

# Моделювання кінетики впорядкування в квазіодновимірній моделі Мартена-Ерделі-Беке і її тривимірній модифікації

Сопіга К.В.

(Черкаський національний університет ім.Б.Хмельницького)

*Стаття представлена д.ф.-м.н. Гусаком А.М.*

**Анотація.** Модифіковано модель Мартена-Ерделі-Беке на випадок ГЦК решітки. Досліджено кінетику впорядкування при реакційній дифузії за допомогою стандартної квазіодновимірної та модифікованої тривимірної моделей (у випадку симетричної та асиметричної дифузії).

**Abstract.** The model of Martin-Erdelyi-Beke was modified in case of fcc lattice. The kinetics of ordering in reaction diffusion was investigated through standard quasi-one-dimensional and modified three-dimensional models (in the case of symmetric and asymmetric diffusion).

Ключові слова: реакційна дифузія, асиметрична дифузія, модель Мартена-Ерделі-Беке, осциляції товщини зародка.

## **Вступ**

Перехід до нанотехнологій викликає необхідність коректного опису і прогнозування деталей дифузійних процесів у системах, які, з одного боку, є дуже гетерогенними, а з іншого боку, мають дуже малі розміри і можуть містити в собі лише кілька атомних площин. У цьому випадку стандартна модель дифузії, яка основана на крупномасштабному огрубленні концентрацій і потоків, стає непридатною. Головна фізична особливість полягає в тому, що коефіцієнт дифузії, як правило, експоненційно залежить від концентрації, тому якщо в системі існує перепад концентрацій в кілька десятків відсотків на одній-двох міжатомних відстанях, то градієнт коефіцієнта дифузії стає більш суттєвим, ніж градієнт концентрації. Вперше нелінійну модель дифузії в

атомній шкалі розвинув Жорж Мартен [1,2], а застосування цієї моделі з різкою дифузійною асиметрією було розвинуто в серії робіт Золтана Ерделі, Дежо Беке та їхніх співробітників [3-5]. Одним із найбільш відомих ефектів, передбачених групою Ерделі і перевірених на експерименті, було загострення дифузійного профілю, одночасно із рухом профілю як цілого. Нещодавно група Ерделі застосувала згаданий метод до утворення впорядкованих фаз на інтерфейсах в процесах дифузії (реакційна дифузія). Для решітки ОЦК був знайдений синергійний ефект впорядкування фази типу бета-латуні з концентраціями, значно меншими за стехіометричну. У нашій роботі ми розвиваємо цей підхід на випадок фазових переходів першого роду. З цією метою ми, по-перше, розглядаємо впорядкування в ГЦК сплавів і, по-друге, пропонуємо тривимірне узагальнення схеми Мартена.

### ***Модель***

#### ***Квазіодновимірний алгоритм***

Для початку розглянемо квазіодновимірний алгоритм. В ньому визначається середня концентрація атомів сорту А в атомарній площині, а не сорт атома в конкретному вузлі решітки. Фактично ця концентрація є імовірністю навмання обраному атому з площини виявитися атомом сорту А. Як відомо, атоми в вузлах кристалічної решітки коливаються відносно положення рівноваги та час від часу перестрибують з одного вузла в інший. В даній моделі вважається, що два атома просто обмінюються місцями (обмінний механізм), що в дійсності майже не реалізується, проте при моделюванні дає непогані якісні результати. Обмін можливий лише з сусідами із першої координаційної сфери.

Швидкість зміни концентрації у  $i$ -тій площині подається наступним чином:

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

де

$Z_v$  - кількість атомів у сусідній площині;

$\Gamma_{i,i+1}$  - частота стрибків із  $i$ -тої в  $i+1$ -шу площину.

Частота стрибків ( $\nu \approx 10^{13} \text{ Гц}$ ) має той же порядок, що і Дебаєвська частота:

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp\left(-\frac{E_{i,i+1}}{kT}\right); \quad E_{i,i+1} = E^0 - \bar{E}_{i,i+1}.$$

Тут  $E_{i,i+1}$  – різниця між енергією сидлової конфігурації  $E^0$  для стрибка в напрямку площини  $i+1$  і середньою енергією взаємодії  $\bar{E}_{i,i+1}$  атома даного сорту в  $i$ -тій площині. Вона обраховується наступним чином: вважаємо, що в даному вузлі знаходиться атом сорту А, а в тому вузлі, з яким відбувається обмін – атом сорту В (інакше обмін не змінить конфігурації). У кожного вузла  $Z_v$  сусідів в верхній,  $Z_v$  в нижній і  $Z_l$  в цій же площині. Ймовірність знайти атом сорту А в кожній із площин рівна концентрації, а енергія виражається через суми добутків енергій парної взаємодії ( $V_{AA}$ ,  $V_{AB}$  та  $V_{BB}$ ) на імовірності реалізації відповідних пар. Врахувавши ці положення, можемо записати вираз для енергії  $\bar{E}_{i,i+1}$  :

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

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

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

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

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

Таким чином, ми маємо повний набір формул, необхідних для комп'ютерного експерименту.

