

PHASE TRANSFORMATIONS

PACS numbers: 05.10.Ln, 61.46.-w, 64.60.an, 64.60.Q-, 64.75.Jk, 66.30.Pa, 81.07.Bc

Розмірний ефект у тривимірному Монте-Карло моделюванні кінетики фазового розділення в ізольованих частинках

А. С. Шірінян*, Ю. С. Білогородський*, В. А. Макара*,**

*Навчально-науковий центр «Фізико-хімічне матеріалознавство» Київського національного університету імені Тараса Шевченка та НАН України,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна

Робота присвячена виявленню розмірно-залежних закономірностей утворення і стабілізації нової фази у процесі температурного відпаду ізольованої наномасштабної частинки металевого сплаву. На основі комп'ютерної моделі вакансійної дифузії атомів й алгоритму Монте-Карло запропоновано підхід для знаходження впливу обмеженості об'єму матеріалу на кінетику фазового розділення в частинці з інертною оболонкою. Розроблене комплексне програмне забезпечення дає змогу визначати широкий спектр характеристик, макроскопічні, мікроскопічні та енергетичні параметри системи: розміри кластерів, енергію зародкоутворення, параметри порядку, коефіцієнти дифузії, склад і об'єми фаз. Здійснено аналіз кінетики фазового розділення для початкових пересичень, що відповідають нестабільному стану сплаву. Виявлено розмірно-залежний ефект уповільнення кінетики утворення нової фази, обумовлений зменшенням роз-

Corresponding author: Aram S. Shirinyan
E-mail: aramshirinyan@ukr.net

*Physicochemical Materials Science Center of the Taras Shevchenko Kyiv National University and the National Academy of Science of Ukraine,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine

**Physics Faculty, Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine

Citation: A. S. Shirinyan, Yu. S. Bilogorodskyy, and V. A. Makara, Size Effect in the Three-Dimensional Monte-Carlo Simulation of the Phase Separation Kinetics in Isolated Particles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 11–32 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.01.0011](https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0011).

міру наносистеми. Встановлено кореляцію між розмірами частинки, швидкістю протікання і характеристиками фазового розділення. Дано апроксимаційні співвідношення для середнього об'єму кластера нової фази і вивчено поведінку показника швидкості зростання зародків нової фази від розміру наносистеми, температури і початкового складу.

Ключові слова: вакансійний механізм дифузії, ізольована наночастинка, 3D Монте-Карло симуляція, зародок нової фази, розмірний ефект, фазове розділення, швидкість зростання.

The work is devoted to identifying the size-dependent regularities of the formation and stabilization of a new phase in the process of temperature annealing of an isolated nanoscale particle of a metal alloy. On the basis of the computer model of the vacancy diffusion of atoms and the Monte-Carlo algorithm, an approach is proposed to determine the effect of limited material volume on the kinetics of phase separation in a particle with an inert shell. The developed complex software allows determining a significant range of characteristics, macroscopic, microscopic and energy parameters of the system: cluster sizes, nucleation energy, order parameters, diffusion coefficients, compositions and volumes of phases. The analysis of the kinetics of phase separation for initial supersaturations corresponding to unstable initial state of the alloy is performed. A size-dependent effect of slowing down kinetics of the formation of a new phase related to the reduction in the size of a nanosystem is revealed. A correlation between the particle size, phase separation rate and characteristics of phase transition is established. The approximation relations are given for the average volume of a new phase cluster, and the behaviour of the growth rate of new phase nuclei from the size of nanosystem, temperature and initial composition is investigated.

Key words: vacancy mechanism of diffusion, isolated nanoparticle, 3D Monte-Carlo simulation, new phase nucleus, size effect, phase separation, growth rate.

Работа посвящена выявлению размерно-зависимых закономерностей образования и стабилизации новой фазы в процессе температурного отжига изолированной наномасштабной частицы металлического сплава. На основе компьютерной модели вакансионной диффузии атомов и алгоритма Монте-Карло предложен подход для нахождения влияния ограниченного объёма материала на кинетику фазового разделения в частице с инертной оболочкой. Разработанное комплексное программное обеспечение позволяет определять широкий спектр характеристик, макроскопические, микроскопические и энергетические параметры системы: размеры кластеров, энергию зародышеобразования, параметры порядка, коэффициенты диффузии, составы и объёмы фаз. Выполнен анализ кинетики фазового разделения для начальных пересыщений, соответствующих неустойчивому состоянию сплава. Выявлен размерно-зависимый эффект замедления кинетики образования новой фазы, обусловленный уменьшением размера наносистемы. Установлена корреляция между размером наночастицы, скоростью протекания и характеристиками фазового превращения. Даны аппроксимационные соотношения для среднего объёма

кластера новой фазы и изучено поведение показателя скорости роста зародышей новой фазы от размера наносистемы, температуры и начального состава.

Ключевые слова: вакансионный механизм диффузии, изолированная наночастица, 3D Монте-Карло симуляция, зародыш новой фазы, размерный эффект, фазовое разделение, скорость роста.

(Отримано 28 лютого 2019 р.; остаточн. варіант — 1 листопада 2019 р.)

1. ВСТУП

Експериментальні методи дослідження фазових перетворень в наномасштабних сплавах вимагають складного і витратного устаткування. У цьому сенсі альтернативним стає імітація процесів за допомогою комп'ютерного моделювання подібних явищ. Зокрема, такий швидкісний метод, як метод Монте-Карло (МК), дає змогу за розумний час комп'ютерного експерименту набирати достатню статистику для модельних наносистем, що містять мільйони атомів.

МК метод має значну перевагу порівняно з іншими методами. Він досить добре підходить для опису станів метастабільних і стабільних систем й дає змогу отримати суттєво відмінні шляхи і швидкості релаксації в еволюції метастабільних систем залежно від обраного механізму дифузійного обміну атомів [1–4]. У більшості досліджень з МК моделювання за такою тематикою автори аналізують двовимірну модель, просту кубічну решітку або невелику кількість атомів системи. Суттєве збільшення потужностей комп'ютерів за останні десятиліття дало можливість розробити дієві тривимірні моделі й детально досліджувати більш реалістичні просторові структури [5, 6].

У роботі [7] запропоновано комп'ютерний метод розрахунку коефіцієнтів дифузії атомів натрію в оксиді барію на основі двовимірної моделі, який може бути поширений для вивчення багатокомпонентних речовин.

У роботі [8] реалізовано спрощену модель 2D Монте-Карло моделювання розпаду бінарного сплаву і виявлено розмірно-залежну поведінку. Відповідні результати не можуть бути екстрапольовані на випадок реальних кристалів і тому модель потребує удосконалення.

У роботі [9] авторами виконано тривимірне Монте-Карло моделювання розпаду бінарного ГЦК-сплаву і проведено порівняння результатів з відповідними характеристиками в теорії Ліфшиця–Сльозова для стадії коалесценції [10, 11].

У роботі [12] за допомогою комп'ютерних симуляцій досліджено кінетику впорядкування в ізольованих наночастинках і отримано швидке зародження впорядкованих доменів на гранях і уповільне-

не утворення доменів в об'ємі частинок через відсутність вакансій.

У роботі [13] досліджено вплив розмірів наночастинок на процеси упорядкування бінарного ГЦК-сплаву і виявлено вплив розмірів на релаксацію локального параметра порядку та можливість сегрегації одного з компонентів на вільній поверхні наночастинки.

Метою дослідження є розробка тривимірної комп'ютерної моделі для опису кінетики фазового розділення в кулястій частинці і виявлення розмірно-залежних закономірностей утворення і стабілізації нової фази у процесі температурного відпалу ізольованої наномасштабної частинки металевго сплаву з урахуванням мікроскопічних особливостей отриманої структури.

