

Національна академія наук України  
Інститут прикладної фізики НАН України

Міністерство освіти і науки України  
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

Національна академія наук України  
Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Білогородський Юрій Сергійович**

УДК 538.9; 539.2

**ВПЛИВ РОЗМІРНО-ІНДУКОВАНИХ ЕФЕКТІВ НА ФОРМУВАННЯ ФАЗ  
У ПЕРЕСИЧЕНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ**

**Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла**

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання результатів,  
ідей і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 Ю.С. Білогородський

Науковий керівник: **Шірінян Арам Сергійович**, доктор фізико-математичних наук, доцент, завідувач лабораторії композитних матеріалів атомно-водневої енергетики Інституту прикладної фізики НАН України

Київ-2026

## ЗМІСТ

СПИСОК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ НАНОМАСШТАБНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ.....	21
1.1. Проблеми нестачі хімічного компонента, обмеженості середовища в нанорозмірних системах і побудови фазових діаграм бінарних металевих систем.....	21
1.2. Вплив радіаційно-індукованих дефектів на утворення і стабілізацію фаз в металевих наносистемах.....	32
1.3. Температурний гістерезис трансформації фаз в нанодисперсних порошках.....	41
1.4. Особливості реалізації молекулярно-статичного моделювання стабільності кристалічних наносистем.....	48
Висновки до розділу 1.....	52
РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОБМЕЖЕНИХ БІНАРНИХ СИСТЕМАХ: ВИПАДОК Cu-Ni.....	55
2.1. Впливу розміру, поверхні та початкового пересичення на термодинаміку кристалізації ізольованих наночастинок Cu-Ni.....	55
2.2. Вплив ефекту хімічного виснаження на появу і форму петлі плавлення на фазовій діаграмі наночастинки Cu-Ni.....	73
Висновки до розділу 2.....	86
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТОВЩИНИ МЕТАЛЕВОЇ ПЛІВКИ НА ЇЇ ФАЗОВУ ДІАГРАМУ.....	88
3.1. Розмірна поправка в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів в суцільних металевих плівках при нульових температурах.....	88
3.2. Побудова діаграм стану суцільних наноплівочок Bi-Sn і Bi-Pb в рамках моделі розмірної залежності парної енергії міжатомної взаємодії.....	94
Висновки до розділу 3.....	103

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ НА ПОЛІМОРФНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛАХ.....	105
4.1. Еволюція радіаційних дефектів в нанокристалічному Ni під опроміненням.....	105
4.2. Фундаментальне обґрунтування розмірних залежностей концентрації радіаційних дефектів у нанозернах Fe.....	113
4.3. Вплив точкових дефектів на формування і стабілізацію фаз при поліморфному перетворенні в нанокристалічному Fe.....	121
Висновки до розділу 4.....	131
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ РОЗМІРНО-ІНДУКОВАНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ГІСТЕРЕЗИСУ УТВОРЕННЯ ФАЗ У ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКАХ.....	134
5.1. Кінетика формування фаз в нанопорошку під час циклічної зміни температури – температурний гістерезис поліморфного перетворення в нанопорошку Fe.....	134
5.2. Розрахунок критичного пересичення при термоцикуванні – модель напівсферичних частинок Fe на підложці острівкової плівки.	144
Висновки до розділу 5.....	152
ВИСНОВКИ.....	153
ПОДЯКИ.....	157
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	158
ДОДАТКИ.....	172

## СПИСОК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ГЦК	гранецентрована кубічна гратка
ОЦК	об'ємноцентрована кубічна гратка
ГЦУ	гексагональна щільноупакована гратка
ОЦТ	об'ємноцентрована тетрагональна кубічна гратка
ВСТ	об'ємноцентрована тетрагональна фаза Sn
RHOM	ромбічна фаза Bi
LIQ	рідка фаза
FCC	гранецентрована кубічна фаза Pb
MS	молекулярна статика
ат.	атомна
мол.	молярна
експ.	експериментально
SMA	сплави, що запам'ятовують форму (shape memory alloys)
МК	Монте-Карло
ВДКМ	високодисперсні композиційні матеріали
CALPHAD	метод побудови фазових діаграм системи, який об'єднує всю відому експериментальну та термодинамічну інформацію про фазові рівноваги в системі, отриману при проведенні термохімічних і теплофізичних досліджень
DSC	диференційна скануюча калориметрія
TEM	просвічувальна електронна мікроскопія

Розшифровка специфічних позначень для окремих розділів наведена в основному тексті розділів, які їх використовують.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Розширення сфери застосування технологій з використанням наномасштабних матеріалів вимагає ґрунтовних досліджень фізико-хімічних властивостей таких матеріалів та фазових перетворень, що відбуваються в них. Особливо актуальними завданнями дослідження є термодинаміка і кінетика утворення фаз у пересичених металевих наносистемах (частинках, дрібнозернистих полікристалах, плівках, порошках). Останні мають властивості, недосяжні в масивних зразках, і є перспективними для виготовлення і практичного застосування сучасних термоелектричних перетворювачів, резисторів, каталізаторів хімічних реакцій, складових для магнітного застосування та малих модульних реакторів, оскільки здатні тривалий час стабільно функціонувати в циклічних зовнішніх полях температури, тиску та опромінювання. Такі системи, на відміну від макромасштабних матеріалів, характеризуються іншими температурами структурних перетворень, зміненими формами та положеннями кривих рівноваги на фазових діаграмах, іншим набором стабільних та метастабільних фаз, іншим часом релаксації. Фазова стабілізація в пересичених нанорозмірних матеріалах залежить від різноманітних факторів: наявності меж розділу фаз, можливого виснаження хімічного компонента, існуванням розмірно-індукованих змін в енергетичній взаємодії атомів, присутності конкуренції між об'ємними і поверхневими процесами дефектоутворення тощо. Дотепер більшість з наведених факторів залишаються неврахованими повною мірою.

Аналіз структурно-фазового стану дисперсних конструкційних матеріалів атомної енергетики показує зміну діаграм стану, викликану як розмірними ефектами, так і радіаційними дефектами в умовах опромінення. Залишаються невирішеними питання розмірно-залежної поведінки таких наноматеріалів під час конкурентного фазоутворення в циклічних умовах. Дотепер обмеженим є врахування бар'єру зародкоутворення в термодинаміці і кінетиці фазових змін для багатьох металевих систем. Для об'єктивного розуміння процесів існує потреба у

використанні різних підходів, таких як: класична термодинаміка Гіббса, теорія хімічної кінетики, молекулярна динаміка або статика та метод Монте-Карло. Поєднання цих методів розрахунку повинно надати нові дані та уточнення, що заповнюють прогалини у розрахунках розмірно-індукованих ефектів при формуванні фаз у пересичених металевих системах.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертація виконувалась у рамках:

- науково-технічного співробітництва між Україною та Німеччиною (BMBF-проект UKR 08/020 і український договір МОН України № М/235-2009 від 15.05.2009, спільного україно-німецького проекту DAAD A/08/017);
- меморандуму про взаємопорозуміння та організацію наукового співробітництва між Інститутом фізики матеріалів університету м. Мюнстер та Навчально-науковим центром «Фізико-хімічне матеріалознавство» НАН України від 03 липня 2019 року;
- проекту Ф.28.7/049 Державного фонду фундаментальних досліджень України);
- конкурсних проектів Уряду України для стипендіатів Кабінету Міністрів України (постанова № 3 президії Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки від 25 жовтня 2011 року);
- наукового стажування в Інституті фізики матеріалів університету м. Мюнстер з відповідним Сертифікатом про підвищення кваліфікації в 2016 році в університеті Мюнстера (DAAD Scientist 57210259, Німецька служба академічних обмінів).

Дисертаційна робота була **складовою частиною** наукових досліджень, які проводились у Черкаському національному університеті імені Б. Хмельницького МОН України, Навчально-науковому центрі «Фізико-хімічне матеріалознавство» НАН України та Інституті прикладної фізики НАН України і виконана у відповідності з НДР та проектами:

- «Вплив фізичних чинників на еволюцію комплексів точкових дефектів у наноструктурованих матеріалах, що є перспективними для потреб ядерної та сонячної енергетики» (РК 0111U010284 );

- «Розробка нових високодисперсних композиційних матеріалів з високими характеристиками радіаційної стійкості та фізико-хімічними властивостями (РК 0122U001445);
- «Вплив полів різної природи на фізико-хімічні властивості наноконпозиційних, напівпровідникових та плівкових матеріалів» (РК 0117U004351);
- «Розробка нових композиційних матеріалів з високими характеристиками радіаційної стійкості та унікальними механічними і фізико-хімічними властивостями на основі сумішей металевих та керамічних матриць із високодисперсними частинками» (РК 0121U107625).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є теоретичний опис розмірного впливу на термодинаміку і кінетику утворення фаз у пересичених металевих системах, удосконалення моделей формування і стабілізації фаз з урахуванням скінченності наномасштабних об'єктів, отримання узагальнюючих закономірностей виявлених розмірно-індукованих ефектів.

Реалізація поставленої мети передбачає виконання наступних **завдань**:

- провести критичний огляд експериментальних даних, теоретичних основ і моделювання утворення і фазової стабільності наномасштабних металевих систем в умовах постійної та змінної температур, радіаційного опромінення;
- дослідити термодинаміку фазового перетворення першого роду в бінарних наносистемах з урахуванням розміру, поверхні та початкового пересичення, і надати теоретичний опис впливу хімічного виснаження на появу і форму петель плавлення і кристалізації на фазовій діаграмі наночастинки Cu-Ni;
- дослідити розмірний внесок в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів в суцільних металевих плівках при абсолютній нульовій температурі;
- розрахувати діаграми стану суцільних наноплівки Bi-Sn, Bi-Pb за допомогою моделі розмірної залежності парної енергії міжатомної взаємодії і експериментальної інформації про розмірно-залежне плавлення цих систем;
- провести моделювання кінетики утворення радіаційно-індукованих дефектів в нанокристалічному ГЦК-матеріалі на прикладах металів Ni і Fe та здійснити обґрунтування залежності між концентрацією радіаційних дефектів в нанозернах,

дисперсністю матеріалу та режимами опромінення (швидкістю генерації дефектів, дозою опромінення);

- дослідити вплив накопичення точкових радіаційних дефектів на формування і стабілізацію фази при поліморфному перетворенні в нанокристалічній системі Fe в умовах опромінення і визначити області існування фаз та характеристики режиму опромінення для такого впливу;

- дослідити кінетику формування фаз в нанопорошку Fe під час циклічної зміни температури за допомогою моделювання на основі «master-equation» і встановити закономірності температурного гістерезису об'ємної частки нової фази при поліморфному перетворенні в нанопорошку Fe;

- провести розрахунки критичного пересичення при термоцикуванні Fe в рамках моделі напівсферичних частинок на підложці.

**Об'єктом дослідження в роботі** є термодинаміка і кінетика утворення фаз у пересичених металевих системах.

**Предметом дослідження** є розмірно-індуковані ефекти, які мають місце в процесах утворення фаз у пересичених металевих сплавах, ізольованих наночастинках, нанопорошку і наноплівках.

**Методи дослідження.** У дисертації використано метод Гіббса геометричної термодинаміки з урахуванням енергії міжфазних та поверхневих інтерфейсів; молекулярно-статичне моделювання з використанням потенціалу Саттона-Чена в тривимірній решітці атомів; метод Монте-Карло для обрахунку релаксації положень атомів в ГЦК-плівці; моделі субрегулярних розчинів CALPHAD для термодинамічних розрахунків і побудови діаграм стану; чисельні розв'язки систем кінетичних рівнянь типу «master equation»; апроксимація статистичних даних багатопараметричними функціями; аналіз нестационарних рівнянь кінетики утворення радіаційних дефектів у металах з урахуванням рекомбінації і анігіляції дефектів у широкому часовому і температурному розрізі.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертації отримано нові результати в кінетиці та термодинаміці процесів формування і стабілізації фаз в пересичених металевих наномасштабних системах, зокрема:



- **уперше** за допомогою термодинамічного підходу Гіббса, що враховує нестачу хімічного компонента і просторову обмеженість системи, та даних CALPHAD виконано кількісні розрахунки кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні наночастинки Cu-Ni для різних розмірів і морфологій трансформації; побудовано наномасштабні діаграми розчинності хімічних елементів наночастинок Cu-Ni;

- **уперше** встановлено і обґрунтовано в рамках теорії хімічної кінетики утворення і анігіляції дефектів на прикладі Ni і Fe, що в опромінюваному іонами чистому нанокристалічному ГЦК-металі існують три варіанти залежності концентрації радіаційно-індукованих вакансій від дисперсності матеріалу: а) у вигляді зростаючої за квадратом розміру (при високих температурах і малих зернах, невеликих швидкостях генерації дефектів); б) немонотонної з максимумом; в) незалежної від розміру (для великих зерен і низьких температур); показано, що варіативність розмірної залежності концентрації радіаційних вакансій забезпечується різницею інтенсивності взаємодії дефектів між собою і границями зерна (поверхнею частинки) за різних температур і часу (доз);

- **удосконалено** розрахунки діаграм стану і форми кривих фазових рівноваг, температур контактного плавлення і розчинностей хімічних елементів, ширини двофазної зони на діаграмах стану в суцільних наноплівках Bi-Sn і Bi-Pb на основі припущення про існування розмірної залежності в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів, що дає можливість уточнити теоретичний опис енергетичних станів і поведінки металевих плівок;

- **удосконалено** термодинамічний підхід Шена (T. D. Shen) стосовно пояснення радіаційної стійкості нанокристалічної фази Si при опроміненні за допомогою врахування нестационарних розв'язків кінетичних рівнянь для накопичення радіаційно-індукованих дефектів у різних фазах, що дало змогу застосувати оновлений підхід не тільки для аморфізації, але і для поліморфного перетворення в наночастинках Fe за різних параметрів опромінення в інтервалі температур 350-530K і виявити ефект радіаційної стабілізації низькотемпературної фази при високих температурах, побудувати розмірно-температурну діаграму

фазової стабільності наномасштабного Fe під опроміненням;

- *дістала подальшого розвитку* модель поліморфного перетворення нанопорошку Fe при температурному циклуванні в околі температури 1183 K у рамках підходу кінетичного рівняння «master equation», за допомогою якого запропоновано апроксимації як функції кількості атомів і швидкості зміни температури для ширини петлі гістерезису об'ємної частки нової фази і величин температурного пересичення, з урахуванням впливу форми порошинок, механізму зародкоутворення і розподілу порошинок за розміром.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розраховані розмірно-залежні співвідношення і закономірності для металевих наносистем Cu-Ni, Bi-Sn, Bi-Pb, Fe, Ni слугують науковим поясненням поведінки наномасштабних твердих матеріалів і вказують напрямки інноваційних розробок в науці про матеріали.

Розроблене програмне забезпечення для суцільних наноплівки систем Bi-Sn і Bi-Pb може бути використано при прогнозуванні меж розчинності компонентів, температур контактного плавлення та інших властивостей відповідних металевих систем для фіксованої товщини плівки.

Ефект вакансійного накопичення в аустенітній структурі заліза через іонну імплантацію з урахуванням впливу розміру матеріалу і анігіляції точкових дефектів, можна використовувати для синтезу нанозернистих матеріалів оболонок на основі перехідних металів з ОЦК і ГЦК решітками для високотемпературних конструкційних деталей ядерних реакторів.

Розрахунки петлі розмірно-індукованого температурного гістерезису в нанопорошках Fe і знайдені чисельні залежності його характеристик від ступеня дисперсності і режиму термоцикування можуть бути використані для удосконалення технологій, які потребують стабільних режимів циклічних процесів з фазовими перетвореннями.

**Особистий внесок здобувача** полягає в самостійному виконанні поставлених наукових завдань, систематизації фахової літератури за тематикою дослідження, опануванні програмного забезпечення для термодинамічних розрахунків Thermo-Calc, Pandat та програм комп'ютерної математики типу

Wolfram Mathematica, перевірі основних положень запропонованих моделей, виконанні аналітичних та чисельних розрахунків, обробці експериментальних даних, аналізі отриманих модельних результатів і підготовці матеріалів до публікації. На захист виносяться результати, отримані автором самостійно і опубліковані у наукових фахових виданнях. Внесок автора у роботи, виконані у співавторстві, наведено у списку опублікованих праць за темою дисертації.

**Апробація матеріалів дисертації.** Матеріали дисертації були обговорені на 23 міжнародних і всеукраїнських конференціях, серед яких: Міжнародна конференція «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (ТТК)» (Мюнстер, Німеччина – 2009); Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (м. Київ, 2010); Міжнародна конференція «Фізика й технології тонких плівок і наноструктур» (м. Івано-Франківськ, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021), Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики» (м. Суми, 2022 – 2025), Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України, (м. Київ, 2022-2025); Міжнародна конференція «Перспективи впровадження інновацій у атомну енергетику» (м. Київ, 2022), Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (м. Харків, 2025); Міжнародна Самсоновська конференція «Матеріалознавство вогнетривких сполук (MSRC)» (м. Київ, 2022, 2024); Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали (NANO)» (Україна, 2021 – 2024).

**Відомості про кількість публікацій.** За результатами дослідження опубліковано 36 наукових праць, з яких 15 – праці у фахових виданнях, 21 – матеріали і тези доповідей міжнародних і всеукраїнських конференцій. Загальний обсяг публікацій, що належить особисто автору, становить 5.6 друкованих аркушів.

**Обсяг та структура дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів основного тексту, висновків, подяки, списку використаних джерел

(156 найменувань) і 7 додатків. Повний обсяг дисертації становить 171 сторінку основного тексту, які включають 72 формули, 59 рисунків, 2 таблиці.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. Shirinyan A., Wautelet M., **Belogorodsky Y.** Solubility diagram of the Cu–Ni nanosystem // Journal of Physics: Condensed Matter. 2006. Vol. 18, № 8. P. 2537–2551. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/8/016> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 1.0 д.а., особисто автору належить 0.33 д.а.: розрахунки діаграми кривих розчинностей, оформлення результатів розрахунків)
2. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Schmelzer J.W.P. Influence of nanopowder particle size on competition and growth of different crystallographic phases during temperature cycling // Acta Materialia. 2009. Vol. 57, № 19. P. 5771–5781. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245301> (**Scopus, Q1**) (загальний обсяг 1.0 д.а., особисто автору належить 0.33 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, оформлення результатів розрахунків, аналіз статистики)
3. Shirinyan A., **Bilogorodskyy Y.** Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions—from particular case to general behaviour // Phase Transitions. 2009. Vol. 82, № 7. P. 551–565. <https://doi.org/10.1080/01411590903124189> (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.9 д.а., особисто автору належить 0.45 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, оформлення результатів розрахунків, аналіз статистики)
4. **Білогородський Ю. С.**, Шірінян А. С. Розмірно-індукований гістерезис в кінетиці фазових перетворень першого роду в нанодисперсних системах // Фізика і хімія твердого тіла. 2010. Vol. 11, № 1. P. 121–129. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol11/1101-17.pdf> (**фахове видання категорії А**) (загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, усереднення статистичних розрахунків, отримання

логарифмічної закономірності між ефективною шириною петлі гістерезису і розміром частинок)

5. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Wilde G, Schmelzer, J. W. P. Size-dependent hysteresis and phase formation kinetics during temperature cycling of metal nanopowders // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011. Vol. 23, № 24. P. 245301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245301> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.125 д.а.: проведення розрахунків, усереднення статистики результатів, отримання апроксимації логарифмічними законами ефективною ширини петлі гістерезису від розміру)

6. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.** Atom-atom interactions in continuous metallic nanofilms // *The Physics of Metals and Metallography*. 2012. Vol. 113, № 9. P. 867–875. <https://doi.org/10.1134/S0031918X12090116> (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.8 д.а., особисто автору належить 0.4 д.а.: молекулярно-статистичне моделювання суцільної плівки, знаходження кореляції між товщиною плівки і зміною парного потенціалу взаємодії атомів)

7. Шірінян А. С., **Білогородський Ю. С.**, Макара В. А. Розмірно-залежна петля двофазних станів ізольованої Cu-Ni наночастинки // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Vol. 14, № 3. P. 497–503. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol14/!1403-06.pdf> (**фахове видання категорії А**) (загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.15 д.а.: розрахунки петлі перетворення на діаграмах стану для наночастинок Cu-Ni)

8. Shirinyan A. S., **Bilogorodsky Y. S.**, Makara V. A. Potential size-dependent temperature hysteresis of the first-order phase transition in a nanoscale metallic powder // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 56, № 5–6. P. 253–263. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9893-5> (**Scopus, Q3**) (загальний обсяг 0.8 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а., проведення комп'ютерних експериментів, усереднення статистичних розрахунків, виконання аналізу поведінки ефективною ширини петлі гістерезису від дисперсності порошку і швидкості циклування)

9. Shirinyan A., Wilde G., **Bilogorodskyy Y.** Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision //

Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53, № 4. P. 2859–2879. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1697-y> (**Scopus, Q1**) (загальний обсяг 1.7 д.а., особисто автору належить 0.55 д.а.: аналіз і вибір механізмів перетворення, розрахунки петлі кристалізації на діаграмі стану для наночастинок Cu-Ni)

10. Shirinyan A., Wilde G., **Bilogorodskyy Y.** Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu–Ni alloys as a model system // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 55, № 26. P. 12385–12402. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04812-2> (**Scopus, Q1**) (загальний обсяг 1.5 д.а., особисто автору належить 0.5 д.а.: аналіз і вибір механізмів перетворення, розрахунки петлі плавлення на діаграмах стану для наночастинок Cu-Ni)

11. Shirinyan A., **Bilogorodskyy Y.** Effect of radiation-induced vacancy saturation on the first-order phase transformation in nanoparticles: insights from a model // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2024. Vol. 15. P. 1453–1472. <https://doi.org/10.3762/bjnano.15.117> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 1.8 д.а., особисто автору належить 0.9 д.а.: участь у постановці задачі, розробка моделі радіаційного насичення дефектами нанористалічних матеріалів, розрахунок термодинаміки стабілізації фаз заліза під опроміненням і побудова фазової діаграми наночастинок Fe під опроміненням)

12. **Bilogorodskyy Y. S.**, Shirinyan A. S., Krit O. M. Influence of irradiation on the evolution of radiation defects in nanocrystalline FCC metals: The case of Ni // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research – section B. 2025. Vol. 563, № 165674. P. 165674. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2025.165674> (**Scopus, Q2**) (загальний обсяг 0.75 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: участь у постановці задачі, критичний огляд праць, побудова моделі радіаційного насичення дефектами нанористалічних металів, розрахунок і обґрунтування залежностей концентрацій радіаційних вакансій від розміру системи і режимів опромінення)

13. Ширинян А. С., **Белгородский Ю. С.** Построение фазовой диаграммы сплошных нанопленок Bi-Sn с помощью модели зависимости энергетических параметров атомного взаимодействия от размера системы // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Vol. 32, № 11. P. 1493–1508.

**(Scopus, Q3)** (загальний обсяг 0.75 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: аналіз експериментальних даних, побудова діаграм за моделлю розмірно-залежних парних потенціалів взаємодії атомів плівки)

14. Шірінян А. С., Білогородський Ю. С., Кріт О. М. Фазова стабільність сферичних наночастинок заліза під радіаційним насиченням вакансіями // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2022. № 23, № 4. Р. 255–262. <http://jnas.nbu.gov.ua/uk/article/UJRN-0001383741> **(Scopus, Q4)** (загальний обсяг 0.75 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: участь у постановці задачі, розробка моделі радіаційного насичення дефектами нанористалічних металів, розрахунок діаграми стабільності фаз заліза під опроміненням)

15. Шірінян А., Білогородський Ю. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30, № 12. Р. 1641–1650. **(Scopus, Q3)** (загальний обсяг 0.4 д.а., особисто автору належить 0.2 д.а.: проведення комп'ютерних експериментів, оформлення результатів розрахунків).

### Наукові праці апробаційного характеру

1. Bilogorodskyy Yu. S., Shirinyan A.S., Krit O. M. The influence of radiation-induced vacancy saturation on the phase transformation in metallic and ceramic nanoparticles: thermodynamic and kinetic approaches // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2024). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, (Uzhhorod, 21–24 August 2024) Kyiv, 2024. 640 с. С. 464.

2. Bilogorodskyy Yu. S., Shirinyan A. S. Size effect in the composite thin film of Bi-Pb alloy // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ 11-16 жовтня 2021) Івано-Франківськ, 2021. 202 с. С. 205. URL: [https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract\\_Book\\_-2021.pdf](https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf)

3. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С.** Вплив насичення вакансіями на радіаційну стійкість і фазові зміни сферичних наночастинок Fe при опроміненні // Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України (Київ, 26-30 вересня 2022) Київ: Ін-т ядерних дослідж., 2022. 239 с. С. 129.

URL: [https://kinr.kyiv.ua/Annual\\_Conferences/KINR2022/pdf/book\\_of\\_abstracts\\_2022.pdf](https://kinr.kyiv.ua/Annual_Conferences/KINR2022/pdf/book_of_abstracts_2022.pdf)

4. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С.** Фазова стабільність наночастинок Fe під впливом індукованих радіацією вакансій // Матеріали XXX щорічної наукової конференції Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 25 – 29 вересня 2023) Київ: Інститут ядерних досліджень, 2023. 247 с. С. 128.

URL: [https://kinr.kyiv.ua/Annual\\_Conferences/KINR2023/book%20of%20abstracts\\_2023.pdf](https://kinr.kyiv.ua/Annual_Conferences/KINR2023/book%20of%20abstracts_2023.pdf)

5. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С., Кріт О. М.** Вплив опромінення і насичення вакансіями на фазову стабільність наночастинок заліза // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики: матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю / за ред. С. О. Лебединського (Суми, 10-12 квітня 2023) Суми: ІПФ НАН України, 2023. 91 с. С. 21-22.

URL: <http://iap.sumy.org/attachments/files/file/MaterialsSPTF23.pdf>

6. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С., Кріт О. М.** Розмірний ефект фазової стабільності нанодисперсного заліза під впливом радіаційного опромінення і насичення дефектами // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики: матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю / за ред. С. О. Лебединського (Суми, 14-16 квітня 2025) Суми: ІПФ НАН України, 2025. 113 с. С. 19-20.

URL: <http://iap.sumy.org/attachments/files/file/SPETF2025.pdf>

7. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С., Кріт О. М., Шірінян А. А.** Фазова поведінка нанокристалічного заліза під дією опромінення за невисоких



температур // XXXII щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 26-30 травня 2025) Київ: Ін-т ядерних дослідж., 2025. 208 с. С. 119.

URL: <https://indico.kinr.kyiv.ua/event/4/book-of-abstracts.pdf>

8. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Wilde G., Makara V. A. Equilibrium states in nano-scale binary metallic materials and equilibrium curves in the two-phase region of the phase diagram // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Збірник тез (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2019) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2019. 376 с. С. 61.

URL: [https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_17/zbirn\\_%202019\\_internet.pdf](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf)

9. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Makara V. A. On the Possibility of the Size-Independent Temperature Hysteresis of the First Order Phase Transition in a Nanoscale Metallic // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). Матеріали (Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017) Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2017. 388 с. С. 140.

URL: [https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_16/abstracts/book\\_xvi.pdf](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_16/abstracts/book_xvi.pdf)

10. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y.S.**, Wilde G., Makara V. A., Komisarenko O. S. . The Melting and Solidification loops of Cu-Ni nanoparticle // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Book of abstracts (11-16 May 2015) Ivano-Frankivsk, 2015. С. 53.

URL: [https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_15/abstracts/pdf/15\\_pr35.pdf](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_15/abstracts/pdf/15_pr35.pdf)

11. Shirinyan A. S., Makara V. A., **Bilogorodskyy Y. S.**, Komisarenko O.S. The effect of thin film thickness of the metallic system on the atomic interactions and on the shift of phase diagram curves // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Book of abstracts. (Ivano-Frankivsk, 20- 25 may 2013) Ivano-Frankivsk, 2013. С. 68.

URL: [https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_14/abstracts/pdf/14\\_pr\\_45.pdf](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_14/abstracts/pdf/14_pr_45.pdf)

12. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Yu. S.** Study of properties of nanofilms in depending on the film thickness // Proceedings of the International Scientific Conference «Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures» (Harkiv, 6-8 october, 2010) Harkiv, 2010. 300 с. С. 119-123.

13. **Bilogorodskyy Y.S.**, Shirinyan A.S., Wilde G. Phase formation during temperature cycling of metal nanoparticles of different shapes // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII Міжнародної конференції: У 2 т. (Івано-Франківськ, 17–20 травня 2011 р.) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. Т. 2. 300 с. С. 10.

URL: [https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_13/13\\_T2\\_NNN.doc](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_13/13_T2_NNN.doc)

14. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Schmelzer J. W. P. Size-induced thermal hysteresis in Fe nanopowder undergoing structural transitions // Abstracts of International Symposium on «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (TTK)». (Muenster, Germany, 17-20 august 2009), Muenster: Institute of materials Physics, 2009. 143 с. С. 31.

15. Shirinyan A.S., **Bilogorodskyy Y.S.** Size-Induced Thermal Thermodynamic Hysteresis in a Nanopowder Undergoing Polymorphic Transitions // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XII Міжнародної конференції (Івано-Франківськ, 18–23 травня 2009 р.) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. 211 с. С. 142.

URL: [https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference/R\\_prog.zip](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference/R_prog.zip)

16. **Белогородский Ю. С.**, Ширинян А. С. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe – теория и моделирование // Сучасні проблеми фізики металів. Збірник тез (Київ, 7–9 жовтня 2008 р.) Київ: РВВ ІМФ, 2008. 287 с. С. 53.

17. **Білогородський Ю. С., Шіринян А. С., Кріт О. М., Сторіжко В. Ю.** Моделювання впливу вакансійного насичення на фазові зміни в опромінених твердих наночастинках з використанням термодинаміки Гіббса та стаціонарного наближення в теорії хімічної швидкості // XXXI щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 27 – 31 травня 2024) Київ: Ін-т ядерних досліджень, 2024. 224 с. С. 111.

URL: [https://kinr.kyiv.ua/Annual\\_Conferences/KINR2024a/book\\_of\\_abstracts\\_2024.pdf](https://kinr.kyiv.ua/Annual_Conferences/KINR2024a/book_of_abstracts_2024.pdf)

18. **Shirinyan A. S., Bilogorodskyy Y. S., Krit O. M.** Effect of vacancy swelling on phase changes in nanocomposites under irradiation // Abstract book of VIIIth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2022) » (Kyiv, 24-27 may 2022) Kyiv: Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, 2022. 98 p. P.50.

URL: [http://umrs.org.ua/wp-content/uploads/2022/06/msrc22\\_BoA.pdf](http://umrs.org.ua/wp-content/uploads/2022/06/msrc22_BoA.pdf)

19. **Shirinyan A. S., Bilogorodskyy Yu. S., Krit O. M.** Evolution of radiation-induced defects in nanocrystalline FCC Ni // II Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики». Збірник тез доповідей (Харків, 16–18 квітня 2025) Київ: Вістка, 2025. 110 с. С. 42.

URL: <https://bit.ly/4jhRKbf>

20. **Shirinyan A. S., Bilogorodskyy Yu. S., Krit O. M.** Simulating the vacancy saturation effect on phase changes in irradiated nanoparticles using the steady-state approach in chemical rate theory // Abstract book of IXth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2024)» (Kyiv, 27-20 may 2024) Kyiv: Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, 2024. 140 с. С.83.

URL: <https://bit.ly/4gaHd0A>

21. **Шіринян А. С., Белогородский Ю. С., Болтачев Г. Ш., Чингина Е. А.** Размерные эффекты в процессах температурного циклирования и компактирования нанопорошков металлов // Праці II-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 6-9 жовтня 2010) Київ: Київський університет, 2010. С. 54.

## Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Шірінян А., Білогородський Ю. Оцінка впливу розміру металевої наносистеми на енергію міжатомної взаємодії // Вісник Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка. 2011. Vol. 13. Р. 34–37. [http://www.library.univ.kiev.ua/ukr/host/10.23.10.100/db/ftp/visnyk/fizyka\\_13\\_2011.pdf](http://www.library.univ.kiev.ua/ukr/host/10.23.10.100/db/ftp/visnyk/fizyka_13_2011.pdf) (загальний обсяг 0.5 д.а., особисто автору належить 0.25 д.а.: проведено комп'ютерні експерименти, оформлено результати розрахунків)
2. Шірінян А. С., Білогородський Ю. С., Макара В. А. Розмірний ефект у тривимірному Монте-Карло моделюванні кінетики фазового розділення в ізольованих частинках // Металофізика та новітні технології. 2020. Vol. 42, № 1. Р. 11–32. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0011> (загальний обсяг 0.9 д.а., особисто автору належить 0.3 д.а.: проведено комп'ютерні експерименти, оформлено результати розрахунків).

# РОЗДІЛ 1

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ НАНОМАСШТАБНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ

### 1.1. Проблеми нестачі хімічного компоненту, обмеженості середовища в нанорозмірних системах і побудови фазових діаграм бінарних металевих систем

#### 1.1.1. Теоретичні питання побудови фазових діаграм бінарних металевих систем

Дамо означення найважливішим поняттям, які ми будемо використовувати далі, і експериментальним даним, які їх стосуються.

В нашому випадку під малими або наномасштабними системами ми будемо розуміти наночастинки одно- або багатоконпонентних систем, їхні ансамблі у вигляді порошку ізольованих частинок однакового розміру та з певним розподілом за розміром, суцільні та островкові плівки. Під пересиченням таких систем ми розуміємо стан, коли існує рушійна сила для зародження та росту нових фаз: наприклад, коли концентрація певного компоненту перевищує рівноважну концентрацію або стан системи не відповідає термодинамічно рівноважному стану за даних зовнішніх умов (система перегріта або переохолоджена).

Діаграма стану характеризує стан моноатомної системи або багатоконпонентної системи різного концентраційного складу при різних макропараметрах системи та вказує термодинамічно стійкі стани [1]. Найпростіший приклад співіснування рідкої та твердої фази – діаграма стану температура – концентрація ( $T$ - $X$ ) бінарного сплаву з необмеженою розчинністю компонентів  $A$  та  $B$ . Схематично вона зображена на рис. 1.1, де області  $L$  і  $S$  – однофазні області рідкого і твердого розчинів відповідно, область  $L+S$  – двофазна область, в якій знаходяться в рівновазі рідка і тверда фази. Криві ліквідус (яка

обмежує двофазну область зверху) і солідус (яка обмежує двофазну область знизу) визначають склад рідкої і твердої фаз, що знаходяться в рівновазі, при кожній температурі. Якщо розглядати процес кристалізації сплаву в часі при повільному зниженні температури, то при досягненні температури  $T_L$  в рідкому сплаві виділяються перші кристалики, збагачені компонентом  $B$ , склад яких  $x_{max}^S$ . При подальшому охолодженні системи об'єм кристалічної фази зростає, а її концентрація наближається до концентрації  $x$ . Об'єм рідкої фази відповідно зменшується, і вона все більше збагачується компонентом  $A$ . При температурі  $T_S$  кристалізуються останні залишки рідкої фази, максимально збіднені компонентом  $A$  до складу  $x_{min}^L$ .

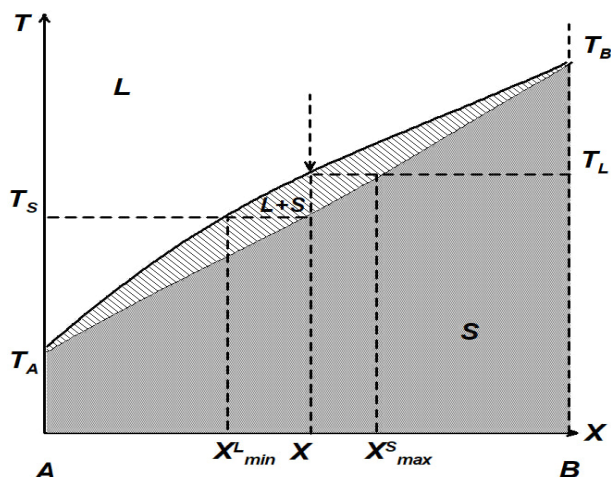


Рис. 1.1. Схема співіснування фаз на лінзоподібній діаграмі стану бінарного розчину з необмеженою розчинністю типу Cu-Ni. Буквами  $L$  і  $S$  позначені зони рідкого і твердого стану системи відповідно, а індекси  $L$  і  $S$  позначають належність характерних величин до відповідних фаз на кривій розчинності

Для бінарних систем типу Cu-Ni (рис. 1.1) з нескінченною розчинністю проводилось багато теоретичних розрахунків за допомогою геометричних побудов, при яких використовуються потенціали Гіббса з розмірними добавками [2-7]. Вони якісно пояснюють відому поведінку нанодіаграм – криві співіснування на площині  $T$ - $X$  зміщуються у бік до менших температур з одночасним звуженням двофазної області. Термодинамічний опис систем з характерними розмірами 5-40 нм) [2, 3] відповідає загальним правилам

термодинаміки, а фазові діаграми можуть бути розраховані стандартними методами з використанням внеску поверхневої енергії в енергію Гіббса фаз у підході CALPHAD [4], де для більшості систем існують бази даних термодинамічних характеристик ідеальних, регулярних, субрегулярних розчинів, які розраховані так, щоб давати відмінне співпадіння з експериментальними даними навіть для багатокомпонентних систем, і їх можна використовувати як початкові наближення для розрахунків з низько-розмірними системами. Підхід з перших принципів обмежений декількома сотнями атомів, а молекулярно-динамічне моделювання має свої обмеження при застосуванні до багатокомпонентних систем, обумовлені великими машинними затратами. Для малих розмірів (наприклад, менше 2 нм) поряд з іншими підходами використовується також підхід молекулярно-динамічного моделювання [5]. Такі підходи прогнозують зниження температур перетворення із зменшенням розміру. Проте теоретично побудовані і експериментально визначені фазові діаграми наносплавів Cu-Ni мають розбіжності. Автори роботи [6] змоделювали за допомогою молекулярної динаміки і потенціала Саттона-Чена діаграми для частинок діаметром 4 і 10 нм різної форми, які були значно зміщені в бік низьких температур та показували зростання двофазної області зі зменшенням розміру. Автори іншої роботи [7] використовували методологію CALPHAD для розміру 10 нм та побудували розмірно-залежну діаграму, що має менший зсув у напрямку низьких температур і не демонструє великого збільшення двофазної області. Перетин розрахованих ліній розчинності для наночастинки 10 нм за допомогою термодинамічного розрахунку показано в роботі [8].

Експериментально фазові діаграми часто отримують за допомогою диференційної скануючої калориметрії (DSC), нагріваючи тверді наночастинки і фіксуючи по зміні теплового потоку початок і кінець плавлення. Так в роботі [9] для наночастинки з діаметром 26 нм отримали розширення зони між кривими солідус і ліквідус (двофазна область) в три рази в порівнянні з об'ємним випадком (рис. 1.2).

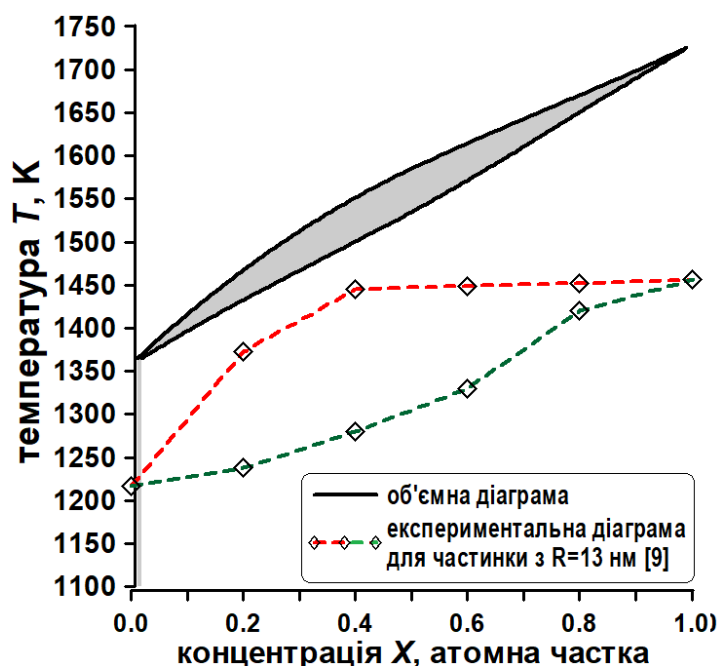


Рис.1.2. Порівняння експериментально отриманих ліній початку і кінця плавлення наночастинки Cu-Ni з фазовою діаграмою об'ємного зразка: розширення двофазної зони на діаграмі наночастинки відносно об'ємної діаграми [9]

При отримання теоретичних діаграм використовуються поняття термодинамічних потенціалів Гіббса [10], як для об'ємних, так і для дисперсних систем, і вважається, що число атомів у системі є достатньо великим для цього наближення. Рівновага фаз характеризується рівністю термодинамічних потенціалів всіх фаз, а стабільною є фаза, у якої менша енергія. Для отримання діаграми у випадку рідкої і твердих фаз необхідно порівняти відносні положення кривих вільної енергії для рідкого стану і твердих фаз при різних температурах (рис 1.3). Якщо в залежностях потенціалів Гіббса можна провести спільну дотичну, то вона дає склади розчинів, які знаходяться в рівновазі. Всі інші фази, які будуть мати концентрації між цими значеннями, також існують в рівновазі як суміш двох фаз з концентраціями, які представляють тверді розчини.

Застосовуючи такий геометричний підхід для термодинаміки можна проаналізувати складні системи з евтектикою, перитектикою, з випадінням стехіометричних фаз.



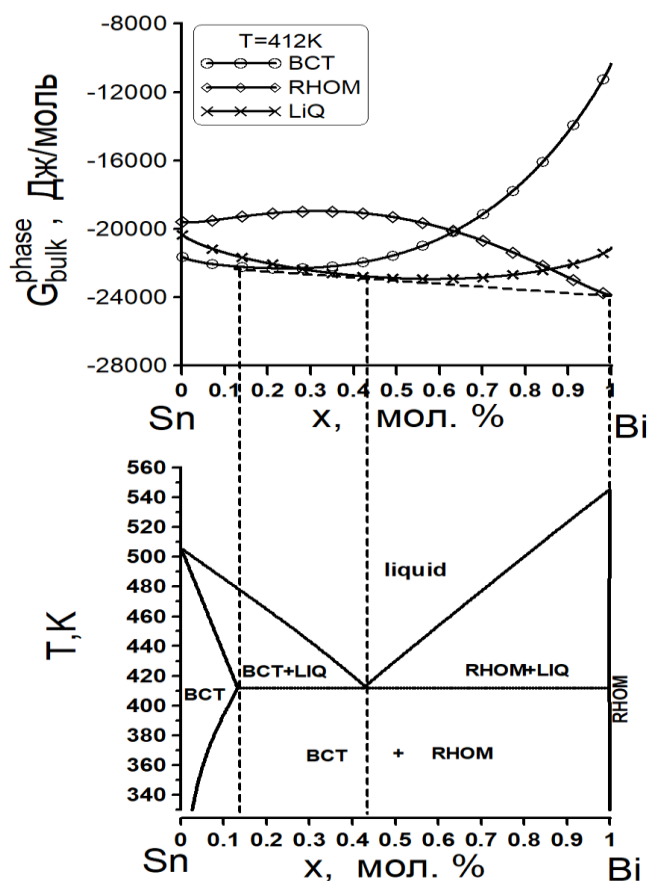


Рис. 1.3. Метод геометричної термодинаміки для побудови фазових діаграм систем з евтектикою типу Bi-Sn при температурі евтектики 412K. До всіх потенціалів фаз системи (дві тверді фази BCT і RHOM та рідка LIQ) можна провести спільну дотичну. Вона визначає концентрації фаз, що будуть знаходитись в рівновазі. Точки дотику дотичної на графіках твердих фаз визначають взаємну розчинність одного компонента в іншому, а точка дотику з потенціалом рідкої фази – концентрацію контактного плавлення

Перехід до малих розмірів частинок по причині появи додатного поверхневого тиску завжди призводить до зміни ширини двофазної області і зміщення ліній розчинності в діаграмах з нескінченною розчинністю [10]. Автори [11-13] показують, що при переході до нанометрових масштабів змінюються звичні правила формування фазової діаграми для макроскопічних систем. Зокрема, точки евтектики в діаграмах перетворюються на інтервали концентрацій, де сплав плавиться не плавно, а стрибкоподібно. Ці ефекти дослідники пов'язують не лише з впливом поверхневої енергії та змінами у структурі частинок, а й з нестачею

хімічного елементу для формування зародка нової фази. Пряме врахування лише поверхневого вкладу з використанням даних CALPHAD навіть для простих наносистем, наприклад Ag-Cu [14], може призводити до зменшення розчинності, що суперечить експериментальним даним.

### 1.1.2. Проблема нестачі хімічного компонента в нанорозмірних системах

У класичній теорії зародкоутворення, передбачається, що фазовий перехід в системі має місце в нескінченному зразку, коли немає проблеми постачання речовини зі зростанням зародка нової фази. В наносистемі загальна кількість одного з хімічних компонентів може бути малою навіть для утворення критичного зародка. Мінімальний розмір обмеженої системи, в якій окремий новий один зародок фази критичного розміру може з'явитися, знаходиться із умови збереження речовини:  $N_0 \cdot x_0 = N_n \cdot x_n$ , де  $x_0$  – молярна частка одного з компонентів в системі в початковому стані,  $x_n$  – стехіометрична або молярна частка того ж компонента в новій сформованій фазі,  $x_n \neq x_0$ ,  $N_0$  і  $N_n$  – число атомів в початковій фазі і новій. Число атомів скінченної системи, де перетворення може бути у принципі:

$$N^* = N_0 \cdot x_0 / x_n. \quad (1.1)$$

Якщо число атомів цілої системи менше ніж значення  $N^*$ , та загальна кількість атомів, якою збагачена нова фаза, в цілій системі – недостатня для побудови навіть одного стійкого ядра зародкоутворення, і фазове перетворення стає неможливим. Нестача хімічного компонента отримала назву «хімічного виснаження» [11-13]. Ефектом виснаження (1.1) при фазовому перетворенні в нанодіапазоні не можна нехтувати, а розрахунки і поняття нанодіаграм повинні бути уточнені з його врахуванням. Для цього авторами [8, 11-13] запропоновано і виокремлено для наносистем поняття «діаграми розчинності» замість «фазова діаграма стану», а також нові визначення, які пропонується розуміти під розчинністю або межею розчинності. Для низько-розмірних систем автори пропонують уточнення, для якого важливо враховувати також початковий стан системи, оскільки несиметричність залежності енергії системи від розміру зародка для прямого і

зворотного перетворення також призводить до різниці в характерних механізмах переходу. Також, враховуючи, із закону збереження речовини (1.1) можна визначити концентрації в батьківській фазі  $X_p$  і в материнській фазі  $X_n$ , які відрізняються від  $X_0$ . Якщо провести розрахунок термодинаміки при підвищенні  $T$  до повного плавлення частинки, то отримаємо криві з цих концентрацій від точки початку плавлення до температури завершення плавлення (рис. 1.4). Ці криві утворюють петлю, яка показує температурний інтервал співіснування двох фаз у рівновазі. Ширина і форма петлі залежить від розміру і геометричної конфігурації механізму перетворення частинки.

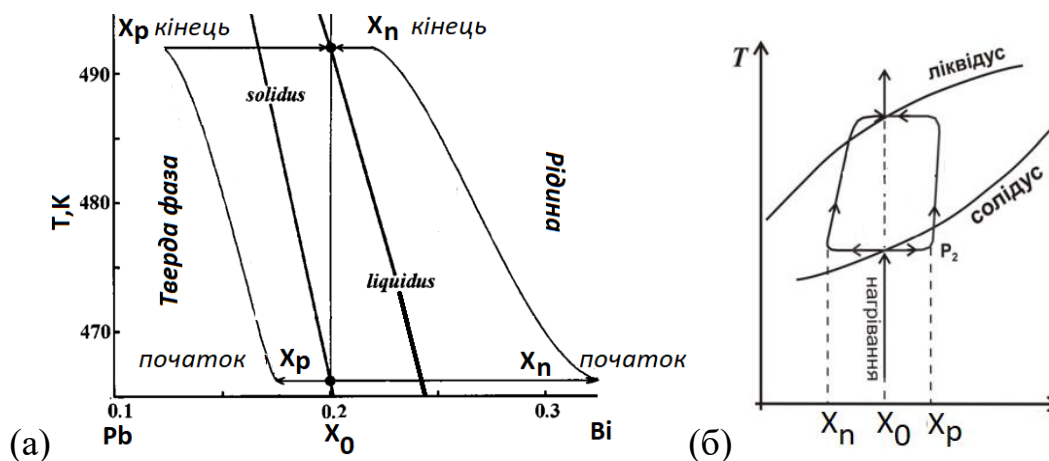


Рис. 1.4. Приклади теоретичних кривих плавлення: (а) – частинки Ві-Рб діаметром 10 нм [15], (б) – кристалічної бінарної частинки, компоненти якої утворюють діаграму типу Cu-Ni [11]

Експериментальні результати авторів статті [15] підтверджують теоретичні викладки [11-13] про появу петель розщеплення концентрацій при плавленні нанорозмірних об'єктів для системи у вигляді ізольованих наночастинок Рб-Ві розміром від 5 до 40 нм, що досліджувались просвічувальним електронним мікроскопом (ТЕМ), і в яких спостерігається розмірно-індукована петля плавлення. Автори зазначили, що звичайні криві ліквідусу та солідусу повинні бути замінені петлями ліквідусу та солідусу, які лежать усередині концентраційних кривих ліквідусу та солідусу. Ці петлі повинні визначати склади співіснуючих фаз, а криві

ліквідусу та солідусу повинні визначати температурний рівень початку співіснування двох фаз.

Наведені результати є лише якісними і дотепер є мало підтвердженими експериментально, і тому потребують кількісних розрахунків і обґрунтування. В наступному розділі ми запропонуємо точний розв'язок цієї задачі на прикладі металевої системи Cu-Ni.

### **1.1.3. Проблема врахування розмірної залежності в експериментальних діаграмах фаз**

Приведемо експериментальні дані в нанорозмірних системах для двокомпонентних матеріалів, щоб опиратися на статистику характерної поведінки в моделях наступних розділів.

В роботі [16] бінарні сплави Bi і Sn досліджувались як сукупність окремих кристалічних наночастинок, осаджених на аморфні вуглецеві субстрати в надвисокому вакуумі. Ці кристаліти відпалювались після осадження для фіксації фази та структури. Після відпалу вони були перенесені під скануючий електронний мікроскоп для аналізу фазового стану як функції концентрації від радіусу частинки. У ізольованих наночастинках розчинність Sn у Bi значно збільшується, на відміну від об'ємної фазової діаграми, в якій Sn майже не розчиняється у Bi. Виявлено, що у системі Sn-Bi розчинність збільшується зі збільшенням кривизни настільки, що повна розчинність досягається при кривизні більше ніж  $0.1 \text{ nm}^{-1}$ . Встановлено, що зміна граничної розчинності з розміром є однаково сильною як в твердому розчині збагаченому на олово, так і в твердому розчині, що багатий на вісмут. В діапазоні оберненого радіуса від  $0 \text{ nm}^{-1}$  до  $0.05 \text{ nm}^{-1}$  евтектична температура змінюється від 412 до 320 K, а розчинність Sn у Bi збільшується з 1.5 ат. % до 43 ат. % (рис. 1.5).

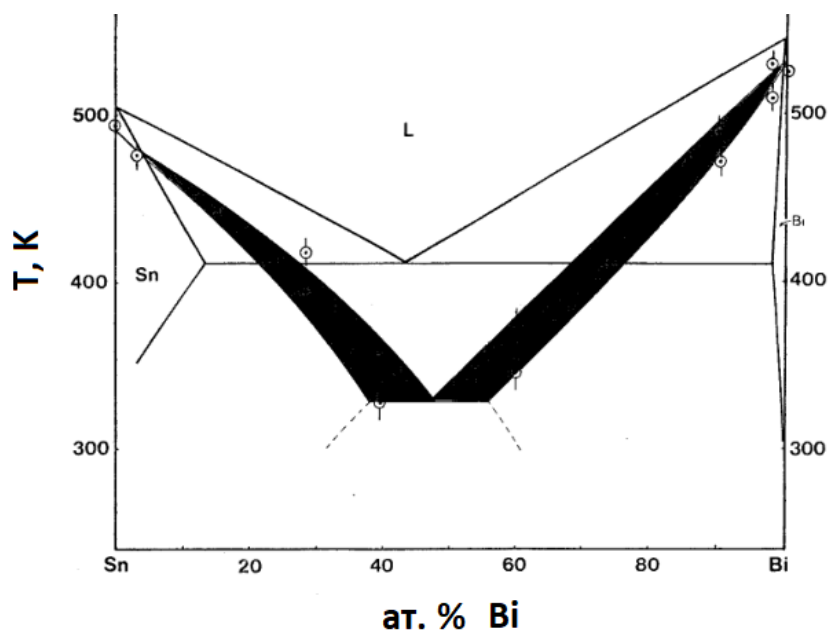


Рис.1.5. Фазова діаграма для ізольованих частинок діаметром 40 нм бінарного сплаву Sn-Bi [16]. Об'ємна діаграма показана лінією. Двофазні зони наночастинки – заштриховані області – значно вужчі ніж в об'ємному зразку.

Точки експериментальних даних, що отримані за допомогою ТЕМ, показані заповненими колами

У роботі [17] використовується метод геометричної термодинаміки для плівок змінного складу для виявлення зміщення ліній рівноваги на діаграмах у системах Bi-Sb, Bi-Sn і Bi-Pb, які конденсувалися у вигляді острівкових плівок. За отриманими експериментальними даними зниження евтектичної температури для Bi-Pb на 5, 10, 18K відбувалось при розмірах 32, 20, 10 нм відповідно (рис. 1.6).

Для системи Bi-Sn товщиною 10 нм автори [18] отримали в експериментах зниження температури евтектики на 17 K. В той же час на побудованій експериментальній діаграмі цих же авторів для товщини 9нм показано зниження евтектичної точки лише на 12 K [19, 10]. Для системи Bi-Sn також отримано, що для товщини 70-80 нм зниження температури евтектики ставало неістотним. Для чистих речовин вплив товщини на температуру плавлення виявлявся в експериментах до 100-120 нм.

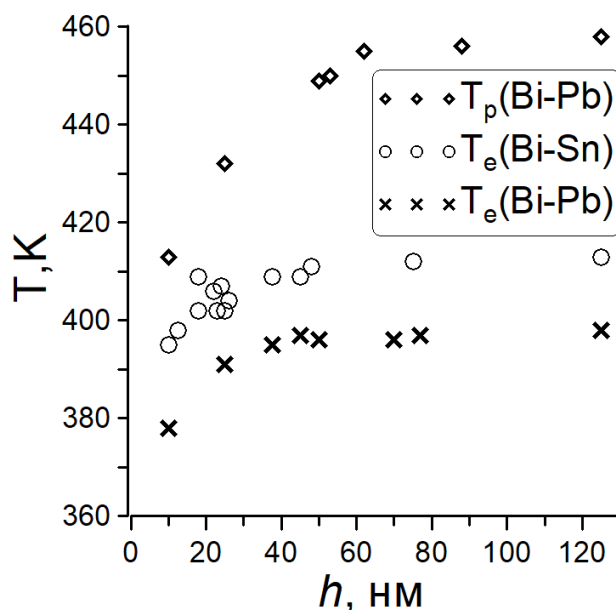


Рис. 1.6. Експериментальна залежність евтектичної ( $T_e$ ) та перитектичної ( $T_p$ ) температур від товщини  $h$  для плівок систем Bi – Sn та Pb – Bi [10, 17]

Отримані експериментально фазові діаграми наноплівки бінарної системи Bi–Sn показують, що в зоні ромбічної фази Ві для складів сплаву біля одиниці розчинність олова у вісмуті росте, а сусідня двофазна зона зменшується. Ця важлива обставина експериментально підтверджує факт збільшення розчинності і буде нами враховано при побудові нанорозмірної діаграми стану.

