

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 64.60.De, 64.60.Q-, 64.75.-g, 66.30.Dn, 81.30.-t

Узагальнення кінетичного середньопольового методу на вакансійний механізм та його застосування до опису спинодального розпаду

В. М. Безпальчук, А. М. Гусак

*Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

У роботі представлено узагальнення кінетичної середньопольової методи Мартана–Ердей–Беке на вакансійний механізм дифузії із використанням наближення квазістаціонарності вакансій. Проведено моделювання узагальненою методом процесу спинодального розпаду для двовимірного та тривимірного випадків. Представлено залежність параметрів спинодального розпаду (характерної довжини неоднорідності системи та девіації концентрації) від рухливостей компонентів системи і значення коефіцієнта асиметрії. Показано, що швидкість експоненційного наростання девіації визначається повільнішим компонентом і практично не залежить від початкового шуму в системі.

Ключові слова: дифузія, спинодальний розпад, середньопольова метода, вакансії, моделювання.

В работе представлено обобщение кинетического метода среднего поля Мартана–Эрдей–Беке на вакансионный механизм диффузии с использованием приближения квазистационарности вакансий. Проведено моделирование указанным обобщённым методом процесса спинодального распада для двумерного и трёхмерного случаев. Представлены зависимости параметров спинодального распада (характерной длины неоднородности

Corresponding author: Volodymyr Mykolaiovych Bezpalcuk
E-mail: bezpalcukv@gmail.com

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

V. M. Bezpalcuk and A. M. Gusak
Generalization of the Kinetic Mean-Field Method for Vacancy Diffusion Mechanism and Application of It to Spinodal Decomposition, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1583–1593 (2015) (in Ukrainian).

системы и девиации концентрации) от подвижностей компонентов системы и значения коэффициента асимметрии. Показано, что скорость экспоненциального нарастания девиации определяется медленным компонентом и практически не зависит от начального шума в системе.

Ключевые слова: диффузия, спиноподальный распад, метод среднего поля, вакансии, моделирование.

The paper presents a generalization of the Martin–Erdélyi–Beke kinetic mean-field method for vacancy diffusion mechanism within the quasi-stationary approximation of vacancies. The simulation of spinodal decomposition with using the generalized method for the two-dimensional and three-dimensional cases is made. The dependences of the spinodal decomposition parameters (characteristic inhomogeneity and deviation of concentration) on the mobilities of components and on the asymmetry coefficient are presented. The exponential-growth rate of the deviation is determined by the slow component and is practically independent on the initial noise in the system.

Key words: diffusion, spinodal decomposition, mean-field method, vacancies, modelling.

(Отримано 25 вересня 2015 р.)

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КІНЕТИЧНОГО СЕРЕДНЬОПОЛЬОВОГО МОДЕЛЮ — KINETIC MEAN-FIELD (KMF) MODEL

Наближення середнього поля для опису дифузії в атомній шкалі розвинув Ж. Мартан [1], а застосування цього моделю з різкою дифузійною асиметрією було розвинуто в серії робіт З. Ердеї, Д. Беке та їхніх співробітників [2–4]. Зокрема, було передбачений теоретично і перевірено експериментально ефект загострення концентраційного профілю (замість згладжування) на початковій стадії дифузії. Крім того, було знайдено альтернативне пояснення лінійної стадії дифузії (через асиметрію парних взаємодій замість бар'єру на інтерфейсі).

Група Беке–Ердеї 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 ОЦК-гратницею і значною асиметрією парних взаємодій був знайдений ефект впорядкування фази типу бета-латуні з концентраціями, значно меншими за стехіометричну. Подальше застосування Мартанового моделю до ГЦК-гратниці дозволило спостерігати раніше невідомий ефект зміни інкубаційного періоду впорядкованих фаз при взаємній дифузії залежно від параметра асиметрії [5]. У попередніх роботах застосовувався квазіодновимірний алгоритм для даної методи; у [6] він був модифікований для тривимірного випадку.