Реалізація мети визначила необхідність вирішення таких основних завдань:

1) на основі мікроскопічних уявлень про структуру матеріалу й вакансійний рух атомів розробити тривимірну комп'ютерну модель фазового розділення;

2) за допомогою Монте-Карло моделювання провести аналіз кінетики утворення і стабілізації нової нанофази в металевій наночастинці, що ізольована оболонкою.

2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

По-перше, слід уникати плутанини щодо визначення термінів. У представленому дослідженні ми використовуємо поняття «частинка» або «наночастинка» не для окремих атомів, а для середовища, в якому матиме місце фазове розділення. Така частинка є системою, яка має кількість атомів N_0 .

По-друге, запропонована тут модель дає можливість порівняти результати з феноменологічним описом теорії фазових перетворень першого роду, оскільки на основі комп'ютерної моделі вакансійної дифузії атомів й алгоритму Монте-Карло розроблено програмне забезпечення, яке на кожному кроці за часом визначає широкий спектр характеристик, макроскопічні, мікроскопічні та енергетичні параметри системи. В рамках підходу визначаються певні базові величини, серед яких:

- конфігураційна енергія всієї системи E_{tot} (яка являє собою суму потенціальних енергій всіх атомів у вузлах решітки і не враховує кінетичну енергію);
- склад середовища $C_p(t)$ навколо зародків нової фази;
- кількість кластерів нової фази N_{clust} ;
- кількість атомів в системі N_0 та усередині кластеру N ;
- міжфазна поверхнева енергія всіх зародків E_{surf} ;
- об'ємна енергія атомів усередині кластерів нової фази E_{bulk} ;
- кількість різносортих пар атомів N_{AB} (кількість атомів сорту А, які мають сусідній атом сорту В) і кількість односортих пар

атомів;

– елементарний крок по часу dt симуляцій, загальний час моделювання t , який вимірюється у Монте-Карло кроках (МКК).

Характеристиками сплаву, які обчислюються на основі базових величин, є такі:

– середній об'єм кластерів нової фази $\langle V \rangle$ (кількість атомів у кластері);

– середній радіус зародків нової фази $\langle R \rangle$;

– радіус i -го кластера R_i (пропорційний $\sqrt[3]{N}$);

– повна енергія всіх кластерів нової фази разом $E_{\text{clust}} = E_{\text{surf}} + E_{\text{bulk}}$;

– середня енергія одного кластера нової фази $\langle E_{\text{cl}} \rangle (E_{\text{clust}}/N_{\text{clust}})$,

– ступінь впорядкованості атомів у середовищі, яка визначається за допомогою параметру порядку на мікроскопічному рівні $\eta_{\text{AB}} = N_{\text{AB}}/N_0$, де N_0 — кількість атомів в частинці;

– мікроскопічний коефіцієнт дифузії вакансії $D_v = a^2/(12dt)$ (розмірність $\text{м}^2/\text{с}$, a є параметром кристалічної решітки), який в наших розрахунках можна спростити до величини $D_{\text{micro}} = 1/dt$ ($a = 1$ м, у подальшому називатимемо D_{micro} мікроскопічним коефіцієнтом дифузії вакансії);

– ефективний коефіцієнт дифузії вакансії $D_{\text{ef}} = \frac{\sum_{j=1}^M (r_j)^2}{\sum_{j=1}^M dt_j}$ (розмі-

рність $\text{м}^2/\text{с}$), де j — номер кроку вакансії, r_j — відстань вакансії від центру частинки на j -му кроці, M — загальна кількість стрибків вакансії;

– дисперсію розподілу кластерів нової фази за розміром

$$\text{Disp} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{N_{\text{clust}}} \left(\frac{R_i}{\langle R \rangle} - 1 \right)^2}}{N_{\text{clust}}} \quad (\text{безрозмірна величина у просторі відно-}$$

сних розмірів), i — номер кластера, R_i — радіус i -го кластера.

Для дослідження термодинамічних і кінетичних властивостей процесу фазового розділення наночастинки були генеровані близько 10^7 кроків вакансій (або 10^3 – 10^4 МКК). Для отримання якісних та усереднених значень величин для відносно невеликого атомного об'єму необхідна достатня статистика, тому наведені величини визначалися усередненням по не менш ніж 15-ти незалежних запусках, ідентичних за початковими умовами.

Програмне забезпечення для моделювання створено авторами і реалізовано на мові програмування Object Pascal. Реалізація підходу дає можливість представити отримані тривимірні результати у зручному вигляді і підтвердити частину з них візуальними спостереженнями.

Початкова морфологія. У рамках дослідження ми побудували

тривимірну модель ГЦК-сплаву і розглянули кулясту за формою багатокомпонентну наночастинку, яка покрита оболонкою атомів певного сорту, з вакансією на одному з вузлів кристалічної решітки всередині частинки (рис. 1).

Кожен вузол (атом) має просторові координати, що належать до строго визначених положень у тривимірному просторі, які відповідають незмінній ГЦК-структурі. У кожному вузлі може знаходитися атом сорту А, В чи F або вакансія V. Взаємодія кожного атому враховується з 12 найближчими сусідніми атомами (перша координаційна сфера). Фактично частинка є двокомпонентною і покрита оболонкою: вузли з атомами сорту F являють собою нерухому інертну оболонку, що наближена до сферичної форми. Атоми F такої оболонки не змінюють свого стану і положень, тобто не змінюється форма частинки. Інші вузли всередині частинки можуть займатися атомами А, В або вакансією V.

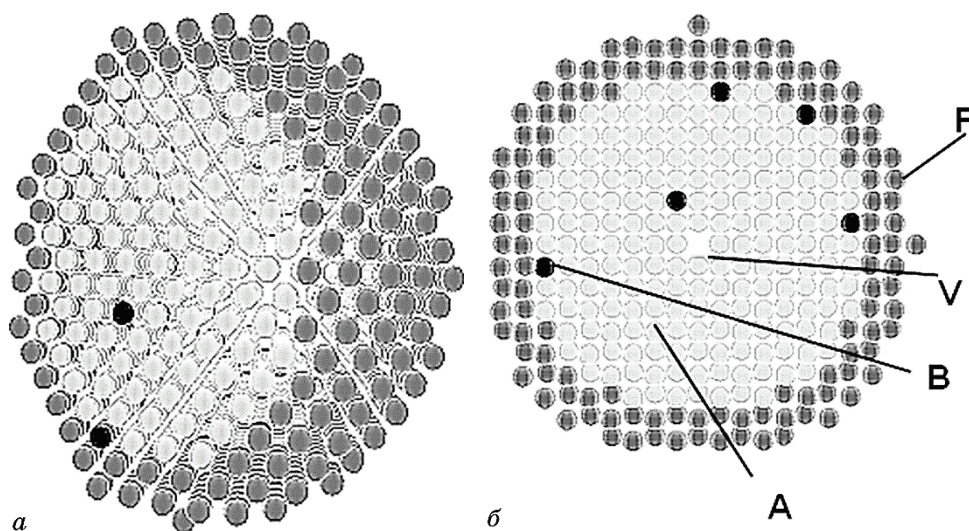


Рис. 1. Візуалізація тривимірної моделі ізольованої наночастинки: *a* — тривимірна зрізана навпіл модель наночастинки (покритої оболонкою) з кристалічною ГЦК-решіткою; *б* — двовимірний зріз моделі наночастинки для початкового стану. Літерами позначені типи атомів, які використані в моделі: А — атоми, якими збагачена початкова фаза, В — атоми кластерів нової фази, F — нерухомі атоми оболонки, V — вакантний вузол.