Інші експериментальні роботи [20, 21] теж підтверджують загальну тенденцію впливу розміру в наносистемах: спостерігається зниження по температурі ліній ліквідус і солідус з одночасним збільшенням області розчинності (рис. 1.7) компонентів для товщин плівок менш ніж 50 нм. В роботі [22] електронографічно досліджені ізотермічні зрізи фазової діаграми Al–Cu в плівках різної товщини. При цьому було показано, що зменшення товщини плівок призводить до зниження температур фазових перетворень і до збільшення граничної розчинності міді в алюмінії. Для плівок товщиною 25 нм температура евтектики виявляється на 28 К нижче, ніж для масивних зразків, а гранична розчинність міді в алюмінії збільшується до 18 мас. % в порівнянні з 5.7 мас. % в масивних зразках.

Відомо про спеціальні експериментальні дослідження залежності розчинності хімічних елементів у твердому стані хімічних елементів від розміру в ізольованих наночастинках [22-25]. Доведено, що температура плавлення нанодисперсних систем відносно великих розмірів до 100 нм незначно відрізняється від температур плавлення масштабних зразків, що вказує на поступове асимптотичне зменшення розмірного ефекту при прямуванні до об'ємних діаграм.

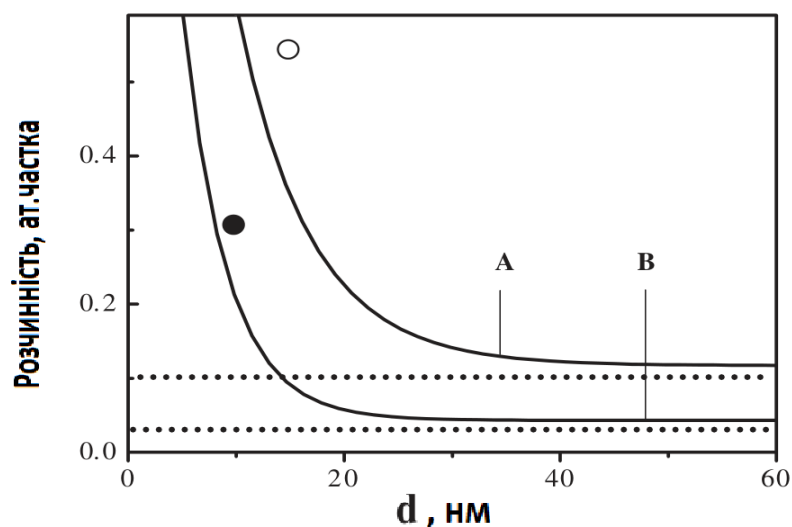


Рис. 1.7. Розчинність Sn в Pb [23] як функція розміру нанорозмірних частинок при різних температурах (дві точки є експериментальними результатами з [24] та [25]): А – 383К, В – 300 К

Розмірні залежності, що спостерігаються в експерименті у тонких суцільних плівках, не можна пояснити кривизною поверхні плівки, значить, відповідна залежність від розміру може бути пов'язана зі зміною ефективної енергії взаємодії атомів наноматеріалу, у поверхневих шарах матеріалу або у внутрішній області речовини [26]. У зв'язку з цим виникає необхідність дослідження розмірних змін енергетичних залежностей фізичних величин в суцільних тонких плівках і подібних малих систем.

## **1.2. Вплив радіаційно-індукованих дефектів на утворення і стабілізацію фаз в металевих наносистемах**

### **1.2.1. Утворення дефектів в нанокристалічних металах під впливом опромінення**

Металеві наночастинки, розміщені в інертному середовищі, або нанозернисті металеві матеріали мають потенціал для використання в умовах високих температур та радіаційного впливу і є перспективними матеріалами для ядерних реакторів нового покоління. При цьому вони піддаються ризику радіаційно-індукованого насичення дефектами, розбухання, аморфізації та інших процесів та фазових перетворень [27-35]. Незважаючи на інтерес до цих матеріалів, поведінка наноматеріалів під впливом опромінення та їхні особливості ще не до кінця вивчені. Для повного розуміння унікальних характеристик наноматеріалів під впливом опромінення необхідні подальші дослідження.

Під час опромінення основними точковими дефектами в металах є вакансії та міжвузліві атоми. Точкові дефекти можуть розвиватися в кластери дислокацій, дефекти укладання або порожнечі. Вони також можуть релаксувати на існуючих стоках, таких як дислокаційні петлі [35], границі зерен [31-32], границі нанодвійників [33] та порожнини [34, 36]. Експериментальні дослідження Pd показали, що щільність дефектів, як правило, зростає зі збільшенням розміру зерна; в зернах розміром менше 30 нм дефектів не спостерігалось [30], що дозволяє припустити, що великі дефекти (кластери і дислокації) не існують в малих наночастинках.

Одне з можливих пояснень ґрунтується на тому, що рух дислокацій досить швидко гальмується поверхнями частинок (границями зерен в полізернистому матеріалі). Наприклад, дослідження трансмісійною електронною мікроскопією (опромінення іонами Kr з енергією 1 MeV при кімнатній температурі і середньою потужністю дози близько  $2 \cdot 10^{-3}$  зна/с) показало, що в наносріблї дислокаційна петля мігрує до вільної поверхні частинки протягом 0.1 секунди [36]. Це свідчить про те, що дислокаційні петлі та міжвузлові атоми досить швидко зникають в



наночастинках, що робить вакансії основними дефектами, які впливають на властивості матеріалу.

Важливо розрізнити два типи точкових дефектів: термодинамічно рівноважні дефекти (вакансії та міжвузлові атоми, які існують без радіаційної обробки) та радіаційно-індуковані дефекти (вакансії та міжвузлові атоми, утворені радіацією). Точкові дефекти, спричинені радіацією, утворюються, коли опромінений іон, що швидко рухається, вибиває атом. Поява точкових дефектів збільшує енергію кристала, оскільки для створення кожного дефекту потрібна енергія. Наприклад, енергія утворення однієї вакансії в ГЦК решітці Cu становить близько 1 еВ, в ОЦК решітці Fe – близько 1.5-2 еВ, а енергія утворення міжвузлових атомів коливається від 2 до 4 еВ. Залежно від дози опромінення і швидкості генерації дефектів, режиму опромінення концентрація радіаційно-індукованих дефектів в наноматеріалах може сягати одиниць процентів [34]. У об'ємних металах рівноважна концентрація теплових вакансій, навіть при високих температурах перед плавленням, досягає значень лише близько 0.1% [37]. Це означає, що внесок теплових вакансій в енергію наномасштабної системи є значно меншим і його можна не враховувати.

У роботі [38] автори аргументують доцільність вибору ОЦК-металів для нових ядерних матеріалів, оскільки вони мають низьку енергією міграції вакансій і тому накопичують меншу кількість дефектів в лабораторних умовах. Відповідний висновок отримано на основі аналізу стаціонарних рівнянь при швидкостях генерації дефектів і температур опромінення, що використовуються на практиці. Ми скористаємось цим висновком для удосконалення опису появи і поведінки точкових дефектів в ОЦК і ГЦК металах в умовах опромінення.

Схожі результати наведені в роботі [39] з кінетичного Монте-Карло моделювання радіаційних пошкоджень в ГЦК і ОЦК фазах заліза, яке показало за однакових умов (при опроміненні іонами He зі швидкістю генерації дефектів  $10^{-3}$  –  $10^{-1}$  зна/с), що хоча більші кластери дефектів утворюються в ОЦК-залізі порівняно з ГЦК-залізом, проте кількість малих кластерів дефектів значно більша в ГЦК фазі.

Вплив температури, доз опромінення та розмірів зерен (чи частинок) на радіаційну стійкість нанокристалічних металів залишається відносно мало

вивченим, а експериментальні дані неоднозначні. Автори роботи [40] показали, що розмір зерен мало впливає на концентрацію бульбашок з He в нанокристалічному Fe, опромінену при 573 К, і спостерігається неоднозначна поведінка концентрації бульбашок гелію від розміру зерна (рис. 1.8а), в якій можна припустити можливість спадної залежності. Водночас при вищій температурі 700 К (рис. 1.8б) автори наводять результати з більш вираженою зростаючою залежністю концентрацій дефектів від розмірів (для малих зерен) і майже постійною концентрацією дефектів для великих зерен.

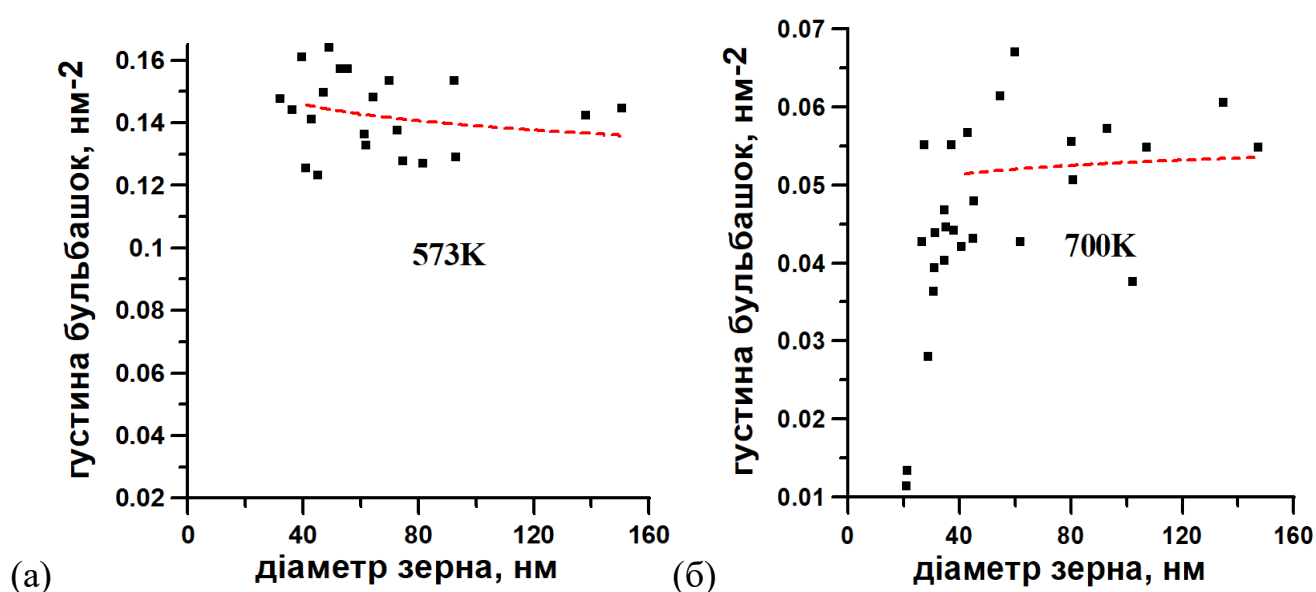


Рис. 1.8. Результати експериментів роботи [40]. Поверхнева густина бульбашок з He в нанокристалічному залізі від розміру зерна для опромінення іонами He з енергією 10 кеВ при 573 К (а) і 700 К (б). Пунктирною лінією позначені середньоквадратичні апроксимації типу  $y = a \cdot x^b$  експериментальних точок з роботи [40], зроблені автором для діаметрів зерен більше 40 нм. У випадку 573К параметр  $b$  має від'ємне значення (зменшення густини дефектів зі зростанням зерен), а при 700К – додатнє значення (збільшення густини дефектів зі зростанням зерен)

Більшість дослідників-теоретиків спираються на розв'язки рівнянь хімічної кінетики (kinetic rate theory) у квазістаціонарному режимі для розрахунку

концентрацій міжвузлових атомів, антисайтів і вакансій у матеріалі, не враховуючи рекомбінацію:

$$dC_V/dt = K_v - K_{surf} \cdot D_V \cdot C_V = 0, \quad (1.2)$$

$$dC_i/dt = K_v - K_{surf} \cdot D_I \cdot C_i = 0. \quad (1.3)$$

Тут  $C_V$  – концентрації вакансій,  $C_i$  – концентрація міжвузлових атомів,  $t$  – час,  $K_v$  – швидкість генерації дефектів,  $K_{surf}$  – потужність поглинання на межі розділу,  $K_{surf}=57.6/d^2$ ,  $D_V$  і  $D_I$  – коефіцієнти дифузії для вакансій і міжвузлових атомів, відповідно. Оскільки  $D_V \ll D_I$ , то  $C_V \gg C_i$ , а тому  $C_i$  нехтується при розрахунках.

Такий підхід призводить до розмірозалежної концентрації вакансій, пропорційної квадрату розміру зерна [38, 41]. Експериментальні результати показують (рис. 1.9), що щільність дефектів може збільшуватися зі збільшенням розміру зерна в кераміці [42], ГЦК-металі Pd [30] і ОЦК-металі Мо [31], тоді як у дуже малих зернах (менше 15 нм у  $ZrO_2$  і менше ніж 30 нм у Pd), дефекти не спостерігалися [30].

Автори [42], аналізуючи структуру нанокристалічного стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію, виявили, що густина дефектів збільшується зі збільшенням розміру зерна  $d$  як  $d^n$ , де  $n=1.4$ . Таким чином, наведені дані зумовлюють потребу подальшого аналізу з метою уточнення теоретичного опису

Таким чином, для ультрадисперсних середовищ і наномасштабних металів постає питання про реальну залежність концентрації радіаційних дефектів від розмірів.

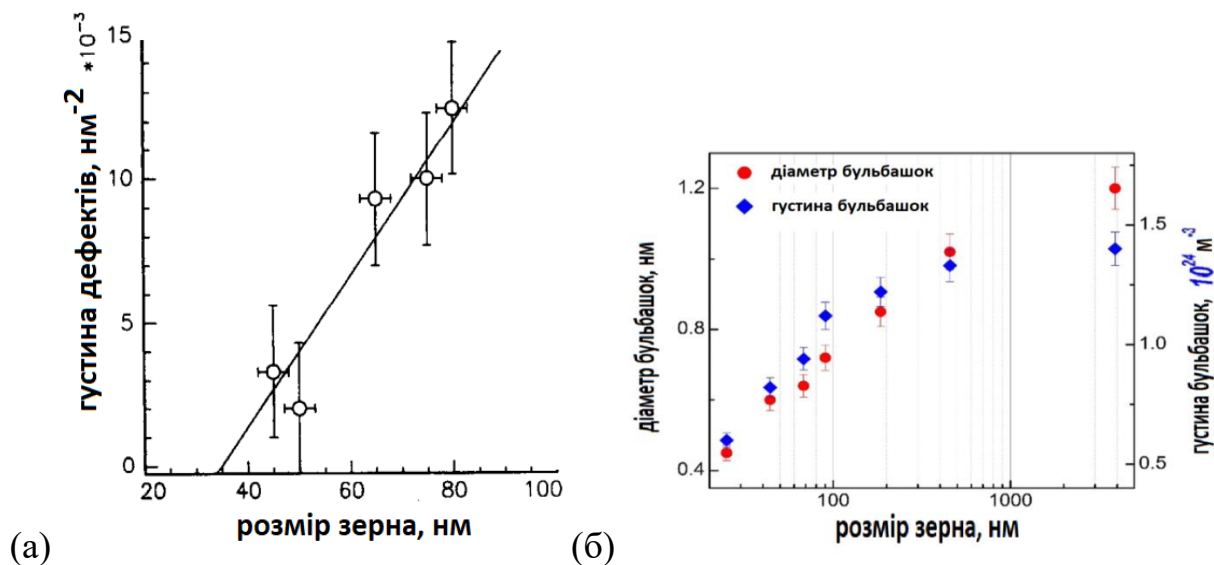


Рис. 1.9. (а) – вплив розміру нанозерен на концентрацію радіаційних дефектів в Pd, опромінену іонами Kr [30]. (б) – залежність від розміру зерна діаметра (ліва вісь) і густини спричинених опроміненням бульбашок He (права вісь) у зразках ОЦК-Мо після опромінення [31]

В роботі [43] за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа при опроміненні  $\text{Kr}^+$  іонами нанокристалічний Ni із середнім розміром зерна  $\sim 55$  nm автори виявили, що густина дислокаційних петель нанозернистого Ni швидко зростає і досягає насичення при 0.5 зна, а далі більш повільно і поступово зростає протягом усього випромінювання до 5 зна (рис. 1.10). При 5 зна середня густина дефектів макрозернистого Ni в 2 рази більша, ніж у нанозернистого Ni. Це дослідження дає прямі докази того, що висока частка границь зерен в металевих нанокристалічних матеріалах може відігравати вирішальну роль у значному зменшенні дефектів, спричинених іонним опроміненням. Також в роботі дано обґрунтування поглинання та міграції петель дислокації до границь з врахуванням відстані до самої границі.

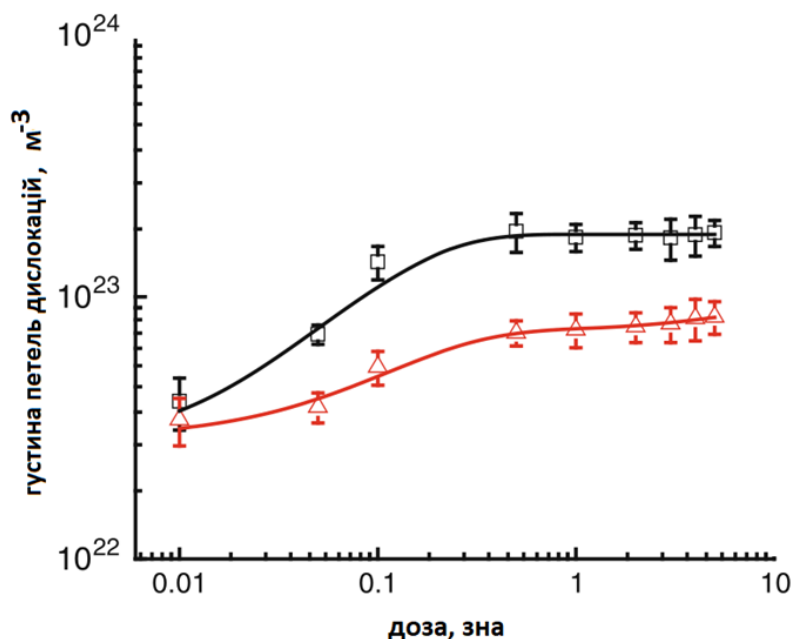


Рис. 1.10. Густина петель дислокацій в нанокристалічному (Δ) і макрозернистому (□) Ni при різних дозах опромінення [43]

Молекулярно-динамічні моделювання впливу границь зерен на радіаційну поведінку нанокристалічних металів група авторів на чолі з Самарас [44] проводила дослідження опроміненого нанокристалічного Fe, де показала, що міжвузлові атоми поглинаються границями зерен, в той час як вакансії залишаються в зерні і, що кількість міжвузлових атомів збільшується із розміром зерна нанокристалічного Fe.

Експериментальні дослідження також показали, що пошкодження, спричинені опроміненням, значно зменшуються в нанозернистих металах, а дрібні зерна можуть затримати зародження вакансій і зменшити розбухання пустот у нержавіючій сталі з розміром зерен від 0.45 до 50 нм під час електронного опромінення [34].

Проте питання щодо того, чи є менший розмір зерна, поверхневі стоки дефектів і нижча швидкість опромінення запорукою радіаційної стійкості нанокристалічних матеріалів залишається невирішеним [45-49].

Не достатньо уваги приділяється ГЦК-металам, хоча відповідні матеріали з ГЦК-структурою широко використовуються, як конструкційні матеріали в ядерних

реакторах у тому числі аустенітні нержавіючі сталі, сплави Ni [34]. В роботі [50] аргументовано ефект, який буде більш детально розкрито в розділі 4, коли накопичення дефектів в ГЦК-фазі метала зумовлює стабілізацію низькотемпературних фаз при високих температурах у наночастинках.

Це спонукає обрати такі матеріали в як об'єкт наукового пошуку.

### **1.2.2. Поліморфні перетворення як наслідок радіаційного опромінення**

Тривалі опромінення призводять до фазових перетворень, таких як кристалізація аморфного стану, що утворився раніше (рекристалізація), або зміна основного кристалічного стану, як це спостерігається у двофазному сплаві Ti-Cr при опроміненні іонами Kr<sup>+</sup> з енергією 1 MeV [51]. У роботі [52] автори показують фазовий перехід від ОЦК до ГЦК в сплаві  $\alpha$ -Fe-Ni, спричинений опромінюванням іонів Fe<sup>9+</sup> при 673 K і дозі приблизно 1.2 зна. Зміни структурних властивостей Ni-наноструктур внаслідок іонного бомбардування представлено в роботі [53].

Нещодавно за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії з атомною роздільною здатністю було описано фазове перетворення нанокристалічної тонкої плівки Au товщиною 25 нм під впливом іонного опромінення [54]. Зразок золота опромінювали іонами Au<sup>4+</sup> з енергією 2.8 MeV при 200°C і дозою 10 зна. Поєднання поверхневих та радіаційно-індукованих ефектів призвело до поліморфної фазової зміни і перетворило гранецентровану кубічну об'ємну структуру високої щільності на гексагональну щільно-упаковану кристалографічну структуру.

Дослідження [32] радіаційної стійкості нанокристалічних однофазних багатокомпонентних сплавів з використанням молекулярно-динамічного моделювання показало (як не основний результат), що під час тривалого опромінення зерна зазнали фазового переходу від чистого ОЦК з високою щільністю до суміші фаз ОЦК/ГЦК. У зв'язку з цим цікаво знайти інші системи, здатні зазнавати поліморфних перетворень під опроміненням від фази високої густини до фази низької густини. Одним з таких прикладів, на нашу думку, є залізо, яке ми розглядатимемо в наступних розділах.

Для термодинамічного опису нуклеації таких процесів необхідно враховувати геометричну морфологію системи, що перетворюється, тому важливо знати механізм перетворення. У роботі [55] досліджено утворення дефектів в окремому зерні, що містить радіаційно-індуковані дефекти, і виявлено, що для малих зерен кількість дефектів зменшується зі збільшенням відстані від границі зерна. Отримані результати дозволяють припустити, що нуклеація нової фази може бути спровокована саме поблизу границі зерна. У експериментальній роботі [54] також стверджується про пошарове епітаксіальне зростання нової менш щільної поліморфної індукованої опроміненням фази від поверхні до середини матеріалу в наноплівці золота.

### **1.2.3. Теоретичний опис впливу радіаційно-індукованих дефектів на стабілізацію фаз**

Експериментальні результати щодо впливу опромінення на фазову стабільність високодисперсних композиційних матеріалів неоднозначні і ще не були повноцінно теоретично пояснені. Авторам відомо лише кілька робіт, в яких запропоновано термодинамічну оцінку, які могли б пояснити фазову стабільність і радіаційну стійкість нанодисперсних матеріалів під впливом опромінення. Термодинамічні міркування щодо фазових перетворень в опроміненому кристалі Si, висвітлені у роботі Шена (T.D. Shen) [41], говорять про те, що анігіляція радіаційних дефектів у нанокристалічних матеріалах відбувається в основному через зернограничні стоки, а тому в розрахунках нехтується рекомбінацією дефектів між собою. Аналогічні теоретичні оцінки радіаційних дефектів для ОЦК-металів представлені в [38].

Шен якісно показує діапазон розмірів зерен, при яких можуть відбуватися або не відбуватися фазові переходи, тобто аморфізація або зміна кристалографічної структури (рис. 1.11). У зернах менших за  $d_1$  фазові переходи можуть відбуватися при низьких рівнях опромінення або навіть без опромінення, завдяки великій поверхневій енергії існуючих меж зерен  $\Delta G_{gb}$ . Більші зерна (діаметром між  $d_1$  і  $d_2$ ), мають нижчу енергію ніж бар'єр  $\Delta G_{pb}$ , подолати який

необхідно для аморфізації, через невелику енергію внутрішніх точкових дефектів  $\Delta G_{pd}$  і незначну величину  $\Delta G_{gb}$ . В цій області опромінення не індукує аморфізацію, і фазовий перехід термодинамічно неможливий. Починаючи з розміру  $d_2$  вільна енергія дефектів  $\Delta G_{pd}$  стає домінуючою, а роль границь  $\Delta G_{gb}$  у видаленні дефектів зникає зовсім. В цій області великі зерна можуть переходити в аморфний стан під дією опромінення. Таким чином повинен існувати оптимальний діаметр зерна  $d$ , що приводить до мінімуму суми вільної енергії границь зерен і вільної енергії точкових дефектів, а найменші зерна не завжди будуть демонструвати найвищу стійкість до опромінення, і діаметр зерна,  $d$ , повинен бути оптимізований для кожного матеріалу.

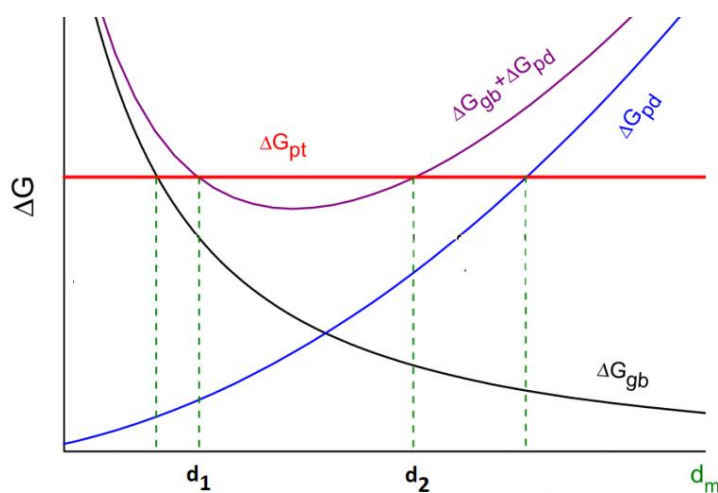


Рис. 1.11. Схематичне пояснення [41] фазового перетворення за допомогою поверхневої енергії границі зерна ( $\Delta G_{gb}$ ), енергії точкових дефектів ( $\Delta G_{pd}$ ) та бар'єру фазового перетворення ( $\Delta G_{pt}$ ) в опромінених нанокристалічних матеріалах.

Показана область стабільності нанозерна між розмірами  $d_1$  та  $d_2$

Підхід Шена є якісним і використовує стаціонарні рівняння хімічної кінетики для знаходження кількості радіаційних вакансій без врахування рекомбінації їх з іншими дефектами. В роботі Свамінатана (N. Swaminathan) [45] за допомогою теорії хімічної швидкості показано, що в анігіляції точкових дефектів домінують саме взаємодії вакансій з міжвузловими атомами і рекомбінація дефектів, а не ефекти поглинання на границі зерен, і це призводить до більш складної картини



термодинамічного опису поліморфних перетворень під радіаційним опроміненням. Так його дослідження щодо еволюції вуглецевих і кремнієвих дефектів у полікристалічному карбіді кремнію (Si-C) показують, що нанокристалічний Si-C може бути менш стійкий до випромінювання порівняно зі зразками з великими зернами. Тому для кращого розуміння поведінки високодисперсних матеріалів під опроміненням необхідна детальніша оцінка кінетики дефектів.

### **1.3. Температурний гістерезис трансформації фаз в нанодисперсних порошках**

Якщо екстраполювати особливості термодинаміки наносистем на процес утворення нової фази, то кінетика процесу в такій системі повинна також мати певні особливості. Для фазових перетворень першого роду в об'ємних матеріалах гістерезисне явище є наслідком кінетики і зумовлене інертністю внутрішніх параметрів системи по відношенню до зовнішніх. Тобто при звичайному розумінні гістерезису в порошкових матеріалах передбачається, що це кінетичне явище і розглядається як відставання змін властивостей системи щодо зміни зовнішнього параметру, яким контролюється система [56].

Для порошків при циклічних змінах середовища експериментально отримано, що характеристики прямого переходу не збігаються з характеристиками при оберненому переході [57]. Причому це явище існує для матеріалів, які в масштабних зразках такого не показували. Різницю значень характеристик відповідних прямому та зворотному перетворень вважають шириною такого гістерезису.

Приведемо далі відомі найбільш якісні результати, які можна знайти в літературі, щодо ширини, поведінки і форми петлі гістерезису, який зустрічається в наносистемах.

Експерименти демонструють можливість переохолодження та перегрівання наноматеріалів. При циклічному нагріванні-охолодженні наночастинок  $V_i$  розміром декілька десятків нанометрів в склі з германату лужних металів за допомогою

просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ) виявлено великий гістерезис приблизно 40% температури плавлення об'ємного зразка [58]. Цикли нагріву та охолодження відтворюються і при цьому показують оборотні переходи (рис. 1.12). Швидкість циклування в експерименті могла змінюватися від 1 до 15 К/хв.. При нагріванні вище температури плавлення пропускна здатність скла збільшувалась до 10% від початкового значення, що, найімовірніше, пов'язано з плавленням Ві. Після охолодження ця висока потужність передачі залишалася до температури 436 К. Таке наноструктуроване скло з високим показником заломлення може бути використане в нелінійних оптичних пристроях, а також як оптичний термодатчик.

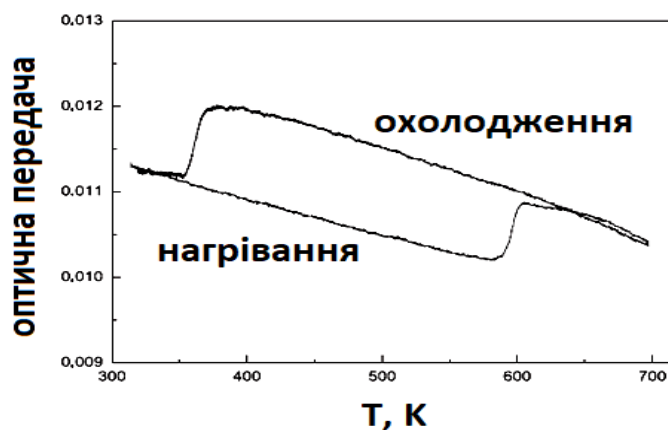


Рис. 1.12. Відтворюваний цикл оптичної передачі хвиль довжиною 560 нм германатового скла з нанокристалом Ві в залежності від температури [58]. Нижня частина кривої – це оптична передача під час нагрівання, верхня частина відповідає наступному охолодженню зразка

Експериментальні роботи вказують на існування явища температурного гістерезису для наночастинок Ga у пористому склі при плавленні і кристалізації, а також одночасне співіснування різних фаз наночастинок Ga [59, 60]. В роботі [61], фазовий стан бістабільних наночастинок радіусом 60 нм галію, контрольованих оптичними або електронними пучковими збудженнями, ідентифікуються за допомогою вимірювань їх катодолюмінесцентного випромінювання. В експериментах чітко простежується фазовий гістерезис як функція температури. Вивчення наночастинок Ga для сучасної фотоніки цікаве по причині малої енергії

активації можливих перетворень в фази, які кожна може мати унікальні оптичні характеристики.

Розмірно-індукований гістерезис виявлено і в наноплівках [62-63]. Робота [62] пов'язана з мартенситною трансформацією у нанорозмірних ультратонких плівках і температурним залежностям перетворень в них. Плівки сплаву  $\text{Ni}_{41.7}\text{Ti}_{38.8}\text{Nb}_{19.5}$  були нанесені на кремнієві підкладки і відпалювались при різних температурах. Отримано вузький термічний гістерезис в плівках Ni-Ti-Nb, розмір зерен яких становить менше 50 нм. Визначено, що малий розмір зерна, яким відповідає збільшенню об'ємної частки границь зерен, полегшує фазову трансформацію та зменшує гістерезис.

В роботі [63] зазначається, що гістерезис у мартенситних перетвореннях обмежує корисність запам'ятовуючих форму сплавів (SMA) в нанорозмірних пристроях, які вимагають високої чутливості, високої міцності та високої енергозатратності. Автори продемонстрували для нанорозмірних SMA  $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$  і  $\text{FeNi}_{62.5}\text{Al}_{37.5}\text{Fe}$  зменшення гістерезису зі зменшенням товщини плівки. Також вони пропонують авторський метод зниження гістерезису в поширених SMA.

Інші експериментальні приклади температурного гістерезису в наноструктурних матеріалах досліджені в роботах [64-65].

За допомогою просвічувальної електронної мікроскопії при плавленні нанокристалів Ge вбудованих в  $\text{SiO}_2$  знайдений гістерезис по температурі розміром 17%, який є майже симетричний відносно точки плавлення [66]. На рис. 1.13 представлена спрогнозована авторами поведінка температур перетворення в залежності від розміру. Теоретичні розрахунки цих авторів дають незначну залежність від розміру ширини петлі такого гістерезису починаючи з розмірів більше 3 нм.

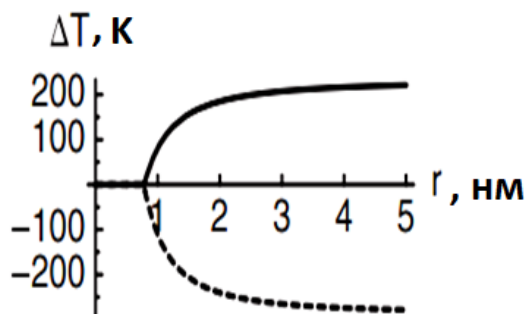


Рис. 1.13. Гістерезис нанокластерів Ge в  $\text{SiO}_2$ : зсуви температури плавлення (суцільна лінія) і кристалізації (пунктирна лінія) в залежності від радіусу нанокристала Ge [66]

У роботі [67] з використанням молекулярної динаміки і потенціалу сильного зв'язку досліджено вплив швидкостей нагріву і охолодження на температуру плавлення  $T_m$  і кристалізації  $T_c$  металевих нанокластерів Cu та Ni. Було встановлено, що  $T_m$  збільшується, а  $T_c$  зменшується зі збільшенням швидкостей нагріву і охолодження (рис. 1.14), причому  $T_m$  і  $T_c$  прагнуть до одного значення при швидкостях нагрівання і охолодження близьких до нуля. Отримані результати свідчать про те, що гістерезис плавлення і кристалізації наночастинок може бути зумовлений нерівноважними умовами нагрівання та охолодження. Перехід нанокластерів нікелю в аморфний стан починається при дуже високих швидкостях охолодження, що перевищують  $10^{10}$  K/с. До схожих висновків приводить аналіз результатів у роботі [68] комп'ютерних експериментів молекулярною динамікою на кристалах міді розміром від 108 до 1372 атомів. Автор показує, що на величину гістерезису температур плавлення і кристалізації при швидкості зміни температури  $10^{12}$  K/с впливає розмір кристалу. Зокрема, має місце тенденція до зближення температур плавлення і кристалізації при зменшенні розмірі частинок, але гістерезис залишається навіть в кристалах найменшого розміру.

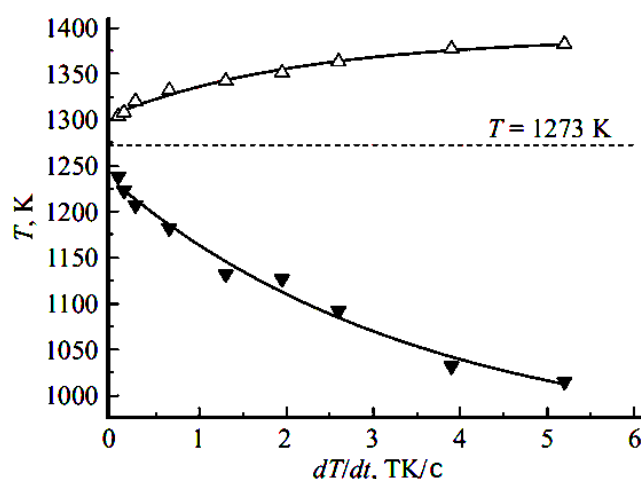


Рис. 1.14. Вплив швидкостей нагрівання і охолодження на температури фазових переходів  $T_m$  (плавлення) і  $T_c$  (кристалізації) від  $|dT/dt|$  для нанокластерів нікелю, що складаються з 500 атомів ( $R = 1.2$  нм) [67]. При наближенні швидкостей нагріву і охолодження до 0 з боку більш високих по модулю швидкостей відмінності між температурами плавлення  $T_m$  і кристалізації  $T_c$  істотно зменшуються, а екстраполяція відповідних залежностей до  $|dT/dt| = 0$  приводить до однієї точки, що відповідає  $T_m = T_c = 1273$  К

Петля гістерезису для об'ємної частки нової фази при поліморфному перетворенні знайдена в роботах [69, 57]. При структурному перетворенні нанокристалів CdSe існує асиметрична за формою петля гістерезису структур ГЦК і ГЦУ за різних температур та тисків. Автори показали, що зі зростанням швидкості циклування тиску ширина петлі збільшується.

В якості ще одного прикладу гістерезису можна назвати випадок у разі розділу фаз бінарного сплаву з урахуванням перерозподілу концентрацій, який демонструє існування ефектів теплового гістерезису, обумовлених розмірами, в кінетиці фазових переходів. Проте відносно незначна кількість робіт розглядає разом з впливом ефекту розміру ще і вплив перерозподілу концентрації на особливості кінетики перетворень у наносистемах, зокрема, до них належать [16], де наведено експериментальні дані електронної мікроскопії для плавлення частинок в наносистемі Pb-Bi, в кінетиці якої виявлено гістерезис.

В роботах авторів [70-71] теоретично за допомогою рівняння Фокера-Планка у рамках стандартного кінетичного підходу докладно досліджується кінетика процесу фазового перетворення в порошок ізольованих наночастинок, який знаходиться в умовах температурного циклування, причому склад нової фази відмінний від початкової концентрації в частинках; показано, що може існувати температурний гістерезис, який залежить від розміру нанопорошинок, і він є фундаментальною властивістю матеріалу. Дослідження стосувалось аналізу таких величин як середня концентрація у материнській фазі і об'ємна частка нової фази. В роботах результати досліджень авторів отримані з врахуванням залежності енергії від розміру і концентрації, і якісно співпадають з експериментальним результатом групи Алівізатоса для Cd-Se [69, 57] щодо температурної залежності петлі гістерезису. В роботі [71] також зроблено аналіз вплив розкиду за розміром самих порошинок, який показав, що ширина петлі гістерезису може збільшитись або зменшитись в залежності від виду функції розподілу порошинок за розмірами, і найбільше на це впливає його асиметричність. Проте зберігаються всі міркування і якісна поведінка процесу ідентичні до випадку ансамблю монодисперсних порошинок.

Для функціонування елементів електронної пам'яті важливим є забезпечення точне повторення результатів циклічності. В цих елементах в якості одного з основних елементів може бути Fe. Нові перспективи відкриваються при дослідженні впливу розмірів на цей процес. Наприклад, для ансамблю частинок порошку розміром 10-300 нм температура прямого перетворення під час нагрівання виявилася практично незалежною від розміру частинок, проте зразки крупного порошку, характеризувалися більшим температурним гістерезисом дилатометричних кривих при  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  фазовому переході, що говорить про можливість більш виражених ефектів при переході до наномасштабу [72].

В роботах [56, 72] вивчено еволюцію нанопорошку заліза при поліморфному перетворенні в циклічному діапазоні температур 800 $\leftrightarrow$ 1450 К і показано петлі гістерезису, що виникають внаслідок різниці між найбільш ймовірними морфологіями прямого та зворотного перетворень. Різниця між температурами

прямого перетворення та зворотного перетворення визначалась з термодинамічних міркувань та статистичного аналізу. Термодинамічна модель показала, що ширина та форма рівноважної петлі залежать від розміру: чим більші наночастинки, тим вужча петля. Температурний гістерезис, знайдений у цьому дослідженні, названо «термодинамічним». Цей термодинамічний гістерезис зумовлений різницею між механізмами прямого та зворотного фазовими перетвореннями, коли ергодична гіпотеза стає недійсною для наносистем. Обґрунтовано необхідність розрізнення термодинамічного (пов'язаного з енергіями перетворення та конфігураціями) та кінетичного (у загальноприйнятому розумінні цього поняття) гістерезису. Перший залежить від вибору механізмів перетворення, енергетичних бар'єрів та шляхів прямого та зворотного перетворення, а другий – від швидкості релаксації нерівноважної системи та швидкості зміни зовнішніх параметрів процесу. Також, враховуючи суперпозицію термодинамічного та кінетичного гістерезису, виявлено три принципово різні випадки залежності ширини гістерезису від розміру для об'ємного частки нової фази для високих, середніх та низьких швидкостей термоцикування. У першому випадку ширина температурного гістерезису більша для більших наночастинок і менша для дрібних частинок. При низьких швидкостях термоцикування поведінка подібна до термодинамічного гістерезису: менша ширина гістерезису відповідає більшим частинкам і, навпаки, більша ширина гістерезису – дрібнішим частинкам. При середніх швидкостях ширина температурного гістерезису для об'ємного вмісту нової фази стає незалежною від розмірів наночастинок у широкому діапазоні розмірів. Така поведінка спостерігається, коли розмірні залежності термодинамічного та кінетичного гістерезису фазового перетворення протилежні та існує взаємна компенсуюча суперпозиція залежного від розміру кінетичного гістерезису та залежного від розміру термодинамічного гістерезису.

Отже згідно [70-71, 66, 56, 73] теоретичні і експериментальні оцінки дають різні прогнози розмірної залежності величини гістерезису температури фазового перетворення: як зростання і зменшення в залежності від дисперсності матеріалу, так і розмірну незалежність в широкому діапазоні розмірів, тому подальші

дослідження в цій галузі вимагають експериментальної і додаткової теоретичної перевірки визначених кореляцій з врахуванням більш обґрунтованих механізмів перетворення.

#### **1.4. Особливості реалізації молекулярно-статичного моделювання стабільності кристалічних наносистем**

Властивості матеріалів змінюються у міру того, як розмір системи прямує до нанометричних масштабів і росте відсоток поверхневих атомів. Важливим класом останніх є багаточисельні суцільні плівки металів, що отримуються різними методами напылення атомів на інертні підкладки у вакуумних установках [10]. Якщо врахувати, що густина речовини наноматеріалу може відрізнятися від густини об'ємних зразків, і, відповідно, середньою міжатомною відстанню сусідніх атомів, то це може призводити до зменшення або збільшення потенціальної енергії взаємодії атомів наноматеріалу [74, 75, 26]. Якщо застосувати термодинамічний опис, наприклад, до бінарної наносистеми з використанням моделі локально-конфігураційної взаємодії [76] типу моделі регулярного розчину (де використовується парна енергія міжатомної взаємодії), то стає зрозумілою необхідність врахування такої розмірної залежності.

Феноменологічна теорія принципово не може дати опис деяких властивостей, і для них потрібний мікроскопічний підхід. До їх числа відноситься поверхнева релаксація, що полягає в зміні розбіжностей між атомними площинами поблизу поверхні в порівнянні з їхніми об'ємними значеннями. Замість феноменології і квантових «*ab initio*» методів для дослідження таких систем і для перевірки гіпотези про розмірну залежність фізичних величин в наносистемах зручно скористатися методом молекулярної динаміки і молекулярної статистики з перевіреними потенціалами взаємодії [77-81]. Відправною точкою для методу молекулярної динаміки є чітко визначений мікроскопічний опис фізичної системи. Опис може бути зроблено за допомогою гамільтоніана, лагранжіана або представлено безпосередньо в рівняннях руху Ньютона. Методом молекулярної



динаміки розраховується властивості на основі рівнянь руху, і може надавати як статичні, так і динамічні властивості системи. Метою ж методу молекулярної статистики є моделювання атомної структури, коли рух не враховується, тобто при нульовій температурі. Молекулярна статика представляє собою процедуру знаходження атомної геометрії, яка відповідає найменшій енергії для заданої конфігурації взаємодії атомів.

Оскільки на сьогодні немає методу, який би гарантовано сходився до глобального мінімуму в цих задачах, Монте-Карло [82] метод може бути використаний як один з способів мінімізації потенціальної енергії, коли не важливі кінетичні закономірності процесу, а цікавить лише кінцевий результат і це дозволяє значно скоротити час розрахунку рівноважних положень поблизу мінімуму.

Згідно [82] немає такого поняття, як стандартна програма «Монте Карло» або «молекулярна динаміка». Розроблені раніше алгоритми для моделювання макроскопічних систем можуть виявитися неспроможними для малих систем, що представляють найбільший інтерес для нанотехнологій. При моделюванні методами Монте Карло найкращим є алгоритм, спеціально підібраний для конкретного випадку.

Основу методу Монте-Карло складає випадковий вибір дозволених траєкторій системи у фазовому просторі конфігурацій. При моделюванні методом Монте-Карло створюється відносно великі зміни в системі і перевіряється відповідність зміненої структури енергетичним вимогам. Загальні принципи моделювання Монте Карло можна знайти в роботах [83] та [84], в яких представлено цей метод як найбільш зручний спосіб дослідження систем у канонічних ансамблях частинок, коли необхідно виконувати моделювання при точних температурах і тисках.

Як загальний алгоритм для знаходження стану канонічного ансамблю використовується так званий алгоритм Метрополіса [85]. Для нього можна виділити наступні кроки:

1. випадковим чином вибирається частинка системи і випадково здійснюється пробні зміни її координат;

2. обчислюється зміна енергії системи  $\Delta E$  при такій зміні; енергія нової конфігурації при цьому не потребує кожного разу повного перерахунку енергії всієї системи, а лише тих областей, що включають частинку, яка щойно перемістилася;

3. якщо  $\Delta E < 0$  або  $\Delta E = 0$ , тобто якщо нова конфігурація нижча за енергією, ніж попередня, то нова конфігурація зберігається як відправна точка для наступної ітерації;

4. якщо нова конфігурація перевищує попередню, то коефіцієнт Больцмана  $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$  порівнюється з випадковим числом від 0 до 1; якщо множник Больцмана більший, ніж випадкове число, то нова конфігурація приймається; якщо ні, тоді вона відхиляється і початкова конфігурація зберігається до наступної зміни.

Згідно [82] процедура мінімізації енергії системи представляє собою ітеративний процес, де на кожній ітерації симуляції створюється нова конфігурація з малою зміною декартових координат однієї випадково вибраної частинки за допомогою генератора випадкових чисел:

$$x_{new} = x_{old} + (2\xi - 1)\delta r_{max} \quad (1.4)$$

$$y_{new} = y_{old} + (2\xi - 1)\delta r_{max} \quad (1.5)$$

$$z_{new} = z_{old} + (2\xi - 1)\delta r_{max} \quad (1.6)$$

де  $\xi$  – випадкова величина в діапазоні від 0 до 1, для забезпечення рухів атомів в обох напрямках вздовж осі. Величина зміщення на кожній ітерації регулюється максимальним переміщенням  $\delta r_{max}$ . Якщо максимальне переміщення занадто мале, то багато змін буде прийнято, але стани будуть дуже схожі, а фазовий простір буде змінюватись дуже повільно. При занадто великих значеннях  $\delta r_{max}$  багато пробних змін буде відхилено, оскільки вони призводять до несприятливих збурень [86, 87].

На практиці часто прийнято встановлювати радіус обрізання  $r_{cut}$  і ігнорувати взаємодії між атомами, з відстанями один від одного більше, ніж на  $r_{cut}$ . Обрізання потенціалу створює вплив на досліджувані фізичні величини, проте у

багатьох випадках немає сенсу в оцінці помилок обрізання, тому що сама модель потенціалу і самої системи є більшим предметом дискусії [88].

Для усунення поверхневих ефектів при моделюванні масштабних систем необхідно використовувати періодичні граничні умови [88], що представляють добудовування у вигляді мозаїчного повторювання по всім напрямкам простору основної області моделювання (боксу). При цьому атом в основному боксі може взаємодіяти не тільки з іншими атомами в цьому боксі, але також і з їх повтореними «образами» в найближчих боксах і навіть сам з собою. Це не так важливо, тому що міжатомні потенціали зазвичай мають короткий радіус взаємодії, ефективний лише для найближчих координативних сфер.

Для нанорозмірної системи не потрібно враховувати додаткових граничних періодичних умов, матриця системи просто закінчується, і атоми поблизу кордонів матимуть менше сусідів, ніж атоми всередині ансамблю. Іншими словами, зразок буде оточений вільними поверхнями. Моделювання ансамблю атомів суцільної тонкої плівки може представляти собою одночасно умови, які справедливі і для наночастинки, і для масштабного зразка, де в двох напрямках створені граничні періодичні умови (ГПУ), а в третьому існує вільна поверхня.

Фундаментальною проблемою моделювання сильнозв'язаних наносистем також є адекватний вибір потенціалу міжатомної взаємодії. Відома потенціальна функція Морзе [77, 89] часто застосовується для моделювання кубічних кристалів, ОЦК, ГЦК металів, тому що кристалічні властивості найбільш чутливі до тієї області відстаней, де потенціал Морзе задовільно описує реальні міжатомні взаємодії при вивченні динаміки решітки, структури дефектів, пружних характеристик, взаємодії атомів газу з поверхнею металу. Проте такий парний потенціал має і суттєві недоліки. Далекодійча частина потенціалу погано узгоджується з експериментальними даними і часто стає вигідна неприродна деформація решітки [90]. З метою подолання обмеженості парних потенціалів і включення багаточастинкових ефектів до них додають доданок у вигляді функціонала електронної густини даного атома в локальному приближенні [82, 90].

В роботі [91] використаний алгоритм Метрополіса і робилась мінімізація енергії для глобальної квазістатичної релаксації решітки під час моделювання концентраційної еволюції в тонких плівках бінарного сплаву спричиненої стисненням. Автори досліджували якісні аспекти еволюції фазової сегрегації під час відпалу. В моделюванні передбачалося, що тонка плівка є вільною в просторі, за винятком контакту з інденторами, і підтримувалась при нульовій загальній напрузі шляхом координуючих переміщень атомів у просторі, що дозволяло термічне розширення і стиснення зі зміною температури.

В роботі [92] метод Монте-Карло з використанням потенціалу вбудованого атома був застосований для релаксації атомної структури в околицях міжфазного інтерфейса різних фаз заліза. Авторами знайдені значення міжфазної енергії між  $\alpha$  і  $\gamma$  залізом, які добре узгоджуються з експериментальними даними.

Результат розрахунку [93] методом Монте-Карло вказує на те, що для кластерів аргону, які мають гранецентровану кубічну структуру, при нульовій температурі спостерігається зростання міжатомної відстані із зменшенням розміру кластера. Цей ефект можна пояснити тим, що при зменшенні розміру кластера атомам доводиться займати менш щільну структуру, щоб компенсувати поверхневі ефекти.

Отже, з урахуванням всіх вищевказаних особливостей методи молекулярної статистики і Монте-Карло ефективно використовуються для оцінки енергетичних змін і параметрів кристалічних решіток при дослідженні поверхневих ефектів.

## **Висновки до розділу 1**

Проведено критичний огляд наукових джерел і висвітлено проблемні питання експериментальних даних, теоретичних основ, моделювання утворення фаз і фазової стабільності наномасштабних металевих систем в умовах постійної та змінної температур, радіаційного опромінення. Знайдено й опрацьовано ключові експериментальні та теоретичні дані, які слугують орієнтирами для постановки

умов, параметрів і корекції результатів наступних модельних розрахунків.

Загалом, експериментальний аналіз нанорозмірних діаграм показує, що температури плавлення ізольованих частинок і суцільних плівок зменшуються зі зменшенням розміру, також спостерігається збільшення розчинності хімічних елементів. Неоднозначними є дані щодо розширення або звуження двофазних областей.

Фазові діаграми частинок сплаву нанорозмірних частинок описуються здебільшого за допомогою геометричної термодинаміки Гіббса, в якій, при цьому враховуються поверхневі енергії нанорозмірних систем.

Якщо утворення нової фази в багатокомпонентній ізольованій наносистемі передбачає зміну складу (або зміну стехіометрії), тоді має відбутися хімічне виснаження, по причині дефіциту атомів, включених у нову фазу та законом за збереження маси. В результаті такого впливу, внаслідок хімічного виснаження, фазові діаграми бінарних наносистем не тільки зміщуються, але й розщеплюються, що призводить до існування петлеподібних розщеплених шляхів співіснування фаз у двофазних зонах на наномасштабних діаграмах стану.

Більшість досліджень, що базуються на методі CALPHAD дають неправильну картину співіснування нанофаз на фазовій діаграмі, оскільки нехтують ефектами виснаження. Поза увагою дослідників залишається питання врахування або існування розмірно-індукованих змін в енергетичній взаємодії атомів. Невирішеним залишається питання врахування зародкоутворення в термодинаміці і кінетиці фазових змін для металевих наносистем. Для правильного опису і розуміння процесів існує потреба у використанні різних підходів, серед яких класична термодинаміка Гіббса, теорія хімічної кінетики, молекулярна динаміка та метод Монте-Карло. Поєднання методів розрахунку повинно надати нові дані та уточнення.

У наноматеріалах експерименти і теоретичні моделі фазового переходу першого роду в умовах змінних зовнішніх полів демонструють явища гістерезису. У літературі наведено численні результати щодо ширини петлі гістерезису для наноматеріалів, і показано, що його величина залежить від швидкості зміни температури і розмірів системи. Кінетичні моделі та експерименти для наночастинок показують неоднозначну поведінку ширини петлі гістерезису з розміром частинок. Одним із маловивчених питань у кінетиці гістерезису

нанопорошків є вплив розкиду за розміром самих порошинок, оскільки у реальних експериментах неможливо досягти монодисперсності ансамблю частинок. Отже існує необхідність додаткового аналізу з урахуванням розподілу за розміром і уточненням залежності ширини петлі гістерезису від параметрів системи.

Коли кристалічні матеріали піддаються опроміненню у кристалічній решітці утворюються радіаційні дефекти через зміщення атомів. В експериментах для ультрадисперсних середовищ і наномасштабних металів виникає питання про пояснення залежності концентрації радіаційних дефектів від розмірів і їх вплив на фазові переходи під опроміненням. Огляд відповідних робіт показує, що загалом наведено недостатньо теоретичних описів і, зокрема, термодинамічних розрахунків, які могли б пояснити фазову та радіаційну стійкість нанодисперсних металевих частинок при опроміненні. Найбільш популярним і простим теоретичним підходом для пояснення радіаційної стійкості нанокристалічної фази є термодинамічний підхід Шена (T.D. Shen) щодо аморфізації Si при опроміненні за допомогою розв'язання стаціонарних кінетичних рівнянь, що описують народження та анігіляцію радіаційних дефектів. Однак, дотепер не апробовано підхід для металевих систем і не проаналізовані нестаціонарні рівняння, що описують поведінку радіаційних дефектів. Важливі як нові термодинамічні моделі, так і уточнення до вже існуючих моделей кінетики процесів.

Одним з сучасних і потужних методів моделювання є Монте-Карло. Він слугує важливим методом для проведення оптимізації в розрахунках молекулярної статистики, особливо при моделювання ансамблів атомів в скінченних системах. Метод Монте-Карло має значну потужність і обчислювальні перспективи для опису станів метастабільних і стабільних систем, оскільки дає можливість визначати достатньо правдиво параметри морфології наносистеми у спокої. Актуальним завданням залишається можливість апробації такого методу для металевих наносистем при нульових температурах з метою пошуку розмірної складової в енергії наносистемі та в енергіях міжатомної взаємодії в наномасштабних матеріалів.

