

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

ORCID: 0000-0001-8186-9354

Я. Д. Король

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень, Черкаський
національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
yaking@ukr.net

УДК: 538.9

PACS: 61.46.+w, 68.35.Rh, 81.10.-h

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-3-11

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО V_2O_5 ПРИ ПЕРЕМІШУВАННІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ¹

*У роботі експериментально вивчено особливості гідромеханічного способу формування нанокристалів оксиду (V) ванадію із традиційної сировини. Описано конструкції пристроїв, що забезпечують інтенсивне, перемішування суспензії з регулюванням швидкості обертання та неперервний запис *in situ* параметру, пропорційного в'язкості. Показано, що величина водневого показника рН, в'язкість та колір суспензії змінюються синхронно та можуть використовуватись для контролю перебігу реакції. Отримано залежності кінетики морфологічного перетворення кристалів порошку V_2O_5 від інтенсивності перемішування суспензії. Показано, що можливою причиною такої залежності може бути зростання швидкості розчинення кристалів при збільшенні інтенсивності перемішування. З'ясовано критичну роль натрій хлориду для утворення нанофази та визначено оптимальну концентрацію NaCl у розчині, що забезпечує утворення нанокристалів пентаоксиду ванадію.*

Методом рентгенівської дифрактометрії досліджено зміну структурного стану кристалів V_2O_5 в процесі перемішування водної суспензії/розчину. За допомогою скануючої електронної мікроскопії отримані зображення типових форм кристалів пентаоксиду ванадію на різних стадіях перетворення та оцінено характерні розміри нанокристалів.

Ключові слова: наноструктури, нанопояски, пентаоксид ванадію, провідність.

1. Вступ

Нанокристалічний пентаоксид ванадію є перспективним катодним матеріалом для виробництва літій-іонних акумуляторів [1-3]. Отримання цього матеріалу перемішуванням водного розчину/суспензії комерційного порошку пентаоксиду ванадію є простим та енергоощадним методом [4]. Проте фізичний механізм морфологічної трансформації та технологічні особливості процесу наразі недостатньо вивчені.

¹ Статтю написано за результатами виконання спільного проекту Україна-Польща з «Утворення нанопоясків оксидів при інтенсивному перемішуванні – експеримент, теорія, застосування» (№ державної реєстрації 0121U113851).

Автор вдячний професорам Мареку Данілевському (Краків) та Андрію Гусаку (Черкаси) за плідні дискусії та аспіранту Денису Коломійцю за технічну допомогу.

2. Методи та матеріали

Для реалізації технології гідромеханічного отримання нанокристалічного V₂O₅ та дослідження впливу різних факторів на протікання реакції нами створено дві конструкції пристрою для перемішування – по верхньоприводній схемі та модифікована магнітна мішалка. Ротор має спеціальну форму для забезпечення однакової швидкості колового руху шарів рідини по усій висоті циліндричної посудини, матеріали реактора хімічно нейтральні. Приводом слугує електричний двигун постійного струму з електронною схемою регулювання та стабілізації швидкості обертання.

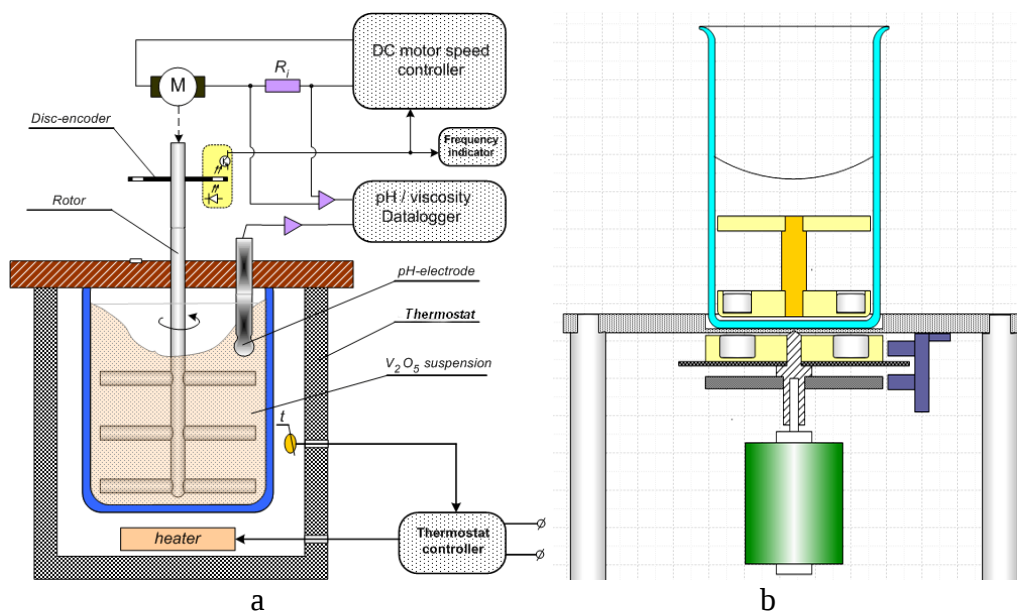


Рис. 1. а) верхньоприводна мішалка, б) магнітна мішалка
Fig. 1. a) upper drive stirrer, and b) magnetic stirrer

Оптоелектронний датчик формує імпульси напруги, що використовуються в колі зворотного зв'язку для стабілізатора і поступають на частотомір для індикації частоти обертання. В схемі реалізовано вимірювання струму споживання двигуна, який змінюється при зміні консистенції суспензії і слугує кількісною характеристикою її в'язкості. Конструкції мішалок наведені на (рис.1). Очевидно, що при трансформації форми кристалів проходять процеси розчинення-кристалізації, тому важливими є чисельні характеристики водних розчинів пентаоксиду ванадію. Наявні дані про розчинність ванадій (V) оксиду неточні, а відомості про динаміку розчинення відсутні. В роботі були проведені дослідження впливу інтенсивності перемішування і концентрації суспензії на розчинення кристалів. Мірою концентрації розчину була прийнята електропровідність, яку вимірювали кондуктометром PC-800. Отримано, що при збільшенні швидкості перемішування швидкість розчинення зростає, при цьому рівень насичення залишається сталим і складає 0,76 г/л (рис.2).