Fig. 1. Visualization of a three-dimensional model of an isolated nanoparticle: *a*—a 3D half-cutting model of a nanoparticle (covered with a shell) with a crystalline f.c.c. lattice; *б*—a 2D section of the model of the nanoparticle at the initial state. The letters indicate the types of atoms used in the model: A are the atoms that enrich the initial phase, B are the atoms of a new phase clusters, F are the fixed atoms of a shell, V is the vacant lattice site.

Механізм дифузії атомів. Для проведення МК симуляції ми обрали вакансійний механізм дифузії атомів в металах, як один із найімовірніших у металевих сплавах заміщення, оскільки в таких металах і сплавах вакансії є більш рухливими, ніж атоми (на декілька порядків), а перехід атому в міжвузельний стан зумовлює великі спотворення решітки і енергетично не вигідний [14–17].

За допомогою алгоритму часу перебування (residence time algorithm) [2] вакансійний стрибок здійснювався «примусово», а напрям стрибка обирався згідно з розподілом ймовірностей:

$$p_i = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^Z v_j}, \quad (1)$$

де v_i — частота обміну атома з вакансією в i -тому напрямі, Z — кількість сусідніх атомів.

Якщо навколо вакансії знаходиться Z (в нашій моделі $Z = 12$) сусідніх атомів у першій координаційній сфері, здатних здійснити стрибок, то імовірність p_i того, що це станеться саме для i -того сусіда, пропорційна v_i і визначається виразом (1). Вираз (1) визначає імовірність того, що в наступній конфігурації саме i -й атом серед усіх сусідів опиниться у вакантному вузлі, а вакансія перейде на його місце. Імовірності нормовані на одиницю.

Загальний час процесу вимірюється у МК-кроках (МКК). Один крок дорівнює кількості стрибків вакансії помноженій на кількість атомів в системі: $\text{МКК} = N_0 M$. Один МКК відповідає приблизно ситуації, коли в системі кожний атом у середньому один раз змінив положення.

Розглянемо питання рухливості атомів. Для частот обмінів i -го атома з вакансією (вакансійних стрибків), яка знаходиться в першій координаційній сфері, приймається вираз у формі закону Ареніуса:

$$v_i = v_{0i} \exp\left(-\frac{Q_i}{k_B T}\right), \quad (2)$$

де Q_i — активаційний бар'єр стрибка в i -тому напрямі, k_B — стала Больцмана, T — абсолютна температура. Величина Q_i залежить від сорту атома, що дифундує, та динамічних характеристик кристалічної ґратки. Ми допускати́мо залежність дифузійної рухливості v_{0i} лише від сорту атома, що дифундує, і будемо задавати дві константи v_{0A} і v_{0B} (які можуть бути рівними) для атомів відповідних сортів.

Для моделювання енергетичного бар'єра стрибка атома ми приймаємо, що:

– по-перше, енергії початкового й кінцевого вузлових положень є різними, а потенціальний рельєф має рівний для всіх атомів енергетичний надлишок E_S ;

– по-друге, глибина E_i тієї ями, в якій знаходиться атом, залежить від найближчого оточення атома (рис. 2).

Висота бар'єра для i -того атома, що здійснює стрибок з положення 1 в положення 2, обчислюється за формулою:

$$Q_i = E_S + (E_{i2} - E_{i1})/2, \quad (3)$$

де E_S — надлишок енергії, який може розглядатися як середня енергія активації самодифузії (зміст пояснює рис. 2), E_{i1} — енергія атома в положенні 1 до стрибка, E_{i2} — енергія атома в положенні 2 після стрибка.

Для i -того атома можна визначити енергію атома в певному положенні E_i через потенціали парної взаємодії Φ_{XY} у межах першої координаційної сфери за формулою (4):

$$E_i = \sum_{j=1}^Z \Phi_{X_i Y_j}. \quad (4)$$

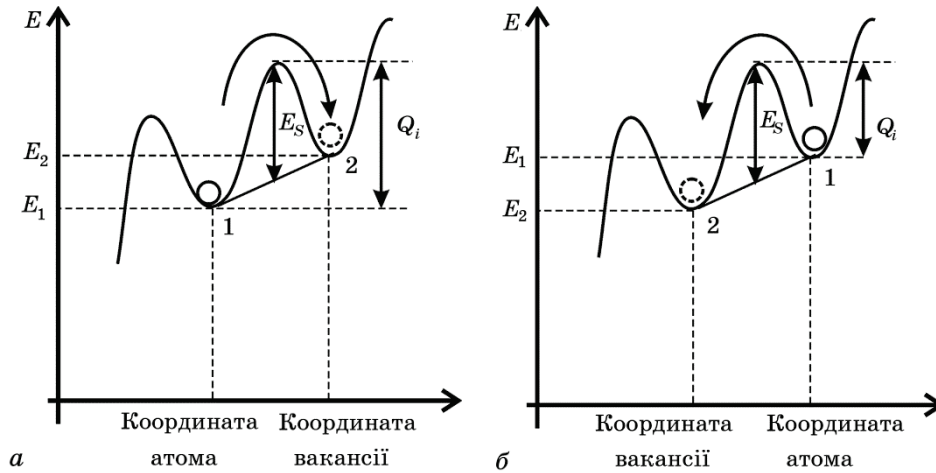


Рис. 2. Модель енергетичного бар'єра стрибка атома з положення 1 в положення 2 (і навпаки) [18]: *а* — стрибок у не вигідне положення, $E_2 > E_1$, *б* — стрибок у більш вигідне положення, $E_2 < E_1$. Висота бар'єра дифузійного стрибка обчислюється за формулою (3).

Fig. 2. Model of the energy barrier of a diffusion jump from position 1 to position 2 (and *vice versa*) [18]: *a*—jump in a disadvantageous position, $E_2 > E_1$, *б*—jump in an advantageous position, $E_2 < E_1$. The height of the barrier is calculated by the formula (3).

Для кожної пари атомів задаються парні потенціали взаємодії Φ_{XY} , де X, Y — атоми сорту А чи В або вакансія. Величина Z є кількістю сусідніх атомів в першій координаційній сфері ($Z = 12$ для сплаву з ГЦК-решіткою).

Показник активації стрибка E_s у формулі (3) при підстановці в (1) можна вважати однаковим і незалежним від просторового напрямку та винести за знак суми і він скоротиться. Отримаємо для ймовірності стрибка атома/вакансії вираз:

$$p_i = \frac{v_{0i} e^{\frac{-(E_{i2}-E_{i1})}{2k_B T}}}{\sum_{j=1}^Z v_{0j} e^{\frac{-(E_{j2}-E_{j1})}{2k_B T}}} \cdot \quad (5)$$

З формул (1) і (5) випливає, що для визначення ймовірності обміну атома з вакансією місцями для дифузійної рухливості важливим є не стільки абсолютна величина v_{0i} , скільки співвідношення відповідних значень. Іншими словами, важлива рухливість одного сорту атомів по відношенню до іншого: v_{0A}/v_{0B} . Іншими важливими факторами, що визначають ймовірність стрибка атома, є енергія атомів в положеннях до і після стрибка.

Для розрахунку коефіцієнту дифузії вираховувався елементарний інтервал часу dt за формулою:

$$dt = \frac{1}{\sum_{j=1}^Z v_{0j} e^{\frac{-(E_{j2}-E_{j1})}{2k_B T}}} \cdot \quad (6)$$

Енергія системи. Конфігураційна енергія всієї системи загальної кількості вузлів N_{tot} , що складається з N_A вузлів атомів сорту А й N_B вузлів атомів сорту В, буде визначатися за формулою:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{j=1}^Z \Phi_{X_i Y_j}, \quad (7)$$

де зовнішня сума береться по всіх N_0 вузлах системи, а внутрішня — по першій координаційній сфері i -того вузла. Формула (7) відповідає моделі Ізінгового гамільтоніану з урахуванням енергій парної міжатомної взаємодії в межах першої координаційної сфери.

