

А.М. ГУСАК,^{1,2} С.О. АБАКУМОВ¹¹ Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
(Бул. Шевченка, 81, Черкаси 18031; emails: amgusak@ukr.net,
abakumov.serhii.official@gmail.com)² Ensemble3 Centre of Excellence
(133 Wólczyńska Str., 01-919 Warsaw, Poland)СПРОЩЕНА КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ
ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ І КОНКУРЕНЦІЇ
СТРУКТУР У ВІДКРИТІЙ ДВОВИМІРНІЙ СИСТЕМІ

УДК 539

Апроксимація регулярного розчину успішно застосовується в термодинаміці та кінетиці розкладання сплавів, де вони розглядаються як замкнуті системи. Ця апроксимація забезпечує якісно правильний опис усіх стадій як спінодального, так і опосередкованого стадією зародження розпадів сплавів за однорідних зовнішніх умов та без зовнішніх потоків. У цій статті кінетичну модель середнього поля для відкритих (керованих потоком) систем розширено шляхом включення розбіжності вхідних і вихідних потоків у основні рівняння для ймовірностей заселення. Найближчим експериментальним аналогом цієї моделі є формування структури під час спільного осадження бінарного сплаву в умовах замороженої об'ємної дифузії, але з прийнятною поверхневою дифузією, де швидкість осадження V є основним зовнішнім параметром. Однак деякі особливості моделі також можуть бути корисними для опису евтектичної та позаевтектичної кристалізації. Для стаціонарних станів такої відкритої системи визначені залежності від швидкості V фазові діаграми температура–концентрація. Область нестійкості, що залежить від V , підрозділяється на три різні стаціонарні морфології: “гепардоподібні” плями, “зеброподібні” смуги (ламелярні та лабіринтові структури), та їх комбінації. Ця морфологічна карта залежить від початкових умов, проявляючи ефекти пам'яті та гістерезис. Це означає, що на відміну від стану рівноваги у замкнутій системі, яка діє як аттрактор для шляхів еволюції, стаціонарні стани керованих потоком систем можуть не бути аттракторами.

Ключові слова: відкрита система, керовані потоками фазові переходи, спінодальний розклад, формування структури, залежна від швидкості фазова діаграма, гістерезис.

1. Вступ

Для початку давайте визначимо терміни “замкнені” і “відкриті” системи, які використовуються в цій статті. Термодинамічна система називається “замкнутою”, якщо вона підпорядковується однорідним зовнішнім умовам на її межах. Зазвичай це стосується таких випадків:

а) ізольована система,

Цитування: Гусак А.М., Абакумов С.О. Спрощена кінетична модель фазових переходів і конкуренції структур у відкритій двовимірній системі. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 4, 271 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

б) система з фіксованим об'ємом у термальній ванні при однорідній температурі T ,

в) система під фіксованим однорідним тиском у термальній ванні з однорідною температурою T .

У випадку а) система еволюціонує до стану з максимальною ентропією; у випадку б) – до мінімуму вільної енергії Гельмгольца $F = U - TS$, а у випадку в) – до мінімуму вільної енергії Гіббса $G = U - TS + pV$. Навпаки, система описується як “відкрита” якщо вона відчуває приплив і відтік речовини та/або енергії, які, як правило, керуються градієнтами електрохімічного потенціалу, температури або напруги. Такі градієнти не можуть зникати з часом завдяки граничним умовам, таким як, наприклад, гарячий та холодний кінці системи або протилежні полюси в електричному ланцюзі.

У той час як замкнені системи завжди еволюціонують до рівноваги, відкриті системи можуть досягати стаціонарного стану, проявляти коливальну поведінку, або навіть розпадатися, але вони не досягають рівноваги. Термодинаміка, фазові переходи, рушійні сили, статистичні суми, розподіли ймовірностей, та кінцеві рівноважні стани замкнених систем добре вивчені, хоча закони, що керують вибором еволюційних шляхів серед багатьох можливостей, залишаються відкритим питанням. Характер багатьох загальних процесів у замкнених системах можна ефективно вивчати за допомогою простих фундаментальних моделей, таких як модель Ізінга. Навпаки, відкриті системи залишаються набагато менш зрозумілими, незважаючи на їх сталий інтенсивний аналіз; зокрема це стосується нерівноважних фазових переходів [1].

Цікавий підхід був запропонований Martin, Bellon та ін. для моделювання відкритих кристалічних систем під впливом опромінення або сильної пластичної деформації (СПД) [2–4]. Martin та ін. [2] назвали такі ситуації “керованими системами” і ввели поняття балістичних стрибків та ефективної температури для їх опису. Відповідний підхід побудований на добре відомих головних рівняннях для ймовірностей зайнятості вузлів, які змінюються з часом через атомні обміни (стрибки) між вузлами. Розглядаються два типи стрибків: термічні (звичайна перехідна ймовірність подолання бар’єра через температурні флуктуації) і балістичні (атермічні, що залежать від зовнішніх енергетичних впливів, а не від температури):

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \sum_j (-P_i W_{i,j} + P_j W_{j,i}), \quad (1)$$

$$W_{j,i} = W_{j,i}^{\text{th}} + W_{j,i}^{\text{bal}}.$$

У нашій спрощеній моделі відкритих систем концепція балістичних стрибків не використовується; натомість, приймається ідея вхідних атомів, які випадковим чином замінюють наявні на вільній поверхні завдяки зовнішньому потоку і таким чином “поступово перетворюють” поверхневі атоми в атоми в об’ємі, що мають нульову рухливість. Щоб краще зрозуміти загальну поведінку відкритих систем, ми пропонуємо таку саму елементарну модель, як модель Ізінга. Модель Ізінга служить класичним прикладом для ілюстрації суттєвих термодинамічних і кінетичних особливостей фазових переходів у замкнених системах [5]. У цій статті

ми представляємо модель “подібну до моделі Ізінга”, яка зберігає подібні спрощення при вивченні основних особливостей відкритих систем, зокрема їхніх стаціонарних станів. З цією метою ми використовуємо модифікований підхід Джорджа Мартіна, заснований на головних рівняннях для ймовірностей зайнятості вузла. Мартін вперше запропонував самоузгоджену нелінійну кінетичну модель для квазі-1D системи в 1990 році [6], яка була пізніше застосована до тонкоплівкової нелінійної взаємодифузії через контактні зони з вираженою дифузійною асиметрією, як правило, обмеженою декількома атомними шарами (Erdelyi, Beke та ін. [7, 8]). Згодом ми розробили 3D модель, [9–12], яка з того часу стала основою для нового програмного забезпечення SKMF (Stochastic Kinetic Mean-Field, skmf.eu), для атомістичного моделювання дифузійно-контрольованих перетворень, включаючи спінодальний розпад, зародження, дозрівання, реактивну дифузію та конкуренцію фаз. Нещодавно ми застосували 2D версію SKMF для дослідження формування структур під час спільного осадження з парової фази бінарних сплавів [13].

Формування структур мезоскопічного масштабу під час кристалізації з рідкої або парової фаз добре вивчено [14–19], але їх формування в атомному масштабі залишається недостатньо дослідженим [20]. У нашій попередній роботі [13] ми використали дещо штучну модель, припускаючи, що нова атомна площина (001) у ГЦК ґратці швидко заповнюється атомами, що надходять. Після цього атомні обміни відбуваються протягом часу, що дорівнює δ/V , де V – це швидкість осадження, що дорівнює добутку щільності потоку осадження на атомний об’єм твердої фази, а δ – міжплощинна відстань у напрямку осадження. Після цього часового інтервалу дифузія в “похований” атомний площині вважається повністю замороженою.

2. Базові припущення моделі

У пропонуваній версії нашої моделі ми намагаємося створити структуру, яка еволюціонує неперервно у часі, уникаючи ступінчатої кінетики з її різким лавиноподібним заповненням атомної площини з подальшою ізольованою дифузією по цій площині. Натомість ми вводимо “розмазану” часову шкалу, у якій дифузія та осадження у верхньому поверхневому шарі відбуваються одночасно. Цей підхід дозволяє нам використовувати рухому

систему відліку, яка рухається з верхньою поверхнею з постійною швидкістю V у напрямку осадження. У цій рухомій системі, окрім дифузійних потоків уздовж площини (що приводять до часткового розкладання), є два зовнішні потоки, спрямовані перпендикулярно до верхньої поверхні: це приплив $\frac{V}{\Omega} C^{\text{dep}}$, де Ω – атомний об'єм у твердій фазі, і відтік $\frac{V}{\Omega} C_A(i, j, k = 0)$, де $k = 0$ позначає верхню площину, а i, j позначають конкретні вузли ґратки всередині цієї площини (у ГЦК ґратці число $i + j + k$ є парним). Обидва процеси – це дифузія вздовж верхньої площини та розбіжність потоку при її перетині – математично представлені двома членами в правій частині такого рівняння, які визначають ймовірності заповнення вузла:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} = & \sum_{i=1}^{Z_{\parallel}} \left\{ -C_A(i) C_B(in) \Gamma_{AB} (A(i) \leftrightarrow B(in)) + \right. \\ & + C_B(i) C_A(in) \Gamma_{AB} (A(in) \leftrightarrow B(i)) \left. \right\} + \\ & + \frac{V}{\delta} (C^{\text{dep}} - C_A(i)). \end{aligned} \quad (2)$$

Аналогічна модифікація рівняння дифузії для лінійної версії підходу Cahn–Hilliard обговорювалася в роботі [21].