Основною ідеєю кінетичного моделю середньопольового наближення є опис окремого атома кристалічної ґратниці одночасно, як окремого атома, і як окремої комірки об'ємом в один атом. Атом може володіти певними макроскопічними параметрами (в даному випадку — концентрацією). Основним поняттям моделю є «сірий атом» — атом, концентрація якого знаходиться в межах від 0 до 1. Концентрація в цьому моделю розглядається не як концентрація в істинному значенні цього слова, а як певна ймовірність знаходження атома конкретного сорту в даному вузлі ґратниці. В даному моделю фактично для кожного атома розглядається усереднення по статистичному ансамблю.

Такий середньопольовий підхід було розвинуто, зокрема, А. Хачатуряном [7]. Однак у роботах Хачатуряна і його послідовників (наприклад, у [8]) кожному вузлу схеми приписується одночасно параметер порядку, що зберігається (концентрація) і локальний параметер порядку, що не зберігається (η). Внесок Мартана [1] полягав, у першу чергу, у введенні самоузгодженої залежності частот стрибків від локального оточення. Крім того, для опису локального порядку в Мартановій схемі не потрібно вводити додаткове поле локального порядку η , оскільки цей порядок визначається конкретними перепадами концентрацій між сусідніми вузлами ґратниці. Саме ці нововведення у методу КМФ уможливили 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 значними відхилами концентрацій компонентів від стехіометричних значень.

Величина зміни концентрації в кожному вузлі тривимірної ґратниці визначається відповідно до закону збереження речовини, а саме, різницею вхідних потоків із найближчої координаційної сфери і зустрічних вихідних потоків:

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

де C_i — концентрація атомів сорту А в цьому вузлі, C_k — концентрація в k -му сусідньому вузлі з загального числа сусідів Z , $C_i(1 - C_k)$ — це ймовірність того, що в i -му вузлі знаходиться атом А, а в сусідньому k -му вузлі — атом В, тобто обмін атомів можливий, Γ_{ik} — частота стрибків атомів А з даного вузла у вузол k -го сусіда (і зворотніх стрибків атомів В), яка визначається як

$$\Gamma_{ik}^{AV} = \nu \exp\left(-\frac{E^{\text{saddle}} - E_{ik}^{\text{before}}}{kT}\right), \quad (2)$$

де E^{saddle} береться однаковою для всіх стрибків; $E_{ik}^{\text{before}} = E_i^A + E_k^B$ —

енергія системи до стрибка; E_i^A і E_k^B — енергії зв'язку i -го вузла з сусідами, коли в даному вузлі знаходиться атом сорту А і В відповідно:

$$E_i^A = V_{AA} \sum_{k=1}^Z C_k + V_{AB} \sum_{k=1}^Z (1 - C_k), \quad E_i^B = V_{AB} \sum_{k=1}^Z C_k + V_{BB} \sum_{k=1}^Z (1 - C_k), \quad (3)$$

де V_{AA} , V_{AB} , V_{BB} — енергії парної взаємодії компонентів А і В; енергія взаємодії з вакансіями вважається рівною 0.

2. КМФ-МЕТОДА З ВАКАНСІЙНИМ МЕХАНІЗМОМ

В попередньому тривимірному моделю застосовувався обмінний механізм дифузії в твердих тілах, але фізично він майже не реалізується через значну енергозатратність. Введення вакансій у модель розглядалося в роботі [8], але лише для квазиодновимірного випадку. Тому є необхідність узагальнення даної тривимірної методи для вакансійного механізму дифузії.

Запишемо аналоги рівняння (1) для кожного з трьох компонентів А, В і вакансій V. При цьому врахуємо, що А і В можуть обмінюватись лише з вакансіями:

$$\begin{aligned} \frac{dC_V(i)}{dt} = & -C_V(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} - C_V(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV} + \\ & + C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_V(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_V(k) \Gamma_{ik}^{BV}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dC_A(i)}{dt} = -C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_V(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_V(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV}, \quad (5)$$

$$\frac{dC_B(i)}{dt} = -C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_V(k) \Gamma_{ik}^{BV} + C_V(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV}, \quad (6)$$

