

Моделирование нуклеации в бинарных сплавах на основе метода функционала плотности свободной энергии

© П.Е. Львов^{1,2}, В.В. Светухин³, С.В. Булярский²

¹ Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

² Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия

³ НПК „Технологический центр“,
Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Разработан подход для расчета скорости зарождения выделений вторых фаз на основе метода функционала плотности свободной энергии. Скорость зарождения, а также характеристики критического зародыша рассчитываются непосредственно из результатов моделирования эволюции концентрационного поля, полученного с помощью решения детерминированного или стохастического уравнения Кана–Хилларда.

Ключевые слова: скорость зарождения; метод функционала плотности свободной энергии; уравнение Кана–Хилларда; бинарные сплавы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48597.05ks

1. Введение

Проблема образования зародышей новой фазы является одной из базовых проблем теории фазовых переходов первого рода, протекающих по механизму зарождения-роста. Данный механизм реализуется в области стабильных и метастабильных состояний и требует преодоления барьера зародышеобразования, связанного с формированием устойчивых зародышей [1,2].

Основной характеристикой формирования зародышей является скорость зародышеобразования или скорость нуклеации I_C^* , которая определяется как количество устойчивых зародышей, сформированных в единицу времени в единице объема [2]:

$$I_C^* = \frac{dX_C^*}{dt}, \quad (1)$$

где X_C^* — количество зародышей в единице объема, размер которых превышает критическое значение $R > R^*$. Здесь и далее под размером будем понимать эффективный радиус зародыша, который связан с количеством находящихся в нем атомов N_C в виде $R = (3N_C v_0 / (4\pi))^{1/3}$, v_0 — объем, приходящий на один атом.

Также на практике может быть использована „измеряемая“ скорость нуклеации, которая равна производной от общего числа наблюдаемых зародышей X_C [2]: $I_C = \frac{dX_C}{dt}$. Использование данной характеристики может быть обусловлено рядом факторов [2]. Во-первых, зародыши с размером больше или меньше критического неотличимы друг от друга. Во-вторых, чувствительность используемых приборов может не позволить зафиксировать критические зародыши ввиду малости их размера.

Расчет скорости зарождения обычно проводится на основе известных подходов теории нуклеации [1,2]. Одной из наиболее распространенных является запись нестационарной скорости зародышеобразования в виде [1]:

$$I_C^* = I_0^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{t_i}{t}\right), \quad (2)$$

где ΔG^* — работа образования зародыша критического размера, которая обычно считается постоянной величиной, t_i — инкубационное время, t — время, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Расчетные соотношения для предэкспоненциального множителя I_0^* и инкубационного времени t_i , а также их зависимости от концентрации мономеров и температуры могут существенно отличаться в зависимости от используемых моделей [1].

В классической теории нуклеации работа образования критического зародыша со сферической геометрией определяется на основе капиллярного приближения и может быть вычислена с помощью соотношения [1,2]: $\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} R^{*2} \sigma$, где σ — поверхностное натяжение на границе между зародышем и матрицей.

В случае формирования наноразмерных выделений вторых фаз ширина переходного слоя между ядром зародыша и матрицей оказывается сравнимой с размером самого зародыша, а состав может существенно отличаться от соответствующих макроскопических фаз. В этом случае разделение объемной и поверхностной части энергии зародыша оказывается невозможным. Задача о расчете работы формирования таких зародышей может быть решена на основе метода функционала плотности

свободной энергии [1–3]. Рассматривая зародыш с помощью функционала Гинзбурга–Ландау, можно получить соотношение для расчета энергии сферического зародыша критического размера, помещенного в однородную безграничную матрицу [1,3]:

$$\Delta G^* = 4\pi n_0 \int_0^\infty \left(g(c) - \frac{c - c_M}{2} \frac{\partial g}{\partial c} \right) r^2 dr, \quad (3)$$

где $g(c)$ — свободная энергии смешения в расчете на одну частицу, c_M — средний состав сплава, r — радиус-вектор, n_0 — количество атомов в единице объема.