### ***Тривимірний алгоритм***

Повторимо міркування, приведені для одновимірного випадку, присвоюючи значення концентрації не площинам, а вузлам кристалічної решітки. Фізично очевидно, що один вузол не може мати концентрацію відмінну від нуля або одиниці, оскільки в ньому знаходиться або атом А, або атом В, а не якийсь «сірий» атом. Проте в даному випадку про концентрацію в вузлі говориться лише формально, маючи на увазі ймовірність перебування атома сорту А в даному вузлі кристалічної решітки. Фактично мова йде про усереднення по статистичному ансамблю для кожного вузла. Такий середньопольовий підхід був детально розвинутий А. Хачатуряном [9], а недавно був використаний у досить зручній моделі Джексона [7,8].

Запишемо закон збереження речовини по одному з компонентів для  $i$ -го вузла. А саме, швидкість зміни концентрації в вузлі визначається різницею вхідних потоків із найближчої координаційної сфери і зустрічних вихідних потоків:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{j=1}^Z [C_i(1-C_j)\Gamma_{i,j} - (1-C_i)C_j\Gamma_{j,i}] = -C_i \sum_{j=1}^Z (1-C_j)\Gamma_{i,j} + (1-C_i) \sum_{j=1}^Z C_j\Gamma_{j,i}.$$

Тут  $C_i$  – концентрація в даному вузлі,  $C_j$  – концентрація в  $j$ -му сусідньому вузлі з загального числа  $Z$ .  $C_i(1-C_j)$  - це ймовірність того, що в  $i$ -му вузлі знаходиться атом А, а в сусідньому  $j$ -му вузлі – атом В, тобто обмін атомів можливий.  $\Gamma_{i,j}$  – відповідно, ймовірність такого обміну в одиницю часу, тобто частота стрибків атомів А з даного вузла в вузол  $j$ -го сусіда (і зворотніх стрибків атомів В).

$$\Gamma_{i,j} = v \exp\left(-\frac{E_{i,j}}{kT}\right);$$

$$E_{i,j} = E^0 - \bar{E}_{i,j}.$$

Як бачимо, ці вирази не змінилися порівняно з одновимірним випадком.

Натомість змінюється вираз для  $\bar{E}_{i,j}$  :

$$\bar{E}_{i,j} = E_i^A + E_j^B ;$$

$$E_i^A = V_{AA} \sum_{j=1}^Z C_j + V_{AB} \sum_{j=1}^Z (1 - C_j);$$

$$E_i^B = V_{AB} \sum_{j=1}^Z C_j + V_{BB} \sum_{j=1}^Z (1 - C_j);$$

$E_i^A$  і  $E_i^B$  - енергія зв'язку  $i$ -того вузла з сусідами, коли в даному вузлі знаходиться атом А і В відповідно.

Тривимірна модель є особливо корисною при моделюванні ГЦК решітки, адже для неї характерним є утворення фаз типу  $A_1B_3$ , які є неоднорідними вздовж усіх трьох напрямків. Це робить недоцільним використання одновимірної моделі для опису відповідних фаз.

### **Результати**

Використавши описані алгоритми, ми змоделювали реакційну дифузію в двокомпонентній системі для двох типів решіток – ОЦК та ГЦК. Для спрощення розрахунків приймається  $E^0 = 0$ . При цьому для кожної з решіток застосовувалися різні співвідношення між енергіями парної взаємодії  $V_{AA}$ ,  $V_{AB}$  та  $V_{BB}$ , і відповідно, різні енергії змішування  $V$  :

$$V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2};$$

В даній статті розглядається система з  $V < 0$ , тобто випадок впорядкування сплаву при температурі, нижче певної критичної. При цьому можливі два випадки:

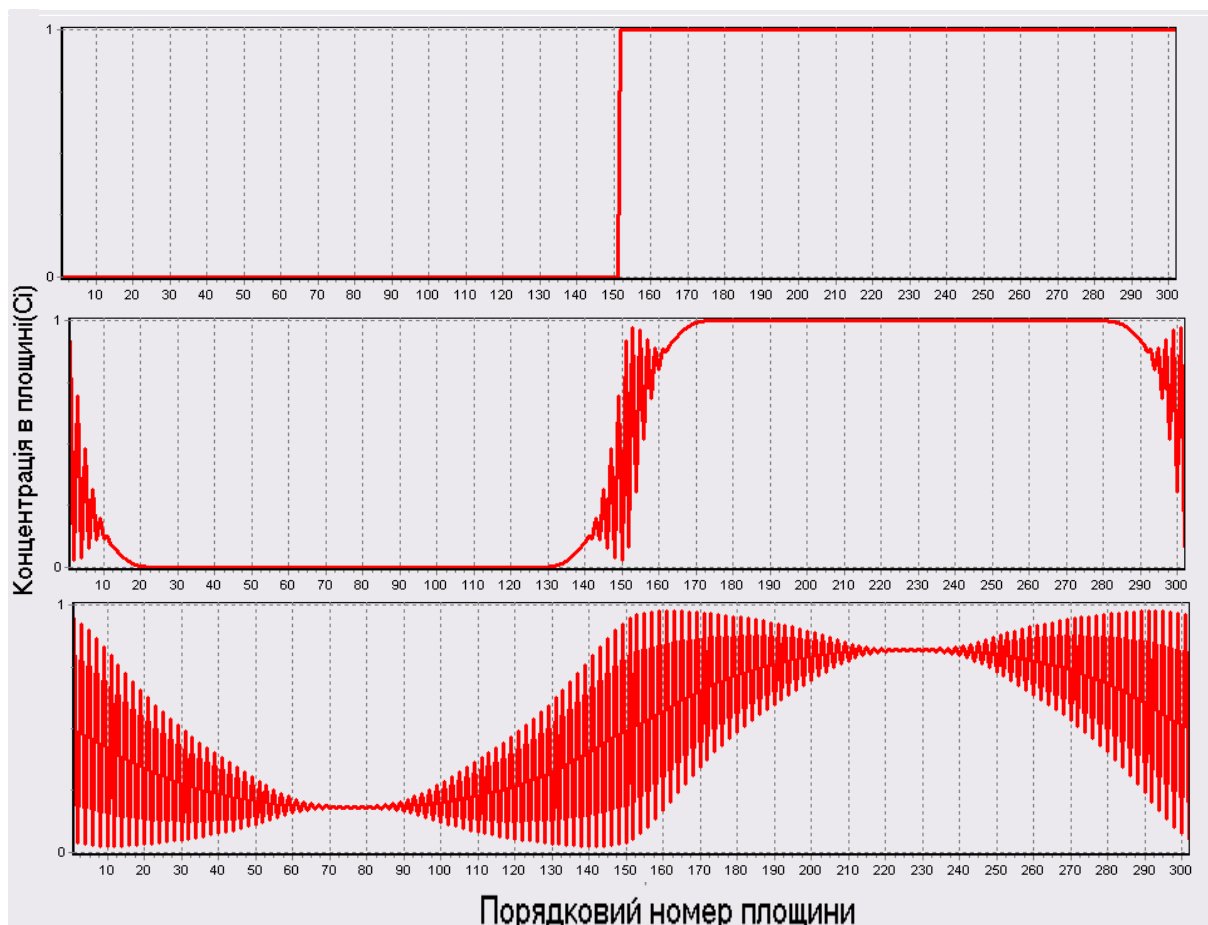
$$V_{AA} \approx V_{BB} \quad \text{і} \quad |V_{AA}| \gg |V_{BB}|$$

В першому випадку відбувається впорядкування, яке є практично симетричним відносно початкового профіля концентрації, оскільки коефіцієнти

дифузії в обох компонентів практично однакові і атомам сорту А проникати в матрицю атомів сорту В так само просто, як і атомам сорту В в матрицю атомів сорту А (Рис 1, Рис 4 – зліва, Рис 6).

Другий випадок детально описаний в [6]. Тут має місце, так звана, «асиметрична дифузія». Вона характеризується розмиттям профіля з одного боку (компонент В) та його переміщенням практично без розмиття з іншого (компонент А) (Рис 2, рис 4 - справа). Процес впорядкування спостерігається через зростання амплітуди осциляцій (Рис 3.а, Рис 3.б), з періодом рівним параметру ґратки вздовж напрямку  $\langle 100 \rangle$  [10].

### *За квазіодновимірним алгоритмом*



*Рис. 1. Зміна концентраційного профіля з часом. Вісь X - концентрація, вісь Y - порядковий номер площини.  $V_{AA} \approx V_{BB}$ . Граничні умови – Борна-Кармана.*

Якісно динаміка зміни профілю практично не змінюється в залежності від типу решітки (ОЦК чи ГЦК), але в випадку останньої процес впорядкування відбувається на декілька порядків повільніше.

