

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Державний заклад
“Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського”**

БЕЗПАЛЬЧУК ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 539.2, 544.01

**МУЛЬТИМАСШТАБНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОУТВОРЕННЯ В
БІНАРНИХ НАНОСИСТЕМАХ ІЗ ГЦК СТРУКТУРОЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики Черкаського національного університету імені Б. Хмельницького, Міністерства освіти і науки України.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук, професор
Гусак Андрій Михайлович,
Черкаський національний університет
імені Б. Хмельницького,
професор кафедри фізики

кандидат фізико-математичних наук, доцент
Богатирьов Олександр Олегович,
Черкаський національний університет
імені Б. Хмельницького,
доцент кафедри прикладної математики та
інформатики

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий
співробітник
Макогон Юрій Миколайович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»,
професор кафедри фізики металів

доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник
Радченко Тарас Михайлович,
Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова
НАН України,
провідний науковий співробітник відділу теорії
металічного стану

Захист дисертації відбудеться «13» вересня 2017 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.053.07. у Південноукраїнському національному педагогічному університеті імені К.Д. Ушинського, 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26, аудиторія 52.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К.Д. Ушинського, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 36.

Автореферат розісланий « 9 » серпня 2017 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,

О. Х. Тадеуш

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Останні 20 років розвиток фізики та хімії матеріалів пов'язаний, у першу чергу, із використанням нанорозмірних систем, зокрема в мікроелектроніці та фотоніці. Зокрема, характерні розміри металевих з'єднань в інтегральних мікросхемах зменшились від мікрон до десятків нанометрів, розміри припойних з'єднань зменшились від сотень мікрон до порядку 1 мікрону. Для прогнозування роботи таких систем звичні методи математичної фізики, що базуються на феноменологічних рівняннях дифузії, теплопровідності, механіки суцільних середовищ, теорії пружності, не завжди можуть бути застосовані. З іншого боку, поведінка систем із кількох сотень атомів вже може бути безпосередньо змодельована першопринципними теоріями рівня квантової механіки. Це стосується, зокрема, моделювання фазових перетворень і реакційної дифузії у нанорозмірних системах. При цьому на перший план виходить мультимасштабне моделювання сучасних функціональних матеріалів і, зокрема, наноматеріалів.

Мультимасштабне моделювання процесів на атомному рівні почало інтенсивно розвиватись в останні десятиріччя ХХ століття у зв'язку з прогресом у швидкодії та пам'яті обчислювальних машин. Ідея мультимасштабності полягає в тому, що більшість реальних фізичних процесів характеризуються ієрархією характерних часів. Якщо говорити про кристалічні сплави, то найменший характерний час ієрархічного ланцюжка характерних часів відповідає пристосуванню електронної конфігурації до фіксованого положення ядер атомів кристалу. Цей час релаксації, зазвичай набагато менший, ніж дебаєвський період, тобто характерний час коливань атомів. Ця нерівність використовується в наближенні Борна-Оппенгеймера, яка є основою сучасної фізики твердого тіла і зокрема методу молекулярної динаміки. Завдяки вказаній нерівності кінетика релаксації електронної підсистеми до зміщень ядер не розглядається, натомість вважається, що в кожен момент часу електронна конфігурація вже прийшла до оптимальної. В свою чергу, характерний час коливань атомів навколо положення рівноваги набагато менший характерного часу одного атомного стрибка. Ця нерівність є основою використання кінетичного методу Монте-Карло, в якому порівнюються лише стани системи до атомного стрибка і після нього (або в сідловій точці стрибка). В свою чергу, характерний час атомного стрибка набагато менший, ніж час помітного під мікроскопом просування дифузійної зони, хоча б на мікрон (хвилини або години). Ця остання нерівність дає можливість для переходу від Монте-Карло до феноменологічної теорії дифузії та феноменологічної теорії впорядкування, і також рівнянь нерівноважної термодинаміки (рівняння Онзагера та Фіка). Найбільш чітко ідею ієрархії характерних часів і побудований на цьому метод скорочення описів сформулював М. М. Боголюбов старший. Для проблем моделювання атомної міграції та фазових перетворень мультимасштабність в ідеалі означає, що першопринципні методи дають можливість встановити ефективні багаточастинкові потенціали (методу зануреного атому). Ці потенціали можна використати двояко: 1) з допомогою цих потенціалів (молекулярна статика) можна визначити енергії кристалу перед стрибком атома і в момент стрибка в сідловій конфігурації, з іншого боку, їх можна використати для встановлення частот стрибків динамічним методом (класичний МД) і активаційних бар'єрів. Передекспоненційні

множини та енергії в метастабільних конфігураціях є матеріалом для переходу до Кінетичного Монте Карло (КМК). Використання КМК дозволяє знайти коефіцієнти дифузії мічених атомів та іноді коефіцієнти взаємної дифузії, як функції від температури і концентрації. І зрештою, саме ці коефіцієнти використовуються у феноменології для розрахунку, наприклад, кінетики росту фазового прошарку.

В нашій роботі ми будемо не лише використовувати зазначену ідеологію, але і запропонуємо як альтернативу до методу КМК – Стохастичний кінетичний середньопольовий метод (Stochastic Kinetic Mean Field method – SKMF).

В роботі зроблена спроба розвинути і застосовувати згадані методи до конкретних сплавів з ГЦК структурою, які є технологічно важливими. Це в першу чергу жароміцний сплав Ni_3Al з ГЦК структурою $L1_2$ та магнітний сплав $FePt$ з ГЦК структурою $L1_0$, який має значні перспективи використання для щільного запису інформації (разом зі сплавом $FePd$). Слід також зазначити, що система Ni/Al є на даний момент основною для застосування реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), який вже зараз використовується в процесах з'єднання матеріалів, зокрема для локального розігріву припоїв у місцях з'єднання. При цьому ми використовуємо парні енергії взаємодії, підібрані в рамках методів МД і КМК в роботах польських, французьких і австрійських фізиків.

Перелічені вище особливості доводять, що крім самої ідеї мультимасштабності, дуже важливим і актуальним є детальний аналіз окремих рівнів мультимасштабності. Дана робота, сподіваємося, може стати кроком для подальшого об'єднання різних етапів мультимасштабності і повного мультимасштабного опису прогнозування виготовлення та експлуатації мікроелектронних пристроїв та сучасних функціональних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності кафедри фізики Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького. Основні результати отримані в рамках виконання наступних тем:

1. “Вплив дефектної структури на пороутворення, течію решітки та на конкуренцію фаз при взаємній дифузії” (2015-2017 pp., № ДР 0115U000638);
2. “Experimental investigation and modelling of nanoscale solid state reactions with high technological impact” FP7-PEOPLE-2013-IRSES-Project: EXMONAN (EC Grant No: 612552)

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка комп'ютерних моделей для основних етапів мультимасштабного моделювання нанесення, дифузійної взаємодії та впорядкування нанорозмірних плівок, та демонстрація їх застосування на прикладі технологічно важливих систем $Ni-Al$ і $Fe-Pt$. Для досягнення мети дослідження були поставлені наступні завдання:

1. На першому рівні мультимасштабного моделювання (від десятків фс до десятків нс) застосувати метод молекулярної динаміки з використанням моделі зануреного атома. З'ясувати вплив основних параметрів наплення наноплівки в системі $Ni-Al$ на послідовність та кінетику фазоутворення при подальшому відпалі.

2. З'ясувати можливість утворення метастабільної неупорядкованої фази на початковій стадії реакції дифузії між наноплівками Ni та Al.
3. На другому рівні мультимасштабного моделювання (від десятків нс до мікросекунд) розробити альтернативний до методу Кінетичного Монте-Карло кінетичний середньопольовий метод моделювання дифузії та впорядкування в сплавах, з урахуванням флуктуацій (частот атомних стрибків), який зберіг би основні позитивні риси КМК, але при цьому був би значно економнішим в сенсі машинного часу та швидкодії.
4. Модифікувати існуючі кінетичні середньопольові методи для обмінного механізму дифузії на вакансійний механізм дифузії з використанням квазістаціонарності вакансійної підсистеми.
5. Застосувати модифіковані методи для опису дифузії та кінетики упорядкування в ГЦК структурах типу $L1_0$, $L1_2$ з урахуванням нанорозмірних та поверхневих ефектів.
6. На третьому рівні мультимасштабного моделювання (від мікросекунд і більше) встановити кореляцію між характером часової залежності температури в СВС реакціях і морфологією реакційної зони та послідовністю фазоутворення.

Об'єктом дослідження є нанорозмірні плівки в мультишарових фоліях для СВС реакцій та нанорозмірні біметалеві плівки для магнітного запису інформації.

