УДК 538.9 PACS 64.75.Ef, 34.50.Lf

Д.В. Надолінський, А.О. Ковальчук

ФАЗОВА РІВНОВАГА БІНАРНИХ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ З УРАХУВАННЯМ НЕЛОКАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

У роботі досліджено характер та ступінь впливу нелокальної взаємодії у комбінації із сегрегаційними ефектами на фазовий склад наносплаву для рідкого бінарного розплаву системи Al-In. Розраховано концентраційні профілі у рідкому наносплаві Al-In із сферичною симетрією, використавши розроблений раніше метод чисельної оптимізації густини термодинамічного потенціалу. Одержано розмірні діаграми розпаду для рідкого бінарного розплаву системи Al-In та досліджено їх поведінку у залежності від складу наночастинки та ступеня нелокальної взаємодії. Встановлено, що ефект сегрегації робить вигіднішим розпад в наночастинці, аніж виділення однієї фази із середньою концентрацією, тобто розпад в наночастинці відбувається навіть в зоні стабільності. При цьому, також, на розпад впливає Канівський член, якщо він малий, тоді розпад відбудеться, а з подальшим його підвищенням він послаблюється. Також, зайдені такі режими, при яких нанорозмірні фазові діаграми змістились і вийшли за межі купол-розпаду системи Al-In.

Ключові слова: фазова діаграма стану, нелокальна взаємодія, ефект сегрегації, концентраційний профіль, поверхневий натяг.

Вступ

Добре відомо, що при отриманні нанорозмірних матеріалів стандартний термодинамічний підхід, застосований для об’ємних систем, не може адекватно описати процеси фазових перетворень. Зокрема, фазові діаграми нанорозмірних систем можуть суттєво змінюватися як за формою, так і якісно. З іншого боку, розуміння термодинаміки й кінетики фазоутворення у наносистемах надзвичайно важливе для розробки технологій створення наногетероструктур, що мають практичне застосування. Врахування впливу розміру та поверхні на процеси фазових переходів у наночастинках давно вивчалися і на цьому шляху досягнуто значного прогресу. Проте, ще один важливий фактор, що може суттєво проявитися у наномасштабі, не було систематично досліджено. Йдеться про нелокальну взаємодію, введену Канном та Хіллардом. Дослідження спінодального розпаду та його комп’ютерна симуляція, спираючись на роботи Кана та Хілларда, були описані Хачатуряном [1]. У роботі [2] були розглянуті особливості спінодального розпаду в частинках, для яких поверхневий вклад у вільну енергію приблизно рівний об’ємному вкладові. Вони знайшли концентраційні профілі, які відповідають різним властивостям поверхні наночастинок та показали, що при "адсорбційних" властивостях поверхні частинки можливий немонотонний хід концентрації, який відповідає розшаруванню на збагачені та збіднені (на другий компонент) області [2]. У роботі [3] головним є аналітичний опис взаємозв'язків між розмірним ефектом, поділом і розкладанням в невеликому об’ємі. Також, одним із висновків є те, що сегрегація у «чистому» вигляді утруднює розпад.

Явище нелокальності призводить до розмиття концентраційних профілів у конденсованому середовищі, при чому характерні масштаби неоднорідностей сягають кількох нанометрів. Зрозуміло, що за умов, коли розмір системи співмірний з масштабом нелокальності, цей ефект призведе до суттєвих якісних змін у поведінці системи, порівняно зі стандартним описом. Тож, у полі зору нашої уваги є врахування

нелокальності у комбінації із сегрегаційним ефектом при описі розпаду у наночастинках для рідкого бінарного розплаву системи Al-In.

Постановка задачі та опис моделі

Нелокальний ефект проявляється як макроскопічних, так і в наносистемах. В наносистемах характерний розмір нелокальності співмірний із розміром частинки. Для кожної такої області можна говорити про функціонал потенціалу Гіббса, в який входять локальний доданок $g(x)$ та квадрат градієнта концентрації g_∇. Потенціал Гіббса для такої частинки залежить не лише від концентрації в ній, але також від швидкості зміни концентрації від точки до точки, тобто градієнта концентрації. Отже, потенціал Гіббса в частинці визначається не лише концентрацією в цій частинці, але й концентрацією в сусідніх частинках.

Розв'яжемо варіаційну задачу про розпад бінарного сплаву в обмеженій системі із сферичною симетрією:

Густина об'ємного потенціалу Гіббса на атом (для моделі регулярного розчину):

$$g(x) = k_B T[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] + \alpha x + \beta(1-x) + \omega x^2, \quad (1)$$

де при розпаді $\omega < 0$.

Вклад неоднорідності з теорії Кана-Хілліарда (градієнтний):

$$g_\nabla = K(\nabla x)^2 \quad (2)$$

Поверхневий натяг (ефект сегрегації):

$$\sigma(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B x \quad (3)$$

Густина пружної енергії (на атом):

$$e(x) = \varepsilon(x-\bar{x})^2, \quad (4)$$

де $\bar{x}$– середня мольна концентрація:

$$\bar{x}V = \int_V x dV \quad (5)$$

Запишемо потенціал Гіббса нескінченної системи з поверхнею, врахувавши вище означені позначення:

$$G[x(r)] = \frac{1}{\Omega}\int_V [g(x) + e(x) + g_\nabla]dV + \sigma S \quad (6)$$

Повний функціонал Гіббса F ми запишемо у наступному вигляді (штучний функціонал щоб рішити):

$$F[x(r)] = G[x(r)] - \frac{\mu}{\Omega}\int_V x dV, \quad (7)$$

де μ – невизначений множник Лагранжа.

Для розв'язку цього функціонала запишемо дві умови : $\begin{cases} \delta F = 0 \\ \bar{x}V = \int_V x dV \end{cases}$

Для сферично-симетричної частинки:

$$x(r) = x(r), \nabla x = \frac{\partial x}{\partial r} = x', dV = 4\pi r^2 dr, V = \frac{4}{3}\pi r R^3, S = 4\pi R^2$$

Тоді функціонал F матиме вигляд:

$$F[x(r)] = \frac{4\pi}{\Omega}\int_0^R [g(x) + \varepsilon(x-\bar{x})^2 + K(\nabla x)^2 - \mu x] r^2 dr + 4\pi R^2[\sigma_A(1-x) + \sigma_B x] \quad (8)$$

Запишемо закон збереження речовини для розв'язку даного функціоналу:

$$\int_0^R x r^2 dr = \frac{\bar{x}R}{3} \quad (9)$$

Знайдемо варіацію цього функціонала:

$$\delta F = \frac{4\pi}{\Omega}\int_0^R \left[\frac{\partial g}{\partial x} + 2\varepsilon(x-\bar{x}) + 2K\left(x'' + \frac{2}{r}x'\right) - \mu\right] r^2 \delta x dr + \\ + 4\pi R^2\left(\sigma_B - \sigma_A + \frac{2K}{\Omega}x'_R\right)\delta x_R \quad (10)$$

Використовуючи першу умову для розв'язку функціоналу, ми знайдемо повну систему рівнянь для оптимізації функціоналу:

$$x'' + \frac{2}{r}x' - \frac{k_B T}{2K}\ln\frac{x}{1-x} - \frac{\omega+\varepsilon}{K}x - \frac{1}{2K}(\alpha - \beta - 2\varepsilon\bar{x} - \mu) = 0 \quad (11)$$

Звідки з необхідністю випливають такі граничні умови:

$$x_0' = 0 \quad (12)$$

$$x_R' = \frac{\Omega}{2K}(\sigma_B - \sigma_A) \quad (13)$$

$$\int_0^R x r^2 dr = \frac{\bar{x}R}{3} \quad (14)$$

Аналітично розрахований профіль не вийшло використати, тому виключимо в'язі. Нехай концентрація визначається відповідними локальними концентраціями x_i. Також використаємо закон збереження речовини, щоб врахувати перерозподіл речовини між об'ємом і поверхнею.

$$r_i = i \cdot \delta r \quad (15)$$

$$\delta r = \frac{R}{N} \quad (16)$$

$$i = \overline{0, N} \quad (17)$$

Запишемо потенціал Гіббса, концентрація в якому визначається локальними концентраціями частинки:

$$G[x(r)] \cong G(\{x_i\}) = \frac{4\pi\delta r}{\Omega}\sum_{i=0}^{N}[g_{ch}(x_i) + \varepsilon(x_i - \bar{x})^2]r^2 + \frac{4\pi K\delta r}{\Omega}\sum_{i=0}^{N}\left(\frac{x_i - x_{i-1}}{\delta r}\right)^2 r_i^2 + \\ + 4\pi R^2[\sigma_A(1 - x_N) + \sigma_B x_N] \quad (18)$$

