

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 05.10.Gg, 64.60.an, 64.60.Cn, 64.60.Q, 64.70.Nd, 66.30.Dn, 66.30.Pa, 68.35.Dv

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

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

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

У роботі представлено застосування стохастичного кінетичного середньопольового (SKMF—Stochastic Kinetic Mean Field) методу до впорядкування стопів типу A_3B_1 . Продемонстровано синергію впорядкування і сегрегації в кубічних наночастинках бінарного стопу. Проведено моделювання впливу розмірного ефекту та залежності впорядкування бінарного стопу від дифузійної асиметрії. Показано залежність часу затримки впорядкування фази A_3B_1 від амплітуди шуму в методі SKMF і залежність параметру порядку від температури за відсутності шуму. Змодельовано процес розпаду з упорядкуванням фази A_3B_1 для метастабільного твердого розчину і вплив амплітуди шуму на нього.

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

В работе представлено применение стохастического кинетического среднепольового (SKMF—Stochastic Kinetic Mean Field) метода к процессу упорядочения сплавов типа A_3B_1 . Продемонстрирована синергия упорядочения и сегрегации в кубических наночастицах бинарного сплава. Проведено моделирование влияния размерного эффекта и зависимости упорядо-

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

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

Please cite this article as: V. M. Bezpalcuk, M. O. Pasichnyy, and A. M. Gusak, Application of a Stochastic Kinetic Mean Field (SKMF) Method to Ordering Substitutional Atoms in Macro- and Nanosize F.C.C. Lattices, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 9: 1135–1144 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.09.1135.

чення бинарного сплава от диффузионной асимметрии. Показана зависимость времени задержки упорядочения фазы A_3B_1 от амплитуды шума в методе SKMF и зависимость параметра порядка от температуры при отсутствии шума. Смоделирован процесс распада с упорядочением фазы A_3B_1 для метастабильного твёрдого раствора и влияние амплитуды шума на него.

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

The paper presents the application of Stochastic Kinetic Mean Field (SKMF) method for ordering of A_3B_1 -type alloys. The synergy of both ordering and segregation in binary-alloy cubic nanoparticles is demonstrated. A simulation of size and diffusion-asymmetry effects on the ordering of binary alloy is performed. The dependence of the time delay of A_3B_1 phase ordering on the noise amplitude in SKMF method and dependence of order parameter on temperature at the absence of noise are found. Decomposition of the metastable solid solution with precipitation of the ordered A_3B_1 phase is studied at various noise amplitudes.

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

(Отримано 10 червня 2016 р.; після доопрацювання — 1 серпня 2016 р.)

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ БАЗОВОГО ТА СТОХАСТИЧНОГО КІНЕТИЧНОГО СЕРЕДНЬОПОЛЬОВОГО МОДЕЛІВ

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

Основною ідеєю кінетичного моделю середньопольового наближення є опис окремого вузла кристалічної ґратниці одночасно як окремого атома і як окремої комірки об'ємом в один атом. Атому можуть бути притаманні певні макроскопічні параметри (в даному випадку концентрація). Основним поняттям моделю є «сірий атом» — «атом», концентрація якого знаходиться в межах від 0 або 1. Концентрація в цьому моделю розглядається як певна ймовірність знаходження атома конкретного сорту в даному вузлі ґратниці. В даному моделю фактично для кожного атома розглядається усереднення по статистичному ансамблю. Важливо, що при такому підході немає потреби окремо вводити локальний параметер далекого порядку (на відміну від підходу, скажімо, А. Г. Хачатуряна [9, 10]) — замість цього порядок визначається локальним перерозподілом «сірості» між найближчими вузлами. Величина зміни концентрації в кожному вузлі тривимірної ґратниці визначається відповідно до закону збереження речовини, а саме, різницею вхідних потоків із найближчої координаційної сфери і зустрічних вихідних потоків:

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

де C_i — концентрація атомів сорту A в i -му вузлі, C_k — їх концентрація в k -му сусідньому вузлі з загального числа сусідів Z , $C_i(1 - C_k)$ — ймовірність того, що в i -му вузлі знаходиться атом A , а в сусідньому k -му вузлі — атом B , $\Gamma_{i \rightarrow k}$ — частота стрибків атомів A з даного вузла i у вузол k -го сусіда (і зворотніх стрибків атомів B). За наявності стрибків у другу координаційну сферу, рівняння (1) доповниться відповідними сумами по сусідніх вузлах із другої координаційної сфери.