Таким чином, отримаємо систему співвідношень (3)–(7), яка дає змогу дослідити фазове розділення в ізольованій наночастинці за допомогою обраної моделі дифузійного стрибка.

Алгоритм моделювання. Далі застосуємо такий алгоритм моделювання вакансійної дифузії [18]:

(і) Задається в просторі початкова конфігурація вузлів, жорстко

закріплених у вузлах правильної кристалічної ГЦК-решітки в обмеженій сферичній області та випадково розподілених по них атомів двох сортів згідно зі значеннями початкової концентрації компонентів C_0 і атомів сорту F в поверхневому шарі.

(ii) Вводиться вакансія (один із вузлів ГЦК-решітки не зайнятий).

(iii) Задаються термодинамічні параметри, парні енергії взаємодії атомів.

(iv) Визначаються енергія (7), всі величини, що описують бінарний сплав, всі названі характеристики для часу $t = 0$.

(v) Застосовується вищеназваний метод Монте-Карло для моделювання вакансійної дифузії: при кожному положенні вакансії визначаються імовірності p_i (5) для кожного можливого стрибка шляхом обрахунку енергії (3)–(4).

(vi) Генерується випадкове число і згідно зі знайденими ймовірностями (5) випадковим чином вибирається в просторі напрям стрибка і здійснюється обмін атома з вакансією.

(vii) Визначаються всі характеристики пункту (iv) для часу МКК.

Енергетичні характеристики моделі і параметри рухливості атомів. Для кожного експерименту покладалась фіксована температура T , парні енергії $\Phi_{AA} = -4,0 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\Phi_{BB} = -4,4 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\Phi_{AB} = -3,6 \cdot 10^{-20}$ Дж. Для представленої статті рухливість атомів А обрано значно вищою порівняно з рухливістю атомів сорту В: $v_{0A}/v_{0B} = 10$. Моделювання дифузії атомів у роботі забезпечено значеннями частот коливань (частота спроб) атомів $v_{0A} = 1 \cdot 10^{14}$ Гц, $v_{0B} = 1 \cdot 10^{13}$ Гц (які не є реальними частотами стрибків атома або вакансії) та величиною надлишку енергії E_s . Для металів частота стрибків атомів оцінюється в інтервалі значень 10^5 – 10^7 Гц, а величина E_s — близько 1 еВ і може мати температурну залежність [16, 19]. У нашому дослідженні для аналізу розмірних ефектів величину енергії активації можна скоротити при розрахунках (E_s відсутня у формулі (5)) без втрати основних результатів.

Початкова концентрація атомів сорту В задавалася в інтервалі значень від $C_0 = 0,025$ і $C_0 = 0,055$ для імітації нестабільного початкового сплаву так, щоб за розумний час комп'ютерних симуляцій дослідити кінетику фазового розділення.

У запропонованій моделі граничний прошарок (інертна оболонка) обмежує рух атомів та вакансії. У моделюванні цього можна досягти визначенням частоти v_{0F} обмінів вакансії з атомами сорту F цієї плівки, суттєво меншої за частоти стрибків атомів сортів А та В (для спрощення нами взято $v_{0F} = 0$). Взаємодію внутрішніх атомів частинки з оболонкою, яка імітує оксидну плівку, задавали за допомогою окремих парних потенціалів Φ_{FF} ($\Phi_{FF} = \Phi_{AF} = \Phi_{BF} = -3,6 \cdot 10^{-20}$ Дж).

Для аналізу нам необхідно було оцінити мінімальний розмір кла-

стера нової фази. З одного боку, мікроскопічна кінетична модель реактивної дифузії, що вводиться тут, є адаптованою до моделі регулярного розчину, тому що вона враховує парну взаємодію найближчих сусідів. Якщо задати парні енергії взаємодії Φ_{AA} й Φ_{BB} меншими за Φ_{AB} , то енергія впорядкування або енергія змішування $E_{\text{mix}} = 0,5(\Phi_{AA} + \Phi_{BB}) - \Phi_{AB}$ буде від'ємною, а сплав буде розпадатися на фазу, збагачену атомами А, і фазу, збагачену атомами сорту В. Згідно з класичною теорією утворення фази максимуму енергетичного бар'єра відповідає критичний зародок. Позначимо його розмір як N^* . Рушійна сила процесу фазового розділення оцінюється об'ємною складовою енергії утворення кластера нової фази N^*E_{mix} , тоді як поверхнева енергія кластера дорівнює близько $(1/2)|\Phi_{AB}|(N^*)^{1/2}$. Після цього, значення N^* може бути оцінене з умови рівності поверхневої енергії кластера і об'ємної рушійної сили: $N^*E_{\text{mix}} = (1/2)|\Phi_{AB}|(N^*)^{1/2}$. Для обраних параметрів отримаємо оцінку $E_{\text{mix}} = -6 \cdot 10^{-21}$ Дж, $N^* = 3(N^*)^{1/2}$ або $N^* \approx 10$. Тому мінімальний розмір кластера нової фази ми обрали таким, що відповідає 10 атомам.

3. РЕЗУЛЬТАТИ МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Еволюція. На рисунку 3 представлена характерна картина еволюції модельованої системи під час фазового розділення.

Частинка на початку являє собою однорідний твердий матеріал с ГЦК-решіткою, в якій атоми компонента В розташовані у вузлах поодиночці (рис. 1). З часом система проходить етапи від початкового утворення кластерів нової фази і незалежного росту (рис. 3, а, б) до обміну атомами між найбільшими кластерами, повільним переміщенням кластерів та їх коагуляції (рис. 3, в, г).

Слід звернути увагу на тому, що теорія зародкоутворення нової фази не враховує можливість зміни форми під час фазового розділення, які ми спостерігаємо в Монте-Карло моделюванні (рис. 3).

Середній об'єм зародка нової фази. Дослідимо швидкість утворення й початкового росту нової фази на прикладі середнього об'єму зародка нової фази. Поведінку середнього об'єму $\langle V \rangle$ кластера нової фази для різних за розмірами наночастинок на початковій стадії представлено на рис. 4.

Дані рисунку 4 щодо величини $\langle V \rangle$ дають змогу побачити, що загальна закономірність на початковій стадії утворення є такою: чим більший розмір, тим більша швидкість утворення і росту середнього об'єму зародка і навпаки.

