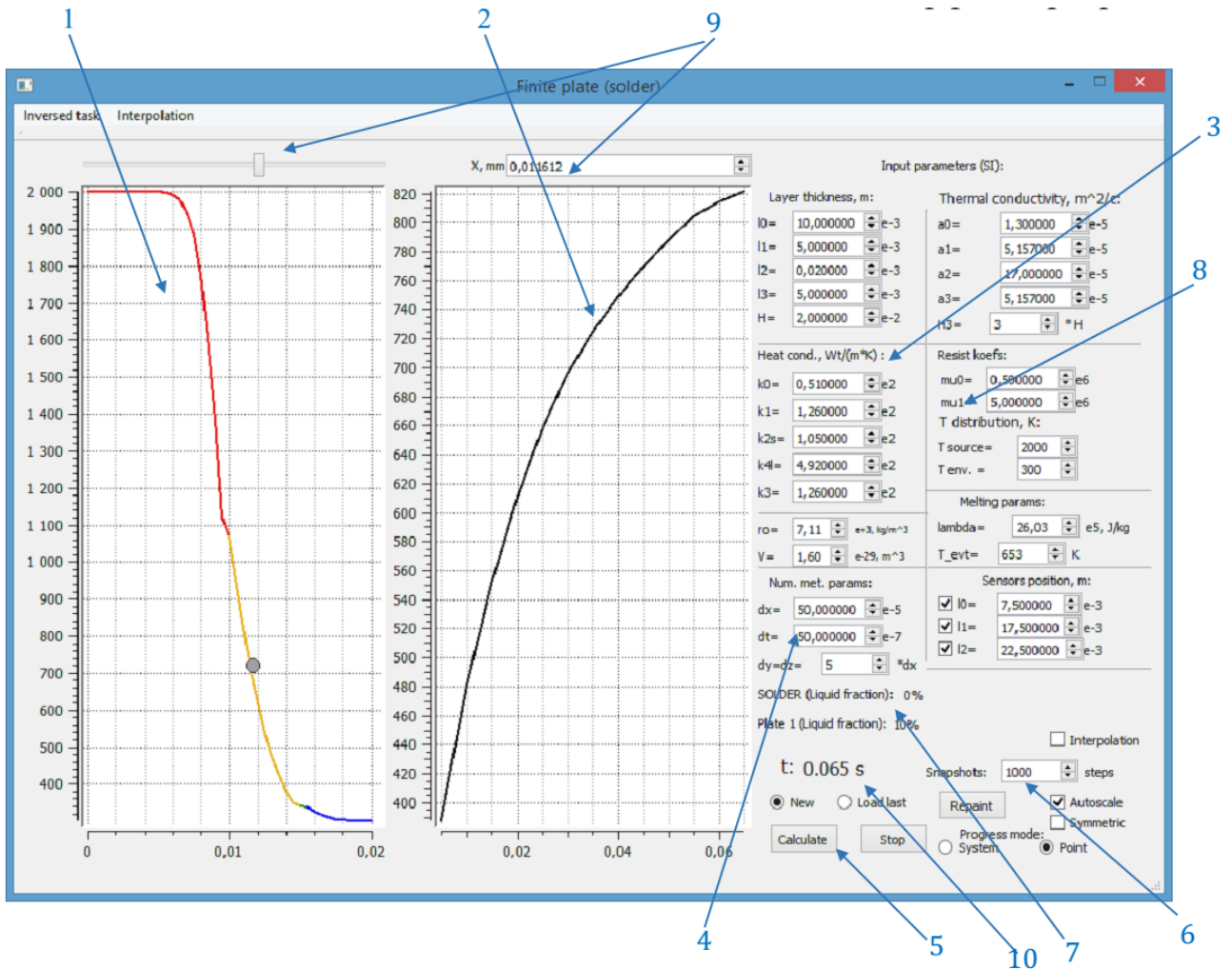


Рис. 5.16. Інтерфейс програми. 1 – графік температурного профілю, 2 – графік зміни температури в часі для вибраної точки зразка (точка задається елементами управління 9), 3 – інструменти для введення характеристик прошарків, 4 – управління кількістю розбиттів зразка (для чисельної схеми), 5 – кнопки управління запуском/зупинкою процесу обрахунку, 6 – управління збереженням прогресу, 7 – відображення частки розплавленого припою (пластини), 8 – параметри неідеальності контакту, 10 – час моделювання.

$T(x)$ (зліва в інтерфейсі програми) – залежність температури [K] від координати [мм], кожна точка відповідає середньому значенню температури в площині OY-OZ у відповідній позиції x (0 – зовнішній край джерела тепла; максимум – зовнішній край пластини 2) у певні часові зрізи, які визначаються

опцією «*Snapshots*». Область графіка можна збільшити виділенням області мишкою.