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

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

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

де A — амплітуда шуму, $d\tau$ — безрозмірний крок у часі, $\delta\Gamma^{\text{Lang}}$ — доданок, що відповідає за шум у рівнянні (2) і є стохастичним значенням, що додається до частоти стрибків атомів. Величина random — випадкове дійсне число в межах від 0 до 1. Середньоквадратичне

значення виразу $\sqrt{3}(2 \text{random} - 1)$ в шумовому доданку дорівнює 1. В знаменнику виразу $\delta\Gamma^{\text{Lang}}$ знаходиться значення $\sqrt{d\tau}$ для того, щоб асимптотична дисперсія концентрацій не залежала від $d\tau$ при фіксованій амплітуді шуму. При цьому

$$\Gamma_{i \rightarrow k} = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\tilde{E}_{i,k}}{kT}\right), \quad \tilde{E}_{i,k} = (M - V) \sum_{l=1}^Z C_l + (M + V) \sum_{n=1}^Z C_n,$$

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

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ SKMF ДО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВПОРЯДКУВАННЯ

Методом SKMF було змодельовано процес фазових переходів між упорядкованим та неупорядкованим станами фази A_3B_1 в двокомпонентній системі для ГЦК-гратниці у тривимірному зразку. Для зразка застосовувались періодичні межові умови. На першому етапі задавався повністю упорядкований зразок і запускався процес за різних зведених температур. На другому етапі, навпаки, задавався неупорядкований зразок з концентрацією $C_A = 3/4$ в кожному вузлі. Амплітуда шуму в обох випадках була рівною нулю. При кожному моделюванні обчислювався локальний параметер порядку фази A_3B_1 для кожного вузла, який потім усереднювався для всього зразка. Вихідною формулою було стандартне означення [12]:

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

(v^I — частка вузлів першої підгратниці, p_A^I — апіорна ймовірність заміщення вузла першої підгратниці атомом компонента A , C_A — середня концентрація атомів компонента A).

Локальний далекий порядок ми прив'язуємо до вузла та його першої координаційної сфери. Очевидно, що у неоднорідній системі наперед невідомо, до якої підгратниці ввійшов той чи інший вузол. Оскільки ГЦК-гратниця складається з чотирьох простих кубічних підгратниць, то даний вузол має чотири можливих прописки. Якщо обраний вузол випробовується на належність першій підгратниці (підгратниці більшості), то з 12 найближчих сусідів вісім належать підгратницям того ж типу та двом взаємно перпендикулярним площинам, а ще чотири — третій площині (підгратниці меншості). Вибрати дві площини із трьох можна трьома способами. Відповідно ми одержуємо три величини:

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

Якщо обраний вузол випробується на належність другій підґратниці (підґратниці меншости), то всі 12 найближчих сусідів належать іншій (першій) підґратниці; тоді

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

Із чотирьох одержаних значень параметра порядку у даному вузлі слід вибрати максимальне за абсолютним значенням

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

Як свідчать результати моделювання (рис. 1), температури фазових переходів між цими станами фази A_3B_1 відрізняються при охолодженні та нагріванні системи. Типову криву гістерези на фазовій