## РОЗДІЛ 2

### ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОБМЕЖЕНИХ БІНАРНИХ СИСТЕМАХ: ВИПАДОК Cu-Ni

#### 2.1. Впливу розміру, поверхні та початкового пересичення на термодинаміку кристалізації ізольованих наночастинок Cu-Ni.

##### 2.1.1. Морфологія фазових перетворень наносистеми Cu-Ni

Для того щоб розв'язати задачу отримання кривих розчинності у випадку наночастинок, потрібно знати початкові параметри системи, а також знайти кінцеві конфігурації. Якщо необхідно знайти криву солідусу, ми повинні розглянути повністю тверду частинку, що представляє єдиний фазовий стан, і розрахувати зміну енергії системи при перетворенні тверде тіло – рідина. Межа розчинності в цьому випадку буде граничною концентрацією одного з компонентів, при якій починається перетворення тверде тіло – рідина. Сукупність таких точок в температурно-концентраційному просторі дасть лінію солідусу, яка буде діаграмою розчинності для твердої субстанції. Аналогічні міркування можна застосувати і для кривої ліквідусу. Ми застосуємо ці поняття до випадку перетворення в бінарній наносистемі Cu-Ni.

Існують різні геометричні шляхи утворення і зростання зародка нової фази. У подальшому початкову фазу ми позначатимемо як «стара» або «батьківська» фаза, а новосформовану фазу ми називатимемо «новою». Розглянемо можливі шляхи переходу кристалізації від повністю рідкої наночастинок через рідко-тверду конфігурацію до повністю твердої наночастинок (рис. 2.1) і такі ж шляхи оберненого перетворення для плавлення.

Для випадку кристалізації «нова» фаза – це утворена тверда частина наночастинок зі складом нікелю  $x_n$ , а «батьківська» – рідка частина тієї ж самої наночастинок, яка має іншу концентрацію  $x_p$  ніж на старті.

Для випадку плавлення вважаємо, що «нова» фаза – це утворена рідка частина наночастинок з концентрацією нікелю  $x_n$ , а «батьківська» – тверда частина

тієї ж наночастинки, яка має концентрацію нікелю  $x_p$ , яка відрізняється від  $x_0$  початкового твердого стану.

Для аналізу замкненого в цикл перетворення потрібно досліджувати термодинаміку всіх випадків окремо, оскільки вони характеризуються різними поверхневими вкладами зародка і самої частинки у вільну енергію Гіббса.

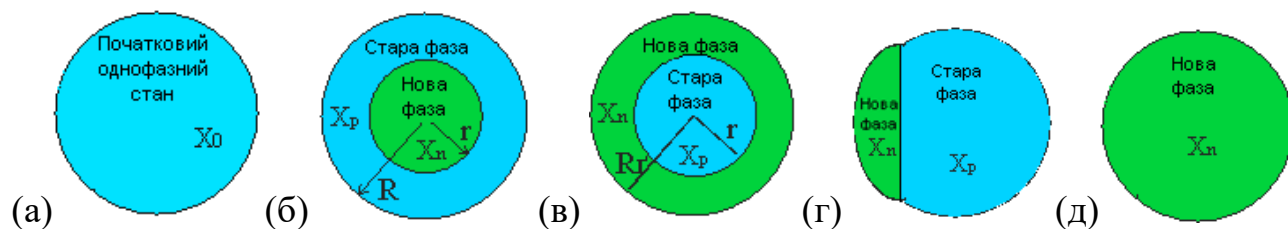


Рис. 2.1. Різні механізми фазового перетворення. Якісне представлення наночастинки Cu-Ni початкового складу  $x_0$  до фазового переходу (а) і після перетворення наночастинки Cu-Ni (б, в, г, д):  $x_p$  – склад старої фази після переходу,  $x_n$  – концентрація в новій фазі,  $r$  – розмір ядра нової фази (б) і радіус батьківської фази (в),  $R$  і  $R_n$  – радіуси нанорозмірної частинки перед зародкоутворенням і після перетворення, відповідно

При переході врахуємо закон збереження речовини і перерозподілу атомів в фазах наночастинки:

$$x_0 \cdot N_0 = x_n \cdot N_n + x_p \cdot N_p, \quad N_0 = N_n + N_p. \quad (2.1)$$

Тут  $N_n$  – кількість атомів в зародку нової фази,  $N_p$  – кількість атомів в старій фазі після появи нової,  $N_0$  – початкова незмінна кількість атомів в системі.

Це й же закон можна переписати по іншому:

$$n \cdot C_0 \cdot V_0 = n_l x_n \cdot V_n + n x_p (V' - V_n),$$

тут  $V_n$  – об'єм зародка нової фази,  $n$ ,  $n_l$  – кількість атомів в одиниці об'єму для старої і нової фаз відповідно.

В процесі переходу можна знайти оптимальні концентрації, що відповідають критеріям фазового перетворення. Фактично, ми матимемо завжди три характерні концентрації:

- 1) концентрація  $x_0$  – гранична розчинність одного компоненту в іншому;
- 2) концентрація  $x_p$  збідненої навколишньої батьківської фази після фазового



перетворення;

3) концентрація  $x_n$  нової фази – результат фазового перетворення. Ці концентрації відмінні за рахунок вищезазначеного виснаження і кінцевого розміру системи.

У термодинамічному підході систему Cu-Ni можна наближено описати в моделі регулярного розчину як для твердого стану так і для рідкого.

Добре відому сигароподібну діаграму для об'ємної системи Cu-Ni, яка зазвичай описується моделлю регулярного розчину, можна описати даними CALPHAD [95-98] (додаток А). Інші параметри матеріалів, які використані нами далі, згідно [99-113] наведені в таблиці (додаток Б).

Нижче індекси  $S$  та  $L$  відносяться до твердої та рідкої фази, а символи Cu та Ni відносяться до хімічних елементів відповідно. Можемо записати (2.1) наступним чином:

$$x_0 \cdot N_0 = x_L \cdot N_L + x_S \cdot N_S, N_0 = N_L + N_S.$$

Тут  $N_L$  – кількість атомів в рідкій фазі після зародкоутворення,  $N_S$  – кількість атомів в твердій фазі після зародкоутворення,  $N_0$  – початкова незмінна кількість атомів в системі,  $x_0$  – початкова концентрація (атомна частка) в початковій наночастинці до зародкоутворення,  $x_L$  – концентрація в рідкій фазі після зародкоутворення,  $x_S$  – концентрація в твердій фазі після зародкоутворення.

Поверхневі енергії  $\sigma(X, T)$  візьмемо у лінійному наближенні:

$$\sigma_L(X, T) = X \cdot \sigma_{Ni}^L(T) + (1-X) \cdot \sigma_{Cu}^L(T); \quad (2.2)$$

енергію  $\sigma_{SL}(X, T)$  на границі між твердою та рідкою нанофазами візьмемо як лінійну функцію молярної частки при середній концентрації фаз  $X_m = (X_L + X_S)/2$ :

$$\sigma_{SL}(X_L, X_S, T) = X_m \cdot \sigma_{Ni}^{SL} + (1-X_m) \cdot \sigma_{Cu}^{SL}. \quad (2.4)$$

Атомні густини при переході від рідини до твердого тіла –  $n_S(X, T)$  для твердого стану та  $n_L(X, T)$  для рідкого стану відповідно братимемо як:

$$n_S(X, T) = X \cdot n_{Ni}^S(T) + (1-X) \cdot n_{Cu}^S(T), \quad (2.5)$$

$$n_L(X, T) = X \cdot n_{Ni}^L(T) + (1-X) \cdot n_{Cu}^L(T). \quad (2.6)$$

Зауважимо, що для різних механізмів (б, в, г на рис.2.1), внаслідок термодинаміки та розмірного ефекту, невелика різниця поверхневих енергій значно впливатиме на значення вільної енергії Гіббса для різних морфологічних перетворень.

### 2.1.2. Термодинамічний аналіз нанокристалізації частинки Cu-Ni

Зміну рідкої фази на тверду в ізольованих нанорозмірних частинках ми називатимемо «нанокристалізацією». Напишемо термодинамічні співвідношення для кристалізації нанорозмірної рідкої краплі за різними механізмами (рис. 2.1). Початкова вільна енергія Гіббса повністю рідкої Cu-Ni сферичної наночастинки  $G_{0L}(X_0, N_0, T)$  визначається за формулою:

$$G_{0L}(X_0, N_0, T) = N_0 \cdot g_L(X_0, T) + \sigma_L(X_0, T) \cdot S_0. \quad (2.7)$$

При цьому для сферичного випадку частинки об'єм  $V_0$  та площа поверхні  $S_0$  можуть бути визначені як  $V_0 = 4\pi R_0^3/3$  і  $S_0 = 4\pi R_0^2$ , а  $N_0 = n_L(X_0, T) \cdot V_0$ . Вираз (2.7) використовується в наступних підрахунках як стартовий стан.

У молекулярно-динамічних дослідженнях нанокластерів Cu-Ni з приблизно 1000 атомів плавлення супроводжується конфігурацією ядро-оболонка [6]. Це означає, що ми повинні розглянути морфологію ядро-оболонки, і ми реалізували таку ймовірну ситуацію (у випадках б та в на рис. 2.1).

Спершу розглянемо зміну фаз гомогенного типу з механізмом кристалізації через механізм ядро-оболонка рис. 2.1б. Вільна енергія Гіббса в двофазній конфігурації має такий вигляд:

$$G_I(X_S, N_S, T) = N_S g_S(X_S, T) + N_L g_L(X_L, T) + \sigma_{SL}(X_L, X_S, T) \cdot S_{SL} + \sigma_L(X_L, T) \cdot S_L \quad (2.8).$$

Взаємозв'язок між розмірами фази та кількістю атомів можна ввести за допомогою виразів:  $N_S = n_S(X_S, T) \cdot V_S$ ,  $N_L = n_L(X_L, T) \cdot V_L$ ,  $V_L = V - V_S$ ,  $V = 4\pi R^3/3$ ,  $V_S = 4\pi r^3/3$ ,  $S_{SL} = 4\pi r^2$ ,  $S_L = 4\pi R^2$ . Тут  $R$  – радіус (наночастинки після утворення твердого ядра), який може бути знайдений за правилом (2.1). Товщина рідкої оболонки  $h$  може бути знайдена через різницю:  $h = R - r$ , де  $r$  – радіус твердого ядра.

Ми можемо знайти зміну вільної енергії Гіббса системи  $\Delta G_I$  як функції величин  $X_S$  та  $N_S$  за інших відомих та фіксованих параметрів:

$$\Delta G_1 = G_1(X_S, N_S, T) - G_0(X_0, N_0, T) \quad (2.9)$$

Вирази (2.8-9) являють собою модифікацію класичної теорії нуклеації (термодинаміка Гіббса) для бінарних наносистем. Основна відмінність полягає в другому доданку  $N_L g_L(X_L, T)$  в рівнянні (2.8), який враховує хімічне виснаження. Для великих систем цей доданок не є важливим, тоді як в наномасштабі він може бути основним. В результаті цього змінюється термодинаміка фазового переходу в порівнянні з класичною концепцією Гіббса.

У випадку перетворення фази за механізмом рис. 2.1в вільна енергія Гіббса двофазної наночастинки Cu-Ni з новоутвореною твердою оболонкою товщиною  $h$  та рідким ядром має вигляд:

$$G_2(X_S, N_S, T) = N_S \cdot g_S(X_S, T) + N_L \cdot g_L(X_L, T) + \sigma_{SL}(X_L, X_S, T) \cdot S_{SL} + \sigma_S(X_S, T) \cdot S_S \quad (2.10)$$

Тут  $V = 4\pi \cdot R^3/3$ ,  $V_L = 4\pi \cdot r^3/3$ ,  $r = R - h$ ,  $V_S = 4\pi \cdot [R^3 - r^3]/3$ ,  $S_{SL} = 4\pi \cdot r^2$ ,  $S_S = 4\pi \cdot R^2$  і  $r$  – внутрішній радіус твердої частини наночастинки.

Зміна енергії  $\Delta G_2$  системи:

$$\Delta G_2 = G_2(X_S, N_S, T) - G_0(X_0, N_0, T). \quad (2.11)$$

Закон збереження (2.1) та геометрія зміни фази призводять до взаємозв'язку між густинами  $n_S(X_S, T)$ ,  $n_L(X_L, T)$ , об'ємами  $V_S$ ,  $V_L$ , концентраціями  $X_S$ ,  $X_L$  і розмірами  $R$ ,  $r$ ,  $h$ . Маючи значення  $h$  та  $X_S$  як змінні параметри, можна знайти розмір  $r$  та склад  $X_L$  за інших фіксованих параметрів ( $X_0$ ,  $T$  та інші), і це дозволяє знайти максимуми або мінімуми для залежності  $\Delta G_2$  від  $N_S$ .

Експерименти [94] показують можливість наномасштабної кристалізації через двофазну конфігурацію типу шапки (ковпача, сочевиці) або лінзи, коли нова фаза, росте шар за шаром (рис. 2.1г). Отже, ми маємо розглянути таку можливість через термодинамічну модель також.

Вільна енергія Гіббса для майже рідкої наночастинки з новоутвореною твердою частиною на поверхні має вигляд:

$$G_3(X_S, N_S, T) = N_S \cdot g_S(X_S, T) + N_L \cdot g_L(X_L, T) + \sigma_{SL}(X_L, X_S, T) \cdot S_{SL} + \sigma_L(X_L, T) \cdot S_L + \sigma_S(X_S, T) \cdot S_S. \quad (2.12)$$

Тут  $N_S = n_S(X_S, T) \cdot V_S$ ,  $N_L = n_L(X_L, T) \cdot V_L$ ;  $S_{SL}$  це міжфазна площа всередині наночастинки;  $V_S$  та  $S_S$  – об'єм та зовнішня площа твердофазної частини,

відповідно;  $V_L$  і  $S_L$  – це об'єм і зовнішня площа зміненої рідкої нанофазної частини ( $V_L \approx V_0 - V_S$  і  $S_L \approx S_0 - S_S$ ).

Зміна енергії вільної енергії Гіббса  $\Delta G_3$  системи визначається наступним чином:

$$\Delta G_3 = G_3(X_S, N_S, T) - G_0(X_0, N_0, T). \quad (2.13)$$

Закон збереження (2.1) та геометрія зміни фази (рис. 2.1г) призводять до взаємозв'язку між  $n_S(X_n, T)$ ,  $n_L(X_p, T)$ ,  $V_S$ ,  $V_L$ ,  $S_L$ ,  $S_{SL}$ ,  $S_S$ ,  $X_L$ ,  $X_S$  і це дозволяє розрахувати функцію (2.13) і знаходити стан рівноваги.

Функції вільної енергії Гіббса  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$ ,  $\Delta G_3$  можуть бути представлені як поверхні в багатовимірному просторі змінних координат  $X_S$ ,  $N_S$ ,  $T$ ,  $X_0$ ,  $N_0$ . Ми зафіксуємо параметри  $(X_0, T, N_0)$ , а потім знайдемо оптимальну концентрацію  $X_S$ , яка приводить до стабільного мінімуму функції  $\Delta G_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) від  $N_S$  і покажемо цю залежність в двовимірному просторі ( $\Delta G_i$ ;  $N_S$ ).

Наявність стабільного мінімуму з від'ємним значенням  $\Delta G_i < 0$  для ненульового значення  $N_S$  вказує на фазове перетворення. Далі такий енергетичний мінімум використовується як умова критерію перетворення.

Наступним аспектом розрахунків є визначення початку нанокристалізації, температури ліквідуса та межі розчинності на діаграмі  $T$ - $X$ .

Ми починаємо розгляд з повністю рідкої, однофазної нанорозмірної краплі Cu-Ni при високих температурах  $T$ , а потім зменшуємо температуру до початку кристалізації. Далі знаходимо рівноважні двофазні стани, в тому числі кінцеві стани фазових перетворень, які в результаті дають рівноважну фазову діаграму  $T$ - $X$ .

У першій точці одразу після фазового переходу повністю рідкої крапельки рідини до конфігурації рідина–тверде тіло ми маємо три концентрації: 1) початкова концентрація нікелю  $X_0$ ; 2) нова концентрація нікелю  $X_S$  для нової твердої фази; 3) залишкова концентрація нікелю  $X_L$  збідненої рідкої фази після перетворення. Температура, при якій перетворення стає енергетично вигідним,  $\Delta G_i < 0$  означає температуру ліквідус (або наноліквідус). На двовимірній діаграмі  $T$ - $X$  така температура наноліквідуса відповідає точці з координатами  $(T, X_0)$  і означає також

граничну розчинність (нижче якої обидва хімічні компоненти більше не знаходяться у рідких наномасштабних станах). Якщо зменшити температуру  $T$ , то крива залежності  $\Delta G_i$  від  $N_S$  змінюється в двовимірному просторі ( $\Delta G_i$ ;  $N_S$ ) і зазначена стабільна мінімальна точка також буде рухатися (що означає зміни розмірів співіснуючих фаз  $N_S$ ,  $N_L$  і концентрацій  $X_S$ ,  $X_L$ ). Таким чином ми можемо знайти всі проміжні двофазні стани та побудувати діаграму  $T$ - $X$  для співіснуючих фаз у рівноважних двофазних станах. Цей аналіз дає шляхи розщеплення концентрацій на діаграмі  $T$ - $X$ , описану тут в поняттях петлі нанокристалізації.

Важливим фактором для фазового стану є енергетичний бар'єр зародкоутворення  $\Delta G_i^*$ . Нанокристалізація відбувається як фазовий перехід першого роду при утворенні нової нанофази. Якщо енергетичний бар'єр зародкоутворення  $\Delta G_i^*$  дуже високий (наприклад, більше ніж  $50k_B T$  [1], де  $k_B$  – константа Больцмана), то фазове перетворення може пригнічуватись (гальмуватись). Отже, нуклеацію слід враховувати і це має вирішальне значення для багатоконпонентних наносистем з точки зору хімічного виснаження. У наступному ми використовуємо умову енергетичного бар'єру  $\Delta G^*=50k_B T$  як критерій можливості зародкоутворення.

У наступному, якщо не вказані інші параметри, розмір частинки становить  $R=25\text{nm}$ , кількість атомів становить  $N_0=5.7 \cdot 10^6$ , а початкова концентрація (молярна частка Ni) становить  $X_0=0.2$ . Враховуючи температуру твердого розчину (1469K для  $X_0=0.2$ ) та параметри [95-113] в додатках А і Б, температури твердого розчину об'ємного зразка з чистих Cu (1357K) і Ni (1728K) температурний інтервал температур у нашому аналізі визначається в межах 1300-1500K.

*Випадок рис. 2.1б.* Випадок рис. 2.1б являє собою морфологію ядро–оболонка наночастинки Cu–Ni з твердою внутрішньою частиною і рідкою оболонкою нової фази. Для цього випадка слід зазначити, що товщина оболонки повинна бути більшою, ніж параметр решітки. Проста алгебра дає кількість атомів у фазовому шарі, який повинен складатися з більш ніж ста тисяч атомів. Це відповідає молярній частці твердого частини  $u_S$  приблизно 1-2% від початкової фази.

Термодинамічний аналіз для випадку рис. 2.1б дає два можливих розв'язки, що відповідають двом мінімумам енергії з від'ємними значеннями  $\Delta G_I$ , які далі обговоримо послідовно.

Перший розв'язок (крива 1 рис. 2.2.) для енергетичного мінімуму  $\Delta G_I$  виявляється поверхнею, що зволожена, коли рідка мідь оточує вже перетворену тверду частину наночастинки (із концентрацією  $X_S=0.203$  і молярною фазовою часткою  $y_S=N_S/N_0=99\%$ ), створюючи тонкий рідкий шар (з оболонкою концентрації  $X_L=0.001$  нікеля).

Така тверда частинка з рідкою оболонкою залишається енергетично стабільною для низьких температур, до 1200 К (криві 1 на рис.2.2а-в). На практиці це повинно бути майже поліморфним типом зміни фаз при зволоженні на кінцевій стадії кристалізації.

Аналіз показує, що зміна вільної енергії Гіббса  $\Delta G_I$  від  $y_S$  і для високих температур ( $T>1444$  К) для всіх концентрацій  $X_S$  також залишається немонотонною функцією з одним великим максимумом і від'ємним мінімумом  $\Delta G_I<0$  в останній точці  $y_S\approx 1$ .

Таким чином, фазовий перехід закінчується, коли тверде ядро буде оточене рідким одноатомним шаром. З іншого боку, енергетичний бар'єр для зародкоутворення  $\Delta G_I^*/k_B T = 3.4 \cdot 10^4$  для цього випадку, настільки високий, що ймовірність такого переходу практично дорівнює нулю (криві 1 на рис. 2.2а-в). Наприклад, при  $T=1444$  К для кривої 1 на рис. 2.2а отриманий енергетичний бар'єр  $\Delta G_I^*/k_B T = 3.4 \cdot 10^4$  для  $X_S = 0.203$ , кількість атомів у критичному твердому ядрі  $N_S = 4.5 \cdot 10^6$  ( $y_S = 78.9\%$ ), умова мінімуму енергії  $\Delta G_I<0$  для  $y_S = 98.2\%$  (з  $N_S = 5.6 \cdot 10^6$  та  $N_L = 10^5$ ). Таким чином, для такого переходу потрібно буде здійснити нереалістично велике переохолодження.

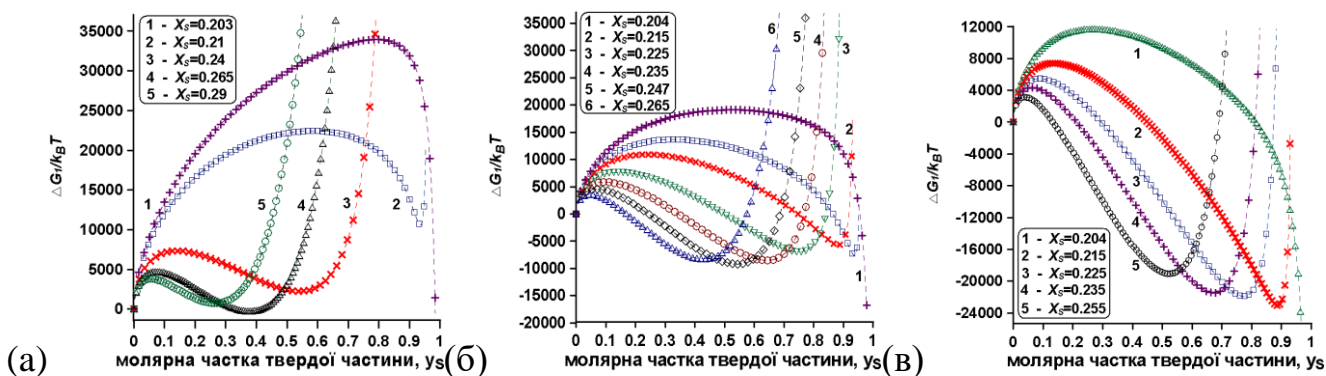


Рис. 2.2. Залежність зміни енергії  $\Delta G_I$  для різних температур при концентраціях в околі мінімумів енергії: (а) – на початку розщеплення концентрації при  $T = 1444$  К. Два мінімуми існують:  $\Delta G_I < 0$  (перший стабільний мінімум з  $X_s = 0.203$ , показаний кривою 1, а другий з  $X_s = 0.265$ , візуалізований кривою 4); (б) – у середині петлі нанокристалізації при  $T=1440$  К і  $\Delta G_I < 0$  (криві 1 і 5); (в) – наприкінці контура нанокристалізації при  $T=1436$  К, коли другий стабільний мінімум зникає (крива 2 має вищий мінімум енергії, ніж крива 1)

Другий тип розв'язку має суттєво нижчий бар'єр зародкоутрення в порівнянні з попереднім випадком і призводить до двох рівноважних станів: метастабільного мінімуму з  $\Delta G_I > 0$  та стабільним мінімумом з  $\Delta G_I < 0$ . Метастабільний мінімум з'являється при  $T=1447$  К з концентраціями  $X_L=0.173$  і  $X_S = 0.285$ , а молярна частка нового твердого ядра складає близько 23%. Якщо температура зменшується до  $T=1444$  К, то локальний мінімум стає стабільним і  $\Delta G_I < 0$ , що представляє стан двофазної рівноваги відповідно до критерію першого фазового переходу (випадок кривих 4 на рис. 2.2а з  $X_s=0.265$  і  $y_s=37.7\%$  твердої частини). При  $T=1436$  К, вся наночастинка перетворюється (рис. 2.2в). Отже, ми отримуємо температурний інтервал 1444 – 1437 К для стабільних двофазних станів і вузький інтервал 1447-1444 К для метастабільних двофазних станів. Ці розв'язки представляють концентраційне розщеплення фазової діаграми  $T-X$ , яка називається «петлею кристалізації», як показано на рис. 2.3а.

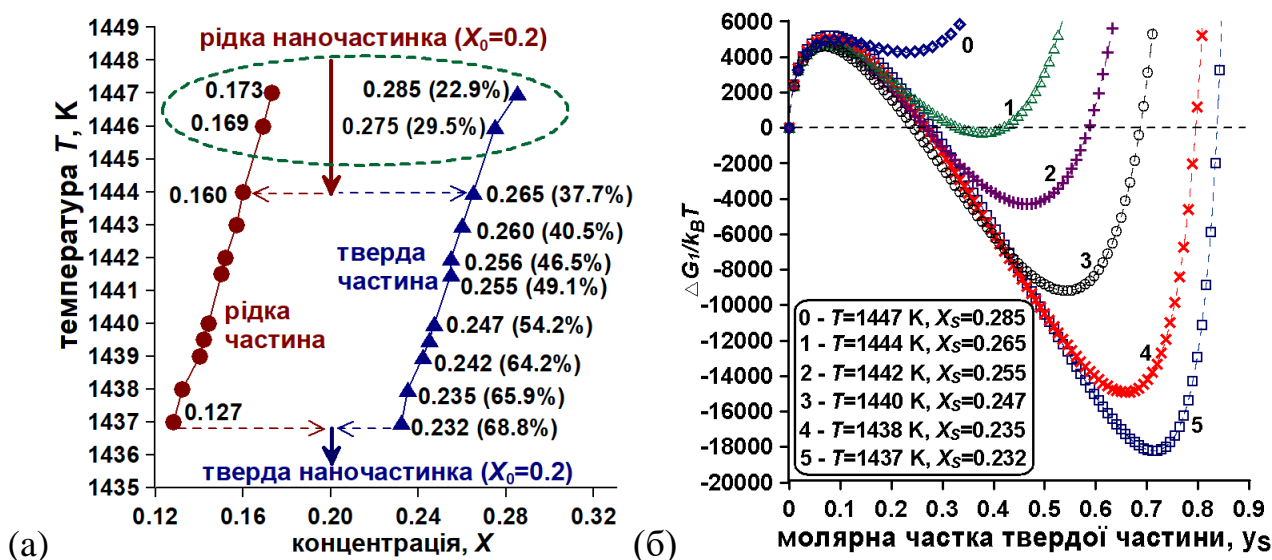


Рис. 2.3. Випадок кристалізації за механізмом рис. 2.1б: (а) – петля кристалізації на діаграмі  $T$ - $X$  на основі критерію мінімуму енергії для наночастинки Cu-Ni 25 нм з  $X_0 = 0.2$  (у дужках кількість у відсотках – молярна частка  $y_S = N_S/N_0$  нової твердої фази, пунктирний зелений овал показує зону метастабільних станів з локальними енергетичними мінімумами, тобто де  $\Delta G_I > 0$ ; (б) – двовимірний профіль залежності  $\Delta G_I$  від  $y_S$  для метастабільного  $\Delta G_I > 0$  та стійкого  $\Delta G_I < 0$  мінімумів при різних температурах  $T$  та відповідних оптимальних концентраціях  $X_S$ . Критерій енергетичного мінімуму  $\Delta G_I > 0$  виконується при температурі 1444 К

Для представлення результатів ми використовуємо поняття «петлі нанокристалізації». Це новий термін, і тому він повинен бути точно визначений і пояснений більш детально перед подальшим розглядом. Якщо починати з чисто рідкої наночастинки при високих температурах і зменшувати  $T$ , то кристалізація відбувається при певній температурі. Це призводить до виникнення твердої частини в наночастинці. При будь-якій фіксованій стартовій концентрації  $X_0$  температура ліквідусу може бути знайдена як температура початку перетворення рідини в тверде тіло. Якщо продовжити зменшення  $T$ , тоді значення  $T$ , при якому певна двофазна наночастинка перетворюється на повністю тверду речовину, повинна бути прийнята як температура солідусу. Інтервал температур між цими двома подіями визначає діапазон  $T$ , в якому тверда та рідка частинки у даній



наночастинці співіснують у рівновазі та з відповідними концентраціями  $X_S$  та  $X_L$  (рис.2.3а). На певних ділянках температур встановлюються рівноважні концентрації  $X_S$  та  $X_L$  (що відповідають мінімальним енергіям з від’ємними значеннями  $\Delta G_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ) для будь-якої фіксованої  $T$ , і ми отримаємо набір точок на фазовій діаграмі  $T$ - $X$ , що представляють собою петлеподібне розщеплення (рис.2.3а). Ця «петля» замкнена: вона починається з концентрації  $X_0$  при високих  $T$  до фазових змін і закінчується тим же складом  $X_0$  при низьких  $T$ , коли фазовий перехід закінчується. Проміжні точки при заданій  $T$  з рівноважними концентраціями  $X_S$  та  $X_L$  характеризують собою співіснуючі рідкі та тверді фази. Візуально це виглядає як цикл або петля на діаграмі  $T$ - $X$ . Нижче ми називаємо це як петля нанокристалізації або просто петля. Такі «петлі нанокристалізації» справедливі для заданого розміру наночастинки  $R$  (для заданої кількості атомів  $N_0$ ) і для заданої загальної концентрації  $X_0$ .

Тепер продовжимо аналіз залежності  $\Delta G_I$  від  $y_S$ . Другий стабільний розв’язок (на рис. 2.3а молярна частка твердої фази в рівноважних та метастабільних точках петлі показана в дужках) відповідає формуванню структури ядро-оболонки з твердим ядром. Як зазначено вище, критерій мінімуму енергії  $\Delta G_I < 0$  виконується при  $T = 1444$  К (рис.2.2а). Концентрації двох фаз при цій температурі  $X_S = 0.265$  і  $X_L = 0.160$ , а тверде ядро займає  $y_S = 37.7\%$  наночастинки.

Концентраційне розщеплення характеризується великим хімічним виснаженням  $\Delta X$  одразу після затвердіння  $\Delta X = X_0 - X_L = 0.2 - 0.16 = 0.04$ . Від’ємний мінімум  $\Delta G_I$  досягається при  $N_S = 215106$ ,  $y_S = 37.7\%$  (крива 1 на рис. 2.2). Коли температура зменшується, ця точка мінімуму  $\Delta G_I$  змінюється у бік більших значень  $y_S$ , а абсолютне значення, яке завжди від’ємне, також зменшиться (рис.2.2б). При температурі близько 1437К концентрації  $X_S = 0.232$  та  $X_L = 0.127$  збігаються в концентрацію  $X_0 = 0.2$  повністю твердої наночастинки. Таким чином, якщо кристалізація наночастинок Cu-Ni 25нм проходить з ядра на поверхню, інтервал температур переходу фаз для стабільних станів є 1444 – 1437 К, інтервал концентрації при цьому становить  $X_S - X_L \approx 0.15$ .

Залежність молярної частки  $y_s = N_s/N_0$  від температури під час охолодження, майже лінійна (рис. 2.3а). Що стосується енергетичного бар'єру для зародкоутворення (критерій формування нової фази)  $\Delta G^*$  для даного випадку (рис. 2.2б), то, наприклад, при температурі 1444К знаходимо  $\Delta G_l^*/k_B T = 4750$ . При нижчій температурі 1185К енергетичний бар'єр  $\Delta G_l^*$  стає менше  $50 k_B T$ , а критичне ядро при цих умовах складається з  $N_s^* = 200$  атомів і стан  $\Delta G_l < 0$  досягається при  $y_s = 0.01\%$  та  $N_s = 750$  атомів. Крім того, при будь-якій температурі менше 1185 К найбільш стійкий мінімум функції  $\Delta G_l$  відповідає повністю перетвореній наночастинці.

Таким чином, при низьких температурах кристалізація по механізму тверде ядро – рідка оболонка (рис. 2.1б) може відбуватися безпосередньо без затримки і без існування двофазних рівноважних станів, навіть без концентраційного розщеплення або петлі кристалізації. Інакше кажучи, при значному переохолодженні твердіння по механізму ядра-оболонки рис. 2.1б відбувається як поліморфний перехід, а цікаві двофазні стани не будуть спостерігатися на практиці в експерименті (через велике переохолодження та обмеження обладнання).

*Випадок рис. 2.1в.* Випадок рис. 2.1в являє собою морфологію ядро–оболонка наночастинки Cu–Ni з рідкою внутрішньою частиною і твердою оболонкою нової фази. Термодинамічний аналіз дає дуже високий енергетичний бар'єр  $\Delta G^*$ . Наприклад, критерій енергетичного мінімуму  $\Delta G_2 < 0$  задовольняється при температурах близько 1425К.

Нуклеаційний бар'єр при цій температурі становить близько  $\Delta G_2^*/k_B T = 2.8 \cdot 10^5$ . При низьких температурах нуклеаційний бар'єр стає ще більшим. Інша цікава особливість цього випадку полягає в тому, що найбільш вигідне перетворення рідини в тверде тіло відбувається без зміни складу ( $X_n = X_p = X_0$ ), і, отже, не існує розщеплення. У порівнянні з об'ємною кристалізацією цей результат вказує на те, що цей перехідний режим є менш імовірним, ніж навіть для випадку об'ємного зразка. Таким чином, температура фазового переходу в нанорозмірній частинці може бути навіть вище температури об'ємного плавлення/кристалізації. З цієї причини відповідна діаграма  $T$ – $X$  не показана.

Випадок рис. 2.1г. Випадок перетворення з рис. 2.1г передбачає формування сочевицеподібної конфігурації з твердою шапкою (лінзою, кришкою, ковпачком) на поверхні частинки (рис. 2.1г). Аналіз термодинаміки цього механізму приводить до двох типів рівноваги: метастабільна рівновагу з  $\Delta G_3 > 0$  та стабільна рівновага з  $\Delta G_3 < 0$  (рис. 2.4а). Метастабільний мінімум з'являється при температурі  $T=1429\text{K}$  з концентраціями  $X_S = 0.242$ ,  $X_L = 0.157$  і молярною часткою твердої частини близько  $y_S = 50.8\%$ , що відповідає майже половині об'єму частинки (крива 1 на рис. 2.4а). Якщо температура знижується далі, то двофазні стани залишаються метастабільними, тоді як їх абсолютні значення  $\Delta G_3$  зменшуються. Така поведінка спостерігається до  $1417\text{K}$  (крива 5 на рис. 2.4а). При  $T=1417\text{K}$  локальний мінімум  $\Delta G_3$  стає стабільним, що відповідає рівноважній двофазній суміші (крива 5 на рис. 2.4а). Відповідний шлях розщеплення концентрації має форму на фазовій діаграмі  $T$ - $X$ , як показано на рис. 2.4б.

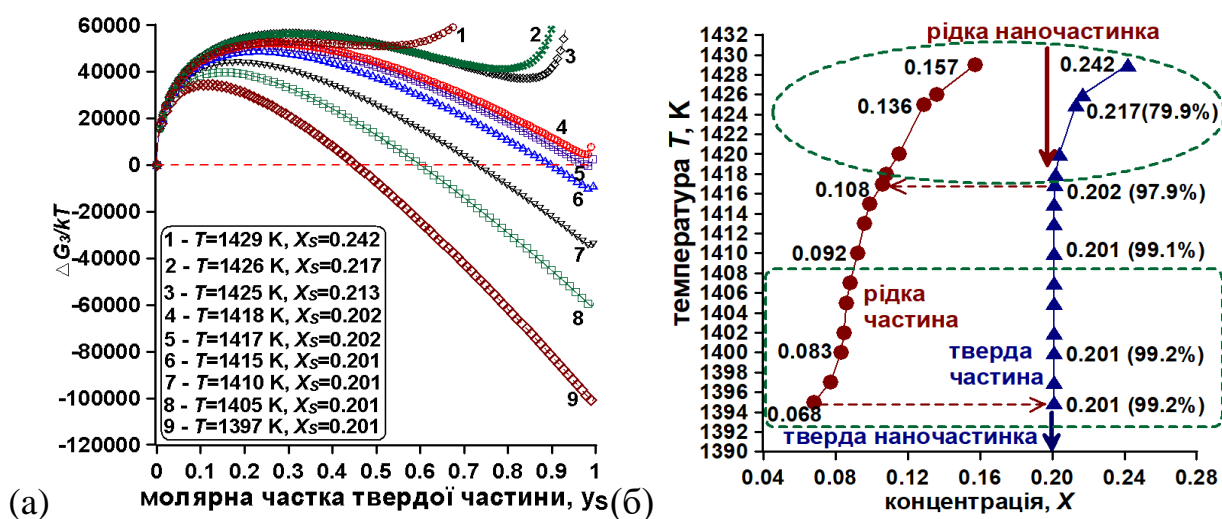


Рис. 2.4. (а) – залежність зміни енергії  $\Delta G_3$  від  $y_S$  для сочевицеподібної конфігурації: критерій  $\Delta G_3 < 0$  виконується при  $T = 1429\text{ K}$ ; при  $T = 1408\text{ K}$  в стані рівноваги молярна фазова частка залишкової рідини стає меншою, ніж  $y_L = 1\%$ ; (б) – петля нанокристалізації на діаграмі  $T$ - $X$  на підставі критерію мінімуму енергії для наночастинки Cu-Ni 25 нм з  $X_0 = 0.2$  (всередині дужок – молярна частка  $y_S$  новоутвореної сочевиці твердої фази). В штрихованому зеленому овалі зверху показано зону метастабільних станів з  $\Delta G_3 > 0$ , штрихований зелений прямокутник нижче представляє зону з  $\Delta G_3 < 0$ , коли молярна фазова частка залишкової рідини менше, ніж  $y_L = 1\%$

Що стосується стабільного мінімуму, то критерій мінімуму енергії  $\Delta G_3 < 0$  виконується при температурі  $T = 1417$  К і для концентрацій  $X_L = 0.108$ ,  $X_S = 0.202$  (рис. 2.4б). Концентраційне розщеплення характеризується великим хімічним виснаженням  $\Delta X$  одразу після нанокристалізації  $\Delta X = X_0 - X_L = 0.2 - 0.108 = 0.092$ . Двофазний стабільний мінімум досягається, коли молярна частка нового стабільного твердого шару становить  $y_S = 97.9\%$  (на рис. 2.4б показано у дужках), і наночастинка майже повністю перетворилась. Можна побачити, що така фазова зміна виглядає схожою з поліморфним фазовим переходом через майже однакові склади  $X_0$  і  $X_S$ . Коли температура зменшується далі, ця мінімальна точка  $\Delta G_3$  дещо змінюється до більших значень  $y_S$  і зменшується, залишаючись завжди від'ємною (криві 6-9 на рис. 2.4а). При температурі 1395 К контур розщеплення складу з концентраціями  $X_L = 0.068$  та  $X_S = 0.201$  може вважатися замкненим через те, що майже повністю вся наночастинка Cu-Ni є твердою, а залишкова рідка частина – менше, ніж  $y_L = 0.8\%$  об'ємної частки (рис. 2.4б). Щодо ймовірності такого шляху фазового переходу, то енергетичний бар'єр для зародження сочевицеподібного перетворення занадто високий ( $\Delta G_3^*/k_B T = 5 \cdot 10^4$ ), для того щоб бути реалізований в експериментах (криві 1-3 на рис. 2.4а). Цікаво, що критерій зародкоутворення  $\Delta G^*/k_B T \approx 50$  не виконується навіть при низьких температурах  $T < 200$  К.

### 2.1.3. Узагальнення ефекту розміру та виснаження на петлях нанокристалізації

Додатковий аспект, який бажано окремого обговорити, пов'язаний з впливом кривизни (або розміру) на петлю наносолідуса в рамках вищевказаного домінуючого механізму з ядра до поверхні. На рисунку 2.5 представлено узагальнення ефекту розміру та виснаження на петлях нанокристалізації фазової діаграми  $T$ - $X$  перетворення наночастинки Cu-Ni за рис. 2.1б. Синя петля представляє нескінченний випадок, чорні трикутники відповідають частинці  $R = 40$  нм і кількість атомів  $N_0 = 2.1 \cdot 10^7$ , а червоні символи показують випадок  $R = 25$  нм та кількість атомів  $N_0 = 5.7 \cdot 10^6$ .

Рис. 2.7 показує, що зменшення розміру частинок повинно призвести до:

- зменшення ширини по температурі двофазних областей і, таким чином, звуження петлі;
- повороту і зміни нахилу рівноважних кривих (форма петлі змінюється від трапецієподібного до типу паралелограма);
- збільшення ширини петлі по концентрації та хімічного виснаження  $\Delta X = X_0 - X_L$ ;
- зменшення температури фазового переходу та збільшення межі розчинності.

Для дуже великих частинок контур кристалізації наближається до стандартної поведінки об'ємних матеріалів.

Для наступного аналізу необхідно визначити різницю між «кривою розчинності» та «рівноважною кривою» діаграм  $T$ - $X$ . Наведені вище (рис. 2.5) «петлі наносолідус», отримані для однієї фіксованої концентрації  $X_0$  та двох довільних розмірів  $R$  (або  $N_0$ ).

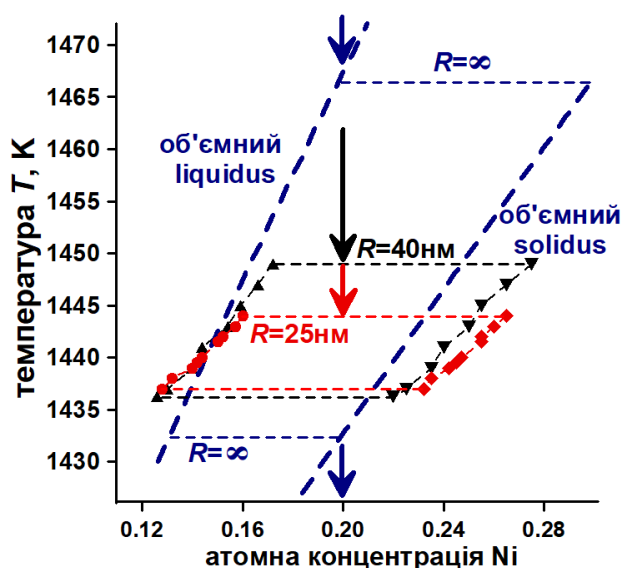


Рис. 2.5. Ефект розміру та виснаження на петлях нанокристалізації на фазовій діаграмі  $T$ - $X$  фазового перетворення наночастинки Cu-Ni за механізмом рис 2.1б: синя петля кристалізації являє собою нескінченний випадок, чорні трикутники відповідають  $R=40$  нм ( $N_0 = 2.1 \cdot 10^7$ ), червоні символи показують розмір  $R=25$  нм ( $N_0 = 5.7 \cdot 10^6$ ). Коли розмір зменшується, петля звужується по температурі і розширюється по концентрації, а форма петель змінюється від трапецієподібної до паралелограмного типу

Як ми вже оговорювали, при будь-якій фіксованій початковій концентрації  $X_0$  температура ліквідуса може бути знайдена як температура початку фазового переходу рідина-тверде тіло. Тоді можна отримати набір температур ліквідусу для різних стартових концентрацій  $X_0$  та фіксованого  $N_0$ , що дасть точки ліквідус для діаграми  $T$ - $X$ . Крива, яка з'єднує ці точки, є кривою розчинності, яка називається «наноліквідус». Застосовуючи таку ж методологію для стартової цілком твердої наночастинки одного і того ж розміру, але з різними концентраціями  $X_0$ , можна отримати набір точок, що утворюють криву розчинності, яка називається «наносолідус».

На рис. 2.6 для наночастинки Cu-Ni радіусом 25 нм з  $X_0=0.2$  представлена розмірноіндукована крива розчинності (наноліквідус  $A_1A_2A_3A_4$ ) і петля нанокристалізації  $B_1B_2B_3B_4B_5B_6B_7B_8$ , що відповідає рівноважним станам за морфологією рис. 2.1б. Температура фазового переходу від рідини до твердого тіла визначена як 1444К. Проміжні точки петлі  $B_3B_4B_5B_6$  являють собою стани двофазної рівноваги з твердим ядром, збагаченим на Ni (сині трикутники), а оболонка рідкої оболонки збагачена на Cu (зелені трикутники). Новий та важливий результат тут полягає в тому, що петля нанокристалізації в діаграмі  $T$ - $X$  закінчується концентраціями, істотно відмінними від точок наноліквідуса: при проміжній температурі  $T=1440$ К, петля закінчується в точках  $B_L$  та  $B_S$  з композиціями що відрізняється від точки наноліквідус  $A_3$  (яка означає початок фазового переходу).

Слід зазначити, що в об'ємному випадку крива розчинності збігається з рівноважною кривою: точки  $B_L$  та  $A_3$  повинні бути однаковими; тобто, об'ємний ліквідус являє собою межу розчинності хімічних елементів, а також криву рівноваги після фазового переходу. Їх можна побачити на рис. 2.7 для випадку  $R=\infty$ . У випадку наносистеми ми бачимо концентраційну різницю по причині ефекту хімічного виснаження. Закон збереження речовини визначає рівноважні точки  $B_L$  та  $B_S$ . Таким чином, крива розчинності та гранична крива рівноважної фази відрізняються для наномасштабних матеріалів і мають різні характеристики.

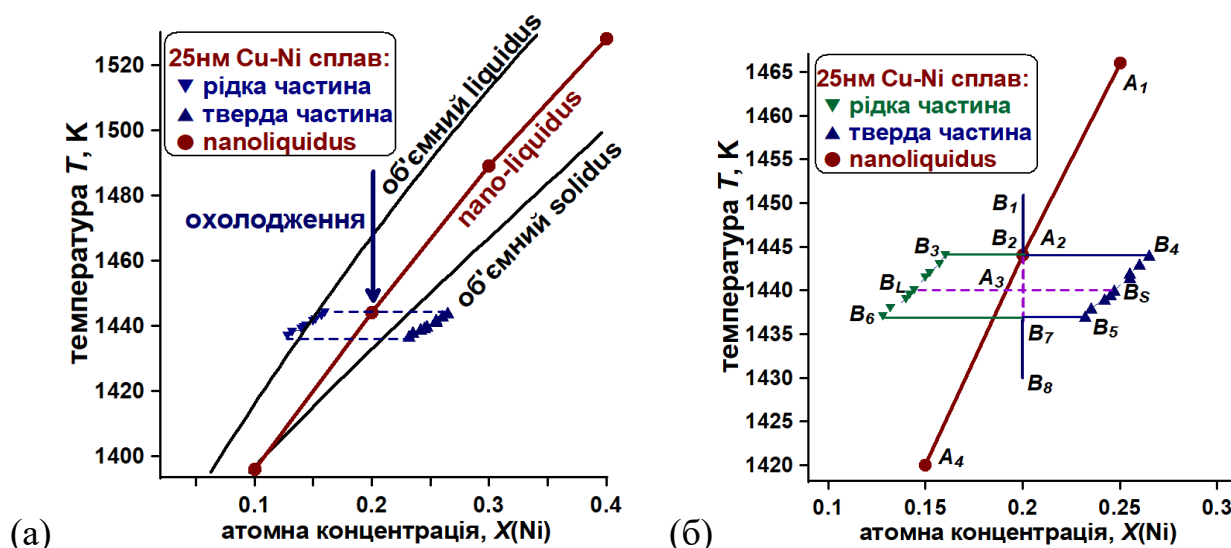


Рис. 2.6. Демонстрація невеликого фрагмента фазової діаграми  $T$ - $X$  (а).

Різниця між кривою розчинності  $A_1A_2A_3A_4$  та рівноважної кривої  $B_1B_2B_3B_4B_5B_6B_7B_8$  для наночастинки Cu-Ni розміром 25 нм з  $X_0 = 0.2$ , яка перетворюється по механізму з рис. 2.1б ядро-оболонка (б): при проміжній температурі  $T = 1444$  К петля закінчується в точках  $B_L$  та  $B_S$  з концентраціями, відмінними від однієї з точок наноліквідуса  $A_3$ . Тверде ядро збагачено на Ni (сині трикутники), оболонка збагачена на рідкий Cu (зелені трикутники)

Різниця між петлеподібним розщепленим контуром (петля нанокристалізації) та граничними кривими розчинності в нанофазних діаграмах  $T$ - $X$ , наскільки нам відомо, ще не була розглянута в жодному експериментальному дослідженні, і для цього необхідний кількісний експериментальний аналіз під час фазового перетворення.

Щоб підтвердити наші теоретичні прогнози, слід знайти схожі експерименти або моделювання. Подібним прикладом є плавленням наночастинок Pb-Bi, що проходять стадію нагрівання, показуючи петлі гістерезису, і яке спостерігається за допомогою електронної мікроскопії [15], фазові переходи в реакційній системі нанокристалічного заліза з сумішшю аміаку та водню [114]. Крім того, моделювання швидкого замерзання рідких капель Ni-Al та Au-Pd, вивчені в рамках моделі вбудованого атома, показали близькі до наших результати, а саме: формування рівноваги може відбуватися в набагато більш швидкому часовому

масштабі, ніж урівноваження хімічного упорядкування, а кінцеві структури будуть характеризуватись змінами концентрацій [115-116].

У всіх цих прикладах на відповідних діаграмах  $T$ - $X$  виникає співіснування двох фаз із залежністю від розміру та складу. Пояснення може ґрунтуватися на розширенні фазового правила Гіббса, що відрізняється для скінчених та нанорозмірних систем через те, що в таких матеріалах існує додаткова ступінь свободи, пов'язана з розмірами нанокристалів.

На рис. 2.7 представлено нанорозмірну криву розчинності. Видно, що розчинність Ni зростає із зменшенням розміру наночастинки Cu-Ni. Також можна побачити зміну форми кривої розчинності (особливо в правій частині діаграми  $T$ - $X$ , багатой на Ni).

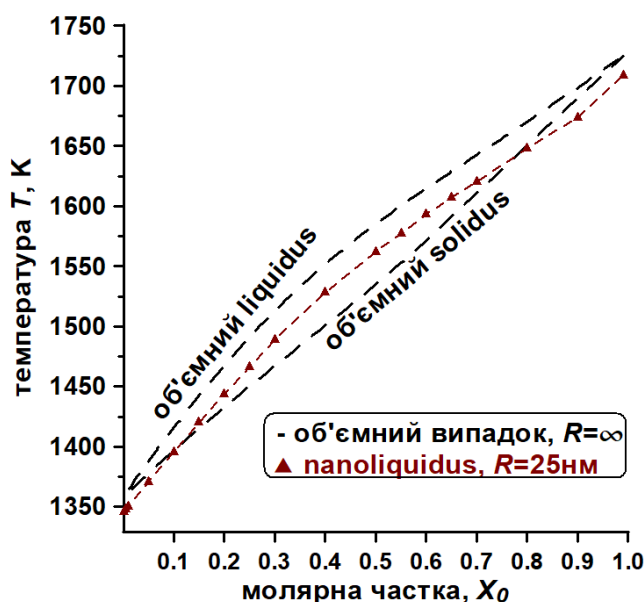


Рис. 2.7. Демонстрація повної макрофазної діаграми (штрихові лінії для системи Cu-Ni) та кривої розчинності «наноліквідус» при  $R = 25$  нм (коричневі трикутники): розчинність Ni збільшується із зменшенням розміру, формою наноліквідус відрізняється від об'ємного ліквідуса

Наш результат показує, що концепція рівноважних фазових діаграм для ізольованих наносистем повинна бути переглянута, особливо для фазових переходів першого роду та наносистем, що передбачають значні зміни у складі та густини під час фазового перетворення.



## 2.2. Вплив ефекту хімічного виснаження на появу і форму петлі плавлення на фазовій діаграмі наночастинки Cu-Ni

Розглянемо тепер процес плавлення для нашої системи Cu-Ni. Зміну твердої фази на рідку в ізольованих нанорозмірних частинках ми називатимемо «наноплавленням». Можливі три шляхи фазового переходу від повністю твердої наночастинки до конфігурації рідинно-твердої наночастинки Cu-Ni, коли: i) рідка частина на зовнішній поверхні твердої наночастинки, що виглядає подібно сочевиці, лінзі або шапці (рис. 2.1г); ii) рідка частина ззовні і тверде ядро, тобто утворюється морфологія ядро-оболонка (рис. 2.1в); iii) тверда оболонка, а у центральній частині рідка фаза, тобто також утворюється морфологія ядра-оболонки (рис. 2.1б). Варто зазначити, що немає термодинамічного обмеження і на можливість ізоконцентраційного перетворення (поліморфного типу наноплавлення), коли всі концентрації рівні  $X_L = X_S = X_0$  у всіх перерахованих вище способах переходу (рис. 2.1д).

Представлені випадки мають загальний характер, тому потрібен конкретний розгляд і термодинамічний підхід до розрахунку нанофазної діаграми Cu-Ni при плавленні.

Першим кроком напишемо термодинамічні співвідношення для плавлення наночастинки Cu-Ni різними механізмами (рис. 2.1).

Вихідний стан – це тверда наночастинка Cu-Ni. Отже, відповідна вільна енергія Гіббса  $G_{0S}(X_0, N_0, T)$  визначається за формулою:

$$G_{0S}(X_0, N_0, T) = N_0 \cdot g_S(X_0, T) + \sigma_S(X_0, T) \cdot S_0. \quad (2.14)$$

При цьому для сферичної частинки загальна кількість атомів  $N_0$ , об'єму  $V_0$  та площа поверхні  $S_0$  визначаються як  $N_0 = n_S(X_0, T) \cdot V_0$ ,  $V_0 = 4\pi R_0^3/3$  та  $S_0 = 4\pi \cdot R_0^2$ .

Для випадка рис. 2.1г. вільна енергія Гіббса для майже твердої наночастинки з рідкою сочевицеподібною частиною на поверхні (нової фази складу  $X_L$ ) має вигляд:

$$G_I(X_L, N_L, T) = N_S \cdot g_S(X_S, T) + N_L \cdot g_L(X_L, T) + \sigma_{SL}(X_m, T) \cdot S_{SL} + \sigma_L(X_L, T) \cdot S_L + \sigma_S(X_S, T) \cdot S_S. \quad (2.15)$$

Тут  $N_S = n_S(X_S, T) \cdot V_S$ ,  $N_L = n_L(X_L, T) \cdot V_L$ ,  $S_{SL}$  – це міжфазна площа тверде-рідке всередині наночастинки,  $V_L$  та  $S_L$  – об'єми та зовнішня площа рідкої фази;  $V_S$  та  $S_S$  – об'єм і зовнішня площа зміненої твердої наночастинки ( $V_S \approx V_0 - V_L$  and  $S_S \approx S_0 - S_L$ ).