де $G[x(r)]$ – потенціал Гіббса. Введемо обмеження на цей потенціал. Використовуючи вираз для середньої концентрації:

$$\bar{x} = \frac{3\delta r}{R^3}\sum_{i=0}^{N} x_i r_i^2 \quad (19)$$

Виразимо x_N через всі попередні x_i:

$$x_N = \frac{N\bar{x}}{3} - \sum_{i=0}^{N-1}\frac{x_i i^2}{N^2} \quad (20)$$

Таким чином ми виключили в'язі і тепер ми маємо N незалежних змінних, за рахунок того, що останній приповерхнева локальна концентрація визначається як функція усіх попередніх локальних концентрацій. Таким чином x_N приймає або скидає надлишок тієї речовини, яка додалась або видалилась із внутрішнього об'єму частинки. Залишається лише оптимізувати функцію $n - 1$ змінних як звичайний екстремум, а не умовний.

$$G = G(x_0, x_1, K, x_{N-1}, x_N(x_0, x_1, K, x_{N-1})) \quad (21)$$

Використовуючи метод схожий до методу градієнтного спуску: $i = \overline{0, N-1}$, одержимо:

$$\varphi_i = \frac{\partial G}{\partial x_i} + \frac{\partial G}{\partial x_N}\frac{\partial x_N}{\partial x_i} = \frac{\partial G}{\partial x_i} - \frac{\partial G}{\partial x_N}\left(\frac{i}{N}\right)^2 \quad (21)$$

$$dx_i = -\kappa_i \varphi_i \quad (22)$$

Оцифрування експериментального купол-розпаду системи Al-In

У роботі [2] наведена експериментальна діаграма стану рідкої бінарної системи Al-In на рис. 1. Використаємо цю діаграму стану для одержання концентраційної залежності об'ємної густини хімічного вкладу в термодинамічний потенціал. Для цього нам потрібно спочатку одержати значення точок діаграми, а потім їх апроксимувати. Надалі будемо працювати в області діаграми стану, яка знаходиться вище $T = 674°C$. Ця область включає лише одну область двох рідких фаз і визначається кривою фазової рівноваги, яка має форму купол-розпаду.

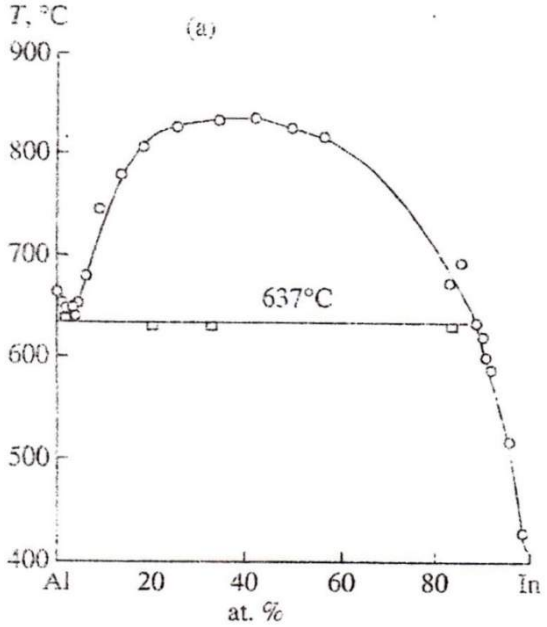

Рис. 1. Діаграма стану системи Al-In [2].

Точки діаграми стану одержуються шляхом оцифрування зображення цієї діаграми, тобто визначення положень точок, з довільно заданим кроком, на зображенні діаграми стану. Одержані значення точок діаграми стану системи Al-In можна апроксимувати поліноміальною функцією. Температура – це поліноміальна функція концентрації, тобто $T = P_{10}(x)$, де $P_{10}(x)$ – поліном 10 степеня від концентрації:

$$T = a_0 + \sum_{i=1}^{n=10} a_i x^i \tag{23}$$

Ми використали апроксимацію поліномом 10 степеня і одержали поліноміальну залежність апроксимованих значень точок діаграми стану, тобто коефіцієнти a_0-a_{10} для полінома $T = P_{10}(x)$ (рис. 2).

Поліноміальна апроксимація експериментально купол-розпаду повністю визначає концентраційну залежність об'ємної густини хімічного вкладу в термодинамічний потенціал нижче купол-розпаду. Одержана поліноміальна залежність не працює вище купол-розпаду, тому в процедурі підбору діаграм стану ми будемо одержувати лише W-подібну форму для кривої $g(x)$ на всьому проміжку температур, в яких купол-розпаду був оцифрований.

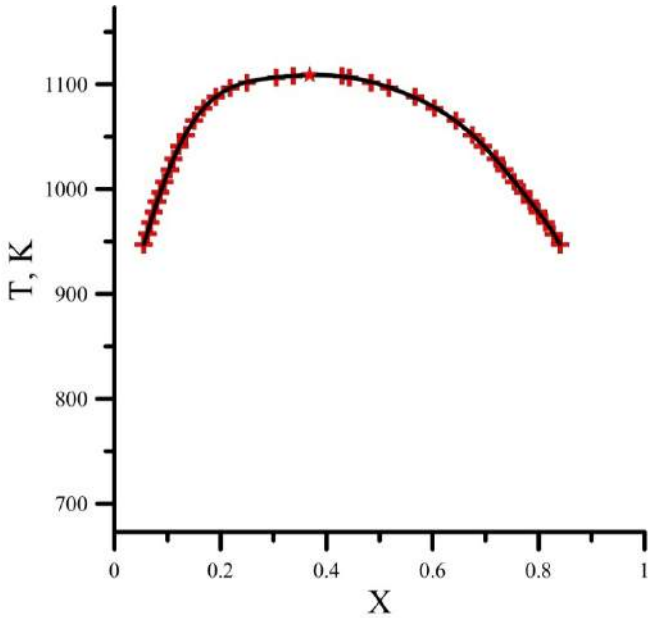

Рис. 2. Апроксимовані значення точок експериментальної діаграми стану системи Al-In, шляхом оцифрування графічних даних.

Підбір діаграми стану рідкого бінарного розплаву системи Al-In

Розглянемо діаграму стану рідкої бінарної системи Al-In на рис. 3. Діаграма стану такої системи є системою евтектичного типу. Запишемо потенціал Гіббса у вигляді:

$$g(x,T) = x\ln x + (1-x)\ln(1-x) - \omega\frac{T}{T_0}x(1-x) + \beta\frac{T}{T_0}x^3, \qquad (24)$$

де β та ω – це параметри, які в залежності від своїх значень можуть набувати різного фізичного змісту. β – константа, яка при значенні $\beta = 0$, залишає за ω значення енергії впорядкування в моделі регулярного розчину. Якщо $\beta \neq 0$, тоді ω – це вже просто параметр, який вже не зв'язаний з критичною температурою, яка визначає вершину куполу.

Для того щоб підібрати криву фазової діаграми достатньо ввести у енергетичну частину хімічного потенціалу Гіббса лише два члена, це квадратичний ω і кубічний β. Тобто, достатньо знати, як залежать β та ω від температури для того, щоб знайти потенціал Гіббса експериментального купол-розпаду для системи Al-In. Критерієм по якому ми будемо визначати залежність $\beta(T)$ та $\omega(T)$ це буде наявність будь якого купол-розпаду із заданими параметрами, який проходить через точки досліджуваного нами куполу розпаду. Ці точки були одержані вище, шляхом оцифрування області зображення діаграми стану системи Al-In. Підібрані залежності $\beta(T)$ та $\omega(T)$ для густини термодинамічного потенціалу, мають давати форму купол-розпаду так, щоб точки спільної дотичної для кривої $g(x)$ співпали з точками фазової діаграми досліджуваної системи.

На рис. 3. побудовані залежності квадратичного $\omega(T)$ та кубічного $\beta(T)$ членів потенціала Гіббса та їх поліноміальні апроксимації, тобто $\beta = P_{10}(T)$ та $\omega = P_{10}(T)$.

Ми одержали поліноміальні апроксимації для $\beta(T)$ та $\omega(T)$ від температури, як параметрів $g(x,T)$. Раніше в роботі ми одержали поліноміальну апроксимацію експериментального купол-розпаду системи Al-In, який апроксимував оцифровані точки області фазової діаграми стану вище температури $T = 674°C$. Фактично, маючи підібрану криву об'ємної густини термодинамічного потенціалу та невідомі параметри функції густини потенціалу Гіббса $g(x,T)$, ми можемо співставити їх та порівняти (див. рис. 4).