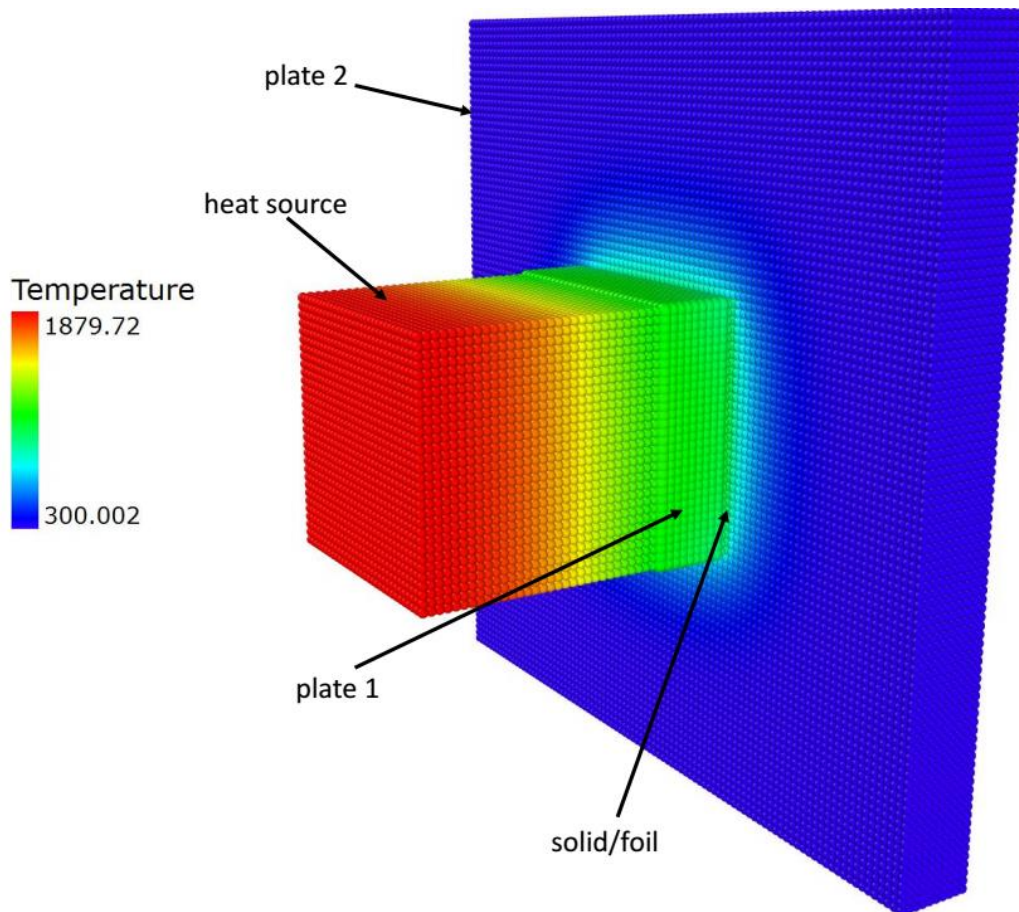


Рис. 5.17. Тривимірна візуалізація результатів обчислень розподілу тепла в системі.

Опція *Autoscale* під графіком дозволяє вибрати режим: 1) незмінного масштабу; 2) автоматичного підлаштування графіка під поточні максимальні та мінімальні значення температурного профілю – обирається включенням опції.

$T(t)$ (справа в інтерфейсі програми) – залежність температури [K] від часу [с] у певному просторовому зрізі X (при фіксованій координаті вздовж осі зразка).

Програма, в режимі реального часу, виводить частку розплавленого припою, а також частку розплавленої пластини 1. Усі вхідні дані інтерфейсу зберігаються окремо в текстових файлах, а також зберігаються дані температур (для подальшої візуалізації і обробки) в форматі “.хуз”.

5.4 Висновки до п'ятого розділу

В даному розділі ми підіймаємось третій поверх мультимасштабності, при цьому використовується феноменологічна схема опису дифузії (тобто дифузія з упорядкуванням в адіабатних умовах).

Порівняння чотирьох феноменологічних моделей порядку фазоутвоєрння при екзотермічній реакції показують, що різні послідовності формування фази і різна морфологія реакційної зони відповідають різній температурно-часовій залежності в безрозмірній(приведеній) формі. Очевидно, що такий же висновок можна прогнозувати для екзотермічної реакції в неоднорідному СВС режимі. Таким чином, побудова температурного профілю при СВС реакції може бути використана для визначення послідовності утворення фаз в процесі СВС.

На основі методу кінцевих елементів отримані рівняння у вигляді кінцевих різниць для розрахунку розподілу температури у багатофазній системі при нестационарних умовах її нагрівання за рахунок джерела тепла, що знаходиться в тепловому контакті з одним з елементів цієї системи. Отримано розрахункові схеми, що дозволяють враховувати розмір елементів системи, характеристики матеріалу, з якого вони виготовленні, і наявності теплових опорів в зоні контактів.

На основі побудованої моделі та чисельної схеми створене програмне забезпечення, що може бути використано для дослідження процесів теплопередачі загалом, а також для пошуку оптимальних режимів паяння (вибір припою, його товщини, товщини матеріалів, що з'єднуються, розрахунок початкової температури нагрівача та його розміру і таке ін.)

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розв'язана актуальна задача розробки комп'ютерних моделей основних етапів мультимасштабного моделювання нанесення, дифузійної взаємодії та впорядкування нанорозмірних плівок, та продемонстровано їх застосування на прикладі технологічно важливих систем Ni-Al і Fe-Pt.

Результати дослідження дозволяють сформулювати наступні теоретичні та практичні висновки:

1. Застосовано метод молекулярної динаміки з використанням моделі зануреного атому для моделювання процесу напилення наноплівки. Встановлено, що у тонкоплівковій системі Ni-Al порядок фазоутворення при відпалі напилених плівок визначається температурою підложки в процесі напилення, послідовністю напилення та орієнтацією підложки.

2. Встановлено можливість утворення метастабільної неупорядкованої фази на початковій стадії реакційної дифузії між наноплівками Ni та Al, за умови попереднього напилення на холодну підложку.