Предметом дослідження є кінетика нанесення, атомної міграції, та фазових перетворень у нанорозмірних плівках.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань використано наступні методи: класичний метод молекулярної динаміки, звичайний та спеціально розроблений стохастичний середньопольовий кінетичний метод, кінетичний метод Монте-Карло, адаптивний метод аналізу найближчих сусідів атомів (a-CNA – Adaptive Common Neighbor Analysis, в рамках програмного пакету OVITO), спеціально розроблена модифікація комп'ютерного варіанту методу мічених атомів.

Наукова новизна отриманих результатів.

У рамках дисертаційного дослідження вперше отримано такі нові результати:

1. У тонкоплівковій системі Ni-Al порядок фазоутворення при відпалі напилених плівок визначається: а) температурою підкладки в процесі напилення, б) послідовністю напилення, в) орієнтацією підкладки. Зокрема, напилення Ni на холодну підкладку Al надалі в процесі відпалу призводить до утворення неупорядкованого (скоріше за все рідкого) розчину як першої (проміжної) стадії реакційної дифузії. Напилення на гарячу підкладку призводить до утворення упорядкованої фази вже в процесі напилення, яка далі (при подальшому відпалі) стає бар'єрною.

2. Метод КМФ та його модифікація SKMF вперше застосовані до вакансійного механізму дифузії із використанням наближення квазістаціонарності вакансійної підсистеми, що дає можливість суттєво збільшити крок про часу при розрахунку кінетики дифузійних процесів.

3. Додавання шуму частот в кінетичні рівняння середнього поля дозволяє коректно промоделювати фазові перетворення 1-роду в сплаві (які потребують

подолання активаційного бар'єру). Врахування шуму дозволяє передбачити і описати наступні нові явища:

- а) “квантова” коалесценція в 1D структурі на завершальній стадії спінодального розпаду в нанодротинці;
- б) розповсюдження фронту переорієнтації структури $L1_0$ із вільної поверхні в середину зразка;
- в) наявність порогового значення шуму, нижче якого розпад із виділенням упорядкованої фази у скінченному нанооб'ємі не відбувається.

4. Зменшення розмірів наночастинки суттєво зменшує величину параметру порядку в області упорядкування, хоч і мало впливає на величину критичної температури.

5. Вперше метод SKMF застосовано для одночасного визначення кінетики дифузії мічених атомів і впорядкування в структурах типу $L1_2$ і $L1_0$, при цьому прогнозується:

- а) суперпозиція двох часів релаксації при впорядкуванні структури $L1_2$ за вакансійним механізмом;
- б) вищий коефіцієнт дифузії мічених атомів та нижча енергія активації у атомів більшості;
- в) анізотропія дифузії мічених атомів в структурі $L1_0$.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Отримані моделі і результати із впливу температури підкладки та її орієнтації на реакційну здатність отриманих мультишарів дозволяють оптимізувати технологію виготовлення мультишарових фолій для подальших застосувань з СВС реакціями.
2. Спрогнозована в роботі, переорієнтація порядку в при поверхневих шарах фази $L1_0$ може стати визначальним фактором в технології отримання та використання магнітних плівок запису інформації.
3. Розроблений у роботі спрощений метод SKMF може бути широко використаний у багатьох модельних розрахунках процесів реакції та фазових перетворень зі значною економією машинного часу і обчислювальних ресурсів.

Особистий внесок здобувача. У всіх наукових працях опублікованих у співавторстві, дисертант брав участь у постановці та обґрунтуванні задач, у проведенні числових розрахунків, оформленні наукових публікацій та комп'ютерній обробці результатів.

Розробка методу SKMF і його модифікацій виконувалась в університеті Дебрецена (Угорщина) спільно з науковим керівником, доц. М.О. Пасічним, д.н. З. Ерделі та Я. Томанном. Моделювання та аналіз упорядкування системи Fe-Pt виконувалось в Ягелонському університеті (Польща) спільно з науковим керівником і проф. Р. Козубським. У роботі [1, 15] дисертант брав участь у постановці задач, написав програмне забезпечення та провів комп'ютерні експерименти із кінетики спінодального розпаду в 1D, 2D та 3D структурах, брав участь к співставленні нового методу і КМК, розрахунку кінетики зародкоутворення. У роботах [2, 6, 10-12] проводив моделювання процесу наплення методом МД в системі Ni-Al при різних

режимах напилення, чисельній обробці результатів. У роботах [3, 4, 8, 14] написав програмне забезпечення для модифікації методу SKMF з вакансійним механізмом дифузії, проводив комп'ютерні експерименти із впорядкування і спінодального розпаду в наносистемах з ГЦК структурою. У роботі [9, 13] написав програмне забезпечення та провів комп'ютерні експерименти дифузії мічених атомів в системах з $L1_2$ структурою. У роботі [5] провів обчислювальні розрахунки температурного профілю для різних моделей морфології фазоутворення при екзотермічній реакції. У роботі [7] написав програмний комплекс для проведення розрахунку теплових полів та моделювання процесу пайки в багатофазній системі з нестационарними умовами нагрівання.

Обґрунтованість і достовірність наукових результатів підтверджується:

1. На першому рівні мультимасштабного моделювання: багатократною перевіркою як самого методу МД так і багаточастинкових потенціалів в роботах вітчизняних і зарубіжних науковців.
2. На другому рівні мультимасштабності: співставленням результатів розрахунків за методами КМК і SKMF. Також експериментальним спостереженням приповерхневої переорієнтації в системах Fe-Pt.
3. На третьому рівні мультимасштабності: багатократною перевіркою феноменологічних рівнянь теплопровідності, дифузії та реакції.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати досліджень, які викладені в дисертаційній роботі, були представлені на міжнародних наукових конференціях:

1. II міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології в освіті, науці і техніці” (ІТОНТ-2014), Черкаси, Україна, 24-26 квітня, 2014;
2. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014), Muenster, Germany, 17-22 August, 2014;
3. International Conference “Smart functional materials for shaping our future” (SMART-2014), Debrecen, Hungary, 19-20 September, 2014;
4. Міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” присвяченої 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна, 25-27 травня, 2016;
5. 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016), 26-30 June, 2016, Split, Croatia;
6. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2017), Haifa, Israel, 7-12 May, 2017.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 15 роботах, з них: 9 статей в періодичних виданнях, рекомендованих МОН України до публікації матеріалів дисертації, у міжнародних журналах та у вигляді 6 тез у збірниках праць міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел, що складається із 144 найменувань. Повний обсяг роботи становить 151 сторінку друкованого тексту, що містить 64 рисунки та 1 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, вибір об'єкту та предмету досліджень, обрані методи проведення досліджень. Розглянуті питання наукової новизни та практичного значення одержаних результатів. Наведені дані про апробацію результатів досліджень, особистий внесок, кількість публікацій та структуру дисертації.

У **першому розділі** зроблений огляд сучасних методів на різних рівнях мультимасштабного моделювання, огляд експериментальних методів нанесення покриттів та утворення мультишарових фолій, огляд сучасних уявлень про кінетику фазових перетворень у системах, огляд робіт із моделювання ролі нерівноважних вакансій у процесах взаємної і реакційної дифузії.

Серед моделювальних методів детально аналізуються:

1. основи методу молекулярної динаміки;
2. основи методу КМК, з використанням стандартного алгоритму RTA (Residence Time Algorithm), а також класичних алгоритмів Метрополіса та Глаубера;
3. крім того, описується розвинута Ж. Мартеном і групою угорських фізиків (З. Ерделі, Д. Беке) модифікація методу середнього поля. Автор модифікації Ж. Мартен розглядав лише квазіодновимірний випадок, але в 2013 році дана модель була узагальнена на тривимірний випадок. Головною позитивною рисою цього методу, крім швидкодії, є автоматичне самоузгоджене врахування впливу локального оточення на енергетичні бар'єри атомних стрибків. При цьому у граничному випадку термодинамічної рівноваги цей метод зводиться до відомого розподілу Больцмана.

Серед експериментальних методів нанесення плівок розглядаються особливості і можливості методів магнетронного розпилення, термовакuumного методу напилення, катодного і реактивного іонно-плазмового розпилення і ін.

У цій частині розглядається відома класифікація Мовчана, яка пов'язує структуру осаджених плівок із швидкістю осадження і з температурою підкладки. Оскільки в роботі будуються моделі фазових перетворень, які можуть починатись ще в процесі осадження і далі продовжуватись в процесі відпалювання, то у першому розділі розглядаються концепції конкуренції фаз, зокрема пригнічення стабільних фаз і тимчасового росту метастабільних фаз. На початкових стадіях реакційної дифузії в наносистемах важливу роль відіграють нерівноважні ефекти, зокрема, значні локальні відхилення концентрацій вакансій від рівноважних значень. Подібні ефекти призводять до того, що на початкових стадіях дифузії ці процеси керуються не швидким, а повільним компонентом.