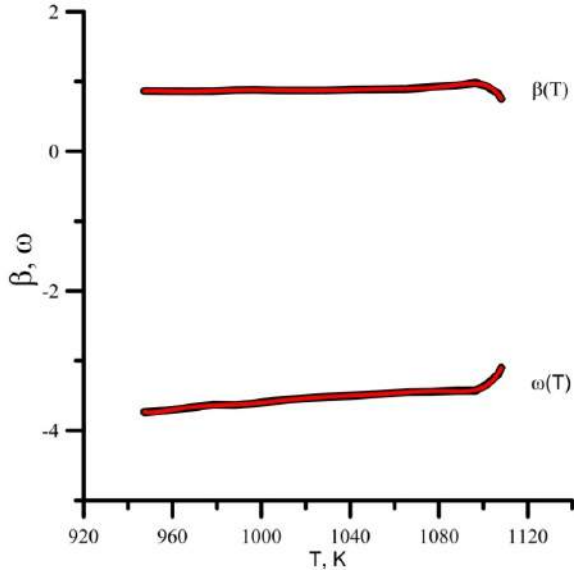

Рис. 3. Криві залежностей параметрів $\beta(T)$ та $\omega(T)$ від температури та їх поліноміальні апроксимації.

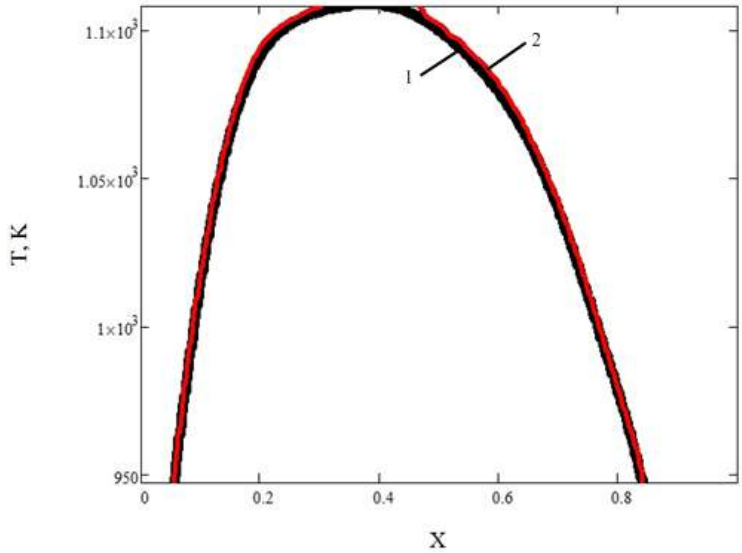

Рис. 4. Лінія 1 зображає поліноміальну апроксимацію оцифрованих графічних даних експериментальної діаграми стану системи Al-In, а лінія 2 – функція густини потенціалу Гіббса, використовуючи знайдені залежності параметрів $\beta(T)$ та $\omega(T)$.

Концентраційна та температурна залежність поверхневого натягу

В оптимізаційній процедурі нам потрібно врахувати поверхневий натяг, який буде робити вклад у функціонал термодинамічного потенціалу. Відомо, що при розпаді наночастинки на зовні буде виділятись компонента з меншим поверхневим натягом. У нашому випадку витягування компоненти на поверхню наночастинки забезпечується граничною умовою для оптимізації функціоналу (13).

Різниця поверхневих натягів у граничній умові записана для конкретної лінійної залежності $\sigma(x)$, однак якби залежність була б іншою, то замість різниці була б похідна:

$$\frac{\partial x}{\partial r} \sim -\left.\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right|_r \tag{25}$$

Похідна від концентраційного профілю додатна, тобто концентрація на поверхні збільшується (компонент сегрегує), а для $\frac{\partial\sigma}{\partial x}$ має бути від'ємним. Тобто, знайшовши для якого компонента похідна від'ємна, той і сегрегуватиме на поверхні. В нашому випадку це індій.

З експерименту нам потрібно знати похідну $\frac{\partial\sigma}{\partial x}$ у тій точці на радіусі частинці, тобто на краю нашої частинки. Похідна $\frac{\partial\sigma}{\partial x}$ при сталій температурі з від'ємним знаком пропорційна просторовій похідній концентраційного профілю по координаті, тобто по радіусу. Однак спочатку нам потрібно знайти $\sigma(x,T)$. У роботі [2] ми візьмемо потрібні для нас експериментальні дані і на основі деяких із них ми зробимо припущення. Розглянемо рис. 7., який зображає криву поверхневого натягу системи Al-In при температурі T=700 K.

Якщо проаналізувати криву поверхневого натягу, то можна побачити, що є різка залежність поверхневого натягу в області з малим вмістом індію, тобто в області з високим вмістом алюмінію. Однак, нас цікавить поверхневий натяг на зовнішньому шарі частинки, де переважає вміст індію.

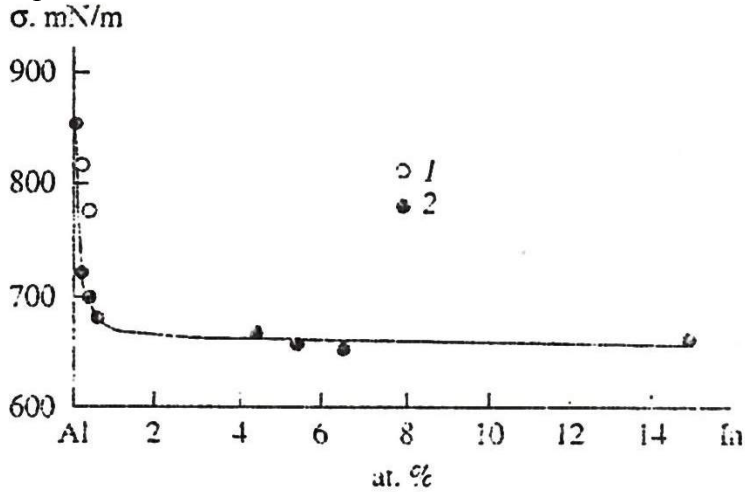

Рис. 5. Крива поверхневого натягу системи Al-In при $T = 700°C$ [2]

На рис. 5. ми можемо побачити, що поверхневий натяг для індію не зображений. З приватної бесіди із професором Ф. Одажем (м. Гренобль, Франція) ми дізналися, що для індію при 100 ат.% значення для поверхневого натягу становить $\sigma(x) = 512$ мН/м. Також, на рис. 5. можна відзначити крайню праву точку, її значення буде $\sigma(x) = 660$ мН/м. Ми робимо припущення, що на проміжку між крайньою правою точкою кривої поверхневого натягу та значенням поверхневого натягу для індію при 100 ат.% залежність лінійна. З'єднаємо ці точки прямою і знайдемо нахил цієї прямої. На цьому проміжку зміна поверхневого натягу $\sigma' \sim 0.1$ мН/м. Із-за лінійної залежності поверхневого натягу похідна є сталою, тому похідну можна як відношення приросту функції до приросту аргументу.

Для розрахунку похідної нам потрібно знати залежність $\sigma(x)$, яку ми візьмемо з експериментальних даних. Розглянемо рис. 6. на якому зображено сімейство кривих поверхневого натягу системи Al-In з різною розчинністю індію в алюмінію. Спочатку апроксимуємо залежності поверхневого натягу $\sigma(x)$ від температури при 6.56 ат.%. In в Al.

Нагадаємо, що після збереження значень залежності поверхневого натягу від температури всі результати потрібно перевести в міжнародну систему одиниць. Можна скористатись лінійною апроксимацією одержаних значень. На рис. 7. зображена лінійна

апроксимація графічних даних залежності поверхневого натягу від температури при 6.56 ат.%. In в Al.