де $C_A(i)$, $C_B(i)$ і $C_V(i)$ — концентрації А, В і вакансій в i -му вузлі. При цьому сума концентрацій всіх компонентів дорівнює 1:

$$C_V + C_A + C_B = 1. \quad (7)$$

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

$$\Gamma_{ik}^{AV} = \nu_{0A} \exp\left(-\frac{E^{\text{saddle}} - E^{\text{before}}}{kT}\right), \quad \Gamma_{ik}^{BV} = \nu_{0B} \exp\left(-\frac{E^{\text{saddle}} - E^{\text{before}}}{kT}\right), \quad (8)$$

а енергії до стрибка

$$E^{\text{before}} = \sum_{i'=1}^Z (C_A(i')V_{AA} + C_B(i')V_{AB}), \quad E^{\text{before}} = \sum_{i'=1}^Z (C_A(i')V_{BA} + C_B(i')V_{BB}), \quad (9)$$

де i' — номер одного із Z сусідів i -го вузла. Аналогічно буде для $\Gamma_{ki}^{\text{AV}}, \Gamma_{ki}^{\text{BV}}$.

Одержану систему рівнянь (4)–(6) 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:

$$\frac{dC_V(i)}{dt} = 0. \quad (10)$$

Припущення квазістаціонарності вакансійної підсистеми базується на тому факті, що коефіцієнт дифузії вакансій на кілька порядків вище коефіцієнтів дифузії обох компонентів.

Нові значення концентрації вакансій у кожному вузлі будемо знаходити за допомогою ітераційної процедури, на кожному кроці по часу. Для цього переписемо рівняння (4) з врахуванням умови (10) в такому вигляді:

$$C_V^{\text{iter}+1}(i) = \frac{C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_V^{\text{iter}}(k) \Gamma_{ik}^{\text{AV}} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_V^{\text{iter}}(k) \Gamma_{ik}^{\text{BV}}}{\sum_{k=1}^Z (C_A(k) \Gamma_{ki}^{\text{AV}} + C_B(k) \Gamma_{ki}^{\text{BV}})}. \quad (11)$$

Ітераційний процес буде продовжуватися до моменту виконання умови збіжності $|\bar{C}^{\text{iter}+1} - \bar{C}^{\text{iter}}| < \varepsilon$, де ε має бути значно менше значення середньої концентрації вакансій. Обраховані після ітераційної процедури значення концентрацій вакансій будуть використовуватись у рівняннях (5) і (6).

Для того, щоб виконувалася умова незмінності суми концентрацій всіх компонентів (7), скоректуємо ітераційний процес процедурою нормування

$$C_V^{\text{iter}+1}(i) = \frac{S_0}{S} C_V^{\text{iter}+1}(i), \quad S = \sum C_V^{\text{iter}+1}, \quad S_0 = \sum C_V^0, \quad (12)$$

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. РЕЗУЛЬТАТИ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДИ КМФ З ВАКАНСІЙНИМ МЕХАНІЗМОМ ДО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ СПИНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ

Використавши описану вище методу, ми змоделювали процес спинодального розпаду в двокомпонентній системі для ГЦК-ґратниці у двовимірному випадку. Для спрощення розрахунків приймається $E^{\text{saddle}} = 0$. Було проведено декілька модельних експериментів, для яких енергії парної взаємодії $V_{AA} = V_{BB} = -0,1$ еВ, $V_{AB} = -0,05$ еВ і відповідно енергія змішування $V = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$, а також коефіцієнт асиметрії $M = (V_{AA} - V_{BB})/2$ були однакові. При цьому рухливість повільного компонента була сталою для кожного випадку, а рухливість швидкого компонента зменшувалась. Для цього зменшувалося значення частоти ν_B відносно ν_A .

В усіх комп'ютерних експериментах використовувалися крайові умови Борна–Кармана. Температура в процесі моделювання — $T = 700$ К, початкові концентрації були такі: $C_A = C_B = 0,5 - C_V/2$, $C_V = 2 \cdot 10^{-5}$ (щоб сума дорівнювала 1). Перед моделюванням для ініціалізації процесу розпаду в кожному вузлі було додано невеликий початковий розкид концентрацій біля середнього значення (рис. 1):

$$C_A = \bar{C} + \varepsilon(2 \text{rand} - 1), \quad \varepsilon \sim 10^{-6}.$$

Значення частоти ν_{OB} для швидшого компонента В бралось близьким до Дебайової частоти $\nu_B = 10^{13}$ Гц.