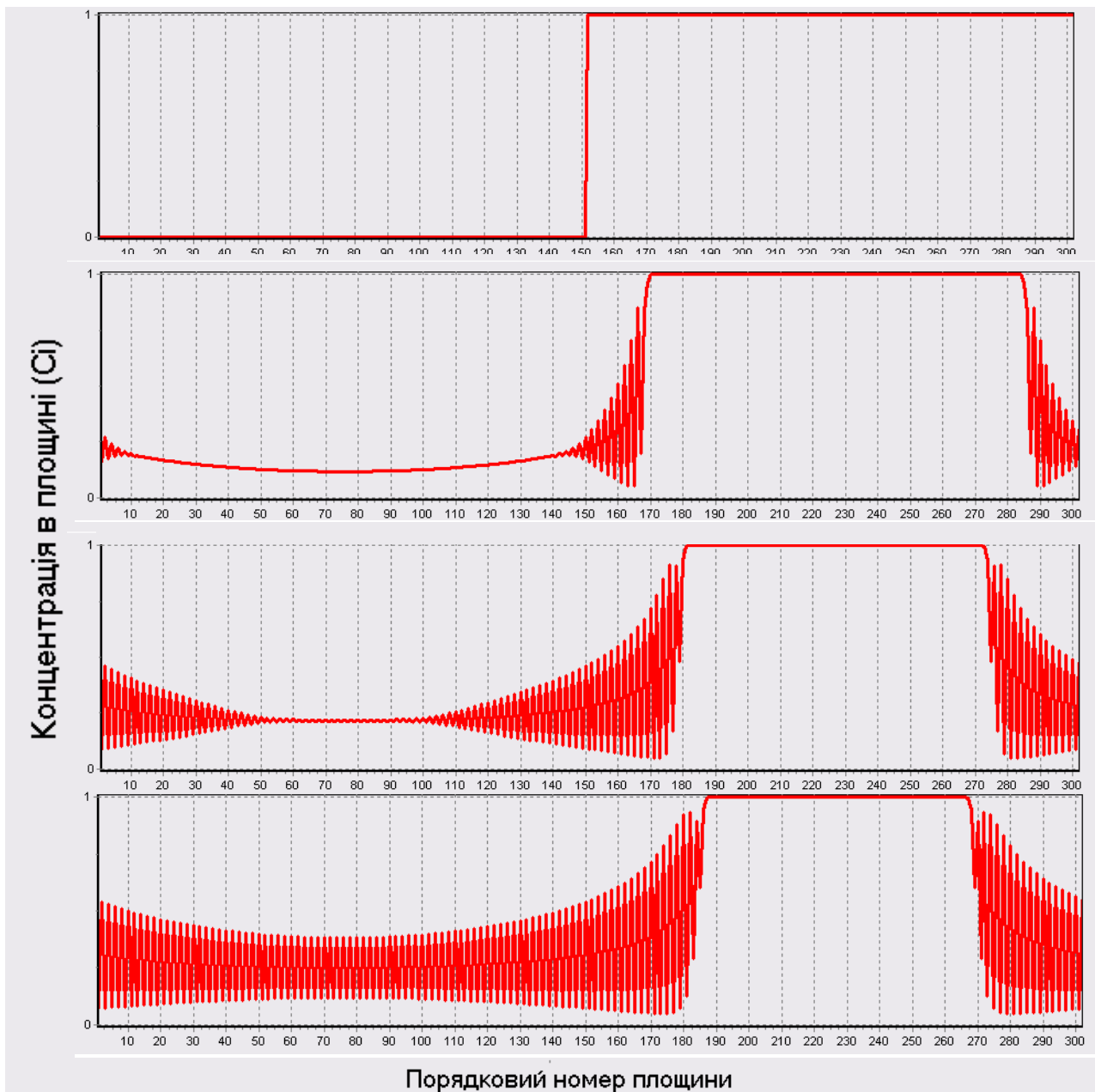
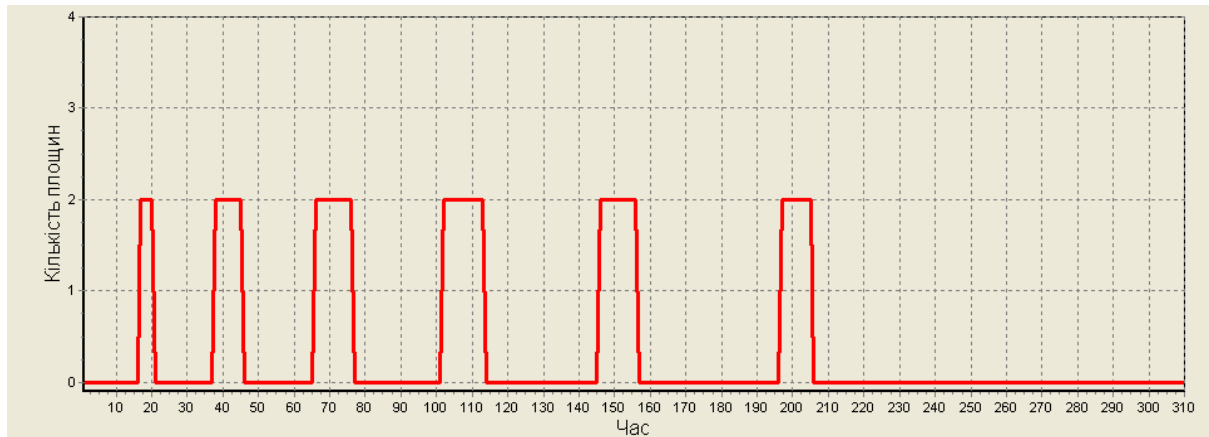