Лінійна залежність має наступний вигляд:

$$\sigma_{Al-In}(T) = -8.011547903E-005 * T + 0.7390247391 \left[\frac{Н}{м}\right] \quad (26)$$

Температурна залежність поверхневого натягу для чистих компонентів описана лінійними рівняннями [2]:

$$\sigma_{In}(T) = 556 - 0.081(T - T_{melt}) \left[\frac{мН}{м}\right], \quad (27)$$

при $T_{melt} = 429{,}32\ K$. В подальших розрахунках будемо використовувати це рівняння без префіксу системи СІ. Тепер можемо записати похідну поверхневого натягу по концентрації у наступному вигляді:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} = \frac{(\sigma_{In}(T) - \sigma_{Al-In}(T))}{(1-0.0656)} \quad (28)$$

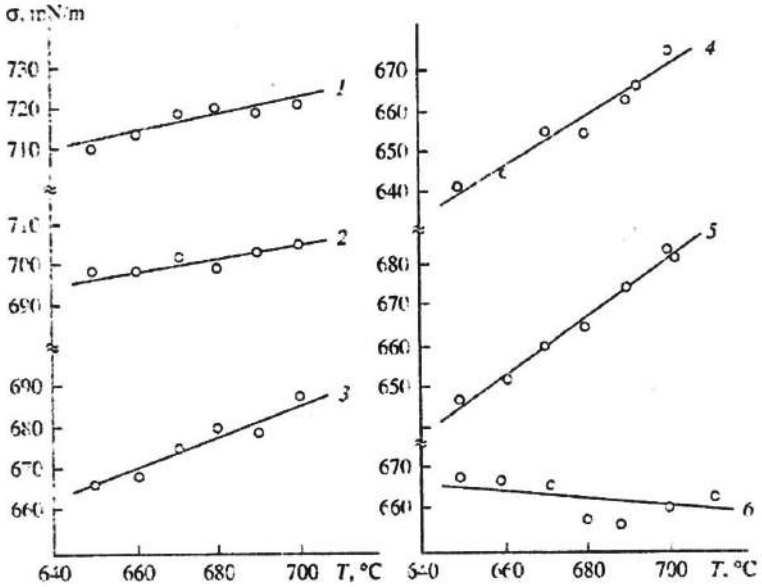

Рис. 6. Сімейство поверхневого натягу сплавів системи Al-In: (1) 0.13 ат. % In. (2) 0.36 ат. % In. (3) 0.6 ат. % In. (4) 4.28 ат. % In. (5) 5.22 ат. % In та 6.56 ат. % In в Al [2].

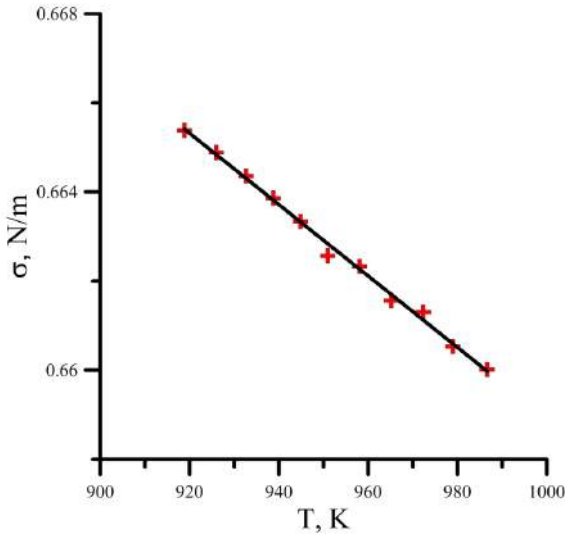

Рис. 7. Лінійна апроксимація залежності поверхневого натягу від температури при 6.56 ат.%. In в Al.

Проведемо невелике дослідження значень похідної на проміжку температур, в якому ми оцифрували купол-розпаду системи Al-In, тобто від $T = 947\ K$ до $T = 1108\ K$. Пропонуємо визначити мінімальне та максимальне значення похідної, які можуть існувати на цьому проміжку:

$$\sigma'_{min} = -0.159554217100375 \left[\frac{Н}{м}\right] \text{ при } T = 947\ K \tag{29}$$

$$\sigma'_{max} = -0.159706622789769 \left[\frac{Н}{м}\right] \text{ при } T = 1108\ K \tag{30}$$

Значення похідної поверхневого натягу по концентрації практично не змінюється.

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} \cong const \tag{31}$$

Знайдений вираз для обрахунку похідної забезпечить нам власні значення похідної на всьому проміжку температур. Ми передбачили температурну залежність $\sigma(x)$ на всьому проміжку температур, але у зв'язку з тим, що вона практично не змінюється, тому її можна зафіксувати зробивши її константою. Насправді, достатньо було б використати і константу, як зміну поверхневого натягу, яка знайдена вище, але ми використаємо знайдений вираз для похідної. Отже, в оптимізаційній процедурі ми використаємо знайдений вираз похідної поверхневого натягу по концентрації $\frac{\partial\sigma}{\partial x}$ при сталій температурі T.

Концентраційні профілі та критерії розпаду в наночастинці

В оптимізаційній процедурі ми використовуємо одержані поліноміальні залежності кривих $\beta(T)$ та $\omega(T)$ та вираз для знаходження похідної поверхневого натягу по концентрації $\frac{\partial\sigma}{\partial x}$ при сталій температурі T, при чому пружну енергію ми не враховуємо. Для побудови розмірних фазових діаграм нам потрібно фіксувати значення радіусу наночастинки R та температури T, при якій розпад ще відбувається. Який же критерій розпаду? Ми визначили два критерію розпаду:

1. Зникнення будь-якої кількості точок перегину;
2. Захід однієї із крайніх значень концентрації в область спінодалі.

Точка перегину – це точка концентраційного профілю, в якій значення другої похідної дорівнює нулю. При чому нижче і вище точки перегину знак другої похідної різний. Цей критерій має місце, оскільки різні знаки другої похідної потенціалу Гіббса означають існування різних фаз у частинці. Точка перегину означає границю між фазами, тобто переходу від однієї фази до іншої.

Для більш глибокого дослідження концентраційних профілів нам потрібно на графік концентраційного профілю відобразити області бінодалі та спінодалі, та середньої концентрації. Використовуючи дані з оцифрованого графічного зображення діаграми стану системи Al-In можна з легкістю побудувати область бінодалі. Для області спінодалі, то нам потрібно в процедурі підбору діаграми стану прирівняти другу похідну потенціалу Гіббса до нуля і записати розв'язки.

$$g''(x,T) = \frac{1}{x\cdot(1-x)} + 6\cdot\left(\beta(T)\cdot\frac{T_0}{T}\cdot x\right) + 2\cdot\omega(T)\cdot\frac{T_0}{T} \tag{32}$$

$$g''(x,T) = 0 \tag{33}$$

Графік концентраційного профілю ми будуємо в осях концентрації та безрозмірного радіусу частинки. Після того, як усі лінії відображаються на графіку з концентраційним профілем, можна проводити аналіз профілів, використовуючи критерії розпаду вказані вище.

На рис. 8 та рис. 9 зображені приклади розрахованих концентраційних профілів.

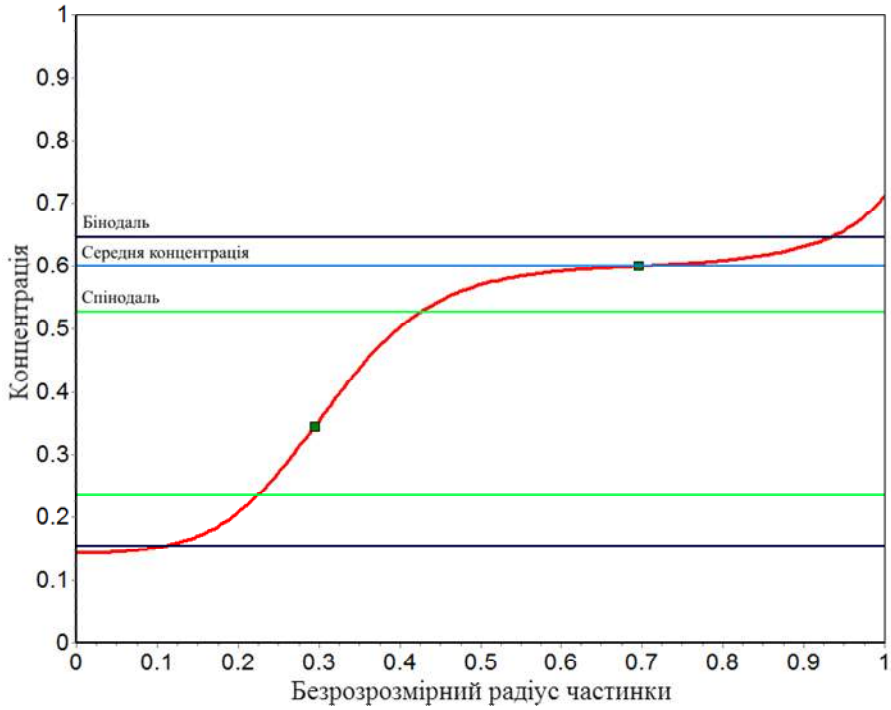

Рис. 8. Розрахований концентраційний профіль для наночастинки радіусом : $R = 43.247$ нм при температурі $T = 1068\,K$, в якій розпад відбувається.

