

*cylindrical hollow nanoparticles in three-dimensional atomistic Monte Carlo models were analyzed. The Rayleigh-Plateau instability of the cylindrical pores is demonstrated. A criterion for the transition from the atomistic to the phenomenological description of a spatial continuum approximation (excluding surface faceting) in the centrally symmetric case of void formation is proposed.*

**Keywords:** void formation, nanoparticles, Gibbs–Thomson effect, vacancies, instability.

Одержано редакцією 09/07/2013

Прийнято до друку 06/08/2013

УДК 538.9

PACS 64.60.Q-

**О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук**

### **МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ СТЕХІОМЕТРИЧНИХ ПРОМІЖНИХ ФАЗ ІЗ СИЛЬНОЮ ЗАЛЕЖНІСТЮ МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ВІД БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ**

*У роботі представлена комп'ютерна модель для симуляції протікання дифузії у бінарних металевих сплавах з врахуванням залежності енергій взаємодії атомів від оточення за методом Монте-Карло. Отримано рівноважну фазову діаграму типу розпаду для модельної системи при спеціально підібраних енергіях взаємодії. Отримано аналітично задані куполи розпаду за допомогою комп'ютерної моделі.*

**Ключові слова:** фазові переходи першого роду, фазова рівновага, стехіометрія, бінарний сплав, метод Монте-Карло.

#### **Вступ**

Для більшості ситуацій, що зустрічаються в реальних системах, характерні реакції з виникненням сполук, які відповідають переходам першого роду по відношенню до материнських фаз. Саме такі системи становлять на сьогодні найбільший технологічний інтерес, особливо в контексті високих технологій, коли мова йде про твердофазні реакції у мультишарах, тонких плівках, нанокристалічних матеріалах. Аналітичний опис подібних процесів у нанооб'ємах ускладнюється через суттєву неоднорідність системи в контактній зоні.

При вивченні фазової рівноваги у системах із проміжними фазами з вузьким інтервалом гомогенності (крім майже чистих сполук) стандартні мікроскопічні моделі не дають задовільного аналітичного опису. Це унеможливорює чисельне моделювання процесів фазових перетворень при переходах першого роду (типу розпаду), кластероутворення, фазової рівноваги для широкого класу твердих хімічних сполук з високим ступенем впорядкованості у розташуванні атомів. Тому актуальним залишається пошук альтернативних шляхів, серед яких, зокрема, чисельне МК-

моделювання сплавів за моделлю Ізінга, яку у даній роботі запропоновано модифікувати шляхом введення залежності енергій взаємодії атомів від оточення. Описана нижче методика може бути застосована до реальних систем із заданими діаграмами стану для дослідження атомних процесів у них методом Монте-Карло.

### Опис моделі

Нашою пріоритетною задачею було створення комп'ютерної моделі для симуляції протікання дифузії, яка б мала строгий критерій належності атома до певної фази. Цю умову можна задовольнити шляхом введення у традиційну схему Монте-Карло залежності енергії парної взаємодії атомів від локального оточення [1, 2, 3].

Оскільки метою було, головним чином, апробувати новий підхід та на його основі здійснити якісне дослідження, то, для суттєвого прискорення процесу розрахунків та спрощення топологічного аналізу міжфазних меж, для моделювання було вибрано двовимірну структуру [1].