В действительности проблема определения энергии образования зародышей может оказаться более сложной задачей, поскольку они формируются в матрице, которая является сильно неоднородной ввиду наличия тепловых флуктуаций. На ранней стадии фазового перехода формирующиеся зародыши, как устойчивые, так и неустойчивые, могут взаимодействовать между собой, что также влияет на процесс преодоления барьера зародышеобразования. Кроме того, в процессе фазового перехода происходит изменение степени пересыщения вещества в матрицы, что приводит к изменению условий зародышеобразования.

В связи с этим возникает задача о расчете работы и скорости зародышеобразования непосредственно из результатов моделирования фазового перехода на основе детерминированного или стохастического уравнения Кана–Хилларда, которые позволяют естественным образом учитывать перечисленные выше особенности.

2. Моделирование зародышеобразования с помощью детерминированного уравнения Кана–Хилларда

Уравнение Кана–Хилларда, полученное в работе [4]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left(\frac{\partial g}{\partial c} - \kappa \nabla^2 c \right), \quad (4)$$

широко известно своим применением к фазовым переходам, протекающим по механизму спиноподобного распада. Здесь M — подвижность ($M = \text{const}$), $g \equiv g(c)$ — свободная энергия смешения в расчете на один атом, для которого примем приближение регулярных растворов [1,3], κ — коэффициент градиентной энергии ($\kappa = \text{const}$). Данное уравнение может быть использовано также для описания фазовых переходов в области стабильных и метастабильных состояний, протекающих по механизму нуклеации [1,2] вблизи границы устойчивости [5,6].

Поскольку в области стабильных и метастабильных состояний для образования вторых фаз требуется преодоление барьера зародышеобразования, то для применения детерминированного уравнения Кана–Хилларда (4) в данной области существенное значение

имеет формулировка начального условия. Данное начальное условие может быть сформулировано на основе теории равновесных флуктуаций [7] с использованием длинноволнового приближения [5].

Граничные условия считались периодическими. Решение уравнения Кана–Хилларда осуществлялось с помощью полуявного спектрального метода [8]. Идентификация зародышей выполнялась на основе метода ближайшего соседа [5].

На рис. 1 приведен пример решения уравнения Кана–Хилларда (4) для трехмерного фрагмента бинарного сплава с размером $256a \times 256a \times 256a$. Для данной системы очевидно наличие стадий: зарождения (рис. 1, *a, b*), роста (рис. 1, *b, c*) и коалесценции (рис. 1, *c, d*). На основе анализа эволюции концентрационного поля рассчитана измеряемая скорость зарождения $I_C = dX_C/dt$, которая отражена на рис. 2. Очевидно, что данная скорость зарождения характеризуется инкубационным временем. Затем происходит достаточно быстрый рост концентрации обнаруженных зародышей X_C , и скорость зарождения достигает своего максимального значения. Далее скорость зарождения начинает снижаться и достигает нуля. Это обусловлено истощением матрицы по атомам растворенного компонента, что приводит к росту барьера нуклеации и невозможности формирования новых зародышей. На рисунках время τ и температура T^* приводятся в безразмерных единицах: $\tau = t \cdot 2Mk_B T_C / a^2$ и $T^* = T / T_C$, где a — период решетки, $T_C = \Omega / (2k_B)$ — критическая температура регулярного раствора, связанная с параметром взаимодействия Ω .

Одним из основных факторов протекания фазового перехода является наличие пересыщения, поэтому важно установить связь между скоростью зарождения I_C и степенью пересыщения. Как следует из рис. 3, данная зависимость может быть удовлетворительно аппроксимирована степенной или линейной зависимостью. На рисунке скорость зарождения приводится в указанных безразмерных единицах.

3. Расчет скорости зародышеобразования с помощью уравнения Кана–Хилларда–Кука

Наиболее полное рассмотрение процесса образования зародышей по механизму нуклеации может быть выполнено на основе стохастического уравнения Кана–Хилларда (уравнение Кана–Хилларда–Кука) [9], которое дает возможность непосредственного учета тепловых флуктуаций

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left(\frac{\partial g}{\partial c} - \kappa \nabla^2 c \right) + \sqrt{\varepsilon} \xi, \quad (5)$$

где ε — постоянный безразмерный коэффициент порядка единицы, ξ — случайная сила, описываемая с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы [9].