В **другому розділі** ми розглядаємо залежність структури та інших параметрів осаджених плівок від характеристик осадження (температура підкладки, швидкість осадження, орієнтація підкладки, послідовність осадження). Нагадаємо, що характер взаємодії між плівками мультишарової фольги, наприклад, у процесі СВС кардинально залежить від способу утворення та умов їх зберігання. Для з'ясування причин вказаних ефектів необхідно 1) – зрозуміти, як умови напилення впливають на структуру плівок, 2) – як отримана структура плівок впливає на кінетику та послідовність фазоутворення при відпалюванні плівок. Ці питання природнім чином

постали в зв'язку із інформацією від експериментаторів, які стверджують, що плівки різних виробників мають зовсім різні властивості, крім того, навіть плівки одного виробника нерідко згорають по різному.

Для дослідження початкової стадії процесу використовуємо результати «нульового поверху» мультимасштабного моделювання у вигляді ЕАМ потенціалу Ю. Мішина для системи Ni/Al. Цей потенціал застосовується для методу МД («перший поверх»), яким ми описуємо процеси наплення мультишарових фольг Ni/Al та початкові стадії реакції у цих фольгах. Нашим основним завданням було перевірити, як впливає стан підкладки і умови наплення на процес фазоутворення під час наплення і при здійсненні подальшого відпалу.

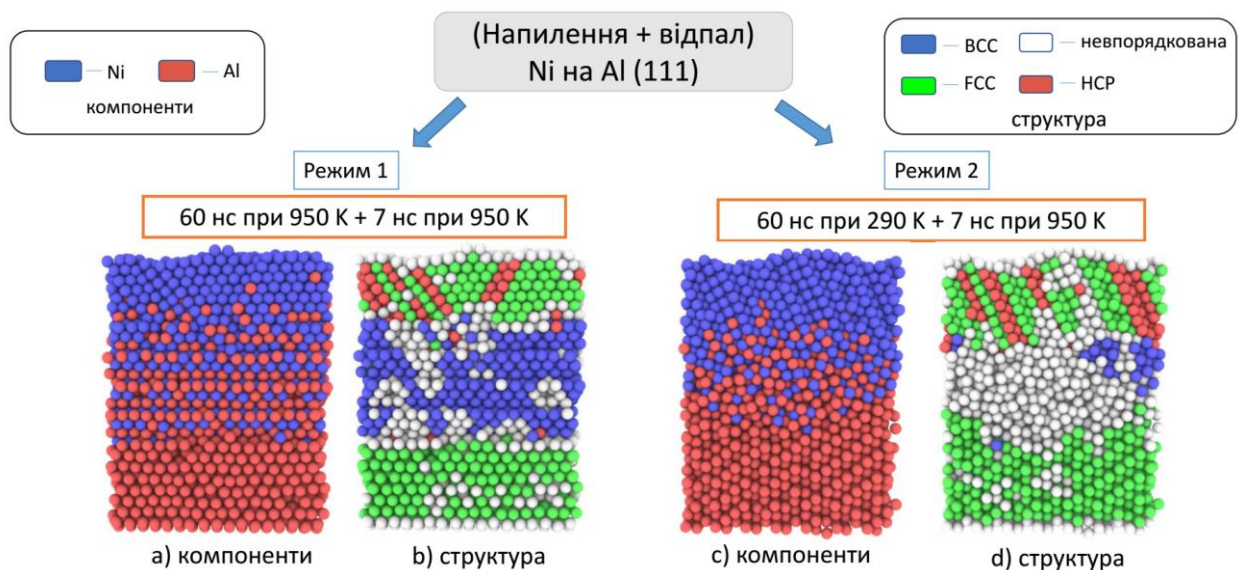


Рис.1 Деревовидна структура результатів МД моделювання після наплення атомів Ni на ГЦК підкладки з атомів Al і подальшого відпалу у випадку орієнтації (111). Тип атомів (а, с) та структурний аналіз (b, d).

Моделювання відбувалось у два режими: режим 1 – атоми “напилювались” на готову підкладку з ГЦК структурою (з густиною наплення 3.33×10^9 атомів/($\text{nm}^2 \cdot \text{c}$)) з температурою 950К або 290К, режим 2 – весь зразок “відпалювався” при температурі 950К (рис. 1).

Першою умовою режиму наплення, яка розглядалась, була температура підкладки. Якщо на стадії наплення температура підкладки була високою (950К), то під час наступного відпалу в зоні контакту утворювалась ОЦК фаза NiAl. Якщо на стадії наплення температура підкладки була низькою(290К), то під час наступного відпалу в зоні контакту утворювалась неупорядкована фаза.

При зміні густини наплення до 1.6×10^9 атомів/($\text{nm}^2 \cdot \text{c}$) і повторення модельних експериментів, отримані результати були практично такими ж: утворення ОЦК фази NiAl при напленні на гарячу підкладку і неупорядкованої фази при напленні на холодну. Тому друга умова наплення (густина потоку наплення) за вибраних нами значень практично не вплинула на кінцевий стан системи.

Далі було змінено орієнтацію підкладки з початкової (001) на (111) і повторено моделювання. Результати виявились якісно схожими, але зони ОЦК фази і неупорядкованої фази на контактні помітно розширились, що пов'язано із нерівністю

(дефектністю) поверхні підкладки з орієнтацією (111). При напиленні Ni на Al значний ступінь перемішування досягався в самому процесі напилення за рахунок сурфактантного ефекту: оскільки Al легкоплавкий і має менший поверхневий натяг, то атоми Al намагаються розміститись на поверхні.

Останньою умовою впливу, що перевірялась, була послідовність напилення. Атоми Al напилювались на ГЦК підкладку Ni, в результаті чого у випадку напилення на холодну підкладку, після наступного відпалу, утворилась неупорядкована фаза, як і у випадку напилення Ni на Al. У випадку напилення на гарячу підкладку подальшої реакції при подальшому відпалі майже не відбулося, що можна пояснити малодфектною поверхнею підкладки, малою проникністю Al (через більші розміри атомів), та тугоплавкістю нікелю (рис. 2).

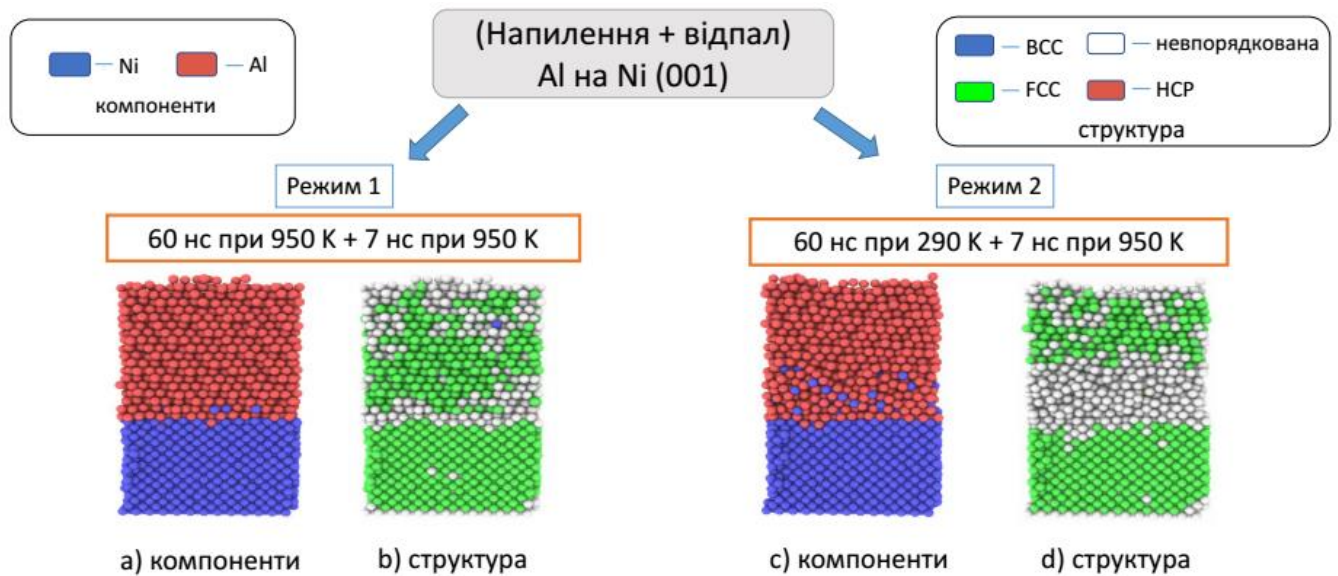


Рис.2 Деревовидна структура результатів МД моделювання після напилення атомів Al на ГЦК підкладку з атомів Ni і подальшого відпалу для орієнтації (001).