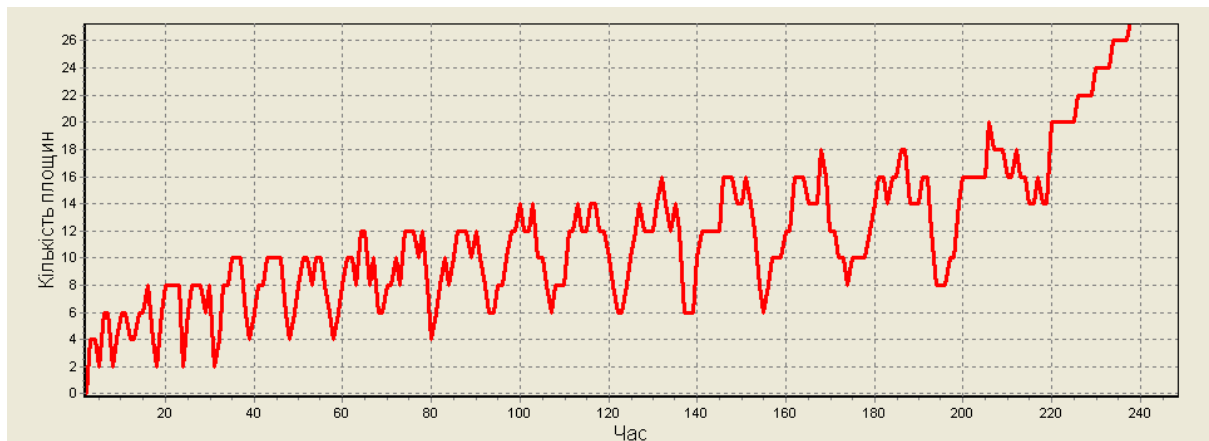
Рис. 2. Зміна концентраційного профіля з часом. Вісь  $X$  - концентрація, вісь  $Y$  - порядковий номер площини.  $|V_{AA}| \gg |V_{BB}|$ . Граничні умови – Борна-Кармана.

В будь-якому випадку, зародок нової фази починає рости не відразу, а лише при досягненні сумішшю певної концентрації в декількох атомних площинах підряд, величина якої залежить від енергії змішування і типу решітки. Якщо загальна концентрація суміші менша від цієї граничної концентрації, то нова фаза може так і не з'явитися. Проте це не означає, що система не спробує цю фазу утворити. Періодично вона може з'являтися і зникати, утворюючи таким чином коливання товщини зародка в часі [10]. Якщо ж ця гранична концентрація таки буде досягнута, то на початкових етапах росту

товщина фази також буде осцилювати. Найяскравіше цей ефект виражений в ГЦК решітці при  $|V_{AA}| \gg |V_{BB}|$ . На Рис.3 представлена залежність товщини фази від часу для ГЦК.



*Рис. 3.а. Зміна товщини фази з часом.*



*Рис. 3.б. Зміна товщини фази з часом.*

На Рис.3.а зображений випадок, коли зародок з часом розсмоктується (гранична концентрація не досягається), а на Рис.3.б – росте (гранична концентрація досягається).



### За тривимірним алгоритмом

Застосуємо трьохвимірну модель, описану вище, до дифузійної пари з  $V < 0$  для ОЦК і ГЦК.

При впорядкуванні в ОЦК решітці ми отримуємо сплав типу  $\beta$ -латуні ( $A_1B_1$ ). Розглянемо цей процес в часі (Рис. 4). Слід пам'ятати, що відповідний фазовий перехід відбувається лише нижче певної критичної температури, величина якої визначається співвідношенням:

$$T_{кр} = \frac{4 \cdot |V|}{k}, \text{ де } V - \text{енергія змішування; } k - \text{стала Больцмана.}$$