Об'єктом дослідження виступає бінарний сплав з плоскою квадратною кристалічною ґраткою, що допускає впорядкування типу шахової дошки (стехіометрія 1:1). Половину всіх вузлів решітки в початковому стані розташовуємо в ідеальному порядку, решту об'єму заповнює твердий розчин з концентрацією, близькою до очікуваної рівноважної. Конфігурація атомів в об'ємі розчину і на межі з упорядкованою областю задається без врахування жодних кореляцій. Тип атома в залежності від локального оточення враховується відразу після заповнення решітки. А саме, будемо вважати, що атом деякого сорту  $X$  ( $X = A, B$ ) має різні властивості в середовищі твердого розчину й упорядкованої фази, тобто змінює якість, що зручно уявляти як зміну сорту атома. Будемо у зв'язку з цим розрізняти сорти  $X$  і  $X'$  одного і того самого атома в розчині і в упорядкованій фазі відповідно і задавати для нього в цих станах різні енергії парної взаємодії. Однак, хоча критерій належності атома до впорядкованої фази, строго кажучи, має нелокальний характер, у даній моделі вводиться доволі просте правило зміни сорту атома:  $X$  переходить в  $X'$  за умови, що всі вузли в його першій координаційній сфері зайняті атомами  $Y$  ( $Y = A, B, V$ ) або  $Y'$ , такими, що  $Y \neq X$  [5]. Згідно за описаним вище правилом можливі наступні типи взаємодії:

- у розчині:  $A-A$ ,  $B-B$ ,  $A-B$ ;
- у впорядкованій фазі  $A'-B'$ ;
- розчин-фаза:  $A-B'$ ,  $A'-B$ .

Межа поділу розчину і впорядкованої фази з обох боків проходить вертикально по всій довжині ґратки, і, оскільки застосовано періодичні межові умови Борна-Кармана, то межа поділу є нескінченною. У наш зразок шляхом заміщення вводиться одна вакансія, більша кількість не дає жодних переваг при розрахунках [1]. Дозволяються «стрибки» атомів у вакансію лише з першої координаційної сфери. Взаємодія між атомами вважається парною. Взаємодія з вакансією приймається рівною нулю.

При побудові рівноважної фазової діаграми бінарного сплаву в плоскій квадратній ґратці використовуються наступні енергії парної взаємодії:  $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = -3.000 \cdot kT_0$ ,  $\Phi_{AB} = -3.225 \cdot kT_0$ ,  $\Phi_{A'B'} = \Phi_{A'B} = \Phi_{AB} + 0.500 \cdot kT_0$ ,  $\Phi_{A'B'} = \Phi_{AB} - 1.850 \cdot kT_0$ , де  $k$  – стала Больцмана,  $T_0 = 500K$ .

Наведені значення парних енергій забезпечують такі властивості змодельованої системи:

1) невелика відмінність у взаємодії різносортних атомів у твердому розчині передбачає перемішування компонентів до впорядкування при будь-якій температурі;

2) значна різниця енергії зв'язку атомів у впорядкованій фазі ( $\Phi_{A'B'}$ ) і енергії взаємодії різносортих атомів у розчині ( $\Phi_{AB}$ ) визначає значну термодинамічну вигідність впорядкованої фази;

3) послаблення зв'язку атомів впорядкованої фази з атомами розчину ( $\Phi_{A'B'}$  й  $\Phi_{AB}$ ) суттєво збільшує поверхневу енергію, що сильно впливає на розмір критичного зародку, а також і на рівноважний розмір впорядкованої області [4].

Енергія активації стрибка атома є різницею енергії системи у сідловій точці при стрибку та її енергії при вузловому положенні атома [4]. При цьому енергія сідлової конфігурації приймається однаковою для усіх стрибків та вибирається за умовний початок відліку енергії, таким чином енергія активації рівна енергії у вузловому положенні, узятій зі знаком «мінус» (рис. 1).