Зміна вільної енергії Гіббса  $\Delta G_1 = \Delta G_1(X_L, N_L, T)$  системи задається формулою (2.16):

$$\Delta G_1 = G_1(X_L, N_L, T) - G_{0S}(X_0, N_0, T). \quad (2.16)$$

Правило важеля (2.1) та рівняння (2.2-2.6) приводять до геометричних взаємозв'язків для величин  $n_S(X_S, T)$ ,  $n_L(X_L, T)$ ,  $V_S$ ,  $V_L$ ,  $S_L$ ,  $S_{SL}$ ,  $S_S$ ,  $X_L$ ,  $X_S$  для розрахунку функції (2.15) і знаходження стану рівноваги.

Недавні моделювання молекулярної динаміки для малих кластерів показують, що в бінарних наночастинках сегрегаційні ефекти можуть мати вирішальне значення для визначення температури плавлення. Наприклад, у випадку нанокластерів Cu-Ni з близько 1000 атомів спочатку розплавляється мідна оболонка, а потім збагачене нікелем ядро [6]. Це означає, що необхідно розглянути морфологію випадка ядра-оболонки рис. 2.1в.

Вільна енергія Гіббса наночастинки Cu-Ni з рідкою оболонкою нової фази складу  $X_L$  і товщиною  $h$  має вигляд:

$$G_2(X_L, N_L, T) = N_S \cdot g_S(X_S, T) + N_L \cdot g_L(X_L, T) + \sigma_{SL}(X_m, T) \cdot S_{SL} + \sigma_L(X_L, T) \cdot S_L \quad (2.17)$$

Тут  $N_S = n_S(X_S, T) \cdot V_S$ ,  $N_L = n_L(X_L, T) \cdot V_L$ ,  $V_S = 4\pi \cdot r^3/3$ ,  $V_L = 4\pi \cdot [(r+h)^3 - r^3]/3$ ,  $S_{SL} = 4\pi \cdot r^2$ ,  $S_L = 4\pi \cdot (r+h)^2$ , а  $r$  – зовнішній радіус твердої частини наночастинки.

Зміна вільної енергії Гіббса  $\Delta G_2 = \Delta G_2(X_L, N_L, T)$  у системі тоді:

$$\Delta G_2 = G_2(X_L, N_L, T) - G_{0S}(X_0, N_0, T). \quad (2.18)$$

Співвідношення між густинами  $n_S(X_S, T)$ ,  $n_L(X_L, T)$ , об'єми  $V_S$ ,  $V_L$ , композиції  $X_S$  та  $X_L$  та розмірами  $R$ ,  $r$ ,  $h$  можна визначити за правилом (2.1) та умовами (2.2-2.6). Маючи величини  $h$  і  $X_L$  як змінні параметри, можна знайти розмір  $r$  і склад  $X_S$  за фіксованих інших параметрів ( $X_0$ ,  $N_0$ ,  $T$  та інші). Це дозволить знайти точки екстремуму та мінімуму для функції  $\Delta G_2(X_L, N_L, T)$ .

Якщо фазовий перехід проходить через гомогенне перетворення за морфологією рис. 2.1б, то вільна енергія Гіббса в цій двофазній конфігурації має

вигляд такої функції:

$$G_3(X_L, N_L, T) = N_S g_S(X_S, T) + N_L g_L(X_L, T) + \sigma_{SL}(X_L, X_S, T) \cdot S_{SL} + \sigma_S(X_S, T) \cdot S_S \quad (2.19)$$

Розміри фаз та кількість атомів знаходяться за допомогою виразів  $N_S = n_S(X_p, T) \cdot V_S$ ,  $N_L = n_L(X_n, T) \cdot V_L$ ,  $V_S = V - V_L$ ,  $V = 4\pi \cdot (R)^3/3$ ,  $V_L = 4\pi \cdot r^3/3$ ,  $S_{SL} = 4\pi \cdot r^2$ ,  $S_S = 4\pi \cdot (R)^2$ . Значення  $R$  – радіусу наночастинки після зародкоутворення можна знайти за правилом (2.1).

Ми можемо знайти зміну вільної енергії Гіббса системи  $\Delta G_3 = \Delta G_3(X_L, N_L, T)$  як функцію  $X_L$  і  $N_L$  за інших відомих і фіксованих параметрів:

$$\Delta G_3 = G_3(X_L, N_L, T) - G_{0S}(X_0, N_0, T) \quad (2.20)$$

Умови рівноваги для функції  $\Delta G$  ( $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  або  $\Delta G_3$ ) можна знайти аналітично за допомогою першої та другої похідних за відповідних параметрів. Функція  $\Delta G$  також може бути знайдена більш простою процедурою завдяки прямому розрахунку для концентрацій  $X_L$  і з невеликими кроками по  $N_L$ :  $\Delta G$  відповідає різним новим концентраціям  $X_L$  від  $X_L=0$  до  $X_L=X_0$ , що може бути обмежувальними умовами для процедури зміни. Якщо це зробити, то отримується набір кривих  $\Delta G$ , показаних далі.

Класична термодинаміка Гіббса стосується об'ємних випадків і дає криву  $\Delta G$  з одним максимумом, а модифікація концепції вільної енергії Гіббса для перетворення багатоконпонентних наносистем дає монотонні та немонотонні криві з максимумом та мінімумом. Змінюючи температури  $T$  частинки (при фіксованих інших параметрах) або змінюючи число  $N_0$  (при фіксованих інших параметрах) або альтернативно змінюючи лише концентрацію  $X_0$  (за фіксованих інших параметрів) можна досягти рівноважних станів і різних кривих.

Нижче ми окреслимо термодинаміку конкретного випадку наночастинки Cu-Ni і дослідимо результати на основі критерію мінімуму енергії та умов енергетичного бар'єру нуклеації. Критерій енергетичного мінімуму говорить про те, що новий стан рівноваги має бути стабільним мінімумом з від'ємним значенням  $\Delta G < 0$ . Критерій бар'єру енергії зародкоутворення  $\Delta G^*$  говорить, що якщо  $\Delta G^* > 50k_B T$  ( $k_B$  – константа Больцмана), тоді фазовий перехід буде пригнічуватись. Подібні аргументи можна застосувати і для випадків, коли

фазовий перехід починається без енергетичного бар'єру і повинен зупинитися в стані рівноваги, де крива  $\Delta G$  має негативний стійкий мінімум.

Після фазового переходу існує три різні концентрації: 1) вихідна  $X_0$  як розчинність; 2) нова  $X_L$  для рідкої фази; 3)  $X_s$  виснаженої твердої фази після фазової зміни.

Ми починаємо з повністю твердої та однофазної наночастинки Cu-Ni при низьких температурах  $T$ , а потім збільшуємо значення  $T$  при заданому складі  $X_0=0.2$  до початку плавлення. Рівноважні двофазні стани виявляються кінцевими станами фазових переходів. В результаті, вони дають рівноважну фазову діаграму  $T$ - $X$ . У наступному, якщо це не вказано, розмір початкової твердої наночастинки Cu-Ni приймається як  $R = 25$  нм, що відповідає числу  $N_0=5.7 \cdot 10^6$ . Кількість атомів  $N_0$  у частинки фіксується.

*Випадок рис. 2.1г.* У вибраній морфології наноплавлення для наночастинки Cu-Ni протікає з поверхневим рідким сегментом (чечевиця) у бік основних областей. Розглянемо результати, представлені на рис. 2.8 для цього випадку і обговоримо ширину температурної зміни фази і функції  $\Delta G_1$ .

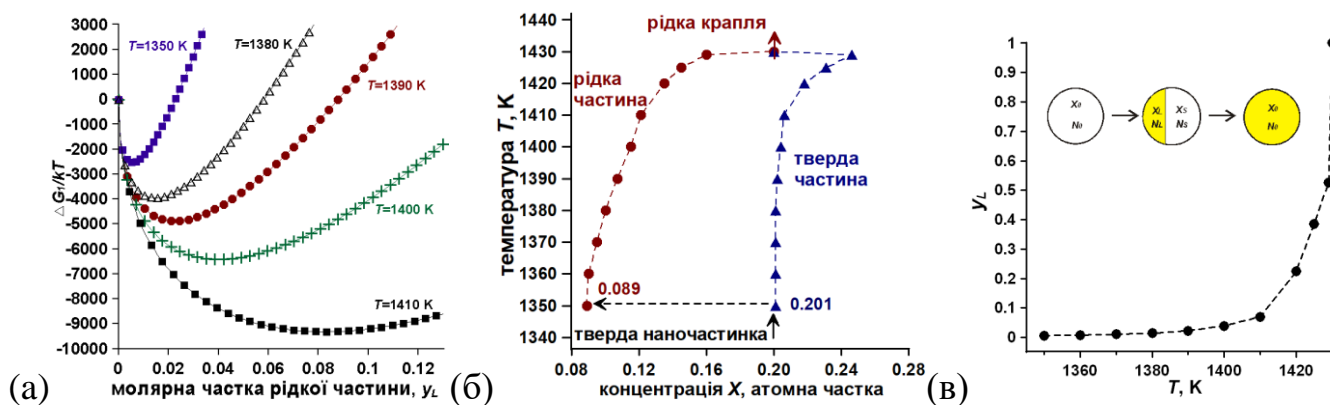


Рис 2.8. Плавлення в інтервалі 1370-1430 К наночастинки 25 нм Cu-Ni з початковим складом  $X_0=0.2$  за механізмом сочевицеподібного (типу ковпачка, шапки) перетворення на рис. 2.1г: (а) – залежність зміни енергії  $\Delta G_1$  від молярної частки рідкої фази  $y_L$  при різних температурах; (б) – петля наноплавлення на фазовій діаграмі  $T$ - $X$  (розщеплений шлях починається з 1350 К і закінчується при 1430 К); (в) – об'ємна частка нової рідкої фази в залежності від температури у двофазній області (умова в 1% досягається при 1370 К)

Критерій мінімуму енергії  $\Delta G < 0$  задовольняється вже при низьких температурах (для  $T < 1350\text{ K}$  на рис. 2.8а) і це означає, що морфологія, подібна до сочевиці, завжди вигідна. Причиною цього є взаємозв'язок між поверхневими енергіями твердої та рідкої частин (умови для змочування  $\sigma_L(X_L, T) + \sigma_{SL}(X_m) < \sigma_S(X_0, T)$  виконуються). При цьому розмір нового сформованого рідкого кластеру невеликий і порівнюється з товщиною одного прошарка атомів, отже, це насправді тільки маленька рідка краплина на поверхні. При низьких температурах концентрація всередині цієї чечевиці приблизно  $X_L = 0.09$  (краплина рідини головним чином складається з атомів міді). Більш детальний розгляд дає, що при низьких температурах близько  $1200\text{ K}$  функція  $\Delta G_1$  немотонна з від'ємним мінімумом вже у другій розрахунковій точці  $y_L$ , і для інших точок ця функція збільшується з величиною  $y_L$ . Це означає явище передплавлення [16], і при низьких температурах процес фазової зміни буде супроводжуватися сегрегацією атомів Cu на поверхні і зупиниться одразу після появи на поверхні твердої наночастинки Cu-Ni рідкої краплі.

Якщо ми підвищуємо температуру, то залежність  $\Delta G_1$  від  $y_L$  поступово і повільно змінюється так, що краплина рідини залишається практично однаковою і не зростає. При температурі близько  $T = 1350\text{ K}$  мінімальна точка функції  $\Delta G_1$  на  $y_L$  починає рухатись до великих чисел  $y_L$  та розмірів (рис. 2.8а). Розмір рідкої частини починає суттєво зростати після  $1350\text{ K}$ . При цій температурі об'ємна частка нової рідкої фази  $y = N_L/N_0 = 0.006$  (рис. 2.8в). Відповідний роздвоєний шлях на рівноважній діаграмі  $T$ - $X$  починається тоді, коли склад рідкої частини дорівнює  $X_L = 0.089$ , а твердої частини –  $X_S = 0.22$  (рис. 2.8б). Подальше підвищення температури призводить до більшого зсуву мінімальної точки енергії до великих розмірів і значень  $y_L$  (рис. 2.8а). Наприклад, при  $T = 1420\text{ K}$  ми отримали мінімум енергії при  $N_L = 1.3 \cdot 10^6$ ,  $y_L = N_L/N_0 = 0.224$  (рис. 2.8в) та концентрації  $X_L = 0.135$  та  $X_S = 0.218$ . Точки  $X_L$  та  $X_S$  на фазовій діаграмі  $T$ - $X$  відповідають двофазним станам з мінімальним енергетичним значенням Гіббса (рис. 2.8а), де виконується правило збереження (2.1). Обидві співіснуючі нанофази всередині наночастинки Cu-Ni знаходяться в рівновазі. При температурі близько  $1429\text{ K}$  концентрації

розщепленого шляху рідкої частини  $X_L=0.160$  і твердої частини  $X_S=0.246$ , що збігаються в концентрацію  $X_0=0.2$  при  $T=1430$  К повністю рідкої наночастинки Cu-Ni (рис. 2.8б-в). Таким чином, температурний інтервал фазового переходу визначається майже в 80 К, в межах 1350 К-1430 К для цього випадку, тоді як інтервал концентрацій залишається приблизно постійним  $X_S-X_L\approx 0.11$ .

Залежність об'ємної частки нової фази  $y_L=N_L/N_0$  від температури нагріву виявляється нелінійно зростаючою функцією (рис. 2.8в). При низьких температурах об'ємна частка  $y_L$  невелика (1.0% при  $T=1370$  К, 1.5% при  $T=1380$  К), що може бути перешкодою для експериментального спостереження. У цьому відношенні можна ввести умови оцінки  $y_L>1\%$  (що досягається при плавленні наночастинки Cu-Ni радіусом 25 нм майже при  $T=1370$ К), що дозволило б виявити нову рідку фазу в експериментах.

*Випадок рис. 2.1в.* Цей випадок визначає поверхнево-індуковане плавлення всієї твердої наночастинки в конфігурації ядро-оболонка зі зростанням рідкої оболонки до внутрішніх областей. Варто ще раз зазначити, що в термодинамічному дослідженні цього випадку слід враховувати проблему, яка полягає в товщині рідкого шару, який повинен бути більшим, ніж атомні радіуси та параметри решітки. Для наночастинки 25 нм Cu-Ni кількість атомів  $N_L$  у новоутвореному рідкофазному шарі повинна бути більше сотні тисяч одиниць (відповідна мінімальна об'ємна частка рідкої частини  $y_L$  становить близько 2%). Маючи це на увазі, знайдемо два розв'язки, тобто два мінімуми енергії  $\Delta G_2$ .

Перший розв'язок не буде показаний, оскільки він проявляється як явище передплавлення або зволоження поверхні без наступного фазового переходу, коли рідка мідь огортає тверду наночастинку при низьких температурах, створюючи рідкий шар з твердим ядром – конфігурація рідкої оболонки залишається енергетично стабільною для всіх низьких і високих температур, до 1700К (збагачена на Cu оболонка має склад приблизно  $X_L=0.001$ ). Аналіз дає, що функція  $\Delta G_2$  від  $N_L$  залишається немотонною для низьких температур і всіх концентрацій  $X_L$  – з одним мінімумом вже при мінімальній товщині (у другій точці для  $N_L$ ), тоді як в інших точках  $\Delta G_2$  є зростаюча функція від  $N_L$ . Вивчення залежності  $\Delta G_2$  від

$N_L$  показує, що стабільний стан відповідає одноатомній товщині рідкого шару. Інакше кажучи, енергетичний бар'єр відсутній, і процес зупиниться одразу після змочування твердої наночастинки шаром одноатомного рідкого Cu. Коли температура підвищується, то мінімальна точка функції  $\Delta G_2$  дещо змінюється, і збільшується в розмірах, але завжди буде з від'ємним значенням. У експериментах цей розв'язок не повинен чітко визначатись через різку сегрегацію компонентів та поверхневе плавлення.

Другий розв'язок (представлений на рис. 2.9) показує стабільний двофазний стан. Він раптово з'являється при температурі 1437 К, коли функція  $\Delta G_2$  отримує другий метастабільний мінімум при ненульових (великих) розмірах (червона крива 5 з концентрацією приблизно  $X_L=0.13$  на рис. 2.9а). Таким чином, в залежності  $\Delta G_2$  від  $N_L$  немає енергетичного бар'єру:  $\Delta G_2 < 0$ . Це означає, що одночасно з появою рідкої одноатомної оболонки існує ще одна можливість утворення товстої рідкої оболонки. Крім того, ці два згадані мінімуми функції  $\Delta G_2$  розділені енергетичним бар'єром, а при температурі 1437 К енергія  $\Delta G_2$  у другому локальному мінімумі (для великих розмірів  $N_L$ ) вища, ніж у першому (для одноатомного рідкого шару). Мінімум (метастабільний в порівнянні з першим розв'язком) для великих  $N_L$ , якщо він буде реалізований в експериментах, то має бути чітко визначеним з різкою межею наноплавлення і великим шаром рідини.

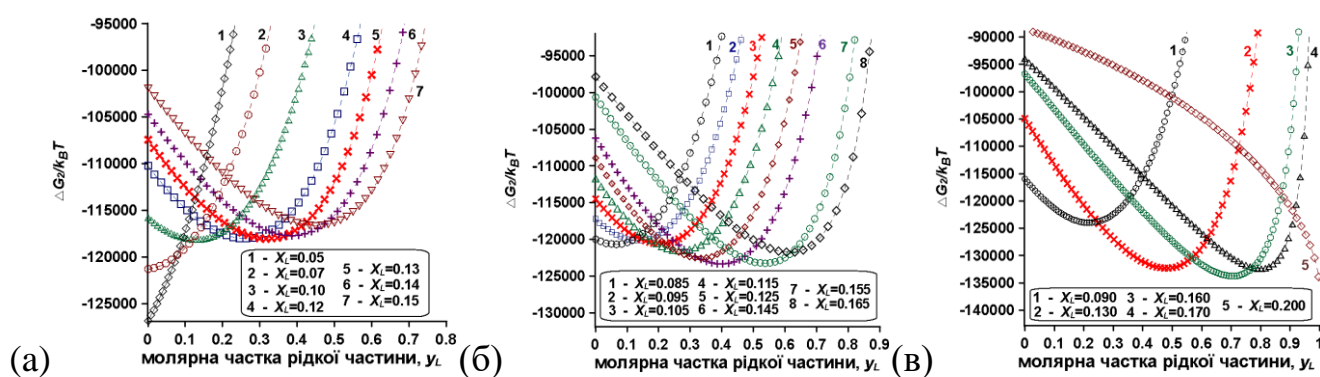


Рис 2.9. Детальні залежності зміни енергії Гіббса  $\Delta G_2$  від  $y_L$  наночастинки Cu-Ni з радіусом 25 нм для випадку рис. 2.1в при різних температурах та різних концентраціях  $X_L$  поблизу мінімуму: (а) – на початку розщеплення, коли  $T = 1437$  К, а другий стабільний мінімум існує з  $X_L = 0.135$ ; (б) – у середині петлі, коли  $T = 1440$  К і  $X_L = 0.150$ ; (в) – у кінцевій точці петлі, коли  $T = 1444$  К

Другий розв'язок дає концентраційне розщеплення на діаграмі  $T$ - $X$ . Він починається при  $T=1437$  К, при цьому  $X_L=0.135$  (товста рідка оболонка збагачена на Cu) і  $X_S=0.237$  (рис.2.10а). Починаючи з 1438К другий мінімум  $\Delta G_2$  від  $y_L$  починає сильно змінюватися. Наприклад, при температурі  $T=1440$ К мінімум функції  $\Delta G_2$  відповідає значенням  $X_L=0.145$  та  $X_S=0.247$ ,  $y_L=0.44$  (рис. 2.10б). Для набору параметрів 1444.3 К,  $X_L=0.160$ ,  $X_S=0.267$  та  $y_L=0.70$  петля наноплавлення закінчується на повністю рідкій наночастинці Cu-Ni (рис.2.1д). Таким чином, ширина температурного інтервалу фазового переходу виявляється в 7К з 1437 К до 1444 К (рис. 2.10б).

Залежність об'ємної частки  $y_L=N_L/N_0$  від температури є зростаючою функцією (рис. 2.10в). У порівнянні з попереднім випадком (рис. 2.8в) вона є майже лінійною функцією в середній частині з  $dy_L/dT \approx 0.057 \text{ K}^{-1}$ . Стабільна петля наноплавлення починається з  $T=1438$  К, коли  $y_L = 0.366$  (рис. 2.10б), тобто майже 36.6% речовини наночастинки після фазової зміни стає рідкою оболонкою.

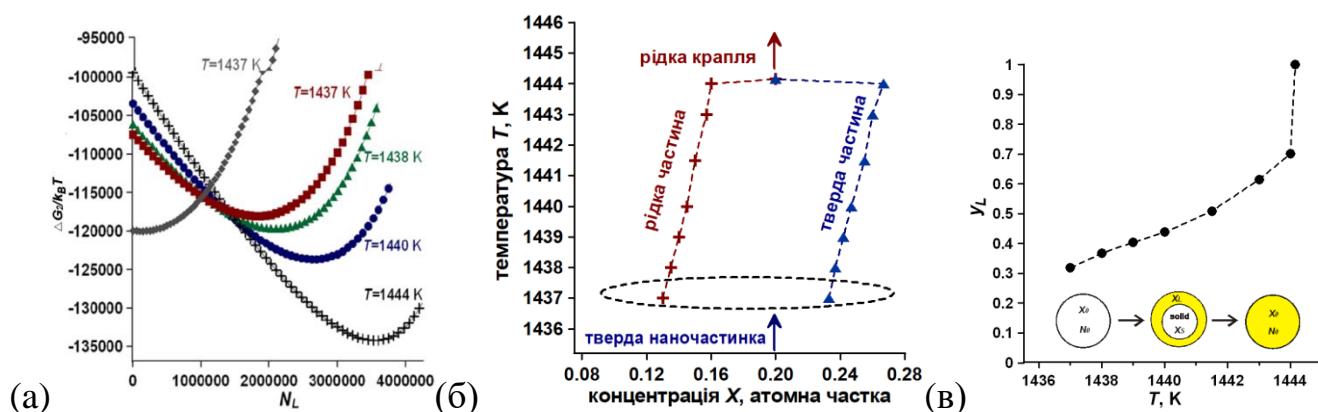


Рис. 2.10. (а) – зміна вільної енергії Гіббса  $\Delta G_2$  від кількості атомів рідкої фази  $N_L$  в околі другого стабільного мінімуму, яка показує товсту рідку оболонку для різних температур, окрім тонкого шару рідини, показаного сірим кольором при  $T = 1437$  К. (б) – петлі наноплавлення на фазовій діаграмі  $T$ - $X$  наночастинки Cu-Ni; еліпсоїдальна область відповідає метастабільному мінімуму  $\Delta G_2$ ; розщеплений шлях сходиться у повністю рідку наночастинку Cu-Ni при  $T= 1444$ К. (в) – об'ємна частка рідкої фази в залежності від температури в двофазній області для перетворення наночастинок Cu-Ni; фазовий перехід відбувається шляхом раптового утворення товстої рідкої оболонки



*Випадок рис. 2.1б.* У цій морфології ми маємо справу з конфігурацією ядро-оболонка наночастинки Cu-Ni з новосформованою рідкою внутрішньою частиною. Термодинамічне дослідження дає дуже високий бар'єр енергії нуклеації  $\Delta G^*$  у вибраному температурному інтервалі за рахунок поверхневих енергій. Наприклад критерій  $\Delta G < 0$  виконується при температурі  $T=1511\text{K}$ , коли бар'єр зародження  $\Delta G_3^*$  становить близько  $16000k_B T$ . Але при досягненні більш високих температур приблизно  $T=1575\text{K}$  буде досягнуто і критерій енергетичного бар'єру в  $50k_B T$ . Ще одна цікава особливість цього випадку полягає в тому, що найбільш вигідним перетворенням від твердої наночастинки до переходу рідини є ізоконцентраційний ( $X_L=X_S=X_0$ ), а отже, немає розщеплення. У порівнянні з плавленням об'ємної системи та наноплавленням випадків вище, це означає, що такий перехідний режим є менш ймовірним, ніж навіть об'ємний і тому ми не показуємо відповідну діаграму  $T$ - $X$ .

*Узагальнення результатів.* Узагальнимо результати та відповімо на питання: який спосіб переходу має пріоритет в порівнянні з іншими? Якщо ми не маємо справу з кінетичними аспектами, то ми повинні вибрати шлях той шлях переходу з рис. 2.1, який є енергетично найбільш вигідним та ймовірним. Прості термодинамічні пояснення обґрунтовують що: і) чим менше початкове пересичення (тобто перегрів) у твердій наночастинці Cu-Ni, коли буде досягнуто критерій  $\Delta G < 0$ , а бар'єр енергії нуклеації  $\Delta G^*$  менше  $50k_B T$  та ii) чим ближче до розрахунку гранична розчинність (і температура розчинності) на діаграмі  $T$ - $X$  до значень твердої наночастинки, тим більш імовірним є відповідний спосіб переходу [1]. У цьому відношенні шлях рис. 2.1г починається при меншому перегріві, при меншій температурі і він є домінуючим перехідним режимом. Таким чином, домінуючим механізмом фазової зміни твердий стан – рідкий стан в ізольованій наночастинці Cu-Ni є поверхнєве індуковане плавлення через сочевицеподібну конфігурацію.

З одного боку, ми бачимо (рис. 2.10б), що під час плавлення твердої наночастинки Cu-Ni можна спостерігати концентраційне розщеплення (що є ефектом хімічного виснаження), коли точка солідуса вказує лише початок

наноплавлення, а не двофазну рівновагу: концентрації рідкої частини  $X_L$  та твердої  $X_S$  не збігаються з концентрацією  $X_0$  початкової повністю твердої наночастинки (скажімо, при  $T=1437\text{K}$  і  $X_0=0.2$  ми отримуємо  $X_L=0.135$  і  $X_S=0.237$  і виснаження  $\Delta X=X_0-X_S=0.2-0.237=-0.037$ ). Такий фазовий перехід починається з великих розмірів нової фази, коли  $y_L = 0.32$ .

З іншого боку на рис. 2.8б при  $T=1350\text{K}$ ,  $X_L=0.089$ ,  $X_S=0.201$  і виснаження майже дорівнює нулю  $\Delta X=X_0-X_S=0.2-0.201=-0.001$ , а отже  $\Delta X \approx 0$ ). В об'ємному випадку плавлення завжди починається, коли критерій фазового переходу виконується, і  $X_S=X_0$ : в об'ємному випадку відсутнє виснаження  $\Delta X=X_0-X_S=0$ . Причина, чому виснаження відсутнє у випадку рис. 2.8б полягає в тому, що нова фаза стає стабільною вже при малих розмірах у порівнянні з цілою наночастинкою і йде без енергетичного бар'єру зародкоутворення (рис. 2.8а). Отже, якщо перетворення йде разом з енергетичним бар'єром нуклеації, який дає ненульові розміри нової фази  $N_L$  різного складу (і ненульових  $y_L$ ), то хімічне виснаження дає концентраційне розщеплення на фазовій діаграмі  $T-X$ . Остання ситуація виникає на рис. 2.1в і показана на рис. 2.10б, де  $X_S \neq X_0$ .

Далі представимо результати розрахунку впливу розміру та виснаження на форму кривих петлі наноплавлення на діаграмі  $T-X$ . Для цього ми розраховували та побудували петлі для наночастинки радіусом 25нм (з температурним інтервалом 80К для 1350К-1430К) та 80нм (з температурним інтервалом 50К для 1390К-1440К) для одного і того ж фіксованого початкового складу  $X_0=0.2$  (рис. 2.11а). Інтервал температур фазового переходу на фазовій діаграмі  $T-X$  визначається як ширина температури між початковою точкою зміни фази та останньою точкою схлопування петлі. Отже, ми бачимо, що зменшення розміру частинок повинно призвести до збільшення температурної ширини двофазної області на фазовій діаграмі  $T-X$  для сочевицеподібного механізму з рис.2.1г. Цікаво, що механізм ядро-оболонка з рис. 2.1в дає протилежний результат (рис. 2.11б): зменшення розмірів дає зменшення ширини інтервалу температур фазового перетворення. Останнє становить 7К (1437К-1444К) для наночастинки 25нм з початковим складом  $X_0=0.2$  (рис. 2.10).

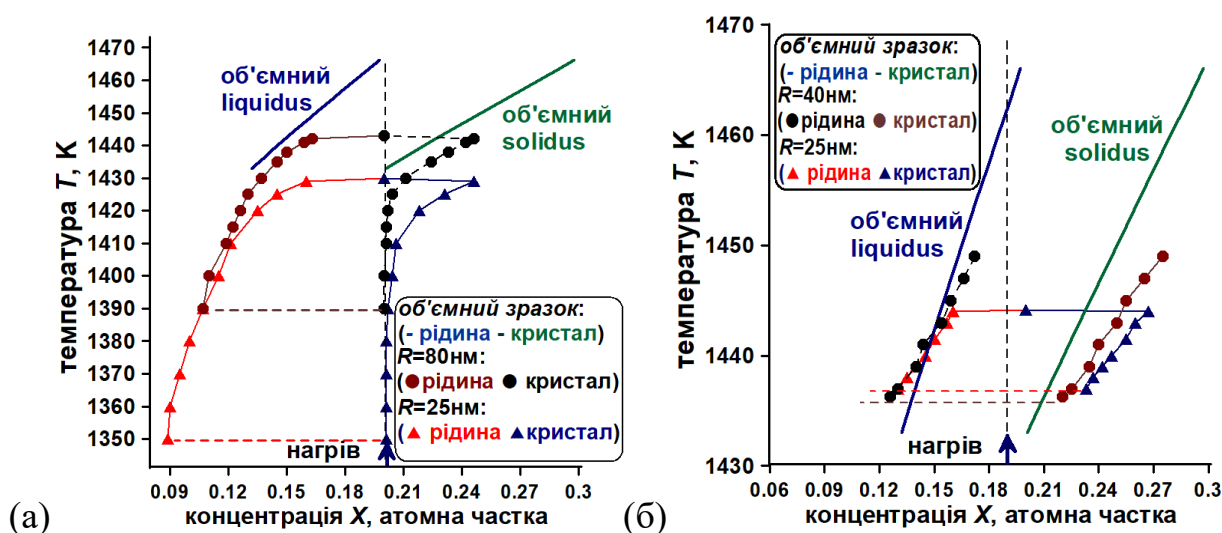


Рис. 2.11. Узагальнення ефекту розміру на петлях плавлення: (а) – випадок рис. 2.1г дає збільшення петлі фазового перетворення зі зменшенням розміру системи як по інтервалу температур, так і по концентраціям; (б) – випадок рис. 2.1в дає зменшення петлі фазового перетворення зі зменшенням розміру системи в температурному і концентраційному діапазоні

Представлений теоретичний підхід стосується навіть дуже малих об'ємних фракцій  $y_L$ , тоді як експериментальне виявлення завжди має обмеження. У нашому випадку це означає, що нижні частини петель наноплавлення на рис. 2.11а не буде можливо виявити в експериментах, а отже, і в експериментах форма петель наноплавлення, ймовірно, буде більше схожа на паралелограми (як показано на рис. 2.11б).

Варто зазначити, що ми даємо аналіз для одного фіксованого складу  $X_0$ . Очевидно, для набору концентрацій  $X_0$  ми повинні мати набори температур наносолідус (стартових точок петлі наноплавлення). Сукупність таких температур для різних початкових композицій  $X_0$  на діаграмі  $T$ - $X$  створює криву розчинності залежну від розміру – наносолідус. У подібній методиці для початкових рідких наночастинок такого ж розміру, але різних концентрацій  $X_0$ , існують температури наноліквідусу, що утворюють на діаграмі  $T$ - $X$  залежну від розміру криву розчинності – наноліквідус [12]. На рис. 2.12 представлено наносолідус для наночастинки Cu-Ni 25 нм, та одну петлю наноплавлення для порівняння.

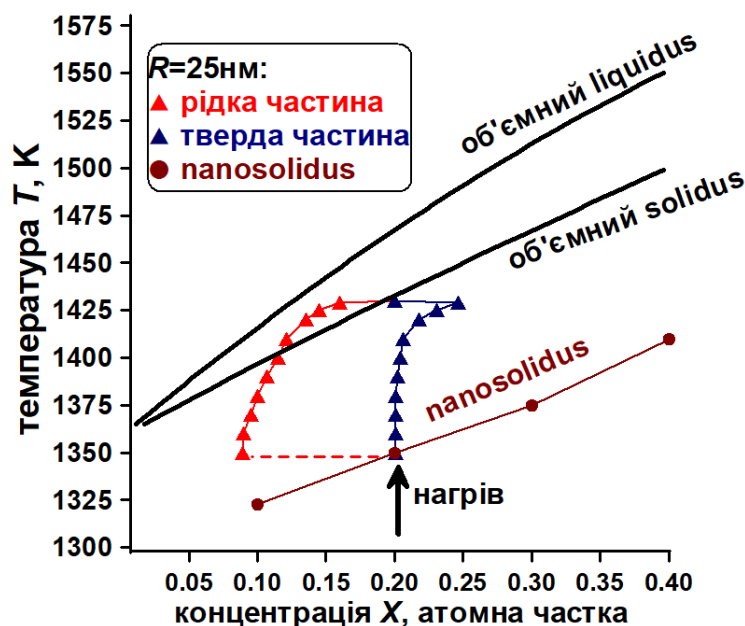


Рис. 2.12. Крива граничної розчинності та петля наноплавлення на діаграмі Т-Х ізольованої наночастинки Cu-Ni. Двофазні стани, що представляють петлю наноплавлення (червоні та сині трикутники), відрізняються від кривої граничної розчинності – наносолідуса (коричневі кола)

Результат на рис. 2.12 показує, що концепція рівноважної фазової діаграми для ізольованих наносистем повинна бути переглянута, і це необхідно зробити для всіх фазових переходів першого роду та наносистем з інтенсивною зміною концентрацій або густини.

Побудуємо на одній діаграмі (рис. 2.13) криві початку і кінця плавлення частинки Cu-Ni радіусом  $R=13$  нм складу 0.2-0.4. Поєднаємо між собою перші нижні точки петель розщеплення за найімовірнішим механізмом рис. 2.1г і так само з'єднаємо лінією останні верхні точки петель, та порівняємо їх з фазовою діаграмою об'ємного зразка. Також додамо на графік точки експерименту [9], отримані диференційною скануючою калориметрією для плавлення наночастинки Cu-Ni.

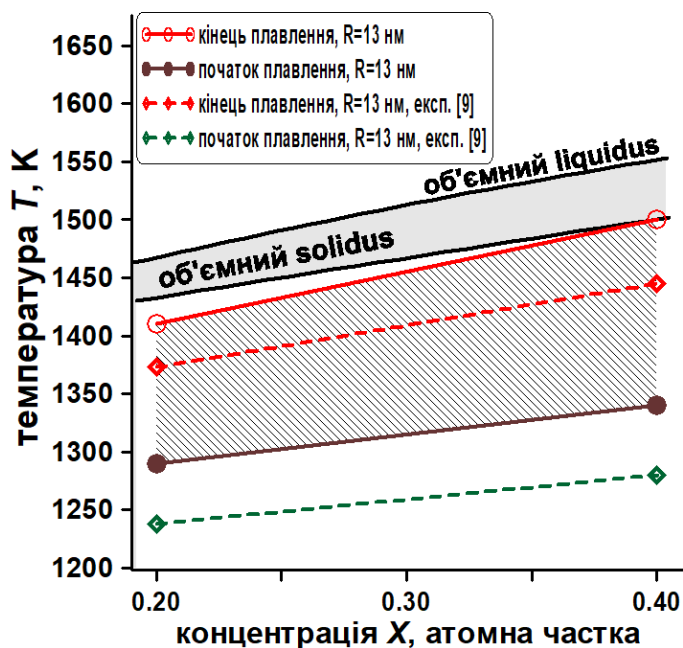


Рис. 2.13. Порівняння розрахункових кривих розчинності при плавленні наночастинки з даними, отриманими за допомогою DSC, і об'ємною фазовою діаграмою

З рисунка 2.13 слідує, що експериментальні дані, як і наші розрахункові криві, зміщені вниз відносно кривих масштабного зразка, а діапазон по температурі між кривими початку і кінця плавлення для фіксованого складу збільшується приблизно в три рази. Експериментальні дані знаходяться на декілька градусів нижче по температурі за наші розрахунки. Це може бути наслідком спрощення нашої моделі або пов'язане, згідно з поясненнями самих авторів роботи [9] з дефектами, які виникають під час дослідження реальної системи, а також насиченням її киснем. Проте якісно однотипна поведінка наших кривих і даних [9] слугує додатковим аргументом на користь того, що ми вибрали правильний механізм перетворення для основного аналізу, оскільки механізм за рис. 2.1в давав би зменшення інтервалу температур між кривими для наночастинки, що суперечить експерименту. Зауважимо, що на діаграмі стану наночастинок Sn-Bi, отриманою Джессером в роботі [16] плавлення проходить по механізму «ядро-оболонка» з рідиною назовні і ширина двофазної області в експерименті помітно зменшується.

## Висновки до розділу 2

У розділі проаналізовано вплив розміру та хімічного виснаження на термодинаміку фазових змін ізольованих нанорозмірних частинок. Застосовано модифікований термодинамічний підхід Гіббса як функцію концентрації у новоутвореній фазі, температури та розмірів. Отримано як результат, що якщо фазовий перехід першого роду в наночастинці відбувається із змінами концентрації в старій і нових фазах, то вплив хімічного виснаження та існування концентраційного розщеплення залежать від енергетичного бар'єру зародкоутворення і розмірів нової фази: якщо енергія зародкоутворення є високою і нова фаза велика за розміром, то хімічне виснаження породжує розщеплення на фазовій діаграмі  $T$ - $X$ .

Вперше розраховано петлі плавлення та кристалізації на фазовій діаграмі  $T$ - $X$  для радіусів частинки 80, 40 та 25 нм і показано різницю між петлями кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні та кривими розчинності для Cu-Ni.

Показано, що поверхнева енергія при зміні енергії Гіббса визначає найбільш ймовірні морфології перетворення. Плавлення наночастинки Cu-Ni, найімовірніше, відбувається від поверхневих сегментів до основних областей, коли фазовий перехід проходить пошарово за сочевицеподібною геометричною конфігурацією. Під час кристалізації більш імовірною є морфологія перетворення зсередини назовні, коли твердим є ядро, а оболонка рідкою. При низьких температурах кристалізація може відбуватися як поліморфне перетворення без існування двофазних рівноважних станів.

Для найбільш імовірної сочевицеподібної морфології плавлення наночастинки Cu-Ni на фазовій діаграмі  $T$ - $X$  з'являється концентраційна петля перетворення, яка має більший температурний інтервал співіснування двох фаз ніж для об'ємного випадку; коли розмір зменшується, то ця петля розширюється по концентрації і температурі. Результати розрахунків для точок початку і кінця

процесу плавлення (найнижчої і найвищої температур петлі співіснування фаз) добре узгоджуються з експериментальними даними на фазовій діаграмі Cu-Ni діаметром частинок 25 нм, отриманими за допомогою диференційної скануючої калориметрії.

Основні результати наукового дослідження опубліковані автором у наукових працях [95 – 96, 117-118].

## РОЗДІЛ 3

### ВПЛИВ ТОВЩИНИ МЕТАЛЕВОЇ ПЛІВКИ НА ЇЇ ФАЗОВУ ДІАГРАМУ

#### 3.1. Розмірна поправка в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів в суцільних металевих плівках при нульових температурах

Представимо молекулярно-статичне дослідження наноплівки ГЦК металів з метою аналізу фізичних властивостей, залежних від товщини. Наша ціль – побачити кореляції між розміром металевої наносистеми, параметром решітки, міжатомними відстанями і ефективними енергіями взаємодії атомів в об’ємі металу з кристалічною решіткою, та дати аргументацію залежності густини потенціалу Гіббса в об’ємі системи від її розміру.

Предметом нашого дослідження є розрахунки для отримання розмірної залежності парних потенціалів взаємодії атомів металевих систем через зміни густини речовини в порівнянні з густиною макроскопічних зразків. В загальному випадку така задача потребуватиме складних розрахунків методом молекулярної динаміки, але при нульових температурах MD можна звести до молекулярної статистики. Тоді мінімізація системи можлива методом Монте-Карло незначним зміщенням одного з атомів на кожному кроці згідно з (1.4)-(1.6).

Прийmemo просту тривимірну модель суцільної наноплівки ГЦК металу, що знаходиться у вакуумі як на рис. 3.1. В плівці зробимо виділений напрям  $Z$  – вздовж товщини. Періоди решітки по товщині –  $a_z$  (по напрямку вектора  $[100]$ , вісь  $Z$ ). У розрахунках приймалося, що плівка знаходиться у вакуумі, а взаємодія атомів вздовж площини  $(100)$  задавалась з урахуванням періодичних граничних умов Борна-Кармана.

Початкові положення атомів візьmemo оптимальному розташуванню в нескінченному об’ємному зразку і далі дозволимо системі релаксувати за алгоритмом Метрополіса [85].



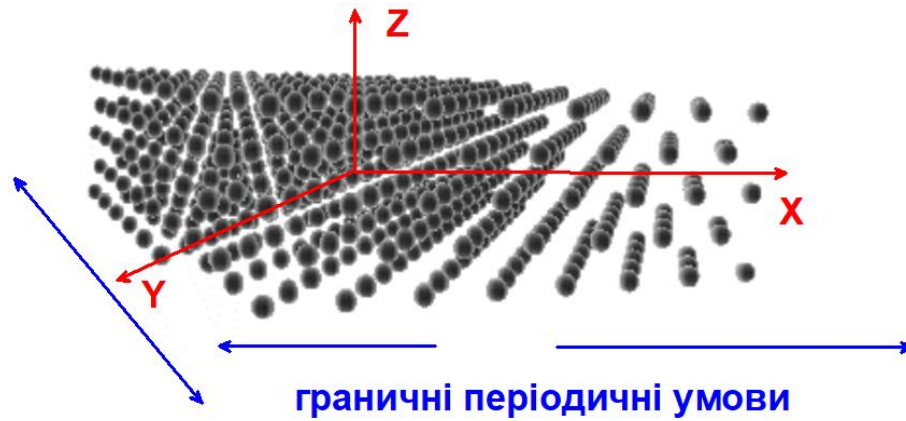


Рис. 3.1. Фрагмент моделі багатошарової суцільної плівки металу з ГЦК-структурою та розташування осей координат

Для взаємодії атомів виберемо потенціал Саттона-Чена (Sutton-Chen) [76], спеціально створений для комп'ютерних розрахунків наноструктур [77], які включають велику кількість атомів  $N$ :

$$U_{sc}(r) = \varepsilon \left( \frac{1}{2} V(r) - c \sqrt{\rho} \right), \quad (3.1)$$

де доданок  $V(r) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{a}{r_j} \right)^k$  представляє собою парний потенціал взаємодії атома з решіткою, що враховує відштовхування в наслідок принципу заборони Паулі,  $\rho = \sum_{j=1}^N \left( \frac{a}{r_j} \right)^m$  є величиною врахування локальної густини атомів при взаємодії,  $c$  – безрозмірний параметр,  $\varepsilon$  – параметр з розмірністю енергії,  $a$  – стала решітки,  $k$  та  $m$  цілі додатні числа і  $k > m$ .

Для випадку потенціалу Саттона-Чена отримуємо вираз для енергії всієї системи з взаємодією  $N$  атомів всередині неї:

$$E_{sc} = \varepsilon \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^k - c \sqrt{\sum_{j=1}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m} \right), \quad (3.2)$$

де сумування йде для  $ij$ , де  $r_{ij}$  – відстань від  $j$ -го атома до вибраного  $i$ -го атома,  $j$  – номер атома з оточення  $i$ -го атома (сумування у формулі йде для  $ij$ ).

У формулі (3.2) сумування йде для всіх відстаней  $r_{ij}$  менших вибраного радіусу обрізання  $r_{cut}$ . Останній порівнювався з величиною рівноважного радіусу  $r_e = a_\infty / \sqrt{2}$ , відповідного першій координаційній сфері взаємодії атомів для масивного зразка ГЦК. Для міді параметри потенціалу були взяті з робіт [113, 114].

В додаткових розрахунках [121] ми визначили величину радіусу обрізання  $r_{cut} = 4 \cdot r_e$ , як таку, що є оптимальною для часу розрахунків і їх точності. На рисунку 3.2а показано результати для розрахунку енергії взаємодії  $W_n$  одного окремого атома в шарі  $n$  плівки Cu з решіткою плівки з 16 шарів з урахуванням різної кількості координаційних сфер взаємодії атомів (різного радіусу обрізання  $r_{cut}$ ). Різниця в енергетичних рівнях при різних значеннях радіуса обрізання  $r_{cut}$  зумовлена збільшенням кількості атомів, що містяться у відповідній координаційній сфері, і для релаксації системи з  $r_{cut} = 1.25r_e$  та  $r_{cut} = 1.75r_e$  складала близько 10%, а з  $r_{cut} = 2.5r_e$  та  $r_{cut} = 4r_e$  складала вже близько 1%. Подальше збільшення  $r_{cut}$  призводило до значного зростання часу розрахунку, оскільки в ГЦК-металах загальна кількість сусідів у  $k$ -й сфері становить  $10k^2 + 2$  одиниць.

Результати для розподілу відстаней між атомами по товщині плівки демонструють наявність внутрішніх областей (рис. 3.2б) і поверхневих областей нерівномірного стискування кристалічної решітки. Розрахунок демонструє ущільнення поверхневого шару  $a_z$  по відношенню до інших шарів плівки, що спрощує виокремлення поверхневих атомів.

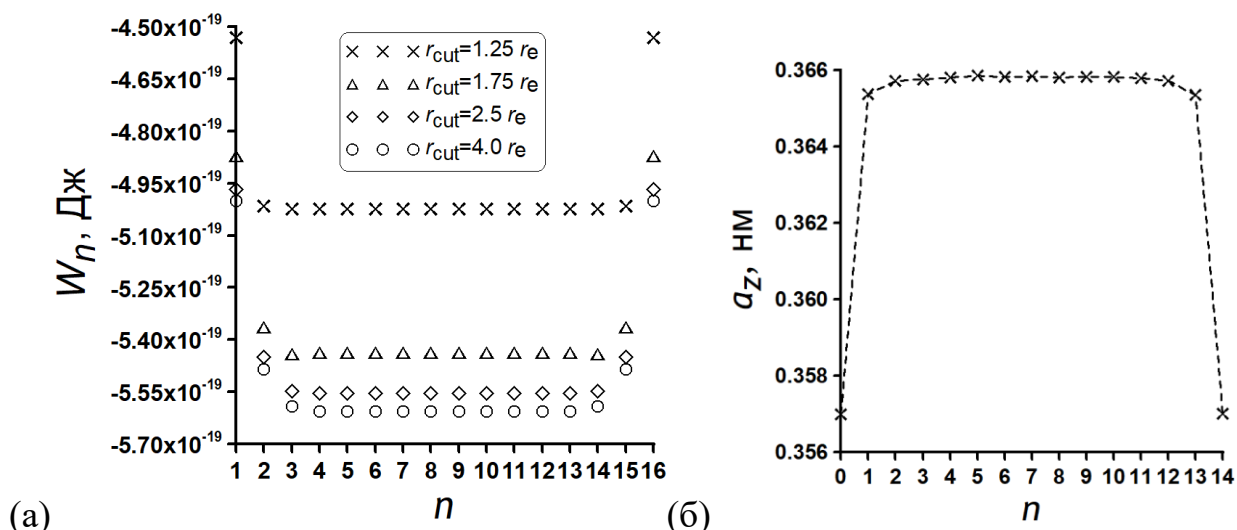


Рис. 3.2. (а) – енергія взаємодії атома в шарі  $n$  плівки Cu з решіткою з  $N_{cl} = 16$  для різного числа врахованих координаційних сфер взаємодії. (б) – результати розрахунків, отримані для розподілу по товщині для кожного шару  $n$  (від однієї поверхні до іншої поверхні) для плівки Cu з  $N_u=14$  шарів атомів: ущільнення зовнішнього шару

Експериментальні результати найчастіше можуть давати лише усереднені значення параметра решітки або міжплощинних відстаней, тому доцільно розглянути можливість визначення також усереднених значень міжатомних відстаней металу. Модель дозволяє знайти середній параметр решітки вздовж вісі Z, перпендикулярний вісі Z (вздовж площини XY) усередині плівки в залежності від товщини плівки (рис. 3.3). Моделювання показує наявність розмірного ефекту в об'ємі плівки – збільшення міжатомних відстаней  $a_z$ , зменшення міжатомних відстаней вдовж площини XY і асимптотичний вихід значень на параметр решітки об'ємного зразка 0.3615 нм для товщини більше 20 нм. Така картина складніша за поведінку міжатомних відстаней в кластерах Ag [93], де відбувалось розширення кристалічної решітки по всім напрямкам. Експериментальні дані [10] для наноматеріалів прогнозують відносну зміну параметра решітки 1–2% для розмірів систем в десятки нанометрів, у нас максимальна зміна для  $a_z$  складає близько 1%.

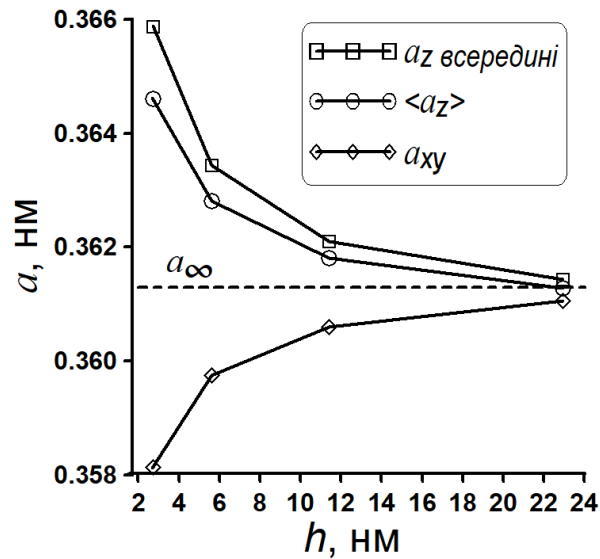


Рис.3.3. Порівняння параметрів решітки  $a$  для плівок Si залежно від товщини плівки

Тепер цікаво дослідити енергетичний стан атомів внутрішніх (об'ємних) шарів плівки. Виконаємо розрахунок енергії взаємодії атома металеві плівки з решіткою, акцентуючи свою увагу на внутрішніх атомах. Розрахуємо ефективний потенціал взаємодії внутрішніх по відношенню до плівки сусідніх між собою атомів  $\Phi(h)$ . Для цього визначимо залежність середньої енергії взаємодії одного внутрішнього атома всередині плівки (в середньому прошарку товщини плівки) з решіткою в першій координаційній сфері:

$$\Phi = \varepsilon \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left( \frac{a}{r_j} \right)^k - c \sqrt{\sum_{j=1}^N \left( \frac{a}{r_j} \right)^m} \right) / 12,$$

де сумування йде, якщо  $(r_j < 1.25 \cdot r_e)$ ,  $j$  – номер атома з оточення вибраного атома, для  $r_j$  – відстань від  $j$ -го атома до вибраного атома.

У формулі (3.2) сумування йде для всіх відстаней  $r_{ij}$  менших вибраного радіусу обрізання  $r_{cut}$ .

В результаті отримуємо, що розмірний ефект виявляється для плівок товщиною до 30 нм (рис. 3.4).

Розрахунки для нашої моделі ГЦК-наноплівки показують, по-перше, що наявність розмірного ефекту в енергетичних залежностях виявляється для плівок невеликої товщини – до декількох десятків нанометрів, по-друге, амплітуда такого розмірного ефекту в енергіях невелика, і складає менше одного процента. Перехід від моделювання при 0К до моделей з врахуванням теплових коливань може дати реалістичніші оцінки. Проте отриманий результат дозволяє наглядно аргументувати, що при використанні моделей ідеального, регулярного або субрегулярного розчинів для тонких плівок і конденсованих наносистем, ефективні потенціали парної міжатомної взаємодії необхідно брати функціонально залежними від розмірів відповідних систем.

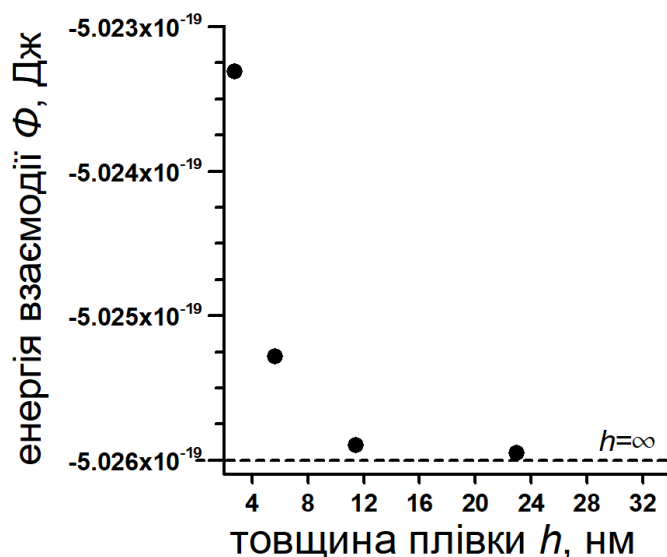


Рис. 3.4. Потенціальна енергії взаємодії  $\Phi$  внутрішнього атома плівки Cu з сусідніми атомами (в першій координаційній сфері) від товщини наноплівки

Маючи результати рис. 3.4. припустимо, що потенціали парної взаємодії атомів в суцільних наноплівках в першому наближенні можна записати у вигляді розкладання в ряд Тейлора:

$$\Phi(h) = \Phi \{1 - \alpha/h\}. \quad (3.3)$$

Тут  $\Phi$  потенціал міжатомної взаємодії в об'ємній фазі, який відповідає діаграмі стану масивного матеріалу,  $h$  – товщина наноплівки (рис. 3.1). Величина  $\alpha > 0$  є різною для різних металів. Більш фізичні значення  $\alpha$  в залежності для

потенціала  $\Phi$  можуть бути знайдені з експериментальних діаграм стану наносистем, як буде показано в наступному параграфі.

### **3.2. Побудова діаграм стану суцільних наноплівки Bi-Sn і Bi-Pb в рамках моделі розмірної залежності парної енергій міжатомної взаємодії**

Матеріали на основі Ві широко застосовують для виготовлення термоелектричних перетворювачів, резисторів, болометрів та інших пристроїв. Однак їх термоелектричні і резистивні властивості не в усіх відношеннях задовільні. Відомо, що електричні властивості вісмуту можна істотно змінити шляхом легування свинцем, сурмою, телуrom і іншими елементами, причому наявні дані вказують на можливість отримання вдалого поєднання властивостей при введенні в кристалічну решітку вісмуту легуючих компонентів у кількості, трохи більшому за їх граничну розчинність [10]. Пересичений по легуючим компонентам стан можна отримати в тонкоплівкових зразках. Тому є підстави очікувати, що плівки таких сплавів будуть мати властивості, недосяжні в масивних зразках, і можуть знайти практичне застосування.

#### **3.2.1. Побудова діаграми наноплівки Bi-Sn з використанням експериментальних даних**

Використання класичної моделі Гіббса геометричної термодинаміки (навіть з урахуванням розмірної залежності в поверхневих енергіях) для створення діаграм суцільних бінарних наноплівки, і в тому числі для системи Bi-Sn, дає результати, що показують зменшення розчинності компонентів один в одному, значне збільшення ширини двофазних областей, а також недостатню відповідність поведінки кривої температури плавлення від товщини плівки експериментальним даним [122]. Скористаємося ж експериментальними даними для знаходження коефіцієнтів кореляції типу (3.3) між товщиною наноплівки і парними енергіями взаємодії атомів всередині суцільних наноплівки та за допомогою цього спробуємо побудувати фазові діаграми нанорозмірних плівок системи Bi-Sn і Bi-Pb.