В процесі моделювання (рис. 2–6) для різних значень рухливості повільнішого (або однакового) компонента А, що характеризувалися частотами $\nu_A = 10^{13}$, $0,2 \cdot 10^{13}$, 10^{12} , $0,05 \cdot 10^{13}$, $0,025 \cdot 10^{13}$ Гц, було знайдено залежність від часу характерної довжини неоднорідності системи (рис. 2):

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

або

$$\lambda = \left(\sum_i \sum_j (C_{i,j} - \bar{C})^2 \right)^{1/2} \left[\frac{2}{3} \sum_i \sum_j \left\{ \left(\frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2a} \right)^2 + \left(\frac{C_{i+1/2,j+1} - C_{i-1/2,j-1}}{2a} \right)^2 + \left(\frac{C_{i-1/2,j+1} - C_{i+1/2,j-1}}{2a} \right)^2 \right\} \right]^{-1/2}, \quad (13)$$

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

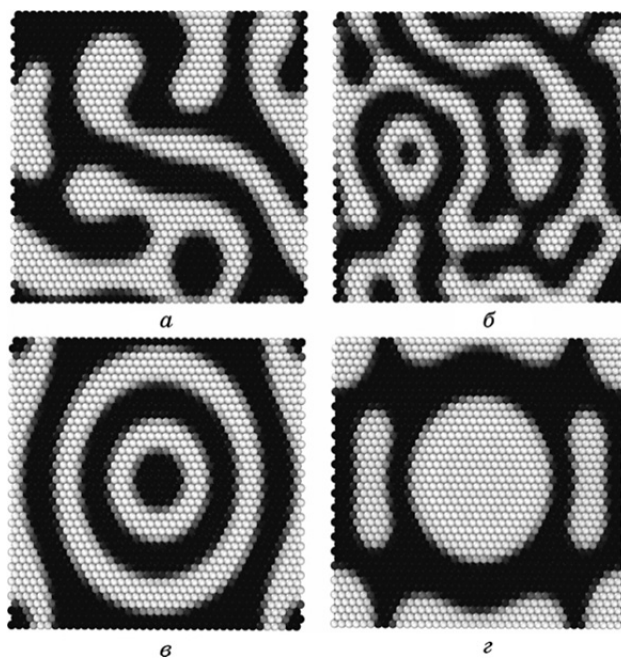


Рис. 1. Спинодальний розпад: початковий шум в кожному вузлі із $v_B = 10^{13}$ Гц, $v_A = 10^{12}$ Гц, $M = 0$ eВ (а); початковий шум в кожному вузлі із $v_B = 10^{13}$ Гц, $v_A = 0,025 \cdot 10^{13}$ Гц, $M = 0$ eВ (б); початковий шум в одному вузлі із $v_A = v_B = 10^{13}$ Гц, $M = 0$ eВ (в); початковий шум в одному вузлі із $v_A = v_B = 10^{13}$ Гц, $M = 0,03$ eВ (г).

Fig. 1. Spinodal decomposition: initial noise in every site with $v_B = 10^{13}$ Hz, $v_A = 10^{12}$ Hz, $M = 0$ eV (a); initial noise in every site with $v_B = 10^{13}$ Hz, $v_A = 0.025 \cdot 10^{13}$ Hz, $M = 0$ eV (б); initial noise in one site with $v_A = v_B = 10^{13}$ Hz, $M = 0$ eV (в); initial noise in one site with $v_A = v_B = 10^{13}$ Hz, $M = 0.03$ eV (г).

Для характерних довжин λ середній тангенс кута нахилу (на стадії коалесценції) в осях натуральних логарифмів близький до $1/2$.

Також було знайдено залежність від часу девіації (характеристика ступеню розпаду системи; рис. 3):

$$\text{dev} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \sum_j (C_{i,j} - \bar{C})^2}, \quad (14)$$

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

Зазвичай при описі кінетики спинодального розпаду користуються Фур'є-перетворами концентраційного поля (розклад по монохроматичним концентраційним хвилям), але для наших цілей достатньо інтегральних характеристик (13) і (14).