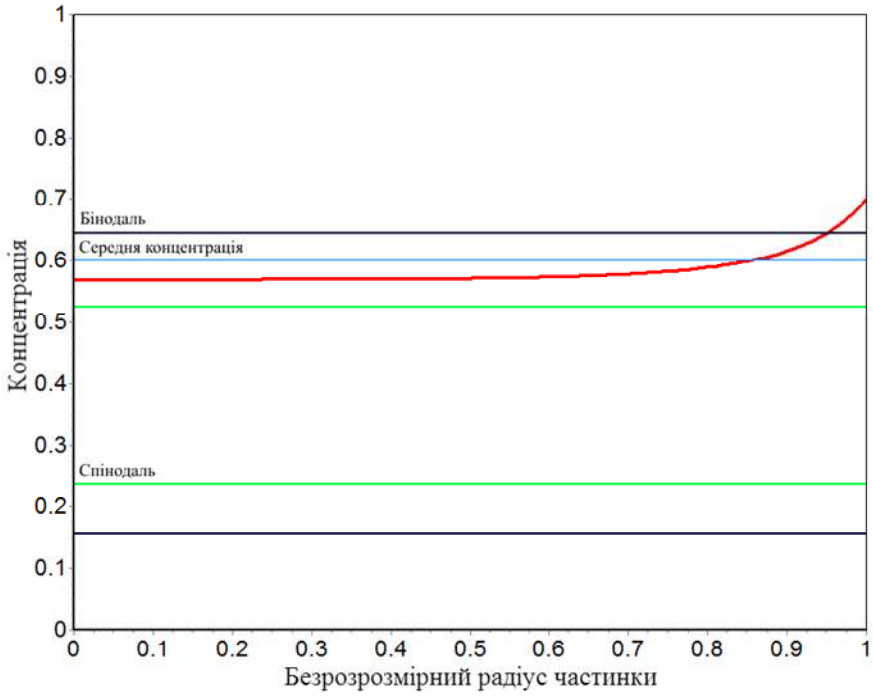

Рис. 9. Розрахований концентраційний профіль для наночастинки радіусом : $R = 43.247$ нм при температурі $T = 1069\,K$, в якій розпад не відбувається

Спектр значень коефіцієнту нелокальної взаємодії

Вклад неоднорідності з теорії Кана-Хілліарда, тобто градієнтний член, визначається наступним чином: $g_\nabla = K(\nabla x)^2$. Кан зробив оцінку коефіцієнта нелокальної взаємодії K для моделі регулярного розчину, вона має наступний вигляд:

$$K = 10 \cdot w \cdot a^2 \tag{34}$$

де w – це енергія впорядкування, a – параметр решітки, який рівний $a = 3$ Å. На нашу думку таке значення K є заниженим, оскільки істинна природа нелокальної взаємодії поки незрозуміла. На основі регулярного розчину парні взаємодії залишаються ті самі, а інші фактори впливу на коефіцієнт не передбачаються. Значення, яких може набувати коефіцієнт Кана, можна одержати лише провівши експеримент для конкретної системи, однак експериментів для по його визначенню для рідкого розплаву Al-In не має, а тому ми можемо лише дати теоретичну оцінку його значень. Коефіцієнт Кана, приблизно, може знаходитись в межах від 10^{-39} до 10^{-38}. Тому ми будемо варіювати K в цих межах. Ми не ставили перед собою задачі, по визначенні значення цього коефіцієнта для системи Al-In. Ми дослідимо спектр розмірних діаграм розпаду з різними коефіцієнтами Кана K, які могли б справдитись.

Оскільки, ми оцінили межі значень коефіцієнта Кана, тому ми вважаємо за доцільне перевизначити цей коефіцієнт. Використаємо взаємозв'язок температури вершини купол-розпаду та енергії впорядкування:

$$k_Б \cdot T = \frac{z \cdot \omega}{4} \tag{35}$$

Виокремимо ω та відставимо у формулу коефіцієнту нелокальної взаємодії:

$$\omega = \frac{4 \cdot k_Б \cdot T}{z} \tag{36}$$

$$K = 10 \cdot \frac{4 \cdot k_Б \cdot T}{z} \cdot a^2 \tag{37}$$

Рідина має високу щільність заповнення, а тому ми будемо візьмемо кількість найближчих сусідів $z = 12$, оскільки рідина близька до щільної упаковки атомів. Також ми введемо у формулу параметр b, який буде набувати значень: 1, 3, 5, 7, 10 і забезпечить нам спектр значень коефіцієнту Кана:

$$K = b \cdot \frac{k_Б \cdot T}{3} \cdot a^2 \tag{38}$$

Отже, використаємо останню формулу для визначення коефіцієнта нелокальної взаємодії в оптимізаційній процедурі.

Розмірні діаграми розпаду для рідкого бінарного розплаву системи Al-In

Використовуючи оптимізаційну процедуру ми розрахували для різних значень концентрацій розмірні фазові діаграми для рідкого розплаву системи Al-In. Ми проводили розрахунки для наступних концентрацій:

$X_1 = 0.218056$, $X_2 = 0.3$, $X_3 = 0.36803991$, $X_4 = 0.4$, $X_5 = 0.5$, $X_6 = 0.6$, $X_7 = 0.7$, $X_8 = 0.77116189$.

Таблиця 1

Спектр коефіцієнтів нелокальної взаємодії, використаних для кожної із середніх концентрацій при розрахунку розмірних фазових діаграм

Середні концентрації, X	Коефіцієнт нелокальної взаємодії, $K = b \cdot \frac{k_Б \cdot T}{3} \cdot a^2$	Номер лінії на розмірній фазовій діаграмі
$X_1 = 0.218056$, $X_2 = 0.3$, $X_3 = 0.36803991$, $X_4 = 0.4$, $X_5 = 0.5$, $X_6 = 0.6$, $X_7 = 0.7$, $X_8 = 0.77116189$	$K = \frac{k_Б \cdot T}{3} \cdot a^2$, при $b = 1$	1
	$K = k_Б \cdot T \cdot a^2$, при $b = 3$	2
	$K = \frac{5}{3} \cdot k_Б \cdot T \cdot a^2$, при $b = 5$	3
	$K = \frac{7}{3} \cdot k_Б \cdot T \cdot a^2$, при $b = 7$	4
	$K = 10 \cdot \frac{k_Б \cdot T}{3} \cdot a^2$, при $b = 10$	5

Також, при розрахунку розмірних фазових діаграм для кожної із концентрацій ми брали до уваги можливий спектр значень для коефіцієнта нелокальної взаємодії, який реалізували через зміну параметра $b = 1, 3, 5, 7, 10$ у формулі, яка визначає цей коефіцієнт. Таблиця 1. зображає спектр параметрів концентрації та коефіцієнтів нелокальної взаємодії, при яких проводилися розрахунки.

Результати

Для розгляду розмірних фазових діаграм для рідкого розплаву системи Al-In нам потрібно зробити деякі роз'яснення , щодо ліній на діаграмах. Лінії, які розділяють область розпаду та область, де розпаду немає, позначені номерами у відповідності до зростання параметру b, що входить до коефіцієнта нелокальної взаємодії. Кожне значення концентрації, для якої проводились розрахунки, має свою асимптоту, яка обмежує температурний діапазон розпаду. Якщо розглянемо діаграму стану системи Al-In, то для кожної досліджуваної концентрації, ми можемо провести вертикальні лінії до перетину з куполом-розпаду, після чого провести горизонтальну лінію до вісі температур, таким чином визначивши потрібну температуру. Розглянемо розмірні фазові діаграмі для рідкого розплаву системи Al-In при різних значеннях концентрації.

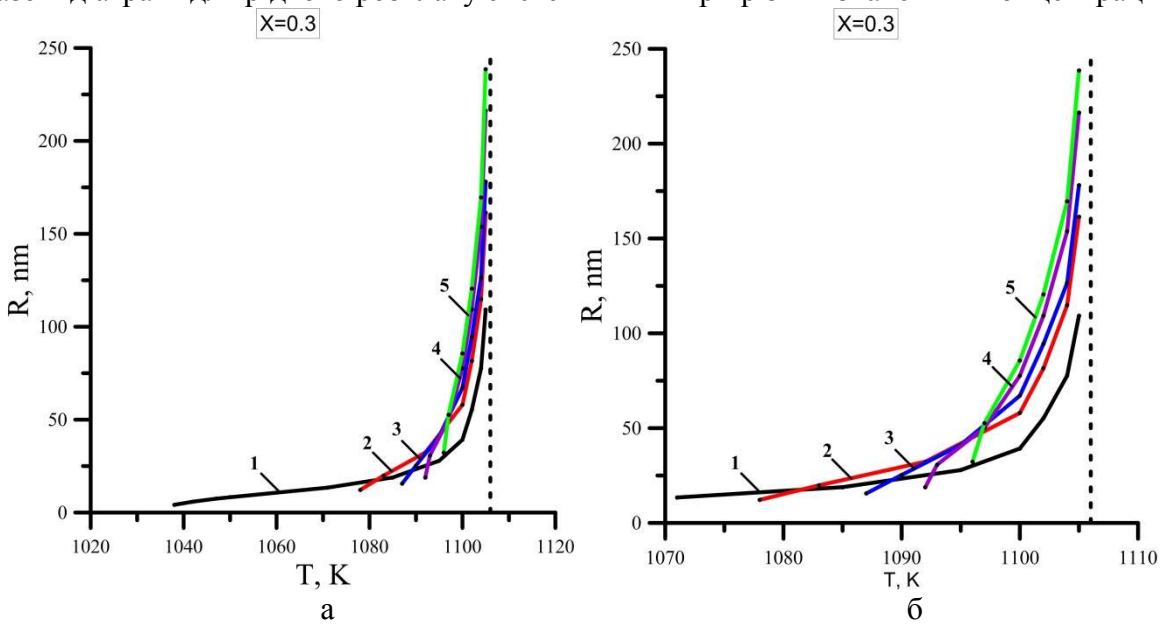

Рис. 10. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.3$:
а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