Потенціали Гіббса  $G(x)$  різних фаз для об'ємної системи візьмемо з бази даних CALPHAD.

Для системи Bi–Sn найбільш імовірними є три фази:

1) твердий субрегулярний розчин – об'ємно-центрована тетрагональна фаза на основі Sn з симетрією типу A5 (BCT)

2) твердий регулярний розчин – ромбічна фаза на основі Bi з симетрією типу A7 (RHOM)

3) рідкий субрегулярний розчин (LIQ) сплаву.

Позначимо атомний склад  $x$  для атомів сорту B (Bi),  $1-x$ , – для атомів сорту A (Sn). Відповідні залежності потенціалу Гіббса на один моль речовини, мають такий загальний вигляд:

$$BCT : \begin{cases} G_{bulk}^{BCT}(x, T) = U_{bulk}^{BCT}(x, T) + RT \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \} \\ U_{bulk}^{BCT}(x, T) = x G_{Bi}^{BCT} + (1-x) G_{Sn}^{BCT} + x(1-x) \{ L_0^{BCT} + (2x-1) L_1^{BCT} \} \end{cases} \quad (3.4)$$

$$RHOM : \begin{cases} G_{bulk}^{RHOM}(x, T) = U_{bulk}^{RHOM}(x, T) + RT \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \} \\ U_{bulk}^{RHOM}(x, T) = x G_{Bi}^{RHOM} + (1-x) G_{Sn}^{RHOM} + x(1-x) \{ L_0^{RHOM} + (2x-1) L_1^{RHOM} \} \end{cases} \quad (3.5)$$

$$LIQ : \begin{cases} G_{bulk}^{LIQ}(x, T) = U_{bulk}^{LIQ}(x, T) + RT \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \} \\ U_{bulk}^{LIQ}(x, T) = x G_{Bi}^{LIQ} + (1-x) G_{Sn}^{LIQ} + x(1-x) \{ L_0^{LIQ} + (2x-1) L_1^{LIQ} \} \end{cases} \quad (3.6)$$

Тут функції  $U_{bulk}^{phase}(x, T) : U_{bulk}^{BCT}(x, T), U_{bulk}^{RHOM}(x, T), U_{bulk}^{LIQ}(x, T)$  – внутрішні енергії розчинів, що відповідають об'ємним фазам. Коефіцієнти субрегулярних розчинів  $L_0^{BCT}, L_1^{BCT}, L_0^{RHOM}, L_1^{RHOM}, L_0^{LIQ}, L_1^{LIQ}$  характеризують енергії суміші атомів Bi та Sn у відповідних структурах и знайдені за даними CALPHAD для масивних матеріалів. Термодинамічні параметри [122, 123], що відповідають за парні енергії взаємодії компонентів з розчинів різних фаз в системі Sn–Bi в інтервалі температур 300 К–545 К, надані в додатку В. Вигляд потенціалів для евтектичної температури об'ємного зразка системи було показано на рис. 1.3 в першому розділі роботи.

Головним припущенням, що базується на результатах попереднього молекулярно-статичного дослідження і (3.3), для побудови фазових діаграм бінарних наноплівок буде наближення:

$$\Phi_{AA}(h) = \Phi_{AA} \left( 1 - \frac{\alpha_{AA}}{h} \right), \Phi_{BB}(h) = \Phi_{BB} \left( 1 - \frac{\alpha_{BB}}{h} \right), \Phi_{AB}(h) = \Phi_{AB} \left( 1 - \frac{\alpha_{AB}}{h} \right). \quad (3.7)$$

Тут  $\Phi_{AA}(h)$ ,  $\Phi_{BB}(h)$  і  $\Phi_{AB}(h)$  є енергіями парної взаємодії атомів сорту А, В і між собою, відповідно. Крефіцієнти  $\alpha$  залежать від типу структури, сорту атомів, тобто відрізняються для одного і того ж сорту атомів в різних кристалічних решітках). Згідно (3.3) і (3.7) характеристики діаграми наноматеріалу суцільної плівки для великої товщини асимптотично будуть наближатися до відповідних значень в масивних зразках.

Підстановка наближення (3.7) у формули (3.4-3.6) для випадку нанофаз дасть залежності потенціалів Гіббса, в яких внутрішня енергія суміші атомів в певній нанофазі стане залежної від товщини плівки. У загальному вигляді для певної нанофазі це може бути записано так:

$$\begin{cases} G_{phase}(x, T, h) = U_{phase}(x, T, h) + RT \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \}, \\ U_{phase}(x, T, h) = U_{bulk}^{phase}(x, T) - \frac{\xi_{phase}(x, T)}{h}, \\ \xi_{phase}(x, T) = [(1-x) G_{Sn}^{phase} \alpha_{AA}^{phase} + x G_{Bi}^{phase} \alpha_{BB}^{phase} + x(1-x) L_0^{phase} \alpha_{mix}^0] \end{cases} \quad (3.8)$$

Тут  $G_{phase}(x, T, h)$  і  $U_{phase}(x, T, h)$  – густина потенціалу Гіббса та внутрішня енергія атомів нанофазі. Також  $G_{Sn}^{phase} = \frac{ZN_A}{2} \Phi_{AA}$ ,  $G_{Bi}^{phase} = \frac{ZN_A}{2} \Phi_{BB}$ ,

$L_0^{phase} = ZN_A \left( \Phi_{AB} - \frac{\Phi_{AA} + \Phi_{BB}}{2} \right)$ ,  $Z$  – координаційне число,  $N_A$  – постійна Авогадро,

$\xi_{phase}(x, T)$  – функція, яка характеризує швидкість зміни залежності потенціалу Гіббса з зміною товщини певної нанофазі, що залежить від типу структури і є додатньо визначеною у випадку плівки. Параметри  $\alpha_{AA}^{phase}$ ,  $\alpha_{BB}^{phase}$ ,  $\alpha_{mix}^0$  характеризують розмірну залежність парних енергій взаємодії і енергії змішування у відповідних фазах.

Далі робимо процедуру знаходження цих параметрів для системи Bi-Sn – знаходимо оптимальний набір параметрів, що дозволяє отримати за допомогою геометричної термодинаміки Гіббса діаграми наноплівки Bi-Sn різної товщини (рис. 3.5). Правильність підбору набору параметрів нанорозмірної діаграми



перевірялась такими основними критеріями: адекватними зсувами температури евтектики і температур плавлення чистих речовин, зростанням розчинності. Рис. 3.5 показує, що знайдені параметри  $\alpha$  дозволяють адекватно будувати теоретичні діаграми бінарної системи Bi-Sn, які відповідають всім експериментально отриманим залежностям температур фазових перетворень (плавлення, евтектики) від товщини [10, 17-18]. Отримані значення параметрів (таблиця 3.1) для всіх фаз відповідають всім прийнятим критеріям.

Таблиця 3.1

**Мінімальна кількість параметрів для термодинамічного опису фаз у суцільній плівці системи Bi-Sn**

Фаза	$\alpha_{AA}^{phase}, M$	$\alpha_{BB}^{phase}, M$	$\alpha_{mix}^0, M$	$\alpha_{mix}^1, M$	$\alpha_{mix}, M$
ВСТ	$3.5 \cdot 10^{-10}$	$3.5 \cdot 10^{-10}$	0	0	0
RHOM	0	$4.48 \cdot 10^{-10}$	$4.15 \cdot 10^{-9}$	-	-
LIQ	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	0	0	0

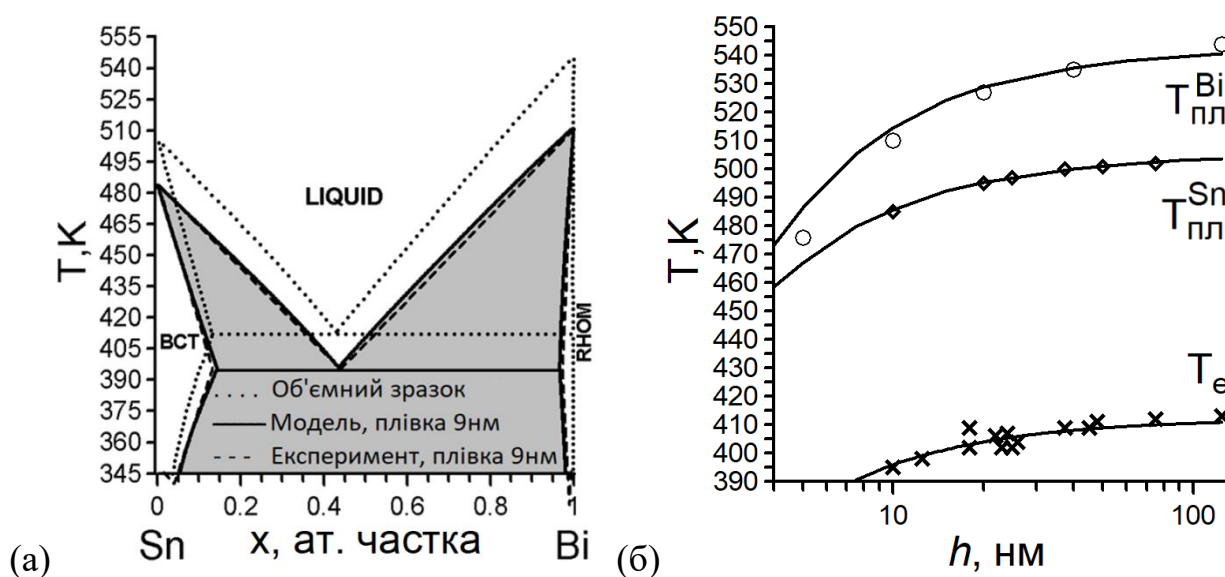


Рис. 3.5. (а) – фазова діаграма суцільної наноплівки системи Bi-Sn товщиною 9 нм у порівнянні з експериментальними даними. (б) – температура евтектики  $T_e$  (найнижча температура плавлення системи, температура контактного плавлення) і температури плавлення чистих речовин для тонких плівок Bi-Sn, отримані в моделі за даними табл. 3.1, у порівнянні з експериментальними даними для цих температур [10, 17]

Оскільки представлена модель з параметрами таблиці 3.1 дає цілком коректні результати для суцільної наноплівки з достатнім ступенем точності і які добре узгоджуються з експериментальними даними (рис. 3.5), то є можливість спрогнозувати і важливі з погляду експерименту показники розчинності компонентів в плівці (рис. 3.6).

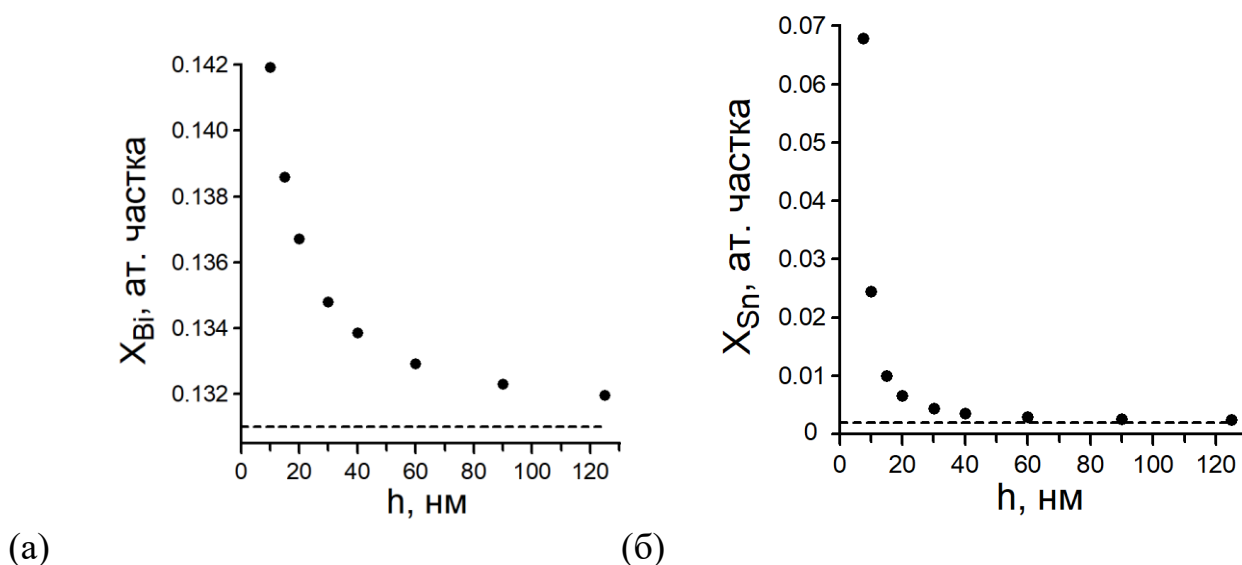


Рис. 3.6. Граничні розчинності компонентів у наноплівці системи Bi-Sn, отримані за даним таблиці 3: (а) – розчинність вісмуту в ВСТ фазі на основі олова, (б) – розчинність олова в ромбічній фазі RНОМ на основі вісмуту. Горизонтальні пунктирні лінії відповідають даним щодо розчинності в об’ємних матеріалах

Звуження двофазних областей на рис. 3.6 відповідає підвищеним розчинностям і аналіз розчинностей для різних температур дозволяє знайти максимальну розчинність одного компоненту в іншому, яка досягається по температурі в точці евтектики. Оскільки евтектичні температури залежать від товщини плівки, то і максимальні розчинності також стають функціями товщини плівки. Так, наприклад, для плівки товщиною 9 нм при температурі  $T=395\text{K}$ , межа розчинності олова у вісмуті виявляється рівною 2.4% (рис. 3.6б). У масивному матеріалі гранична розчинність олова у вісмуті дорівнює 0.2%, а гранична розчинність вісмуту в олові дорівнює 13.1% [10].

### 3.2.2. Нанорозмірна діаграма Bi-Pb

Система сплаву Bi-Pb евтектичного складу має хороші термоелектричні властивості, а також може знайти практичне застосування в малогабаритних реакторах з важким рідкометалевим теплоносієм. Використовуючи виявлену розмірно-залежну поведінку потенціалів взаємодії (3.3), експериментальні точки для температур плавлення чистих компонентів, евтектичної та перитектичної температур, і методику з попереднього параграфу, побудуємо нанорозмірну діаграму Bi-Pb.

Потенціали Гіббса  $G(x)$  для системи візьмемо з даних CALPHAD:

$$\text{FCC:} \begin{cases} G_{bulk}^{FCC}(x, T) = U_{bulk}^{FCC}(x, T) + RT\{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\} \\ U_{bulk}^{FCC}(x, T) = xG_{Bi}^{FCC} + (1-x)G_{Sn}^{FCC} + x(1-x)\{L_0^{FCC} + (2x-1)L_1^{FCC}\} \end{cases} \quad (3.9)$$

$$\text{RHOM:} \begin{cases} G_{bulk}^{RHOM}(x, T) = U_{bulk}^{RHOM}(x, T) + RT\{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\} \\ U_{bulk}^{RHOM}(x, T) = xG_{Bi}^{RHOM} + (1-x)G_{Sn}^{RHOM} + x(1-x)\{L_0^{RHOM} + (2x-1)L_1^{RHOM}\} \end{cases} \quad (3.10)$$

$$\text{LIQ:} \begin{cases} G_{bulk}^{LIQ}(x, T) = U_{bulk}^{LIQ}(x, T) + RT\{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\} \\ U_{bulk}^{LIQ}(x, T) = xG_{Bi}^{LIQ} + (1-x)G_{Sn}^{LIQ} + x(1-x)\{L_0^{LIQ} + (2x-1)L_1^{LIQ}\} \end{cases} \quad (3.11)$$

$$\text{HCP:} \begin{cases} G_{bulk}^{HCP}(x, T) = U_{bulk}^{HCP}(x, T) + RT\{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\} \\ U_{bulk}^{HCP}(x, T) = xG_{Bi}^{HCP} + (1-x)G_{Sn}^{HCP} + x(1-x)\{L_0^{HCP} + (2x-1)L_1^{HCP}\} \end{cases} \quad (3.12)$$

Термодинамічні потенціали для фаз системи Bi-Pb з використанням числових даних [123] з додатка Г наведені на рис. 3.7. Відмінністю цієї системи від попередньої Bi-Sn є наявність термодинамічних стимулів вже для трьох твердих розчинів фази: з гранецентрованою кристалічною решіткою (FCC), фази з ромбічною решіткою (RHOM) і з гексагональною щільно упакованою решіткою (HCP). Сама діаграма крім евтектики також включатиме додатково перитектику. В об'ємному зразку розчинність Bi в Pb (фаза FCC) залежить від температури. Максимальне значення 24% (ат.) Bi при температурі перитектики 457K, а 15% при температурі 323K. Фаза  $\epsilon$  (HCP) утворюється по перитектичній реакції  $\text{LIQ} + \text{Pb}$  при температурі 457K і евтектично розпадається на  $\text{Bi} + \text{Pb}$  при температурі 319K. Між  $\epsilon$ -фазою і Bi кристалізується евтектика при температурі 398K і концентрації 56% (ат.) Bi.

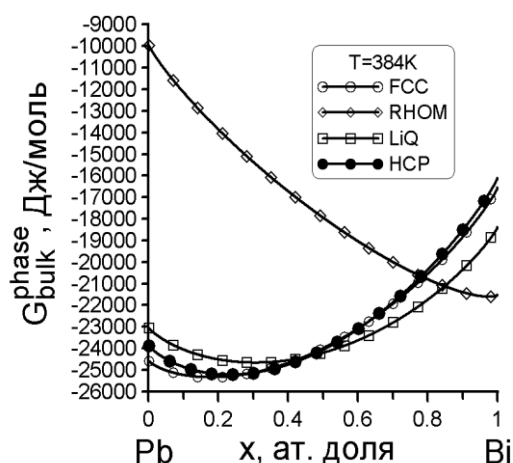


Рис.3.7. Вигляд потенціалів Гіббса в об'ємному зразку системи Bi-Pb для всіх врахованих фаз при температурі перитектики

Значення знайдених розмірних коефіцієнтів корекції парних потенціалів тонокопівкової системи Bi-Pb (3.9-3.12) для побудови її теоретичної нанорозмірної діаграми з врахуванням (3.3) і експериментальних даних показані у таблиці 3.2. Сортом атомів А відповідає Pb, сортам атомів В – Bi.

Таблиця 3.2

### Коефіцієнти корекції парних потенціалів тонкопівкової системи Bi-Pb

Фаза	$\alpha_{AA}^{phase}, \text{М}$	$\alpha_{BB}^{phase}, \text{М}$	$\alpha_{mix}^0, \text{М}$
HCP	$2.73 \cdot 10^{-10}$	$3.7 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-10}$
RHOM	$2.53 \cdot 10^{-10}$	$2.53 \cdot 10^{-10}$	0
LIQ	$2.07 \cdot 10^{-10}$	$2.07 \cdot 10^{-10}$	$2.07 \cdot 10^{-10}$
FCC	$2.53 \cdot 10^{-10}$	$2.53 \cdot 10^{-10}$	$2.53 \cdot 10^{-10}$

На рис. 3.8 наведені експериментальні дані [10, 17] в залежності від товщини плівки ( температура) та отримані розрахункові точки згідно (3.9)-(3.12) і таблиці 3.2: температура контактного плавлення (температура евтектики), температура перитектики, температура плавлення чистих Bi і Pb.

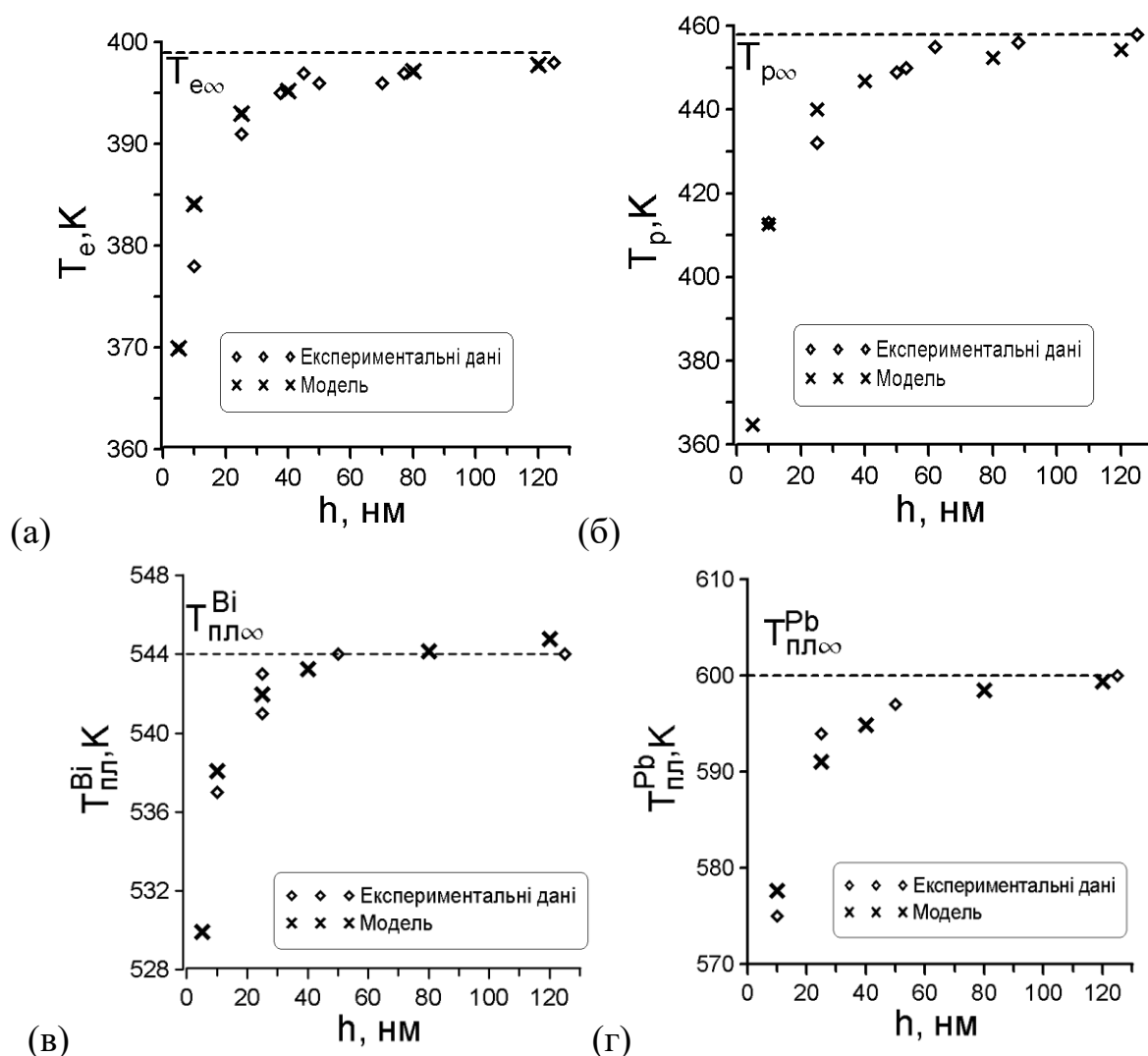


Рис. 3.8. Порівняння розрахованих величин з еталонними розмірно-залежними експериментальними даними діаграми Bi-Pb [10, 17]: температури плавлення чистих компонентів (а-б), евтектична та перитектична температури (в-г)

На рис. 3.9 показані діаграма області системи Bi-Pb (рис. 3.9а), збагаченої на Pb, та графік підвищення розчинності вісмута у збагаченій свинцем FCC-фазі (рис. 3.9б). На рис. 3.9б показана картина зміни з розміром значень концентрації двох характерних точок діаграми рис. 3.9а, що позначені символами «●» та «▲» (найвища за температурою концентрація Bi в ε-фазі позначена символом «▲»). На рис. 3.9б видно значне збільшення величини розчинності Bi в збагаченій на Pb FCC фазі (майже в два рази для товщини 5nm) і зменшення двофазної зони між HCP та FCC фазами).

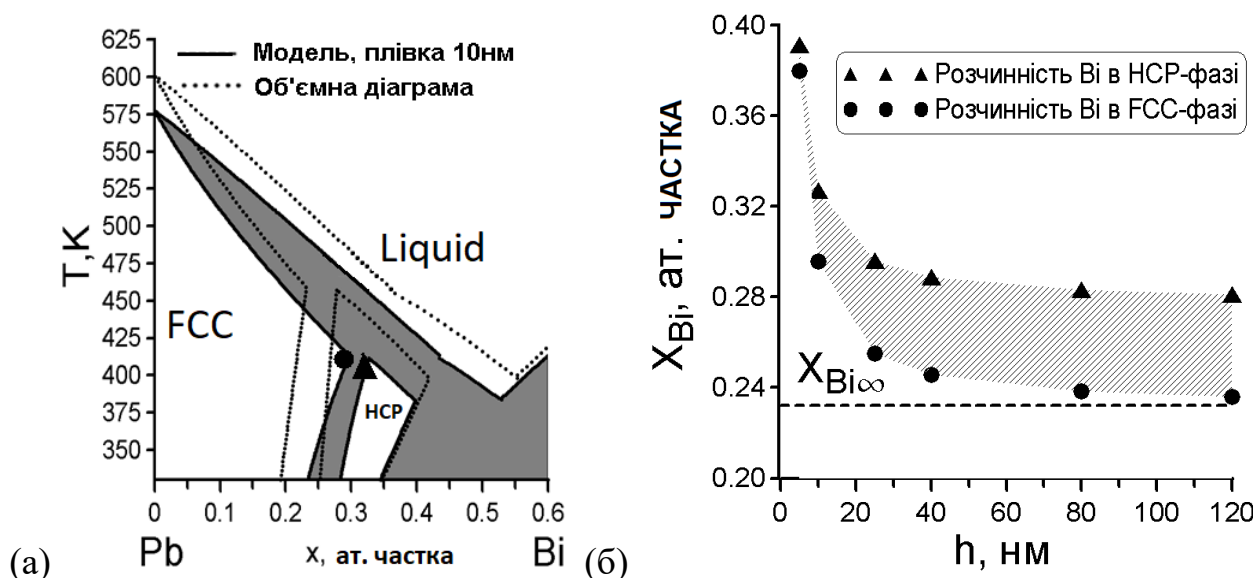


Рис. 3.9. (а) – фрагмент теоретично отриманої фазової діаграми суцільної наноплівки системи Bi-Pb товщиною 10 нм, отримана в моделі за табл. 3.2, у порівнянні з об'ємною; (б) – концентрації фаз в наноплівці системи Bi-Pb, отримані в моделі: розчинність вісмуту в FCC фазі на основі свинцю і концентрація Bi найвищої за температурою точки в HCP-фазі. Горизонтальні пунктирні лінії відповідають даним щодо розчинності Bi в масивному матеріалі. Сіра область між кривими розчинності показує зміну ширини двофазної зони між HCP та FCC фазами зі зміною розміру

Запропонована модель і знайдені параметри таблиці 3.2 дозволяють отримати теоретичні діаграми бінарної системи Bi-Pb, що відповідають відомим експериментально отриманим залежностям температур фазових перетворень (плавлення, евтектики) від товщини .

Заради справедливості зауважимо, що наш метод не дав зменшення ширини для двофазних областей рідина-тверде тіло, а також значного збільшення розчинності Pb в Bi, хоча експериментально було встановлено, що в плівковому стані розчинність свинцю реєструється величиною порядку 1.5-2 мол.% [10]. Це говорить про необхідність удосконалення моделі для кращого узгодження з експериментальними даними.

### Висновки до розділу 3

Представлено результати молекулярно-статичного дослідження за допомогою методу Монте-Карло з мінімізації загальної енергії системи багат шарових суцільних наноплівки ГЦК-металу на прикладі Cu товщиною 2-24 нм з потенціалом Саттона-Чена з метою аналізу фізичних властивостей, залежних від товщини. Виявлено значне ущільнення поверхневого шару порівнянно з іншими шарами плівки і кореляцію між розміром металевої наносистеми, міжатомними відстанями та ефективними енергіями парної взаємодії атомів в об'ємі металу з кристалічною решіткою – показано зміну усереднених міжатомних відстаней по різних просторових напрямках як в об'ємі так і на поверхні: ущільнений поверхневий шар, зменшення міжатомних відстаней в площині, паралельній поверхні, з одночасним їх збільшенням перпендикулярно їй. Це проявляється для товщин плівок до кількох десятків нанометрів.

Знайдено розмірну поправку в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів всередині наноплівки у вигляді залежності  $\Phi(h) = \Phi\{1 - \alpha/h\}$ , де  $\Phi$  – середня потенціальна енергія взаємодії найближчих атомів для нескінченного (масивного) зразку матеріалу,  $h$  – товщина плівки, параметр  $\alpha > 0$  залежить від конкретного металу і може бути визначений з експериментальних залежностей розмірних температур плавлення або молекулярно-динамічним моделюванням.

Використано виявлену розмірно-залежну поведінку потенціалів взаємодії атомів і експериментальні дані про температури плавлення чистих компонентів, евтектичну і перитектичну температури, інформацію про збільшення розчинностей чистих компонентів для розрахунків і побудови нанорозмірних діаграм плівок систем Bi-Sn та Bi-Pb.

Представлено фазові діаграми для суцільних наноплівок товщиною 9-10 нм систем Bi-Sn і Bi-Pb. При цьому до потенціалів Гіббса у всіх фазах систем було підібрані параметри  $\alpha$ , що при побудові забезпечують максимально близькі до експериментів розраховані зміщення кривих діаграми за температурою з одночасним зростанням розчинностей компонентів в діапазоні товщини 5-100 нм. Представлені розрахунки показали результати, які дають можливість будувати

нанодіаграму суцільних плівок з достатнім ступенем відповідності експериментальним даним.

Основні результати наукового дослідження опубліковані автором у наукових працях [121 – 122, 26].



## РОЗДІЛ 4

### ВПЛИВ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ НА ПОЛІМОРФНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛАХ

#### 4.1. Еволюція радіаційних дефектів в нанокристалічному Ni під опроміненням

При опроміненні поверхневі ефекти продовжують відігравати ключову роль у визначенні фазової поведінки. Комбінація поверхневої енергії та радіаційних дефектів може змістити термодинамічні границі фазових переходів порівняно з об'ємними матеріалами [34, 41]. Нам цікаво встановити, якими є загальні правила поведінки концентрації дефектів при опроміненні в ГЦК-нанометалах на основі теорії хімічної кінетики. В якості першого модельного металу, для якого нам відомі всі необхідні параметри, ми обрали кристалічний нікель з наномасштабними розмірами зерен (рис.4.1).



Рис.4.1. Схематичне зображення нанокристалічного Ni у формі ідеальних сферичних зерен діаметром  $d$

Подальший підхід спирається на теорію хімічної кінетики для опису еволюції дефектів у матеріалах під опроміненням. Він визначає швидкість утворення дефектів, міграцію та процеси анігіляції дефектів, а також спрямований на прогнозування концентрацій цих дефектів за заданих умов опромінення. У цьому підході швидкість утворення та знищення дефектів описується кінетичними рівняннями.

В подальшому, на відміну від (1.2)-(1.3) і [41], ми припускаємо, що опромінювання індукує ізольовані міжвузля та вакансії, які народжуються й зазнають рекомбінації через процеси дифузії [124]. Концентрації вакансій (далі як  $C_V$ ) і міжвузлових атомів (далі як  $C_i$ ) задовольнятимуть таким рівнянням:

$$dC_V/dt = K_V - RE \cdot C_i \cdot C_V - K_{surf} \cdot D_V \cdot C_V, \quad (4.1)$$

$$dC_i/dt = K_V - RE \cdot C_i \cdot C_V - K_{surf} \cdot D_i \cdot C_i. \quad (4.2)$$

Тут ми позначили величини:  $t$  – час,  $K_V$  – швидкість генерації дефектів (зна/с),  $RE$  – показники рекомбінації дефектів всередині частинки,  $K_{surf}$  – потужність поглинання на межі розділу або зовнішній границі і вважається однаковою як для вакансій, так і для міжвузлових атомів,  $K_{surf}=57.6/d^2$ ,  $D_V$  і  $D_I$  – коефіцієнти дифузії для вакансій і міжвузлових атомів, відповідно.

Коефіцієнти дифузії для вакансій і міжвузлових атомів прийняті наступними виразами:

$$D_V = D_{0V} \exp(-E_{mv} / k_B T), \quad (4.3)$$

$$D_I = D_{0I} \exp(-E_{mi} / k_B T). \quad (4.4)$$

Тут  $D_{0V}$  і  $D_{0I}$  – кінетичні коефіцієнти, пов'язані з частотами стрибків вакансій та міжвузлових атомів, відповідно;  $E_{mv}$  та  $E_{mi}$  – це енергії активації міграції, відповідно.

Важливою складовою, яка дає інформацію про стан опроміненого наноматеріалу, є доза опромінення (далі як  $Dose$ ):

$$Dose = K_V t. \quad (4.5)$$

Початкові концентрації дефектів задаються рівними їх рівноважним значенням.

Дифузійні і параметри і значення енергії міграції взяті з даними роботи [125]: для вакансій і відповідно для міжвузлових:  $E_{mv}=1.3\text{eV}$ ,  $E_{mi}=0.14\text{eV}$ ,  $D_{0V}=2.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{0I}=455 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ , параметр ґратки  $a=3.52 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Показник рекомбінації визначався як  $RE=4\pi(D_I + D_V)/a^2 \text{ 1/с}$  [41, 38].

Далі вважаємо, що використовується іонне опромінення. Швидкість генерації дефектів варіювалась відповідно до тих значень, які найчастіше використовуються

на практиці для металів, від  $K_V=10^{-6}$  зна/с до  $K_V=10^{-3}$  зна/с [30, 34, 38, 43]. Дози опромінення задавались у межах від  $Dose=0.01$  зна до  $Dose=10$  зна. Дози відповідають експериментальним випробуванням для нанокристалічного нікелю з розмірами зерен 55 нм, опроміненого іонами Kr [43].

Розміри зерен нанокристалічного нікелю варіювались для значень діаметру від  $d=1$  нм до  $d=80$  нм.

Перейдемо до отриманих результатів. На рис. 4.2 видно, що вплив рекомбінації дефектів зумовлений високою рухливістю міжвузлових атомів і, відповідно, меншого часу життя, що призводить до немонотонної зміни їх концентрації  $C_i$ : спочатку за часи до  $10^{-12}$  с вона різко зростає, досягає максимуму на рівні  $C_i=5 \cdot 10^{-18}$ , потім від  $10^{-12}$  с до  $10^{-1}$  с вона залишається майже незмінною, далі від  $10^{-1}$  с до  $10^4$  с спадає до стаціонарного початкового значення.

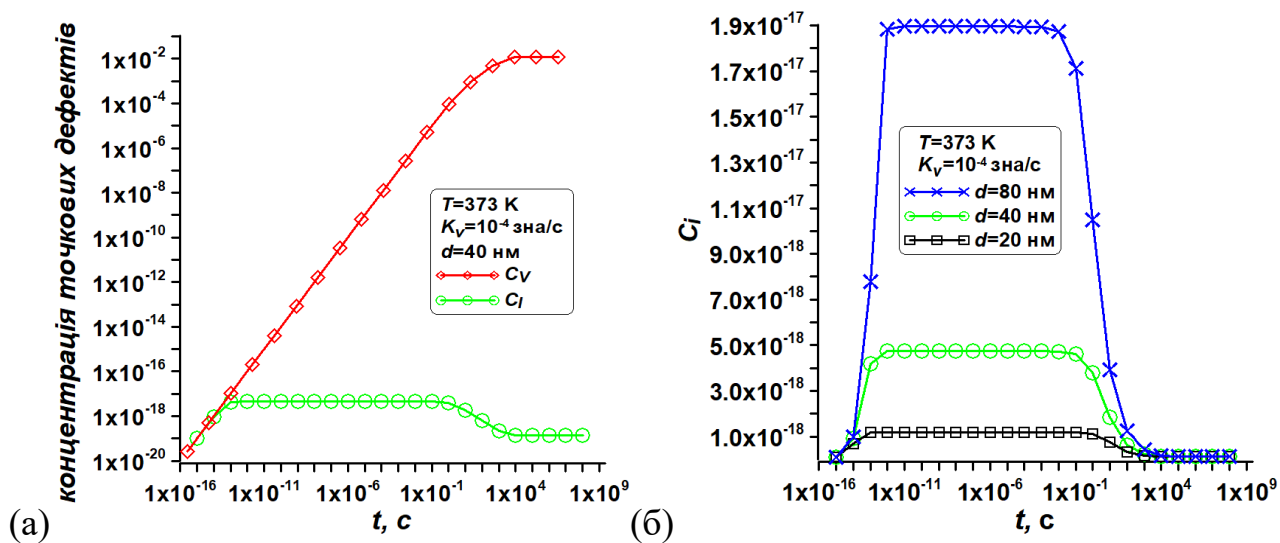


Рис. 4.2. (а) – залежність концентрації дефектів – вакансій (червоні ромби  $C_V$ ) і міжвузлових атомів (зелені кола  $C_i$ ), утворених під опроміненням в нанокристалічному нікелі, від часу опромінення для випадку температури 450 К, розміру  $d=20$  нм і швидкості генерації дефектів  $K_V=10^{-4}$  зна/с; (б) – порівняння поведінки концентрації  $C_i$  для різних розмірів частинок (зерен) з однаковими фіксованими іншими параметрами

Як видно з рисунку 4.2б, чим більший розмір частинок (зерен), тим більшої концентрації  $C_i$  досягне на першому плато, де спостерігається  $dC_i/dt=0$ .

Аналіз рівнянь (4.1)-(4.2) дає змогу деталізувати отриману еволюцію концентрації міжвузлових атомів. За часів опромінення до  $10^{-12}$ с дефекти швидко накопичуються (пропорційно до  $K_V$ ), далі, поки вакансії продовжують накопичуватись, другий рекомбінаційний доданок в рівнянні (4.2) залишається малим порівняно з іншими членами рівняння (4.2). Поступове зростання третього члена в рівнянні (4.2) за рахунок накопичення  $C_i$  приводить до посилення його впливу. Це означає, що міжвузлові атоми починають анігілюватись на поверхні та встановлюється режим повільної зміни концентрації  $C_i$  (перше плато в інтервалі часів від  $10^{-12}$ с до  $10^{-1}$ с): кількість утворених міжвузлових атомів врівноважується кількістю анігільованих на поверхні частинки. Потім, коли вакансії досягають високої концентрації при  $10^{-1}$ с, то починається рекомбінація дефектів (посилюється вплив другого доданку  $RE \times C_i \times C_V$  в рівнянні (4.2)) між собою всередині частинки і за часи від  $10^{-1}$ с до  $10^4$ с кількість міжвузлових атомів поступово зменшуються.

Таким чином, для міжвузлових атомів маємо наступні особливості. Спостерігаємо два стаціонарних плато: перше плато – для інтервалу часів від  $10^{-12}$ с до  $10^{-1}$ с, друге плато – для часів  $t > 10^4$ с. Інша особливість полягає в тому, що значення концентрації  $C_i$  є досить малими порівняно з концентраціями вакансій, як можуть зростати до високих значень: кількість міжвузлових атомів є співрозмірною з кількістю вакансій лише на початковому етапі опромінення, на етапі накопичення дефектів до часів  $10^{-12}$ с, а потім їх стає незрівнянно менше в порівнянні з вакансіями. Саме тому ми далі обмежимося ілюстрацією поведінки лише основних дефектів в нанокристалічному нікелі – вакансій. Згідно з отриманими результатами на рис. 4.2, концентрація вакансій зростає монотонно і виходить на стаціонарний режим за часів  $10^2$ с.

Величина  $C_V$  прямує до асимптотичного значення залежно від розміру зерна: чим більше розмір частинки тим більшого асимптотичного значення приймає концентрація вакансій. Приміром, для  $d=10$ нм (червоні кола на рис.4.3)

асимптотичне значення дорівнює  $C_V \approx 9.8 \cdot 10^{-3}$ , для  $d=20$  нм (чорні ромби на рис.3) –  $C_V \approx 1.17 \cdot 10^{-2}$ , для  $d=40$  нм (зелені квадрати на рис.3) –  $C_V \approx 1.2 \cdot 10^{-2}$ , для  $d=80$  нм (сині трикутники на рис.3) –  $C_V \approx 1.22 \cdot 10^{-2}$ .

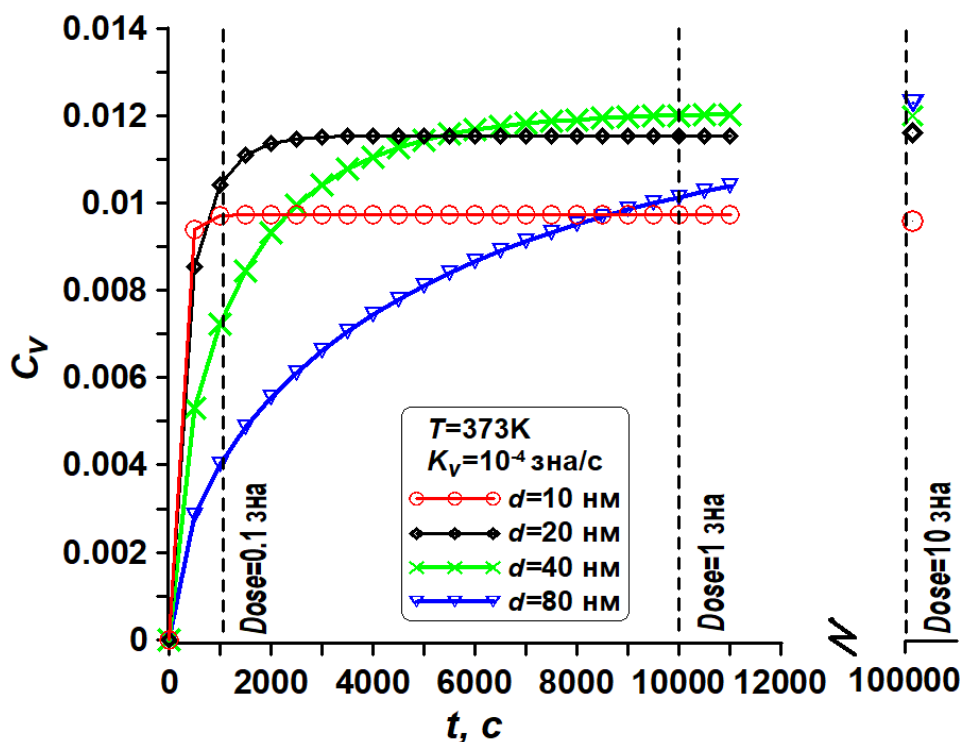


Рис. 4.3. Залежність концентрації вакансій ( $C_V$ ) від часу ( $t$ ) для фіксованої температури 373 К, швидкості генерації  $K_V=10^{-4}$  зна/с і різних розмірів зерен: 10 нм – червоні кола, 20 нм – чорні ромби, 40 нм – зелені хрестики, 80 нм – сині трикутники. Праворуч наведено значення концентрацій вакансій для відповідних частинок для дози опромінення 10 зна

Часи виходу на стаціонарні асимптотичні значення значно відрізняються і залежать від розміру частинки: чим більше розмір частинки, тим більший час потрібен для виходу на асимптоти. Якщо для  $d=10$  нм час виходу концентрації вакансій на квазістаціонарне значення є порядку  $10^3$  с, для  $d=10$  нм відповідне значення дорівнює  $10^4$  с, а для  $d=80$  нм —  $10^5$ – $10^6$  с. Отримані часи є значно більшими за лабораторні часи опромінення. Отже, для вибраних параметрів (низька температура 373 К і досить висока швидкість утворення дефектів  $10^{-4}$  зна/с) стаціонарний режим не досягається в умовах лабораторного опромінення, і

використання рівнянь стаціонарного стану в цьому випадку буде неправильно. Водночас ми покажемо, що при вищих температурах і менших швидкостях утворення дефектів можливе застосування стаціонарного режиму.

Перейдемо до аналізу концентрації вакансій для різних розмірів зерна (частинки) нанокристалічного нікелю, різних фіксованих температур, різних швидкостей генерації  $K_V$  і доз опромінення  $Dose$  (рис. 4.4). На рис. 4.4а→б наведено розв'язки рівняння (4.1) для низьких температур і різних швидкостей генерації дефектів. Так само, на рис. 4.4а→в→д показано, як впливає температура на розмірно-залежну криву концентрацій. Залежності, наведені на рис. 4.4д→ж або 4.4в→г дають змогу побачити ефект накопичення при високих температурах для різних  $K_V$ .

Результати, показані на рис. 4.4а-б, демонструють, що важливу роль в наведених залежностях концентрації дефектів від розміру зерна грає час опромінення (доза). Залежно від дози опромінення можлива різна поведінка концентрації вакансій від розміру зерна (частинки) – насичення дефектами і вихід на асимптотичне значення при великих дозах; немонотонна залежність від розмірів для малих доз. Фізичною причиною такої складної поведінки при низьких температурах є домінування впливу об'ємної рекомбінації вакансій. Водночас спостерігається зростання концентрації вакансій при малих розмірах для всіх доз опромінення.

Як видно з рис 4.4а-б, при низьких температурах і малих дозах опромінення, залежність концентрації вакансій від розміру є немонотонною з максимумом, концентрація вакансій для достатньо великих частинок досить добре апроксимується гіперболічною залежністю від розміру частинки:  $C_V \sim d^{-1}$ .

Для випадку високих температур на рис. 4.4д-ж залежність концентрації вакансій від розміру є монотонно зростаючою і може бути апроксимована для більшого інтервалу розмірів квадратичною залежністю:  $C_V \sim d^2$ . Така особливість зумовлена домінуванням в процесах анігіляції дефектів на поверхневих стоках. Більше того, відповідна поведінка не залежить від доз опромінення.

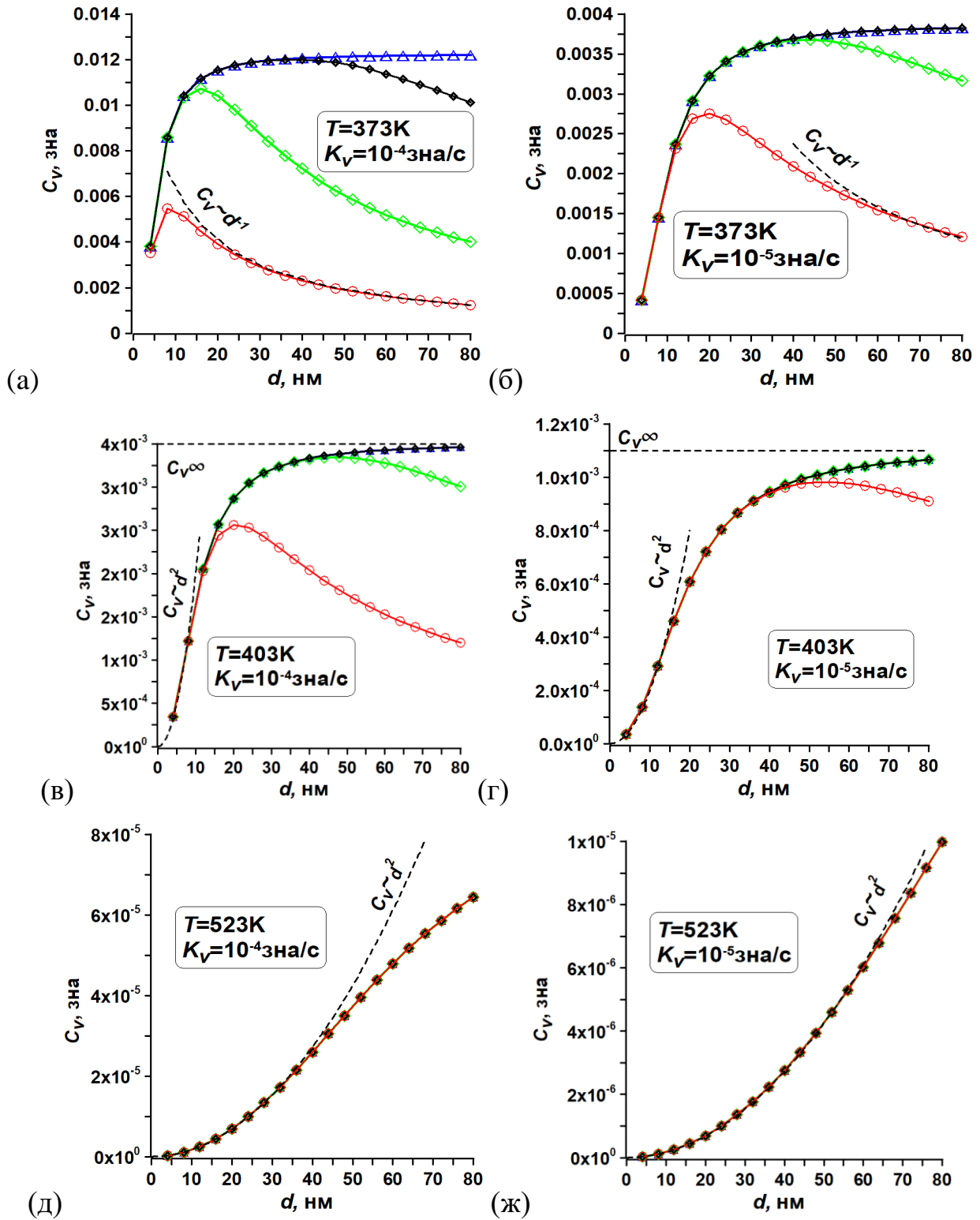


Рис. 4.4. Залежність концентрації вакансій від розміру зерна кристалічного нікелю для різних фіксованих температур, різних швидкостей генерації  $K_V$  і доз опромінення  $Dose$ :  $Dose=0.01$  з.на – червоні кола,  $Dose=0.1$  з.на – зелені ромбики,  $Dose=1$  з.на – чорні ромбики,  $Dose=10$  з.на – сині трикутники. Горизонтальна пунктирна лінія на (в)-(г) відповідає розв'язку рівняння (4.1) для концентрації  $C_{V\infty}$  в масивному зразку (без поверхневої анігіляції) в стаціонарному випадку

Проміжні температури і ситуації наведено на рис. 4.4в–г, де залежність концентрації вакансій від розміру може бути немонотонною з максимумом, а квадратична апроксимація концентрації вакансій  $C_V \sim d^2$  має місце лише для малих зерен. При цьому роль факторів рекомбінації і поверхневої анігіляції вирівнюється.

При збільшенні температури величина концентрації дефектів зменшується, а немонотонність концентраційного профілю поступово зникає.

Зменшення швидкості генерації дефектів  $K_V$  при однакових дозах призводить до зближення кривих концентрацій від розміру для різних  $K_V$ .

В реальності точкові дефекти мають тенденцію групуватися разом, приміром, у кластери вакансій або дислокаційні петлі тощо [34]. Саме з такими типами дефектів ми порівнюємо отримані результати, оскільки дослідження з точковими дефектами, нажаль, авторам не відомі.

Розглянемо детальніше випадки середніх і низьких температур, наведених на рис. 4.4а-б-в, в розрізі залежності від доз опромінення при певному фіксованому розмірі зерна, наприклад, для 55 нм. Бачимо, що збільшення дози опромінення приводить до зростання величини концентрації дефектів. Цей результат добре узгоджується з результатами експериментів для нанокристалічного нікелю з зернами такого ж розміру [43].

Наведені результати на рис. 4.4а-б щодо немонотонної залежності концентрації вакансій від розмірів зерна можуть бути порівняні з експериментальними результатами [40]. Автори показали, що розмір зерен мало впливає на концентрацію бульбашок He в нанокристалічному Fe, опроміненому при 573 K, спостерігається неоднозначна поведінка концентрації бульбашок гелію від розміру зерна, в якій можна припустити можливість спадної залежності. Водночас при вищій температурі 700 K автори наводять результати з більш вираженою зростаючою залежністю концентрацій дефектів від розмірів (для малих зерен) і майже незалежною концентрацією дефектів від розмірів (для великих зерен). Це співпадає якісно з результатами, приведеними на рис. 4.4в-г. В наступному параграфі дамо фундаментальне пояснення такої варіативності поведінки концентрації вакансій при цих температурах.



## 4.2. Фундаментальне обґрунтування розмірних залежностей концентрації радіаційних дефектів у нанозернах Fe.

Повторимо розрахунки за формулами (4.1)-(4.2) для моделі з параметрами, що відповідають ГЦК та ОЦК модифікаціям заліза. Дифузійні параметри для вакансій і міжвузлових атомів кожної з модифікацій визначались згідно додатку Д [38-39, 126-139].

Розглянемо детально систему рівнянь (4.1)-(4.2) та еволюцію дефектів і процес досягнення стаціонарних асимптотичних значень. На рисунку 4.5а представлена загальна картина поведінки процесу нашої моделі під час опромінення – залежності концентрації радіаційних дефектів від часу опромінення в ГЦК-фазі. Для  $K_V=10^{-3}$  зна/с отримуємо вже знайому картину домінування кількості вакансій над міжвузлями на пізніх стадіях еволюції радіаційно індукованих дефектів. Концентрація  $C_i'$  спочатку різко зростає, досягаючи максимуму, а потім від  $10^{-9}$  с до  $10^{-7}$  с залишається майже постійною, а від  $10^{-7}$  с до 100 с зменшується до стаціонарного значення, близького до нуля. Таким чином, спостерігаються два стаціонарних плато: перше – для інтервалу часу від  $10^{-9}$  с до  $10^{-7}$  с, а друге – для часів  $t > 10^2$  с. Також видно, що концентрація вакансій монотонно зростає і виходить на стаціонарний режим. Порівняння концентрацій вакансій і міжвузлових атомів виявляє різницю майже в  $10^9$  разів: концентрація  $C_i'$  набагато нижча, ніж концентрація вакансій  $C_V'$ . З рис 4.5б видно, що концентрація вакансій у ГЦК-фазі значно перевищує концентрацію в ОЦК-фазі (майже в  $10^6$  разів). Отримані результати добре корелюють з даними [39], де також встановлено, що кількість вакансійних дефектів у ГЦК-фазі заліза перевищує концентрацію в ОЦК-фазі. З цієї причини внесок індукованих радіацією вакансій в ОЦК-фазі заліза за тих же умов опромінення є мізерно малим порівняно з енергією дефектів в ГЦК-залізі. Тому надалі ми зосередимося насамперед на поведінці вакансій у фазі ГЦК-Fe.