3. Розроблено стохастичний кінетичний середньопольовий метод моделювання дифузії та впорядкування в сплавах. Розроблений метод застосовано до нуклеації при розпаді пересиченого сплаву, моделювання спінодального розпаду, а також до процесу впорядкування в наночастинках. В результаті передбачено можливість "квантової" коалесценції в 1D структурі на завершальній стадії спінодального розпаду в нанодротинці, наявність порогового значення шуму, нижче якого розпад із виділенням упорядкованої фази у скінченному нанооб'ємі не відбувається. Виявлено залежність локального параметру порядку від розмірів та дифузійної асиметрії наночастинки, при якій зменшення розмірів наночастинки (або збільшення дифузійної асиметрії) суттєво зменшує величину параметру.

4. Модифіковано існуючі кінетичні середньопольові методи для обмінного механізму дифузії на вакансійний механізм дифузії з використанням

квазістаціонарності вакансійної підсистеми. Додано модифікацію для застосування методу в наносистемах з відкритими граничними умовами.

5. Застосовано модифіковані кінетичні середньопольові методи для опису дифузії та кінетики упорядкування в ГЦК структурах типу $L1_0$, $L1_2$ з урахуванням нанорозмірних та поверхневих ефектів. Знайдено енергію активації компонентів та енергії активації кінетики впорядкування в системі Ni_3Al . Описано явище анізотропії дифузії мічених атомів в системі $FePt$. Передбачено явище розповсюдження фронту переорієнтації структури $L1_0$ із вільної поверхні в середину зразка.

6. Встановлено кореляцію між характером часової залежності температури в СВС реакціях і морфологією реакційної зони та послідовністю фазоутворення. На основі побудованої моделі та чисельної схеми створене програмне забезпечення, що може бути використано для дослідження процесів теплопередачі загалом, а також для пошуку оптимальних режимів паяння в мікроелектроніці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alder, B., Wainwright, T.: Molecular dynamics by electronic computers. *Transp. Process. Stat. Mech.* 97–131 (1958).
2. Alder, B., Wainwright, T.: Studies in molecular dynamics. I. General method. *Stud. Mol. Dyn. I. Gen. method.* 31, 459–466 (1959).
3. Plimpton, S.: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* 117, 1–19 (1995).
4. Alder, B., Wainwright, T.: Phase transition for a hard sphere system. *Phase Transit. a hard Sph. Syst.* 27, 1208–1209 (1957).
5. Gibson, J.B., Goland, A.N., Milgram, M., Vineyard, G.H.: Dynamics of Radiation Damage. *Phys. Rev.* 120, 1229–1253 (1960).
6. I. Newton: *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*. Royal Society London (1687).
7. Weiner, P.K., Kollman, P.A.: AMBER: Assisted model building with energy refinement. A general program for modeling molecules and their interactions. *J. Comput. Chem.* 2, 287–303 (1981).
8. Brooks, B.R., Bruccoleri, R.E., Olafson, B.D., States, D.J., Swaminathan, S., Karplus, M.: CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J. Comput. Chem.* 4, 187–217 (1983).
9. Cornell, W.D., Cieplak, P., Bayly, C.I., Gould, I.R., Merz, K.M., Ferguson, D.M., Spellmeyer, D.C., Fox, T., Caldwell, J.W., Kollman, P.A.: A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5179–5197 (1995).
10. MacKerell, A.D., Wiorkiewicz-Kuczera, J., Karplus, M.: An all-atom empirical energy function for the simulation of nucleic acids. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 11946–11975 (1995).
11. Pearlman, D.A., Case, D.A., Caldwell, J.W., Ross, W.S., Cheatham, T.E., DeBolt, S., Ferguson, D., Seibel, G., Kollman, P.: AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis,

- molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. *Comput. Phys. Commun.* 91, 1–41 (1995).
12. Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., Tirado-Rives, J.: Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225–11236 (1996).
 13. MacKerell, A.D., Bashford, D., Bellott, M., et al.: All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins †. *J. Phys. Chem. B.* 102, 3586–3616 (1998).
 14. J. D. van der Waals: *Verhandelingen der Koninklijke Akademie der Wetenschappen.* (1893).
 15. C. A. Coulomb: *Collection de memoires relatifs a la physique.* Gauthier Villars (1884).
 16. Lennard-Jones, J.E.: On the Forces between Atoms and Ions. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 109, 584–597 (1925).
 17. Morse, P.M.: Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* 34, 57–64 (1929).
 18. Johnson, R.A.: Interstitials and Vacancies in α Iron. *Phys. Rev.* 134, A1329–A1336 (1964).
 19. Kim, S.-P., Lee, K.-R., Chung, Y.-C., Kim, Y.K., Doi, M., Sahashi, M.: A Molecular Dynamics Study of the Deposition and the Diffusion Behaviors of Al on a Cu Surface. *J. Korean Phys. Soc.* 52, 1240–1245 (2008).
 20. Xie, L., Brault, P., Bauchire, J.-M., Thomann, A.-L., Bedra, L.: Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47, 224004 (2014).
 21. Hwang, S.-F., Li, Y.-H., Hong, Z.-H.: Molecular dynamic simulation for Cu cluster deposition on Si substrate. *Comput. Mater. Sci.* 56, 85–94 (2012).
 22. Hong, Z.-H., Hwang, S.-F., Fang, T.-H.: The deposition of Fe or Co clusters on Cu substrate by molecular dynamic simulation. *Surf. Sci.* 605, 46–53 (2011).
 23. Yang, L., Zhang, Y., Chen, J.K.: Molecular dynamics simulation of deposition of nickel nanocluster on copper surface. *J. Nanoparticle Res.* 13, 4479–4489