Запропонована модель і комп'ютерні експерименти дають можливість отримати інформацію про швидкість зростання розмірів кластерів нової фази. Кінетика росту в МК симуляціях для серед-

нього об'єму зародка нової фази $\langle V \rangle$ від часу t добре апроксимується ступеневою залежністю, яку можна записати у вигляді:

$$\langle V \rangle(t) = \langle V \rangle(0)t^\beta. \quad (8)$$

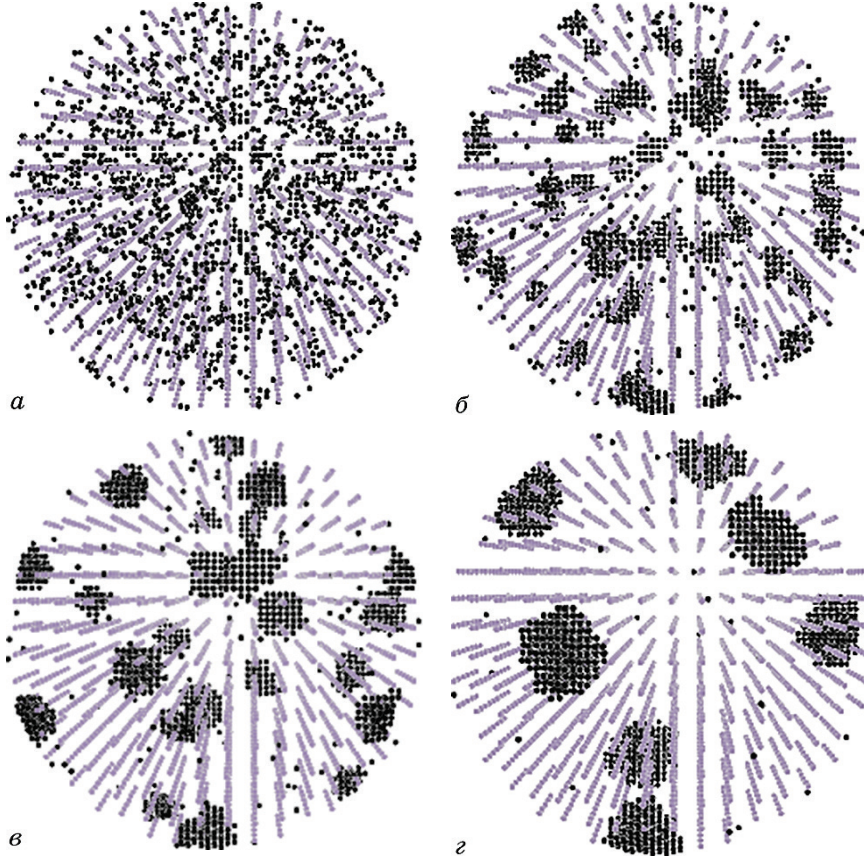


Рис. 3. 3D-представлення фазового розділення в наночастинці: від початкової стадії (а) через утворення множинних зародків нової фази (б) до останньої стадії коалесценції і коагуляції зародків (в, г). Атоми сорту В показані темним кольором, атоми А показані сірим кольором зі зменшеною у двічі щільністю; атоми оболонки F не відображені. Параметри: $N_0 = 75000$, $C_0 = 0,025$, $T = 600$ К.

Fig. 3. 3D-representation of the phase separation in the nanoparticle: from the initial stage (a) through the formation of multiple nuclei of a new phase (б) to the last stage of coalescence and coagulation of nuclei (в, г). Atoms of B type are shown by dark colour, the A atoms are shown by grey with twice diminished density; the F atoms of the shell are not represented. Parameters: $N_0 = 75000$, $C_0 = 0.025$, $T = 600$ K.

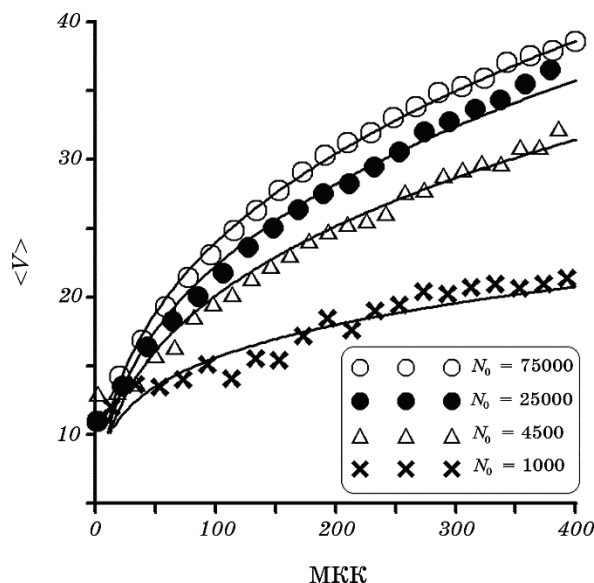


Рис. 4. Еволюція середнього об'єму $\langle V \rangle$ кластера нової фази (кількість атомів у кластері) на початковій стадії фазового розділення для різних розмірів наночастинок для $C_0 = 0,025$, $T = 600$ К. Суцільними лініями показані апроксимації степеневою функцією (пояснення у тексті).

Fig. 4. Evolution of the average volume $\langle V \rangle$ of a cluster of a new phase (number of atoms in a cluster) at the initial stage of phase separation for different sizes of nanoparticles for $C_0 = 0.025$, $T = 600$ K. Solid lines show approximations by the power function (explanation in the main text).

Тут β — параметр апроксимації; t — загальний час моделювання (МКК). Початковий середній розмір $\langle V \rangle(0)$ є однаковим для всіх частинок з однією концентрацією, тому особливий інтерес становить показник степеня росту зародків β , який будемо називати показником швидкості зростання зародків або кінетичним коефіцієнтом.

Показник швидкості зростання зародків. Статистичне спостереження виявляє, що показник β варіюється в межах від 0,1 до 0,7 для обраних температур 300 К і 600 К і є залежним від кількості атомів в системі, отже є розмірно-залежним (рис. 5). Приміром, для великих значень N_0 , температури 600 К, концентрації $C_0 = 0,025$ показник β спрямує до 0,4. Нагадаємо, що кожна точка на рис. 5 є усередненням по 15 незалежних запусках програм, ідентичним за початковими умовами.

Отже, аналіз виявляє цікавий макроскопічний результат: чим менше розмір наномасштабної системи, тим менше значення показника β і, відповідно, повільніше швидкість кінетики фазового роз-

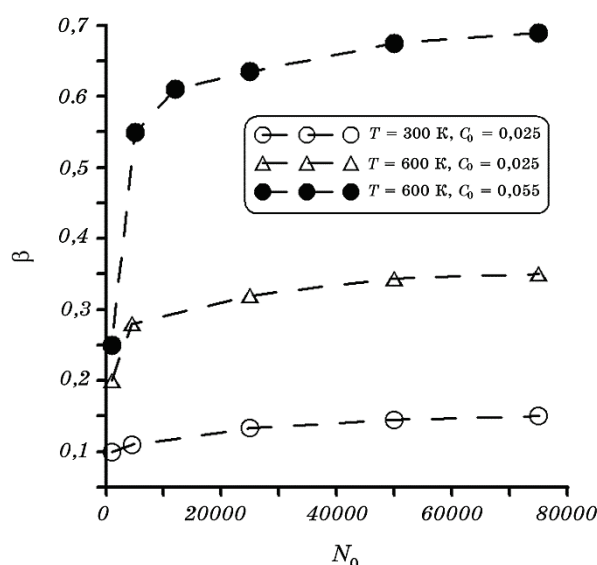


Рис. 5. Розмірно-залежний ефект уповільнення кінетики розпаду при зменшенні розміру частинки для різних температур — усереднене значення показника швидкості зростання зародків β як функція кількості атомів в наносистемі N_0 для складів $C_0 = 0,025$ і $C_0 = 0,055$.

Fig. 5. Size-dependent effect of deceleration kinetics of phase separation under the reducing the particle size for different temperatures: the average value of the rate of growth β as a function of the number of atoms N_0 in the nanosystem for the compositions $C_0 = 0.025$ and $C_0 = 0.055$.

ділення (рис. 4). Зауважимо, що наведений результат являє собою не термодинамічний ефект, а кінетичний. Тому ми назвали цей результат «розмірно-залежним ефектом уповільнення кінетики» фазового розділення, який був вперше реалізовано для спрощеної моделі 2D Монте-Карло моделювання [8].