У рівнянні (2) $C_A(i)$ фактично означає $C_A(i, j, k = 0)$ і є ймовірністю того, що вузол (i, j) (тобто $x = \frac{a}{2}i, y = \frac{a}{2}j$) у верхній площині ($k = 0$) (тобто $z = \frac{a}{2}0$) буде зайнято атомом виду A . Ми розглядаємо лише монокристалічну ГЦК ґратку, вирощену осадженням у напрямку $\langle 001 \rangle$, де $i + j + k$ – це парне число. У нашій моделі атомарні обміни відбуваються лише між вузлами в одній верхній площині ($k_n = 0$, а $i_n + j_n + k_n$ – це парне число). Частоти обміну визначаються виразом, подібним до больцманівського,

$$\begin{aligned} \Gamma_{AB} (A(i) \leftrightarrow B(in)) = \\ = \nu_0 \exp \left[-\frac{E^s - (E_A(i) + E_B(in))}{kT} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

де

$$\begin{aligned} E_A(i) + E_B(in) = \\ = E_A(i, j, k = 0) + E_B(in, jn, kn = 0) \end{aligned}$$

– це енергія взаємодії сусідніх атомів до обміну, а E^s – енергія в сідловій точці під час обміну (вважається постійною в оригінальній моделі Martin і всіх її розробках).

Енергія у вузлі обчислюється в наближенні середнього поля та включає внески від $Z_{\parallel} = 4$ найближчих сусідів з індексами $(i \pm 1, j)$ і $(i, j \pm 1)$ з тієї ж верхньої площини ($k = 0$), а також $Z_{\perp} = 4$ найближчих сусідів з індексами $(i \pm 1, j)$ і $(i, j \pm 1)$ з нижньої площини ($k = 1, z = -\frac{a}{2}1$).

$$\begin{aligned} E_A(i) = & \sum_{i'=1}^{Z_{\parallel}+Z_{\perp}} \left\{ C_A(i') V_{AA} + C_B(i') V_{AB} \right\} = \\ = & (Z_{\parallel} + Z_{\perp}) V_{AB} + \\ & + (V_{AA} - V_{AB}) \sum_{i'=1}^{Z_{\parallel}+Z_{\perp}} C_A(i'), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} E_B(in) = & \sum_{in'=1}^{Z_{\parallel}+Z_{\perp}} \left\{ C_A(in') V_{BA} + C_B(in') V_{BB} \right\} = \\ = & (Z_{\parallel} + Z_{\perp}) V_{BB} + \\ & + (V_{AB} - V_{AA}) \sum_{in'=1}^{Z_{\parallel}+Z_{\perp}} C_A(in'). \end{aligned} \quad (5)$$

Для розрахунку одночасного осадження на площину $\langle 001 \rangle$ ГЦК ґратки кількість найближчих сусідів у верхній площині (разом з кількістю можливих атомних обмінів) вважалась рівною $Z_{\parallel} = 4$; такою ж вважалась кількість найближчих сусідів у попередній (підповерхневій) площині, $Z_{\perp} = 4$. Змінні підсумовування “ i ” і “ in ” у формулах 4 та 5 позначають дві сусідні ділянки у верхній атомній площині, які обмінюються атомами. При фіксованій “ i ” є $Z_{\parallel} = 4$ можливості для “ in ”. Змінна “ i ” представляє найближчих взаємодіючих сусідів вузла “ i ”, а їх кількість дорівнює $Z = Z_{\parallel} + Z_{\perp} = 8$; так само змінна “ in ” представляє найближчих взаємодіючих сусідів вузла “ in ”, і їх кількість також становить $Z = Z_{\parallel} + Z_{\perp} = 8$.

Щоб спростити обчислення, ми постулюємо, що ймовірності в підповерхневій площині ($k = 1$) повністю визначаються їхніми найближчими сусідами у верхній площині ($k = 0$):

$$\begin{aligned} C_A(i, j, k = 1) = \\ = \frac{1}{4} \left[C_A(i + 1, j, k = 0) + C_A(i - 1, j, k = 0) + \right. \\ \left. + C_A(i, j + 1, k = 0) + C_A(i, j - 1, k = 0) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Це припущення, як буде продемонстровано пізніше, хоча і не є абсолютною істиною, добре працює для опису розкладання.

Для простоти ми також припускаємо, що $V_{AA} = 0$, $V_{BB} = 0$, та $V_{AB} = E_{\text{mix}}$. Таким чином отримуємо

$$\Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(in)) = \nu_0 \exp\left[-\frac{E^s}{kT}\right] \times \exp\left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(Z - \sum_{i'=1}^Z C_A(i') + \sum_{in'=1}^Z C_A(in')\right)\right], \quad (7)$$

$$\Gamma_{AB}(A(in) \leftrightarrow B(i)) = \nu_0 \exp\left[-\frac{E^s}{kT}\right] \times \exp\left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(Z - \sum_{in'=1}^Z C_A(in') + \sum_{i'=1}^Z C_A(i')\right)\right]. \quad (8)$$

Головне рівняння для ймовірностей зайнятості вузла у поверхневому шарі ($k = 0$) має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A(i)}{\partial t} = & \sum_{in=1}^Z \left\{ -C_A(i)(1 - C_A(in)) \times \right. \\ & \times \exp\left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(\sum_{in'=1}^Z C_A(in') - \sum_{i'=1}^Z C_A(i')\right)\right] + \\ & + (1 - C_A(i)) C_A(in) \times \\ & \times \exp\left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(\sum_{i'=1}^Z C_A(i') - \sum_{in'=1}^Z C_A(in')\right)\right] \Big\} + \\ & + v(C^{\text{dep}} - C_A(i)), \end{aligned} \quad (9)$$

де безрозмірні параметри часу та швидкості дорівнюють, відповідно,

$$\begin{aligned} tt = & t \nu_0 \exp\left[\frac{ZE_{\text{mix}} - E^s}{kT}\right], \\ v = & \frac{V}{\delta \nu_0 \exp\left[\frac{ZE_{\text{mix}} - E^s}{kT}\right]}. \end{aligned} \quad (10)$$

У цьому дослідженні ми зосереджуємо увагу на випадку позитивної енергії змішування, що відповідає тенденції до розкладання. Залежно від температури, складу та швидкості осадження, розкладання може відбуватися частково або не відбуватися зовсім.

3. Бінодаль і спінодаль у моделі КМФ при нульовій швидкості (розкладання в замкненій системі)

У цьому розділі ми перевіримо, чи відповідає наша атомістична нелінійна модель КМФ (Kinetic Mean-Filed) стандартним бінодальним і спінодальним концепціям для замкнених систем ($V = 0$).

3.1. Бінодаль (термодинамічна двофазна рівновага, яку можна переформулювати як детальний баланс потоку)

Спочатку розглянемо умову рівноваги при $V = 0$, яка відповідає рівнянням балансу, отриманим з рівняння (2). Це –

$$\begin{aligned} C_A(i) (1 - C_A(in)) \Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(in)) = \\ = (1 - C_A(i)) C_A(in) \Gamma_{AB}(A(in) \leftrightarrow B(i)) \end{aligned}$$

або

$$\begin{aligned} C_A(i) (1 - C_A(in)) \exp\left[-\frac{E^s - (E_A(i) + E_B(in))}{kT}\right] = \\ = (1 - C_A(i)) C_A(in) \exp\left[-\frac{E^s - (E_A(in) + E_B(i))}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Їх можна переформулювати у такому вигляді:

$$\begin{aligned} (E_A(i) + kT \ln C_A(i)) - (E_B(i) + kT \ln C_B(i)) = \\ = (E_A(in) + kT \ln C_A(in)) - \\ - (E_B(in) + kT \ln C_B(in)). \end{aligned} \quad (12)$$

Оскільки $E_A(i) + kT \ln C_A(i) = \mu_A(i)$ є локальним хімічним потенціалом для атома A , а $E_B(i) + kT \ln C_B(i) = \mu_B(i)$ – тим самим для атома B , то їх різниця $\mu_{AB}(i) \equiv \mu_A(i) - \mu_B(i)$ є лише редукованим хімічним потенціалом (зміна вільної енергії Гіббса внаслідок заміни атома B на атом A). Рівність приведенного хімічного потенціалу в різних вузлах вказує на термодинамічну рівновагу, включаючи випадки, коли ці вузли належать до різних фаз (наприклад, тверді розчини на протилежних сторонах бінодалі). Для таких випадків

$$C_A(i) = C_A(i') = C_A(\alpha),$$

$$C_A(in) = C_A(in') = C_A(\beta) = 1 - C_A(\alpha).$$

Підставляючи ці значення в рівняння (9) та за умови $\left(v = 0, \frac{\partial C_A(i)}{\partial tt} = 0\right)$, після простої алгебри отримуємо

$$\frac{C_A(\alpha)}{1 - C_A(\alpha)} = \exp\left[-\frac{8E_{\text{mix}}}{kT} (1 - 2C_A(\alpha))\right]. \quad (13)$$

Цей вираз узгоджується з бінодальним рівнянням для моделі регулярного розчину з вісьмама найближчими сусідами у кожного вузла.