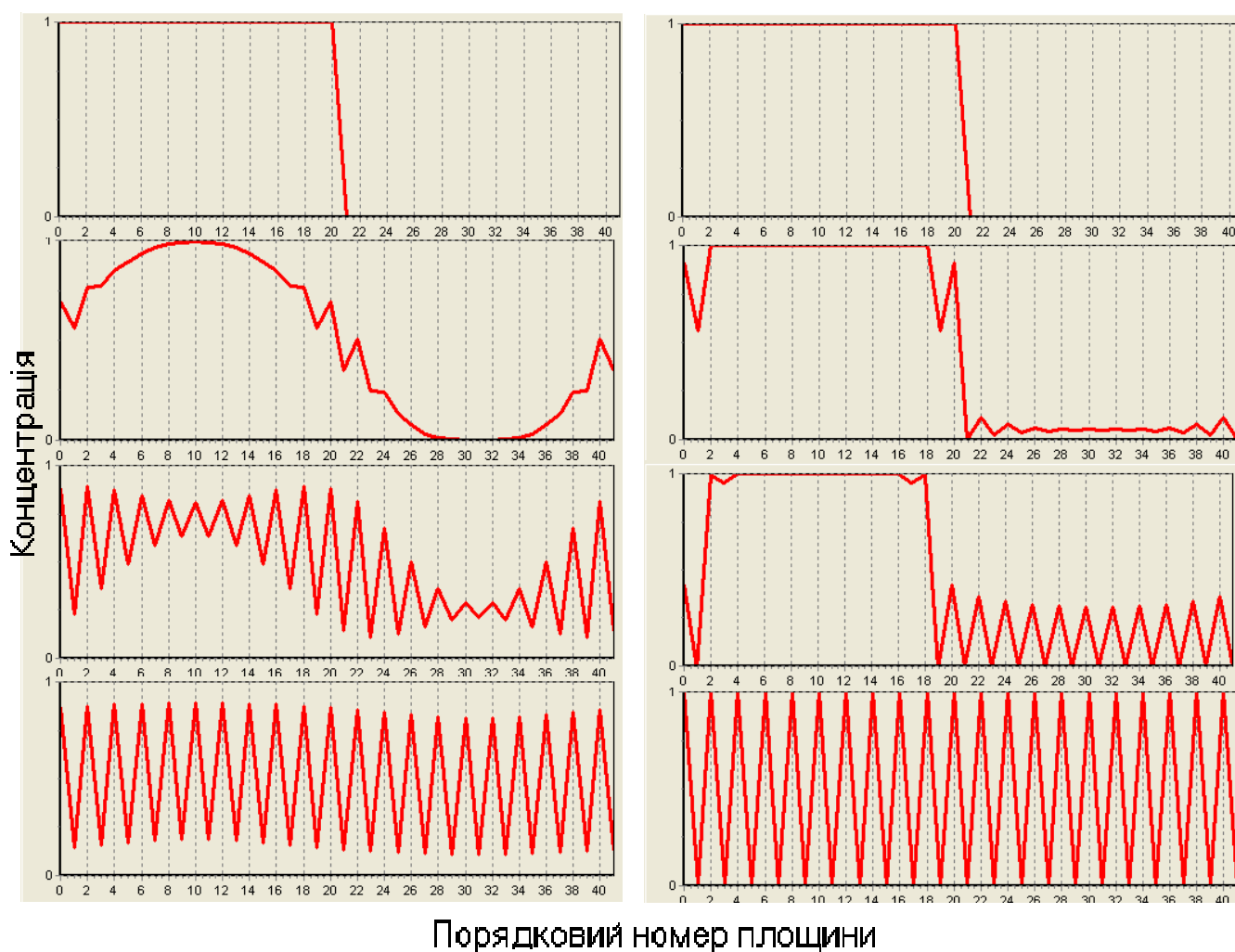


Рис. 4. Зміна концентраційного профіля з часом для ОЦК решітки. Вісь X - концентрація, вісь Y - порядковий номер площини. Граничні умови – Борна-Кармана. Зліва –

$$V_{AA} \approx V_{BB}, \text{ справа } -|V_{AA}| \gg |V_{BB}|.$$

При впорядкуванні в ГЦК решітці, в залежності від рівноважної концентрації, ми можемо отримати три різні фази: при  $\bar{C} = 0.25$  –  $A_1B_3$  (Рис. 5,

зліва), при  $\bar{C} = 0.75$  –  $A_3V_1$  (Рис. 5, справа),  $\bar{C} = 0.5$  –  $A_1V_1$  (Рис. 6). Слід зазначити, що для того, щоб отримати фази :  $A_1V_3$  і  $A_3V_1$  нам необхідно задати хоч якісь неоднорідності на межі розподілу різних компонентів. Фізично, наявність таких неоднорідностей нам гарантована флуктаціями. Програмно нам достатньо задати кілька атомів сорту А в чистому В та кілька В в чистому А на межі розподілу компонентів.