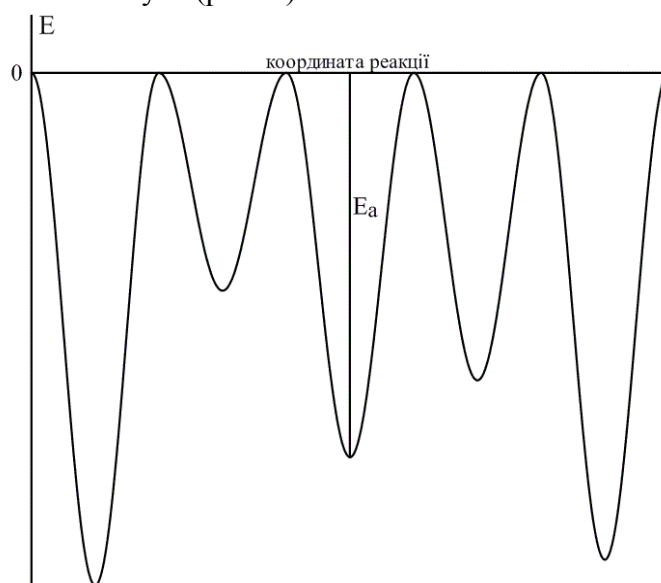


Рис. 1. Визначення енергії активації, при однакових енергіях сідлової конфігурації.

Відповідно до алгоритму моделювання обраховуємо енергію зв'язку атомів, сусідніх з вакансією, зі своїми сусідами. Потім обчислюється імовірність того, що у наступній конфігурації саме  $i$ -тий атом серед усіх сусідів опиниться у вакантному вузлі, а вакансія перейде на його місце:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}}} \quad (1)$$

де  $E_i$  – енергія активації стрибка  $i$ -того сусіда,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура.

Алгоритм дозволяє здійснювати «стрибки» атома у кожному циклі програми. Хоча даний метод дозволяє обчислювати фізичний час процесу за умов відомої частоти «спроб», ми користувалися поняттям «Монте-Карло кроку» [5]; кількість стрибків вакансії розділена на кількість атомів у системі. Час, розрахований у таких одиницях при достатній статистиці пропорційний фізичному часу. Після дифузійної релаксації системи (вихід часової залежності об'єму впорядкованої фази на асимптоту) обчислюємо рівноважну концентрацію розчину, виходячи із збереження кількості атомів, як усереднення асимптотичних значень концентрації.

## Результати

Введення залежності енергії взаємодії від локального оточення, як виявилось, дає можливість отримувати результати комп'ютерного експерименту близькі до реальних систем. Результати реалізації описаної процедури в комп'ютерному експерименті наведено на рис. 2.