У всіх випадках напилення на холодну підкладку, після наступного відпалу у нас утворилась неупорядкована фаза, яку було проаналізовано детальніше. Для цього один із зразків був поділений на три частини, для кожного з яких була обчислена радіальна функція розподілу (РФР):

- нижня область, яка містить атоми алюмінію, що належать підкладці;
- контактна область, що складається з атомів алюмінію та нікелю;
- верхня область, яка містить атоми нікелю, що осіли наприкінці напилення.

При порівнянні РФР для трьох областей було помічено зміну форми графіка для середнього прошарку (атоми у зоні контакту). В областях із кристалічними Ni та Al РФР має багато піків відповідно до координаційних сфер ґратниці ГЦК. РФР для шару з неупорядкованою структурою показує лише два явних піки, не рахуючи першого, що може свідчити про наявність рідкої фази. В додаток до цього було виміряно коефіцієнти дифузії нікелю і алюмінію в неупорядкованій фазі. Коефіцієнт дифузії для алюмінію $D_{Al} = 1.905 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а для нікелю $D_{Ni} = 8.994 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Коефіцієнт дифузії порядку $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ є типовим для рідкого розчину, тому з часткою ймовірності можна сказати, що неупорядкований шар, що утворився в результаті реакції плівок Ni та Al, є рідким розчином.

Варто зауважити, що у всіх випадках розглядалось утворення лише першої фази: рідкого розчину нікелю з алюмінієм або фази NiAl (що утворилась під час наплення при високій температурі підкладки). Але подальша еволюція системи суттєво залежить від того, якою саме буде перша фаза. У випадку фази NiAl, що сформувалась в процесі наплення, наступна фаза має виникнути на інтерфейсі між B2 і алюмінієм через механізм реакційної дифузії. У випадку ж рідкої фази наступна фаза виникне через механізм преципітації з перенасиченого рідкого розчину.

У **третьому розділі** викладаються основи нового методу SKMF, його модифікацію для дифузії мічених атомів та вакансійного механізму, приклади застосування до спінодального розпаду у наночастинках та нуклеації. В стандартному підході мультимасштабного моделювання над методом молекулярної динаміки (на «другому поверсі» мультимасштабного моделювання) розташовується Кінетичний метод Монте-Карло. Однак ми пропонуємо альтернативу цьому методу – SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field model), метод, який протягом останніх двох років був розвинутий у співпраці фізиків Черкас та Дебрецена. Цей метод ґрунтується на класичних роботах Ж. Мартена, Д. Беке та З. Ерделі, але суттєво відрізняється введенням шуму частот стрибків, що кардинально розширює можливості методу і дозволяє описувати фазові переходи першого роду.

Основною ідеєю кінетичної моделі середньопольового наближення є опис вузла кристалічної решітки одночасно, як окремого атома, і як окремої комірки об'ємом в один атом. Вузлу можуть приписуватись певні макроскопічні параметри (в даному випадку концентрація). Основним поняттям моделі є «сірий вузол» («сірий атом») – вузол, концентрація в якому знаходиться в межах від 0 або 1. Концентрація в цій моделі розглядається не як концентрація в істинному значенні цього слова (частка атомів певного сорту у фізично малому об'ємі), а як певна ймовірність знаходження атома конкретного сорту в даному вузлі решітки. В даній моделі, фактично, для кожного атома розглядається усереднення по статистичному ансамблю.

Швидкість зміни концентрації в кожному вузлі i тривимірної сітки з урахуванням введення шуму в кінетичну середньопольову модель буде визначатись, так само, із закону збереження речовини і балансу локальних вхідних і вихідних потоків у кожному вузлі (для випадку обмінного механізму дифузії):

$$\frac{dC_i}{dt} = - \sum_{k=1}^Z \left[C_i (1 - C_k) \left(\Gamma_{i,k}^{mean-field} + \delta \Gamma_{i,k}^{Lang} \right) - (1 - C_i) C_k \left(\Gamma_{k,i}^{mean-field} + \delta \Gamma_{k,i}^{Lang} \right) \right] \quad (1)$$

де Γ_{ik} – частота стрибків атомів сорту A з даного вузла в вузол k-го сусіда (і одночасно зворотних стрибків атомів сорту B), яка визначається як:

$$\Gamma_{i,k}^{mean-field} = \nu \exp \left(- \frac{E^{saddle} - E_{ik}^{before}}{k_B T} \right), \quad (2)$$

де E^{saddle} приймається однаковою для всіх стрибків, а $E_{ik}^{before} = E_i^A + E_k^B$ – енергія взаємодій стрибаючих атомів із сусідами до обміну, k_B – стала Больцмана, а T – значення температури. E_i^A і E_k^B – енергії зв'язку i -того вузла з сусідами коли в даному вузлі знаходиться атом сорту A або B відповідно до ідеології середнього поля.

$$E_i^A = V_{AA} \sum_{in=1}^Z C_{in} + V_{AB} \sum_{in=1}^Z (1 - C_{in}),$$

$$E_k^B = V_{AB} \sum_{kn=1}^Z C_{kn} + V_{BB} \sum_{kn=1}^Z (1 - C_{kn}),$$
(3)

де V_{AA}, V_{AB}, V_{BB} – енергії парної взаємодії компонентів А і В, $\sum_{in=1}^Z C_{in}$ – сума концентрацій найближчих сусідів вузла i , $\sum_{kn=1}^Z C_{kn}$ – сума концентрацій найближчих сусідів вузла k , який у свою чергу є сусідом вузла i .

Якщо ввести значення енергії змішування V і асиметрії M :

$$V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}, \quad M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2},$$
(4)

тоді вирази для (2-3) можна представити як:

$$\Gamma_{i,k}^{mean-field} = \Gamma_0 \exp\left(\frac{\tilde{E}_{i,k}}{k_B T}\right), \quad \tilde{E}_{i,k} = (M - V) \sum_{l=1}^Z C_l + (M + V) \sum_{n=1}^Z C_n.$$
(5)

Варто зауважити, що V у регулярних твердих розчинах - це енергія змішування, а M визначає дифузійну асиметрію.

Останній і найважливіший параметр в рівнянні (1) є $\delta\Gamma_{i,k}^{Lang}$ – доданок шуму, що є стохастичною величиною, яка впливає на середньопольову частоту обмінів:

$$\delta\Gamma_{i,k}^{Lang} = \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \sqrt{3} (2random - 1)$$
(6)

де *random* - це випадкове число на проміжку $[0, 1]$, а A_n – амплітуда шуму. В даній моделі завдяки присутності \sqrt{dt} в знаменнику рівняння (6), асимптотична дисперсія концентрації при фіксованому A_n не залежить від вибраного кроку по часу dt .

В подальшій роботі для методу SKMF були зроблені ряд модифікацій: 1) введення вакансійного механізму дифузії, 2) введення можливості дифузії мічених атомів, 3) введення можливості застосовування до систем з відкритими граничними умовами.

Новий метод був застосований до розпаду в квазіодновимірній дротині, в результаті було помічено стрибкоподібні події попарної коалесценції. Це нове явище, яке необхідно дослідити експериментально, оскільки в квазіодновимірній системі залежність хімічного потенціалу від кривини (причина «нормальної» коалесценції) не може грати ролі. При збільшенні шуму дані стрибки відбуваються швидше. В даному випадку шум дозволяє реалізувати коалесценцію навіть тоді, коли на проміжній стадії вона приводить до зростання вільної енергії замість її зниження (рис. 3).

Також даний метод був застосований до моделювання розпаду з упорядкуванням метастабільного перенасиченого сплаву з концентрацією 7/8, з утворенням фаз АЗВ1 і А. Це було можливим завдяки використанню шуму в симуляції. Було помічено, що існує певне порогове значення амплітуди шуму, нижче якого розпад з упорядкуванням не відбувається (для наших параметрів: $A_n = 0.07$). При збільшенні

шуму вище порогового час затримки зменшується, а залежність логарифму часу від оберненого квадрату амплітуди шуму є близька до лінійної (рис. 4).

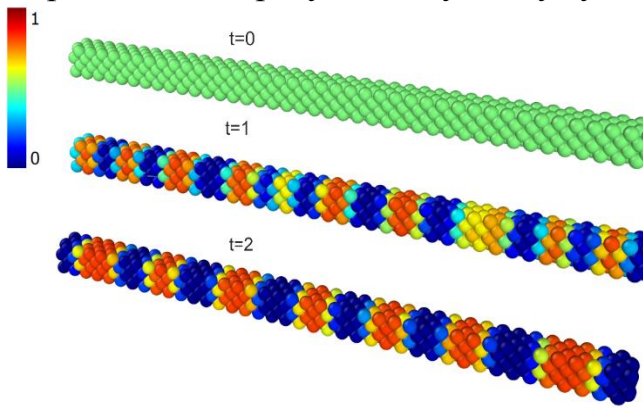


Рис. 3. Спінодальний розпад в квазіодновимірній структурі. Середня концентрація $\bar{c} = 0.5$, енергія змішування $V / kT = 0.3316$, розмір зразка $80 \times 4 \times 4$ атомних площин, $A_n = 0.0, 0.1, 0.2$.