Параметр порядку. Поведінка параметру порядку η_{AB} в релаксацийному процесі показує інший цікавий розмірно-залежний результат, що полягає в перетині значень η_{AB} для різних розмірів (рис. 6). Такий результат, на нашу думку, можна пояснити наступним чином: на самому початку фазового розділення відбувається стрімке утворення і зростання кластерів нової фази (які складаються з атомів сорту В) і такий процес йде швидше для малих наночастинок; далі настає стадія коалесценції зародків нової фази з перерозподілом атомів між ними і такий процес є повільним.

Енергетичний бар'єр. Згідно з феноменологічним описом теорії фазових перетворень першого роду, такі перетворення повинні відбуватися шляхом подолання енергетичного бар'єру [20]. Тому доці-

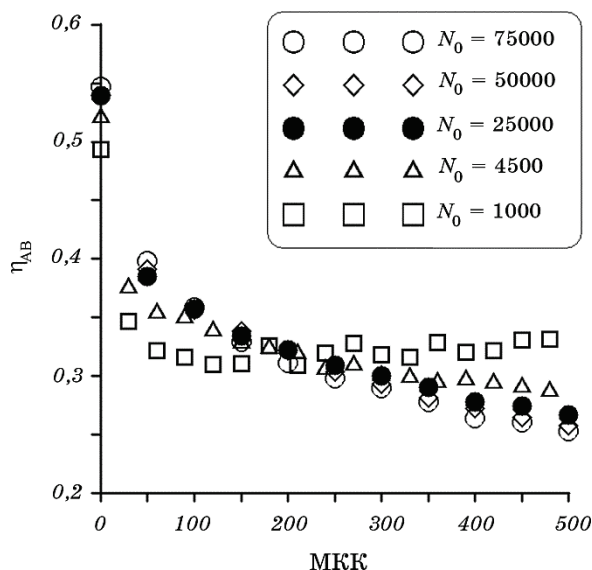


Рис. 6. Залежність від часу параметру порядку $\eta_{AB} = N_{AB}/N_{tot}$ для температури $T = 600$ К і різної кількості атомів N_0 в кулястій наночастинці. Початкове значення параметру є рівним $\eta_{AB} = 0,55$ для обраної початкової концентрації $C_0 = 0,055$.

Fig. 6. Dependence of the order parameter $\eta_{AB} = N_{AB}/N_{tot}$ on time for temperature $T = 600$ K and different number of atoms N_0 in a ball-shaped nanoparticle. The initial value of the parameter is equal to $\eta_{AB} = 0.55$ for the selected initial concentration $C_0 = 0.055$.

льно порівняти результати моделювання з феноменологічним описом.

Для ідентифікації в просторі та виокремлення замкнених областей кластерів нової фази ми застосовуємо алгоритм рекурсивного знаходження всіх атомів сорту В (що формують нову фазу), зв'язаних в першій координаційній сфері з атомами сорту В [21].

Міжфазна поверхнева енергія такої області пропорційна кількості енергетичних зв'язків атомів В, що задіяні в рекурсивному знаходженні, з атомами А: добуток загальної кількості пар АВ на поверхні кластерів на потенціал взаємодії Φ_{AB} . Міжфазна поверхнева енергія всіх зародків E_{surf} визначалась додаванням поверхневих енергій всіх зародків нової фази.

Об'ємна енергія атомів усередині кластерів нової фази E_{bulk} визначалась за подібним підходом шляхом множення кількості пар ВВ (що задіяні в рекурсії) в першій координаційній сфері на потенціал взаємодії Φ_{BB} .

Повна енергія всіх кластерів нової фази разом визначалась сумою відповідних величин $E_{clust} = E_{surf} + E_{bulk}$.

Далі для пошуку енергетичного бар'єру ми визначали різницю енергії всієї частинки з кластерами нової фази і початкової енергії всієї частинки: ΔE . Вираз для зміни енергії ΔE може бути записано як різниця між енергією всіх кластерів E_{clust} і початковою енергією E_0 в просторі, що займають кластери нової фази:

$$\Delta E = E_{\text{clust}} - E_0.$$

Середня енергія одного кластера нової фази $\langle E_{\text{cl}} \rangle$ визначалась відношенням величини ΔE до кількості кластерів нової фази N_{clust} :

$$\langle E_{\text{cl}} \rangle = \Delta E / N_{\text{clust}}.$$

Для майже нульових початкових концентрацій $C_0 < 0,1$ формула для середньої енергії одного кластера нової фази $\langle E_{\text{cl}} \rangle$ запишеться наступним чином:

$$\langle E_{\text{cl}} \rangle = E_{\text{bulk}}(1 - \Phi_{\text{AA}}/\Phi_{\text{BB}}) + E_{\text{surf}}(1 - \Phi_{\text{AA}}/\Phi_{\text{BB}}). \quad (9)$$

Наші розрахунки для величини $\langle E_{\text{cl}} \rangle$ за формулою (9) наведено на рис. 7.

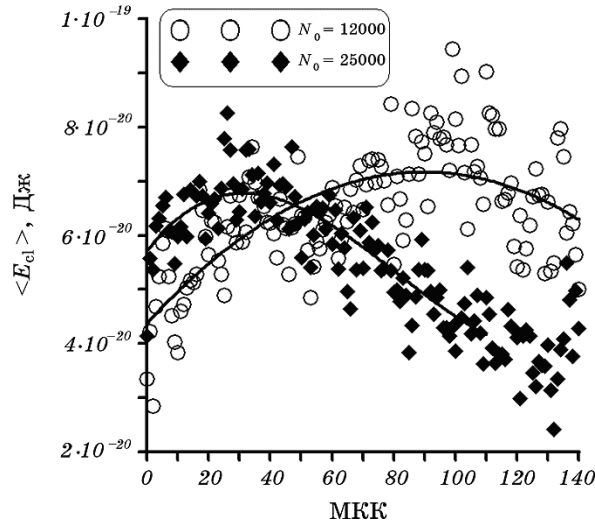


Рис. 7. Залежність середньої енергії зародка нової фази від часу для випадку $C_0 = 0,025$, $T = 600$ К. Суцільними лініями зроблені апроксимації поліноміальними функціями за методом найменших квадратів.

Fig. 7. Time dependence of the average energy of the nucleus of the new phase for the case $C_0 = 0.025$, $T = 600$ K. Solid lines show the approximations made by polynomial functions using the least-squares method.

Отримані на рисунку 7 залежності для середньої енергії зародка нової фази $\langle E_{cl} \rangle$ демонструють проходження енергетично не вигідних станів з високою часткою поверхневих атомів. Іншими словами, під час фазового розділення система проходить стани збільшення енергії, що відповідає загальному уявленню теорії зародкоутворення нової фази і є мікроскопічним підтвердженням, що базується на Монте-Карло моделюванні. Розмірним ефектом є зсув максимуму енергетичного бар'єру до більших часів МКК разом зі збільшенням величини енергетичного бар'єру для наночастинок меншого розміру: чим меншим є розмір наночастинки тим більшими є енергетичний бар'єр і час утворення нової фази.

Коефіцієнти дифузії. Дослідження коефіцієнта дифузії вакансії за допомогою Монте-Карло моделі дає можливість зробити висновок щодо його зміни в наносистемах (рис. 8, а): чим меншим є розмір наночастинки, тим меншим є мікроскопічний коефіцієнт дифузії вакансії. Звертає увагу той факт, що зменшення розміру наночастинки в нашому моделюванні еквівалентно збільшенню концентрації вакансій пропорційно $1/N_0$, при цьому ефективний коефіцієнт дифузії також збільшується зі зменшенням розміру (рис. 8, б).