3.2. Критерій нестабільності для замкнутої системи (спінодаль)

Як правило, концепція нескінченно малих концентраційних хвиль, які можуть експоненційно зростати або зменшуватися залежно від хвильового вектора, температури та складу, приписується Кану та Хіллгарду в їх феноменологічному аналізі спінодального розпаду [22]. Однак подібна ідея для критерію нестабільності нелінійних кінетичних рівнянь була запропонована значно раніше на атомному масштабі Анатолієм Власовим у його нелокальному статистичному підході до кристалів [23]. Пізніше аналогічні концепції були також застосовані на атомному масштабі Арменом Хачатуряном у його теорії концентраційних хвиль [24]. У нашій моделі КМФ ми шукаємо рішення у формі атомної концентраційної хвилі з нескінченно малою та залежною від часу амплітудою A ,

$$\begin{aligned} C_A(i, j, k = 0) &= C^{\text{dep}} + \delta C(i, j, k = 0) = \\ &= C^{\text{dep}} + A(tt, \mathbf{q}) \exp[I\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i,j}] = \\ &= C^{\text{dep}} + A(tt, q_x, q_y) \exp\left[I\frac{a}{2}(q_x i + q_y j)\right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Тут і далі $I = \sqrt{-1}$ – це уявна одиниця. Тоді, відповідно до нашої умови (6), для вузлів підрівня ($k = 1$) хвиля концентрації дорівнює

$$\begin{aligned} C_A(i', j', k = 1) &= \\ &= \frac{1}{4} \left[C_A(i' + 1, j', k = 0) + C_A(i' - 1, j', k = 0) + \right. \\ &\quad \left. + C_A(i', j' + 1, k = 0) + C_A(i', j' - 1, k = 0) \right] = \\ &= C^{\text{dep}} + A \exp\left[I\frac{a}{2}(q_x i' + q_y j')\right] \frac{1}{4} \left[\exp\left(I\frac{a}{2}q_x\right) + \right. \\ &\quad \left. + \exp\left(-I\frac{a}{2}q_x\right) + \exp\left(I\frac{a}{2}q_y\right) + \exp\left(-I\frac{a}{2}q_y\right) \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= C^{\text{dep}} + A \exp\left[I\frac{a}{2}(q_x i' + q_y j')\right] \times \\ &\times \frac{1}{2} \left[\cos\left(\frac{a}{2}q_x\right) + \cos\left(\frac{a}{2}q_y\right) \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Підставляючи рівняння (14) і (15) у рівняння (9), розкладаючи всі величини в ряд за малим параметром A , та нехтуючи членами другого та вищого порядків, ми отримуємо (див. Додаток А такий критерій стабільності/нестабільності для амплітуд хвиль коливань концентрації:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln A}{\partial tt} &= 4 \left[1 - \cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) \right] \times \\ &\times \left\{ \frac{16E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) f(q_x, q_y) - 1 \right\}, \end{aligned} \quad (16)$$

де

$$\begin{aligned} f(q_x, q_y) &= \frac{1}{2} \cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) + \\ &+ \frac{1}{8} \left(\cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) + \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) \right)^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Випадку нестабільності відповідає $\frac{\partial \ln A}{\partial tt} > 0$. Враховуючи те, що $f(q_x, q_y) \leq 1$, умовою нестабільності є

$$\frac{16E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) > 1,$$

що збігається зі спінодальним критерієм у моделі регулярного твердого розчину при $Z = 8$.

4. Залежна від швидкості бінодаль у відкритій системі

Давайте обговоримо бінодальний розчин не в рівноважному стані, а в стаціонарному. Як впливає з рівняння (7), у випадку відкритих систем “бінодаль-подібна” умова включає додатковий член, що залежить від швидкості,

$$\begin{aligned} v(C_A(i) - C^{\text{dep}}) &= \sum_{in=1}^{Z_{\parallel}} \left\{ -C_A(i) (1 - C_A(in)) \times \right. \\ &\times \exp\left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(\sum_{in'=1}^Z C_A(in') - \sum_{i'=1}^Z C_A(i') \right)\right] + \\ &+ (1 - C_A(i)) C_A(in) + \\ &\left. + \exp\left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(\sum_{i'=1}^Z C_A(i') - \sum_{in'=1}^Z C_A(in') \right)\right] \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

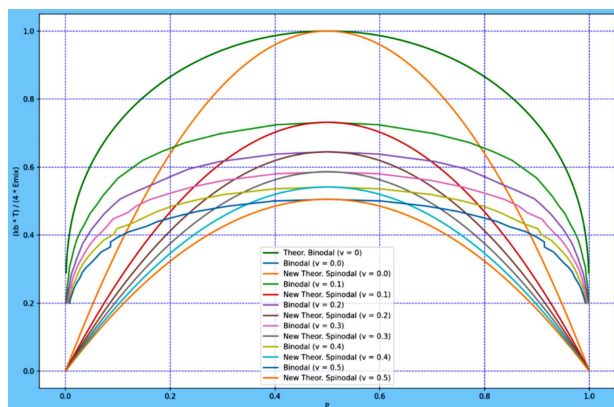
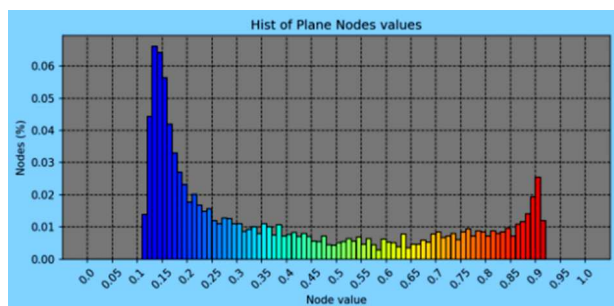
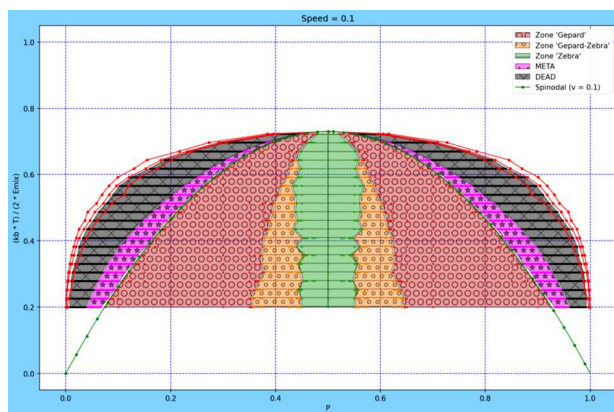


Рис. 1. Залежні від швидкості бінодалі та спінодалі при $v = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, \dots$. Бінодалі знаходять усередненням граничних складів



а



б

Рис. 2. Розмазана (розщеплена) бінодаль для стаціонарних станів у відкритій системі. Гістограма складів у розкладеному стаціонарному стані відкритої системи, $C = 0,4$ (а). Бінодаль як жмуток кривих; показані лише граничні криві та середня крива; області всередині бінодалі будуть описані нижче (б). На всіх рисунках далі по тексту зображується лише середня бінодаль

Поки що ми не можемо запропонувати природну інтерпретацію цієї умови, як ми це зробили з детальним балансом та рівністю для приведених хімічних потенціалів у замкненої системи в рівняннях (11) і (12). Тому ми чисельно моделювали розкладання шляхом розв'язку набору рівнянь (9) та відстежуючи розв'язок, доки він практично не задовольнив рівняння (18). У цьому процесі ми зафіксували максимальну (права частина бінодалі) і мінімальну (ліва частина бінодалі) концентрації в нашій системі, враховуючи невеликі шумові поправки і поправки Гіббса–Томсона на вигнутих межах поділу. Звичайно, тенденція змін в напрямку до стаціонарного розв'язку рівняння (9) повинна привести до задоволення рівняння (18), принаймні у випадку, коли початкові неоднорідності достатньо великі, щоб подолати бар'єр зародження розпаду. В результаті ми отримали залежні від швидкості бінодалі (а також, див. нижче в розділі 5, залежні від швидкості спінодалі), які показано на рис. 1.