- (2011).
24. Amar, J.G.: The Monte Carlo method in science and engineering. *Comput. Sci. Eng.* 8, 9–19 (2006).
 25. C. W. Gardiner: *Handbook of stochastic methods: for physics, chemistry & the natural sciences.* (2004).
 26. N. Metropolis: The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Sci.* 15, 125–130 (1987).
 27. Siepmann, J.I.: *An Introduction to the Monte Carlo Method for Particle Simulations*, in *Advances in Chemical Physics: Monte Carlo Methods in Chemical Physics.* John Wiley and Sons (2007).
 28. Abraham, F.F., White, G.M.: Computer Simulation of Vapor Deposition on Two-Dimensional Lattices. *J. Appl. Phys.* 41, 1841–1849 (1970).
 29. Gilmer, G.H., Bennema, P.: Simulation of Crystal Growth with Surface Diffusion. *J. Appl. Phys.* 43, 1347–1360 (1972).
 30. Gilmer, G.H.: Growth on imperfect crystal faces. *J. Cryst. Growth.* 36, 15–28 (1976).
 31. Bowker, M., King, D.A.: Adsorbate diffusion on single crystal surfaces. *Surf. Sci.* 71, 583–598 (1978).
 32. Reed, D.A., Ehrlich, G.: Surface diffusivity and the time correlation of concentration fluctuations. *Surf. Sci.* 105, 603–628 (1981).
 33. Rikvold, P.A.: Simulations of a stochastic model for cluster growth on a square lattice. *Phys. Rev. A.* 26, 647–650 (1982).
 34. Hood, E.S., Toby, B.H., Weinberg, W.H.: Precursor-Mediated Molecular Chemisorption and Thermal Desorption: The Interrelationships among Energetics, Kinetics, and Adsorbate Lattice Structure. *Phys. Rev. Lett.* 55, 2437–2440 (1985).
 35. Voter, A.F.: Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100). *Phys. Rev. B.* 34, 6819–6829 (1986).
 36. Meng, B., Weinberg, W.H.: Non-equilibrium effects on thermal desorption spectra. *Surf. Sci.* 374, 443–453 (1997).

37. Fichthorn, K.A., Weinberg, W.H.: Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* 95, 1090–1096 (1991).
38. Kadossov, E., Burghaus, U.: Multi-site kinetic Monte Carlo simulations of thermal desorption spectroscopy data. *Surf. Sci.* 603, 2494–2501 (2009).
39. R. J. Glauber: Lectures on Theoretical Physics. In: Dunham, W.E.B. and L.C. (ed.) Interscience. p. 315. New York (1959).
40. Martin, G.: Atomic mobility in Cahn's diffusion model. *Phys. Rev. B.* 41, 2279–2283 (1990).
41. Сіньковський, С. А.: Теорія та методи напилення. Курс лекцій. Одеський національний політехнічний університет, Наука і техніка, Одеса (2003).
42. Лянгузов, Н.В., Кайдашев, В.Е., Широков, В.Б., Кайдашев, Е.М.: Магнетронное и импульсное лазерное напыление наночастиц и несплошных пленок Ag и Au и исследование их оптических свойств. *Журнал технической физики.* 82, 90–95 (2012).
43. Aksimentyeva, O.I., Beluh, V.M., Poliovyi, D.O., Cherpak, V. V., Stakhira, P.Y., Volynyuk, D.Y.: Thermo-Vacuum Deposition and Electrooptical Properties of Polyaniline Thin Films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 467, 143–152 (2007).
44. Novikov, N.V., Voronkin, M.A., Smekhnov, A.A., Zaika, N.I., Zakharchuk, A.P.: Deposition by reactive ion-plasma sputtering and characterization of C□N thin films. *Diam. Relat. Mater.* 4, 390–393 (1995).
45. Мазуренко, Є.А., Герасимчук, А.І., Овсянников, В.П.: Хімічне осадження з газової фази, синтез функціональних матеріалів. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2, 339–349 (2001).
46. Cho, A.Y., Arthur, J.R.: Molecular beam epitaxy. *Prog. Solid State Chem.* 10, 157–191 (1975).
47. Frigeri, P., Seravalli, L., Trevisi, G., Franchi, S.: Molecular Beam Epitaxy: An Overview. In: *Comprehensive Semiconductor Science and Technology.* pp. 480–522. Elsevier (2011).
48. Мовчан, Б.А., Демчишин, А.В.: Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и

- двуокиси циркония. *Физ. мет. металловед.* 28, 653–660 (1969).
49. Couchman, P.R., Jesser, W.A.: Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals. *Nature.* 269, 481–483 (1977).
 50. Das, V.D., Karunakaran, D.: Thickness dependence of the phase transition temperature in Ag₂Se thin films. *J. Appl. Phys.* 68, 2105–2111 (1990).
 51. Timp, G. ed: *Nanotechnology.* Springer-Verlag New York, New York, NY (1999).
 52. Wautelet, M., Dunod, C.: *Les nanotechnologies.* Dunod, Paris (2003).
 53. Shirinyan, A.S., Gusak, A.M., Wautelet, M.: Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? *Acta Mater.* 53, 5025–5032 (2005).
 54. Gusak, A.M., Bogatyrev, A.O., Kovalchuk, A.O., Kornienko, S. V., Lucenko, G. V., Lyashenko, Y.A., Shirinyan, A.S., Zaporoghets, T. V.: Nucleation and Growth in Nanosystems: Some New Concepts. *Usp. Fiz. Met.* 5, 433–502 (2004).
 55. Gusak, A.M., Kovalchuk, A.O., Straumal, B.B.: Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles. *Philos. Mag.* 93, 1677–1689 (2013).
 56. Gusak, A.M., Hodaj, F., Bogatyrev, A.O.: Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 2767–2787 (2001).
 57. Петров, Ю.И.: *Физика малых частиц.* Наука, М. (1982).
 58. Robbins, M.O., Grest, G.S., Kremer, K.: Effect of finite system size on thermal fluctuations: Implications for melting. *Phys. Rev. B.* 42, 5579–5585 (1990).
 59. Liang, L.H., Liu, D., Jiang, Q.: Size-dependent continuous binary solution phase diagram. *Nanotechnology.* 14, 438–442 (2003).
 60. Kristensen, W.D., Jensen, E.J., Cotterill, R.M.J.: Thermodynamics of small clusters of atoms: A molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* 60, 4161–4169 (1974).
 61. McGinty, D.J.: Molecular dynamics studies of the properties of small clusters of argon atoms. *J. Chem. Phys.* 58, 4733–4742 (1973).
 62. Lee, J.K., Barker, J.A., Abraham, F.F.: Theory and Monte Carlo simulation of