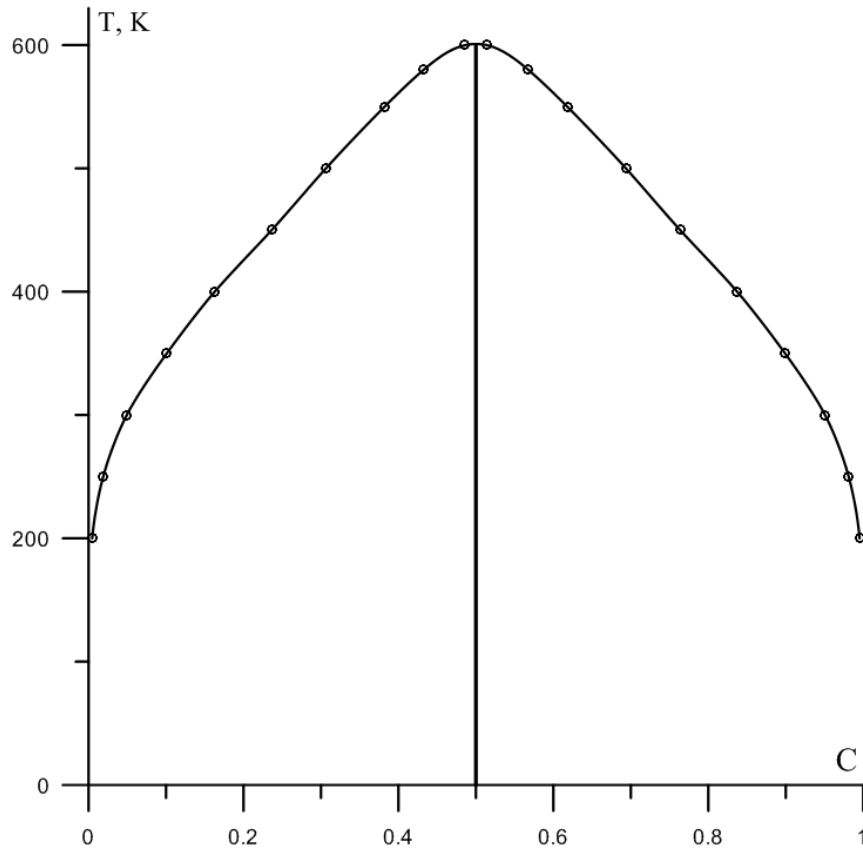


Рис. 2. Рівноважна фазова діаграма бінарного сплаву в плоскій квадратній ґратці.

Якщо відома форма куполу, ми можемо розв'язати обернену задачу, тобто можемо визначити значення парних енергій взаємодії. Алгоритм програми залишається незмінним. Якщо рівноважна концентрація при відповідній температурі перевищує бажану, то потрібно збільшити енергію зв'язку у розчині і повністю повторити процедуру. В іншому випадку енергію зв'язку зменшуємо. Даний підхід визначення парних енергій взаємодії подібний до методу дихотомії.

Для задання тестових діаграм стану довільної форми нами було запропоновано криві фазової рівноваги, задані як поліноміальні функції концентрації:

$$F_1 = 1800(x - 0.6)^3 + 250x^2 + 550,$$

$$F_2 = 1100(x - 0.65)^3 - 100x^2 + 550.$$

Їхні графіки близькі до отриманої раніше рівноважної фазової діаграми бінарного сплаву з постійними парними енергіями. За допомогою вище описаного алгоритму були підібрані такі набори парних енергій міжатомної взаємодії при кожній заданій температурі, що забезпечують максимальну близькість точок рівноваги до заданих кривих – вони позначені відповідними маркерами на графіках (рис. 3).

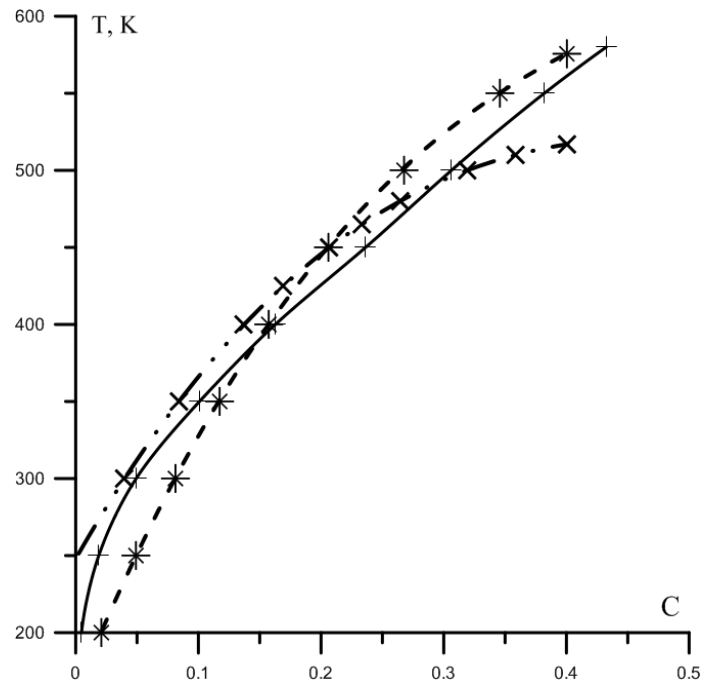


Рис. 3. Фазові діаграми бінарного сплаву в плоскій квадратній ґратці. Суцільною лінією – фазова діаграма з постійними значеннями енергій парної взаємодії. Штрихпунктирною і штрихпунктирною з двома крапками – графіки  $F_1$  та  $F_2$  відповідно. Точки, отримані шляхом МК-моделювання позначено відповідними хрестиками.