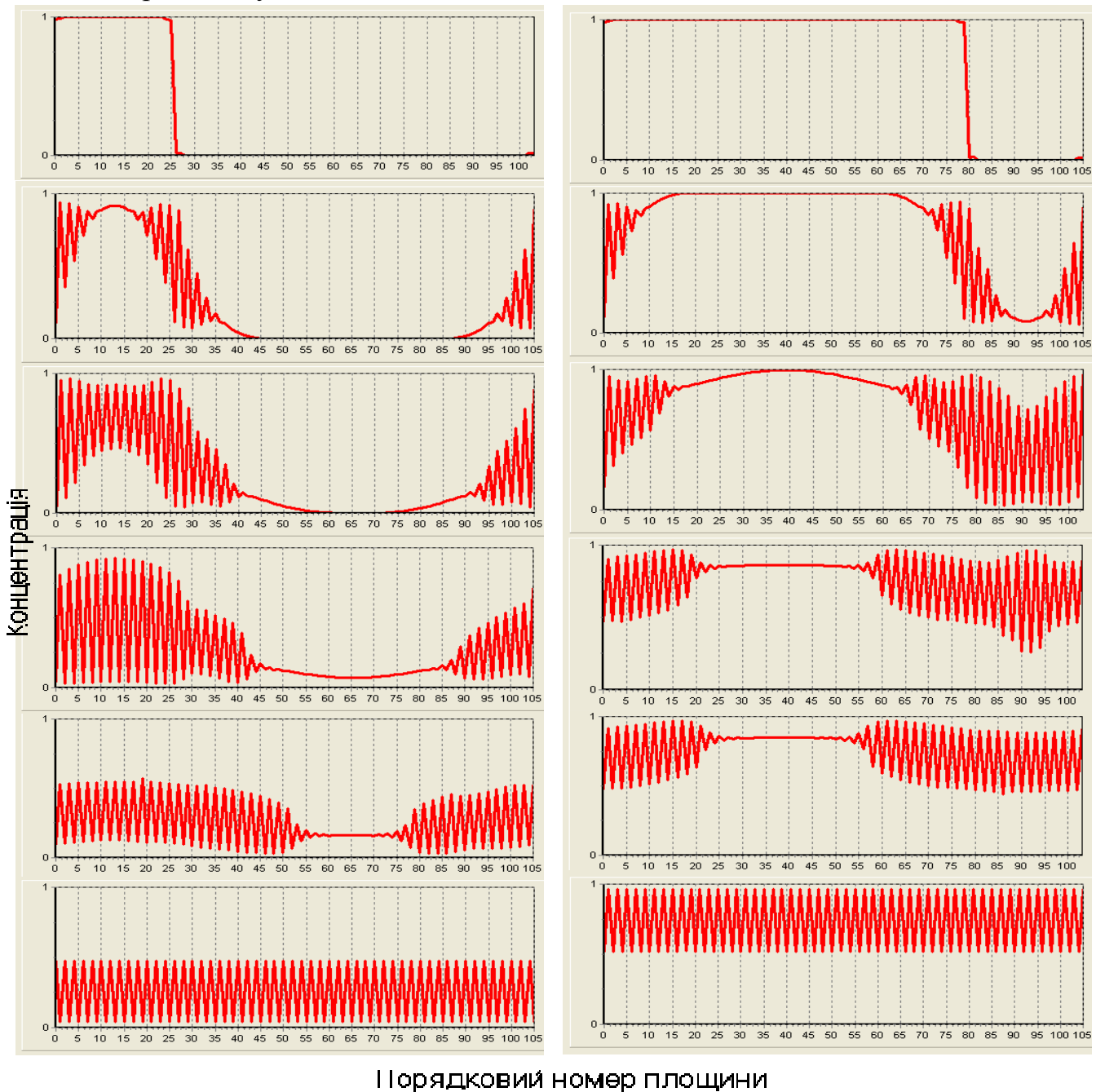


Рис. 5. Зміна концентраційного профіля з часом для ГЦК решітки. Вісь  $X$  – концентрація, вісь  $Y$  – порядковий номер площини. Граничні умови – Борна-Кармана. Зліва – утворення  $A_1V_3$ , справа – утворення  $A_3V_1$ .