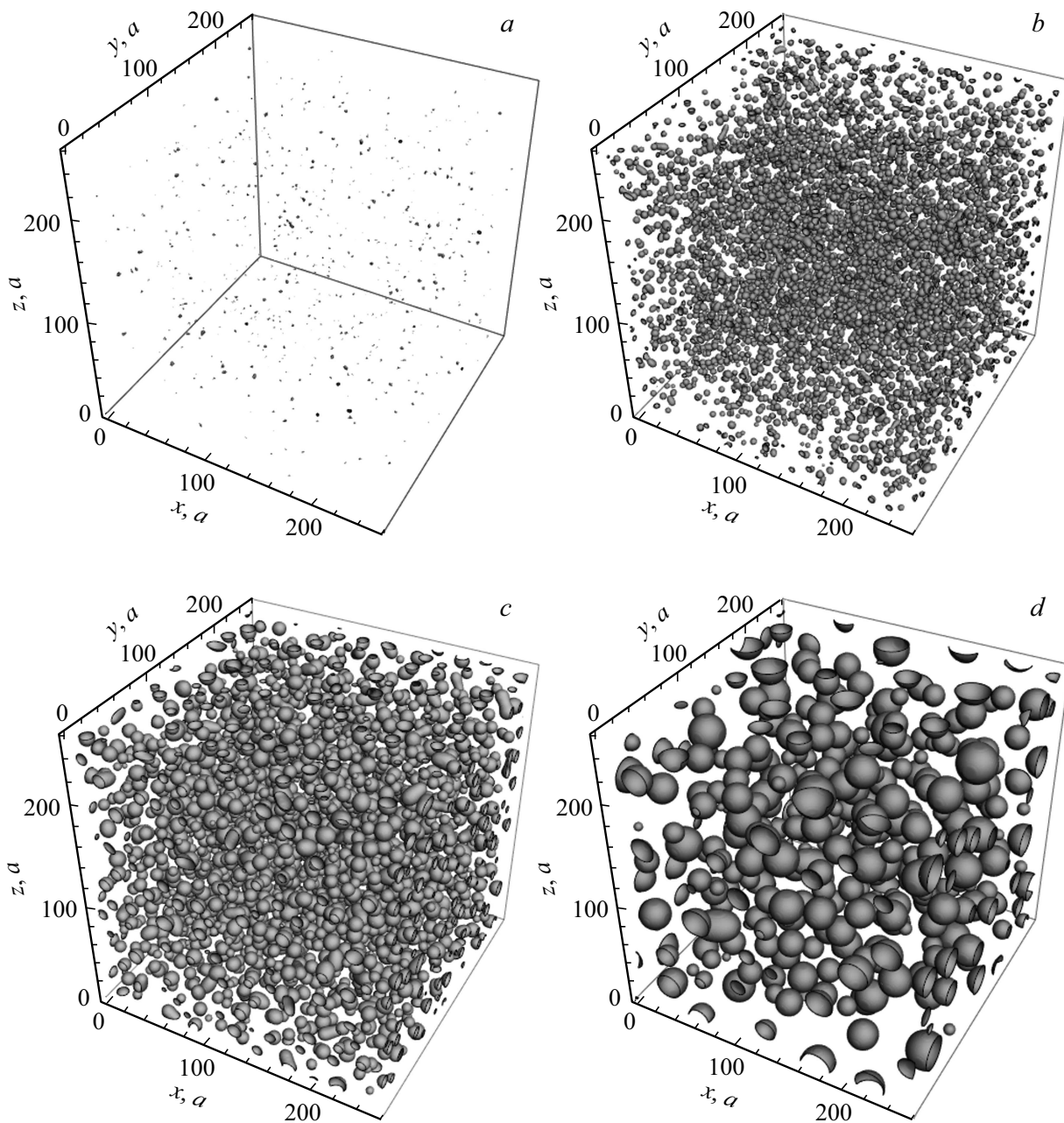


Рис. 1. Различные стадии фазового перехода в бинарном сплаве с постоянной подвижностью и составом $c_M = 16 \text{ at\%}$ при температуре $T^* = 0.65$: *a, b* — зарождение; *b, c* — рост; *c, d* — коалесценция. Представленные распределения фаз соответствуют различным моментам времени τ : 0.1, 20, 370 и 5120. Границы раздела фаз показаны поверхностями постоянной концентрации ($c = 50 \text{ at\%}$).