На рис. 10а. ми бачимо лінії, які розділяють гомогенну та гетерогенну область, при різному вкладі нелокальності в густину термодинамічного потенціалу. Гетерогенна область – це область вище ліній, тобто в ній відбувається розпад на дві фази, а область нижче ліній – гомогенна, в якій розпаду немає. У порядку зростання нумерація ліній вказує на зростання вкладу нелокальності в потенціал Гіббса відповідно до Таблиці 1. Ми бачимо, що із зростанням вкладу неколальності в густину термодинамічного потенціалу область розпаду зменшується. Також це означає, що температура розпаду в наночастинці зменшується із зростанням вкладу нелокальності в потенціал Гіббса.

В процесі збору даних для розмірних фазових діаграм було встановлено, що ефект сегрегації конкурує із ефектом нелокальності. У роботі [1] головним є аналітичний опис взаємозв'язків між розмірним ефектом, поділом і розкладанням в невеликому об'ємі. Також, одним із висновків є те, що сегрегація у «чистому» вигляді утруднює розпад. Як бачимо на рис. 10б. при малих розмірах наночастинок вплив нелокальності

на розпад набуває більш якісного впливу, тобто коли нелокальність у комбінації із сегрегацією починає сприяти розпаду, на противагу впливу лише ефекту сегрегації на розпад без врахування ефекту нелокальності.

Кожна лінія одного кольору перетинається лише один раз з іншими. Тобто, існує один режим для кожного набору ліній, при якому відбувається переключення якісного впливу нелокальної взаємодії на розпаду у малих частинках.

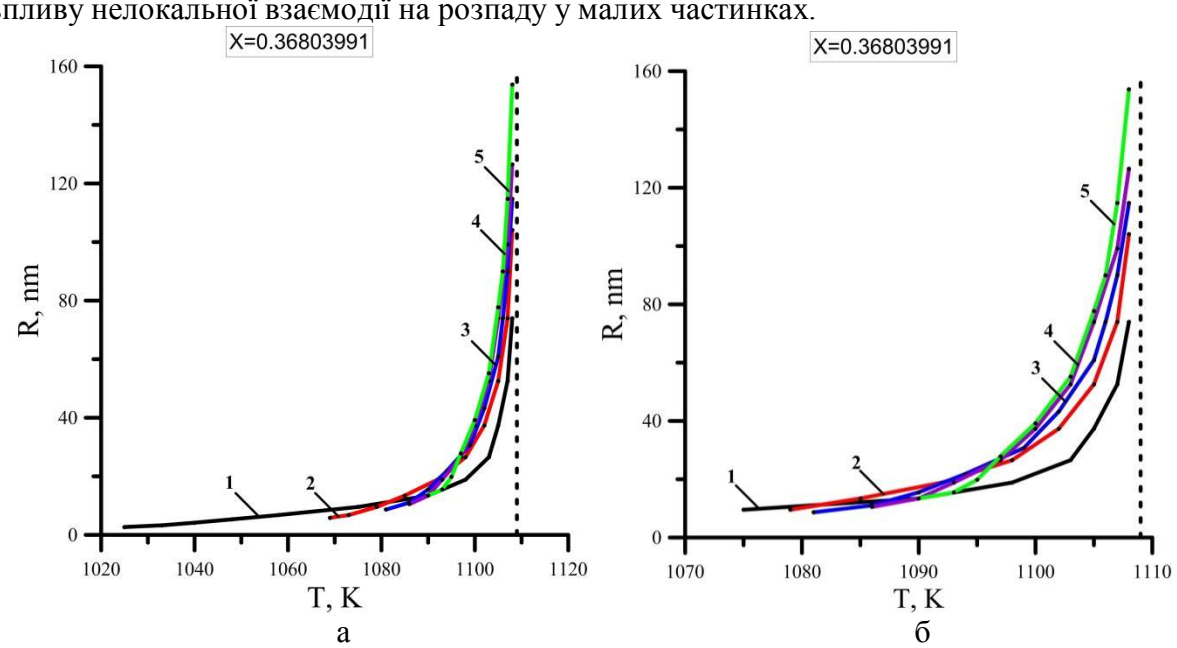

Рис. 11. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.36803991$: а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

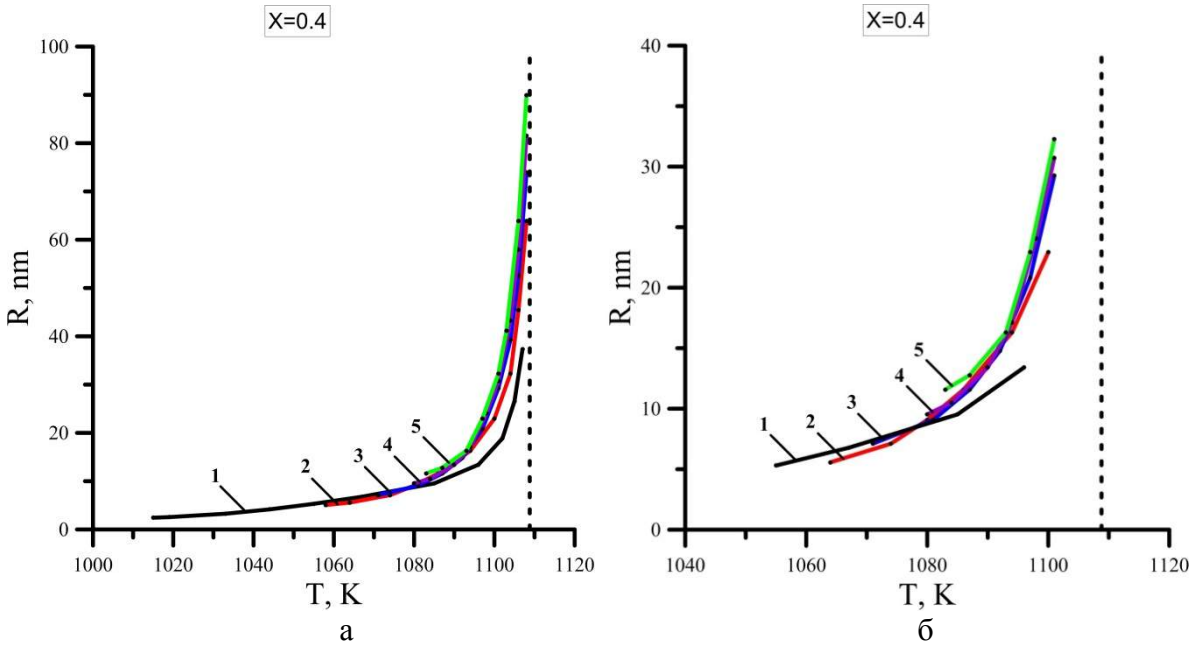

Рис. 12. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.4$: а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

