

УДК 536.7: 539.2:548:549
ББК 22.37

21-й Международный междисциплинарный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-21, Ростов-на-Дону – пос. Шепси, 9-14 сентября 2018г.

Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2018 г.
Выпуск 21. Том 1. 230 с.

ISBN 978-5-6041447-7-0

УДК 536.7: 539.2:548:549

ББК 22.37

© Научно-исследовательский институт физики
Южного Федерального университета

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАЗИДВУМЕРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Б.Н. Галимзянов, Д.Т. Яруллин, А.В. Мокшин

*Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008 ул. Кремлевская 18, г. Казань, Россия
e-mail: bulatgnmail@gmail.com*

Настоящая работа направлена на изучение процессов структурно-фазовых трансформаций, протекающих в квазидвумерной металлической системе, с использованием принципов атомарно-молекулярного моделирования. В работе получены оригинальные результаты, которые позволяют описать процессы зарождения и роста структурных образований (как правило, кристаллических) в аморфных металлических пленках при различных уровнях переохлаждения. Установлено, что критический размер зародыша слабо зависит от степени переохлаждения системы. При увеличении глубины переохлаждения критический размер уменьшается на несколько десятков частиц. Обнаружено, что максимальная скорость зародышеобразования достигается при умеренных переохлаждениях, соответствующих температурной области, расположенной вблизи температуры стеклования системы.

NUCLEATION AND GROWTH OF ORDERED STRUCTURES AT CRYSTALLIZATION OF QUASI-TWO-DIMENSIONAL METALLIC SYSTEM

B.N. Galimzyanov, D.T. Yarullin, A.V. Mokshin

*Institute of Physics, Kazan Federal University
18 Kremlyovskaya St. 420008 Kazan, Russia
e-mail: bulatgnmail@gmail.com*

The present work is aimed to study of structural-phase transformation processes taking place in a quasi-two-dimensional metallic system by using atomic dynamics simulations. Obtained results allow to describe the nucleation and growth processes of structural formations (usually crystalline) in amorphous metallic films at various supercooling levels. It is established that the nucleus critical size depends weakly on the degree of system supercooling. With increasing of supercooling level, the critical size decreases only on several dozen particles. It was found that the maximum of nucleation rate is achieved at moderate supercooling that is corresponded to temperature located near the glass transition temperature of the system.

Аморфные (стекольные) материалы обладают уникальными функциональными и инженерными свойствами, в частности, характеризуются высокой пластичностью и прочностью, что позволяет найти им широкое применение, например, в производстве высокотехнологичной электроники, микропроцессоров, устройств хранения информации, солнечных панелей и биомедицинских устройств [1, 2]. Во многом, физико-механические свойства таких материалов зависят от микроскопической структуры и происходящих в ней процессов структурных трансформаций [2, 3]. Метастабильная природа стекольных систем, как правило, получаемых быстрым охлаждением жидкости (или расплава) до температур, расположенных гораздо ниже температуры плавления, приводит к тому, что эти системы со временем начинают кристаллизоваться. С одной стороны, неконтролируемое зарождение и рост кристаллических структур может ухудшить функциональные свойства материалов и ограничить область их применения. Например, некоторые стекольные материалы, свободные от упорядоченных структур, демонстрируют улучшенную прочность, твердость и эластичность по сравнению с материалами, где присутствуют кристаллические зародыши [3]. С другой стороны, управление

кристаллизацией и контролируемое «выращивание» кристаллических зародышей может улучшить качество материала, а также способствовать получению нанокристаллических структур с желаемыми морфологическими свойствами для конкретных применений [1-3]. Поэтому, столь пристальное внимание, уделяемое изучению структуры переохлажденных систем, является вполне обоснованным.

Детали моделирования. В настоящей работе рассматривается процесс кристаллизации металлического расплава при различных уровнях переохлаждения [4]. Рассматриваемая система представляет собой наноразмерную пленку прямоугольной формы. Система содержит 14700 частиц, взаимодействие которых задается короткодействующим осциллирующим потенциалом сферического типа, который эффективным образом воспроизводит ион-ионное взаимодействие в металлических расплавах. Аморфные образцы получены через охлаждение равновесной жидкости до температур, расположенных гораздо ниже температуры плавления системы (фазовая диаграмма системы приведена в работе [5]). Рассматривается температурная область от $T=0.5$ до $T=0.5\varepsilon/k_B$ на изобаре $p=15\varepsilon/\sigma^3$, расположенная ниже температуры плавления системы $T_m=1.72\varepsilon/k_B$ [4]. Здесь переохлаждение системы меняется от $\Delta T/T_m=0.19$ (при $T=14\varepsilon/k_B$) до $\Delta T/T_m=0.71$ (при $T=0.5\varepsilon/k_B$), где $\Delta T=T_m-T$. Температура стеклования системы на изобаре $p=15\varepsilon/\sigma^3$ составляет $T_m \approx 0.78\varepsilon/k_B$ при скорости охлаждения $0.04\varepsilon/(k_B\tau)$.