Применение уравнения (5) для описания процесса нуклеации необходимо выполнять также в длинноволновом приближении, которое обусловлено атомной природой вещества [9], а также используемым формализмом концентрационного поля, для расчета которого в каждой точке системы требуется анализировать от нескольких десятков до нескольких сотен узлов решетки [5]. Данная особенность учитывается путем введения параметра обрезания k_{\max} , для которого образы Фурье-образа концентрационного поля $\hat{c}_{\mathbf{k}} \equiv 0$ при $|\mathbf{k}| > k_{\max}$ [6,10].

Значение k_{\max} может быть также связано с корреляционной длиной [9].

В случае сильных флуктуаций возможно формирование существенно-неравновесных функций распределения по размерам, что приводит к искажению кинетики среднего размера и концентрации [6]. В отдельных случаях сильные флуктуации могут также приводить к сдвигу критической температуры [7] и, как следствие, отсутствию фазового перехода [6] (см. также [11]).

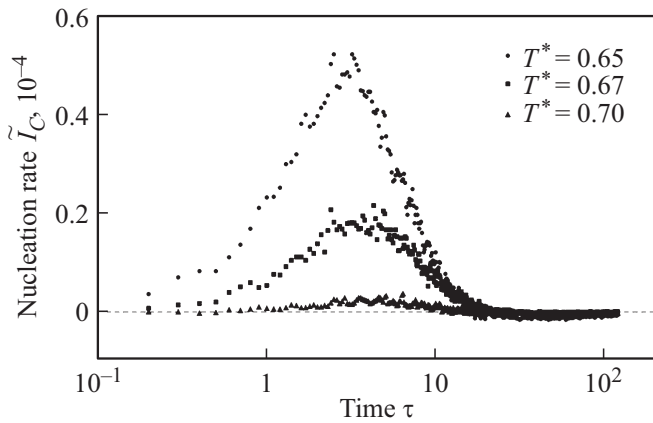


Рис. 2. Зависимость измеряемой скорости зарождения $\tilde{I}_C = I_C v_0 a^2 / (2k_B T M)$ от времени τ в сплаве с составом $c_M = 16 \text{ at\%}$ для различных температур T^* : 0.65, 0.67 и 0.7.

Для расчета скорости нуклеации необходимо определить параметры критического зародыша, что может быть сделано с использованием следующего алгоритма. Во-первых, должна быть рассчитана эволюция концентрационного поля на ранней стадии распада с помощью уравнения (5) [6,10]. Затем необходимо вычислить работу формирования в расчете на одну частицу для всех наблюдаемых зародышей по формуле [1,3,10]:

$$\begin{aligned} \bar{W}_i &= \frac{n_0}{N_i} \int_{V_i} (g(c) + \kappa(\nabla c)^2) dV \\ &\approx \frac{n_0}{N_i} \int_{V_i} \left(g(c) - \frac{c - c_M}{2} \frac{\partial g}{\partial c} \right) dV \end{aligned} \quad (6)$$

в различные моменты времени. Здесь V_i — объем, занимаемый зародышем с номером i , $N_i = n_0 V_i$ — количество атомов в зародыше. При этом V_i необходимо выбирать таким образом, чтобы он полностью охватывал переходный слой между матрицей и ядром зародыша. Далее строится зависимость \bar{W}_i от числа атомов N_i и среднего состава зародыша \bar{c}_i . Максимальное значение работы формирования $\bar{W}^* = \max_i \bar{W}_i$ — соответствует искомым значениям параметров критического зародыша: работе зародышеобразования $\Delta G^* = N^* \bar{W}^*$, размеру зародыша R^* и его среднему составу \bar{c}^* .