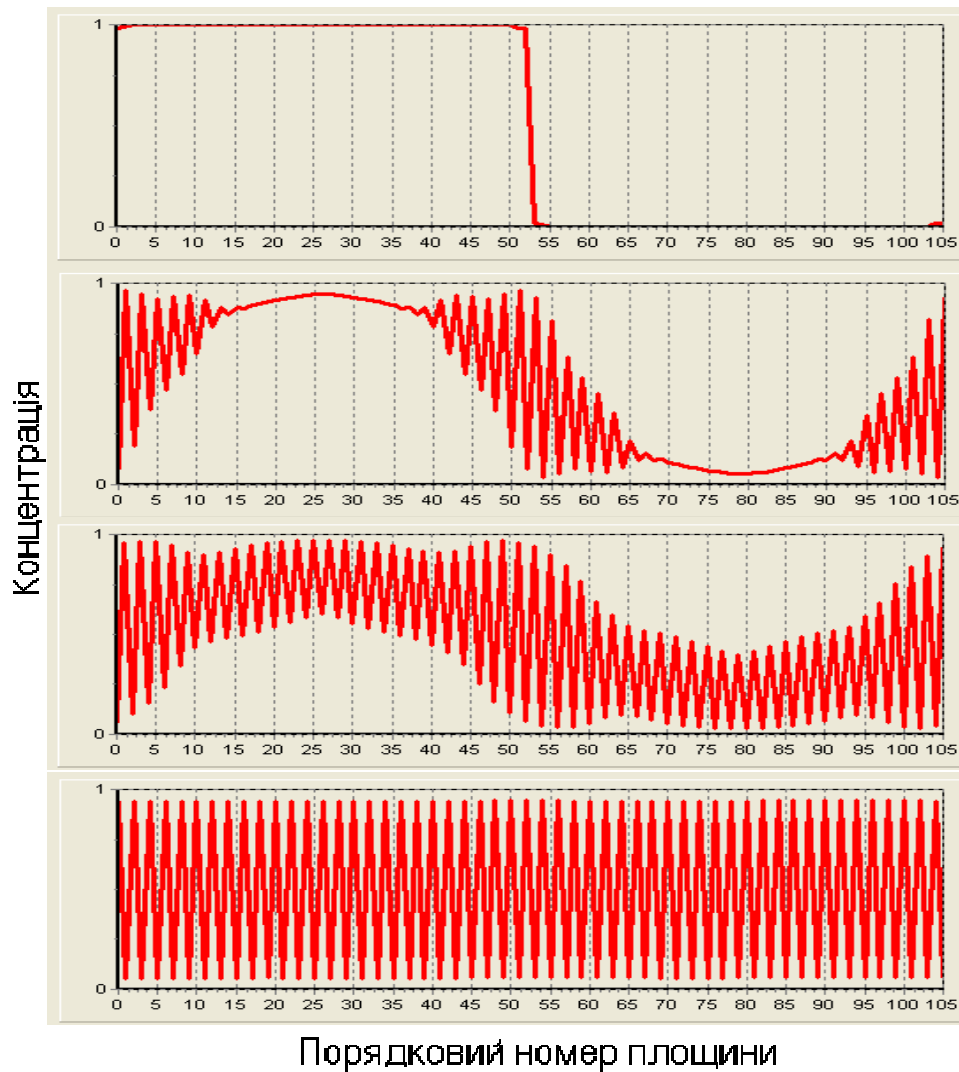


Рис. 6. Зміна концентраційного профіля з часом для ГЦК решітки. Вісь  $X$  - концентрація, вісь  $Y$  - порядковий номер площини. Граничні умови – Борна-Кармана.

Утворення  $A_1B_1$ .

Як видно на рисунках, при впорядкуванні дифузійної пари може виникати відразу декілька фаз, але з часом залишається лише та, яка є найбільш вигідною для системи. При цьому спостерігаються осциляції товщини зародку (Рис 7), проте їх кількість значно менша в порівнянні з квазіодновимірним випадком.

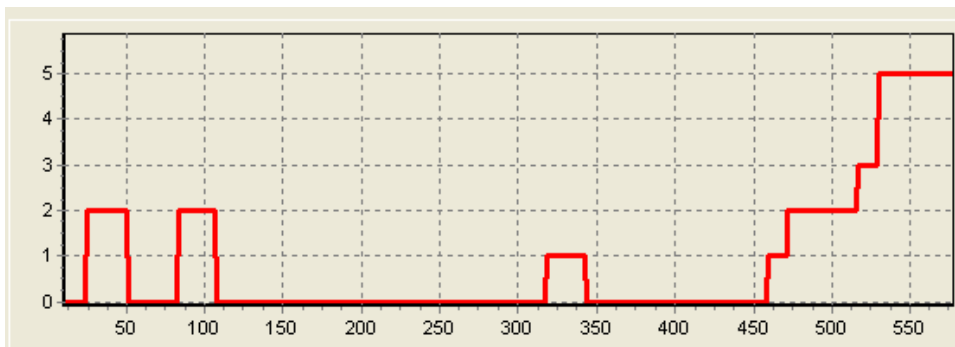


Рис. 7. Зміна товщини фази з часом.

## ***Висновки***

- 1) Впорядкування як фазовий перехід першого роду в ГЦК гратці дійсно можна спостерігати в моделі Мартена і її тривимірній модифікації.
- 2) Виникнення впорядкованої фази визначається величиною асиметрії дифузійних параметрів.
- 3) Процес впорядкування у квазіодновимірній моделі має різко виражений осциляційний характер, а в тривимірній демонструє кілька осциляцій.
- 4) Квазіодновимірна модель досить непогано описує впорядкування в ОЦК структурі. Для опису впорядкування ГЦК структури доцільним є використання тривимірної моделі, адже вона дозволяє розрізнити фазову приналежність продуктів дифузії.

## ***Література***

1. G. Martin. Phys. Rev, B 41, 2297 (1990).
2. M. Nastar, V. Yu. Dobretsov, G. Martin, Phil Mag. A80, 155(2000).
3. Z. Erdélyi, D. L. Beke, Phys. Rev, B 70, 245428 (2004).
4. Z. Erdélyi, H. Bakker, and D. L. Beke, Acta Univ. Deb. 34-35, 321 2002.
5. Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, Phys. Rev. B 69, 113407 (2004).
6. Erdélyi, Beke, and Taranovskyy, Appl. Phys. Lett. 92, 133110 (2008).
7. Kenneth A. Jackson. Diffusion during phase separation/ Journal of Non-Crystalline Solids 365. – 2010. – pg. 1109-1130.
8. М. М. Мала, [Моделювання спінодального розпаду сплавів за допомогою алгоритму Джексона](#)/ Студентський науковий журнал.-2011.
9. Y. Wang, L. Q. Chen, and A. G. Khachaturyan, «Computer simulation of microstructure evolution in coherent solids», Solid phase transformations conference. Warrendale, PA, TMS, 1994.
10. Gusak, A. M., Kovalchuk, A. O., «Oscillatory regime of ordering during interdiffusion», Physical Review B, VOLUME 58, NUMBER 5 .-1998, pp.2551-2555.