Наведені результати для величин D_{micro} та D_{ef} слід розглядати з позицій розмірного ефекту, а не абсолютних значень дифузійних коефіцієнтів, оскільки для побудови наведених залежностей ми використовуємо інтервали часу згідно з виразом (6), де показник

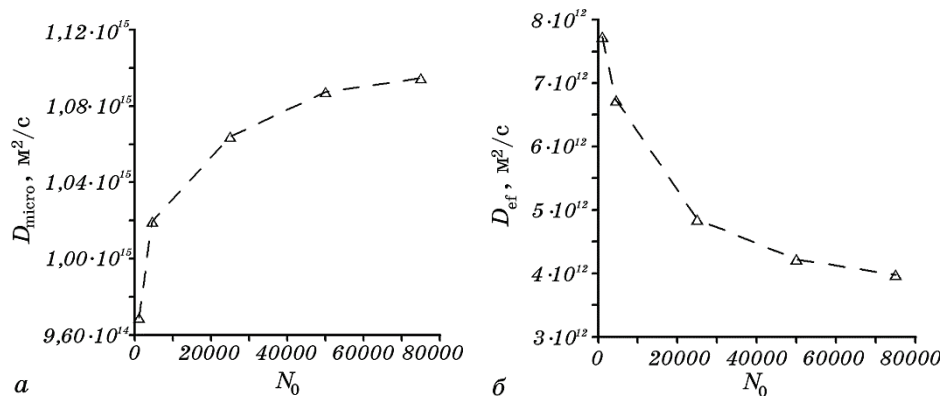


Рис. 8. Коефіцієнти дифузії вакансії для різних за розмірами наночастинок при $C_0 = 0.025$, $T = 600$ К: а — усереднене значення мікроскопічного коефіцієнта дифузії вакансії D_{micro} ; б — значення ефективного коефіцієнта дифузії вакансії D_{ef} .

Fig. 8. Coefficients of vacancy diffusion for different sizes of nanoparticles at $C_0 = 0.025$, $T = 600$ K: а—the average value of the microscopic diffusion coefficient of vacancy D_{micro} ; б—the value of the effective diffusion coefficient of vacancy D_{ef} .

активації стрибка E_s скорочено.

Таким чином, враховуючи поведінку енергії кластерів та коефіцієнтів дифузії, можна зробити висновок, що уповільнення швидкості зростання кластерів зі зменшенням розміру (яке спостерігаємо на поведінці показника швидкості зростання β) відбувається внаслідок термодинамічних обмежень на фазове розділення: за рахунок просторового обмеження та впливу інертної оболонки.

Дисперсія зародків за розмірами. Розмір частинки позначається і на формі розподілу за розмірами кластерів нової фази в середині наночастинки. Розрахунки виявляють звуження розкиду за середніми радіусам кластерів нової фази в малих наночастинках порівняно з великими частинками: показник відхилення Disp для розподілу за розміром кластерів нової фази наведено на рис. 9.

Можна бачити, що збільшення температури приводить до розширення розкиду за розмірами зародків нової фази. Подібна поведінка спостерігається і відносно N_0 : більшим частинкам відповідає більший розкид.

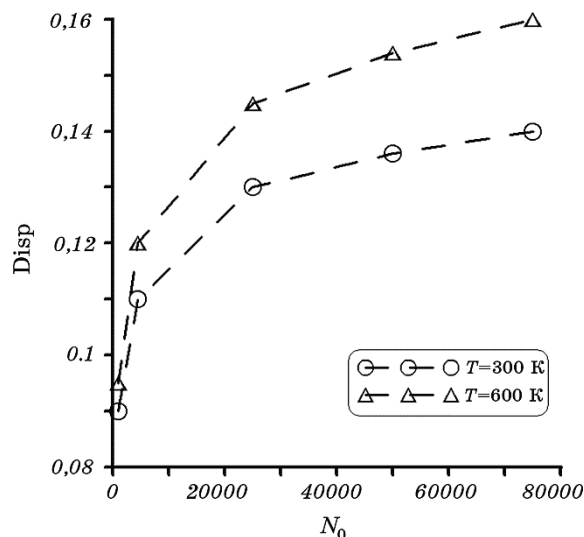


Рис. 9. Середньостатистичний розкид Disp розподілу за розміром кластерів нової фази для різних розмірів і температур. Початковий склад $C_0 = 0,025$. Кожна точка є усередненням по 15 незалежних запусках програм з ідентичними початковими умовами.

Fig. 9. Average dispersion Disp of a new phase size distribution for different sizes and temperatures. Initial composition is $C_0 = 0.025$. Each point is a result of averaging over 15 independent program starts with identical initial conditions.

4. ВИСНОВКИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Проведений опис фазового розділення в ізольованій наночастинці на основі тривимірної комп'ютерної моделі, механізму вакансійної дифузії й Монте-Карло алгоритму обґрунтовує можливість визначати і контролювати значний спектр характеристик.

У рамках моделі отримано ступеневу апроксимацію для середнього об'єму кластера нової фази на початковій стадії фазового розділення: $\langle V \rangle(t) = \alpha t^\beta$. Показник швидкості зростання зародків нової фази β залежить від розміру наносистеми, температури і початкового складу. Виявлено існування розмірно-залежного ефекту уповільнення кінетики утворення нової фази, коли зменшення розміру наносистеми приводить до сповільнення процесу.

У рамках моделі виявлено розмірно-залежну поведінку величин ізольованій наночастинці: зменшення розміру частинки приводить до зменшення мікроскопічного коефіцієнта дифузії вакансії, зростання ефективного коефіцієнта дифузії вакансії, зменшення середньостатистичного відхилення розподілу кластерів нової фази за розміром. Показано, що середня енергія кластера, якій еволюціонує, проходить стани збільшення енергії (бар'єр утворення нової фази) — стадію зародкоутворення, що відповідає загальному уявленню теорії зародкоутворення нової фази і слугує мікроскопічним підтвердженням теорії утворення нової фази.

Релаксація параметру порядку і значення показника швидкості зростання зародків вказують на наявність стадій, що виявляються по-різному для різних розмірів: на початку фазового розділення відбувається стрімке утворення кластерів нової фази зі швидкістю більшою для малих частинок, далі настає повільна стадія коалесценції зародків нової фази.

Перспективами подальших досліджень у даному напрямі є аналіз питання зміни моделі енергетичного бар'єра стрибка атома і обміну з вакансією. Деякі попередні міркування з цього приводу можна навести тут, оскільки вони корелюють з отриманими результатами. Приміром, можлива заміна формули (3) на іншу модель енергетичного стрибка, де $Q_i = E_S + (E_{i2} - E_{i1})$. Висоту бар'єра активації стрибків для i -того атома показано на рис. 10. Така заміна формально прибирає знаменник у формулі (3) і в такому наближенні така заміна еквівалентна зміні температури вдвічі у формулі (5).

Таким чином, ми бачимо, що вибір моделі дифузійного стрибка змінює вираз для імовірності, що в свою чергу, впливає на МК поведінку і змінює швидкість протікання фазового розділення. Водночас, така зміна моделі може бути не суттєвою для визначення характеристик системи у кінцевих рівноважних станах, тобто підходить для визначення саме розмірних ефектів, які ми дослідили в нашій роботі.