- physical clusters in the imperfect vapor. *J. Chem. Phys.* 58, 3166–3180 (1973).
63. Kaelberer, J.B., Eters, R.D.: Phase transitions in small clusters of atoms. *J. Chem. Phys.* 66, 3233–3239 (1977).
 64. Wautelet, M., Dauchot, J.P., Hecq, M.: On the phase diagram of non-spherical nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter.* 15, 3651–3655 (2003).
 65. Vallée, R., Wautelet, M., Dauchot, J.P., Hecq, M.: Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems. *Nanotechnology.* 12, 68–74 (2001).
 66. Schmelzer, J., Ulbricht, H.: Thermodynamics of finite systems and the kinetics of first-order phase transitions. *J. Colloid Interface Sci.* 117, 325–338 (1987).
 67. Гусак, А.М., Ширинян, А.С.: Конкурентный распад в малых частицах. *Металлофизика и новейшие технологии.* 22, 57–65 (2000).
 68. Jacobs, K., Zaziski, D., Scher, E.C., Herhold, A.B., Alivisatos, A.P.: Activation Volumes for Solid-Solid Transformations in Nanocrystals. *Science* (80-.). 293, 1803–1806 (2001).
 69. Shirinyan, A.S., Gusak, A.M.: Phase diagrams of decomposing nanoalloys. *Philos. Mag.* 84, 579–593 (2004).
 70. Erdélyi, Z., Beke, D., Taranovskyy, A.: Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions. *Appl. Phys. Lett.* 92, 133110 (2008).
 71. Gusak, A.M., Kovalchuk, A.O.: Oscillatory regime of ordering during interdiffusion. *Phys. Rev. B.* 58, 2551–2555 (1998).
 72. Назаров, А.В., Гуров, К.П.: Учет неравновесных вакансий в феноменологической теории взаимной диффузии. *Физ. мет. металловед.* 45, 885–887 (1978).
 73. Корниенко, С.В., Гусак, А.М.: Влияние источников и стоков вакансий на кинетику реакционной диффузии в бинарной системе. *Металлофизика и новейшие технологии.* 37, 1297–1311 (2015).
 74. Гуров, К.П., Гусак, А.М.: Описание взаимной диффузии в сплавах с произвольной мощностью стоков вакансий. *Физ. мет. металловед.* 59, 1062–

- 1066 (1985).
75. Мержанов, А.Г., Мукасян, А.С.: Твердопламенное горение. ТОРУС ПРЕСС, М. (2007).
 76. Moarrefzadeh, A.: Simulation and Modeling of Physical Vapor Deposition (PVD) Process. WSEAS Trans. Appl. Theor. Mech. 7, (2012).
 77. Zaporozhets, T. V., Gusak, A.M., Korol', Y.D., Ustinov, A.I.: Inverse problem for SHS in multilayer nanofoils: Prediction of process parameters for single-stage SHS reaction. Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 22, 222–231 (2013).
 78. Storozhuk, N., Sopiga, K., Gusak, A.: Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. Philos. Mag. 93, 1999–2012 (2013).
 79. Daw, M.S., Baskes, M.I.: Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. Phys. Rev. B. 29, 6443–6453 (1984).
 80. Daw, M.S., Foiles, S.M., Baskes, M.I.: The embedded-atom method: a review of theory and applications. Mater. Sci. Reports. 9, 251–310 (1993).
 81. Holian, B.L., Voter, A.F., Wagner, N.J., Ravelo, R.J., Chen, S.P., Hoover, W.G., Hoover, C.G., Hammerberg, J.E., Dontje, T.D.: Effects of pairwise versus many-body forces on high-stress plastic deformation. Phys. Rev. A. 43, 2655–2661 (1991).
 82. Baras, F., Politano, O.: Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system. Phys. Rev. B. 84, 24113 (2011).
 83. Politano, O., Baras, F., Mukasyan, A.S., Vadchenko, S.G., Rogachev, A.S.: Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni–Al nanolayers: Numerical investigations vs. TEM observations. Surf. Coat. Technol. 215, 485–492 (2013).
 84. Rogachev, A.S., Vadchenko, S.G., Baras, F., Politano, O., Rouvimov, S., Sachkova, N.V., Mukasyan, A.S.: Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils. Acta Mater. 66, 86–96 (2014).