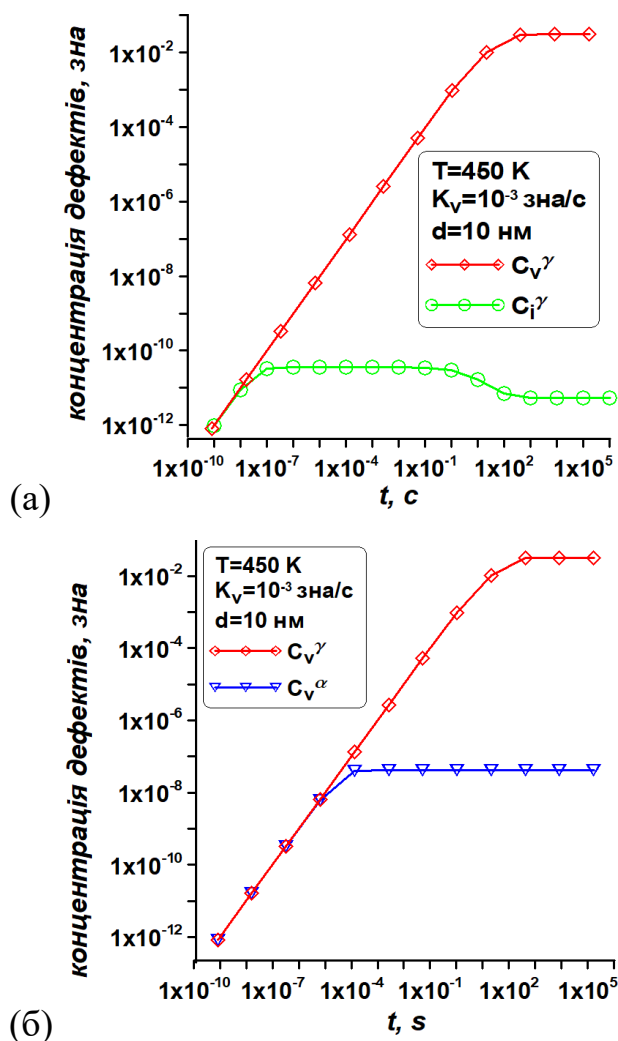


Рис. 4.5. Еволюція радіаційних дефектів у нанокристалічній частинці Fe розміром  $d=10$  нм у часі за температури 450 K і швидкості утворення дефектів  $K_V=10^{-3}$  зна/с:

(а) – залежність концентрації вакансій та міжвузлових атомів  $C_V^\gamma$  (ромби) та  $C_i^\gamma$  (кружки) від часу опромінення в фазі ГЦК-Fe; (б) – порівняння концентрацій вакансій  $C_V^\gamma$  в ГЦК-Fe (ромби) та  $C_V^\alpha$  в ОЦК-Fe (трикутники) за часом опромінення

Також ми отримуємо, що процес радіаційного пошкодження ядерних матеріалів, як правило, включає три основні стадії: початкове опромінення в нестационарному стані, нестационарна динамічна поведінка дефектів під час тривалого опромінення та кінцевий стаціонарний режим після опромінення [140].

На рис. 4.6 показано збільшення часу виходу на асимптотичну поведінку зі збільшенням розміру зерна.

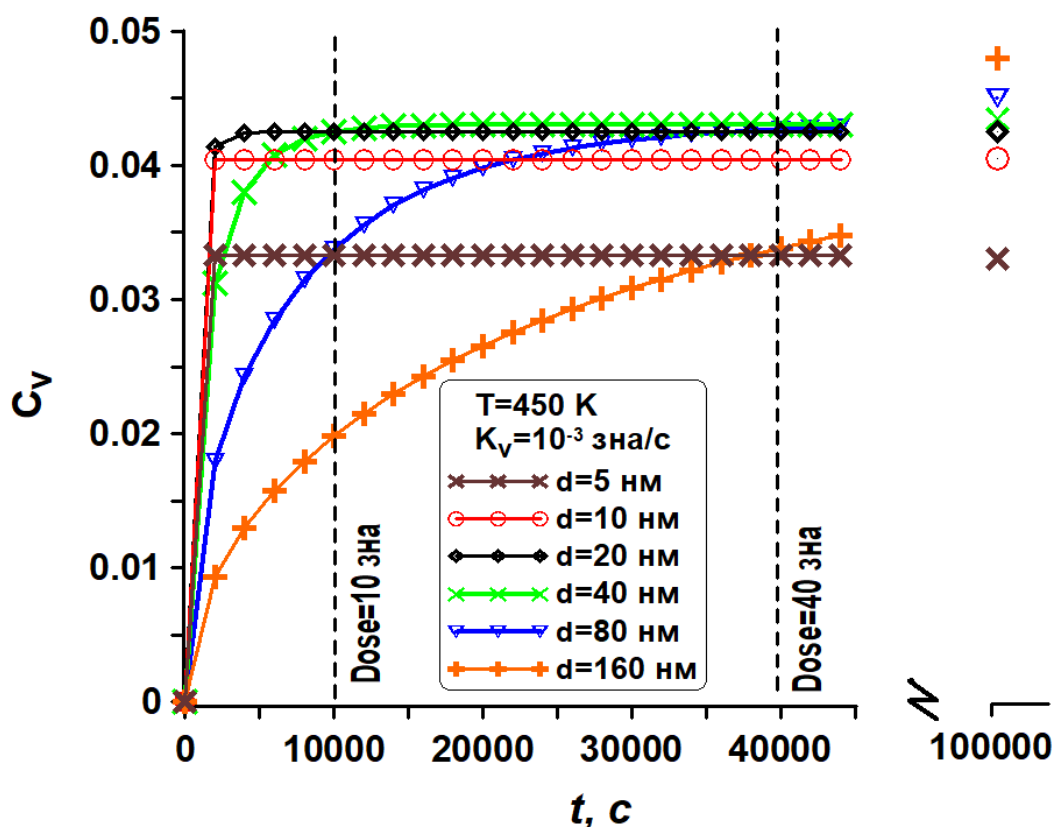


Рис. 4.6. Залежність концентрації вакансій в ГЦК-Fe від часу для однакових умов опромінення але різних розмірів зерен (діаметрів частинок).

Праворуч наведено значення концентрацій вакансій у частинках для дози опромінення 40 зна

З рис. 4.6. випливає, що теоретично для ГЦК-заліза при температурі 450 K режим насичення дефектами швидко досягається в малих зернах 5-20 нм і доз до 5 зна, тому для таких розмірів і доз більше 5 зна можна використовувати квазістаціонарні рівняння. Наша модель для випадку, коли  $dC_v/dt \sim 0$ ,  $dC_i/dt \sim 0$  в рівняннях хімічної кінетики (4.1)-(4.2), також дає змогу визначити концентрації радіаційних вакансій, розрахованих для квазістаціонарного режиму, та порівняти їх з розрахунками по формулам (4.1)-(4.2) в часі для однієї дози і різних  $K_v$  (рис. 4.7).

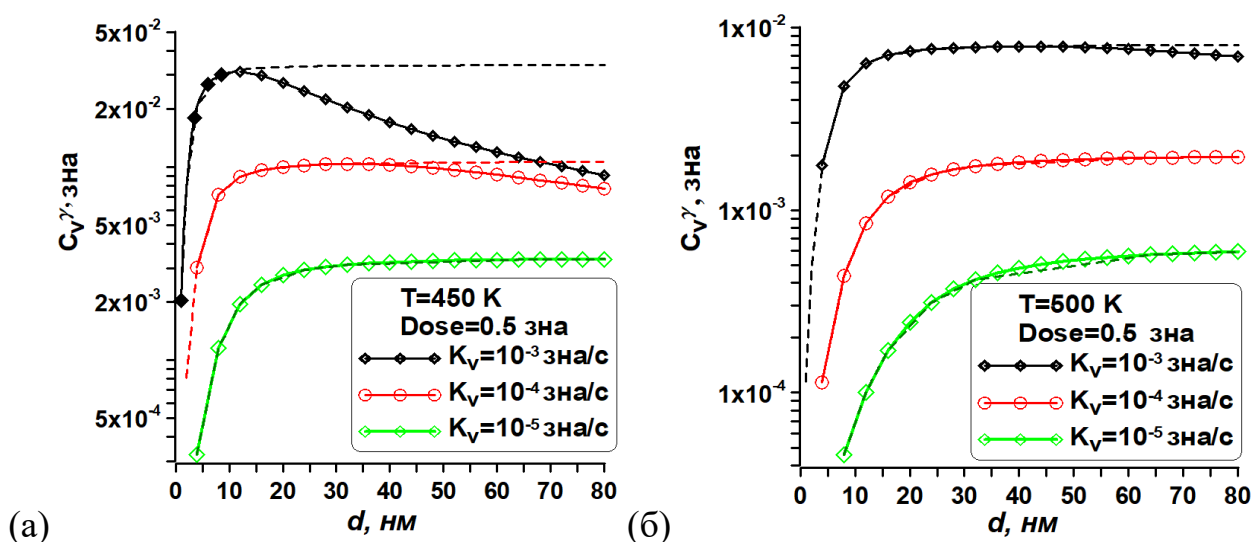


Рис. 4.7. Залежність концентрації вакансій від розміру зерна кристалічного нікелю для температур 450 К (а) та 500 К (б) і різних швидкостей генерації  $K_V$ .

Пунктирні криві відповідають розв'язкам квазістаціонарних рівнянь для відповідних  $K_V$

При високому  $K_V$  (наприклад, для  $10^{-3} \text{ зна/с}$ ) існує значне відхилення розрахункових результатів за (4.1)-(4.2) від стаціонарного випадку для частинок розміром більше 10  $\text{нм}$ . Для низьких  $K_V$  (наприклад,  $10^{-5} \text{ зна/с}$ ) стаціонарний випадок точно відповідає розв'язку кінетичних рівнянь (4.1)-(4.2) у широкому діапазоні розмірів. При більш високій температурі (рис. 4.7б) стаціонарні розв'язки збігаються з кінетичними майже скрізь, за винятком найбільших розмірів для найвищого  $K_V = 10^{-3} \text{ зна/с}$  (чорна крива на малюнку 4.7б). Отже, зменшення швидкості генерації дефектів  $K_V$  при однакових дозах призводить до зближення кривих концентрацій від розміру для різних  $K_V$ , а розмірна залежність концентрації вакансій при цьому прямує до квазістаціонарного випадку.

Криві з рис. 4.7 мають максимум, який зміщується у сторону більших розмірів з підвищенням температури або зменшенням  $K_V$ . Подібні результати були отримані для ОЦК-металів з використанням іншого підходу, зокрема моделі кластерної динаміки [140]. Автори спостерігали немонотонну залежність концентрації від розміру зерна в ОЦК-Fe і ОЦК-W при малих дозах опромінення і низьких

швидкостях утворення дефектів. Це демонструє, що навіть проста модель, як та, яку ми використали, може якісно описати еволюцію ГЦК-металів за аналогічних умов.

Ще раз розглянемо випадок швидкості генерації дефектів  $K_V = 10^{-3}$  зна/с на рис. 4.7 (чорні криві). Відповідно до формули (4.5) йому відповідає значення часу  $t=500$  с. При вищій температурі  $T=500$  К (рис. 4.7б) система виходить на стаціонарний стан протягом  $t=500$  с для всіх розмірів, що розглядаються. При більш низькій температурі  $T=450$  К (рис. 4.7а) система виходить на стаціонарний стан за цей час лише для малих розмірів (зокрема розмірів до 10 нм). Таким чином, для більших розмірів стаціонарний стан досягається довше або може не бути досягнутий протягом цього періоду часу. Це вказує на те, що менші частинки (розмір зерна менше 10 нм) досягають стаціонарного стану швидше, ніж великі, і це особливо помітно за нижчих температур.

На рис. 4.8 наведено розв'язки рівняння для різних температур, однакової швидкості генерації дефектів  $K_V = 10^{-3}$  зна/с і різних дозах опромінення. Для низьких температур (рис. 4.8а) залежно від дози опромінення можливі різні типи поведінки концентрації вакансій від розміру зерна – монотонний вихід на асимптотичне значення при великих дозах; немонотонна через максимум залежність від розмірів для малих доз. При збільшенні температури (рис. 4.8б) в залежності концентрації вакансій від розміру чітко простежується квадратичний зростання концентрації вакансій  $C_V \sim d^2$  для малих зерен і незалежність від розміру для великих зерен.

Для випадку високих температур (рис. 4.8в) залежність концентрації вакансій від розміру є монотонно зростаючою і може бути апроксимована для більшого інтервалу розмірів квадратичною залежністю:  $C_V \sim d^2$ .

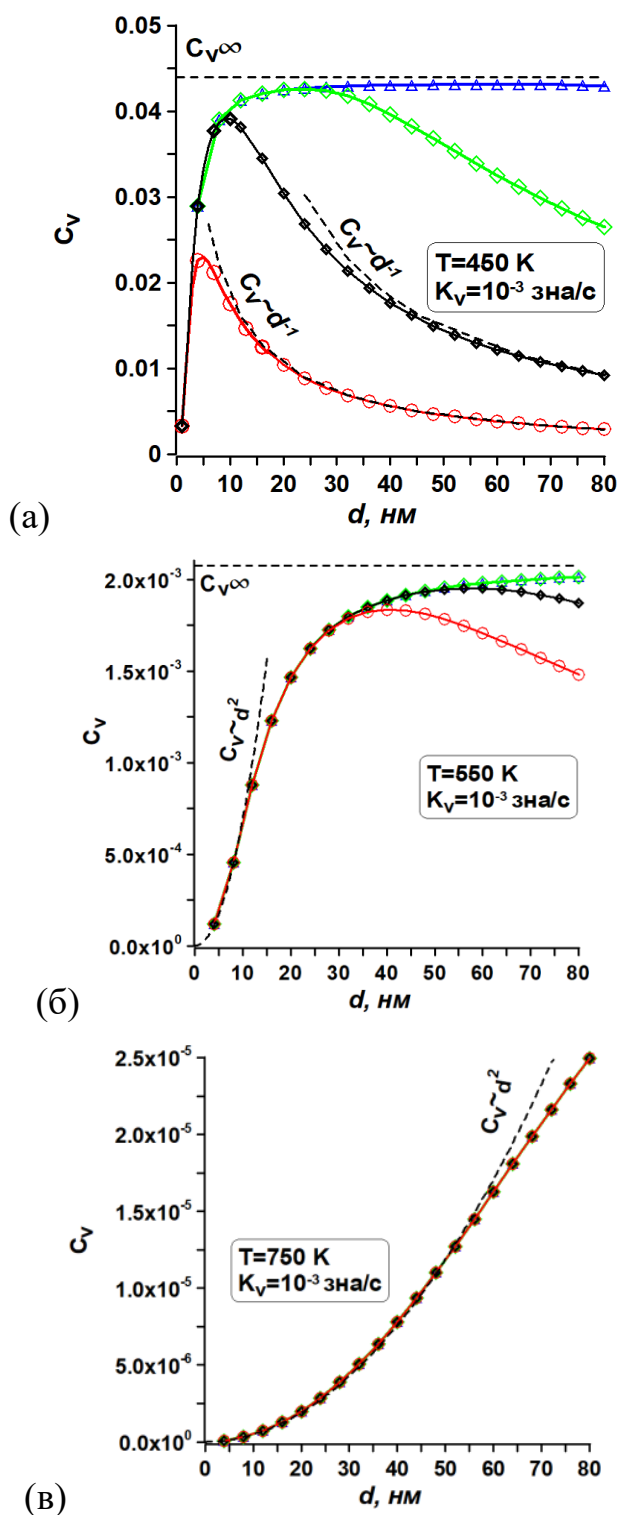


Рис. 4.8. Теоретична залежність концентрації вакансій від розміру зерна ГЦК-заліза для різних фіксованих температур, швидкостей  $K_V$  і доз опромінення  $Dose$ :  $Dose=0.05$  зна – червоні кола,  $Dose=0.5$  зна – чорні ромбики,  $Dose=5$  зна – зелені ромбики,  $Dose=50$  зна – сині трикутники. Горизонтальна пунктирна лінія на (б) відповідає розв’язку рівняння (4.1) для концентрації  $C_{V\infty}$  в масивному зразку (без поверхневої анігіляції) в стаціонарному випадку

Можна показати, що для малих наночастинок у випадку виконання умови  $RE \cdot K_V < K_{surf} \cdot D_V \cdot D_I$  (коли домінує анігіляція дефектів на поверхні зерна) вираз для концентрації вакансій стає наступним :

$$C_V \approx K_V / (K_{surf} \cdot D_V) = C_{0V} \cdot d^2. \quad (4.6)$$

Тут  $C_{0V} = K_V / (56.7 D_V)$  є коефіцієнтами пропорційності.

Вираз (4.6) для квазістаціонарного режиму підтверджується експериментально, але не завжди. Приміром, результати опромінених зразків Pd для дрібних зерен показують кореляцію між розміром зерна та густиною дефектів – поверхнева щільність дефектів зменшується в 4 рази, якщо розмір зерна зменшується від 80 нм до 40 нм. Але у найдрібніших зернах ( $d < 30$  нм) жодних дефектів не спостерігалось. Водночас, для розмірів зерен від 30 до 80 нм автори апроксимують поверхневу щільність дефектів лінійною залежністю, що в перерахунку на об'ємну густину дає можливість апроксимації залежністю виду  $C_V \sim d^{3/2}$  [30]. Проте, в роботі, опублікованій пізніше, дослідниками групи Вей [38], ті ж самі експериментальні дані порівнювались з залежністю типу  $C_V \sim d^2$  (4.6) і було аргументовано, що розрахунок за останнім виразом добре накладається на експериментальні дані.

Для низьких температур і низьких доз концентрація вакансій є спадною функцією від розміру частинок (рис. 4.7а і 4.4а-б). Якісне пояснення такого результату можна надати на основі наступних міркувань. Для коротких проміжків часу або низьких доз опромінення при низькій температурі в малих частинках для міжвузлових атомів переважає поверхнева анігіляція (третій доданок, який відповідає за поверхневу анігіляцію у рівнянні (4.2) значно більше другого доданка, який відповідає за рекомбінацію дефектів між собою). Чим менший розмір частинок (менша поверхня), тим більший цей третій член у рівнянні (4.2). Отже, розв'язок рівняння (4.2) для коротких проміжків часу показує, що чим менша частинка, тим вищий відсоток міжвузлових атомів, які анігілюють на поверхні, і тим нижча концентрація міжвузлових атомів усередині частинки (рис. 4.2б). Для зазначеного випадку вірним є і зворотне твердження: чим більший

розмір частинки (зерна), тим більші значення міжвузлових концентрацій  $C_i$  досягаються всередині частинки. Для вакансій (оскільки вони набагато повільніші, ніж міжвузлові через  $D_V$ ), у таких частинках переважає рекомбінація з міжвузловими атомами (другий член у рівнянні (4.1)). У результаті рішення рівняння (4.1) для коротких часів показує, що чим нижча концентрація міжвузлів усередині частинки, тим вище концентрація вакансій, тобто у менших частинках концентрація вакансій може бути вищою, ніж у більших.

Інше більш формальне пояснення можна дати на основі аналітичного розв'язку системи рівнянь (4.1)-(4.2). Аналітичний розв'язок для малих доз і досить великих частинок можна отримати за умови  $dC_i/dt=0$  у рівнянні (4.2) (перше плато для  $C_i$  на рис. 4.2 або 4.7) і нехтуючи в рівнянні (4.1) анігіляцією вакансій на поверхні:

$$dC_V/dt = K_V - RE \cdot C_i \cdot C_V, \quad (4.7)$$

$$0 = K_V - RE \cdot C_i \cdot C_V - K_{surf} \cdot D_I \cdot C_i, \quad (4.8)$$

Аналітичний розв'язок має такий вигляд:

$$C_V(t) = \{-D_I K_{surf} + (D_I^2 K_{surf}^2 + 2 D_I K_V K_{surf} RE t)^{1/2}\} / RE. \quad (4.9)$$

Гіперболічне наближення на рисунку 4.4а-б та 4.7а може бути отримано з аналітичного розв'язку (4.9) завдяки розкладу в ряд Тейлора:

$$C_V \approx A d^{1/2}. \quad (4.10)$$

Таким чином, поведінка міжвузлових атомів визначає специфічну залежність  $C_V$  від розміру при малих дозах опромінення (рис. 4.4 і 4.8). І хоча міжвузлові елементи мають нижчу концентрацію порівняно з вакансіями та роблять незначний внесок у термодинаміку ГЦК-металів під опроміненням, опис поведінки вакансій є неповним без урахування поведінки міжвузлів.

При порівнянні графіків на рисунках 4.7 і 4.8 стає очевидним, що зі збільшенням температури концентрації вакансій менше відхиляються від стаціонарного випадку при більших значеннях  $K_V$ . Отже, чим вища температура і менший  $K_V$ , тим точніше стаціонарний випадок описує характеристики опроміненого матеріалу.



### **4.3. Вплив точкових дефектів на формування і стабілізацію фаз при поліморфному перетворенні в нанокристалічному Fe**

#### **4.3.1. Модель фазового перетворення нанорозмірного порошку Fe під опроміненням**

Запропонуємо термодинамічний підхід для дослідження впливу дисперсії порошку, поверхневої енергії фаз і насичення вакансій на радіаційну стабільність і фазові зміни сферичних наночастинок Fe. Зокрема, нашою метою є дослідження фазового переходу від  $\gamma$ -Fe (ГЦК) до  $\alpha$ -Fe (ОЦК) під дією опромінення, які відбуваються при низьких температурах.

Чисте залізо (Fe) у своєму об'ємному твердому стані може існувати у трьох кристалографічних фазах:  $\alpha$ -фаза (об'ємноцентрована кубічна, ОЦК, стабільна нижче 1183 K),  $\gamma$ -фаза (гранецентрована кубічна, ГЦК, стабільна між 1183 K та 1665 K) та  $\delta$ -фаза (ОЦК, стабільна вище 1665 K). Однак у нанокристалічному залізі ця фазова поведінка стає більш складною через високе співвідношення поверхні до об'єму наночастинок, де міжфазні ефекти суттєво впливають на властивості матеріалу.

При таких розмірах в металевих наночастинках або плівках експериментально помітні фазові переходи викликані поверхневим ефектом. Відомим прикладом є наночастишки кобальту, які демонструють гранецентровану кубічну (ГЦК) фазу при 700 K замість гексагональної щільноупакованої (ГЦУ) структури, типової для об'ємного Co [10]. Це явище було експериментально перевірено та добре підтверджено теоретичними дослідженнями. Така поведінка є поширеною серед багатьох чистих металів і також може бути знайдена для заліза. Для заліза можливе перетворення з ОЦК в ГЦК фазу для розміру 2-10 нм при 300-600K [141].

На малюнку 4.9 представлена модель порошку під опроміненням, яка ілюструє обробку опроміненням і поліморфні фазові перетворення ансамблю наночастинок в інертному середовищі.

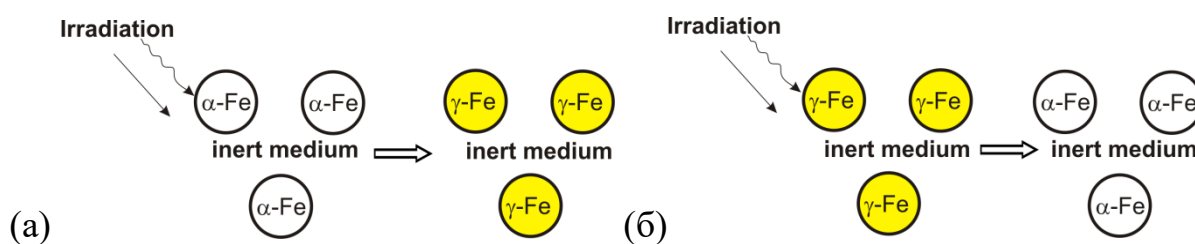


Рис. 4.9. Модель нанорозмірного порошку Fe під опроміненням, яке індукує поліморфне фазове перетворення нанопорошинок, розташованих в інертному середовищі: (а)  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ , (б)  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ . Тверді наночастинки Fe представлені у вигляді однакових сферичних кульок діаметром  $d$

Передбачається, що концентрація радіаційних точкових дефектів при характерних температурах перевищує концентрацію рівноважних дефектів і що інших стоків, крім поверхні частинки Fe, немає. Попередній кінетичний аналіз проведений у параграфах 4.1-4.2 показує, що більш рухливі міжвузлові атоми починають анігілювати на поверхні швидше за вакансії, а наступна в процесі зростання числа вакансій рекомбінація з ними приводить до їх майже повного зникнення. Приймаємо, що сценарій буде відповідати експериментам з дозами 5-10 зна. Наночастинки вважаються ізольованими, без обміну атомами між ними, і це робить насиченість вакансій всередині наночастинки основним фактором ефекту опромінення. Тому наш підхід використовуватиме термодинамічні розрахунки для визначення вільної енергії Гіббса наночастинки Fe в різних фазових станах з дефектами лише вакансійного типу.

#### 4.3.2. Термодинаміка моделі фазового перетворення нанорозмірного порошку Fe під опроміненням

Перейдемо до обговорення термодинамічних розрахунків. Для початку ми обчислимо зміну енергії при переворенні без урахування впливу опромінення. Зміна вільної енергії Гіббса частинки, яка представлена об'ємною рушійною силою для фазового переходу та доданком поверхневої енергії, може бути виражена таким чином:

$$\Delta G_p = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{surf} \quad (4.11)$$

$\Delta G_{bulk}$  представляє об'ємну зміну вільної енергії Гіббса, яка служить об'ємним термодинамічним стимулом для фазового переходу від однієї фази до іншої.  $\Delta G_{surf}$  представляє зміну поверхневої енергії під час фазового переходу.

Нехай  $N_0$  — кількість атомів у наночастинці Fe з радіусом  $R$ . Вільна енергія Гіббса частинки  $\alpha$ -Fe-фази  $G_\alpha$  записується як:

$$G_\alpha = N_0 g_\alpha + S_\alpha \sigma_\alpha \quad (4.12)$$

Повна вільна енергія Гіббса,  $G_\gamma$ , частинки  $\gamma$ -Fe-фази визначається виразом:

$$G_\gamma = N_0 g_\gamma + S_\gamma \sigma_\gamma \quad (4.13)$$

У цьому рівнянні  $g_\gamma$  ( $g_\alpha$ ) представляє об'ємну вільну енергію Гіббса на атом (об'ємну густину енергії)  $\gamma$ -фази ( $\alpha$ -фази), а  $\sigma_\gamma$  ( $\sigma_\alpha$ ) представляє питому поверхневу енергію (енергію на одиницю площі)  $\gamma$ -фази ( $\alpha$ -фази). Площі поверхні частинки задаються як  $S_\alpha = 4\pi R_\alpha^2$  і  $S_\gamma = 4\pi R_\gamma^2$  і залежать від атомної густини  $\alpha$ -фази та  $\gamma$ -фази відповідно.

Далі літери « $\alpha$ » і « $\gamma$ » вказують на відповідну фазу. Рівняння (4.11) для перетворення  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe можна переписати так:

$$\Delta G_p = G_\alpha - G_\gamma = N_0 (g_\alpha - g_\gamma) + S_\alpha \sigma_\alpha - S_\gamma \sigma_\gamma \quad (4.14)$$

При цьому, відповідно до рівняння (4.11),  $\Delta G_{bulk} = N_0 (g_\alpha - g_\gamma)$  і  $\Delta G_{surf} = S_\alpha \sigma_\alpha - S_\gamma \sigma_\gamma$ .

Щоб описати зміну енергії під час опромінення, нам потрібно включити ефекти насичення вакансіями, спричиненими опроміненням. Цього можна досягти шляхом модифікації виразу для зміни об'ємної вільної енергії Гіббса з врахуванням додаткової енергії, пов'язаної з насиченням дефектами. Введемо зміну вільної енергії Гіббса частинки під час опромінення  $\Delta G'$  і вільної енергії Гіббса  $\Delta G_{pd}$  для створення точкових дефектів у матеріалі.

Утворення дефектів змінює початковий стан і кінцеву стадію, що призводить до збільшення енергії наночастинки:  $G_\alpha + \Delta G_{pd}(\alpha)$  для наночастинки фази  $\alpha$ -Fe та  $G_\gamma + \Delta G_{pd}(\gamma)$  для наночастинки фази  $\gamma$ -Fe відповідно. Ми припускаємо, що вакансії присутні як у початковій, так і у вторинній фазах, які, як очікується, з'являються під час опромінення.

Вирази для енергій кожної з опроміненних фаз можна записати так:

$$G'_\alpha = N_0 g_\alpha + S_\alpha \sigma_\alpha + \Delta G_{pd}(\alpha),$$

$$G'_\gamma = N_0 g_\gamma + S_\gamma \sigma_\gamma + \Delta G_{pd}(\gamma).$$

Ці рівняння представляють модифіковані вільні енергії Гіббса для наночастинок фази  $\alpha$ -Fe та  $\gamma$ -Fe відповідно після врахування ефектів утворення дефектів.

Можна отримати зміну енергії  $\Delta G'$  для фазового перетворення  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe (рис. 4.9б) під опроміненням як:

$$\Delta G = G'_\alpha - G'_\gamma = N_0 (g_\alpha - g_\gamma) + S_\alpha \sigma_\alpha - S_\gamma \sigma_\gamma + \Delta G_{pd}(\alpha) - \Delta G_{pd}(\gamma). \quad (4.15)$$

Вводячи позначення,  $\Delta G_{pd} = \Delta G_{pd}(\alpha) - \Delta G_{pd}(\gamma)$ , останній вираз можна переписати так:

$$\Delta G = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{surf} + \Delta G_{pd}. \quad (4.16)$$

### 4.3.3. Критерій фазового перетворення

Фазовий перехід можливий термодинамічно, лише коли виконується співвідношення для зміни вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G_p < 0 \text{ — для наночастинки без опромінення.} \quad (4.17)$$

$$\Delta G < 0 \text{ — для наночастинки під опроміненням.} \quad (4.18)$$

Далі умова  $\Delta G < 0$  для ненульового діаметра частинок  $d$  (або  $N_0$ ) вказує на можливість фазового перетворення і використовується як критерій фазового перетворення.

Згідно виразу (4.18) умова стабільності фази  $\gamma$ -Fe під час опромінення відповідає енергетичному критерію  $G'_\gamma < G'_\alpha$ . Відповідно, термодинамічний критерій фазового переходу  $\gamma$ -Fe до  $\alpha$ -Fe в опроміненому випадку буде  $G'_\gamma > G'_\alpha$ . За відсутності опромінення умову стабільності фази  $\gamma$ -Fe можна записати як  $G_\gamma < G_\alpha$ .

#### 4.3.4. Енергія радіаційно-індукованих вакансій

У нашому випадку енергії точкових дефектів  $\Delta G_{pd}(\alpha)$  і  $\Delta G_{pd}(\gamma)$  залежать від концентрації вакансій (позначаються як  $C_v^\alpha$  і  $C_v^\gamma$ , відповідно) і можуть бути виражені наступним чином [41]:

$$\Delta G_{pd}(\alpha) = N_0 \{C_v^\alpha (\Delta H_f^\alpha - T\Delta S_f^\alpha) + \Delta H_{mix}^\alpha\},$$

$$\Delta G_{pd}(\gamma) = N_0 \{C_v^\gamma (\Delta H_f^\gamma - T\Delta S_f^\gamma) + \Delta H_{mix}^\gamma\},$$

де  $\Delta H_f$  – зміна ентальпії формування вакансії,  $\Delta S_f$  – зміна ентропії для утворення вакансії,  $\Delta H_{mix}$  – ідеальна ентропія змішування вакансій, яка може бути подана як:

$$\Delta H_{mix}^\alpha = k_B T (C_v^\alpha \ln C_v^\alpha + (1 - C_v^\alpha) \ln(1 - C_v^\alpha)),$$

$$\Delta H_{mix}^\gamma = k_B T (C_v^\gamma \ln C_v^\gamma + (1 - C_v^\gamma) \ln(1 - C_v^\gamma)).$$

Тут  $T$  – абсолютна температура,  $k_B$  – постійна Больцмана.

Як раніше було показано концентрації радіаційних дефектів від розміру визначаються рівняннями (4.1)-(4.2). Оскільки від поліморфного стану Fe залежать рухливість і кількість дефектів у матеріалі [142], то далі оцінимо дефекти для  $\alpha$ - і  $\gamma$ -фази Fe окремо. При цьому, згідно з попередніми розрахунками, радіаційні дефекти під опроміненням є переважно вакансіями всередині наночастинки, а в  $\alpha$ -фазі кількість вакансій для всіх температур буде меншою на декілька порядків ніж в  $\gamma$ -фазі. Тому можна знехтувати дефектами в ОЦК-фазі в наступних розрахунках і використовувати лише енергетичний вклад  $C_v^\gamma$ . Також з рис. 4.7а і 4.8а видно, що для  $K_V=10^{-3}$  зна/с, розмірів до 20 нм і дозах більше 5 зна при  $T=450-550$ К можна замість (4.1)-(4.2) використовувати стаціонарні рівняння. Тоді записуємо:

$$0 = K_V - RE \cdot C_i^\gamma \cdot C_v^\gamma - K_{surf} \cdot D_V \cdot C_v^\gamma,$$

$$0 = K_V - RE \cdot C_i^\gamma \cdot C_v^\gamma - K_{surf} \cdot D_I \cdot C_i^\gamma.$$

Звідки знаходимо, що:

$$C_v^\gamma = \frac{-D_I \cdot D_V \cdot K_{surf} + \sqrt{D_I \cdot D_V \cdot (D_I \cdot D_V \cdot K_{surf}^2 + 4 \cdot K_V \cdot RE)}}{2 \cdot D_V \cdot RE}. \quad (4.19)$$

Залежна від розміру поведінка радіаційних точкових дефектів ( $C_v^\gamma$ ) призводить до залежної від розміру поведінки  $\Delta G_{pd}$  і наночастинка з більшим розмірами повинна мати більший  $\Delta G_{pd}$  через підвищену концентрацію радіаційних

вакансій усередині частинки (і навпаки), яка не залежатиме від дози опромінення.

Термодинамічні дані, набір параметрів поверхневих енергій для заліза  $\sigma_\alpha$ ,  $\sigma_\gamma$ ,  $\sigma_{\alpha\gamma}$ , рушійна сила перетворення  $\Delta G_{bulk}$  і густина фаз були взяті з даними [50, 143-148] додатку Е.

Для графічного представлення результатів ми введемо густину енергії на атом таким чином:

$\Delta g_{bulk} = \Delta G_{bulk} / N_0 = g_\alpha - g_\gamma$  представляє зміну об'ємної енергії Гіббса,

$\Delta g_{surf} = \Delta G_{surf} / N_0$  представляє зміну поверхневої енергії вільної поверхні Гіббса,

$\Delta g_p = \Delta G_p / N_0$  представляє собою зміну повної енергії Гіббса частинки без опромінення,

$\Delta g' = \Delta G / N_0 = g'_\alpha - g'_\gamma$  представляє зміну повної енергії Гіббса частинки при опроміненні ( $g'_\alpha = G'_\alpha / N_0$ ,  $g'_\gamma = G'_\gamma / N_0$ ),

$\Delta g_{pd} = \Delta G_{pd} / N_0$  представляє собою зміну енергії утворення дефектів.

#### 4.3.5. Результати аналізу перетворення $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ під опроміненням у наночастинці

Представимо ситуацію, що ми досліджуємо фазове перетворення від  $\gamma\text{-Fe}$  до  $\alpha\text{-Fe}$  частинки для початкової однофазної наночастинки  $\gamma\text{-Fe}$ . Далі перевіримо критерій фазового перетворення для нанорозмірного матеріалу. і покажемо залежність зміни енергії від розміру  $d$ . Рис. 4.9 зображує вплив опромінення на фазовий перехід для температури 430К і показує три чіткі зони на основі змін енергії (4.9б): зона I –  $\Delta g < 0$ ,  $\Delta g_p < 0$ ; II зона –  $\Delta g < 0$ ,  $\Delta g_p > 0$ ; III зона –  $\Delta g > 0$ ,  $\Delta g_p > 0$ . Розмір перетворення для неопроміненої частинки виявляється приблизно  $d=5$  нм, для опроміненої – близько 2 нм.

З рис. 4.9а видно, що у зоні I, для малих наночастинок Fe, переважає вплив поверхневих енергій: поверхнева енергія фази  $\gamma\text{-Fe}$  нижча, ніж у фази  $\alpha\text{-Fe}$ , що робить фазу  $\gamma\text{-Fe}$  стабільною, в той час як фаза  $\alpha\text{-Fe}$  нестабільна. Для малих розмірів радіаційний вплив майже відсутній. У зоні II вплив радіації  $\Delta g_{pd}$  стає вагомим порівняно з об'ємним стимулом  $\Delta g_{bulk}$  і поверхневим вкладом  $\Delta g_{surf}$ . Тут

значно збільшується енергія частинки  $\gamma$ -Fe за рахунок появи великої кількості вакансій, що додатково стимулює можливість фазового перетворення, при цьому криві  $g_\alpha$ ,  $g'_\alpha$  вище  $g_\gamma$  але нижче  $g'_\gamma$ . В зоні III перетворення може відбутися, незалежно від того, чи є опромінення, чи ні, оскільки значення  $\Delta g_{bulk}$  більше за  $\Delta g_{surf}$  і цього достатньо навіть без вкладу  $\Delta g_{pd}$ . Проте цікаво, що в зоні III вклад  $\Delta g_{pd}$  значно переважає вклад  $\Delta g_{bulk}$  в  $\Delta g$  і це вказує на зменшення можливості перетворення частинки  $\gamma$ -Fe в  $\alpha$ -Fe (додаткову стабілізацію ОЦК-фази для великих розмірів за рахунок підйому рівня  $g'_\gamma$  відносно  $g_\alpha$ ).

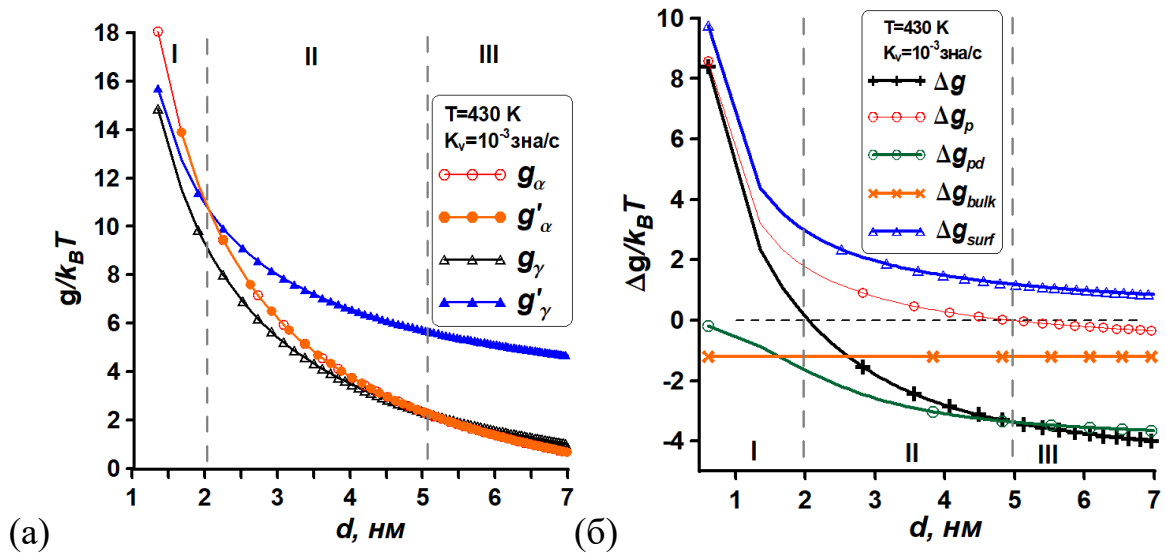


Рис. 4.9. Комплексна візуалізація енергетичних змін в нанокристалічному залізі під опроміненням. (а) – криві розмірних залежностей  $g_\alpha$  і  $g_\gamma$  до опромінення та  $g'_\alpha$  і  $g'_\gamma$  після опромінення; демонстрація трьох зон: зона I стабільної частинки  $\gamma$ -Fe як без так і під опроміненням (криві  $g_\gamma$  і  $g'_\gamma$  знаходяться нижче за криві  $g_\alpha$  і  $g'_\alpha$ ), проміжна зона II стабільної частинки  $\gamma$ -Fe без опромінення і стабільної частинки  $\alpha$ -Fe під опроміненням (криві  $g_\alpha$ ,  $g'_\alpha$  вище  $g_\gamma$  але нижче  $g'_\gamma$ ), III зона нестабільної частинки  $\gamma$ -Fe (криві  $g_\alpha$ ,  $g'_\alpha$  знаходяться нижче за криві  $g_\gamma$  і  $g'_\gamma$ ). (б) – зміни складових енергії

$\Delta G$  для фазового перетворення  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe точкових радіаційних дефектів і поверхневої енергії як функції розмірів  $d$

У зоні I, що відповідає стабільним частинкам  $\gamma$ -Fe малих розмірів, перетворення не може відбутися, так як  $\Delta g > 0$  і  $\Delta g_p > 0$ .

У зоні II може відбуватися фазове перетворення лише тоді, коли немає опромінення. Опромінення дає  $\Delta g < 0$  в той час, коли  $\Delta g_p > 0$  в зоні II.

У зоні III, що відповідає нестабільним частинкам  $\gamma$ -Fe великих розмірів, фазовий перехід  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe може відбуватися з опроміненням або без нього. У цій фазі ГЦК фаза є нестабільною, а ОЦК-фаза стабільною, оскільки  $\Delta g < 0$  і  $\Delta g_p < 0$ .

Можна зробити висновок, що опромінення зменшує зону ГЦК-фази до менших розмірів частинок Fe, одночасно розширюючи стабільну зону ОЦК-фази частинок до тих же розмірів, тобто опромінення призводить до виникнення радіаційно-індукованої зони II стабільних наночастинок  $\alpha$ -Fe під дією радіації.

Порівняння наших результатів із роботою Шена [41] показує відмінності в кількості областей фазової стабільності. Ми визначили лише три зони, Шен для фазового перетворення Si показує п'ять зон, а також доводить, що перетворення (в його роботі – аморфізація) проходить як для малих частинок, так і для великих, тобто існує великий проміжний діапазон розмірів, де перетворення неможливе.

Результати можна узагальнити для різних температур і розмірів частинок. Температурно-розмірна фазова діаграма Fe для заданого значення  $K_V$  зображена на рис. 4.10. Варто зазначити, що зони при  $T=430$  K на рис. 4.10 відповідають випадку рис. 4.9. Область I представляє зону стабільних частинок  $\gamma$ -Fe. Проміжна область II являє собою зону стабільних частинок  $\gamma$ -Fe без опромінення та стабільних частинок фази  $\alpha$ -Fe під опроміненням. Область III являє собою нестабільні частинки фази  $\gamma$ -Fe. Іншими словами, область III показує стан, де фаза  $\alpha$ -Fe є термодинамічно стійкою до фазових перетворень. Ця стабільність тільки збільшується за наявності опромінення, що вказує на існування фази  $\alpha$ -Fe при різних зовнішніх умовах.



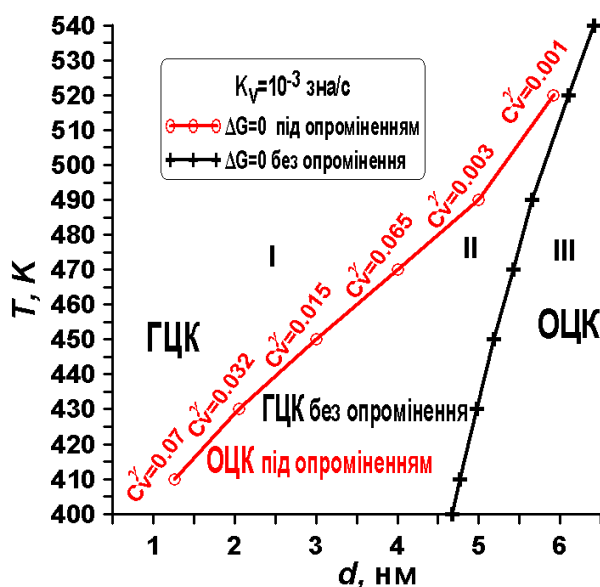


Рис. 4.10. Зображення залежної від розміру та температури діаграми стабільності фази  $\gamma$ -Fe для перетворення  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe під дією опромінення: область I – для стабільних наночастинок  $\gamma$ -Fe та нестабільних наночастинок  $\alpha$ -Fe; область II – для стабільних наночастинок  $\gamma$ -Fe без опромінення або нестабільних наночастинок  $\gamma$ -Fe під впливом опромінення; область III – для нестабільних наночастинок  $\gamma$ -Fe та стабільних наночастинок  $\alpha$ -Fe. Криві пояснюють екстремальні точки фазового переходу, що відповідають енергетичним критеріям  $\Delta G=0$  (червоні кола) та  $\Delta G_p=0$  (чорні хрестики). Крива  $\Delta G=0$  (червоні кола) показує характерні концентрації вакансій  $C_V^\gamma$  у фазі  $\gamma$ -Fe за фіксованих температур

Важливим уточненням до діаграми є обговорення концентрацій і меж впливу ефекту опромінення на перетворення. На рис.4.10 крім кривих, що відповідають за границі зон і областей, показані характерні концентрації для точок переходу  $\Delta g=0$  на цих кривих при певних температурах і розмірах. Область зони II демонструє, що опромінення впливає на фазові перетворення в нанозалізі, але тільки в дуже вузькому діапазоні розмірів. Наприклад, при температурі  $T=430$  К зона II має ширину лише 3 нм. У точці переходу  $d_I=2$  нм концентрація вакансій у фазі  $\gamma$ -Fe становить  $C_V^\gamma=3.2\%$ , тоді як фаза  $\alpha$ -Fe практично не має точкових дефектів, спричинених радіацією ( $C_V^\alpha \sim 10^{-6}$ ). Область II є вузькою за температурою. При  $T=530$  К зона II зникає: криві  $\Delta g$  та  $\Delta g_p$  майже збігаються, оскільки концентрації

радіаційних вакансій експоненційно знижуються з підвищенням температури. При  $T=410$  К, в концентрація радіаційних вакансій у частинках  $\alpha$ -Fe залишається незначною, в той час як у фазі  $\gamma$ -Fe вона значно зростає: для  $d_I=1.5$  нм  $C_V^{\gamma} = 7\%$ . Як результат, при низьких температурах запропонований підхід стає непридатним по двом причинам. За температур ближче до 400 К розміри частинок заліза зменшуються до меж застосування термодинаміки Гіббса, а також значно збільшуються значення концентрацій вакансій, які виходять за фізично розумні величини. Отже, за низьких температур представлений підхід стає непридатним для високих значень  $K_V$ . Тим не менш, стабілізація фази  $\alpha$ -Fe за низьких температур шляхом опромінення залишається можливою шляхом зниження швидкості утворення дефектів. На рисунку 4.11 узагальнено результати для менших швидкостей утворення дефектів  $K_V$ .

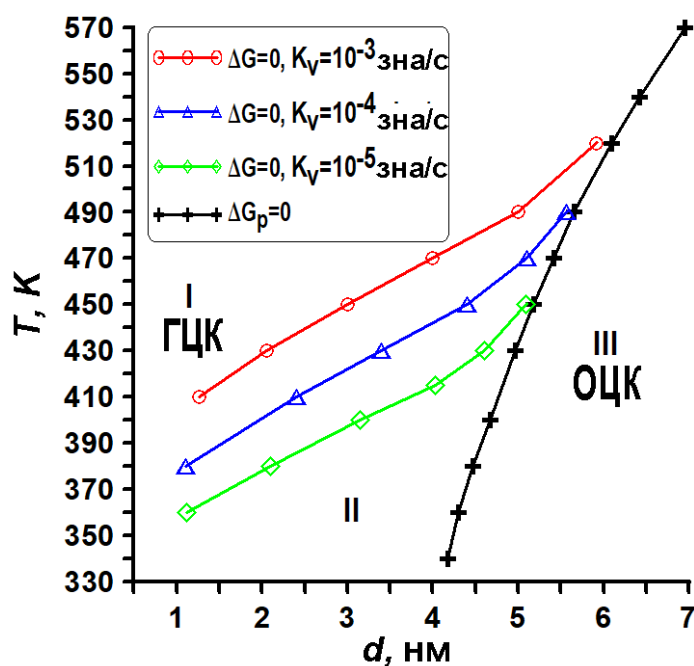


Рис. 4.11. Діаграма фазової стабільності наночастинок Fe, що залежить від розміру та температури, під час опромінення для різних швидкостей утворення дефектів ( $K_V$ ). Зниження швидкості утворення дефектів  $K_V$  призводить до прояву впливу опромінення на стабілізацію фази  $\alpha$ -Fe при нижчих температурах

Зменшення  $K_V$  (рис. 4.11) призводить до ефекту стабілізації фази  $\alpha$ -Fe, викликаного опроміненням, за нижчих температур. У середньому, десятикратне зниження  $K_V$  призводить до зсуву кривих  $\Delta G=0$  вниз приблизно на 30 K, а ширина зони прояву радіаційної стабілізації  $\alpha$ -Fe залишається близько 100 K за температурою і 3-4 нм за розміром в самому широкому місці. При цьому концентрація вакансій у фазі  $\gamma$ -Fe не перевищує 7%. Збільшення швидкості генерації дефектів для досягнення цього ефекту при вищих температурах є неможливим, оскільки  $K_V=10^{-3}$  зна/с вже є верхньою межею на практиці. Аналогічно, розширення області існування ефекту шляхом збільшення дози опромінення неможливе, оскільки – як було показано раніше – представлені результати вже відповідають стаціонарним умовам концентрації дефектів, тобто великим дозам опромінення.

Модель може бути покращена врахуванням фізики кластерів, накопичення продуктів випромінювання, розбухання, просторових розподілів дефектів.

#### **Висновки до розділу 4**

Виконано дослідження впливу опромінення на еволюцію радіаційних дефектів та накопичення дефектів у типовому ГЦК-металі на прикладі нанокристалічних Ni та Fe.

В рамках теорії хімічної кінетики обґрунтовано важливість врахування міжвузлових атомів і процесів рекомбінації дефектів у задачах визначення кількості радіаційних дефектів в зернистих матеріалах і наночастинках.

За допомогою розв'язання нестационарних рівнянь встановлено можливі залежності концентрацій радіаційних вакансій від часу опромінення, дози та розміру зерен (наночастинок). Отримано можливі ситуації, коли залежність концентрації вакансій від розміру зерна (або частинки) є:

- зростаючою пропорційно квадрату розміру (за високих температур і малих зерен, невеликих швидкостях генерації дефектів), основним чинником чого є поверхнева анігіляція дефектів;

- немонотонною зі зростанням, виходом на максимум і подальшим зменшенням з оберненою залежністю від розміру (для середніх температур), що забезпечується переважанням об'ємної рекомбінації або поверхневої анігіляції дефектів, залежно від ступеня дисперсності;
- незалежною від розміру (для великих зерен і низьких температур), що забезпечується великою інтенсивністю взаємодії дефектів і тривалим часом (дозою) опромінювання.

Найбільш дискусійні результати стосовно зменшення концентрації радіаційних вакансій з розміром та її немонотонної поведінки порівняно з відомими експериментальними даними, які аргументують коректність виконаних розрахунків.

Показано, що хоча міжвузлові атоми мають набагато нижчу концентрацію порівняно з вакансіями і роблять незначний внесок у термодинаміку ГЦК металів під час опромінення, опис поведінки вакансій є неповним без урахування їхньої поведінки. Це пояснюється тим, що саме поведінка і кількість міжвузлових сполук визначає специфічну залежність концентрації вакансій від розміру при малих дозах опромінення.

Удосконалено термодинамічний підхід Шена (T. D. Shen) до пояснення радіаційної стійкості нанокристалічної фази кремнія, шляхом розширення моделі на нестационарні випадки і металеві системи. Виконано апробацію удосконаленого підходу до визначення впливу радіаційно-індукованих точкових дефектів в нанокристалічному Fe на формування та стабілізацію ОЦК та ГЦК структур. Використано термодинамічний підхід Гіббса і розв'язання кінетичних рівнянь з урахуванням радіаційно-індукованих дефектів в різних фазах. Підтверджено вплив розміру на фазову стабільність нанокристалічних частинок Fe в діапазоні температур 350-530 К. Знайдено діапазон швидкостей генерації дефектів  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  зна/с і величин доз опромінення більше 5 зна, коли можлива розмірно-температурна зона шириною до 4 нм існування радіаційно обумовленої  $\alpha$ -фази в цьому інтервалі температур. Проміжна область звужується зі збільшенням температури. Максимальна температура і діапазон розмірів існування ефекту не

можуть бути збільшені за рахунок додаткових доз або збільшення швидкостей генерації дефектів, проте зменшенням швидкості генерації дефектів можливо зсунути зони стабілізації фази  $\alpha$ -Fe до нижчих температур.

Результати узагальнено для різних розмірів частинок, температур та швидкостей генерації дефектів шляхом побудови розмірно-температурної діаграми фазової стабільності нанокристалічного Fe під впливом опромінення. Діаграма ілюструє стабільні фази з трьома областями для наночастинок Fe під впливом опромінення та екстремальними точками (кривими) фазових переходів.

Основні результати наукового дослідження опубліковані автором у наукових працях [148 – 149, 50].

## РОЗДІЛ 5

### ОСОБЛИВОСТІ РОЗМІРНО-ІНДУКОВАНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ГІСТЕРЕЗИСУ УТВОРЕННЯ ФАЗ У ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКАХ

#### 5.1. Кінетика формування фаз в нанопорошку під час циклічної зміни температури – температурний гістерезис поліморфного перетворення в нанопорошку Fe

##### 5.1.1. Механізми фазового перетворення і їх термодинаміка

В цьому розділі ми аргументуємо, що можливе існування специфічного для наносистем розмірно-обумовленого гістерезису при зміні температури, що індукується розмірним впливом, який можна застосовувати як альтернативу магнітному гістерезису в феромагнітних матеріалах.

Розглянемо зміни нанопорошка Fe під час фазового переходу першого роду. Нагадаємо, що Fe у твердому стані має три основні модифікації: ОЦК  $\alpha$ -фаза для діапазону  $T < 1184\text{K}$ , ГЦК  $\gamma$ -фаза в проміжку  $1184\text{K} < T < 1665\text{K}$ ,  $\delta$ -фаза для діапазону  $T > 1665\text{K}$  [135, 139]. При зміні температури нанопорошинок можуть бути досягнуті енергетичні умови для порошку, при яких можливий поліморфний фазовий перехід  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  та в зворотному напрямку.

Для початку розглянемо зміни, які можливі для кожної наночастинки окремо. Нехай на початку кожна наночастинка являє собою  $\alpha$ -фазу, а потім вона переходить до метастабільного стану ( $\alpha$ -фаза є стійкою при малих температурах, а  $\gamma$ -фаза – при великих).

Опишемо спочатку термодинамічний вигляд потенціалу Гіббса для неперетвореної частинки. Наші оцінки справедливі для обрахування змін потенціалу Гіббса  $G(T)$  при фіксованому тиску. При фіксованій температурі  $T$ , повну енергію  $G_\omega$  стартової  $\alpha$ -фазної порошинки можна записати як:

$$G_\alpha = N_0 g_\alpha + f_\alpha N_0^{2/3} \sigma_\alpha. \quad (5.1)$$

Тут  $N_0$  – число атомів в порошинці,  $g_\alpha$  – густина  $\alpha$ -фазного потенціалу Гіббса,  $\sigma_\alpha$  – енергія поверхні  $\alpha$ -фази,  $f_\alpha N_0^{2/3}$  – число атомів на поверхні,  $f_\alpha$  – так званий геометричний фактор, що відповідає за форму.

Виразимо потенціал Гіббса для порошинки, що зазнала повного переходу в  $\gamma$ -фазу:

$$G_\gamma = N_0 g_\gamma + f_\gamma N_0^{2/3} \sigma_\gamma, \quad (5.2)$$

В якості наближення залежності від температури для об'ємної рушійної сили  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  перетворення може використовуватись формула [147]:

$$\Delta g = g_{\infty\gamma} - g_{\infty\alpha} = -0.00365 \cdot k_B T^2 - 10.3952 \cdot k_B T + k_B \cdot 7191.1424 \text{ Дж.}$$

Під час  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазового переходу можливі фазові перетворення, які ідуть за різними конфігураційними шляхами фазоутворення в геометрії частинки (рис. 5.1). Геометрія перетворення обумовлена конкретними величинами енергій поверхонь системи.