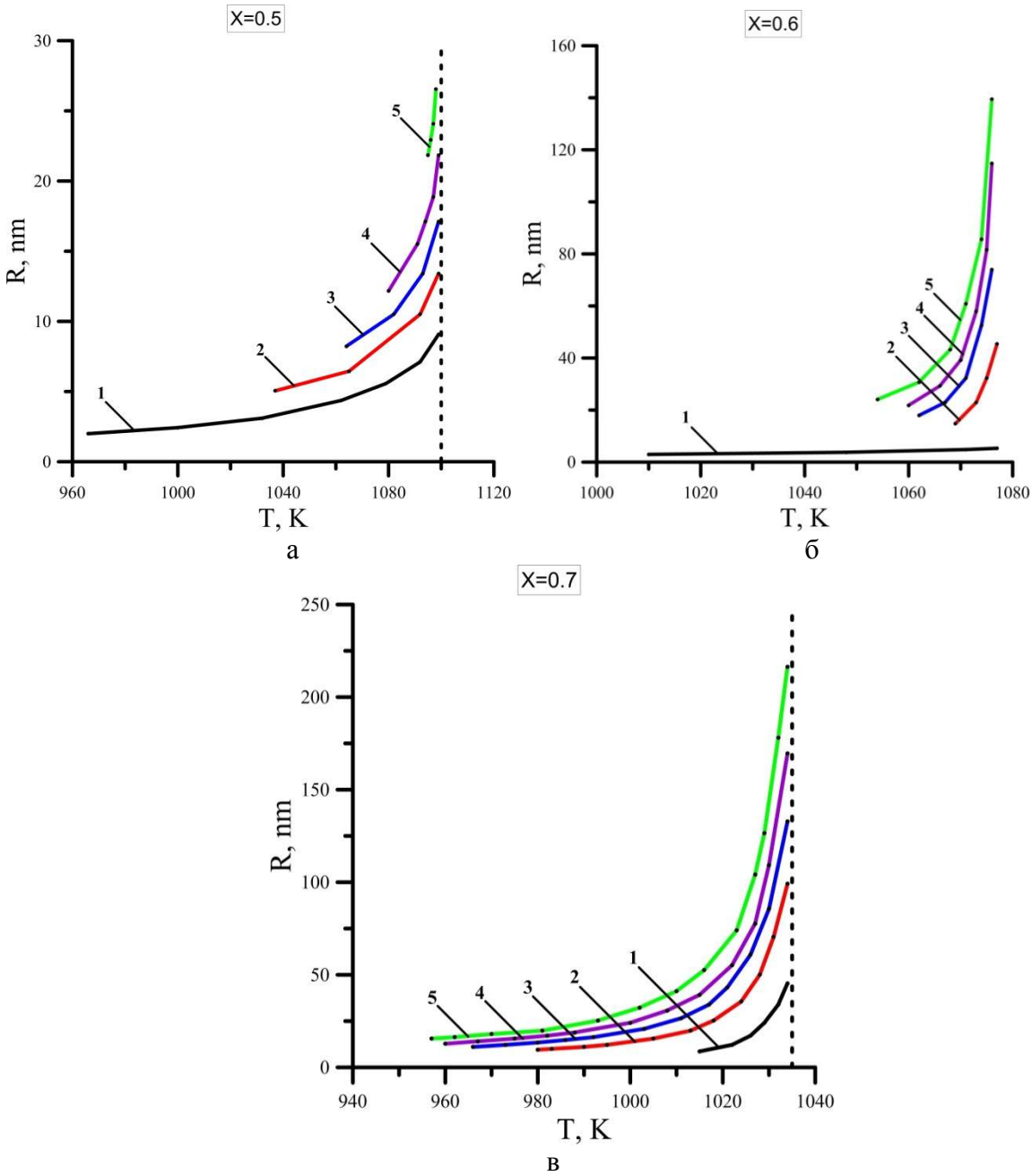

Рис. 13. Розмірні фазова діаграма системи Al-In:
а – при $X = 0.5$; б – при $X = 0.6$; в – при $X = 0.7$.

Також ми побудували розмірні фазові діаграми для значень концентрації, які знаходяться на різних краях купол-розпаду системи Al-In. Купол-розпаду обмежує область розпаду по температурі і по концентрації, а тому для деяких значень концентрації, які знаходяться на краях купол-розпаду, існує певний температурний діапазон, в якому можна розрахувати розмірні фазові діаграми. Ми підібрали оптимальні значення концентрацій на краях купол-розпаду, для яких можна розрахувати достатню кількість точок для побудови діаграми. Для лівого краю купол-розпаду системи Al-In концентрація складає $X_1 = 0.218056$, а для правої - $X_8 = 0.77116189$. Діаграми розпаду із вказаними концентраціями зображені на рис. 14 та рис. 15.

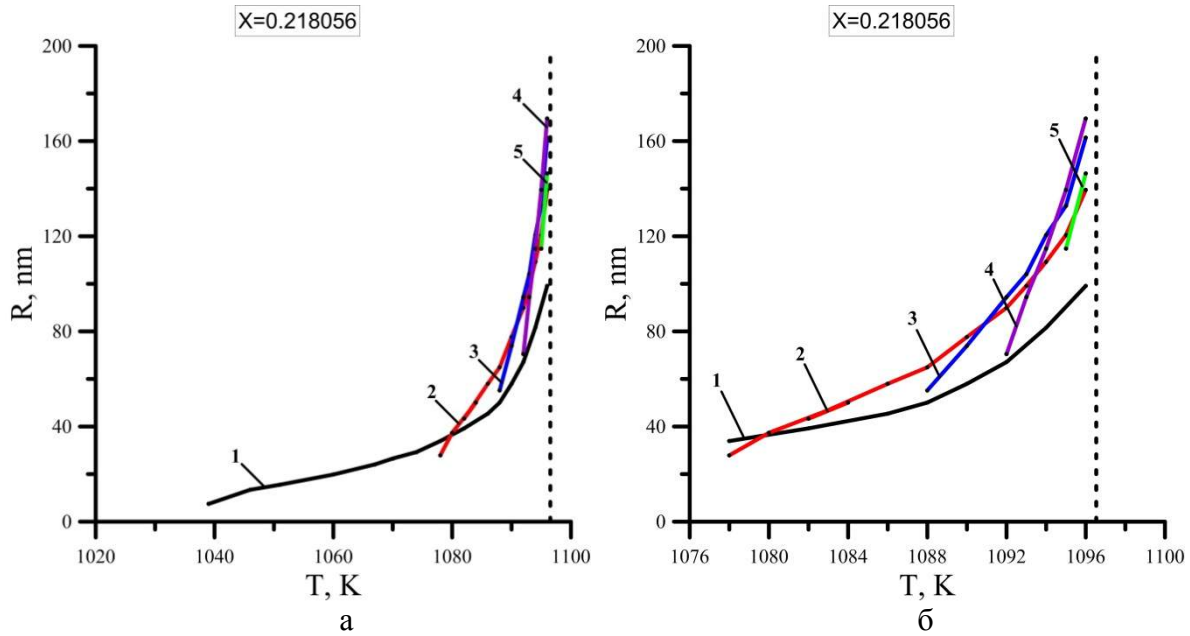

Рис. 14. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.218056$:
а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

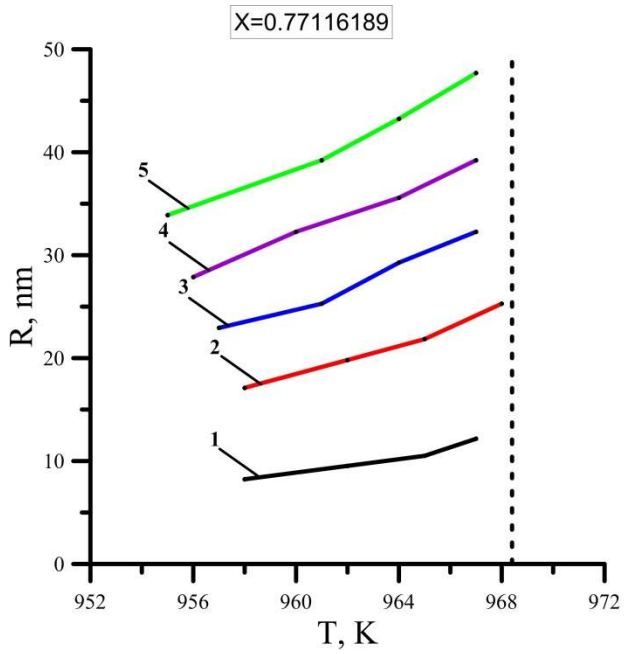

Рис. 15. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.77116189$.

Проаналізувавши розмірні фазові діаграми для концентрацій: $X_1 = 0.218056$, $X_2 = 0.3$, $X_3 = 0.36803991$, $X_4 = 0.4$ можна стверджувати, що існує певний діапазон концентрацій, в якому якісний вплив нелокальності на розпад в наночастинці проявляється достатньо виражено. Тобто переключення режиму впливу ефекту нелокальності на розпад відбувається в певному діапазоні концентрації.

Якщо проаналізувати розмірні фазові діаграми для системи Al-In при значеннях концентрацій, що знаходяться на краях купол-розпаду, то можна побачити, що лінії розділу областей гомогенності та гетерогенності різко врізаються в асимптоту. Асимптота будувалась на основі аналізу купол-розпаду макроскопічної системи і визначення значення температури, вище яких розпад унеможливлювався. Тобто,

система має заборонити розпад при температурах вищих, ніж температура асимптоти. А отже, і побудова розмірних фазових діаграм не була б обґрунтованою при цих концентраціях. Однак, щоб заборонити розпад треба підвищити температуру розпаду. Це означає, що купол-розпаду для наносистем має розшириться і вийти за межі макроскопічного купол-розпаду. Ми знайшли такі режими при яких нанорозмірні фазові діаграми розтягуються. Але ці режими можуть бути метастабільними, тобто розпад можливий і може бути за межами купол-розпаду, але ми не перевіряли чи він рівноважний.