Пример использования данного подхода к определению параметров критического зародыша приведен на рис. 4 для $\varepsilon = 0.25$, $k_{\max} = 1.2a^{-1}$ и размера области моделирования $256a \times 256a \times 512a$. Как следует из рисунка, рассматриваемые зависимости работы формирования зародыша от размера и среднего состава имеют выраженные максимумы. Соответствующие значения параметров критического зародыша, определенные по рис. 4 составляют: $\bar{W}^* \sim 0.029k_B T_C$, $R^* \sim 3.2a$, $\bar{c} \sim 45 \text{ at\%}$. Рассчитанное значение работы зародышеобразования согласуется с расчетами, полученными

с помощью решения стационарного уравнения Кана-Хилларда [3]: $\bar{W}^* \sim 0.031k_B T_C$ [10].

Таким образом, определяя параметры критического зародыша можно установить скорость нуклеации в виде (1), где в качестве X_C^* следует принять концентрацию зародышей, имеющих размер и состав больше полученных критических значений: $R > R_C^*$, $\bar{c} > \bar{c}^*$.

По аналогии с рис. 3 аппроксимируем скорость нуклеации с помощью линейной зависимости от степе-

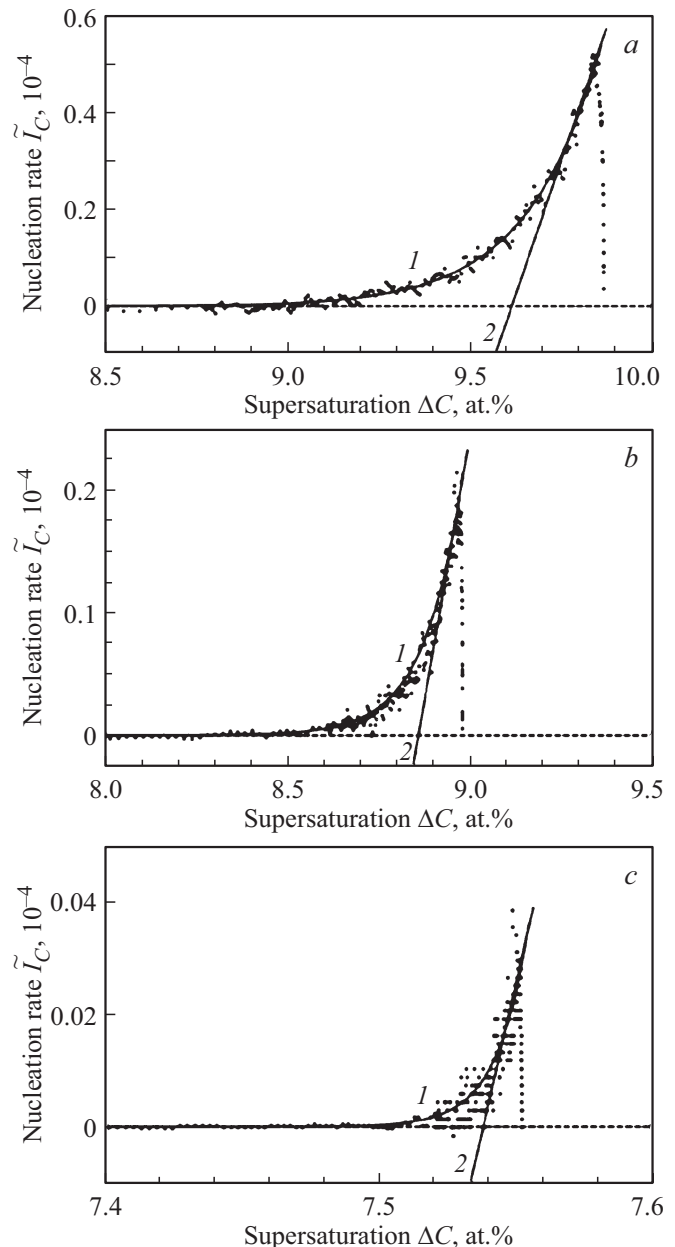


Рис. 3. Зависимость измеряемой скорости зарождения $\tilde{I}_C = I_C v_0 a^2 / (2k_B T M)$ от степени пересыщения Δc в сплаве с составом $c_M = 16 \text{ at\%}$ для различных температур T^* : *a* — $T^* = 0.65$, *b* — $T^* = 0.67$, *c* — $T^* = 0.7$. Точки — результат решения уравнения (4). Сплошные линии: 1 — степенная аппроксимация (*a* — $\tilde{I}_C \approx \Delta c^{49.06}$, *b* — $\tilde{I}_C \approx \Delta c^{86.38}$, *c* — $\tilde{I}_C \approx \Delta c^{656.80}$), 2 — линейная аппроксимация.