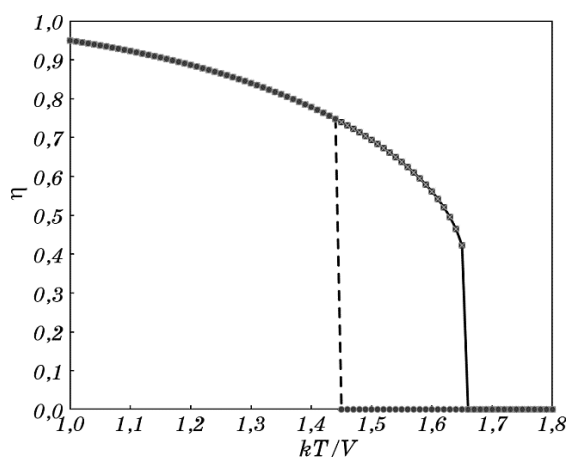


Рис. 1. Залежність локального параметра порядку фази A_3B_1 від зведеної температури в умовно необмеженій системі з періодичними межевими умовами. Суцільна крива відповідає переходу з упорядкованого стану у неупорядкований (лад–безлад) при нагріванні; штрихова крива — переходу з неупорядкованого стану в упорядкований (безлад–лад) при охолодженні.

Fig. 1. Dependence of order parameter of A_3B_1 phase on reduced temperature in the conventionally infinite system with periodic boundary conditions. Solid curve corresponds to order–disorder transition during heating; dashed curve corresponds to disorder–order transition during cooling.

діяграмі лад–безлад (рис. 1) спричинено необхідністю подолання системою нуклеаційного бар'єру при переході між упорядкованим та неупорядкованим станами.

При моделюванні з ненульовим шумом було встановлено дві характерні залежності інкубаційного часу (точніше часу до першої фіксації нової фази) від амплітуди шуму A_n (рис. 2–3) при переході між упорядкованим і неупорядкованим станами фази A_3B_1 :

1) $\ln(t) \propto 1/A_n^2$ — перехід лад–безлад відбувається з подоланням нуклеаційного бар'єру;

2) $t \propto a - b^* \ln(A_n)$ — перехід лад–безлад відбувається за відсутності нуклеаційного бар'єру.

Метод SKMF з нульовим шумом ($A_n = 0$) також було застосовано до моделювання процесу впорядкування у кубічних наночастинках бінарного стопу (A, B) з ГЦК-ґратницею. Початкова концентрація компонента A в кожному вузлі становила $C_A = 3/4$. До системи було застосовано відкриті межові умови для перевірки впливу розмірного ефекту на процес впорядкування. Відкриті межові умови означали, що концентрації компонентів A і B поза межами зразка були рівними нулю. За допомогою розробленого методу ідентифікації фази A_3B_1 було обчислено параметер порядку за різних температур. При цьому порівнювалися значення параметра для різних розмірів

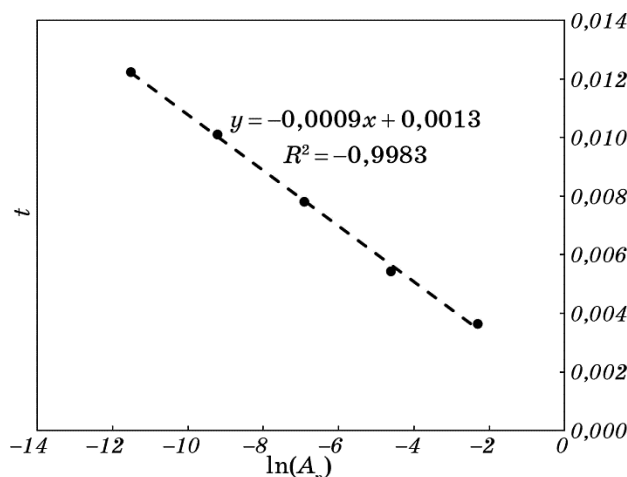


Рис. 2. Залежність інкубаційного часу формування упорядкованої фази A_3B_1 від логаритму амплітуди шуму. Розрахунок проведений для умовно необмеженої системи з періодичними межовими умовами за значення зведеної температури $kT/V = 1,47$.

Fig. 2. Dependence of the incubation time of the ordered A_3B_1 -phase formation on logarithm of the noise amplitude in the conventionally infinite system with periodic boundary conditions at reduced temperature $kT/V = 1.47$.

наночастинки (рис. 4).