85. Mishin, Y., Mehl, M.J., Papaconstantopoulos, D.A.: Embedded-atom potential for B2-NiAl. *Phys. Rev. B.* 65, 224114 (2002).
86. Rapaport, D.C.: *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge (2004).
87. Frenkel, D., Smith, B.: *Understanding Molecular Simulation*. Computational Science Series Academic Press, San Diego (2002).
88. Stukowski, A.: Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18, 15012 (2009).
89. Безпальчук, В.М.: Моделювання впливу умов напилення на процес фазоутворення в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки. *Вісник Черкаського університету. Серія “Прикладна математика.Інформатика.”* 18, 68–78 (2014).
90. Безпальчук, В.М., Марченко, С.В., Римар, О.М., Богатирьов, О.О., Гусак, А.М.: Моделювання процесу напилення в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки. In: *Матеріали II міжнародної науково-практичної конференції “Інформаційні технології в освіті, науці і техніці.”* р. 182. , Черкаси (2014).
91. Bezpalcuk, V., Marchenko, S., Rymar, O., Bogatyrev, O., Gusak, A.: MD study of deposition conditions effect on phase competition in Ni-Al reaction. In: *Proc. of the International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014)*. Poster session mat. p. 52. , Munster (2014).
92. Bezpalcuk, V., Bogatyrev, O., Gusak, A.: Molecular dynamics for simulation of Ni deposition on Al substrate. In: *Proc. of the International Conference “Smart functional materials for shaping our future” (SMART-2014)*. Poster session mat. p. 150. , Debrecen (2014).
93. Stukowski, A.: Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 20, 45021 (2012).
94. Безпальчук, В.М., Марченко, С.В., Римар, О.М., Богатирьов, О.О., Гусак, А.М.: Проблема вибору першої фази в реакції між наноплівками ніклю та

- алюмінію. *Металлофиз. новейшие технол.* 37, 87–102 (2015).
95. Zallen, R.: *The physics of amorphous solids*. Weinheim: Wiley-VCH (2004).
 96. Ibrahim, M., Balogh, Z., Stender, P., Schlesiger, R., Greiwe, G.-H., Schmitz, G., Parditka, B., Langer, G.A., Csik, A., Erdélyi, Z.: On the influence of the stacking sequence in the nucleation of Cu₃Si: Experiment and the testing of nucleation models. *Acta Mater.* 76, 306–313 (2014).
 97. Khachaturyan, A.: *Theory of Structural Transformations in Solids*. John Wiley & Sons, New York (1983).
 98. Erdélyi, Z., Katona, G., Beke, D.: Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility. *Phys. Rev. B.* 69, 113407 (2004).
 99. Erdelyi, Z.: Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys. *Science* (80-.). 306, 1913–1915 (2004).
 100. Erdélyi, Z., Szabó, I., Beke, D.: Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys. *Phys. Rev. Lett.* 89, (2002).
 101. Erdélyi, Z., Bakker, H., Beke, D.L.: Kinetic of surface segregation and spinodal decomposition in thin-films - generalization of Martin's model for vacanz mechanism. *Acta Univ. Deb.* 34–35, 321–337 (2002).
 102. Wang, Y., Khachaturyan, A.G.: Three-dimensional field model and computer modeling of martensitic transformations. *Acta Mater.* 45, 759–773 (1997).
 103. Soisson, F., Martin, G.: Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics. *Phys. Rev. B.* 62, 203–214 (2000).
 104. Vernyhora, I., Ledue, D., Patte, R., Zapolsky, H.: Monte Carlo investigation of the correlation between magnetic and chemical ordering in NiFe alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 2465–2470 (2010).
 105. Erdélyi, Z., Pasichnyy, M., Bezpachuk, V., Tomán, J.J., Gajdics, B., Gusak, A.M.: Stochastic kinetic mean field model. *Comput. Phys. Commun.* 204, 31–37 (2016).
 106. Erdélyi, Z., Pasichnyy, M., Bezpachuk, V., Tomán, J.J., Gajdics, B., Gusak, A.:

- Stochastic kinetic mean field model. In: Proc. of the 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016). p. 98. , Split, Croatia (2016).
107. Безпальчук, В.М.: Комп'ютерне моделювання спінодального розпаду та впорядкування кінетичним середньопольовим методом. Вісник Черкаського університету. Серія “Прикладна математика. Інформатика.” 38, (2015).
108. Bezpalchuk, V.M., Gusak, A.M.: Computer simulation of spinodal decomposition by kinetic mean field method. In: Proc. of the International multimedia Conference “Physics for Interdisciplinary Science and Teaching” (PhysIST-2016). p. 9. , Odesa (2016).
109. Боголюбов, Н.Н.: Проблемы динамической теории в статистической физике. Наукова думка, Киев (1970).
110. Гусак, А.М., Римар, О.М.: Урахування нерівноважних вакансій при взаємній дифузії у безстоковому кристалі. Вісник Черкаського університету. Серія : Фізико-математичні науки. 349, 50–58 (2015).
111. Безпальчук, В.М., Гусак, А.М.: Узагальнення кінетичного середньопольового методу на вакансійний механізм та його застосування до опису спінодального розпаду. *Металлофизика и новейшие технологии.* 37, 1583–1593 (2015).
112. Безпальчук, В.М., Пасічний, М.О., Гусак, А.М.: Застосування стохастичного кінетичного середньопольового (SKMF) методу до впорядкування атомів заміщення в макро- та нанорозмірних ГЦК-гратницях. *Металлофизика и новейшие технологии.* 38, 1135–1144 (2016).
113. Безпальчук, В.М., Пасічний, М.О., Гусак, А.М.: Кінетика впорядкування в нанорозмірних системах — метод SKMF. In: Матеріали наукової конференції “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” присвяченої 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України. p. 204. , Київ (2016).
114. Oramus, P., Kozubski, R., Pierron-Bohnes, V., Cadeville, M.C., Pfeiler, W.:

- Monte Carlo computer simulation of order-order kinetics in the L12-ordered Ni₃Al binary system. *Phys. Rev. B.* 63, 174109 (2001).
115. Смирнов, А.А.: Физика металлов. Наука (1971).
 116. Смирнов, А.А.: Молекулярно-кинетическая теория металлов. Наука, М. (1966).
 117. Безпальчук, В.М., Богатирьев, О.О., Гусак, А.М.: Комп'ютерне моделювання дифузії мічених атомів в упорядкованому сплаві з L12 структурою. Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика." 1–2, (2016).
 118. Frank, S., Södervall, U., Herzig, C.: Self-Diffusion of Ni in Single and Polycrystals of Ni₃Al. A Study of SIMS and Radiotracer Analysis. *Phys. status solidi.* 191, 45–55 (1995).
 119. Kozubski, R.: Long-range order kinetics in Ni₃Al-based intermetallic compounds with L12-type superstructure. *Prog. Mater. Sci.* 41, 1–59 (1997).
 120. Divinski, S.V., Frank, S., Södervall, U., Herzig, C.: Solute diffusion of Al-substituting elements in Ni₃Al and the diffusion mechanism of the minority component. *Acta Mater.* 46, 4369–4380 (1998).
 121. Bezpalcuk, V., Gusak, A., Kozubski, R.: Tracer diffusion, ordering kinetics and surface reordering in FCC structures – Stochastic Kinetic Mean-Field method vs. Kinetic Monte Carlo. In: Proc. of the International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2017). Poster session mat. , Haifa, Israel (2017).
 122. Kozłowski, M., Kozubski, R., Pierron-Bohnes, V., Pfeiler, W.: L10-ordering kinetics in FePt nano-layers: Monte Carlo simulation. *Comput. Mater. Sci.* 33, 287–295 (2005).
 123. Kozłowski, M., Kozubski, R., Goyhenex, C., Pierron-Bohnes, V., Rennhofer, M., Malinov, S.: Atomic ordering in nano-layered FePt. *Intermetallics.* 17, 907–913 (2009).
 124. Rennhofer, M., Kozłowski, M., Laenens, B., Sepiol, B., Kozubski, R., Smeets, D., Vantomme, A.: Study of reorientation processes in L10-ordered FePt thin films. *Intermetallics.* 18, 2069–2076 (2010).

125. Gröstlinger, F., Rennhofer, M., Leitner, M., Partyka-Jankowska, E., Sepiol, B., Laenens, B., Planckaert, N., Vantomme, A.: Anisotropic diffusion in FePt thin films. *Phys. Rev. B.* 85, 134302 (2012).
126. Rennhofer, M., Sepiol, B., Sladeczek, M., Kmiec, D., Stankov, S., Vogl, G., Kozlowski, M., Kozubski, R., Vantomme, A., Meersschaut, J., Rüffer, R., Gupta, A.: Self-diffusion of iron in L10-ordered FePt thin films. *Phys. Rev. B.* 74, 104301 (2006).
127. Kozlowski, M., Kozubski, R., Goyhenex, C.: Superstructure Transformations in High-Temperature Intermetallic Nanolayers: Atomistic Simulation. *Diffus. Found.* 1, 3–27 (2014).
128. Merzhanov, A.G., Borovinskaya, I.P.: Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* 204, 366–369 (1972).
129. Запорожец, Т.В., Гусак, А.М., Устинов, А.И.: Моделирование стационарного режима реакции СВС в нанослойных материалах (Феноменологическая модель). 1. Одностадийная реакция. *Современная электрометаллургия.* 1, 40–46 (2010).
130. Кравчук, М.В., Устинов, А.И.: Влияние термодинамических и структурных параметров многослойных фольг на характеристики реакции СВС. *Автоматическая сварка.* 8, 10–15 (2015).
131. Tu, K.-N., Gusak, A.M.: *Kinetics in Nanoscale Materials.* Wiley (2014).
132. Запорожець, Т.В., Гусак, А.М., Устинов, А.И.: Условия распространения фронта реакции СВС в нанослойных фольгах, контактирующих с теплопроводящим материалом. *Автоматическая сварка.* 8, 43–47 (2011).
133. Turlo, V., Politano, O., Baras, F.: Modeling self-sustaining waves of exothermic dissolution in nanometric Ni-Al multilayers. *Acta Mater.* 120, 189–204 (2016).
134. Bezpalchuk, V., Gusak, A., Kozubski, R.: Correlations between phase formation morphology and sequence with the temperature profile of exothermic solid-state reactions. *Cherkasy Univ. Bull. Phys. Math. Sci.* 16, 3–11 (2016).
135. Gusak, A.M., Lyashenko, Y.A., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M.O., Shirinyan,