Поглянемо на енергію однієї частинки, яка зв'язана із зародкоутворенням нової  $\gamma$ -фази в  $\alpha$ -фазі при структурному переході залізного порошку при зміні температури. Враховуючи набір параметрів джерел [147, 145, 99-104], можна оцінити вільну енергію Гіббса переходів  $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$  за ізобарних умов:  $\sigma_{\gamma\alpha} = 4 \cdot 10^{-2}$  Дж·м<sup>-2</sup>,  $\sigma_\alpha = 2.21$  Дж·м<sup>-2</sup>,  $\sigma_\gamma = 2.17$  Дж·м<sup>-2</sup>. Для Fe  $\sigma_\gamma < \sigma_\alpha$  і  $\sigma_{\alpha\gamma} < \sigma_\gamma$ . Випадок гомогенного зародкоутворення при переході  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ , коли двофазна частинка являє собою морфологію ядро–оболонка з  $\gamma$ -фазою всередині і  $\alpha$ -Fe оболонкою, дасть вищу температуру переходу для нанопорошинки ніж навіть для випадку перетворення нескінченного зразку, оскільки необхідно буде збільшувати температуру, щоб потенціал у кінцевій точці став від'ємним. В той же час повинні спрацювати інші два механізми (рис. 5.1): перетворення за гетерогенним механізмом з рис. 5.1 проходить без енергетичного бар'єру, а зростання за сочевицеподібним механізмом показує майже таку саму величину мінімуму зі стабільним станом в кінці, хоча із істотним бар'єром (який при зміні на декілька градусів вгору значно зменшується).

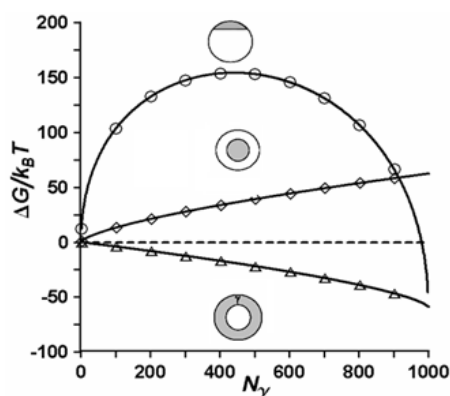


Рис. 5.1. Поведінка зміни потенціалу Гіббса  $\Delta G$  при перетворенні  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe від розміру нової фази для нанонопоорошку розрахована для різних механізмів зародкоутворення при одній і тій же температурі переходу в об'ємному зразку  $T=1183\text{K}$ . Сірим кольором позначено зародки нової  $\gamma$ -фази

Отже біглий термодинамічний аналіз енергій поверхонь фаз заліза дає, що наночастинці Fe вигідно перетворюватись в одну сторону за гетерогенним механізмом, а при оберненому перетворенні за гомогенним. Компромісний між гомогенним та гетерогенним варіантами фазоутворення є випадок за лінзоподібним механізмом з пошаровим зростанням нової фази. Такий механізм (рис. 5.2) буде і зручний нам, оскільки не потребуватиме додаткового аналізу типу зародкоутворення у зворотному напрямі.

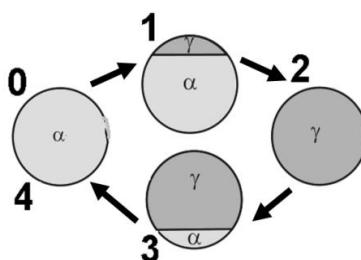


Рис. 5.2. Модель повного  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  фазового перетворення при температурному циклуванні 01234 в наночастинці за механізмом пошарового зростання епітаксiального типу нової фази. Шлях 012 – пряме перетворення, шлях 234 – зворотне перетворення

Зробимо аналіз термодинаміки випадку сочевицеподібного зростання зародка. Запишемо вигляд  $G_{\alpha\gamma}$  потенціалу Гіббса для двофазної конфігурації, коли



$\gamma$ -Fe фаза зароджується. Якщо зміна енергії  $\Delta G(N_\gamma)$  наночастинки пов'язана з формуванням нового зародка, тоді:

$$\Delta G(N_\gamma) = G_{\alpha\gamma} - G_\alpha = N_\gamma (g_{\infty\gamma} - g_{\infty\alpha}) + S'_\gamma \sigma_\gamma + S_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} + (S'_\alpha - S_\alpha) \sigma_\alpha. \quad (5.3)$$

Тут,  $N_\alpha$  і  $N_\gamma = N_0 - N_\alpha$  – це кількість атомів у  $\alpha$ -Fe і  $\gamma$ -Fe фазах, відповідно;  $\sigma_{\alpha\gamma}$  і  $S_{\alpha\gamma}$  є величинами міжфазної енергії і площі на межі  $\alpha$ -Fe і  $\gamma$ -Fe фаз, відповідно. Величини  $S'_\gamma$  і  $S'_\alpha$  є площами зовнішніх ділянок поверхні відповідних фаз частинки при перетворенні.

Площі поверхонь  $S_\alpha$ ,  $S_\gamma$ ,  $S'_\gamma$ ,  $S'_\alpha$ ,  $S_{\alpha\gamma}$  взяті температурно-залежними величинами. У наступному  $S_{\alpha\gamma}$  обчислена при фіксованих  $R$ , кількості атомів  $N_\gamma$  і відповідних значень радіусу  $r$   $\alpha$ - $\gamma$  міжфазної поверхні як  $S_{\alpha\gamma} = \pi r^2$ . При цьому слід розрізняти два випадки: 1) коли об'єм нової фази менше, ніж половина об'єму наночастинки, та 2) коли об'єм нової фази більше, ніж половина об'єму наночастинки. Геометрія дає наступні рівняння для взаємозв'язку  $R$  і  $r$ :

$$1/3\pi(R - \sqrt{R^2 - r^2})^2 \cdot (2R - \sqrt{R^2 - r^2}) = N_\gamma / n \quad \text{для випадку i)} \quad \text{та}$$

$$4/3\pi R^3 - 1/3\pi(R - \sqrt{R^2 - r^2})^2 \cdot (2R - \sqrt{R^2 - r^2}) = N_\gamma / n \quad \text{для випадку ii)}.$$

Значення  $S'_\gamma$ ,  $S'_\alpha$  визначаються системою рівнянь з урахуванням закону збереження  $N_\gamma + N_\alpha = N_0$ :  $S'_\gamma = 2\pi(R^2 - R\sqrt{R^2 - r^2})$  – для випадку 1) та  $S'_\gamma = 4\pi R^2 - 2\pi(R^2 - R\sqrt{R^2 - r^2})$  – для випадку 2).

Покажемо залежності  $\Delta G$  від  $N_\gamma$  при різних фіксованих значеннях  $T$  і  $N_0$ . Результати обчислень показані на рис. 5.3а. Криві показують наступні випадки: фазовий перехід неможливий при  $T = 1130\text{K}$ ;  $\alpha$ -Fe $\leftrightarrow\gamma$ -Fe перехід можливий при  $T = 1160\text{ K}$ , і для більш високих температур. Для  $T = 1183\text{K}$  (температура перетворення в масивному образку) бар'єр зародкоутворення становить близько  $16.5k_B T$ , а критичний розмір зародка нової  $\gamma$ -фази, відповідно  $N_\gamma = 504$  атомів. З умови  $\Delta G < 0$  можна отримати температури фазового перетворення і для інших розмірів порошинок (рис. 5.3б).

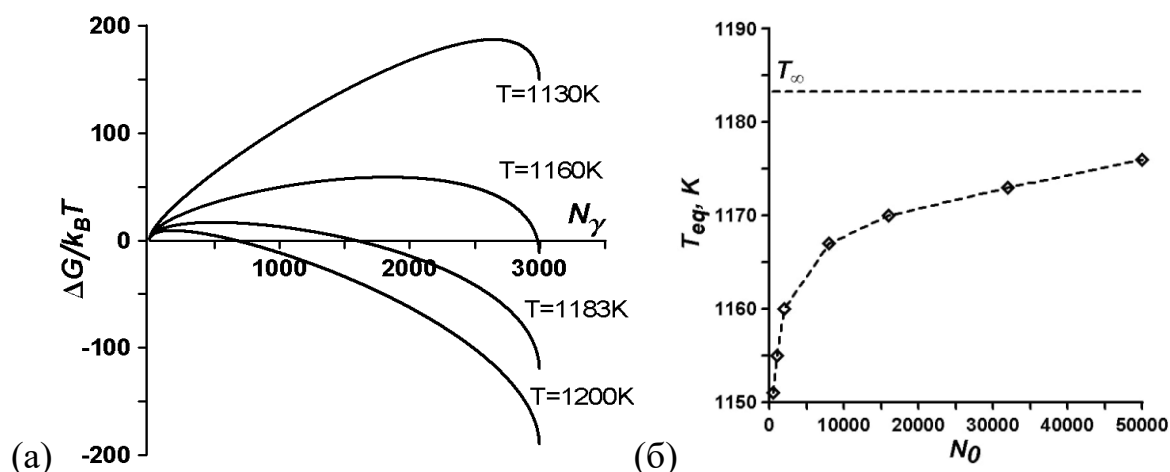


Рис. 5.3. (а) – зміна вільної енергії Гіббса в залежності від розміру зародка (числа атомів у складі  $\gamma$ -Fe) при різних фіксованих температурах в частинці, кількість атомів у якій  $N_0 = 3000$ . Нульова точка означає початковий стан –  $\alpha$ -Fe, останні точки всіх кривих відповідають повністю перетвореній в  $\gamma$ -Fe частинці. (б) – розмірно-залежна температура поліморфного перетворення  $\alpha$ -Fe $\leftrightarrow$  $\gamma$ -Fe, знайдена із критерію  $\Delta G < 0$

Заслугує на увагу те, що форма кривої  $\Delta G$  (рис. 5.3) при прямому і зворотному перетворенні завжди буде давати бар'єр зародкоутворення. Згідно з [1, 150, 151] емпірично зародкоутворення можливе за реальний час, лише якщо висота бар'єру не більше  $70k_B T$ , а якщо бар'єр знижується до одиниць  $k_B T$ , то зародкоутворення відбувається миттєво. При вивченні кінетики утворення нової фази в наночастинках [152] було показано, що максимум середньої енергії зародка нової фази утворюється пізніше по часу для частинок меншого розміру і можливе уповільнення всіх характеристик процесу фазоутворення. Таким чином, фазоутворення в наночастинках контролюється розмірно-обумовленими особливостями як термодинаміки, так і кінетики наносистеми.

У порівнянні з об'ємними випадками для наночастинки Fe з'являється можливість існування метастабільної  $\gamma$ -фази (наприклад, при  $N_\gamma=3000$  і  $T=1130\text{K}$  на рис. 5.3) замість стабільної у зв'язку з наявністю енергетичного бар'єру зародкоутворення, який може бути використаний у нанотехнології в якості

додаткового способу впливу (заборони перетворення) при поліпшенні фізичних властивостей матеріалів.

### 5.1.2. Аналіз кінетики ансамблю порошинок

Зробимо аналіз поліморфних  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  перетворень нанопорошку Fe з числом атомів  $500\text{-}10^4$  одиниць, діаметри яких 3-10 нм, і можна застосувати термодинамічні правила.

Опишемо додаткові обмеження моделі. Ізоляція порошинок буде забезпечуватись певним інертним середовищем (наприклад, як в [58]), в якому знаходиться кожна з частинок і не дотикається інших. Приймаємо для наночастинок, що вони мають монодисперсний за розмірами розподіл. Таким чином кожна частинка нанопорошку має однакове число атомів Fe (рис. 5.4). Випадки деяких інших розподілів за розміром, а також іншу форму частинок будуть розглянуті як додаткові припущення і теж представлені нижче.

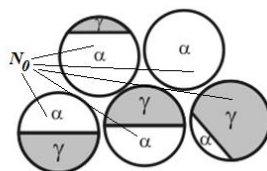


Рис. 5.4. Зображення стану порошку під час температурного циклу: ансамбль частинок однакового розміру  $N_0$ . В кожній наночастинці може утворитися тільки один зародок нової фази. В кожній частинці зародок нової фази може мати свій окремий розмір

Для опису характеристик нанопорошку як цілого, що складається з ізольованих поодиноких наночастинок, необхідний статистичний підхід. Нехай  $f(N_\gamma, t)$  – функція розмірного розподілу, що відповідає числу зародків нової фази, які складаються з кількості  $N_\gamma$  атомів у момент часу  $t$ , за розмірами. Задамо правило зміни з часом температури нанопорошку:  $T = T(t) = T_0 + \left| \frac{dT}{dt} \right| \cdot t$ ,  $\left| \frac{dT}{dt} \right| = v$ . Ансамбль порошинок еволюціонуватиме в часі під впливом зміни термодинамічних умов, але

з врахуванням кінетичних особливостей, розрахованих з рівняння виду «master equation»:

$$\frac{\partial f(N_\gamma)}{\partial t} = f(N_\gamma - 1) \nu_+(N_\gamma - 1) + (N_\gamma + 1) \nu_-(N_\gamma + 1) - (N_\gamma) \{ \nu_-(N_\gamma) + \nu_+(N_\gamma) \}. \quad (5.6)$$

Тут  $\nu_+(N_\gamma) \equiv \nu_+(N_\gamma, T)$ ,  $\nu_-(N_\gamma) \equiv \nu_-(N_\gamma, T)$  – частотні величини, що відповідають за приєднання і від’єднання атомів до кластеру нової фази розміром  $N_\gamma$  відповідно. Вони зв’язані між собою співвідношенням:

$$\nu_-(N_\gamma) = \nu_+(N_\gamma) \exp \left[ \frac{\Delta G(N_\gamma) - \Delta G(N_\gamma - 1)}{k_B T} \right]. \quad (5.7)$$

Далі ми робимо припущення що  $\nu_+(N)$  пропорційне поверхні зародка  $S_{\alpha\gamma}$ , тому  $\nu_+(N_\gamma) = D \cdot N_{\alpha\gamma}$ . При цьому  $D$  є параметром матеріалу, а також залежить від форми зародка та механізму фазоутворення, оскільки  $N_{\alpha\gamma} = S_{\alpha\gamma} \cdot n^{2/3}$ , де  $n$  – об’ємна густина атомів у зародку  $\gamma$ -фази.

Правило збереження числа частинок у нанопорошку визначає умови на межах для  $f(N_\gamma, t)$ . При цьому враховується припущення, що в одній частинці знаходиться лише один зародок:

$$f(N_{\min}, \tau) = Z - \sum_{N_\gamma=N_{\min}+1}^{N_{\max}} f(N_\gamma, \tau), \quad f(N_\gamma, \tau=0) = \begin{cases} Z, & N_\gamma = N_{\min} \\ 0, & N_\gamma \neq N_{\min} \end{cases}. \quad (5.8)$$

Параметр  $N_{\min}$  визначає мінімальне можливе число атомів у  $\gamma$ -фазному зародку,  $N_{\max} = N_0$  – максимальне число атомів в кожній порошинці,  $Z$  – число наночастинок у порошку. Рівняння (5.6) на межі з  $N_{\max}$  матиме вигляд:

$$\frac{\partial f(N_{\max}, t)}{\partial t} = f(N_{\max} - 1, t) \cdot \nu_+(N_{\max} - 1) - f(N_{\max}, t) \cdot \nu_-(N_{\max}). \quad (5.9)$$

З погляду на енергію ймовірність появи декількох нових границь фаз в порівнянні з появою однієї границі менш імовірна. В теорії зародкоутворення, ймовірність події утворення зародку  $p$  від бар’єру зародкоутворення  $\Delta G^*$  виглядає наступним чином:  $p \sim \exp(-\Delta G^*/k_B T)$ . Одночасне створення декількох зародків в одній порошинці менш імовірна подія, тому що в цьому випадку величина  $\Delta G^*$  буде більша.

Основна задача кінетики нашої моделі є опис еволюції параметрів, які визначаються експериментально. Найважливішою і зручною з таких величин для нас буде об'ємна доля нової фази  $\rho$ :

$$\rho = \frac{\sum_{N_\gamma=N_{\min}+1}^{N_{\max}} N_\gamma \cdot f(N_\gamma, \tau)}{N_0 Z}. \quad (5.10)$$

Обговоримо знаходження функції для рівноважного розподілу за розміром  $f_{eq}(N, t)$ . Приймемо, що вона дорівнює числу кластерів перетвореної фази, які мають  $N_\gamma$  атомів за температури  $T$ .

Використаємо розподіл Больцмана при певній фіксованій температурі  $T$ , для знаходження статистично  $f_{eq}(N, T)$ :

$$f_{eq}(N, \tau) = \frac{Z}{\sum_{N=N_{\min}}^{N_{\max}} \exp(-\Delta G(N, T)/k_B T)} \cdot \exp(-\Delta G(N, T)/k_B T). \quad (5.11)$$

Для будь-яких температур величину рівноважної об'ємної долі  $\rho$  нової фази розраховується за формулою (5.10):

$$\rho_{eq} = \frac{\sum_{N=N_{\min}}^{N_{\max}} N \cdot f_{eq}(N, \tau)}{N_0 Z}. \quad (5.12)$$

Далі, ми продемонструємо еволюцію об'ємної долі нової фази  $\rho$  за формулою (5.10) в процесі температурного циклу з рівномірною зміною температури зі швидкістю  $\nu$  для різних розмірах  $N_0$  порошинок в системі.

Процес такого фазового переходу представляє собою структурну релаксацію, яка пов'язана з бажанням системи залишитися в рівноважному стані.

Розрахунки були проведені для наступного підбору параметрів:  $N_{\min}=2$ ;  $Z=10^{10}$ ;  $k_B=1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>,  $\sigma_{\gamma\alpha}=4 \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>-2</sup>,  $\sigma_\alpha=2.21$  Дж/м<sup>-2</sup>,  $\sigma_\gamma=2.17$  Дж/м<sup>-2</sup>,  $D=10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Швидкість циклування  $\nu$  вибиралась постійною окремою величиною з діапазону швидкостей зміни температури від  $10^{-3}$  до 8 К/с, що значно менше ніж в [67], але близька до значень експерименту [58].

Проілюструємо тепер кінетику поліморфного переходу в нанопорошку під час циклічної зміни температури для ансамблю частинок розміром  $N_0$ . Як і раніше передбачається, що в кожній наночастинці може бути сформований тільки один зародок нової фази і знову будемо вважати, що наночастинки характеризуються монодисперсним розподілом за розмірами. Такий ансамбль наночастинок піддається нагріванню і охолодженню. Ми будемо починати при низьких температурах і збільшувати температуру з постійною кінцевою швидкістю (нагрівання). Потім ми перестанемо змінювати температуру в деякій точці і будемо знижувати температуру (охолодження) з тією ж швидкістю. Один цикл передбачає повну зміну температури від деякого початкового значення і назад в ту ж точку.

Зміна об'ємної частки  $\gamma$ -Fe фази частинок у температурному циклі представлена на рис. 5.5а. Як видно на рис. 5.5, температурне циклування  $900\text{K} \leftrightarrow 1300\text{K}$  призводить до петлеподібної поведінки  $\rho(t)$ .

Нестационарні розв'язки кінетичного рівняння для значень функції  $f_{eq}(N, T)$  та  $\rho(T)$  демонструють гістерезис, пов'язаний зі швидкістю релаксації системи в змінному зовнішньому температурному полі. Цей гістерезис є кінетичним та залежить від розміру. Залежний від розміру кінетичний процес накладається на залежну від розміру температуру перетворення. Згідно з рис. 5.5б, чим вища швидкість термоциклування, тим ширша петля гістерезису. Температура змінюється з достатньо високою швидкістю і в системі переважає фактор кінетичної релаксації, термодинамічна рівновага не встигає встановитися. Якщо швидкість зміни температури буде близька до нуля, то температура перетворення для нанопорошку зведеться до рівноважного значення при температурі  $T_{eq}$ . Враховуючи, що зі збільшенням розміру наночастинки росте і температура перетворення, то з рис. 5.5в по кривим зворотного перетворення видно, що чим більша наночастинка, тим більше часу за рахунок інертності системи потрібно їй для досягнення термодинамічної рівноваги. Введемо, як простий критерій фазового переходу в кінетиці розглянутого процесу умову, що визначає здійснення переходу, якщо половина об'єму перетворилась в нову фазу, тобто при  $\rho = 0.5$ . Цей критерій визначає значення температури прямого переходу  $T_R$  на правій гілці петлі

гістерезису (при нагріванні) і, аналогічно, температуру зворотного переходу  $T_L$ , на лівій гілці (при охолодженні). Різниця  $T_R - T_L$  є шириною петлі гістерезису, яка є функцією від розміру і швидкості  $\nu$  (рис. 5.5б). Крива рівноважних значень  $\rho_{eq}$  знайдена за допомогою рівняння. (5.12) для кожної фіксованої температури і нульової швидкості  $\nu=0$ .

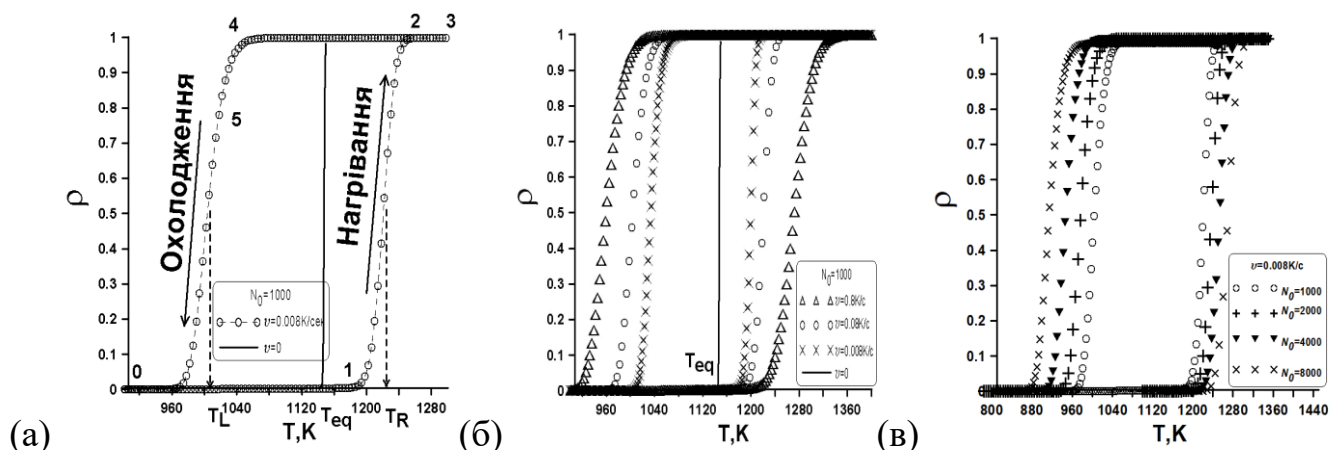


Рис. 5.5. Зміна об'ємної частки в залежності від температури при фіксованій швидкості  $\nu=0.008 \text{ K/c}$  зміни температури для частинок одного розміру (а), для різних швидкостей циклування і одного розміру (б), для різних розмірів при однаковій швидкості  $\nu$  (в). Суцільна крива відповідає визначеному рівнянням (5.12) рівноважному значенню  $\rho_{eq}$  для кожної фіксованої температури при нульовій швидкості  $\nu=0$

Встановлені характеристики фазового перетворення дозволяють знаходити величини, що краще характеризуватимуть велику статистику розрахунків:

- відносну ширину гістерезисної петлі  $\delta = (T_R - T_L)/T_{eq}$ ;
- величину переохолодження  $\delta_L = (T_{eq} - T_L)/T_{eq}$ , показану на рис. 5.6а;
- величину перегріву  $\delta_R = (T_R - T_{eq})/T_{eq}$ , показану на рис. 5.6б.

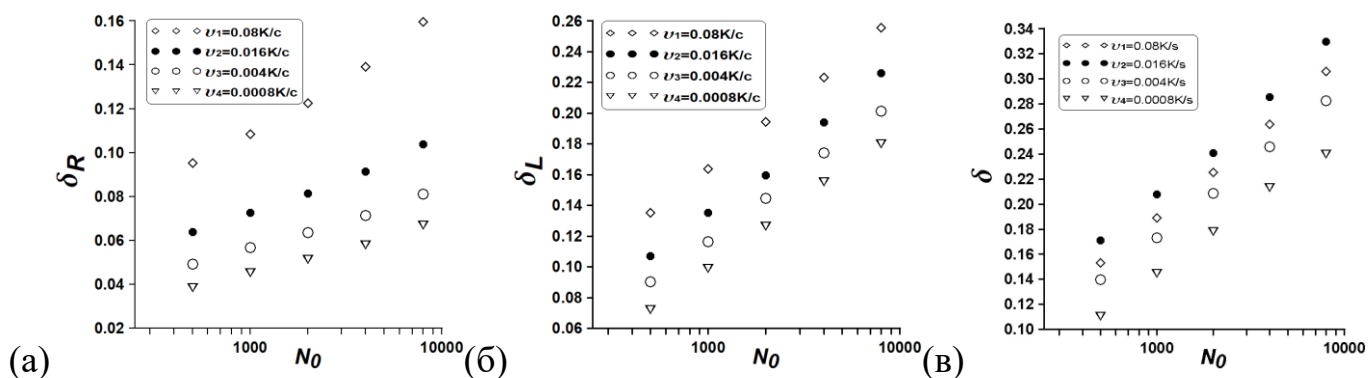


Рис. 5.6. Величини перегріву (а), переохолодження (б) і ширини петлі об'ємної частки  $\rho$  (в) у циклі температурного гістерезису для різних розмірів частинок в нанопорошку при різних швидкостях циклування

Аналіз для набору порошоків з частинками різного розміру показує ефект звуження ширини гістерезису зі зменшенням розміру частинок наносистеми. При цьому ця залежність добре апроксимується прямою лінією від  $N_0$  в логарифмічному масштабі, а самі залежності можна представити у вигляді:

$$\delta = k(\nu) \ln(N_0) + a_I(\nu), \quad \delta_R = k_R(\nu) \ln(N_0) + a_R(\nu), \quad \delta_L = k_L(\nu) \ln(N_0) + a_L(\nu) \quad (5.13)$$

Значення кутів нахилу цих ліній теж визначені. Формально, повинні виконуватись такі умови:  $k(\nu) = 0.00442 \ln(\nu) + 0.076481$ ,  $k_R(\nu) = 0.00277 \ln(\nu) + 0.027989$ ,  $k_L(\nu) = 0.00097 \ln(\nu) + 0.046104$ . Знаючи формули для нахилу кривих  $k$  і значення параметрів для одного конкретного циклу (конкретних  $N_0$  і  $\nu$ ) можна знайти всі точки на лінії для конкретної швидкості  $\nu$ .

## 5.2. Розрахунок критичного пересичення при термоциклуванні – модель напівсферичних частинок Fe на підложці острівкової плівки

### 5.2.1. Розрахунок температурного гістерезису для острівкової плівки

В реальних експериментах часто приходиться мати справу з порошком, що представляє собою частинки, які знаходяться на спеціальній підкладці з графіту, кремнію, або іншого інертного матеріалу. Нашу модель температурного гістерезису в залізі можна модифікувати для цього випадку замінивши геометрію ізольованих сферичних частинок на частинки, що представляють собою напівсферу і



проаналізувати, як це вплине на результати розрахунків. При цьому ансамбль таких порошинок може бути інтерпретований як острівкова плівка.

Для спрощення розрахунків нами приймається додаткова умова. Вона полягатиме в тому, що зародкоутворення проходитиме вертикально і пошарово, починаючи від верху частинки, що може бути пов'язане з направленим нагрівом частинки зі сторони середовища, до останнього нижнього шару атомів, але не змінюючи цей шар. Це дозволить не враховувати, з якого матеріалу складається підложка. Пояснимо таке припущення, записавши рівняння для зміни енергії системи при перетворенні з  $\alpha$ -заліза в  $\gamma$ -залізо згідно випадку рис. 5.7. Якщо останній нижній шар атомів не зазнає фазового перетворення, то для всіх стадій процесу ми матимемо запис без фігурування доданку взаємодії з підложкою:

$$\Delta G(N_\gamma) = G_{\alpha\gamma} - G_\alpha = N_\gamma (g_{\infty\gamma} - g_{\infty\alpha}) + S'_\gamma \sigma_\gamma + S_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} + (S'_\alpha - S_\alpha) \sigma_\alpha. \quad (5.14)$$

Не враховувати енергію взаємодії з підложкою можна і з наступних припущень. Для повного перетворення з врахуванням зміни структури останнього шару при нехтуванні зміни атомної густини:

$$\begin{aligned} \Delta G = G_\gamma - G_\alpha = N_0 (g_{\infty\gamma} - g_{\infty\alpha}) + \\ + S'_\gamma \sigma_\gamma + S_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} + (S'_\alpha - S_\alpha) \sigma_\alpha + S_s (\sigma_{\gamma s} - \sigma_{\alpha s}). \end{aligned} \quad (5.15)$$

Тут,  $S_s$  – площа дотику напівсфери до підложки, а  $\sigma_{\alpha s}$  і  $\sigma_{\gamma s}$  – величини міжфазної енергії між підложкою і  $\alpha$ -фазним залізом та між підложкою та  $\gamma$ -залізом.  $S_s$  є постійною величиною для частинки з числом атомів  $N_0$ . Останнім доданком  $S_s (\sigma_{\gamma s} - \sigma_{\alpha s})$  знов можна знехтувати. Таким чином в рівнянні не залишається величин, що відповідають за енергію взаємодії заліза з матеріалом підложки на протязі всіх стадій розрахунку. Тобто, якщо поверхнева енергія між підложкою і частинкою для різних фаз приблизно однакова  $\sigma_{\alpha s} \approx \sigma_{\gamma s}$ , то для проміжних стадій ми матимемо той же самий вираз (5.3).

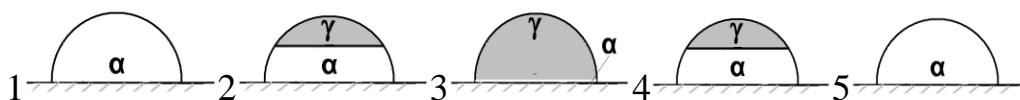


Рис. 5.7. Модель фазового перетворення напівсферичних наночастинок порошку на підложці з пошаровим зростанням зародку нової фази. Цифрами позначені шлях зростання нової фази 1-2-3, та шлях зменшення нової фази 3-4-5

Тут  $S_{\alpha\gamma} = \pi r^2$ , але  $S'_\gamma = 2\pi(R^2 - R\sqrt{R^2 - r^2})$  для всіх випадків розміру зародка.

При цьому, по причині іншої залежності поверхневої складової від розміру зародка, її меншого вкладу до  $\Delta G$  відносно об'ємної складової, зміниться форма кривої  $\Delta G$  від розміру зародка  $N_\gamma$ .  $\Delta G$  тепер повинен мати менший бар'єр зародкоутворення.

Для розрахунків застосовуються всі формули (5.6)-(5.12), що і для сферичного випадку частинок.

Розрахунки поведінки залежності  $\Delta G$  від  $N_\gamma$  при різних фіксованих значеннях  $T$  для напівсферичних частинок можна порівняти із випадком рис. 5.3 для сферичних частинок з тим же числом  $N_0$  у тому ж температурному діапазоні. Результати обчислень для півсфер з  $N_0=3000$  показані на рис. 5.8. З рис. 5.8 видно, що прямий фазовий перехід з  $\alpha$ -Fe в  $\gamma$ -Fe неможливий при  $T=1160\text{K}$ ;  $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$  перехід можливий при  $T=1183\text{K}$  (температура перетворення в масивному образку) і для більш високих температур. В характерній точці  $T=1183\text{K}$  енергетичний бар'єр виявляється менший за  $50k_B T$  (бар'єр зародкоутворення близько  $20k_B T$ ), а критичний розмір зародка нової  $\gamma$ -фази, відповідно  $N_\gamma \approx 1000$  атомів.

Розрахунки поведінки петлі температурного гістерезису (рис. 5.9а) для напівсферичних частинок можна порівняти із випадком рис. 5.5б для сферичних частинок. Зміна геометрії сферичної форми частинки на півсферу призводить до цікавого ефекту в поведінці кінетики гістерезису: температура зворотного переходу петлі  $\rho$  практично не залежить від розміру частинок порошку (графік для  $\delta_L$  на рис. 5.9б представляє собою майже горизонталь).

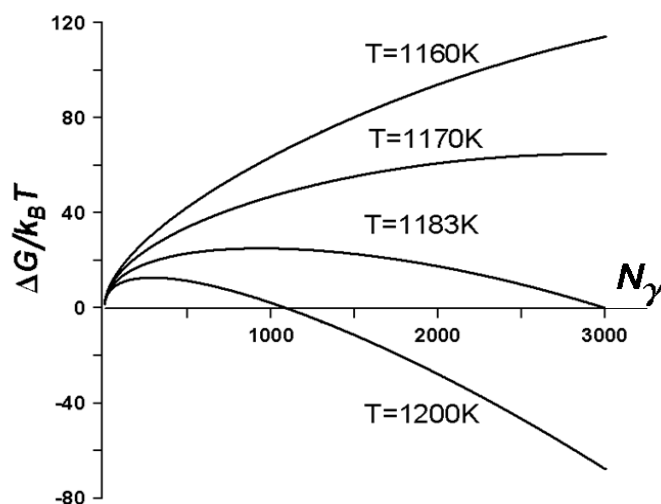


Рис. 5.8. Зміна вільної енергії Гіббса в залежності від розміру зародка (числа атомів у складі  $\gamma$ -Fe) при різних фіксованих температурах в напівсферичній частинці, кількість атомів у якій  $N_0=3000$

Низька розмірна незалежність температури зворотного переходу  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe при цьому не визвана термодинамічним чинником [56, 73, 151], що обумовлений різними механізмами появи зародка нової фази в прямому і зворотному переходах. У нашому випадку пряме і зворотне перетворення проходять за єдиним сочевицеподібним механізмом, і незалежність температури переходу  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe є наслідком накладання розмірної залежності температури перетворення і кінетичної затримки процесу зникнення  $\gamma$ -фази (часу релаксації системи до  $\alpha$ -Fe) в умовах низького енергетичного бар'єру. В той час як для сферичної частинки умови метастабільності нової фази (її зростання через бар'єр) існують протягом всього циклу перетворення при всіх температурах (рис. 5.3а) і процес термодинамічно контролюється (гальмується) наявністю цього бар'єру, для випадку напівсфер метастабільність (зростання через бар'єр) зародків  $\alpha$ -Fe у зворотному переході можлива лише в невеликому інтервалі температур: для  $N_0=3000$  це інтервал 1170-1183K (рис. 5.8). Більші частинки мають більшу температуру перетворення (як на рис. 5.3б), проте для зникнення нової фази їм необхідний більший час від моменту появи термодинамічного стимулу перетворення (температуру потрібно знизити на більшу кількість градусів). Таким чином розмірне зростання

температури компенсується більшим зниженням температури протягом охолодження.

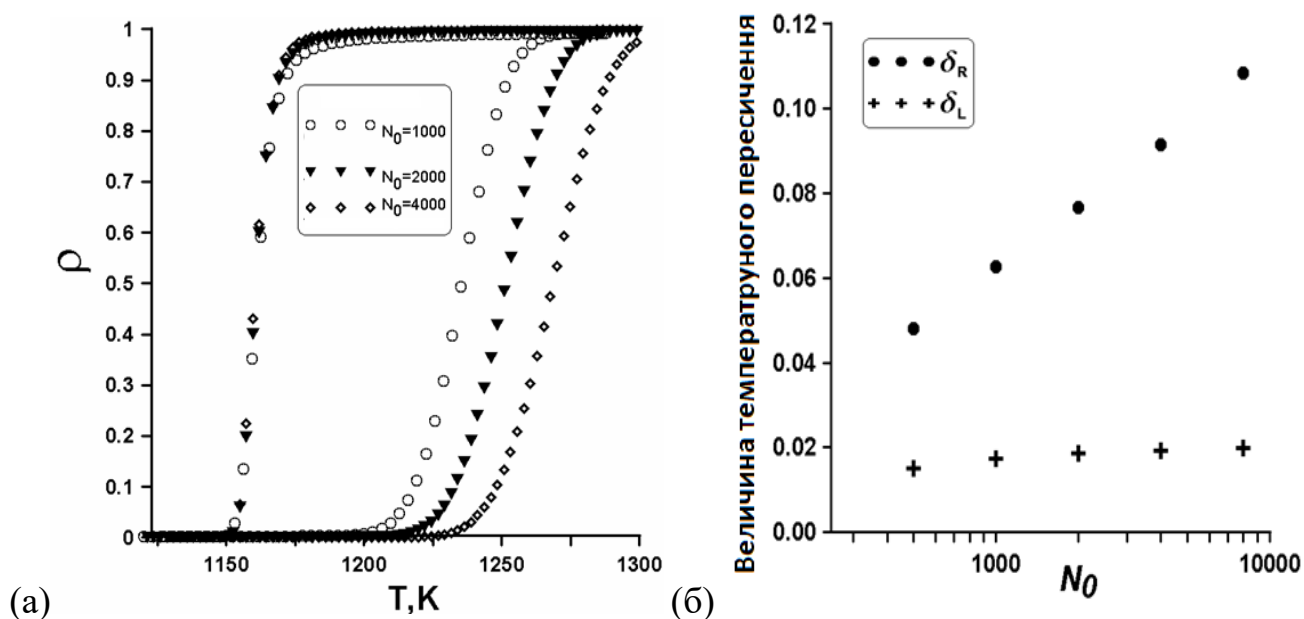


Рис. 5.9. (а) – петлі гістерезису для перетворення напівсферичних порошинок за сочевицеподібним механізмом зростання нової фази з  $v=0.08\text{K/s}$ , майже відсутня розмірна залежність для температури зворотного перетворення; (б) – величини перегріву і переохолодження для напівсферичних частинок при  $v=0.08\text{K/s}$ : виражена розмірна залежність для величини прямого перетворення  $\delta_R$  і слабка розмірна залежність для величини зворотного перетворення  $\delta_L$

На рис. 5.10 представлено порівняння поведінки ширини петлі гістерезису порошку за однакових  $N_0$ , швидкостей циклування для ансамблів ізольованих сферичних порошинок при перетворенні за різними механізмами (гетерогенним симетричним зростанням зародку від оболонки до центру) і гетерогенним (пошаровим сочевицеподібним зростанням) та напівсферичних частинок на підложці (пошаровим сочевицеподібним зростанням).

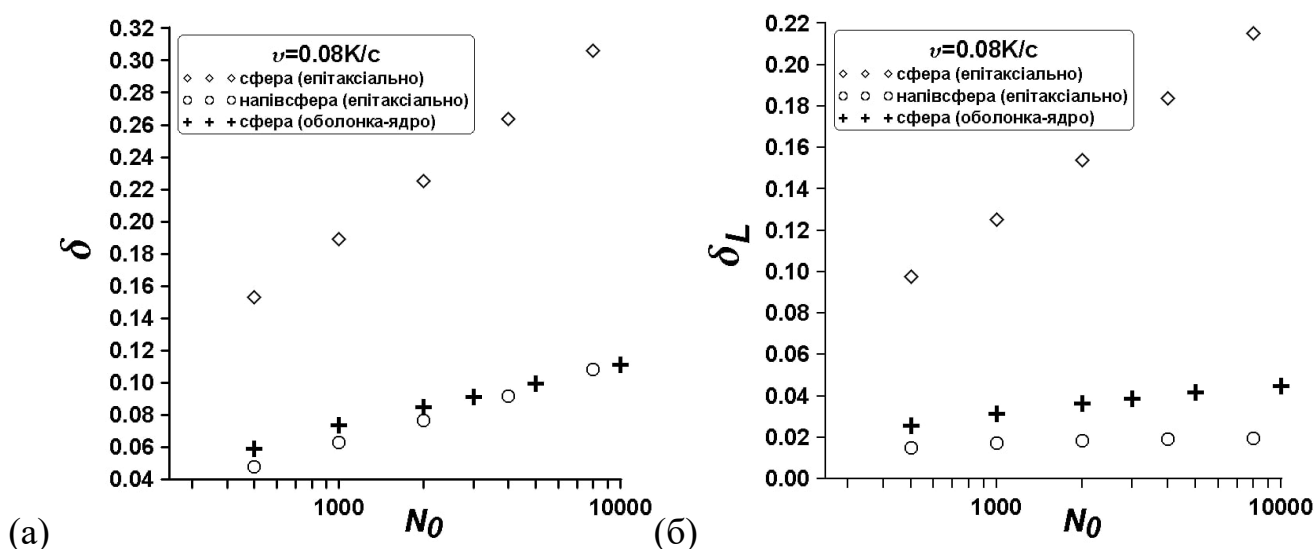


Рис. 5.10. Ширина петлі гістерезису  $\delta$  (а) порошку для швидкості циклування  $\nu=0.08 \text{ K/s}$  і величина переохолодження  $\delta_L$  (б) для ансамблів порошинок з різною кількістю атомів  $N_0$ , різної форми і за різними механізмами перетворення: « $\diamond$ » – розрахунки для сферичних частинок за механізмом пошарового зростання епітаксіального типу нової фази, « $+$ » – розрахунки для сферичних порошинок з гетерогенним перетворенням типу ядро-оболонка зі ростанням нової фази ззовні до середини, « $\circ$ » – розрахунки для напівсферичних частинок за механізмом пошарового зростання епітаксіального типу нової фази

Ширина петлі для напівсферичних частинок є вужчою ніж для сферичного випадку майже в три рази (рис. 5.10а), проте є співрозмірною з шириною петлі у випадку сферичних частинок з гетерогенним зародкоутворенням нової фази, розрахунки для якого проводились детально в роботах [151, 153-154].

### 5.2.2. Визначення впливу розподілу частинок порошку на зміну петлі гістерезису

Наведений аналіз у параграфі 5.1 зроблений з припущенням, що нанопорошок складається з частинок однакового розміру. В реальних експериментах такої ситуації досягти неможливо, тому що завжди існує розкид в розмірах синтезованих наночастинок або в похибці товщини конденсованої острівкової плівки. Тому далі зробимо розрахунки кінетики фазового переходу в

нанопорошку при циклі нагрівання-охолодження з урахуванням можливого розподілу частинок порошку за розмірами (рис.5.11) і з'ясуємо його можливий вплив на картину температурного гістерезису.

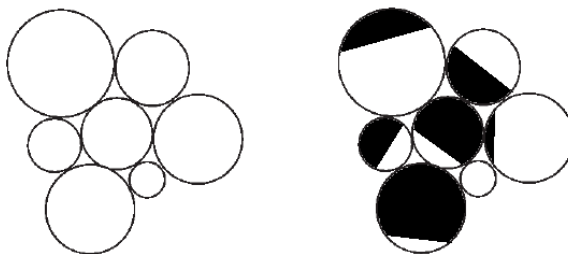


Рис. 5.11. Схематичне представлення поліморфного перетворення порошку у випадку різного розміру наночастинок.

Вплив такого розподілу може змінити картину колективного формування нової фази, оскільки зміна потенціалу Гіббса починає залежати не тільки від розміру ядра нової фази але і від функції розподілу розмірів  $N_0$ .

Візьмемо для нашого аналізу нормальний розподіл Гауса та логнормальний розподіл. Далі розділимо частинки на десять окремих фракцій за розмірами  $N_{0i}$  в кількості  $z_i$  для кожної фракції, яка задовольняє умову рівнянь для нормального

$$\text{розподілу } z_i = \frac{e^{-\frac{(N_{0i}-\mu)^2}{2\delta^2}}}{\delta\sqrt{2\pi}} \quad \text{або для логнормального } z_i = \frac{e^{-\frac{(\ln(N_{0i}-\mu))^2}{2\delta^2}}}{N\delta\sqrt{2\pi}}, \quad \text{де } \delta^2 -$$

дисперсія,  $\mu$  – середній арифметичний розмір в загальному ансамблі порошинок.

В кожному класі (фракції) частинки вважаються ідентичними, одного розміру  $N_{0i}$ . Розв'яжемо для кожної фракції окремо кінетичні рівняння, які аналогічні до випадку однакових порошинок і врахуємо закони збереження маси в кожному  $i$ -му класі. Якщо  $i$  має значення від 1 до 10, а  $N_{0i}=500i$ , тоді розмір частинок в ансамблі порошку варіюється від 500 до 4500 атомів. Знайдемо в кожній  $i$ -й фракції своє значення  $\rho_i$  згідно рівнянь (5.10) Далі просто знайдемо вклад кожної фракції до загального значення  $\rho$ :  $\rho = \sum_{i=1}^{10} z_i \rho_i$ .

Чисельні розрахунки показали, що для нормального і логнормального розподілу з невеликими значеннями середньоквадратичного відхилення (рис. 5.12а) результати незначно відрізняються від випадку монодисперсного розподілу з  $N_0$ , що дорівнює середньому значенню розміру частинок по порошку.

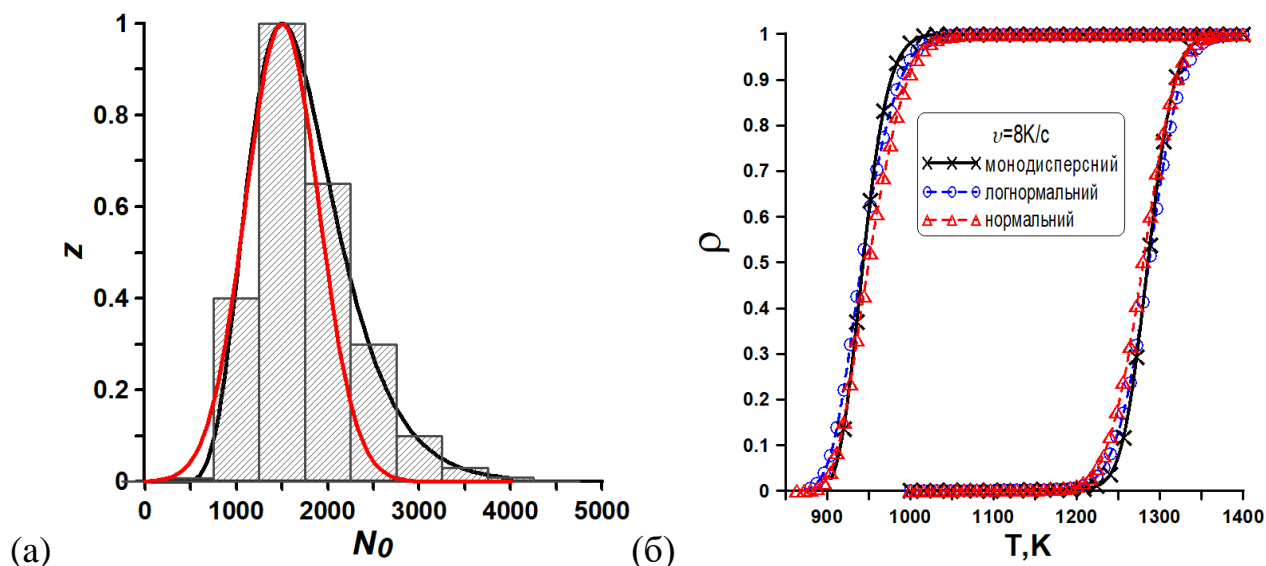


Рис. 5.12. Вплив розкиду по розмірам на форму петлі температурного гістерезису поліморфного перетворення  $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$ ; (а) – вигляд форми розподілу за фракціями (розмірами) відповідно до класів частинок в нанопорошку: відносно вузький нормальний розподіл показано червоною лінією, а логнормальний розподіл показано чорною лінією і стовпчиками гістограми; (б) – додавання нормальних і логнормальних розподілів по розміру у ансамбль порошинок (середньоквадратичне відхилення  $\delta=0.2$ , а середнє арифметичне значення  $N_0=1500$ ) практично не змінює петлі гістерезису в порівнянні з розрахунками для монодисперсного порошку з таким самим  $N_0$

Отже, наявність розкиду за розміром в порошку якісно не впливає на поведінку гістерезису в порівнянні з випадком монодисперсного розподілу з тим самим середнім розміром, і всі результати отримані вище можна застосовувати для прогнозування експериментальних досліджень, що позитивно позначається для використання цього явища для розвитку альтернативних методів обробки інформації в інформаційних технологіях.

## Висновки до розділу 5

Розглянуто термодинаміку зародкоутворення при структурному перетворенні порошків заліза для різних механізмів зростання нової фази. У рамках підходу кінетичного рівняння «master equation» розраховано кінетику фазового перетворення ансамблю нанопорошків заліза за механізмом пошарового зростання епітаксialного типу нової фази. Температурне циклування досліджувалось в околі температури 1183K, де може відбуватись фазовий перехід поліморфного типу ОЦК $\leftrightarrow$ ГЦК.

Отримано, що в кінетиці процесу простежується гістерезис величини об'ємної частки нової фази, викликаний розмірними чинниками. На ширину петлі отриманого гістерезису впливають розмір порошків, їх форма, швидкість температурного циклування і механізми зародкоутворення фаз.

Встановлено кореляції для величин «межі перегріву»  $\delta_R$  і «межі переохолодження»  $\delta_L$  для частинок з кількістю атомів  $N_0$  від 500 до  $10^4$  одиниць (діаметром 2-10 нм) порошку заліза і швидкостей циклування температури  $\nu$  ( $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  K/c):  $\delta_R = k_R(\nu) \ln(N_0) + a_R(\nu)$ ,  $\delta_L = k_L(\nu) \ln(N_0) + a_L(\nu)$ ,  $\delta = k(\nu) \ln(N_0) + a(\nu)$ , де функції  $k_R$ ,  $k_L$ ,  $k$ , а також параметри  $a_R$ ,  $a_L$ ,  $a$  були визначені з проведеного моделювання.

Показано, що зміна ансамблю частинок нанопорошку заліза на ансамбль частинок острівкової плівки з формою у вигляді напівсфер в моделі з направленим нагрівом частинки може призводити до незалежності від їх розміру величини переохолодження системи  $\delta_L$  при температурному циклуванні. Це пояснено нівелюванням фактору розмірно-залежної температури перетворення розмірно-залежним часом зворотного перетворення.

Показано, що наявність розкиду частинок за розміром в порошку не впливає якісно на поведінку гістерезису.

Основні результати наукового дослідження опубліковані автором у наукових працях [56, 73, 151, 153 – 156].



## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі здійснено теоретичний опис і отримано закономірності виявлених розмірно-індукованих ефектів, удосконалено модельні уявлення про формування і стабілізацію фаз у пересичених металевих системах. За результатами дослідження сформульовано наступні висновки, які відповідають поставленій меті.

1. На основі термодинамічного аналізу і даних CALPHAD продемонстровано фундаментальний ефект в стабілізації фаз бінарних високодисперсних конденсованих систем, який пов'язаний з нестачею хімічного компонента і обмеженістю системи, та вперше на прикладі наносплаву Cu-Ni на діаграмі стану розраховано петлі кривих співіснування рідкої і твердої фаз при кристалізації та плавленні наночастинки. Виявлено найбільш імовірні морфології перетворення під час плавлення і кристалізації наночастинки Cu-Ni. Плавлення для наночастинки Cu-Ni відбувається за сочевицеподібною геометричною конфігурацією. В кристалізації більш імовірною є морфологія перетворення зсередини назовні, коли твердим є ядро, а рідкою оболонка. Побудовано наномасштабні діаграми розчинності хімічних елементів для різних розмірів наночастинок, морфології трансформації. Показано зсув і зміну форми петлі кривих співіснування фаз на розмірно-залежних фазових діаграмах для наночастинок радіусів 25, 40, 80 нм.

2. Розраховано нанофазні діаграми суцільних бінарних плівок товщиною 9-10 нм систем Bi-Sn і Bi-Pb за допомогою методу геометричної термодинаміки Гіббса і припущення про існування розмірної залежності в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів і врахування експериментальних даних про температури евтектики, перитектики і плавлення чистих компонентів систем нанорозмірного масштабу. Побудовано графіки розмірної поведінки таких характеристик систем як гранична розчинність компонентів, ширина двофазних зон, температура контактного плавлення.

3. За допомогою методу Монте-Карло мінімізації загальної енергії системи з атомами (які взаємодіють за багаточастинковим потенціалом Саттона-Чена) багатошарових суцільних плівок Си товщиною 2-24 нм при нульовій температурі знайдено оптимальні позиції атомів. Показано ущільнення поверхневого шару плівки, а в об'ємі плівки – розтягнення кристалічної решітки в перпендикулярному поверхні напрямі і стиснення в паралельному поверхні напрямі. Знайдено розмірну поправку в потенціальній енергії взаємодії найближчих атомів всередині плівки товщиною  $h$  у вигляді залежності  $\Phi(h)=\Phi\{1-\alpha/h\}$ , де параметр  $\alpha$  відповідає конкретному металу і може бути визначений з експериментів або молекулярно-динамічним моделюванням.

4. У рамках теорії хімічної кінетики за допомогою розв'язання нестационарних рівнянь встановлено вплив іонного опромінення на еволюцію радіаційних дефектів у нанокристалічному ГЦК-металах на прикладі Ni і Fe у вигляді різних залежностей концентрацій радіаційних вакансій від часу опромінення, дози та розміру зерен (наночастинок):

- зростаюча за розміром пропорційно квадрату діаметру (за високих температур і малих зерен, невеликих швидкостях генерації дефектів), що пояснюється домінуванням поверхневої анігіляції дефектів;
- немонотонна за розміром зі зростанням, максимумом і наступним спаданням з оберненою залежністю від діаметра (для середніх температур), що обумовлено конкуренцією об'ємної рекомбінації і поверхневої анігіляції дефектів;
- незалежна від розміру (для великих зерен і низьких температур), що забезпечується домінуванням взаємодії дефектів і тривалим часом (великою дозою) опромінювання.

5. Удосконалено термодинамічний підхід Шена (T. D. Shen) стосовно пояснення радіаційної стійкості нанокристалічної фази Si (щодо аморфізації) для розрахунку впливу накопичення точкових радіаційних дефектів та розміру частинок на поліморфне перетворення наночастинок Fe під опроміненням. Параметри останнього відповідали іонному опроміненню. За допомогою термодинамічного підходу Гіббса, розв'язання кінетичних рівнянь з урахуванням

радіаційно-індукованих дефектів у різних фазах і їх рекомбінації, виявлено ефект індукованої радіацією (за рахунок енергетичного вкладу точкових дефектів у вигляді радіаційних вакансій) стабілізації низькотемпературної  $\alpha$ -фази в Fe-наночастинках для вищих температур. Знайдено діапазон швидкостей генерації дефектів  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  зна/с і величин доз опромінення більше 5 зна, коли можлива розмірно-температурна область шириною 3-4 нм існування радіаційно-обумовленої  $\alpha$ -фази в інтервалі температур 350-530 К для частинок діаметром до 10 нм. Результати узагальнено шляхом побудови діаграми стабільних станів нанокристалічного Fe при різних режимах опромінення. Діаграма ілюструє три області зі стабільними фазами для наночастинок Fe та екстремальними точками (кривими) фазових переходів. Показано, що зменшення швидкості генерації дефектів призводить до зміщення ефекту стабілізації  $\alpha$ -Fe фази до нижчих температур зі збереженням ширини області існування такого ефекту за температурою і розміром. Розширення області існування ефекту стабілізації  $\alpha$ -Fe фази на вищі температури і розміри за допомогою більших доз і швидкостей генерації дефектів є неможливим.