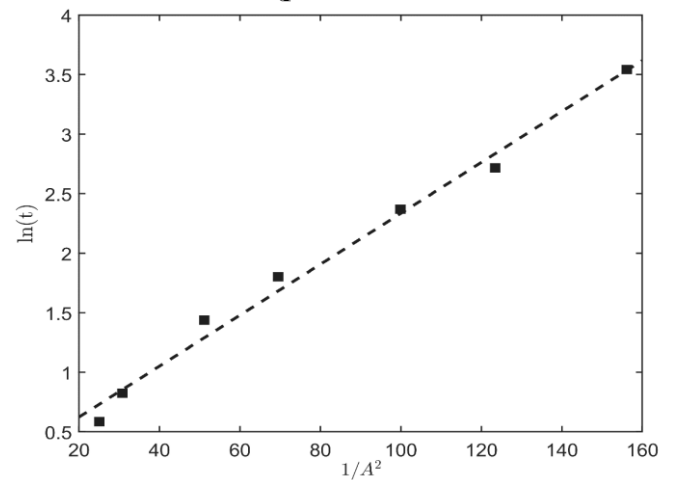


Рис. 4. Залежність логарифма інкубаційного часу формування фази АЗВ1 від оберненого квадрату амплітуди шуму ($\bar{c} = 7/8$).

Даний кінетичний метод порівнювався з аналітичною моделлю регулярного розчину - перевірявся купол розпаду бінодалі методом дифузійних пар із обмеженою розчинністю для ряду температур. Чисельні результати при цьому співпали з точністю $\varepsilon = 1e-5$. Також метод був порівняний на прикладі спінодального розпаду в наночастинці із Кінетичним методом Монте-Карло.

Модифікацію методу на вакансійний механізм дифузії було застосовано до моделювання спінодального розпаду двокомпонентної системи з різною рухливістю компонентів. В результаті було отримано залежність характерної довжини неоднорідності системи та девіації (як характеристики ступеню розпаду компонентів) від часу. Швидкість експоненційного наростання девіації на початковій стадії розпаду визначається повільнішим компонентом (рис. 5-6).

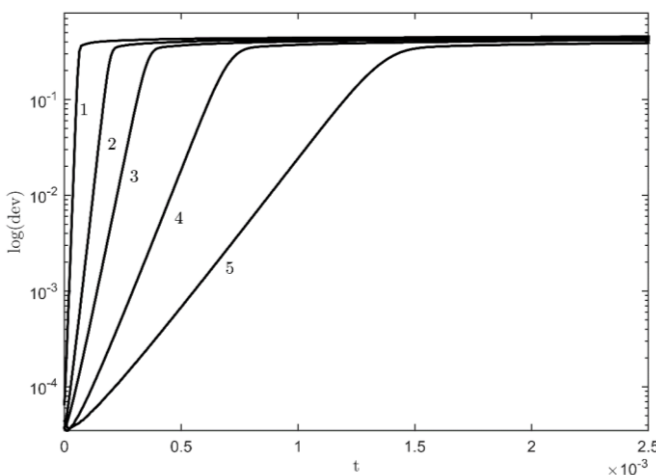


Рис. 5. Залежність логарифму девіації від часу, для різних співвідношень частот: $\nu_B = 1e+13$ Гц; 1) $\nu_A = 1e+13$ Гц, 2) $\nu_A = 0.2e+13$ Гц, 3) $\nu_A = 0.1e+13$ Гц, 4) $\nu_A = 0.05e+13$ Гц, 5) $\nu_A = 0.025e+13$ Гц.

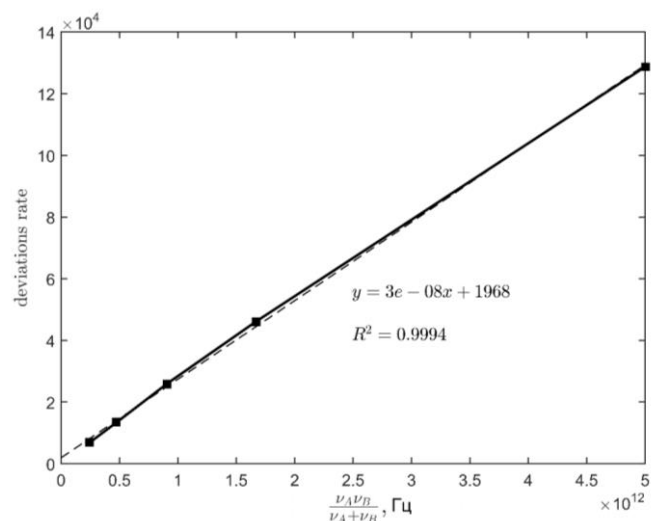


Рис. 6. Залежність швидкості росту логарифму девіації від значення комбінації Назарова-Гурова (Нернста-Планка) $\frac{\nu_A \nu_B}{\nu_A + \nu_B}$

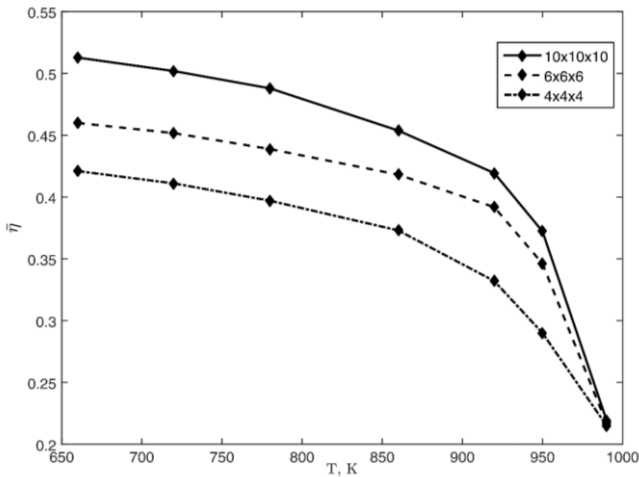


Рис. 7. Залежність локального параметру порядку фази АЗВ1 від температури для різних розмірів наночастинки. (розміри вимірюються кількістю параметрів ґратки).

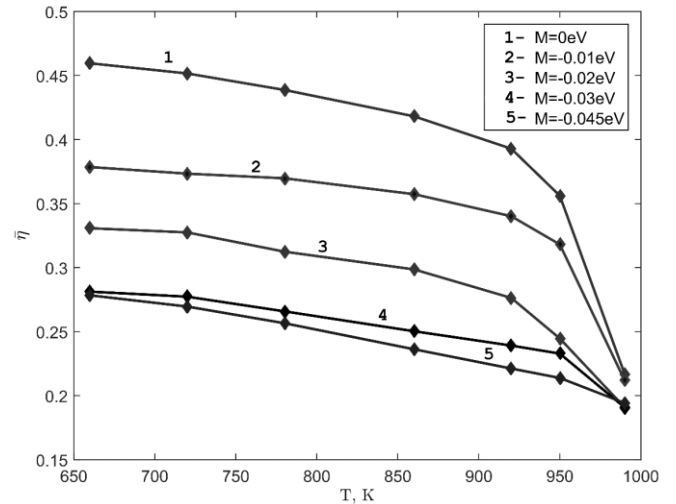


Рис. 8. Залежність усередненого по зразку локального параметру порядку фази АЗВ1 від температури для різних значень асиметрії.

В третій модифікації методу для застосування до систем з відкритими граничними умовами, у схему було додано параметри, які відображають кількість обірваних зв'язків атомів. Дану модифікацію методу було застосовано до вивчення розмірного ефекту при впорядкуванні в наночастинках.

Одна з основних ідей полягає в тому, що найбільш цікавий розмірний ефект може бути у системах із великою дифузійною асиметрією. Різниця парних енергій двох компонентів (А і В) неминуче призводить до сегрегації одного з них на вільній поверхні. Якщо частинка дійсно нанорозмірів, то навіть поверхневої сегрегації досить, щоб суттєво змінювати концентрацію всередині наночастинки. Ця концентрація починає відрізнятися від стехіометричної, що може призвести до одного з двох ефектів: 1) зменшення ступеня порядку, 2) преципітації сусідньої по концентрації фази. Наприклад, якщо в наночастинці з середньою стехіометрією АВ, сегрегує на поверхню компонент В, концентрація А в середині зростає. Якщо відхилення від стехіометрії не дуже велике, то це приводить просто до зменшення порядку в структурі $L1_0$, але після переходу через порогове значення в середині частинки може виникнути зародок АЗВ1 (структури $L1_2$).