Всі межі наночастинки були вільними (періодичні межові умови

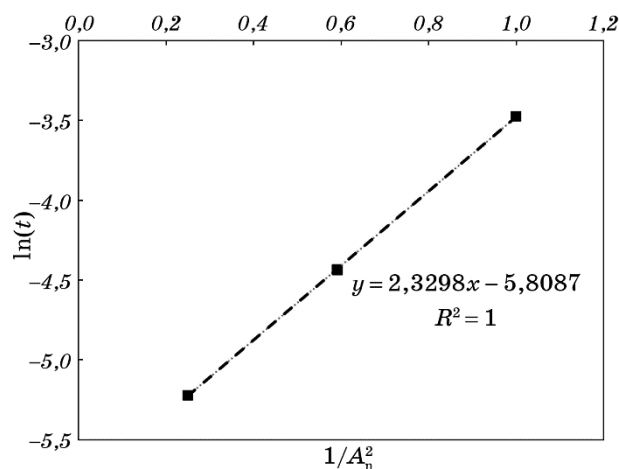


Рис. 3. Залежність логаритму інкубаційного часу формування упорядкованої фази A_3B_1 від оберненого квадрату амплітуди шуму. Розрахунок проведено за значення зведеної температури $kT/V = 1,52$.

Fig. 3. Dependence of logarithm of the incubation time of the ordered A_3B_1 -phase formation on the inverse square of the noise amplitude at reduced temperature $kT/V = 1.52$.

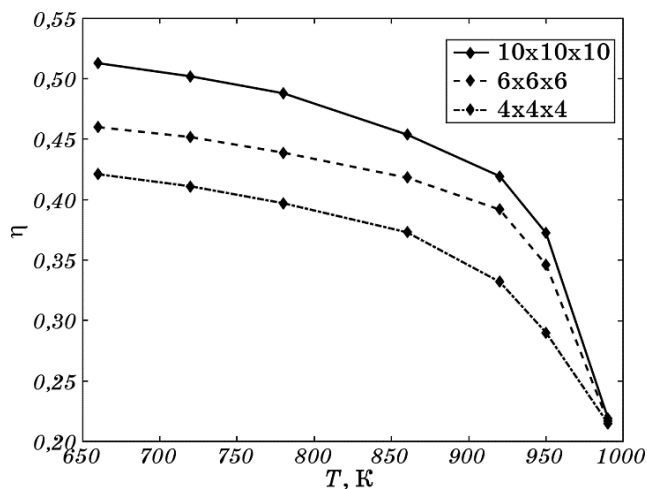


Рис. 4. Залежність локального параметра порядку фази A_3B_1 від температури для різних розмірів наночастинки.

Fig. 4. Dependence of local parameter of order for A_3B_1 -phase on temperature for different nanoparticle sizes.

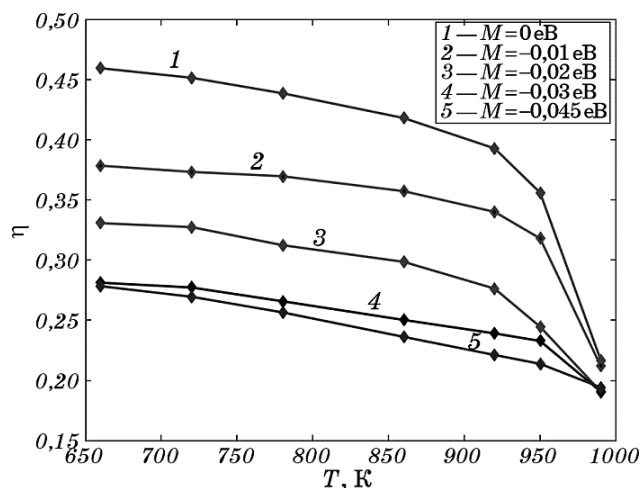


Рис. 5. Залежність локального параметра порядку фази A_3B_1 від температури для різних значень асиметрії дифузії.

Fig. 5. Dependence of local parameter of order for A_3B_1 -phase on temperature for different values of diffusion asymmetry.

тут не використовуються). У разі дифузійної асиметрії на вказаних вільних межах відбувається сегрегація легкотопкого компонента.