6. За допомогою кінетичної моделі фазового перетворення  $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$  з пошаровим зростанням сочевицеподібного зародка нової фази у нанопорошку Fe у рамках підходу кінетичного рівняння «master equation» розраховано характеристики нанопорошинок заліза діаметром 2-7 нм в умовах температурного циклування навколо температури 1183 К і показано розмірно-залежний гістерезис об'ємної частки нової фази. За допомогою аналізу статистики отриманих характеристик такого гістерезису для різної кількості атомів в наночастинках  $N_0$  порошку ( $500 \div 10^4$  одиниць) і швидкостей циклування  $\nu$  ( $10^{-3} \div 10^{-1}$  К/с) знайдено апроксимацію значень критичного перегріву  $\delta_R$ , переохолодження  $\delta_L$  і ширини петлі об'ємної частки нової фази  $\delta$ :  $\delta_R = k_R(\nu) \ln(N_0) + a_R(\nu)$ ,  $\delta_L = k_L(\nu) \ln(N_0) + a_L(\nu)$ ,  $\delta = k(\nu) \ln(N_0) + a(\nu)$ , де функції  $k_R$ ,  $k_L$ ,  $k$ , а також  $a_R$ ,  $a_L$ ,  $a$  були визначені з проведеного моделювання. Показано, що наявність розкиду за розміром у порошку якісно не впливає на форму і ширину

гістерезису в порівнянні з випадком монодисперсного розподілу з тим самим середнім розміром.

Виявлено, що в ансамблі нанопорошинок, які мають форму напівсферичних частинок (в моделі острівкової плівки на підкладці з направленим нагрівом частинок), в режимі термоцикування при швидкості зміни температури 0.08 K/c значення критичного переохолодження  $\delta_L$  може бути незалежним від розмірів наночастинок. Це пояснено компенсацією двох факторів: розмірно-залежною температурою перетворення та розмірно-залежним часом перетворення.

Наукові праці, в яких висвітлено основні результати наукового дослідження, зібрані в Додатку Ж.

## ПОДЯКИ

Автор висловлює щиру подяку науковому керівнику д.ф.-м.н. Шіріняну Араму Сергійовичу за неустанне наставництво, мотивування, неоціненні постійну допомогу та підтримку впродовж років під час роботи і поза науковою діяльністю. В першу чергу тільки завдяки зусиллям Арама Сергійовича стало можливе створення цієї дисертації.

Автор вдячний професору Герхарду Вилде (G. Wilde, м. Мюнстер, Німеччина) і доктору Юрну Шмельцеру (J. Schmelzer, м. Росток, Німеччина) за можливість міжнародного стажування і цінне співаторство в наукових статтях.

Автор вдячний персональному складу кафедри теоретичної фізики і кафедрі автоматизації та комп'ютерно-інтегрованих технологій Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького за роки навчання на фізичному факультеті університету.

Дякую колективу Навчально-наукового центру «Фізико-хімічне матеріалознавство» НАН України за можливість бути причетним до роботи закладу впродовж значного часу.

Автор дякує керівництву і колегам лабораторії 36 композитних матеріалів атомно-водневої енергетики Інституту прикладної фізики НАН України (м. Суми) за створення комфортних умов роботи для написання представленої дисертації та науковий супровід.

Автор вдячний співавторам наукових статей і матеріалів конференцій за честь бачити своє прізвище поряд з їхніми іменами.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Christian JW. The theory of transformations in metals and alloys. 3rd ed. London, England: Pergamon Press; 2002.
2. Tanaka T, Hara S. Thermodynamic evaluation of Binary phase diagrams of small particle systems. *International Journal of Materials Research*. 2001;92:467–72.
3. Lee J, Tanaka T, Lee J, Mori H. Effect of substrates on the melting temperature of gold nanoparticles. *CALPHAD*. 2007;31(1):105–11.
4. Park J, Lee J. Phase diagram reassessment of Ag--Au system including size effect. *CALPHAD*. 2008;32(1):135–41.
5. Huang S-P, Balbuena PB. Melting of bimetallic Cu–Ni nanoclusters. *J Phys Chem B*. 2002;106(29):7225–36.
6. Guisbiers G, Khanal S, Ruiz-Zepeda F, Roque de la Puente J, José-Yacaman M. Cu-Ni nano-alloy: mixed, core-shell or Janus nano-particle? *Nanoscale*. 2014;6(24):14630–5.
7. Sopousek J, Vrestal J, Pinkas J, Broz P, Bursik J, Styskalik A, et al. Cu--Ni nanoalloy phase diagram -- Prediction and experiment. *CALPHAD*. 2014;45:33–9.
8. Shirinyan A, Wautelet M, Belogorodsky Y. Solubility diagram of the Cu–Ni nanosystem. *J Phys Condens Matter*. 2006;18(8):2537–51.
9. Ram HRA, Kashyap KT, Sridhar KS, Venkatesh K, Gopalakrishna K, Keshavamurthy R. Experimental and theoretical prediction of Copper-Nickel nano-phase diagram. *Mater Res Express*. 2019;6(9):0950a5.
10. Гладких НТ, Дукаров СВ, Крышталь АП, Ларин ВИ, Сухов ВН, Богатыренко СИ. Поверхностные Явления и Фазовые Превращения в Конденсированных Пленках (Монография). Гладких НТ, editor. Харків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна; 2004.
11. Shirinyan AS, Gusak AM, Wautelet M. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? *Acta Mater*. 2005;53(19):5025–32.

12. Shirinyan AS, Wautelet M. Phase separation in nanoparticles. *Nanotechnology*. 2004;15(12):1720–31.
13. Shirinyan AS. Two-phase equilibrium states in individual Cu-Ni nanoparticles: size, depletion and hysteresis effects. *Beilstein J Nanotechnol* 2015;6:1811–20.
14. Jabbareh MA, Monji F. Thermodynamic modeling of Ag -- Cu nanoalloy phase diagram. *CALPHAD*. 2018;60:208–13.
15. Jesser WA, Shneck RZ, Gille WW. Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys. *Physical Review B*. 2004;69(14):144121:1-13.
16. Jesser WA, Shiflet GJ, Allen GL, Crawford JL. Equilibrium phase diagrams of isolated nano-phases. *Mater Res Innov*. 1999;2(4):211–6.
17. Гладких НТ, Чижик СП, Ларин ВН, Григорьева ЛК, Сухов ВН. Диаграммы состояния бинарных сплавов в конденсированных пленках. *Доклады АН СССР*. 1988;300(3):588–92.
18. Гладких НТ, Чижик СП, Ларин ВН, Григорьева ЛК, Сухов ВН. Исследование двухкомпонентных диаграмм состояния с применением конденсированных пленок. *Доклады АН СССР*. 1985;280(4):858–61.
19. Гладких НТ, Кунченко АВ, Лазарев ВИ, Ларин ВИ, Самсоник АЛ, Сухов ВН. Фазовые диаграммы в конденсированных пленках. *ВАНТ*. 1998;2(3):47–56.
20. Сухов РВ, Миненков АА, Крышталь АП. Понижение температуры эвтектики в наноразмерной слоистой пленочной системе Au-Ge. *Вісник ХНУ*. 2010;14(915):88–90.
21. Крышталь АП. Определение эвтектической температуры изолированных двухфазных наночастиц Au-Ge на аморфной углеродной подложке. *Физическая инженерия поверхности*. 2015;13(3):292–7.
22. Palatnik LS, Boiko BT. On the state diagram of aluminum--copper alloys in thin films. *Phys Met Metallogr*. 1961;11:119–22.
23. Ouyang G, Tan X, Wang CX, Yang GW. Solid solubility limit in alloying nanoparticles. *Nanotechnology*. 2006;17(16):4257–62.
24. Lee JG, Mori H. Direct evidence for reversible diffusional phase change in nanometer-sized alloy particles. *Phys Rev Lett*. 2004;93(23):235501.

25. Lee J-G, Mori H. Solid solubility in isolated nanometer-sized alloy particles in the Sn-Pb system. *Eur Phys J D*. 2005;34(1–3):227–30.
26. Шірінян А, Білогородський Ю. Оцінка впливу розміру металевої наносистеми на енергію міжатомної взаємодії. *Вісник Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка*. 2011;13:34–7.
27. Meldrum A, Boatner LA, Ewing RC. Nanocrystalline zirconia can be amorphized by ion irradiation. *Phys Rev Lett*. 2002;88(2):025503.
28. Sickafus KE, Matzke H, Yasuda K, Chodak P III, Verrall RA, Lucuta PG, et al. Radiation damage effects in cubic-stabilized zirconia irradiated with 72 MeV I<sup>+</sup> ions. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 1998;141(1–4):358–65.
29. Dreaden EC, Alkilany AM, Huang X, Murphy CJ, El-Sayed MA. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem Soc Rev*. 2012;41(7):2740–79.
30. Rose M, Balogh AG, Hahn H. Instability of irradiation induced defects in nanostructured materials. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 1997;127–128:119–22.
31. Cheng GM, Xu WZ, Wang YQ, Misra A, Zhu YT. Grain size effect on radiation tolerance of nanocrystalline Mo. *Scr Mater*. 2016;123:90–4.
32. Levo E, Granberg F, Utt D, Albe K, Nordlund K, Djurabekova F. Radiation stability of nanocrystalline single-phase multicomponent alloys. *J Mater Res*. 2019;34(5):854–66.
33. Zhang Y, Jiang WQ, Gokhman A, Yang JJ, Shi K, Luan JH, et al. Enhanced irradiation tolerance of Fe<sub>30</sub>Cr<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>15</sub>Mn<sub>10</sub> high-entropy alloy via nanotwin boundaries. *J Nucl Mater*. 2021;557:153292.
34. Zhang X, Hattar K, Chen Y, Shao L, Li J, Sun C, et al. Radiation damage in nanostructured materials. *Prog Mater Sci*. 2018;96:217–321.
35. Wu L, Kharchenko DO, Kharchenko VO, Lysenko OB, Kupriienko V, Kokhan S, Shuda IA, Pan R. Dislocation loops growth and radiation growth in neutron irradiated Zr-Nb alloys: rate theory modelling. *Condens Matter Phys*. 2020;23(1):13604.



36. Sun C, Bufford D, Chen Y, Kirk MA, Wang YQ, Li M, et al. In situ study of defect migration kinetics in nanoporous Ag with enhanced radiation tolerance. *Sci Rep*. 2014;4(1):3737.
37. Laptev IN, Parkhomenko OO, Tkachenko VI. The dualism of the vacancies nature in nonequilibrium systems. *East European Journal of Physics*. 2016;3(1):41–8.
38. Wei L, Li Y, Zhao G, Zheng Q, Li J, Zeng Z. Key factors in radiation tolerance of BCC metals under steady state. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2019;455:134–9.
39. Wakai E, Nogami S, Hasegawa A, Okubo N, Takaya S, Tanno T, et al. Effects of helium production and displacement damage on microstructural evolution and mechanical properties in helium-implanted austenitic stainless steel and ferritic/martensitic steel. *Mater Sci For*. 2021;1024:53–69.
40. El-Atwani O, Nathaniel JE II, Leff AC, Baldwin JK, Hattar K, Taheri ML. Evidence of a temperature transition for denuded zone formation in nanocrystalline Fe under He irradiation. *Mater Res Lett*. 2017;5(3):195–200.
41. Shen TD. Radiation tolerance in a nanostructure: Is smaller better? *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2008;266(6):921–5.
42. Dey S, Drazin JW, Wang Y, Valdez JA, Holesinger TG, Uberuaga BP, et al. Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from Yttria Stabilized Zirconia. *Sci Rep*. 2015;5(1):7746.
43. Sun C, Song M, Yu KY, Chen Y, Kirk M, Li M, et al. In situ evidence of defect cluster absorption by grain boundaries in Kr ion irradiated nanocrystalline Ni. *Metall Mater Trans A*. 2013;44(4):1966–74.
44. Samaras M, Derlet PM, Van Swygenhoven H, Victoria M. Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated fcc and bcc nanocrystalline metals. *J Nucl Mater*. 2006;351(1–3):47–55.
45. Swaminathan N, Morgan D, Szlufarska I. Role of recombination kinetics and grain size in radiation-induced amorphization. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2012;86(21).

46. Zhang L, Pan C, Jiang W, Wang L, Meng X, Chen L. Amorphization resistance of nanocrystalline 3C-SiC implanted with H<sup>2+</sup> ions. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2021;493:9–14.
47. Zhang L. Understanding the radiation resistance mechanisms of nanocrystalline metals from atomistic simulation. *Metals (Basel)*. 2021;11(11):1875.
48. Jiang W, Wang H, Kim I, Zhang Y, Weber WJ. Amorphization of nanocrystalline 3C-SiC irradiated with Si<sup>+</sup> ions. *J Mater Res*. 2010;25(12):2341–8.
49. Jamison L. The effect of grain size on the radiation response of silicon carbide and its dependence on irradiation species and temperature. 2014;
50. Shirinyan A, Bilogorodskyy Y. Effect of radiation-induced vacancy saturation on the first-order phase transformation in nanoparticles: insights from a model. *Beilstein J Nanotechnol*. 2024;15:1453–72.
51. Neklvudov, M. I, Chernyaeva, P. T. Radiation amorphization of materials. Review. Kharkov: KFTI; 1993.
52. Belkacemi LT, Meslin E, Décamps B, Radiguet B, Henry J. Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe 3%Ni alloy. *Acta Mater*. 2018;161:61–72.
53. Kozlovskiy A, Shlimas D, Zdorovets M. Investigation of the effect of ionizing radiation on the structural and conductive characteristics of Ni nanostructures. *Vacuum*. 2019;163:103–9.
54. Suri PK, Nathaniel JE 2nd, Li N, Baldwin JK, Wang Y, Hattar K, et al. Ion irradiation induced phase transformation in gold nanocrystalline films. *Sci Rep*. 2020;10(1):17864.
55. Swaminathan N, Kamenski PJ, Morgan D, Szlufarska I. Effects of grain size and grain boundaries on defect production in nanocrystalline 3C-SiC. *Acta Mater*. 2010;58(8):2843–53.
56. Shirinyan AS, Bilogorodsky YS, Makara VA. Potential size-dependent temperature hysteresis of the first-order phase transition in a nanoscale metallic powder. *Powder Metal Metal Ceram*. 2017;56(5–6):253–63.
57. Chen CC, Herhold AB, Johnson CS, Alivisatos AP. Size dependence of structural metastability in semiconductor nanocrystals. *Science*. 1997;276(5311):398–401.

58. Haro-Poniatowski E, Castro MJ de, Navarro JMF, Morhange JF, Ricolleau C. Melting and solidification of Bi nanoparticles in a germanate glass. *Nanotechnology*. 2007;18(31):315703.
59. Di Cicco A. Phase Transitions in Confined Gallium Droplets. *Phys Rev Lett*. 1998;81(14):2942–5.
60. MacDonald KF, Fedotov VA, Pochon S, Stevens G, Kusmartsev FV, Emel'yanov VI, et al. Controlling the coexistence of structural phases and the optical properties of gallium nanoparticles with optical excitation. *EPL*. 2004;67(4):614–9.
61. Denisyuk AI, Jonsson F, MacDonald KF, Zheludev NI, García de Abajo FJ. Luminescence readout of nanoparticle phase state. *Appl Phys Lett*. 2008;92(9):093112.
62. Li K, Li Y, Yu KY, Liu C, Gibson D, Leyland A, et al. Crystal size induced reduction in thermal hysteresis of Ni-Ti-Nb shape memory thin films. *Appl Phys Lett*. 2016;108(17):171907.
63. Zong H, Ni Z, Ding X, Lookman T, Sun J. Origin of low thermal hysteresis in shape memory alloy ultrathin films. *Acta Mater*. 2016;103:407–15.
64. Olson EA, Efremov MY, Zhang M, Zhang Z, Allen LH. Size-dependent melting of Bi nanoparticles. *J Appl Phys*. 2005;97(3):034304.
65. Zhang L, Zhang L, Sui M, Tan J, Lu K. Superheating and melting kinetics of confined thin films. *Acta Mater*. 2006;54(13):3553–60.
66. Xu Q, Sharp ID, Yuan CW, Yi DO, Liao CY, Glaeser AM, et al. Large melting-point hysteresis of Ge nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett*. 2006;97(15):155701.
67. Samsonov VM, Vasilyev SA, Talyzin IV & Ryzhkov YA. On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles. *Jetp Lett*. 2016;103:94–9.
68. Филатов АВ. Моделирование микрокристалла меди методом частиц при нагреве и охлаждении. *Вісн. Черкас. ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки*. 1999;(9):98–102.

69. Jacobs K, Zaziski D, Scher EC, Herhold AB, Paul Alivisatos A. Activation volumes for solid-solid transformations in nanocrystals. *Science*. 2001;293(5536):1803–6.
70. Shirinyan AS, Pasichnyy MO. Hysteresis in the process of phase separation of nanopowder. *Defect Diffus For*. 2005;237–240:1252–7.
71. Shirinyan AS, Pasichnyy MO. Size-induced hysteresis in the process of nucleation and phase separation in a nanopowder. *Nanotechnology*. 2005;16(9):1724–33.
72. Kiparisov SS, Nuzhdin AA, Strelova SV. Some characteristics of the reverse polymorphic transformations of sintered iron and cobalt. *Sov Powder Met Met Ceram*. 1984;23(7):546–50.
73. Shirinyan A, Bilogorodskyy Y. Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions from particular case to general behaviour. *Phase Transitions*. 2009;82(7):551–65.
74. Jiang Q, Lu HM, Zhao M. Modelling of surface energies of elemental crystals. *J Phys Condens Matter*. 2004;16(4):521–30.
75. Magomedov MN. Dependence of the surface energy on the size and shape of a nanocrystal. *Phys Solid State*. 2004;46(5):954–68.
76. Pines BY. *Essays on Metal Physics*. Kharkiv: Kharkiv State University; 1961.
77. Morse PM. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys Rev*. 1929;34(1):57–64.
78. Karasevskii AI, Lubashenko VV. Size effect on thermodynamic properties of free nanocrystals. *Eur Phys J B*. 2008;66(3):375–83.
79. Marques EC, Sandstrom DR, Lytle FW, Greigor RB. Determination of thermal amplitude of surface atoms in a supported Pt catalyst by EXAFS spectroscopy. *J Chem Phys*. 1982;77(2):1027–34.
80. Stern EA, Livns P, Zhang Z. Thermal vibration and melting from a local perspective. *Phys Rev B Condens Matter*. 1991;43(11):8850–60.
81. Ferrando R, Baletto F. Structural Properties of Nanoclusters Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects. *Rev Mod Phys*. 2005;77:371–423.

82. Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press; 2001.
83. Binder K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. Rep Prog Phys. 1997;60(5):487–559.
84. Binder K, Heermann DW. Monte Carlo simulation in statistical physics: An introduction. 6th ed. Cham, Switzerland: Springer Nature; 2019.
85. Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. J Chem Phys. 1953;21(6):1087–92.
86. Chang I-L, Chen Y-C. Is the molecular statics method suitable for the study of nanomaterials? A study case of nanowires. Nanotechnology. 2007;18(31):315701.
87. Vinogradov OG. On reliability of molecular statics simulations of plasticity in crystals. Comput Mater Sci. 2010;50(2):771–5.
88. Rapaport DC. The art of molecular dynamics simulation. 2nd ed. Cambridge, England: Cambridge University Press; 2004.
89. Girifalco LA, Weizer VG. Application of the Morse potential function to cubic metals. Phys Rev. 1959;114(3):687–90.
90. Gehlen PC, Beeler JR, Jaffee RI. Interatomic potentials and simulation of lattice defects. Seattle: Battelle Institute Materials Science Colloquia; 1971.
91. Nieves AM, Vitek V, Sinno T. Atomistic analysis of phase segregation patterning in binary thin films using applied mechanical fields. J Appl Phys. 2010;107(5):054303.
92. Nagano T, Enomoto M. Calculation of the interfacial energies between  $\alpha$  and  $\gamma$  iron and equilibrium particle shape. Metall Mater Trans A. 2006;37(3):929–37.
93. Komnik IF. Physics of metallic films – Dimensional and structural effects. Moscow: Atom Izdat; 1979. 264 p.
94. Lee JG, Mori H, Yasuda H. Alloy phase formation in nanometer-sized particles in the In-Sn system. Phys Rev B Condens Matter. 2002;65(13): 132106-1

95. Shirinyan A, Wilde G, Bilogorodskyy Y. Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision. *J Mater Sci*. 2018;53(4):2859–79.
96. Shirinyan A, Wilde G, Bilogorodskyy Y. Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu<sub>3</sub>Sn»Ni alloys as a model system. *J Mater Sci*. 2020;55(26):12385–402.
97. Steininger J. Thermodynamics and calculation of the liquidus-solidus gap in homogeneous, monotonic alloy systems. *J Appl Phys*. 1970;41(6):2713–24.
98. Mey S. Thermodynamic re-evaluation of the Cu-Ni system. *CALPHAD*. 1992;16(3):255–60.
99. Springer handbook of condensed matter and materials data. Berlin, Heidelberg: Springer; 2005.
100. Weast RC. Handbook of chemistry and physics, 67th edition. 67th ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 1986.
101. Shackelford JF, Han Y-H, Kim S, Kwon S-H. CRC materials science and engineering handbook, fourth edition. 4th ed. London, England: CRC Press; 2016.
102. Smithells CJ, Brandes EA. Metals Reference Book. 5th ed. London: Butterworth and Co. Ltd.; 1976.
103. Jiang Q, Lu HM, Zhao M. Modelling of surface energies of elemental crystals. *J Phys Condens Matter*. 2004;16(4):521–30.
104. Magomedov MN. Dependence of the surface energy on the size and shape of a nanocrystal. *Phys Solid State*. 2004;46(5):954–68.
105. Hashimoto R, Shibuta Y, Suzuki T. Estimation of solid-liquid interfacial energy from Gibbs-Thomson effect: A molecular dynamics study. *ISIJ Int*. 2011;51(10):1664–7.
106. Brillo J, Egry I, Giffard HS, Patti A. Density and thermal expansion of liquid Au-cu alloys. *Int J Thermophys*. 2004;25(6):1881–8.

107. Lohofe G, Brillo J, Egry I. Thermophysical properties of undercooled liquid Cu-Ni alloys. *Int J Thermophys.* 2004;25(5):1535–50.
108. Feng X, Ren-Hui Y, Liang F, Lan-Xiao L. Densities of molten Ni-(Cr, Co, W) superalloys *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2008;18:24–7.
109. Feng X, Liang F, Kiyoshi N. Surface tension and molten Ni and Ni-Co alloys. *Journal of Materials Science and Technology.* 2005;21:201–6.
110. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J Appl Phys.* 1950;21(10):1022–8.
111. Jian Z, Kuribayashi K, Jie W. Solid-liquid interface energy of metals at melting point and undercooled state. *Mater Trans.* 2002;43(4):721–6.
112. Tesfaye F, Taskinen P. Densities of molten and solid alloys of (Fe, Cu, Ni, Co) - S at elevated temperatures - literature review and analysis. *Aalto University Publications in Materials Science and Engineering;* 2010.
113. Mills KC. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys. Cambridge, England: Woodhead Publishing; 2002.
114. Chushak YG, Bartell LS. Freezing of Ni–Al bimetallic nanoclusters in computer simulations. *J Phys Chem B.* 2003;107(16):3747–51.
115. Arabczyk W, Ekiert EA, Pelka R. Hysteresis phenomenon in a reaction system of nanocrystalline iron and a mixture of ammonia and hydrogen. *Phys Chem Chem Phys.* 2016;18(37):25796–800.
116. Liu HB, Pal U, Perez R, Ascencio JA. Structural transformation of Au–Pd bimetallic nanoclusters on thermal heating and cooling: A dynamic analysis. *J Phys Chem B.* 2006;110(11):5191–5.
117. Shirinyan A, Wautelet M, Belogorodsky Y. Solubility diagram of the Cu–Ni nanosystem. *J Phys Condens Matter.* 2006;18(8):2537–51.
118. Шірінян АС, Білогородський ЮС, Макара ВА. Розмірно-залежна петля двофазних станів ізольованої Cu-Ni наночастинки. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2013;14(3):497–503.

119. Sutton AP, Chen J. Long-range Finnis--Sinclair potentials. *Philos Mag Lett*. 1990;61(3):139–46.
120. Kaplan IG. Intermolecular interactions: Physical picture, computational methods and model potentials. John Wiley & Sons; 2006.
121. Shirinyan AS, Bilogorodskyy YS. Atom-atom interactions in continuous metallic nanofilms. *The Physics of Metals and Metallography*. 2012;113(9):867–75.
122. Ширинян АС, Белгородский ЮС. Построение фазовой диаграммы сплошных нанопленок Bi—Sn с помощью модели зависимости энергетических параметров атомного взаимодействия от размера системы. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2010;32(11):1493–508.
123. Yoon SW, Lee HM. A thermodynamic study of phase equilibria in the Sn-Bi-Pb solder system. *CALPHAD*. 1998;22(2):167–78.
124. Zinkle SJ, Farrell K. Void swelling and defect cluster formation in reactor-irradiated copper. *J Nucl Mater*. 1989;168(3):262–7.
125. Tucker JD. Ab initio-based modeling of radiation effects in the nickel-iron-chromium system. In: PhD Thesis. 2008.
126. Müller M, Erhart P, Albe K. Analytic bond-order potential for bcc and fcc iron—comparison with established embedded-atom method potentials. *J Phys Condens Matter*. 2007;19(32):326220.
127. Schneider A, Fu C-C, Soisson F, Barreteau C. Atomic diffusion in  $\alpha$ -iron across the Curie point: An efficient and transferable ab initio-based modeling approach. *Phys Rev Lett*. 2020;124(21):215901.
128. Angsten T, Mayeshiba T, Wu H, Morgan D. Elemental vacancy diffusion database from high-throughput first-principles calculations for fcc and hcp structures. *New J Phys*. 2014;16(1):015018.
129. Klaver TPC, Hepburn DJ, Ackland GJ. Defect and solute properties in dilute Fe-Cr-Ni austenitic alloys from first principles. *arXiv [cond-mat.mtrl-sci]*. 2011.
130. Matter H, Winter J, Triftshäuser W. Phase transformations and vacancy formation energies of transition metals by positron annihilation. *Appl Phys*. 1979;20(2):135–40.



131. Kang C, Wang Q, Shao L. Kinetics of interstitial defects in  $\alpha$ -Fe: The effect from uniaxial stress. *J Nucl Mater.* 2017;485:159–68.
132. Bukkuru S, Bhardwaj U, Rao KS, Rao ADP, Warriar M, Valsakumar MC. Kinetics of self-interstitial migration in bcc and fcc transition metals. *Mater Res Express.* 2018;5(3):035513.
133. Yang Y, Field KG, Allen TR, Busby JT. Roles of vacancy/interstitial diffusion and segregation in the microchemistry at grain boundaries of irradiated Fe–Cr–Ni alloys. *J Nucl Mater.* 2016;473:35–53.
134. Dudarev SL. Density functional theory models for radiation damage. *Annu Rev Mater Res.* 2013;43(1):35–61.
135. Li K. Magnetochemical coupling effects on thermodynamics, point-defect formation and diffusion in Fe-Ni alloys: a theoretical study [dissertation]. Paris: Paris-Saclay University; 2023.
136. Schober HR, Petry W, Trampenau J. Migration enthalpies in FCC and BCC metals. *J Phys Condens Matter.* 1992;4(47):9321–38.
137. Slooter RJ, Sluiter MHF, Kranendonk WGT, Bos C. A reference-free MEAM potential for  $\alpha$ -Fe and  $\gamma$ -Fe. *J Phys Condens Matter.* 2022;34(50):505401.
138. Magomedov MN. Changing the parameters of vacancy formation and self-diffusion in various polymorphic modifications of iron. *Tech Phys.* 2024;69(7):2024–32.
139. Shang S-L, Zhou B-C, Wang WY, Ross AJ, Liu XL, Hu Y-J, et al. A comprehensive first-principles study of pure elements: Vacancy formation and migration energies and self-diffusion coefficients. *Acta Mater.* 2016;109:128–41.
140. Wei L, Zhao Z, Li Y, Zheng Q, Zhang C, Li J, et al. Absorption bias: A descriptor for radiation tolerance of polycrystalline BCC metals. *J Nucl Mater.* 2024;600(155295):155295.
141. Meng Q, Zhou N, Rong Y, Chen S, Hsu (Xu Zuyao) TY, Zuyao X. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation. *Acta Mater.* 2002;50(18):4563–70.
142. Филатов АВ. Влияние кристаллической решетки на диффузионную подвижность междоузельных атомов. *Вісн. Черкас. ун-ту. Сер. Фіз.-мат. науки.* 2004;(62):100-9.

143. Saunders N, Miodownik AP, editors. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide (Pergamon materials series; vol. 1). Amsterdam: Pergamon; 1998.
144. MatCalc. Open databases: thermodynamic databases [Internet]. Vienna: TU Wien; Available from: <https://www.matcalc.at/index.php/databases/open-databases>
145. Dinsdale AT. SGTE data for pure elements. CALPHAD. 1991;15(4):317–425.
146. Yu J, Lin X, Wang J, Chen J, Huang W. First-principles study of the relaxation and energy of bcc-Fe, fcc-Fe and AISI-304 stainless steel surfaces. Appl Surf Sci. 2009;255(22):9032–9.
147. Любов БЯ. Кинетическая теория фазовых превращений. Любов БЯ, editor. Москва: Металлургия; 1969.
148. Shirinyan A, Bilogorodskyy Y. Effect of radiation-induced vacancy saturation on the first-order phase transformation in nanoparticles: insights from a model. Beilstein J Nanotechnol. 2024;15:1453–72.
149. Bilogorodskyy YS, Shirinyan AS, Krit OM. Influence of irradiation on the evolution of radiation defects in nanocrystalline FCC metals: The case of Ni. Nucl Instrum Methods Phys Res B. 2025;563(165674):165674.
150. Hodaj F, Gusak AM. Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility. Acta Mater. 2004;52(14):4305–15.
151. Shirinyan A, Bilogorodskyy Y. Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions—from particular case to general behaviour. Phase Transitions. 2009;82(7):551–65.
152. Шірінян АС, Білогородський ЮС, Макара ВА. Розмірний ефект у тривимірному Монте-Карло моделюванні кінетики фазового розділення в ізольованих частинках. Металофізика та новітні технології. 2020;42(1):11–32
153. Білогородський Ю, Шірінян А. Розмірно-індукований гістерезис в кінетиці фазових перетворень першого роду в нанодисперсних системах. Фізика і хімія твердого тіла. 2010;11(7):49–60.

154. Ширинян А, Белогородский Ю. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008;30(12):1641–50.
155. Shirinyan AS, Bilogorodskyy YS, Schmelzer JWP. Influence of nanopowder particle size on competition and growth of different crystallographic phases during temperature cycling. *Acta Mater*. 2009;57(19):5771–81.
156. Shirinyan AS, Bilogorodskyy YS, Wilde G, Schmelzer JWP. Size-dependent hysteresis and phase formation kinetics during temperature cycling of metal nanopowders. *J Phys Condens Matter*. 2011;23(24):245301.

## ДОДАТКИ

## Додаток А

Таблиця А.1

## Густина вільної енергії Гіббса для системи Cu-Ni [95-98]

Густина вільної енергії Гіббса для твердого розчину системи Cu-Ni $g_S(X,T)$ , Дж·моль <sup>-1</sup>
$g_S(X,T) = X \cdot E_{mix}^S(Ni) + (1-X) \cdot E_{mix}^S(Cu) + 8.31 \cdot T \cdot [X \cdot \ln(X) + (1-X) \cdot \ln(1-X)] +$ $X(1-X) \cdot [L_0^S - (2X-1)L_1^S];$ $E_{mix}^S(Cu) = -7770.458 + 130.485235 \cdot T - 24.112392 \cdot T \cdot \ln(T) -$ $0.00265684 \cdot T^2 + 1.29223 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 52478 \cdot T^4;$ $E_{mix}^S(Ni) = -5179.159 + 117.854 \cdot T - 22.096 \cdot T \ln(T) - 0.0048407 \cdot T^2;$ $L_0^S = 8047.7 + 3.42217 \cdot T;$ $L_1^S = 2041.30 + 0.99714 \cdot T.$
Густина вільної енергії Гіббса для рідкої системи Cu-Ni $g_L(X,T)$ , Дж·моль <sup>-1</sup>
$g_L(X,T) = X \cdot E_{mix}^L(Ni) + (1-X) \cdot E_{mix}^L(Cu) +$ $8.31 \cdot T \cdot [(1-X) \cdot \ln(X) + (1-X) \cdot \ln(1-X)] +$ $X(1-X) \cdot [L_0^L - (2X-1)L_1^L];$ $E_{mix}^L(Ni) = 11235.527 + 108.457 \cdot T - 22.096 \cdot T \ln(T) - 0.0048407 \cdot T^2 -$ $3.82318 \cdot 10^{-21} \cdot T^7;$ $E_{mix}^L(Cu) = 12964.84 - 9.510243 \cdot T - 5.83932 \cdot 10^{-21} \cdot T^7 + E_{mix}^S(Cu);$ $L_0^L = 12048.61 + 1.29093 \cdot T;$ $L_1^L = -1861.61 + 0.94201 \cdot T.$

Таблиця Б.1

## Термодинамічні дані бінарного розчину Cu-Ni [99-113]

Величина	Компонент	
	Cu	Ni
Структура	ГЦК	ГЦК
Атомна маса, кг·моль <sup>-1</sup>	$M(\text{Cu})=63.55 \cdot 10^{-3}$	$M(\text{Ni})=58.71 \cdot 10^{-3}$
Температура кристалізації об'ємного зразка, К	1357	1728
Атомний об'єм для твердого стану, м <sup>3</sup>	$1.181 \cdot 10^{-29}$	$1.10 \cdot 10^{-29}$
Атомний об'єм для рідкого стану, м <sup>3</sup>	$1.362 \cdot 10^{-29}$	$1.253 \cdot 10^{-29}$
Усереднена густина, кг м <sup>-3</sup>	8950	8910
Температурна залежність густини в твердому стані, кг м <sup>-3</sup>	$\rho_{\text{Cu}}^{\text{S}}(T)=8930-[0.446+0.893 \cdot 10^{-4}(T-298.15)](T-298.15)$	$\rho_{\text{Ni}}^{\text{S}}(T)=8900-0.463 \cdot (T-298.15)$
Температурна залежність густини в рідкому стані, кг м <sup>-3</sup>	$\rho_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T)=7960-0.76 \cdot (T-1357)$	$\rho_{\text{Ni}}^{\text{L}}(T)=7850-1.2 \cdot (T-1728)$
Відносна зміна об'єму при кристалізації, %	4.2	4.6
Атомна густина в твердому стані, м <sup>-3</sup>	$8.482 \cdot 10^{28}$	$9.132 \cdot 10^{28}$
Температурна залежність атомної густини в твердому стані, м <sup>-3</sup>	$n_{\text{Cu}}^{\text{S}}(T)=M(\text{Cu}) N_A / \rho_{\text{Cu}}^{\text{S}}(T)$	$n_{\text{Ni}}^{\text{S}}(T)=M(\text{Ni}) N_A / \rho_{\text{Ni}}^{\text{S}}(T)$
Усереднена атомна густина для рідкого стану, м <sup>-3</sup>	$7.344 \cdot 10^{28}$	$7.981 \cdot 10^{28}$
Температурна залежність атомної густини в рідкому стані, м <sup>-3</sup>	$n_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T)=M(\text{Cu}) N_A / \rho_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T)$	$n_{\text{Ni}}^{\text{L}}(T)=M(\text{Ni}) N_A / \rho_{\text{Ni}}^{\text{L}}(T)$
Усереднена поверхнева енергія в твердому стані, Дж·м <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{Cu}}^{\text{S}} = 1.731$	$\sigma_{\text{Ni}}^{\text{S}} = 2.243$
Температурна залежність поверхневої енергії в рідкому стані, Дж·м <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{Cu}}^{\text{L}}(T)=1.321 - 2.260 \cdot 10^{-4} (T-1357)$	$\sigma_{\text{Ni}}^{\text{L}}(T)=1.810 - 3.925 \cdot 10^{-4} (T-1728)$
Усереднена міжфазна енергія, Дж·м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{Cu}}^{\text{SL}} = 0.185$	$\sigma_{\text{Ni}}^{\text{SL}} = 0.255$

## Дані системи Bi-Sn в інтервалі температур 300 К-545 К [122, 123]

Фаза	Температурні дані коефіцієнтів субрегулярних розчинів Дж/моль
ОЦТ	$T < 505\text{K}:$ $G_{\text{Sn}}^{\text{BCT}} = \begin{cases} -5855.135 + 65.443315 \cdot T - 15.961 \cdot T \cdot \ln(T) \\ -0.0188702 \cdot T^2 + 3.121167 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 61960 \cdot T^{-1} \end{cases}$ $T \geq 505\text{K}:$ $G_{\text{Sn}}^{\text{BCT}} = \begin{cases} 2524.724 + 4.005269 \cdot T - 8.2590486 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.01681449 \cdot T^2 \\ + 2.623131 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1081244 \cdot T^{-1} - 1.2307 \cdot 10^{25} \cdot T^{-9} \end{cases}$
	$G_{\text{Bi}}^{\text{BCT}} = \begin{cases} 5708.524 + 128.418925 \cdot T - 28.4096529 \cdot T \cdot \ln(T) \\ + 0.01233888 \cdot T^2 - 8.381598 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$L_0^{\text{BCT}} = -4828.9 - 18.811 \cdot T$
	$L_l^{\text{BCT}} = -8134.2$
Ромбічна	$G_{\text{Sn}}^{\text{RHOM}} = \begin{cases} -3820.135 + 65.443315 \cdot T - 15.961 \cdot T \cdot \ln(T) \\ -0.0188702 \cdot T^2 + 3.121167 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 61960 \cdot T^{-1} \end{cases}$
	$G_{\text{Sn}}^{\text{RHOM}} = \begin{cases} -7817.776 + 128.418925 \cdot T - 28.4096529 \cdot T \cdot \ln(T) \\ + 0.01233888 \cdot T^2 - 8.381598 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$L_0^{\text{RHOM}} = 18998$
	$L_l^{\text{RHOM}} = 0$
Рідка	$T < 505\text{K}:$ $G_{\text{Sn}}^{\text{LIQ}} = \begin{cases} 1247.957 + 51.355548 \cdot T + 1.47031 \cdot 10^{-18} \cdot T^7 \\ -15.961 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.0188702 \cdot T^2 \end{cases}$ $T \geq 505\text{K}:$ $G_{\text{Sn}}^{\text{LIQ}} = \begin{cases} 9496.311 - 9.809113 \cdot T + 1.2307 \cdot 10^{25} \cdot T^9 \\ -8.2590486 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.01681449 \cdot T^2 + 2.623131 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \\ -1081244 \cdot T^{-1} - 1.2307 \cdot 10^{25} \cdot T^{-9} \end{cases}$
	$G_{\text{Bi}}^{\text{LIQ}} = \begin{cases} 3428.291 + 107.782415 \cdot T - 5.955 \cdot 10^{-19} \cdot T^7 \\ -28.4096529 \cdot T \cdot \ln(T) + 0.01233888 \cdot T^2 - 8.381598 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$L_0^{\text{LIQ}} = 446.6 + 0.87696 \cdot T$
	$L_l^{\text{LIQ}} = -1.2081 \cdot T$

Таблиця Г.1

## Дані системи Ві-Рб в інтервалі температур 300 К-545 К [123]

Фаза	Температурні дані коефіцієнтів субрегулярних розчинів, Дж/моль
НСР (ГЩУ)	$T < 544\text{K}:$ $G_{Pb}^{HCP} = \begin{cases} -5855.135 + 65.443315 \cdot T - 15.961 \cdot T \cdot \ln(T) \\ -0.0188702 \cdot T^2 + 3.121167 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 61960 \cdot T^{-1} \end{cases}$ $T \geq 544\text{K}:$ $G_{Pb}^{HCP} = \begin{cases} 2524.724 + 4.005269 \cdot T - 8.2590486 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.01681449 \cdot T^2 \\ + 2.623131 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1081244 \cdot T^{-1} - 1.2307 \cdot 10^{25} \cdot T^{-9} \end{cases}$
	$G_{Bi}^{BCT} = \begin{cases} 5708.524 + 128.418925 \cdot T - 28.4096529 \cdot T \cdot \ln(T) \\ + 0.01233888 \cdot T^2 - 8.381598 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$L_0^{HCP} = -7388.9 - 0.68 \cdot T$
	$L_l^{HCP} = +2.86 \cdot T$
RHOM (ромбічна)	$G_{Pb}^{RHOM} = \begin{cases} 7349.92 + 101.700244 \cdot T - 24.5242231 \cdot T \cdot \ln(T) \\ - 0.00365895 \cdot T^2 - 2.4395 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$T \geq 544\text{K}:$ $G_{Bi}^{RHOM} = \begin{cases} 30207.022 - 393.650351 \cdot T + 51.8557 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.0753112 \cdot T^2 \\ + 1.3499885 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 3616168 \cdot T^{-1} + 1.661 \cdot 10^{25} \cdot T^{-9} \end{cases}$ $T < 544\text{K}:$ $G_{Bi}^{RHOM} = \begin{cases} -7817.776 + 128.418925 \cdot T - 28.4096529 \cdot T \cdot \ln(T) \\ + 0.01233888 \cdot T^2 - 8.381598 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$L_0^{RHOM} = 0$
	$L_l^{RHOM} = 0$
LIQ (рідка)	$T < 544\text{K}:$ $G_{Bi}^{LIQ} = \begin{cases} 3389.32 + 107.782 \cdot T - 5.955 \cdot 10^{-7} \cdot T^7 \\ - 28.4097 \cdot T \cdot \ln(T) + 0.0123389 \cdot T^2 \end{cases}$ $T \geq 544\text{K}:$ $G_{Bi}^{LIQ} = \begin{cases} 41547.8 - 414.461 \cdot T + 1.661 \cdot 10^{25} \cdot T^{-9} \\ + 51.8557 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.0753112 \cdot T^2 + 0.00001349 \cdot T^3 \\ - 3616168 \cdot T^{-1} - 1.2307 \cdot 10^{25} \cdot T^{-9} \end{cases}$
	$G_{Pb}^{LIQ} = \begin{cases} -2977.96 + 93.9496 \cdot T - 5.955 \cdot 10^{-19} \cdot T^7 \\ - 24.5242 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.00365895 \cdot T^2 - 6.019 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$L_0^{LIQ} = -5208.18 + 0.575 \cdot T$
	$L_l^{LIQ} = 0$

## Продовження Додатка Г

(FCC) ГЦК	$G_{Pb}^{FCC} = \begin{cases} -7650.085 + 101.700244T - 24.5242231 \cdot T \cdot \ln(T) \\ -0.00365895 \cdot T^2 - 2.4395 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$T \geq 544K:$ $G_{Bi}^{FCC} = \begin{cases} 40115.2 - 406.15 \cdot T + 51.8557 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.0753112 \cdot T^2 \\ + 1.3499885 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 3616168 \cdot T^{-1} + 25 \cdot T^{-9} \end{cases}$
	$T < 544K:$ $G_{Bi}^{FCC} = \begin{cases} 2059.44 + 115.919 \cdot T - 28.4096529 T \cdot \ln(T) \\ + 0.01233888 T^2 - 8.381598 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \end{cases}$
	$L_0^{HCP} = -5208.18 + 0.575 \cdot T$
	$L_l^{HCP} = 0$



## Додаток Д

Таблиця Д.1

**Параметри для радіаційно-індукованих дефектів в Fe [37-39, 126-139]**

Параметри	ОЦК Fe ( $\alpha$ -Fe)	ГЦК Fe ( $\gamma$ -Fe)
$D_{0V}$ , м <sup>2</sup> /с	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$
$E_{MV}$ , еВ	0.67	1.30
$D_{0I}$ , м <sup>2</sup> /с	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
$E_{MI}$ , еВ	0.27	0.35
$a$ , м	$2.86 \cdot 10^{-10}$	$3.59 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_f^\alpha, \Delta H_f^\gamma$ , еВ	$\Delta H_f^\alpha = 1.7$ (вакансія)	$\Delta H_f^\gamma = 1.3$ (вакансія)
$\Delta S_f^\alpha, \Delta S_f^\gamma$ , Дж/К	$\Delta S_f^\alpha = -0.5 k_B$ (вакансія)	$\Delta S_f^\gamma = 0.2 k_B$ (вакансія)

## Додаток Е

## Таблиця Е.1

## Термодинамічні параметри для Fe [50, 143-148]

Параметри	Значення
$\sigma_a$ , Дж/м <sup>2</sup>	2.45
$g_{a0}$ , Дж	$g_{a0} = F_{a0}(T)$ .
$\sigma_\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	1.95
$g_{\gamma 0}$ , Дж	$g_{\gamma 0} = F_{\gamma 0}(T)$ .

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

## Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. Shirinyan A., Wautelet M., **Belogorodsky Y.** Solubility diagram of the Cu–Ni nanosystem // Journal of Physics: Condensed Matter. 2006. Vol. 18, № 8. P. 2537–2551. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/8/016>
2. Shirinyan A.S., **Bilogorodskyy Y.S.**, Schmelzer J.W.P. Influence of nanopowder particle size on competition and growth of different crystallographic phases during temperature cycling // Acta Materialia. 2009. Vol. 57, № 19. P. 5771–5781. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245301>
3. Shirinyan A., **Bilogorodskyy Y.** Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions—from particular case to general behaviour // Phase Transitions. 2009. Vol. 82, № 7. P. 551–565. <https://doi.org/10.1080/01411590903124189>
4. **Білогородський Ю. С.**, Шірінян А. С. Розмірно-індукований гістерезис в кінетиці фазових перетворень першого роду в нанодисперсних системах // Фізика і хімія твердого тіла. 2010. Vol. 11, № 1. P. 121–129. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol11/1101-17.pdf>
5. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Wilde G, Schmelzer, J. W. P. Size-dependent hysteresis and phase formation kinetics during temperature cycling of metal nanopowders // Journal of Physics: Condensed Matter. 2011. Vol. 23, № 24. P. 245301. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245301>
6. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.** Atom-atom interactions in continuous metallic nanofilms // The Physics of Metals and Metallography. 2012. Vol. 113, № 9. P. 867–875. <https://doi.org/10.1134/S0031918X12090116>

7. Шірінян А. С., Білогородський Ю., Макара В.А. Розмірно-залежна петля двофазних станів ізольованої Cu-Ni наночастинки // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Vol. 14, № 3. P. 497–503. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol14/!1403-06.pdf>
8. Shirinyan A. S., Bilogorodsky Y. S., Makara V. A. Potential size-dependent temperature hysteresis of the first-order phase transition in a nanoscale metallic powder // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2017. Vol. 56, № 5–6. P. 253–263. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9893-5>
9. Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53, № 4. P. 2859–2879. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1697-y>
10. Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. Melting loops in the phase diagram of individual nanoscale alloy particles: completely miscible Cu–Ni alloys as a model system // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 55, № 26. P. 12385–12402. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04812-2>
11. Shirinyan A., Bilogorodskyy Y. Effect of radiation-induced vacancy saturation on the first-order phase transformation in nanoparticles: insights from a model // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2024. Vol. 15. P. 1453–1472. <https://doi.org/10.3762/bjnano.15.117>
12. Bilogorodskyy Y. S., Shirinyan A. S., Krit O. M. Influence of irradiation on the evolution of radiation defects in nanocrystalline FCC metals: The case of Ni // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2025. Vol. 563, № 165674. P. 165674. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2025.165674>
13. Ширинян А. С., Белогородский Ю. С. Построение фазовой диаграммы сплошных нанопленок Bi—Sn с помощью модели зависимости энергетических параметров атомного взаимодействия от размера системы // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Vol. 32, № 11. P. 1493–1508.

## Продовження Додатка Ж

14. Шірінян А. С., Білогородський Ю. С., Крит О. М. Фазова стабільність сферичних наночастинок заліза під радіаційним насиченням вакансіями // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2022. № 23, № 4. Р. 255–262. <http://jnas.nbuu.gov.ua/uk/article/UJRN-0001383741>
15. Ширинян А., Белогородский Ю. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30, № 12. Р. 1641–1650.

## Наукові праці апробаційного характеру

1. **Bilogorodskyy Yu. S., Shirinyan A.S., Krit O. M.** The influence of radiation-induced vacancy saturation on the phase transformation in metallic and ceramic nanoparticles: thermodynamic and kinetic approaches // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2024). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, (Uzhhorod, 21–24 August 2024) Kyiv, 2024. 640 c. С. 464.
2. **Bilogorodskyy Yu. S., Shirinyan A. S.** Size effect in the composite thin film of Bi-Pb alloy // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ 11-16 жовтня 2021) Івано-Франківськ, 2021. 202 с. С. 205.
3. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С.** Вплив насичення вакансіями на радіаційну стійкість і фазові зміни сферичних наночастинок Fe при опроміненні // Наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України (Київ, 26-30 вересня 2022) Київ: Ін-т ядерних дослідж., 2022. 239 с. С. 129.
4. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С.** Фазова стабільність наночастинок Fe під впливом індукованих радіацією вакансій // Матеріали XXX щорічної наукової конференції Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 25 – 29 вересня 2023) Київ: Інститут ядерних досліджень, 2023. 247 с. С. 128.

## Продовження Додатка Ж

5. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С., Кріт О. М.** Вплив опромінення і насичення вакансіями на фазову стабільність наночастинок заліза // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики: матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю / за ред. С. О. Лебединського (Суми, 10-12 квітня 2023) Суми: ІПФ НАН України, 2023. 91 с. С. 21-22.

6. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С., Кріт О. М.** Розмірний ефект фазової стабільності нанодисперсного заліза під впливом радіаційного опромінення і насичення дефектами // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики: матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю / за ред. С. О. Лебединського (Суми, 14-16 квітня 2025) Суми: ІПФ НАН України, 2025. 113 с. С. 19-20.

7. **Білогородський Ю. С., Шірінян А. С., Кріт О. М., Шірінян А. А.** Фазова поведінка нанокристалічного заліза під дією опромінення за невисоких температур // XXXII щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 26-30 травня 2025) Київ: Ін-т ядерних дослідж., 2025. 208 с. С. 119.

8. **Shirinyan A. S., Bilogorodskyy Y. S., Wilde G., Makara V. A.** Equilibrium states in nano-scale binary metallic materials and equilibrium curves in the two-phase region of the phase diagram // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Збірник тез (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2019) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2019. 376 с. С. 61.

## Продовження Додатка Ж

9. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Makara V. A. On the Possibility of the Size-Independent Temperature Hysteresis of the First Order Phase Transition in a Nanoscale Metallic // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка). Матеріали (Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017) Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2017. 388 с. С. 140.
10. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y.S.**, Wilde G., Makara V. A., Komisarenko O. S. . The Melting and Solidification loops of Cu-Ni nanoparticle // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Book of abstracts (11-16 May 2015) Ivano-Frankivsk, 2015. С. 53.
11. Shirinyan A. S., Makara V. A., **Bilogorodskyy Y. S.**, Komisarenko O.S. The effect of thin film thickness of the metallic system on the atomic interactions and on the shift of phase diagram curves // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Book of abstracts. (Ivano-Frankivsk, 20- 25 may 2013) Ivano-Frankivsk, 2013. С. 68.
12. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Yu. S.** Study of properties of nanofilms in depending on the film thickness // Proceedings of the International Scientific Conference «Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures» (Harkiv, 6-8 october, 2010) Harkiv, 2010. 300 с. С. 119-123.
13. **Bilogorodskyy Y.S.**, Shirinyan A.S., Wilde G. Phase formation during temperature cycling of metal nanoparticles of different shapes // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII Міжнародної конференції: У 2 т. (Івано-Франківськ, 17–20 травня 2011 р.) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. Т. 2. 300 с. С. 10.

14. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Schmelzer J. W. P. Size-induced thermal hysteresis in Fe nanopowder undergoing structural transitions // Abstracts of International Symposium on «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (TTK)». (Muenster, Germany, 17-20 august 2009), Muenster: Institute of materials Physics, 2009. 143 с. С. 31.
15. Shirinyan A.S., **Bilogorodskyy Y.S.** Size-Induced Thermal Thermodynamic Hysteresis in a Nanopowder Undergoing Polymorphic Transitions // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XII Міжнародної конференції (Івано-Франківськ, 18–23 травня 2009 р.) Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. 211 с. С. 142.
16. **Белогородский Ю. С.**, Ширинян А. С. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe – теория и моделирование // Сучасні проблеми фізики металів. Збірник тез (Київ, 7–9 жовтня 2008 р.) Київ: РВВ ІМФ, 2008. 287 с. С. 53.
17. **Білогородський Ю. С.**, Шірінян А. С., Кріт О. М., Сторіжко В. Ю. Моделювання впливу вакансійного насичення на фазові зміни в опромінених твердих наночастинках з використанням термодинаміки Гіббса та стаціонарного наближення в теорії хімічної швидкості // XXXI щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України: анотації до доповідей (Київ, 27 – 31 травня 2024) Київ: Ін-т ядерних досліджень, 2024. 224 с. С. 111.
18. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Y. S.**, Krit O. M. Effect of vacancy swelling on phase changes in nanocomposites under irradiation // Abstract book of VIIIth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2022) » (Kyiv, 24-27 may 2022) Kyiv: Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, 2022. 98 p. P.50.



## Продовження Додатка Ж

19. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Yu. S.**, Krit O. M. Evolution of radiation-induced defects in nanocrystalline FCC Ni // II Міжнародна науково-технічна конференція імені В. Воєводіна «Проблеми сучасної ядерної енергетики». Збірник тез доповідей (Харків, 16–18 квітня 2025) Київ: Вістка, 2025. 110 с. С. 42.

20. Shirinyan A. S., **Bilogorodskyy Yu. S.**, Krit O. M. Simulating the vacancy saturation effect on phase changes in irradiated nanoparticles using the steady-state approach in chemical rate theory // Abstract book of IXth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2024)» (Kyiv, 27-20 may 2024) Kyiv: Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, 2024. 140 с. С. 83.

21. Ширинян А. С., **Белогородский Ю. С.**, Болтачев Г. Ш., Чингина Е. А. Размерные эффекты в процессах температурного циклирования и компактирования нанопорошков металлов // Праці II-ї міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 6-9 жовтня 2010) Київ: Київський університет, 2010. С. 54.

### Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Шірінян А., **Білогородський Ю.** Оцінка впливу розміру металевої наносистеми на енергію міжатомної взаємодії // Вісник Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка. 2011. Vol. 13. Р. 34–37. [http://www.library.univ.kiev.ua/ukr/host/10.23.10.100/db/ftp/visnyk/fizyka\\_13\\_2011.pdf](http://www.library.univ.kiev.ua/ukr/host/10.23.10.100/db/ftp/visnyk/fizyka_13_2011.pdf)
2. Шірінян А. С., **Білогородський Ю. С.**, Макара В. А. Розмірний ефект у тривимірному Монте-Карло моделюванні кінетики фазового розділення в ізольованих частинках // Металофізика та новітні технології. 2020. Vol. 42, № 1. Р. 11–32. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0011>