Для перевірки того, що наноскопічний купол-розпаду розшириться відносно макроскопічного купол-розпаду, ми провели збір даних для його побудови. На рис. 16. зображені купол-розпаду для нано та макросистем.

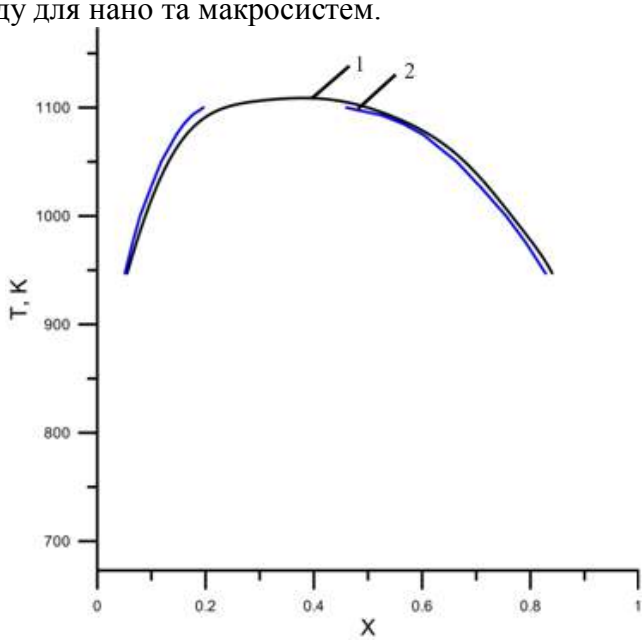

Рис. 16. Куполи-розпаду для макро- (1) та наносистем (2).

Як ми бачимо локальна концентрація в ядрі наночастинки та друга точка перегину утворюють купол-розпаду наносистеми, який дещо розширився відносно макроскопічного купол-розпаду системи Al-In. Ліва гілка купол-розпаду нанорозмірної системи зміщена відносно купол-розпаду для макросистеми. Відомо, що куполи-розпаду для наносистем знаходяться в середині макроскопічного купол-розпаду системи, а отже результат того, що існують режими, при яких куполи-розпаду для наносистем можуть виходити за межі макроскопічного купол-розпаду є новим.

Висновки

В роботі досліджено фазову рівновагу бінарних нанорозмірних систем рідкого розплаву Al-In. Результатами проведеного дослідження є наступні висновки:

1. для різних значень концентрацій ми розрахували розмірні фазові діаграми для рідкого розплаву системи Al-In;

2. встановлено, що можливість розпаду в наночастинці залежить від її розміру і чим менший розмір, тим температура, яка уможливлює розпад в частинці, зменшується;

3. встановлено, що область розпаду зменшується із збільшенням вкладу неоднорідності (Канівського члена), тобто зменшує температуру розпаду наночастинки;

4. існує такий режим, при якому відбувається переключення якісного впливу нелокальності на розпад у малих частинках, а саме, коли нелокальність у комбінації із сегрегацією починає сприяти розпаду, на противагу лише сегрегації;

5. розпад в наночастинці відбувається навіть в зоні стабільності. Тобто, ефект сегрегації робить вигіднішим розпад в наночастинці, аніж виділення однієї фази із середньою концентрацією. При цьому, також, на розпад впливає Канівський член, якщо він малий, тоді розпад відбудеться, а з подальшим його підвищенням він послаблюється;

6. при значеннях концентрацій, що знаходяться на краях купол-розпаду, система має заборонити розпад при певних значеннях температури. Однак, щоб заборонити розпад треба підвищити температуру, а це означає, що купол-розпаду наносистеми розшириться і вийде за межі макроскопічного купол-розпаду. Ми знайшли такі режими, при яких нанорозмірні фазові діаграми розширились і вийшли за межі купол-розпаду системи Al-In.

Подяки

Автори вдячні за обговорення задачі проф. А.М. Гусаку та за експериментальні дані проф. Ф. Одажу.

Література

1. Khachaturyan A. G. Theory of structural transformations in solids / A. G. Khachaturyan. – New York : A Wiley-Interscience Publication, 1983.

2. Trusov L. Y. Spynodalnyi raspad v ultradyspersnykh chastytsakh / L. Y. Trusov, V. F. Petrunyn, E. Y. Kats // Fyz. met. y metallovedenye. – 1979. – T. 47. – №. 6. – P. 1229.

3. Gusak A. M. Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles / A. M. Gusak , A. O. Kovalchuk, B. B. Straumal // Philosophical Magazine, 2013. – (doi:10.1080/14786435.2012.753481)

4. Alchagirov B. B. The surface tension of melts of Aluminum-Indium binary system / B. B. Alchagirov, A. M. Chochaeva, V. B. Bekulov, Kh. B. Khokonov // High Temperature. – 2003. – Vol. 41, No. 4. – Pp. 472–476. – (Translated from Teplofizika Vysokikh Temperatur. – 2003.– Vol. 41, No. 4. – Pp. 540–544).

Аннотация. ***Д.В. Надолинський, А.А. Ковальчук. Фазовое равновесие бинарных наноразмерных систем с учетом нелокального химического взаимодействия.*** *В работе исследован характер и степень влияния нелокального взаимодействия в сочетании с сегрегационным эффектом на фазовый состав наносплава для жидкого бинарного расплава системы Al-In. Рассчитано концентрационные профили в жидком наносплаве Al-In со сферической симметрией, использовав разработанный ранее метод численной оптимизации плотности термодинамического потенциала. Получены размерные диаграммы распада для жидкого бинарного расплава системы Al-In и исследовано их поведение в зависимости от состава наночастицы и степени нелокального взаимодействия. Установлено, что эффект сегрегации делает более выгодным распад в наночастинце, чем выделение одной фазы со средней концентрацией, то есть распад в наночастинце происходит даже в зоне стабильности. При этом, также, на распад влияет Каневский член, если он мал, тогда распад произойдет, а с дальнейшим его повышением он ослабляется. Также, найдены такие режимы, при которых наноразмерные фазовые диаграммы сместились и вышли за пределы купола распада системы Al-In.*

Ключевые слова: фазовая диаграмма состояния, нелокальное взаимодействие, эффект сегрегации, концентрационный профиль, поверхностное натяжение.

Summary. ***D.N. Nadolinskyi, A.O. Kovalchuk. Inflence of non-local chemical interactions on the phase formation in nanosystems.*** *The article presents the nature and extent of the influence of nonlocal interactions in combination with segregation on the phase composition in liquid melt of Al-In binary system. The concentration profiles in liquid Al-In nano-alloy with spherical symmetry were calculated using previously developed method of numerical optimization of the thermodynamic potential density. Dimensional diagram obtained for the collapse of the liquid melt of Al-In binary system and studied their behavior depending on the composition of the nanoparticles and the degree of nonlocal interactions. It was established that the effect of segregation makes profitable decay in nanoscale particle than one selection phase with an average concentration, so in nanoscale particle decay occurs even in the area of sustainability. Cahn coefficient effects on the decay, so if it is small, then the decay takes place, but if coefficient is increasing, then input makes weakened. The modes in which nanoscale phase diagrams were displaced and went beyond the spinodal curve in Al-In binary system were found. In this article the phase equilibria in liquid melt of Al-In binary systems was investigated. The results of the study are the following conclusions: 1. for different concentrations values we calculated dimensional phase diagrams for liquid melt of Al-In binary system; 2. established that the possibility of disintegration in nanoscale particle depends on it's size, so for the smaller size, the temperature which allows a particle to decay is reduced; 3. found that the decay region decreases with increasing heterogeneity of deposit (Cahn coefficient), that reduces the temperature of the nanoparticles decay; 4. there is a mode in which the switch qualitative impact of nonlocal interactions influence at decay in small particles. So when the combination of nonlocal interaction and segregation begin to contribute to the decay, as opposed to only segregation influence; 5. collapse in nanoscale particles occurs even in the area of sustainability. So the effect of segregation makes profitable collapse in nanoparticles than one selection phase with an average concentration. Cahn coefficient effects on the decay, so if it is small, then the decay takes place, but if coefficient is increasing, then input makes weakened; 6. for concentrations values that are at the edges of the spinodal curve, the system must ban for certain values of temperature. However, to prevent decay the system should increase the temperature, which means that the phase diagrams for nanosystems will expand and go beyond the macroscopic phase diagram. We have found the following modes in which nanoscale phase diagrams expanded and moved out of Al-In phase diagram.*

Keywords: phase diagram, segregation effect, concentration profile, surface tension.

Одержано редакцією 20/09/2014 Прийнято до друку 15/11/2014