Підкреслимо важливу різницю між бінодаллю в замкнених і відкритих системах. У замкненій системі будь-яка точка нижче бінодалі відповідає сплаву, що буде розкладатися або шляхом спінодального розпаду абсолютно нестабільного розчину, якщо ця точка одночасно знаходиться нижче спінодалі, або через процес “зародження–зростання–дозрівання” у метастабільному розчині, якщо ця точка знаходиться між бінодаллю та спінодаллю. В обох випадках результат однаковий: система переходить у двофазний стан з двома крайніми граничними складами, що відповідають бінодалі. У відкритій системі, як ми побачимо в розділі 7, ситуація є неоднозначною в кількох аспектах:

1. Якщо склад вхідного потоку належить спінодальній області та дорівнює початковому складу, то він розкладається і нарешті досягає стаціонарної двофазної морфології, яка не є рівноважною та однорідною в кожній фазі, оскільки в стаціонарному стані розбіжність вхідних і вихідних потоків повинна компенсуватися розбіжністю потоків бічного перерозподілу. Це означає, що в стаціонарному стані, на відміну від рівноважного (що розкладається) стану в замкненій системі, система демонструє не дві різні композиції бінодальної кривої, а радше весь спектр композицій. Приклад такої гістограми складу в стаціонарному стані наведено на рис. 2, а. Можна приблизно інтерпретувати ком-

позиції, що відповідають мінімуму та максимуму цієї гістограми, як “розмазану” бінодаль; як правило, такі крайні склади досить близькі до двох піків на згаданій гістограмі.

2. Як правило, граничні склади близькі один до одного, але різні для двох різних сплавів з різними складами вхідного потоку. Це означає, що, строго кажучи, для відкритої системи бінодаль, що залежить від швидкості, є не кривою, а скоріше чимось на зразок “розмазаної” кривої або, іншими словами, “жмутком” бінодалей. Приклад такого жмутка показаний на рис. 2, б.

3. Якщо склад вхідного потоку належить до області між куполами (поза спінодаллю, але всередині бінодалі), це дійсно приводить до розкладу (якщо існуючі до цього структури використовуються в ролі початкового стану), тоді як інша частина демонструє повну відсутність розкладу. У цьому сенсі залежна від швидкості бінодаль є “розмазаною”, подібно до залежної від розміру бінодалі для наночастинок [25–27].

5. Залежна від швидкості спінодаль. Нестабільність відносно нескінченно малих збурень

За повною аналогією з підрозділом 3.2, критерій абсолютної нестабільності та подальшого розпаду для відкритої системи зводиться до позитивності знака такої похідної:

$$\frac{\partial \ln A}{\partial t} = -v + 4 \left[1 - \cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) \right] \times \left\{ \frac{8E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) f(q_x, q_y) - 1 \right\}, \quad (19)$$

де f визначається рівнянням (17). Це означає, що при фіксованому складі потоку осадження і фіксованій температурі сплав можна стабілізувати від розкладання за допомогою швидкості,

$$v > v^{\text{critical}} = \max (\text{in respect to } q_x, q_y) \times \left\{ 4 \left[1 - \cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) \right] \times \left[\frac{8E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) f(q_x, q_y) - 1 \right] \right\}. \quad (20)$$

У Додатку Б ми показуємо, що максимум досягається для хвиль концентрації вздовж діагонального напрямку $\langle 110 \rangle$,

$$\mathbf{q} = \left(\frac{q}{\sqrt{2}}, \frac{q}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad \cos^2 \left(\frac{qa}{2\sqrt{2}} \right) = \frac{W+1}{2W},$$

де

$$W = \frac{16E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) > 1.$$

Отже, критична швидкість дорівнює

$$v^{\text{critical}} (\langle 110 \rangle) = \frac{(W-1)^2}{W}. \quad (21)$$

З рівняння (21) ми отримуємо залежну від швидкості спінодальну криву для відкритої системи,

$$\frac{kT}{4E_{\text{mix}}} = \frac{4C(1-C)}{1 + \frac{v}{2} + \sqrt{\left(1 + \frac{v}{2}\right)^2 - 1}}. \quad (22)$$

6. Морфологічні карти для стаціонарного стану (амплітуда початкового шуму 0,001, нульовий динамічний шум)

В однорідному сплаві із невеликими початковими коливаннями складу (наприклад, 0,01), розклад в стаціонарному стані відбувається лише для концентрацій і температур, що знаходяться під залежними від швидкості спінодалями. Ці області поділяються на три типи остаточної стійкої морфології: “тепарт” (плями), “зебра” (смугаста морфологія: лабіринт або ламелі), та змішана морфологія “тепарт + зебра”; див. рис. 3 і 4.

7. Вплив уже існуючих структур. Розклад поза межами залежної від швидкості спінодалі (як результат виходу зі спінодальної області при зсуві по складу або температурі)

У замкнених системах *будь-який* сплав, фазова точка якого знаходиться між спінодаллю та бінодаллю, зазнає розпаду через механізм нуклеація–осадження–огрубіння. Оскільки очікування нуклеації може зайняти дуже тривалий час, можна скористатись вже існуючими структурами, щоб ініціювати розклад. У випадку відкритої системи для прискорення процесу ми використовуємо структури, сформовані при попередньому складі або

температурі. За допомогою цього методу ми змогли досягти стаціонарного розкладу лише в тій частині області між бінодаллю та спінодаллю, що межує зі спінодаллю; див. рис. 5.

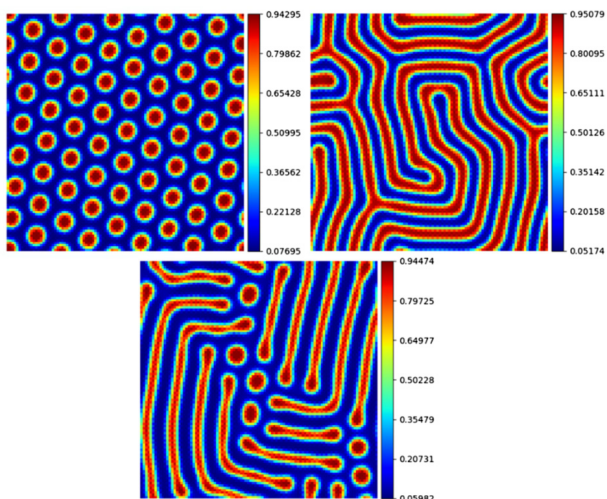


Рис. 3. Три основні типи морфології у випадку розкладеного стаціонарного стану: “гепардоподібна” (плями), “зеброподібна” (смуги, що утворюють лабіринт, або ламелі), та змішана морфологія “гепард + зебра”

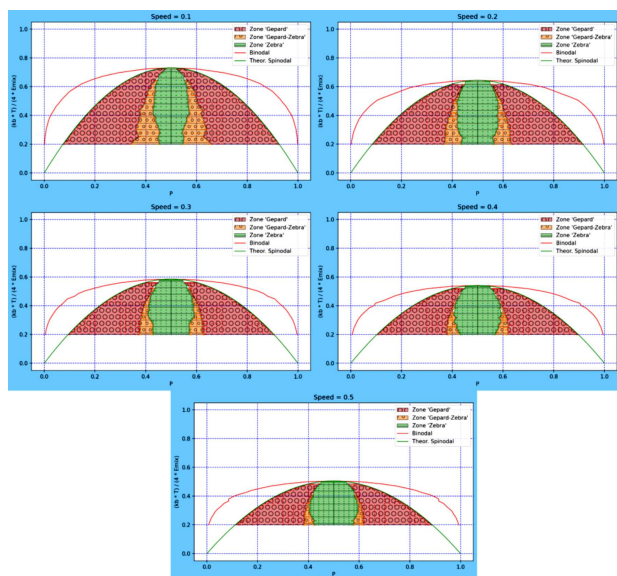


Рис. 4. Карта стаціонарних морфологій, отриманих при початковому стані однорідного сплаву з малою амплітудою шуму при швидкостях 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, ... Тут вибране середнє значення з жмутка бінодалей

8. Гістерезис

Як можна бачити з наведеного вище, наша модельна система демонструє у кінцевому стані деяку пам'ять щодо початкових умов. Це означає, що можна очікувати ефект гістерезису, коли кожна нова морфологія отримується в системі з використанням попередньої морфології як початкової умови. У цьому випадку ми можемо крок за кроком змінювати початкову концентрацію (спочатку справа наліво, а потім у зворотному напрямку; див. підрозділ 8.1), або можемо змінювати, також крок за кроком, температуру (спочатку від низької до високої, а потім від високої до низької; див. підрозділ 8.2).