Під час побудови фазових діаграм заданої форми ми змінювали лише значення енергії  $\Phi_{A'B'}$ , що забезпечує досить точне наближення, як це видно з графіків на рис. 3. Отриманий набір значень парних енергій дуже точно може бути апроксимований поліноміальними функціями температури. Вони наведені на рис. 4.

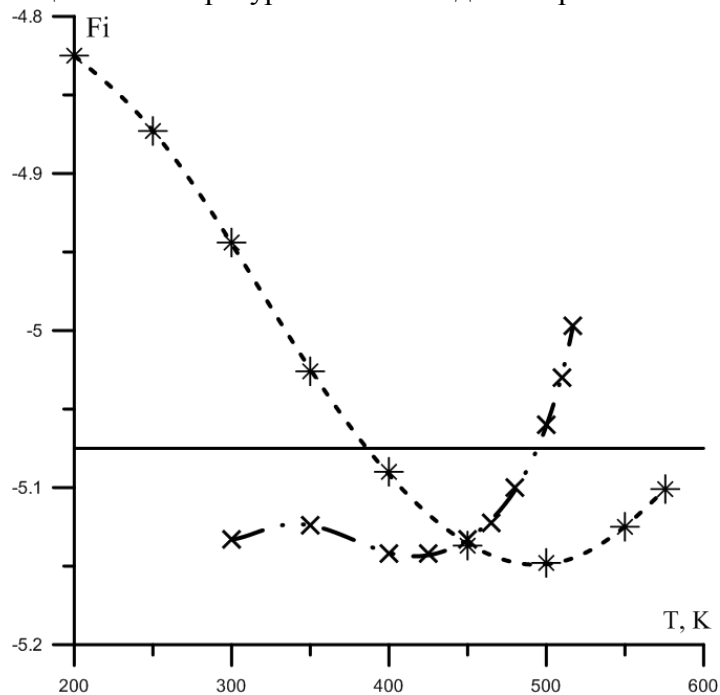


Рис. 4. Графік температурної залежності енергії взаємодії різносортних атомів у впорядкованій фазі, що забезпечують криві фазової рівноваги на рис. 2 у відповідних позначеннях.

**Висновки**

У даній роботі реалізовано модифікацію Монте-Карло схеми вакансійної дифузії з урахуванням залежності енергій парної взаємодії атомів (модель Ізінга) від локального оточення і температури. Така модифікація традиційної схеми, з одного боку, дозволяє отримувати проміжні впорядковані фази з високим ступенем гомогенності (що неможливо у інших, традиційних схемах розрахунку), та, з іншого, дозволяє у значних межах варіювати точки фазової рівноваги у бінарному сплаві.

Отримано рівноважну фазову діаграму для модельної системи при спеціально підібраних потенціалах парної взаємодії.

Побудовано задані куполи розпаду за допомогою комп'ютерної моделі шляхом спеціального підбору потенціалів парної взаємодії. У випадку симетричної взаємодії компонентів сплаву виявилось можливим здійснити підбір модельних фазових діаграм шляхом варіації лише одного керуючого параметра – енергії взаємодії атомів різного сорту у впорядкованій фазі.

**Література**

1. Ковальчук А. О. Дослідження термодинаміки розпаду сплаву в наносистемах у результаті фазового переходу першого роду шляхом моделювання вакансійної дифузії методом Монте-Карло // Український фізичний журнал. – 2001. – №12 – С. 1304-1309.
2. Pasichnyu M. O., Gusak A. M. Modeling of Phase Competition and Diffusion Zone Morphology Evolution at Initial Stages of Reaction Diffusion // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – Vols. 237-240. – P. 1193-1198.
3. Пасічний М. О. Монте-Карло дослідження початкових етапів реакційної дифузії у мультишарах // Вісник Черкаського національного університету. – 2007. – Вип.114. – С. 65-72.
4. Ковальчук А. О. Кінетика Початкової стадії реакційної дифузії: дисертація на здобуття ступеня кандидата наук з фізико-математичних наук / Ковальчук А.О. – К., 2002. – 121 с.
5. Запорожець Т. В. Методи комп'ютерного моделювання дифузійних процесів // Вісник Черкаського університету. – 1998. – Вип.5. – С. 13-31.