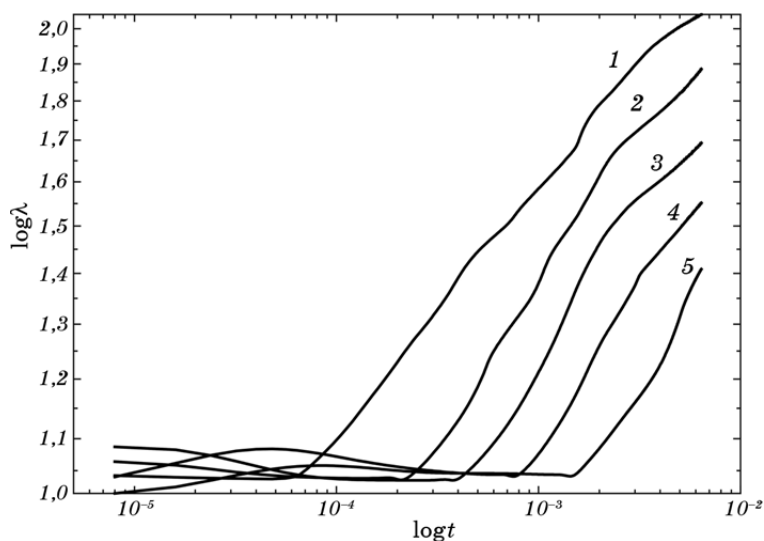


Рис. 2. Логарифмічна залежність характерної довжини λ неоднорідності системи від часу для різних частот: 1 — $\nu_A = 10^{13}$ Гц, 2 — $\nu_A = 0,2 \cdot 10^{13}$ Гц, 3 — $\nu_A = 10^{12}$ Гц, 4 — $\nu_A = 0,05 \cdot 10^{13}$ Гц, 5 — $\nu_A = 0,025 \cdot 10^{13}$ Гц (із $\nu_B = 10^{13}$ Гц).

Fig. 2. Time dependence of the heterogeneity length λ in the logarithmic scale at various frequencies: 1— $\nu_A = 10^{13}$ Hz, 2— $\nu_A = 0.2 \cdot 10^{13}$ Hz, 3— $\nu_A = 10^{12}$ Hz, 4— $\nu_A = 0.05 \cdot 10^{13}$ Hz, 5— $\nu_A = 0.025 \cdot 10^{13}$ Hz (when $\nu_B = 10^{13}$ Hz).

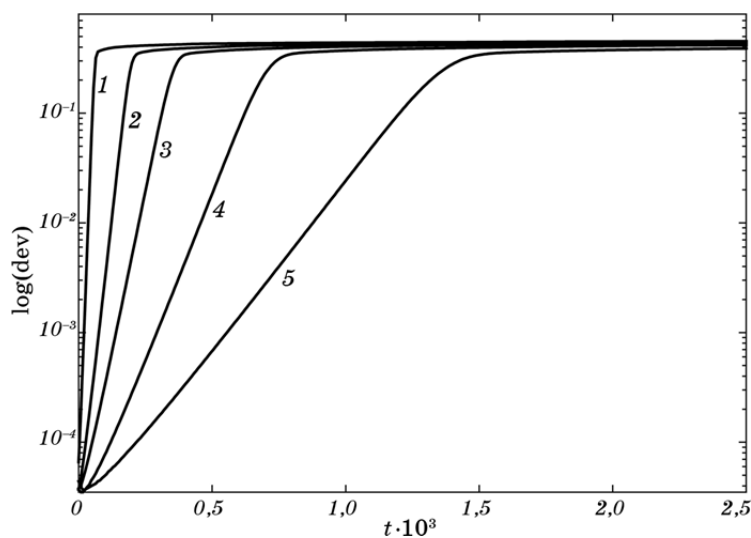


Рис. 3. Логарифмічна залежність девіяції від часу для тих самих частот, що й на рис. 2.

Fig. 3. Time dependence of the concentration deviation for the same frequencies as in Fig. 2.