8.1. Гістерезис складу

Спочатку ми отримали стаціонарну конфігурацію для складу $C = 0,50$, змодельовану з однорідних початкових умов з малою початковою амплітудою шуму у 0,001 при постійній температурі, $kT/E_{\text{mix}} = 2$. Ми використали це як початкову умову для розрахунку зразка з $C = 0,49$. Процедура повторювалася і далі, поки ми не досягли значення $C = 0,20$. Потім почався зворотний рух вгору по концентрації до значення $C = 0,50$.

На рис. 6 порівнюються стаціонарні морфології для $C = 0,50$, отримані з однорідних початкових умов (верхній ряд) і отримані на останньому кроці при покроковому збільшенні C , починаючи з 0,20 (нижній ряд). Дві морфології отримують, наприклад, для $C = 0,49$: рухаючись від $C = 0,50$ вниз і від $C = 0,48$ вгору; і так далі. Спостерігається зна-

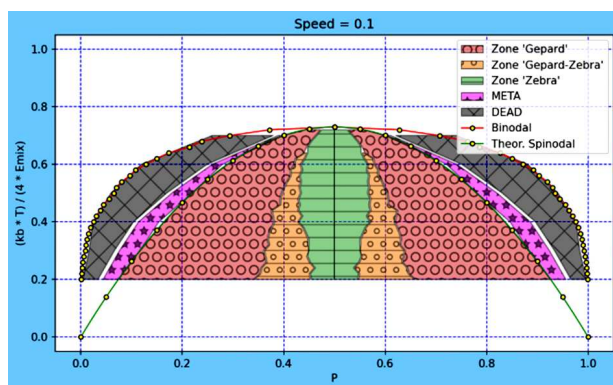


Рис. 5. Фіолетові області за межами спінодалі відповідають формуванню стаціонарної “гепардоподібної” морфології на основі вже існуючих структур. Швидкість $v = 0,1$

чний гістерезис щодо напрямку зсуву концентрації: зниження від 0,50 зберігає морфологію “зебра” до $C = 0,38$, тоді як підвищення зберігає морфологію “гепард” до $C = 0,47$.

8.2. Температурний гістерезис

При сталій концентрації $C = 0,30$ ми підвищили безрозмірну температуру kT/E_{mix} від 0,8 до 2,4, а потім знову її знизили. Результат розрахунку показано на рис. 7. Можна помітити, що тип морфології залишається майже таким самим (якщо ми ігноруємо огранювання), але середній розмір і міжчастинкові відстані відрізняються.

9. Критерій еволюції

Для замкнутої системи в термальній ванні при фіксованій температурі та об’ємі критерій еволюції повинен збігатися з другим законом термодинаміки: похідна за часом від вільної енергії Гельмгольца має бути від’ємною та прямувати до нуля, що вказує на стан рівноваги з мінімальною вільною енергією. Розглянемо поведінку вільної енергії в нашій спрощеній модельній системі (і перевіримо, чи зводиться вона до мінімізації вільної енергії у випадку нульової швидкості). У загальному випадку швидкість зміни вільної енергії повинна складатися з таких складових: (1) приплив вільної енергії, що відповідає однорідному твердому розчину $\frac{V}{\delta} F \{C^{\text{dep}}\}$ у всіх вузлах; (2) вихідний потік вільної енергії з фактично перерозподіленою концентрацією $-\frac{V}{\delta} F \{C(\mathbf{r})\}$; (3) швидкість зміни через атомні обміни в системі

$$\left[\frac{dF}{dt} \right]_{\text{inner}} = \sum_{(i, in)}^{NZ_{\parallel}/2} [\mu_{AB}(i) - \mu_{AB}(in)] \frac{dC^{i, in}}{dt},$$

де

$$\frac{dC^{i, in}}{dt} = -C_A(i) C_B(in) \Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(in)) + C_B(i) C_A(in) \Gamma_{AB}(A(in) \leftrightarrow B(i)).$$

– це часткова швидкість зміни зайнятості вузла “ i ” на атом A і водночас часткова швидкість зміни зайнятості вузла “ in ” на атом B завдяки обміну лише між цими двома вузлами. Як показано в роботі [8], $[dF/dt]_{\text{inner}}$ можна переписати у формі

$$[dF/dt]_{\text{inner}} = -\nu_0 \exp \left[-\frac{E^s}{kT} \right] \times$$

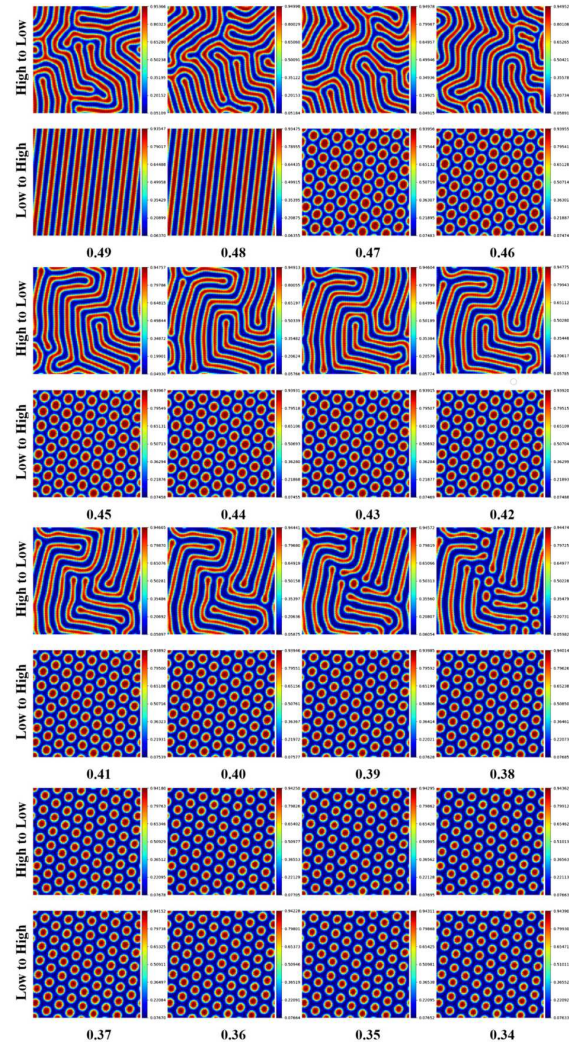


Рис. 6. Порівняння стаціонарних морфологій для того самого складу, отриманих з попередньо існуючих структур з вищими (верхній ряд) та нижчими (нижній ряд) концентраціями атомів A у початковому стані

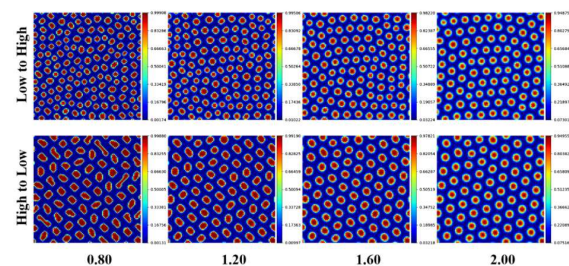


Рис. 7. Порівняння стаціонарних морфологій при однаковій температурі, отриманих зі структур, попередньо існуючих при нижчих (верхній ряд) та вищих (нижній ряд) початкових температурах

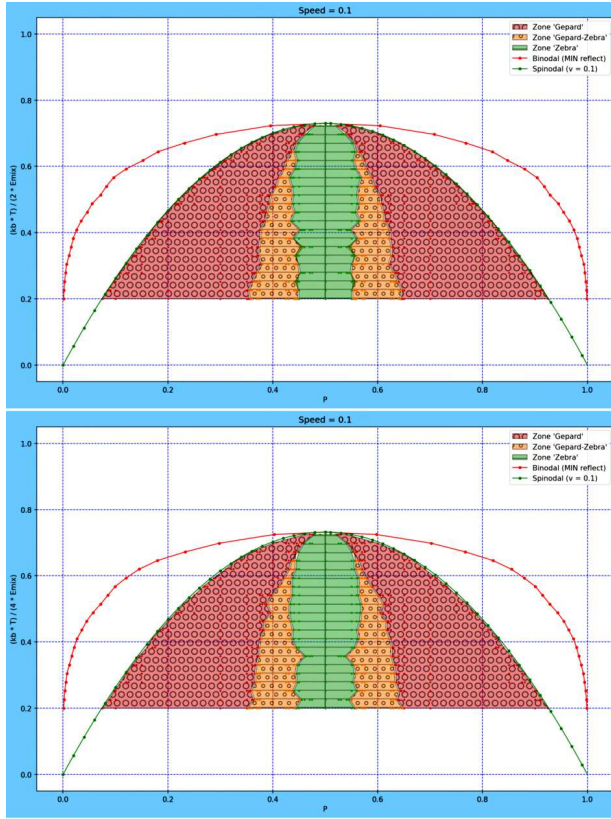


Рис. 8. Порівняння морфологічних карт для моделей з двома площинами та однією площиною. Можна побачити, що після перемасштабування до безрозмірної температури T/T_{crit} карти практично співпадають