Структурный анализ и идентификация кристаллических зародышей осуществляется через расчет значений параметров локального ориентационного порядка, введенных П.Дж. Стейнхардтом и др. [6], а также с помощью алгоритма Д.Френкеля и др. [7]. Основные детали расчетов приведены в работе [4]. Оценка значений нуклеационных характеристик производится посредством статистической обработки траекторий роста самого крупного кристаллического зародыша по результатам независимых численных экспериментов. Здесь используется метод оценки средних времен первого появления кристаллического зародыша, подробно описанный в работах [8, 9].

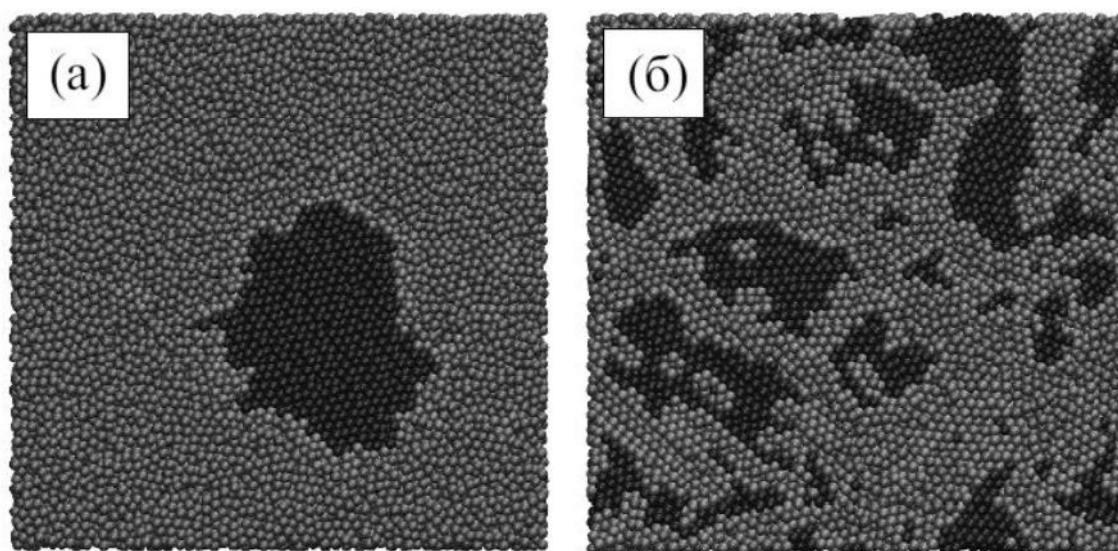


Рис. 1 - Мгновенные конфигурации системы на этапе зародышеобразования: (а) – при температуре $T=14\varepsilon/k_B$ и (б) – при $T=0.5\varepsilon/k_B$.

Результаты. Процесс кристаллизации системы проходит два этапа. Первый этап связан с кристаллической нуклеацией и ростом зародышей сверхкритического размера. Этот этап является самым коротким и в зависимости от уровня переохлаждения системы занимает от 500τ (при малых переохлаждениях) до 2000τ времени (при глубоких уровнях переохлаждения). По мере роста концентрации и размера сверхкритических зародышей, этап

нуклеации сменяется этапом коалесценции. На этом этапе мы наблюдаем процесс слияния зародышей, приводящий к появлению крупных кристаллических доменов. Процесс слияния протекает достаточно долго и прекращается после полной кристаллизации системы. Однако характер протекания процесса слияния сильно зависит от уровня переохлаждения системы. Так при температуре $T = 14\epsilon / k_B$ (см. рис. 1а), в системе формируется всего один жизнеспособный зародыш, который демонстрирует непрерывный рост, «поглощая» при этом более мелкие кристаллические зародыши. По мере роста этот зародыш приобретает более округлую форму. Подобный специфический моноклеарный сценарий кристаллизации достаточно хорошо описывается в рамках классической теории нуклеации [3]. Более того, при таком сценарии кристаллизации с течением времени $t > 10^4 \tau$ система образует монокристалл.

С увеличением глубины переохлаждения, наблюдается уменьшение размера зародышей и увеличение их концентрации. Так, например, из рисунка рис. 1(б) видно, что при температуре системы $T = 0.5\epsilon / k_B$ на этапе зародышеобразования образуются зародыши, характеризующиеся высокой анизотропией формы. Кроме того, наблюдается высокая концентрация кристаллических зародышей сверхкритического размера. Вследствие высокой концентрации процесс слияния зародышей начинается достаточно быстро, что приводит к образованию разветвленных структур, которые могут быть ошибочно интерпретированы как признаки спинодального расслоения [10]. Закономерности формирования и роста кристаллических зародышей столь малых размеров практически не поддаются предсказанию и описанию в рамках классической теории нуклеации [3]. Это обстоятельство в некоторых случаях применяется в качестве весомого аргумента, например, при обосновании наличия процесса фазового расслоения [10].