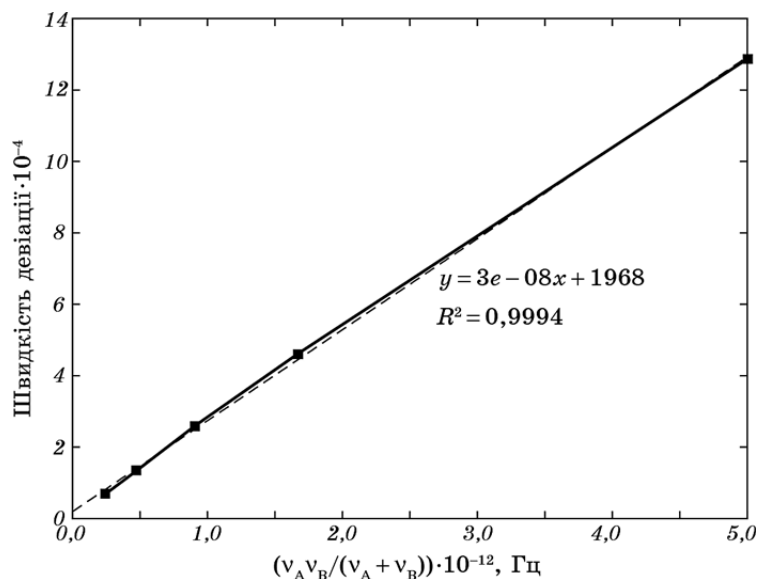


Рис. 4. Залежність експоненційної швидкості росту девіації від значення комбінації Назарова–Гурова (Нернста–Планка) $\nu_A \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$.

Fig. 4. Dependence of the rate of deviations' growth on the Nazarov–Gurov (Nernst–Planck) combination $\nu_A \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$.

З рисунку 3 видно, що при зменшенні рухливості компонента 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 за іншого рівня шуму ($\epsilon \sim 10^{-8}$), результати при цьому практично не змінилися. Також ми повторили експерименти для симетричного початкового шуму, коли початковий відхил концентрації задається в центральній частині зразка лише в одному вузлі. Очевидно при цьому стартова конфігурація стає набагато симетричнішою (див. рис. 1, в, г), але поведінка в часі двох основних параметрів λ і dev залишається аналогічною. Крім того, дані експерименти було повторено для тривимірного випадку, при цьому поведінка параметрів λ і dev істотно не змінилася, середній тангенс кута нахилу характерних довжин λ , на стадії коалесценції, в осях натуральних логарифмів залишився близьким до $1/2$.

Модельовання спинодального розпаду було проведено також для випадку однакових частот $\nu_A = \nu_B = 10^{13}$ Гц, але різних коефіцієнтів асиметрії (рис. 5, 6). У цьому випадку швидкість експоненційного наростання девіації зменшувалась при збільшенні значення асиметрії, кут нахилу λ став близьким до значення 1.

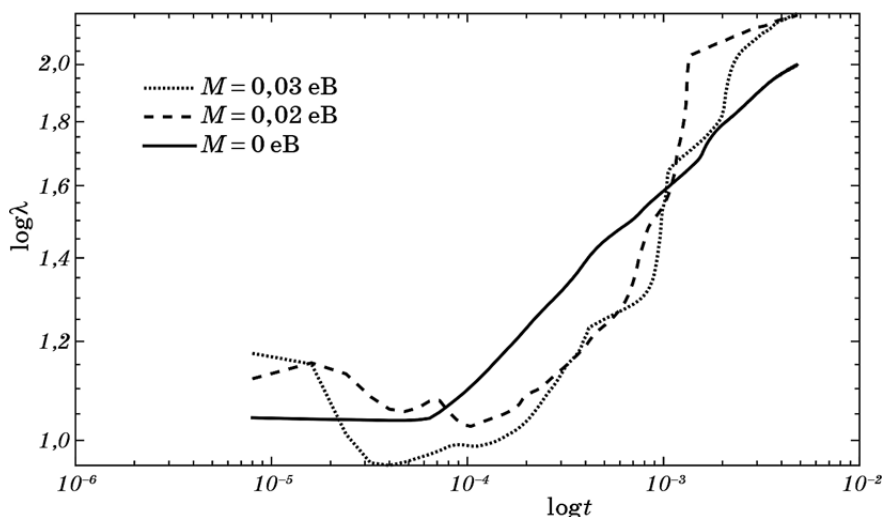


Рис. 5. Логарифмічна залежність характерної довжини λ неоднорідності системи від часу для різних значень коефіцієнту асиметрії.