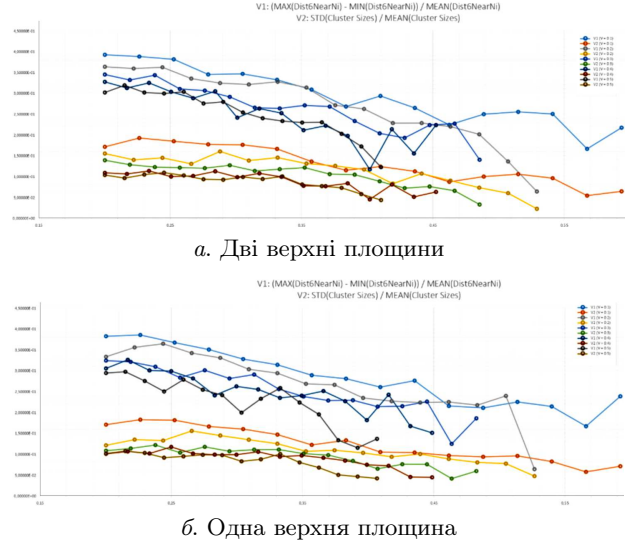
$$\begin{aligned} & \times \sum_{(i, in)}^{NZ_{\parallel}/2} \left(\mu_{AB}(i) - \mu_{AB}(in) \right) \left\{ \exp \left[\frac{\mu_{AB}(i)}{kT} \right] - \right. \\ & \left. - \exp \left[\frac{\mu_{AB}(in)}{kT} \right] \right\} \times C_B(i) C_B(in) \times \\ & \times \exp \left[\frac{E_B(i) + E_B(in)}{kT} \right], \end{aligned}$$

яка подібна до виразу при больцманівському виведенні Н-теорема і завжди від'ємна. Таким чином,

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \frac{V}{\delta} \left[F\{C^{\text{dep}}\} - F \right] + \left[dF/dt \right]_{\text{inner}}, \\ \left[dF/dt \right]_{\text{inner}} &\leq 0 \end{aligned}$$

для замкненої системи при фіксованій T . Цю властивість можна переформулювати як

$$\left\{ \exp \left[-\frac{V}{\delta} t \right] \frac{d}{dt} \exp \left[\frac{V}{\delta} t \right] \right\} (F - F\{C^{\text{dep}}\}) \leq 0. \quad (23)$$



а. Дві верхні площини

б. Одна верхня площина

Рис. 9. Відношення V_1 розкиду відстаней до середньої відстані між найближчими 6-ма сусідами та відношення V_2 розкиду розмірів кластерів до їх середнього розміру як функції приведенної температури ($kT/4E_{\text{mix}}$ для панелі (а) і $kT/2E_{\text{mix}}$ для панелі (б)) при різних приведених швидкостях $v = 0,1 - 0,5$. Склад вхідного потоку $C = 0,3$ у всіх випадках

Рівняння (23) є узагальненим еволюційним критерієм для нашої моделі відкритої системи.

10. Можлива модифікація моделі: одна площина замість двох ($Z_{\parallel} = 4, Z_{\perp} = 0$)

Модель можна ще більше спростити, якщо розглядати не тільки обміни, а й взаємодії в одній тільки верхній площині. Елементарний розгляд (схожий наведений в Додатках А і Б) приводять до таких рівнянь для безрозмірної критичної швидкості та залежної від швидкості спінодалі:

$$v^{\text{critical}}(\text{single top plane}) = \frac{(W - 2)^2}{2W}, \quad (24)$$

$$\left(\frac{kT}{2E_{\text{mix}}} \right)_{\text{single top plane}} = \frac{4C(1 - C)}{1 + \frac{v}{2} + \sqrt{(1 + \frac{v}{2})^2 - 1}}. \quad (25)$$

На рис. 8 порівнюються відображення структур як функцій температури та швидкості осадження для основної моделі з двома площинами та моделі з однією верхньою площиною. Видно, що після перемасштабування температури в два рази карти практично співпадають.

11. Упорядкування структур зі зміною швидкості та температури

Зі збільшенням швидкості v і температури kT/E_{mix} структури мають тенденцію до впорядкування. А саме: розподіли відстаней між найближчими сусідами та розмірів стають більш вузькими. Ми перевірили цю тенденцію на “гепардовій” морфології в обох моделях: у початковій (з обмінами в одній площині, але з взаємодією в двох площинах) і спрощеній (обміни та взаємодії тільки в одній площині). Спочатку ми розраховували відстані від центрів кластерів до центрів шести найближчих сусідів для кожної плями, потім знайшли різницю максимальної та мінімальної відстаней між цими шістьма сусідами, потім обчислили відношення цієї різниці до середньої відстані, а потім узяли середнє по всіх плямах. На додачу, ми обчислили розміри (кількість атомів) у кожному кластері, знайшли відхилення розмірів для всіх плям, та обчислили відношення відхилення та середнього розміру. Типові результати показані на рис. 9 для початкової (а) та спрощеної (б) моделей.

12. Модель Монте-Карло

До цього часу все моделювання проводилося в рамках нелінійної самоузгодженої атомної апроксимації середнього поля КМФ (Kinetic Mean-Field). Щоб побудувати версію Монте-Карло для нашої спрощеної моделі, яка включала б взаємодії тільки в одній верхній площині, ми застосували стандартний алгоритм Метрополіса для механізму обміну в двовимірній ґратці, але додали ймовірність P_{dep} заміни будь-якого атома новим атомом типу A з ймовірністю C^{dep} і типу B з ймовірністю $1 - C^{\text{dep}}$. Ймовірність P_{dep} пропорційна швидкості безрозмірного осадження, $P_{\text{dep}} = \alpha v$. Щоб знайти коефіцієнт пропорційності α , ми обчислили критичну температуру (вершина залежної від швидкості спінодаль) з рівняння (25):

$$\frac{kT_{\text{crit}}}{2E_{\text{mix}}} = \frac{1}{1 + \frac{v}{2} + \sqrt{(1 + \frac{v}{2})^2 - 1}}.$$

Для $v = 0,1$ знайдене відношення дорівнювало 0,642. Потім, у схемі Монте-Карло для цієї температури та для $C^{\text{dep}} = 0,5$, ми знайшли, для якої ймовірності P_{dep} ми отримуємо граничну стабільність (більші за P_{dep} значення відповідають стабільним сплавам, при менших від P_{dep} значеннях

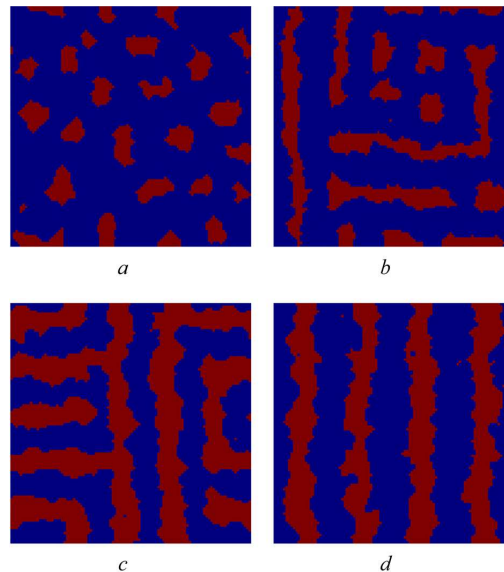


Рис. 10. Типові морфології, отримані для моделі з однією площиною методом Монте-Карло: плями (“гепард”; $C_{\text{dep}} = 0,2$, $v = 0,1$ ($P_{\text{dep}} = 0,000083$), $kT/E_{\text{mix}} = 0,4$ (а); змішані (“гепард + зебра”, $C_{\text{dep}} = 0,3$, $v = 0,1$ ($P_{\text{dep}} = 0,000083$), $kT/E_{\text{mix}} = 0,4$ (б); смуги-лабіринт (“зебра1”, $C_{\text{dep}} = 0,5$, $v = 0,1$ ($P_{\text{dep}} = 0,000083$), $kT/E_{\text{mix}} = 0,452$ (в); смуги-ламельі (“зебра2”, $C_{\text{dep}} = 0,4$, $v = 0,1$ ($P_{\text{dep}} = 0,000083$), $kT/E_{\text{mix}} = 0,557$) (г)

починається розпад). Таке достосування привело до значення

$$\alpha = 0,00083. \quad (26)$$

Типові морфології, отримані методом Монте-Карло при різних складах вхідного потоку, при тій самій швидкості, але при різних температурах показані на рис. 10.