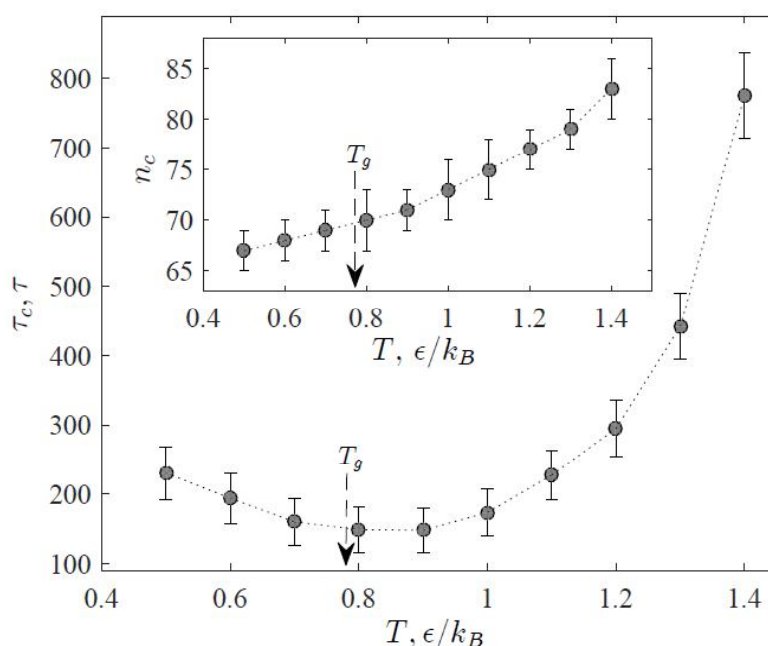


Рис. 2 - Время ожидания τ_c и критический размер n_c как функции от температуры.

С момента начала наблюдения за структурной трансформацией системы мы детектируем кристаллические зародыши малых размеров, содержащие не более 50 частиц. Эти зародыши являются термодинамически нестабильными и быстро растворяются в объеме исходной родительской фазы. Для появления жизнеспособного кристаллического зародыша, характеризующегося критическим размером n_c , требуется от $\tau_c \approx 150\tau$ до $\tau_c \approx 800\tau$ времени в зависимости от уровня переохлаждения системы.

На рис. 2 приведены температурные зависимости времени ожидания τ_c и критического размера n_c . Видно, что в области малых переохлаждений, например, при температуре $T = 14\varepsilon / k_B$, время ожидания составляет $\tau_c \approx 775\tau$. Такое относительно большое значение является вполне ожидаемым для температуры, расположенной вблизи температуры плавления системы и обусловлено низкой движущей силой зародышеобразования. С уменьшением температуры системы время ожидания уменьшается и достигает минимального значения $\tau_c \approx 150\tau$ вблизи температуры стеклования. Здесь достигается максимальная скорость зародышеобразования. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к увеличению значения от $\tau_c \approx 150\tau$ до $\tau_c \approx 230\tau$.

Во вставке к рис. 2 приведена температурная зависимость критического размера n_c . С уменьшением температуры системы критический размер уменьшается от $n_c \approx 83$ до $n_c \approx 67$ частиц. Такое температурное поведение критического размера вполне согласуется с предсказанием классической теории нуклеации [3]. Однако для рассматриваемой нами широкой температурной области критический размер изменяется незначительно всего на несколько десятка частиц. Это указывает на то, что изменение уровня переохлаждения системы оказывает слабое воздействие на критический размер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета и частично грантом РФФИ (проект №18-32-00021). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительных кластерах Казанского (Приволжского) федерального университета.

Список цитируемой литературы

1. Berthier L., Biroli G. // *Rev. Mod. Phys.* 2011. - V. 83.- P. 587.
2. Ediger M.D., Harrowell P. // *J. Chem. Phys.* 2012. - V. 137. - P. 080901.
3. Kelton K.F., Greer A.L. // *Nucleation in Condensed Matter: Application in Materials and Biology* (Pergamon, Oxford, 2010).
4. Галимзянов Б.Н., Яруллин Д.Т., Мокишин А.В. // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. - Т. 107. - С. 662.
5. Roth J., Denton A.R. // *Phys. Rev. E*. 2000. - V. 61. - P. 6845.
6. Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. // *Phys. Rev. B*. 1983. - V. 28. - P.
7. ten Wolde P.R., Ruiz-Montero M.J., Frenkel D. // *J. Chem. Phys.* 1996. - V.104. - P. 9932.
8. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. // *J. Phys. Chem. B*. 2012. - V. 116. - P. 11959.
9. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. -V.19. -P.11340.
10. Sosso G.C., Chen J., Cox S.J., Fitzner M., Pedevilla P., Zen A., Michaelides A. // *Chem. Rev.* 2016. -V. 116. - P. 7078.