- A.S., Zaporozhets, T. V.: Diffusion-Controlled Solid State Reactions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2010).
136. Gusak, A.M., Tu, K.N.: Kinetic theory of flux-driven ripening. *Phys. Rev. B.* 66, 115403 (2002).
137. Michaelsen, C., Barmak, K., Weihs, T.P.: Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 30, 3167–3186 (1997).
138. Фарлоу, С.: Уравнения с частными производными для научных работников и инженеров. Мир, М. (1985).
139. Тихонов, А.Н., Самарский, А.А.: Уравнения математической физики. Наука, М. (1977).
140. Мэтьюз, Д.Г., Финк, К.Д.: Численные методы. Использование MATLAB. Вильямс, М. (2001).
141. Осташевська, О.А., Запорожець, Т.В.: Осциляційний режим ВСС-реакцій у мультишарових плівках. *Металлофізика і новітні технології.* 34, 1001–1010 (2012).
142. Ищенко, А.Я., Фальченко, Ю.В., Устинов, А.И., и др.: Диффузионная сварка микродисперсного композита АМг5+27% Al₂O₃ с применением нанослойной фольги Ni/Al. *Автоматическая сварка.* 7, 5–9 (2007).
143. Безпальчук, В.М., Запорожець, Т.В., Кравчук, М.В., Устїнов, А.І., Гусак, А.М.: Розрахунок теплових полів у багатофазній тривимірній системі при нестационарних умовах її нагрівання. *Вісник Черкаського університету. Серія : Фізико-математичні науки.* 16, 38–49 (2015).
144. Smith, P.R.: Bilinear interpolation of digital images. *Ultramicroscopy.* 6, 201–204 (1981).

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

16. Erdélyi Z. Stochastic Kinetic Mean Field Model / Zoltán Erdélyi, Mykola Pasichnyu, Volodymyr Bezpalcuk, János J. Tomán, Andriy M. Gusak // *Computer Physics Communications*. – 2016. – Vol. 204. – P. 31-37.
17. Безпальчук В. М. Проблема вибору першої фази в реакції між наноплівками нікеля та алюмінію / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2015. – т. 37. – С. 87-102
18. Безпальчук В. М. Узагальнення кінетичного середньопольового методу на вакансійний механізм та його застосування до опису спинодального розпаду / В. М. Безпальчук, А. М. Гусак // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2015. – т. 37, №12. – С. 1583 – 1593.
19. Безпальчук В. М. Застосування стохастичного кінетичного середньопольового (SKMF) методу до впорядкування атомів заміщення в макро- та нанорозмірних ГЦК-гратниціях / В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2016. – т. 39, №9. – С. 1135-1144
20. Bezpalcuk V. Correlations between phase formation morphology and sequence with the temperature profile of exothermic solid-state reactions / Bezpalcuk V., Gusak A., Kozubski R. // *Cherkasy University bulletin: Physical and mathematical sciences*. – 2016. – Vol. 16. – P. 3–11.
21. Безпальчук В. М. Моделювання впливу умов напилення на процес фазоутворення в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки / В. М. Безпальчук // *Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика"*. – 2014. – № 18 (311). – С. 68-78
22. Безпальчук В. М. Розрахунок теплових полів у багатофазній тривимірній системі при нестационарних умовах її нагрівання / В. М. Безпальчук, Т. В. Запорожець, М. В. Кравчук, А. І. Устінов, А. М. Гусак // *Вісник Черкаського*

- університету. Серія : Фізико-математичні науки. – 2015. – № 16 (349). – С. 38-49.
23. Безпальчук В. М. Комп'ютерне моделювання спінодального розпаду та впорядкування кінетичним середньопольовим методом / В. М. Безпальчук // Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика". – 2015. – № 38 (371). – С. 11-22.
24. Безпальчук В. М. Комп'ютерне моделювання дифузії мічених атомів в упорядкованому сплаві з L12 структурою / В. М. Безпальчук, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика". – 2016. – № 1-2. – С. 11-28.
25. Безпальчук В. М. Моделювання процесу напilenня в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // Матеріали II міжнародної науково-практичної конференції "Інформаційні технології в освіті, науці і техніці". – Черкаси. – 2014. – С. 182.
26. Bezpachuk V. MD study of deposition conditions effect on phase competition in Ni-Al reaction / V. Bezpachuk, S. Marchenko, O. Rymar, O. Bogatyrev and A. Gusak // Proc. of the International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014). Poster session mat. – Munster, Germany. – 2014. – P. 52.
27. Bezpachuk V. Molecular dynamics for simulation of Ni deposition on Al substrate / V. Bezpachuk, O. Bogatyrev, A. Gusak // Proc. of the International Conference "Smart functional materials for shaping our future" (SMART-2014). Poster session mat. – Debrecen, Hungary. – 2014. – P. 150.
28. Bezpachuk V. M. Computer simulation of spinodal decomposition by kinetic mean field method / V. M. Bezpachuk, A. M. Gusak // Proc. of the International multimedia Conference "Physics for Interdisciplinary Science and Teaching" (PhysIST-2016). – Odesa. – 2016. – P. 9.
29. Безпальчук В. М. Кінетика впорядкування в нанорозмірних системах — метод SKMF. / В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак // Матеріали наукової конференції "Сучасні проблеми фізики металів і металічних

систем” присвяченої 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України. – Київ. – 2016. – С. 204.

30. Erdélyi Z. Stochastic kinetic mean field model. / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // Proc. of the 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016). – Split, Croatia – 2016. – P. 98.

Апробація результатів дисертації

1. II міжнародна науково-практична конференція “Інформаційні технології в освіті, науці і техніці” (ІТОНТ-2014), Черкаси, Україна, 24-26 квітня, 2014; (усна доповідь).
2. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014), Munster, Germany, 17-22 August, 2014; (постерна сесія).
3. International Conference “Smart functional materials for shaping our future” (SMART-2014), Debrecen, Hungary, 19-20 September, 2014; (постерна сесія).
4. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2017), Haifa, Israel, 7-12 May, 2017; (постерна сесія).
5. Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” присвячена 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна, 25-27 травня, 2016; (постерна сесія).
6. 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016), 26-30 June, 2016, Split, Croatia. (постерна сесія).