13. Висновки

1. Розроблена модель двовимірного регулярного твердого розчину для відкритої системи, що характеризується додатковим параметром швидкості, швидкістю осадження V . Для ненульової константи V ця модельна система досягає стаціонарного стану, а не рівноваги.

2. Аналітично виведена та чисельно підтверджена залежна від швидкості спінодаль для сплавів, які є абсолютно нестабільними щодо будь-яких коливань. Збільшення V стабілізує сплав, знижуючи спінодальний криву, як показано рівняннями (20) і (21).

3. Якщо початковий склад системи є майже однорідним з незначними флуктуаціями, а точка склад осад—температура на фазовій діаграмі лежить нижче залежної від швидкості спінодалі, то результуючий стан стабілізується в одну з двох основних морфологій (рис. 3 та 4): “гепардоподібні” (плямисті) або “зеброподібні” (смугасті, у вигляді лабіринтів або паралельних ламелей). У вузькій перехідній зоні виникає суміш цих двох морфологій.

4. Залежна від швидкості бінодалі була визначена лише чисельно шляхом прямого вимірювання граничних складів в асимптотичних стаціонарних станах (рис. 1). “Міжкупольна область” на фазовій діаграмі (точки поза спінодаллю, але всередині бінодалі) підрозділяється на дві підобласті: див. наступний висновок.

5. У вказаних вище проміжних областях між залежними від швидкості бінодалями та залежними від швидкості спінодалями структура стаціонарних станів суттєво залежить від уже існуючих структур (ефект пам’яті). Для однорідного початкового сплаву з невеликим початковим шумом розкладання пригнічується скрізь поза залежною від швидкості спінодаллю. Якщо початкову структуру готують шляхом зміщення складу або температури в область нестабільності, а потім повертають її після часткового розкладання за межі спінодалі, то поведінка сплаву змінюється. Ближче до спінодалі (але все ще за її межами) стаціонарний стан прагне до “гепардоподібного” розкладання, а в області, що залишилася між спінодаллю та бінодаллю, сплав залишається однорідним.

6. Наша система проявляє як композиційний, так і температурний гістерезис. Використовуючи попередню структуру як початкову умову для нового моделювання зі змінним складом або температурою осадження, показано, що стаціонарні стани в сплавах з таким самим складом, але різними початковими умовами, можуть привести до помітно відмінних морфологій.

7. Виведено узагальнений критерій еволюції (рівняння (23)) для вільної енергії нашої відкритої системи.

8. Вивчались також властивості ще більш спрощеної моделі, коли і обміни, і енергії взаємодії враховуються лише в межах однієї верхньої площини. Результати практично збігаються з основ-

ною моделлю після подвійного перемасштабування температури.

9. Виявлено упорядкування структур: в обох моделях як розподіл розмірів редукованих кластерів, так і розподіл відстаней між найближчими сусідами демонструють тенденцію ставати все більш і більш вузькими при збільшенні швидкості та температури.

10. Також використана версія Монте-Карло для спрощеної моделі. Отримано якісно схожі результати. Детальний аналіз впливу шуму (як теплового шуму частот атомних стрибків, так і шуму від потоку осадження) на гістерезис і пам’ять буде опубліковано в деінде.

11. Версія середнього поля нашої моделі видається кращою для подальших досліджень фундаментальної фізики відкритих систем, включаючи кінетичні рівняння для переходів між різними стаціонарними станами через зміни температури, швидкості осадження, або початкової структури.

Робота виконувалася в рамках проекту “ENSEMBLE3-Center of Excellence for Nanophonics, Advanced Materials and Novel Crystal Growth-Based Technologies” (GA No. MAB/2020/14), який виконується в рамках програм International Research Agenda Фундації польської науки, що співфінансуються Європейським Союзом у рамках Європейського фонду регіонального розвитку та Європейським Союзом Horizon 2020 Research and Innovation Programmeing for Excellence (GA No. 857543). Публікація становить частину проекту Міністерства науки та вищої освіти “Підтримка діяльності центрів передового досвіду, створених у Польщі в рамках програми Горизонт 2020” (контракт No. MEiN/2023/DIR/3797).

Автори також вдячні професору Кінг Нінг Ту, докторам Ігорю Радченку та Анастасії Титовій за плідне обговорення фазових і структурних переходів у відкритих системах.

ДОДАТОК А.

Критерій абсолютної нестабільності для замкнених систем ($v = 0$)

Відповідно до рівнянь (9) та (10), ми шукатимемо розв’язок у вигляді хвилі концентрації з нескінченно малою амплітудою A для двох площин ГЦК-ґратки: при $i + j = 2m$,

$$C_A(i, j, k = 0) = C^{\text{dep}} + A \exp \left[I \frac{a}{2} (q_x i + q_y j) \right], \quad (\text{A1})$$

при $i' + j' = 2m + 1$,

$$C_A(i, j, k = 1) = C^{\text{dep}} + A \exp \left[I \frac{a}{2} (q_x i' + q_y j') \right] \times \\ \times \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{q_x a}{2} \right) + \cos \left(\frac{q_y a}{2} \right) \right]. \quad (\text{A2})$$

Підставляємо рівняння (A1) і (A2) у рівняння (8), розкладаємо все в ряд за малим параметром A , і нехтуємо доданками другого та вищого порядків. Наприклад,

$$\exp \left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(\sum_{in'=1}^Z \delta C(in') - \sum_{i'=1}^Z \delta C(i') \right) \right] \approx \\ \approx 1 + \frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(\sum_{in'=1}^Z \delta C(in') - \sum_{i'=1}^Z \delta C(i') \right).$$

Отримуємо

$$\frac{\partial \delta C(i)}{\partial tt} = -Z_{\parallel} \delta C(i) + \\ + \sum_{in=1}^{Z_{\parallel}} \delta C(in) - \frac{2E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) \times \\ \times \left(\sum_{in'=1}^Z \delta C(in') - \sum_{i'=1}^Z \delta C(i') \right). \quad (\text{A3})$$

Множимо обидві частини цього рівняння на $\frac{1}{A} \exp(-I \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)$. Тоді

$$\frac{\partial \ln A}{\partial t^2} = \sum_{in=1}^{Z_{\parallel}} \exp[I \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{in} - \mathbf{r}_i)] - Z_{\parallel} - \\ - \frac{2E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) \times \\ \times \sum_{in=1}^{Z_{\parallel}} \left\{ \sum_{in'=1}^{Z_{\parallel}} \exp[I \mathbf{q} \cdot ((\mathbf{r}_{in'} - \mathbf{r}_{in}) + (\mathbf{r}_{in} - \mathbf{r}_i))] + \right. \\ + \sum_{in'=1}^{Z_{\perp}} \delta C(in') \frac{1}{A} \exp(-I \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{in}) \times \\ \times \exp[I \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{in} - \mathbf{r}_i)] - \sum_{i'=1}^{Z_{\parallel}} \exp[I \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i)] - \\ \left. - \sum_{i'=1}^{Z_{\perp}} \delta C(i') \frac{1}{A} \exp(-I \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right\}. \quad (\text{A4})$$

Ми приходимо природним чином до структурних факторів двох типів, пов'язаних з різними сумами:

(1) по найближчих сусідах в площині $k = 0$; це $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$, $(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2})$, $(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$, та $(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2})$;

$$S_1(\mathbf{q}) = \sum_{in=1}^{Z_{\parallel}=4} \exp[I \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{in} - \mathbf{r}_i)] = \\ = \exp \left[I \left(q_x \frac{a}{2} + q_y \frac{a}{2} \right) \right] + \exp \left[I \left(q_x \frac{a}{2} - q_y \frac{a}{2} \right) \right] + \\ + \exp \left[I \left(-q_x \frac{a}{2} + q_y \frac{a}{2} \right) \right] + \exp \left[I \left(-q_x \frac{a}{2} - q_y \frac{a}{2} \right) \right] = \\ = 2 \left\{ \cos \left[(q_x + q_y) \frac{a}{2} \right] + \cos \left[(q_x - q_y) \frac{a}{2} \right] \right\} =$$

$$= 4 \cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right); \quad (\text{A5})$$

(2) по найближчих сусідах, що лежать у нижній площині $k = 1$; це $(\frac{a}{2}, 0)$, $(-\frac{a}{2}, 0)$, $(0, \frac{a}{2})$, та $(0, -\frac{a}{2})$;

$$S_2(\mathbf{q}) = \sum_{in'=1}^{Z_{\perp}=4} \delta C(i') \frac{1}{A} \exp(-I \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) = \\ = \left\{ \exp \left(I q_x \frac{a}{2} \right) + \exp \left(-I q_x \frac{a}{2} \right) + \right. \\ + \exp \left(I q_y \frac{a}{2} \right) + \exp \left(-I q_y \frac{a}{2} \right) \left. \right\} \times \\ \times \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{a}{2} q_x \right) + \cos \left(\frac{a}{2} q_y \right) \right] = \\ = \left[\cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) + \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) \right]^2. \quad (\text{A6})$$