Fig. 5. Time dependence of the heterogeneity length λ in the logarithmic scale at various asymmetry coefficients.

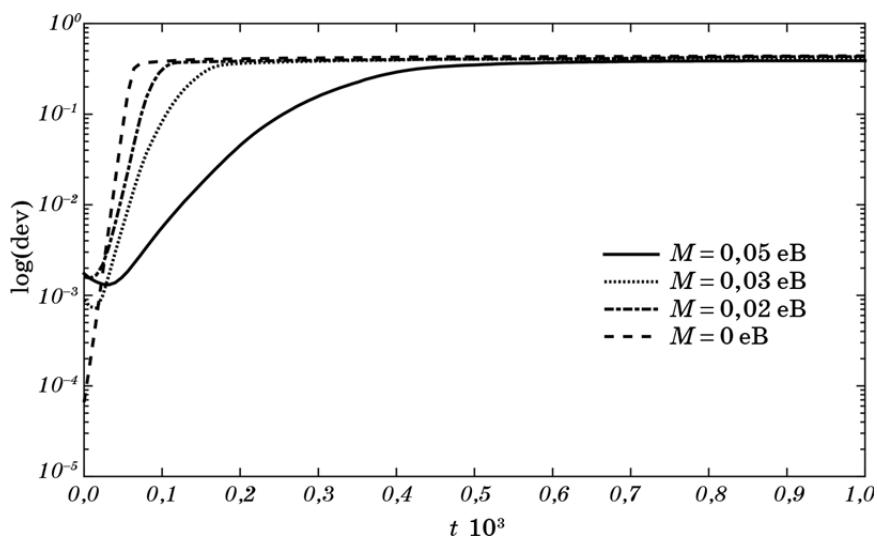


Рис. 6. Логарифмічна залежність девіації від часу для різних значень коефіцієнту асиметрії.

Fig. 6. Time dependence of the concentration deviation in the logarithmic scale at various asymmetry coefficients.

4. ВИСНОВКИ

1. Кінетичний середньопольовий метод Мартана–Беке–Ердеї узагальнено на вакансійний механізм із використанням наближення квазістаціонарності вакансій і застосовано до кінетики спинодального розпаду.
2. Як і слід було очікувати, процес спинодального розпаду природнім чином поділяється на наступні стадії — (1) утворення «кістяка» структури (вихід на константу характерного розміру неоднорідності), (2) експоненційне наростання девіяції, (3) коалесценція.
3. Параметри спинодального розпаду (характерний розмір сепарації і характерний темп наростання концентраційних хвиль) практично не залежать від початкового шуму.
4. Стабілізований характерний розмір структури на другій стадії практично не залежить від частот.
5. Швидкість експоненційного наростання девіяції визначається повільнішим компонентом, а точніше, комбінацією Назарова–Гурова (Нернста–Планка).
6. Основні результати комп'ютерних експериментів збігаються із результатами феноменологічної теорії [9] з урахування нерівноважного розподілу вакансій.

Робота була підтримана європейською програмою FP7-PEOPLE-2013-IRSES (грантова угода: PIRSES-GA-2013-612552), а також ґрантом МОН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. Martin, *Phys. Rev. B*, **41**: 2279 (1990).
2. Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, **69**: 113407 (2004).
3. Z. Erdélyi, M. Sladeczek, Lorenz-M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, D. L. Beke, and B. Sepiol, *Science*, **306**: 1913 (2004).
4. Z. Erdélyi, I. A. Szabó, and D. Beke, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 165901 (2002).
5. Z. Erdélyi, D. Beke, and A. Taranovskyy, *Appl. Phys. Lett.*, **92**: 133110 (2008).
6. N. Storozhuk, K. Sopiga, and A. Gusak, *Philosophical Magazine*, **93**: 1999 (2013).
7. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Newburyport: Dover Publications: 2013).
8. Z. Erdélyi, H. Bakker, and D. L. Beke, *Acta Univ. Deb.*, **34–35**: 321 (2002).
9. N. V. Tyutyunnyk and A. M. Gusak, *Ukrayins'kyi Fizychnyy Zhurnal*, **57**: 628 (2012).