**Аннотация.** *О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук. Монте-Карло моделирование образования стехиометрических промежуточных фаз с сильной зависимостью межатомного взаимодействия от ближнего порядка. В работе представлена компьютерная модель для симуляции протекания диффузии в бинарных металлических сплавах с учетом зависимости энергий взаимодействия атомов от окружения по методу Монте-Карло. Получена равновесная фазовая диаграмма типа распада для модельной системы при специально подобранных энергиях взаимодействия. Получены аналитически заданные купола распада при помощи компьютерной модели.*

**Ключевые слова:** фазовые переходы первого рода, фазовое равновесие, стехиометрия, бинарный сплав, метод Монте-Карло.

**Summary.** *O.V. Kravchuk, A.O. Kovalchuk. Monte-Carlo modeling of the stoichiometric intermediate phases with strong dependence of interatomic interaction on the short range order. The paper presents a computer model for simulation of diffusion proceeding in binary metallic alloys with taking into account the dependence of interatomic interaction energy on their arrangement by Monte-Carlo technique. The equilibrium phase diagram of decomposition type for the model system at specially fitted interacting energies*

was obtained. Analytically given decomposition cupolas were obtained by the computer simulating model.

**Keywords:** first-order phase transitions, interphase equilibrium, stoichiometry, binary alloy, Monte-Carlo technique.

Одержано редакцією 22/07/2013

Прийнято до друку 09/08/2013

УДК 538.9

PACS 66.30.-h

Д.О. Зраєв, С.В. Корнієнко

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОСТУ ФАЗИ ПІД ДІЄЮ ПОСТІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ В СИСТЕМІ МІДЬ-ОЛОВО

*Проведено експериментальне дослідження кінетику росту нової фази в системі мідь-олово при електроперенесенні з густиною струму  $10^8 \text{ A/m}^2$ . Показано, що ріст фази на аноді відбувається швидше ніж на катоді. Кінетика росту фази відповідає лінійному часовому закону.*

**Ключові слова:** реакційна дифузія, бінарна система, електроперенесення, кінетика росту.

### Вступ

Сучасні тенденції розвитку технологій: зменшення розмірів інтегральних мікросхем, збільшення їх потужності, та зростання щільності з'єднань, призвели до суттєвішого прояву явища електроперенесення. Саме з цим пов'язана проблема часткового чи повного руйнування лютневих з'єднань, та замикання провідників в приладах мікроелектроніки [1-6]. Електричний струм також суттєво впливає на процес утворення інтерметалевих сполук між люттю і підкладкою в електроніці, а також на електричні та механічні властивості таких з'єднань, тому зараз продовжує досить інтенсивно вестись робота по вивченню таких реакцій як, мідь-лють і нікель-лють [7, 8].

Експериментально встановлено, що пропускання постійного струму в процесі реакційної дифузії може впливати не тільки на кінетику росту фаз, але навіть на фазовий склад зони. Перша відома модель фазоутворення і конкуренції інтерметалічних фаз у присутності зовнішнього струму була запропонована Гуровим і Гусаком [7]. З неї слідує, що електроперенесення призводить до поступової зміни кінетики росту ширини нової фази: від параболічної ( $\Delta x^2 \sim t$ ) до лінійної ( $\Delta x \sim t$ ) у випадку коли напрямок електричного струму сприяє росту фази (напрямок руху електронів співпадає з напрямком дифузії найбільш рухливого компонента). Як що ж електричний струм перешкоджає росту нової фази (напрямок руху електронів протилежний до напрямку дифузії найбільш рухливого компонента) то ріст фази постійно сповільнюється поки зовсім не припиниться. Ці висновки були