У цих термінах рівняння (A4) перетворюється на таке:

$$\frac{\partial \ln A}{\partial tt} = (S_1 - 4) \times \\ \times \left[1 - \frac{2E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) (S_1 + S_2) \right] = \\ = 4 \left[1 - \cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) \right] \times \\ \times \left\{ \frac{8E_{\text{mix}}}{kT} C^{\text{dep}} (1 - C^{\text{dep}}) \times \right. \\ \times \left[\cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \left(\cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) + \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) \right)^2 \right] - 1 \left. \right\}.$$

ДОДАТОК Б. Критична швидкість

$$v^{\text{critical}} = \max_{(q_x, q_y)} \left\{ 4 \left[1 - \cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) \right] \times \right. \\ \times \left[\frac{W}{2} \left(\cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{\cos \left(q_x \frac{a}{2} \right) + \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right)}{2} \right)^2 \right) - 1 \right] \right\}. \quad (\text{B1})$$

Нехай $x = \cos \left(q_x \frac{a}{2} \right)$, та $y = \cos \left(q_y \frac{a}{2} \right)$. Тоді

$$v^{\text{critical}} = \max \Psi(x, y) = \max \left\{ 4 (1 - xy) \times \right. \\ \times \left[\frac{W}{2} \left(xy + \left(\frac{x + y}{2} \right)^2 \right) - 1 \right] \right\}. \quad (\text{B2})$$

Часткові похідні від Ψ по x і y повинні дорівнювати нулю в максимумі. Таким чином, комбінація $x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - y \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 2W(x^2 - y^2) = 0$, що вказує на те, що хвиля оптимальної концентрації має створюватися вздовж діагонального напрямку. Взнявши $x = y$ у Ψ , можна легко знайти максимальну умову та максимальне значення:

$$\Psi(x = y) = 4 (1 - x^2) (Wx^2 - 1) = \max \implies \quad (\text{B3})$$

$$\Rightarrow x_{\text{opt}}^2 = \frac{W+1}{2W}, \quad (\text{B4})$$

$$v^{\text{critical}}(\langle 110 \rangle) = \Psi(x_{\text{opt}}) = \frac{(W-1)^2}{W}. \quad (\text{B5})$$

1. M. Henkel, H. Hinrichsen, S. Lübeck. *Non-Equilibrium Phase Transitions. Vol. 1. Absorbing Phase Transitions* (Springer, 2008).
2. G. Martin, P. Bellon. Radiation effects in concentrated alloys and compounds: Equilibrium and kinetics of driven systems. *Comptes Rendus Physique* **9** (3–4), 323 (2008).
3. Y. Ashkenazy, N.Q. Vo, D. Schwen, R.S. Averback, P. Bellon. Shear induced chemical mixing in heterogeneous systems. *Acta Materialia* **60** (3), 984 (2012).
4. B.B. Straumal, A.S. Gornakova, O.B. Fabrichnaya, M.J. Kriegl, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, S.V. Dobatkin. Effective temperature of high pressure torsion in Zr–Nb alloys. *High Temperature Materials and Processes* **31** (4–5), 339 (2012).
5. S.G. Brush. History of the Lenz–Ising model. *Rev. Mod. Phys.* **39** (4), 883 (1967).
6. G. Martin. Atomic mobility in Cahn’s diffusion model. *Phys. Rev. B* **41** (4), 2279 (1990).
7. Z. Erdélyi, I.A. Szabó, D.L. Beke. Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys. *Phys. Rev. Lett.* **89** (16), 165901 (2002).
8. D.L. Beke, Z. Erdélyi. Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale. *Phys. Rev. B* **73** (3), 035426 (2006).
9. Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J.J. Tomán, B. Gajdics, A.M. Gusak. Stochastic kinetic mean field model. *Computer Phys. Commun.* **204**, 31 (2016).
10. T.V. Zaporozhets, A. Taranovskyy, G. Jáger, A.M. Gusak, Z. Erdélyi, J.J. Tomán. The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations: Comparison with lattice kinetic Monte-Carlo in case of regular solid solutions. *Comput. Mater. Sci.* **171**, 109251 (2020).
11. B. Gajdics, J.J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, G. Demange. A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening. *J. Appl. Phys.* **126** (6), 065106 (2019).
12. A. Gusak, T. Zaporozhets, N. Storozhuk. Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—Stochastic kinetic mean-field approach. *J. Chem. Phys.* **150** (17), 174109 (2019).
13. A. Titova, H. Zapolsky, A. Gusak. Memory effects during co-deposition of binary alloys. *Scripta Materialia* **241**, 115897 (2024).
14. Y. Lu, B. Derby, H. Sriram, K. Kadirvel, C. Wang, X. Liu, Y. Wang. Microstructure development and morphological transition during deposition of immiscible alloy films. *Acta Materialia* **220**, 117313 (2021).
15. M. Powers, J.A. Stewart, R. Dingreville, B.K. Derby, A. Misra. Compositionally-driven formation mechanism of hierarchical morphologies in co-deposited immiscible alloy thin films. *Nanomaterials* **11** (10), 2635 (2021).
16. S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, M. Şerefoğlu, V.T. Witusiewicz, U. Hecht, M. Plapp. In situ experiments in microgravity and phase-field simulations of the lamellar-to-rod transition during eutectic growth. *Comptes Rendus. Mécanique* **351** (S2), 1 (2023).
17. S. Bottin-Rousseau, V.T. Witusiewicz, U. Hecht, J. Fernandez, A. Laveron-Simavilla, S. Akamatsu. Coexistence of rod-like and lamellar eutectic growth patterns. *Scripta Materialia* **207**, 114314 (2022).
18. M. Şerefoğlu, S. Bottin-Rousseau, S. Akamatsu. Lamellar-rod pattern transition and confinement effects during eutectic growth. *Acta Materialia* **242**, 118425 (2023).
19. L. Rátkai, G.I. Tóth, L. Környei, T. Pusztai, L. Gránásy. Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: The effect of anisotropy. *J. Mater. Sci.* **52**, 5544 (2017).
20. A. Gusak, A. Titova. Eutectic crystallization and melting in sharp concentration gradients. *J. Chem. Phys.* **158** (16), (2023).
21. M. Atzmon, D.A. Kessler, D.J. Srolovitz. Phase separation during film growth. *J. Appl. Phys.* **72** (2), 442 (1992).
22. J.W. Cahn, J.E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J. Chem. Phys.* **28** (2), 258 (1958).
23. A.A. Vlasov. *Theory of Many Particles* (Gostekhizdat, 1950).
24. A.G. Khachaturyan. *Theory of Structural Transformations in Solids* (Courier Corporation, 2013).
25. A.S. Shirinyan, A.M. Gusak. Phase diagrams of decomposing nanoalloys. *Philosophical Magazine* **84** (6), 579 (2004).
26. A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, M. Wautelet. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? *Acta Mater.* **53** (19), 5025 (2005).
27. A.M. Gusak, A.O. Kovalchuk, B.B. Straumal. Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles. *Philosophical Magazine* **93** (14), 1677 (2013).

Одержано 27.05.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

A.M. Gusak, S.O. Abakumov

SIMPLIFIED KINETIC MODEL OF FLUX-DRIVEN PHASE TRANSITIONS AND PATTERNS COMPETITION IN OPEN 2D SYSTEM

The regular solution approximation has a successful history of applications in the thermodynamics and kinetics of decomposition in alloys, treated as closed systems. It provides a qualitatively proper description of all stages of spinodal and nucleation-mediated decomposition for alloys under homogeneous external conditions without external fluxes. In this article, the kinetic mean-field model for open (flux-driven) systems is extended by incorporating the divergence of in- and out-fluxes into the master equations for occupation proba-

bilities. The closest experimental analog of this model is the pattern formation during the co-deposition of a binary alloy under frozen bulk diffusion, but with reasonable surface diffusion, where the deposition rate V serves as the main external parameter. However, some peculiarities of the model may also be useful for describing eutectic and off-eutectic crystallizations. Rate-dependent phase $T-C$ diagrams are determined for the steady states of such an open system. The rate-dependent instability region is subdivided into three distinct steady-state morphologies: spots (“gepard”-like), layers (“zebra”-like) – labyrinth or lamellae, and mixed patterns (a

combination of “gepard” and “zebra”). This morphology map depends on the initial conditions, revealing memory effects and hysteresis. This implies that, unlike the equilibrium state of a closed system, which acts as an attractor for the evolution paths, the steady states of flux-driven systems may not be attractors. Variations of the model, including Monte Carlo simulations, are also discussed.

Keywords: open system, flux-driven transformation, spinodal decomposition, pattern formation, rate-dependent phase diagram, hysteresis.