Як результат, зменшення розмірів наночастинки (в межах вибраних модельних зразків) суттєво зменшує величину локального параметру порядку. Параметр порядку залежить від дифузійної асиметрії, його значення зменшується зі збільшенням асиметрії за рахунок сегрегації в зразку (рис. 7-8). Сегрегація легкоплавкого компоненту на вільних межах збільшує концентрацію тугоплавкого компонента в середині частинки, при цьому, величина порядку автоматично виявляється менше, ніж у стехіометричному випадку.

В четвертому розділі досліджується застосування нового методу до впорядкування і міграції атомів у ГЦК структурах $L1_2$ і $L1_0$ з конкретними парними енергіями взаємодії, підібраними раніше для систем Ni-Al і Fe-Pt шляхом порівняння моделювання методом КМК з експериментом. Результати моделювання порівнюються, з одного боку, із результатами методу Кінетичного Монте-Карло, а з іншого боку – з експериментальними даними для вибраних систем.

В даній модифікації методу спочатку моделювалась дифузія мічених атомів із двох сусідніх кристалічних площин ГЦК-гратки. Потім на базі отриманих концентраційних профілів мічених атомів знаходились коефіцієнти дифузії для ряду температур, які в подальшому використовувались для знаходження енергії активації. Крім того був введений локальний параметр дальнього порядку, який обчислювався для кожного вузла, після чого бралось усереднення по всьому зразку системи.

Спеціально створений комп'ютерний аналог дифузії мічених атомів був використаний для знаходження енергій активації компонентів та енергії активації кінетики впорядкування у системі Ni3Al (як для обмінного так і вакансійного механізму дифузії). В обох випадках, моделювання дало вищий коефіцієнт дифузії для Ni, що пов'язано з легшою підрешітковою дифузією для атомів Ni в L1₂ структурі Ni3Al (нікелева підрешітка в цій структурі утворює перколяційний кластер). Також отримано вищу енергію активації для мічених атомів Al і її близьке значення до енергії активації кінетики впорядкування. У випадку вакансійного механізму дифузії було встановлено, що релаксація упорядкування наближується функцією з суми двох експонент (для температури T = 800 K значення A₂ ≈ 0.03 і релаксаційний час τ₂ майже в два рази коротший ніж τ₁: τ₂/τ₁ ≈ 0.54).

$$\frac{\eta(t) - \eta(\infty)}{1 - \eta(\infty)} = (1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (7)$$

Ці результати якісно узгоджуються як з експериментальними даними так і з моделюванням методом кінетичного Монте-Карло.

Комп'ютерна модель дифузії мічених атомів була використана у дослідженні анізотропії дифузії в системі FePt з L1₀ структурою. Самодифузія в паралельному напрямку виявилась більшою за самодифузію в перпендикулярному напрямку (для наших параметрів, відношення було близьке до 3, але звичайно, воно може змінюватись із температурою). Дифузія Pt завжди отримувалась більшою за дифузію Fe, для наших параметрів в 3.5–5 разів, що відповідає експериментальним даним. При цьому енергія активації для випадку паралельного напрямку дифузії (швидшої) виявилась нижчою, ніж у випадку перпендикулярного напрямку для обох компонентів, а це вже розходиться з експериментальними даними. Одною з причин цього може бути тетрагональність структури L1₀, через яку міжатомні відстані, у напрямку перпендикулярному до площин АВ є коротшими. Це означає, що для всіх стрибків у паралельному напрямку “вікно” у конфігурації сідлової точки є вужчим, ніж для стрибків у перпендикулярному напрямку. І тому, енергетичний бар'єр у паралельному напрямку в реальному сплаві стає вищим.

У 2005 групою Р. Козубського при моделюванні методом Кінетичного Монте-Карло системи FePt з структурою L1₀, було описано явище переорієнтації площин в цій структурі – коли площини атомів Fe, які спочатку розташовані паралельно до поверхні, з часом змінюють орієнтацію і розташовуються перпендикулярно до поверхні. Дане явище пізніше було підтверджено експериментально групою М. Реннгофера з університету Відня. Методом SKMF було повторено моделювання з параметрами Монте-Карло моделювання. Початковий стан системи являв собою L1₀ впорядковану структуру наноплівки FePt, моноатомні площини якої були паралельні до вільної поверхні (рис. 9).

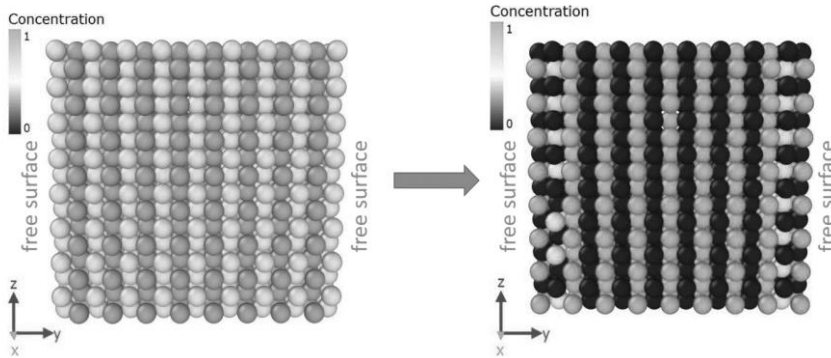


Рис. 9 Переорієнтація Fe-Pt моноатомних площин у $L1_0$ -впорядкованому шарі FePt, початково обмеженому поверхнями з атомів Fe.

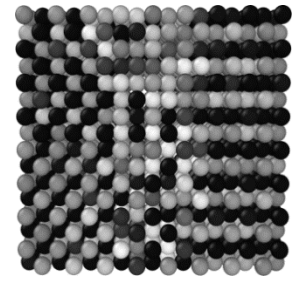


Рис. 10. Поширення переорієнтованого домену з вільної поверхні при амплітуді шуму $A=0.02$

В результаті моделювання, на вільних поверхнях, що склалися з атомів Fe, починався процес переорієнтації. При цьому для початку процесу було достатньо лише початкового шуму в системі. “Фронт переорієнтації” продовжував своє поширення при введенні динамічного шуму в систему (рис. 10).

В п'ятому розділі ми підіймаємось на поверх вище (третій), при цьому використовується феноменологічна схема опису дифузії для випадку дифузії з упорядкуванням в адіабатних умовах. В цьому розділі шукаються відповіді на два практичних питання: 1) чи можна підібрати режим спалювання фольги Ni/Al так, щоб виділеного тепла вистачило на розплавлення припою (для утворення з'єднання), але щоб при цьому розігрів оточуючих частин був мінімальним, 2) друге питання – засноване на можливостях, які відкриваються в зв'язку зі створенням черкаською групою фізиків приладу для вимірювання характеристик СВС в процесі згорання, зокрема цим приладом можна вимірювати деталі температурного профілю у фронті СВС реакції. Основне питання наступне – чи можна по формі вимірюваного температурного профілю визначити режим фазоутворення процесу СВС.

Під терміном «режим фазоутворення» в даному разі мається на увазі: 1) послідовність фазоутворення і 2) морфологія реакційної зони. З результатів дослідження було отримано, що така можливість диференціації режимів на основі профілю існує.

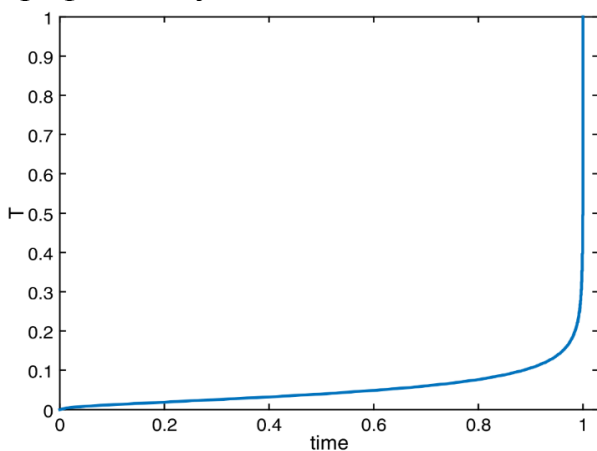


Рис. 11. Приведена температурно-часова залежність в процесі росту фази NiAl.

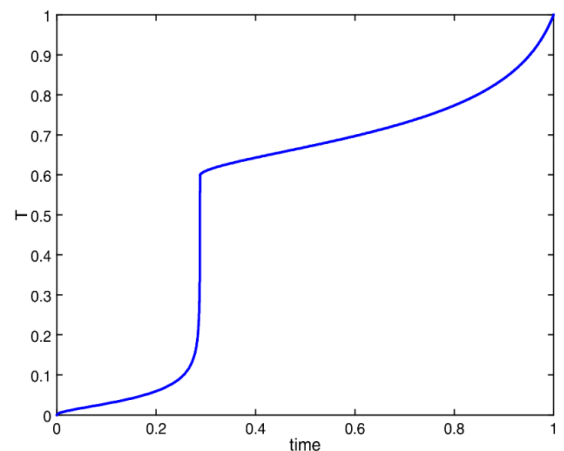


Рис. 12. Приведена температурно-часова залежність для двостадійної реакції з послідовним формуванням фаз NiAl₃ та NiAl.