ни пересыщения (см. также [5]). Учитывая наличие инкубационного времени в виде (2), можно получить удобную формулу для приближенного расчета скорости нестационарной нуклеации

$$I_C^* = I_0^*(C_M - C_I^*) \exp\left(-\frac{t_i}{t}\right), \quad (7)$$

где C_M — среднее значение состава матрицы, зависящее от времени t , C_I^* — равновесный состав матрицы над поверхностью критического зародыша. Определение постоянных параметров t_i и I_0^* может быть выполнено путем сравнения скорости формирования зародышей, полученной с помощью (7), и результатов решения уравнения (5). Пример определения параметров скорости зарождения приведен на рис. 5, *a, b* (см. также [10]). Параметры скорости зарождения в (7) составили: $\tilde{I}_0^* = 0.5 \cdot 10^{-4}$, $\tau_i = 164.9$ для $c_M = 12$ at%; $\tilde{I}_0^* = 8.5 \cdot 10^{-4}$, $\tau_i = 134.2$ для $c_M = 13$ at%; $\tilde{I}_0^* = 28 \cdot 10^{-4}$, $\tau_i = 116.9$ для $c_M = 14$ at%. Как и ожидалось, увеличение концентрации растворенного компонента при неизменной температуре приводит к росту предэкспоненциального множителя \tilde{I}_0^* и уменьшению инкубационного времени τ_i .

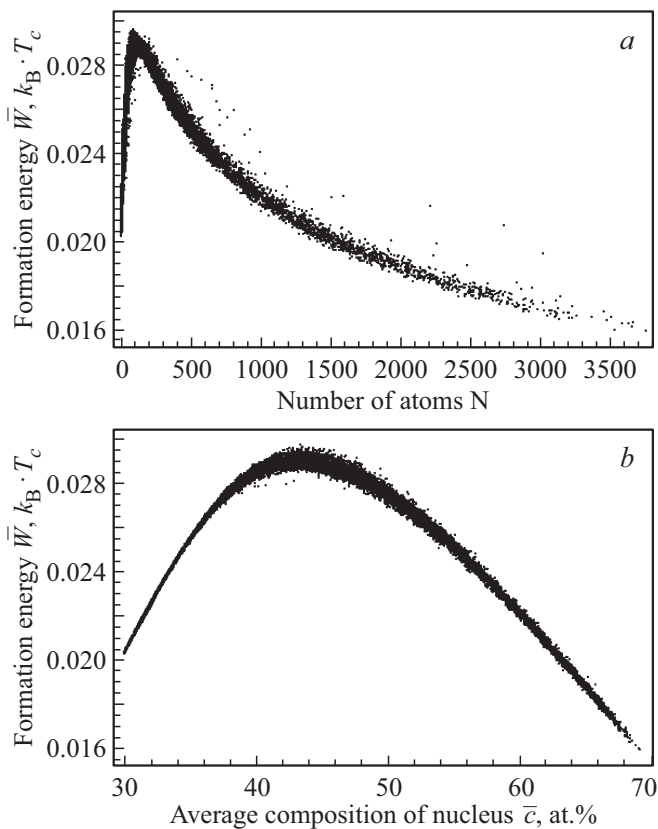


Рис. 4. К определению характеристик критического зародыша с помощью уравнения Кана–Хилларда–Кука в сплаве $c_M = 12$ at% при $T^* = 0.6896$, $\varepsilon = 0.25$, $k_{\max} = 1.2a^{-1}$. Показана зависимость работы формирования зародыша \bar{W} от количества атомов в зародыше (*a*), а также от состава зародыша (*b*).