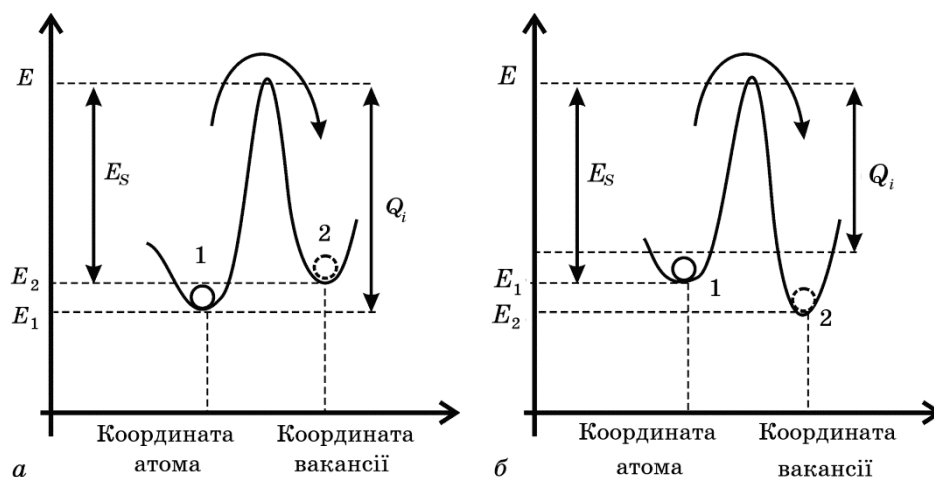


Рис. 10. Модель енергетичного бар'єра $Q_i = E_s + (E_{i2} - E_{i1})$ для стрибка атома з положення 1 в положення 2: *a* — коли $E_2 > E_1$, *б* — коли $E_2 < E_1$.

Fig. 10. Model of the energy barrier $Q_i = E_s + (E_{i2} - E_{i1})$ of a diffusion jump from position 1 to position 2: *a*—when $E_2 > E_1$, *б*—when $E_2 < E_1$.

Інша особливість МК моделі, що ми розглянули в роботі, полягає у тому, що однакові значення надлишку енергії E_s у формулах (1) або (5) скорочуються. Це зумовлює можливість нівелювання величини E_s у енергетичних характеристиках (приміром, величину E_s на рис. 10 можна не наводити, що еквівалентно відсутності бар'єру), але для коефіцієнтів дифузії та розрахунків часу фазового розділення значення E_s залишається потрібним.

Заслуговує на увагу також інший факт. Оскільки у формулах дифузійних стрибків завжди фігурує відношення енергії та температури, то варіацією такого відношення можна досягти всіх можливих комбінацій початкових станів системи з високими і малими енергіями взаємодії атомів і енергії активації дифузії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. Fratzl and O. Penrose, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 5 (1994).
2. R. Weinkamer, P. Fratzl, H. S. Gupta, O. Penrose, and J. L. Lebowitz, *Phase Trans.*, **77** (2004).
3. K. Kawasaki, *Phys. Rev. B*, **145**, No. 1 (1966).
4. K. Kawasaki, *Phys. Rev.*, **150**, No. 1 (1966).
5. C. D. Adams, D. J. Srolovitz, and M. Atzmon, *J. Appl. Phys.*, **74**, No. 3 (1993).
6. А. М. Гусак, С. В. Марченко, В. В. Турло, О. О. Богатирьов, *УФЖ*, **62**, № 12 (2017).
7. В. К. Свешников, А. Ф. Базаркин, *Фундаментальные исследования*, **5**

- (2014).
8. A. S. Shirinyan and D. V. Lubyanskyy, *Defect Diffusion Forum*, **277**: 167 (2008).
9. A. S. Shirinyan and Y. S. Belogorodsky, *Defect Diffusion Forum*, **277**: 161 (2008).
10. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, *УФН*, **151**, № 1 (1987).
11. В. В. Слезов, С. М. Анцуров, *ФММ*, **42**, № 4 (1976).
12. M. Muller and K. Albe, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2**: 40 (2011).
13. В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 9: 1135 (2016).
14. C. Castellano and F. Corberi, *Phys. Rev. B*, **63** (2001).
15. P. Oramus, R. Kozubski, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, and W. Pfeiler, *Mat. Sci. Eng. A*, **324** (2002).
16. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978)
17. В. И. Капустин, А. С. Сигов, *Материаловедение и технологии электроники* (Москва: ИНФРА-М: 2014).
18. А. С. Шірінян, *Зміна фізико-хімічних властивостей наноматеріалів у розмірно-залежних фазових перетвореннях першого роду* (Дисертація д-ра фіз.-мат. наук) (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України: 2012).
19. С. А. Фирстов, Г. Ф. Саржан, *Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер. Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*, **20** (2014).
20. A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, and P. J. Desre, *JNMN*, **7** (2000).
21. D. Hearn and M. P. Baker, *Computer Graphics with OpenGL* (3rd Edition) (Pearson: Prentice Hall: 2004).

REFERENCES

1. P. Fratzl and O. Penrose, *Phys. Rev. B*, **50**, No. 5 (1994).
2. R. Weinkamer, P. Fratzl, H. S. Gupta, O. Penrose and J. L. Lebowitz, *Phase Trans.*, **77** (2004).
3. K. Kawasaki, *Phys. Rev. B*, **145**, No. 1 (1966).
4. K. Kawasaki, *Phys. Rev.*, **150**, No. 1 (1966).
5. C. D. Adams, D. J. Srolovitz, and M. Atzmon, *J. Appl. Phys.*, **74**, No. 3 (1993).
6. A. M. Gusak, S. V. Marchenko, V. V. Turlo, and A. O. Bogatyrev, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 12 (2017).
7. V. K. Sveshnikov and A. F. Bazarkin, *Fundamentalnye Issledovaniya*, **5** (2014) (in Russian).
8. A. S. Shirinyan and D. V. Lubyanskyy, *Defect Diffusion Forum*, **277**: 167 (2008).
9. A. S. Shirinyan and Y. S. Belogorodsky, *Defect Diffusion Forum*, **277**: 161 (2008).
10. V. V. Slezov and V. V. Sahalovych, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **151**, No. 1 (1987) (in Russian).
11. V. V. Slezov and S. M. Antsurov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **42**, No. 4 (1976) (in Russian).
12. M. Muller and K. Albe, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2**: 40 (2011).

13. V. M. Bezpachuk, M. O. Pasichnyy, and A. M. Gusak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1135 (2016) (in Ukrainian).
14. C. Castellano and F. Corberi, *Phys. Rev. B*, **63** (2001).
15. P. Oramus, R. Kozubski, M. C. Cadaville, V. Pierron-Bohnes, and W. Pfeiler, *Mat. Sci. Eng. A*, **324** (2002).
16. B. S. Bokstein, *Diffuziya v Metallakh* [Diffusion in Metals] (Moscow: Metallurgia: 1978) (in Russian).
17. V. I. Kapustin and A. S. Sigov, *Materialovedenie i Tehnologii Elektroniki* (Moscow: INFRA-M: 2014) (in Russian).
18. A. S. Shirinyan, *Zmina Fizyko-Khimichnykh Vlastyvostry Nanomaterialiv u Rozmirno-Zaleznykh Fazovykh Peretvorenyakh Pershoho Rodu* [The Change of the Physical and Chemical Properties of Nanomaterials in Size-Dependent First Order Phase Transformations] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: T. Shevchenko National University: 2012) (in Ukrainian).
19. S. O. Firstov and G. F. Sarzhan, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost Materialov. Ser. Fizicheskoe Materialovedenie, Struktura i Svoystva Materialov* [Electron Microscopy and Material Strength. Ser. Physical Materials Science, Structure and Properties of Materials], **20** (2014) (in Russian).
20. A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, and P. J. Desre, *JMNM*, **7** (2000).
21. D. Hearn and M. P. Baker, *Computer Graphics with OpenGL* (3rd Edition) (Pearson: Prentice Hall: 2004).