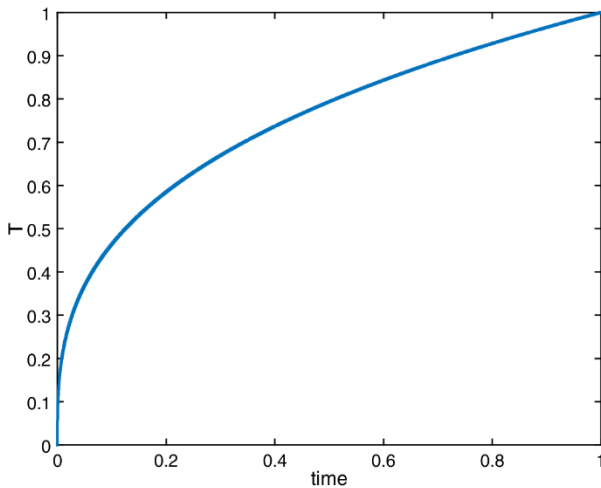


Рис. 13. Приведена температурно-часова залежність росту фази NiAl у вигляді скелопів з рідкими каналами між ними.

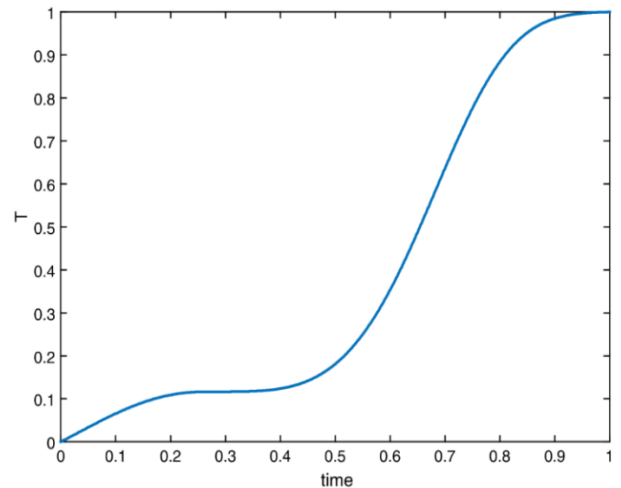


Рис. 14. Типова приведена температурно-часова залежність моделі "розчинення з кристалізацією"

Порівняння рис. 11-14 показують, що різні послідовності формування фази і різна морфологія реакційної зони відповідають різній температурно-часовій залежності в безрозмірній формі. Очевидно, що такий же висновок можна прогнозувати для екзотермічної реакції в неоднорідному СВС режимі. Таким чином, побудова температурного профілю при СВС реакції може бути використана для визначення послідовності утворення фаз в процесі СВС.

В другій частині п'ятого розділу описана розрахункова схема, яка була розроблена спільно з ІЕЗ НАНУ і дозволяє проводити аналіз теплових процесів при нагріванні багатофазних систем в нестационарних умовах. Створено комп'ютерну програму для проведення розрахунків та візуалізації теплових полів. Це дозволяє визначати параметри нагрівання зони з'єднання матеріалів, необхідні для паяння за допомогою нагрівачів з високою інтенсивністю тепловиділення з урахуванням кінцевого розміру пластин, характеристик матеріалу, з якого вони виготовлені, характеристик припою і фольги, наявності теплових опорів в зоні контактів. В моделі враховується можливість плавлення однієї з пластин, плавлення припою, тепловиділення при згоранні мультишарової фольги і відповідно зміну їх теплових характеристик. В якості джерела тепла, в даному випадку, використовуються матеріали, що здатні генерувати тепло за рахунок протікання в них реакції СВС.

ВИСНОВКИ ТА ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

В дисертаційній роботі розв'язана актуальна задача розробки комп'ютерних моделей основних етапів мультимасштабного моделювання нанесення, дифузійної взаємодії та впорядкування нанорозмірних плівок, та продемонстровано їх застосування на прикладі технологічно важливих систем Ni-Al і Fe-Pt.

Результати дослідження дозволяють сформулювати наступні теоретичні та практичні висновки:

1. Застосовано метод молекулярної динаміки з використанням моделі зануреного атому для моделювання процесу наплення наноплівки. Встановлено, що у тонкоплівковій системі Ni-Al порядок фазоутворення при відпалі наплених плівок

визначається температурою підкладки в процесі напилення, послідовністю напилення та орієнтацією підкладки.

2. Встановлено можливість утворення метастабільної неупорядкованої фази на початковій стадії реакційної дифузії між наноплівками Ni та Al, за умови попереднього напилення на холодну підкладку.

3. Розроблено стохастичний кінетичний середньопольовий метод моделювання дифузії та впорядкування в сплавах. Розроблений метод застосовано до нуклеації при розпаді пересиченого сплаву, моделювання спінодального розпаду, а також до процесу впорядкування в наночастинках. В результаті передбачено можливість “квантової” коалесценції в 1D структурі на завершальній стадії спінодального розпаду в нанодротинці, наявність порогового значення шуму, нижче якого розпад із виділенням упорядкованої фази у скінченному нанооб’ємі не відбувається. Виявлено залежність локального параметру порядку від розмірів та дифузійної асиметрії наночастинки, при якій зменшення розмірів наночастинки (або збільшення дифузійної асиметрії) суттєво зменшує величину параметру.

4. Модифіковано існуючі кінетичні середньопольові методи для обмінного механізму дифузії на вакансійний механізм дифузії з використанням квазістаціонарності вакансійної підсистеми. Додано модифікацію для застосування методу в наносистемах з відкритими граничними умовами.

5. Застосовано модифіковані кінетичні середньопольові методи для опису дифузії та кінетики упорядкування в ГЦК структурах типу $L1_0$, $L1_2$ з урахуванням нанорозмірних та поверхневих ефектів. Знайдено енергію активації компонентів та енергії активації кінетики упорядкування в системі Ni_3Al . Описано явище анізотропії дифузії мічених атомів в системі FePt. Передбачено явище розповсюдження фронту переорієнтації структури $L1_0$ із вільної поверхні в середину зразка.

6. Встановлено кореляцію між характером часової залежності температури в СВС реакціях і морфологією реакційної зони та послідовністю фазоутворення. На основі побудованої моделі та чисельної схеми створене програмне забезпечення, що може бути використано для дослідження процесів теплопередачі загалом, а також для пошуку оптимальних режимів паяння в мікроелектроніці.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Erdélyi Z. Stochastic Kinetic Mean Field Model / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // Computer Physics Communications. – 2016. – Vol. 204. – P. 31-37.
2. Безпальчук В. М. Проблема вибору першої фази в реакції між наноплівками нікеля та алюмінію / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // Металлофизика и новейшие технологии.– 2015. – т. 37.– С. 87-102.
3. Безпальчук В. М. Узагальнення кінетичного середньопольового методу на вакансійний механізм та його застосування до опису спінодального розпаду / В. М. Безпальчук, А. М. Гусак // Металлофизика и новейшие технологии.– 2015. – т. 37, №12. – С. 1583 – 1593.

4. Безпальчук В. М. 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 // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2016. – т. 39, №9. – С. 1135-1144.
5. Bezpalcuk V. Correlations between phase formation morphology and sequence with the temperature profile of exothermic solid-state reactions / V. Bezpalcuk, A. Gusak, R. Kozubski // *Cherkasy University bulletin: Physical and mathematical sciences.* – 2016. – Vol. 16. – P. 3–11.
6. Безпальчук В. М. Моделювання впливу умов напилення на процес фазоутворення в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки / В. М. Безпальчук // *Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика".* – 2014. – № 18 (311). – С. 68-78.
7. Безпальчук В. М. Розрахунок теплових полів у багатофазній тривимірній системі при нестационарних умовах її нагрівання / В. М. Безпальчук, Т. В. Запорожець, М. В. Кравчук, А. І. Устінов, А. М. Гусак // *Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки.* – 2015. – № 16 (349). – С. 38-49.
8. Безпальчук В. М. Комп'ютерне моделювання спінодального розпаду та впорядкування кінетичним середньопольовим методом / В. М. Безпальчук // *Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика".* – 2015. – № 38 (371). – С. 11-22.
9. Безпальчук В. М. Комп'ютерне моделювання дифузії мічених атомів в упорядкованому сплаві з L12 структурою / В. М. Безпальчук, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // *Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика".* – 2016. – № 1-2. – С. 11-28.
10. Безпальчук В. М. Моделювання процесу напилення в системі Ni-Al методом молекулярної динаміки / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьов, А. М. Гусак // *Матеріали II міжнародної науково-практичної конференції "Інформаційні технології в освіті, науці і техніці".* – Черкаси. – 2014. – С. 182.
11. Bezpalcuk V. MD study of deposition conditions effect on phase competition in Ni-Al reaction / V. Bezpalcuk, S. Marchenko, O. Rymar, O. Bogatyrev and A. Gusak // *Proc. of the International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014).* Poster session mat. – Munster, Germany. – 2014. – P. 52.
12. Bezpalcuk V. Molecular dynamics for simulation of Ni deposition on Al substrate / V. Bezpalcuk, O. Bogatyrev, A. Gusak // *Proc. of the International Conference "Smart functional materials for shaping our future" (SMART-2014).* Poster session mat. – Debrecen, Hungary. – 2014. – P. 150.
13. Bezpalcuk V. Tracer diffusion, ordering kinetics and surface reordering in FCC structures – Stochastic Kinetic Mean-Field method vs. Kinetic Monte Carlo / V. Bezpalcuk, A. Gusak, R. Kozubski // *Proc. of the International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2017).* Poster session mat. – Haifa, Israel. – 2017.
14. Безпальчук В. М. Кінетика впорядкування в нанорозмірних системах — метод SKMF. / В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак // *Матеріали наукової конференції "Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем"* присвяченої

70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України. – Київ. – 2016. – С. 204.