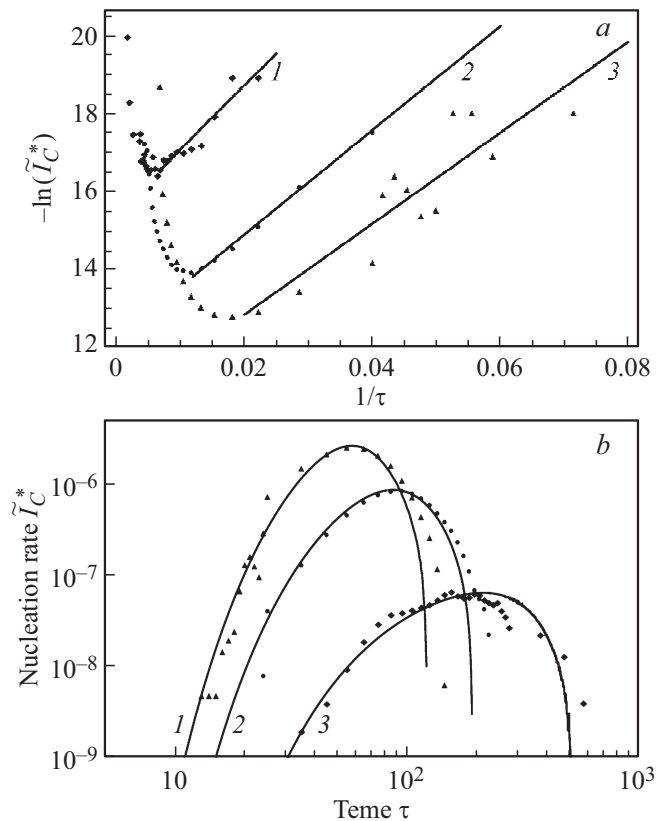


Рис. 5. Зависимость скорости нуклеации в безразмерных единицах $\tilde{I}_C^* = I_C^* v_0 a^2 / (2k_B T M)$ от времени τ при температуре $T^* = 0.6896$ для сплавов с составами: 1 — $c_M = 12$ at%, 2 — $c_M = 13$ at%, 3 — $c_M = 14$ at%. *a* — определение параметров аппроксимации τ_i и \tilde{I}_0^* . *b* — результаты расчета зависимости скорости нуклеации \tilde{I}_C^* от времени [10].

Разработанный подход по определению скорости зарождения и полученная аппроксимация (7) может быть использована для построения системы кинетических уравнений, описывающих фазовый переход как блуждание закритических зародышей в пространстве размеров [10,12]. При этом кинетические коэффициенты определяются с помощью детерминированного или стохастического уравнения Кана–Хилларда вместо уравнения нормальной диффузии, используемого в классической теории нуклеации.

4. Выводы

В работе предложен подход к анализу ранней стадии фазового перехода первого рода, который позволяет рассчитывать характеристики критического зародыша (размер, состав, работу формирования) и скорость зарождения непосредственно из решения детерминированного или стохастического уравнения Кана–Хилларда. Расчет данных величин может быть выполнен при известных параметрах взаимодействия между компонентами систе-

мы, использование каких-либо дополнительных приближений не требуется.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0004-2019-0001), Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ульяновской области (проект № 18-42-732002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Aaronson, M. Enomoto, J. Lee. Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton. (2010). 667 p.
- [2] D. Kashchiev. Nucleation. Basic Theory with Applications. Butterworth-Heinemann: Eastbourne. (2000). 551 p.
- [3] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. J. Chem. Phys. **31**, 688 (1959).
- [4] J. Cahn. Acta Met. **9**, 795 (1961).
- [5] P.E. Lvov, V.V. Svetukhin. Modelling Sim. Mater. Sci. Eng. **25**, 075006 (2017).
- [6] P.E. Lvov, V.V. Svetukhin. Modelling Sim. Mater. Sci. Eng. **26**, 045001 (2018).
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука. М. (1976). 586 с.
- [8] L.-Q. Chen, J. Shen. Comput. Phys. Commun. **108**, 147 (1998).
- [9] P.C. Hohenberg, B.I. Halperin. Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).
- [10] P.E. Lvov, V.V. Svetukhin. Modelling Sim. Mater. Sci. Eng. **27**, 025002 (2019).
- [11] J. Fan, M. Sammalkorpi, M. Haataja. Phys. Rev. E **81**, 011908 (2010).
- [12] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **57**, 1192 (2015).

Редактор Ю.Э. Китаев