В результаті температури фазового переходу для різних розмірів наночастинок мало відрізняються між собою, але помітно відрізняються значення параметра порядку. Фізичний зміст такого ефекту зрозумілий: сегрегація легкотопкого компонента на вільних межах збільшує концентрацію важкотопкого компонента всередині частинки, тобто при середніх стехіометричних концентраціях концентрація стехіометрії відрізняється від середньої. При цьому, очевидно, величина порядку автоматично виявляється меншою, ніж в стехіометричному випадку. Також параметр порядку фази A_3B_1 порівнювався для різних значень дифузійної асиметрії M (рис. 5). В цьому випадку при збільшенні значення модуля асиметрії зменшувався параметр порядку.

Методом SKMF було змодельовано процес розпаду з упорядкуванням метастабільного бінарного розчину з початковою концентрацією компонента A , що дорівнює $C_A = 7/8$. Для даного зразка було обрано періодичні межові умови. Як свідчать результати моделювання, система розпадається на компонент A і фазу A_3B_1 . Встановлено залежність часу до початку такого розпаду від значення амплітуди шуму, а саме, час до початку розпаду з упорядкуванням буде зменшуватися зі збільшенням амплітуди (рис. 6). При значеннях амплітуди шуму, що менші критичного (для заданих параметрів це $A_n = 0,07$), упорядкування за доступний для моделювання час не ві-

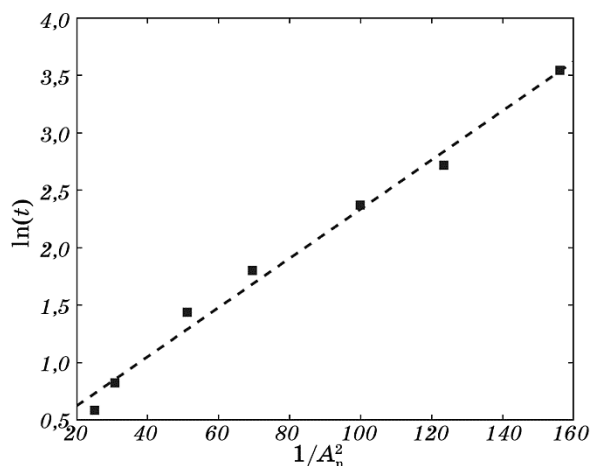


Рис. 6. Залежність логаритму інкубаційного часу формування фази A_3B_1 від оберненого квадрату амплітуди шуму ($C_A = 7/8$).

Fig. 6. Dependence of logarithm of the incubation time of the ordered A_3B_1 -phase formation on the inverse square of the noise amplitude ($C_A = 7/8$).

дбувається.

3. ВИСНОВКИ

1. Встановлено характерні залежності інкубаційного часу фазового переходу лад-безлад від амплітуди шуму:
 - а) $\ln(t) \sim 1/A_n^2$ — перехід з подоланням нуклеаційного бар'єру;
 - б) $t \sim \ln(1/A_n)$ — перехід за відсутності нуклеаційного бар'єру.
2. Зменшення розмірів наночастинки (в межах вибраних модельних зразків) майже не впливає на температуру фазового переходу впорядкування, але істотно зменшує величину локального параметра порядку.
3. Максимально досяжний параметер порядку залежить від дифузійної асиметрії; його значення зменшується зі збільшенням асиметрії за рахунок сегрегації концентрації в зразку.
4. Час до початку розпаду з упорядкуванням метастабільного бінарного розчину залежить від амплітуди шуму. При цьому існує певне критичне значення амплітуди шуму, нижче якого розпад з упорядкуванням не відбувається.

ПОДЯКА

Задачу впливу розміру наночастинок на впорядкування було підказано авторам професором Р. Козубським із Ягеллонського універси-

тету м. Кракова.

Роботу було підтримано європейською програмою FP7-PEOPLE-2013-IRSES (грантова угода: PIRSES-GA-2013-612552), а також ґрантами МОН України 0115U000638 і 0116U004691.

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