15. Erdélyi Z. Stochastic kinetic mean field model. / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // Proc. of the 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016). – Split, Croatia – 2016. – P. 98.

АНОТАЦІЯ

Безпальчук В. М. Мультимасштабне моделювання фазоутворення в бінарних наносистемах із ГЦК структурою. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського, Одеса, 2017.

Дисертаційна робота присвячена розробці комп'ютерних моделей нанесення, дифузійної взаємодії та впорядкування нанорозмірних плівок, та їх застосуванню на прикладі технологічно важливих систем Ni-Al і Fe-Pt.

Застосовано метод молекулярної динаміки для моделювання процесу напилення наноплівки. Встановлено, що у тонкоплівковій системі Ni-Al порядок фазоутворення при відпалі напилених плівок визначається температурою підкладки в процесі напилення, послідовністю напилення та орієнтацією підкладки. З'ясовано можливість утворення метастабільної неупорядкованої фази на початковій стадії реакції дифузії між наноплівками Ni та Al.

Розроблено стохастичний кінетичний середньопольовий метод моделювання дифузії та впорядкування в сплавах. Розроблений метод застосовано до нуклеації при розпаді пересиченого сплаву, моделювання спінодального розпаду в 1D, 2D та 3D системах, а також до процесу впорядкування в наночастинках. Виявлено залежність локального параметру порядку від розмірів та дифузійної асиметрії наночастинки. Зменшення розмірів наночастинки (або збільшення дифузійної асиметрії) суттєво зменшує величину параметру порядку. Показані ефективність і основні переваги даного методу при порівнянні з Кінетичним методом Монте-Карло.

Модифіковано існуючі кінетичні середньопольові методи для обмінного механізму дифузії на вакансійний механізм дифузії з використанням квазістаціонарності вакансійної підсистеми. Додано модифікацію для застосування методу в наносистемах з відкритими граничними умовами.

Застосовано модифіковані кінетичні середньопольові методи для опису дифузії та кінетики упорядкування в ГЦК структурах типу $L1_0$, $L1_2$ з урахуванням нанорозмірних та поверхневих ефектів. Знайдено енергію активації компонентів та енергії активації кінетики впорядкування в системі Ni₃Al. Описано явище анізотропії дифузії мічених атомів в системі FePt. Передбачено явище розповсюдження фронту переорієнтації структури $L1_0$ із вільної поверхні в середину зразка.

Встановлено кореляцію між характером часової залежності температури в СВС реакціях і морфологією реакційної зони та послідовністю фазоутворення. Створене програмне забезпечення, що може бути використано для дослідження процесів теплопередачі загалом, а також для пошуку оптимальних режимів паяння.

Ключові слова: дифузія, нуклеація, напылення, наноплівки, моделювання, вакансії, молекулярна динаміка, середньопольовий метод.

АННОТАЦІЯ

Безпальчук В. М. Мультимасштабное моделирование фазообразования в бинарных наносистемах с ГЦК структурой. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Южноукраинский национальный педагогический университет имени К. Д. Ушинского, Одесса, 2017.

Диссертационная работа посвящена разработке компьютерных моделей напыления, диффузионного взаимодействия, упорядочения наноразмерных пленок и их применению на примере технологически важных систем Ni-Al и Fe-Pt.

Применен метод молекулярной динамики для моделирования процесса напыления нанопленок. Установлено, что в тонкопленочной системе Ni-Al порядок фазообразования при отжиге напыленных пленок определяется температурой подложки в процессе напыления, последовательностью напыления и ориентацией подложки. Выяснено возможность образования метастабильной неупорядоченной фазы на начальной стадии реакции диффузии между нанопленками Ni и Al.

Разработан стохастический кинетический среднеполевой метод моделирования диффузии и упорядочения в сплавах. Разработанный метод применен к нуклеации при распаде пересыщенного сплава, моделирования спинодального распада в 1D, 2D и 3D системах, а также процессу упорядочения в наночастицах. Выявлена зависимость локального параметра порядка от размеров и диффузионной асимметрии наночастицы. Уменьшение размеров наночастицы (или увеличение диффузионной асимметрии) существенно уменьшает величину параметра порядка. Показаны эффективность и основные преимущества данного метода при сравнении с кинетическим методом Монте-Карло.

Модифицированы существующие кинетические среднеполевые методы для обменного механизма диффузии для варианта вакансионного механизма диффузии с использованием квазистационарности вакансионной подсистемы. Добавлено модификацию для применения метода в наносистемах с открытыми граничными условиями.

Модифицированные кинетические среднеполевые методы применены для описания диффузии и кинетики упорядочения в ГЦК структурах типа $L1_0$, $L1_2$ с учетом наноразмерных и поверхностных эффектов. Найдены энергии активации компонентов и энергии активации кинетики упорядочения в системе Ni₃Al. Описано явление анизотропии диффузии меченых атомов в системе FePt. Проведено моделирование явления распространения фронта переориентации структуры $L1_0$ со свободной поверхности внутрь образца.

Установлена корреляция между характером временной зависимости температуры в СВС реакциях с морфологией реакционной зоны и последовательностью фазообразования. Создано программное обеспечение, которое может быть использовано для исследования процессов теплопередачи в целом, а также для поиска оптимальных режимов пайки.

Ключевые слова: диффузия, нуклеация, напыление, нанопленки, моделирование, вакансии, молекулярная динамика, среднеполевой метод.

ABSTRACT

Bezpalchuk V. M. Multiscale simulation of phase formation in binary nanosystems with FCC structure. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences on specialization 01.04.07 – physics of solids. – South Ukrainian National Pedagogical University after K. D. Ushinskij, Odessa, 2016.

The thesis treats the development of computer models for deposition, diffusion interaction, ordering of nanofilms and their application to technologically important Ni-Al and Fe-Pt systems.

The molecular dynamics method for simulation of the deposition of nanofilms is applied. It is established that in the thin-film Ni-Al system the sequence of phase formation during annealing of deposited films is determined by: 1) the temperature of the substrate during the deposition process, 2) the deposition sequence, 3) the orientation of the substrate. The possibility of forming a metastable disordered phase at the initial stage of the diffusion reaction between Ni and Al nanofilms has been clarified.

A Stochastic Kinetic Mean Field method for modeling diffusion and ordering in alloys is developed. The developed method is applied to nucleation during decomposition of a supersaturated alloy, modeling of spinodal decomposition in 1D, 2D and 3D systems, and the process of ordering in nanoparticles. The dependence of the local order parameter on the sizes and diffusion asymmetry of the nanoparticle is revealed. Reducing the size of the nanoparticle (or increasing the diffusion asymmetry) significantly reduces the order parameter value. The efficiency and main advantages of this method are shown comparing with the Kinetic Monte Carlo method.

The existing kinetic mean field methods for the diffusion exchange mechanism are modified for the vacancy diffusion mechanism using the steady-state approximations for the vacancy subsystem. A modification for the application of the method in nanosystems with open boundary conditions has been made.

Anisotropy of tracer diffusion and chemical ordering processes in two FCC binary systems mimicking Ni₃Al and FePt with the L1₀, L1₂ superstructure were simulated by means of the modified Kinetic Mean Field methods. The activation energies of the components and the activation energy of ordering kinetics in the Ni₃Al system are found. The phenomenon of propagation of the front of the reorientation of the L1₀ structure from a free surface to the center of the sample is simulated.

A correlation between different phase formation sequence with the different morphology of reaction zone and different time dependence of temperature in the scaled form was established. A software has been created that can be used to study general heat transfer processes, as well as searching optimal soldering regimes.

Keywords: diffusion, nucleation, deposition, nanofoils, modeling, vacancies, molecular dynamics, mean-field method.