Досліджено залежність швидкості утворення нанофази пентаоксиду ванадію від параметрів синтезу, зокрема – інтенсивності перемішування. На (рис.3) представлено зміну в часі споживаної двигуном мішалки потужності при сталій частоті обертання. Ця величина пропорційна в'язкості рідини і може слугувати опосередкованим показником проходження реакції розмірної трансформації кристалів пентаоксиду ванадію. Із графіків на рис.3а видно, що швидкість процесу збільшується при збільшенні частоти обертання ротора мішалки.

Також, звертає на себе увагу пороговий характер зміни в'язкості у вузькому часовому інтервалі, якому передуює тривалий період «визрівання». В ході процесу вимірювали також значення водневого показника pH розчину. Спостерігається часова кореляція зміни величини pH із параметром в'язкості (рис.3.b).

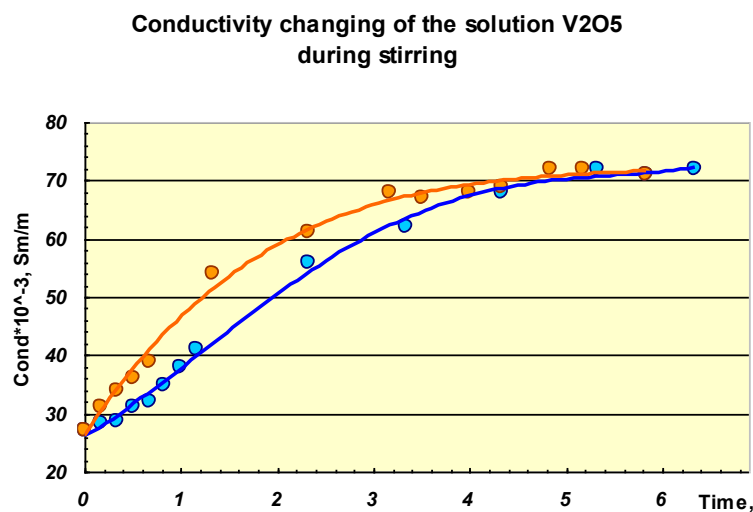


Рис. 2. Зміна провідності розчину V2O5 в процесі перемішування
Fig. 2. Changing the conductivity of the V2O5 solution during mixing

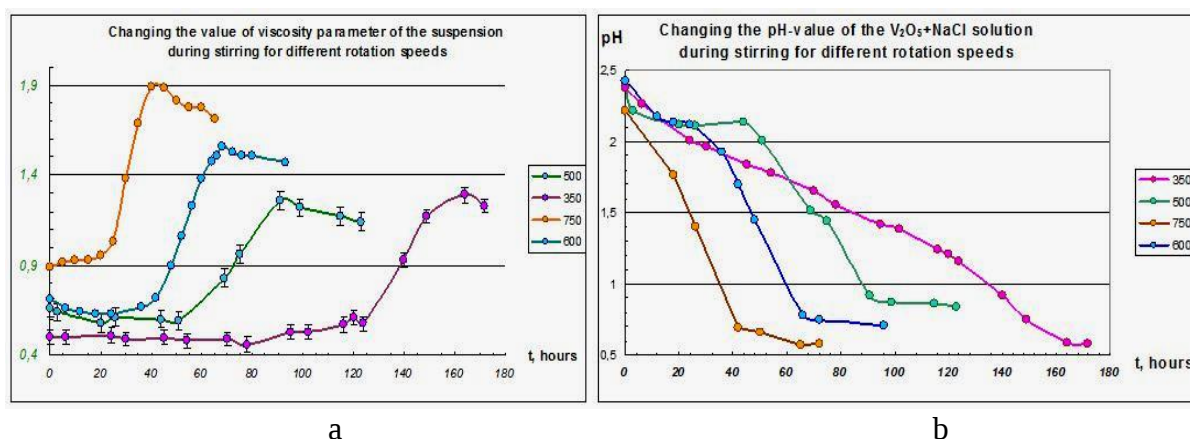


Рис. 3. а) зміна в часі параметра в'язкості суспензії, б) зміна величини pH розчину
Fig. 3. a) change in time of the viscosity parameter of the suspension, b) change in the pH of the solution

На (рис.4) показано залежність тривалості процесу морфологічної трансформації від швидкості обертання ротора мішалки. Також якісно встановлено суттєве прискорення реакції «мікро-нано»-перетворення при зростанні температури водної суспензії. Слід зауважити, що колір суспензії помітно змінюється від жовтого до червоного відтінку, що може бути пов'язано із зміною умов розсіювання світла в дисперсному середовищі. Це явище можна використати як додатковий параметр моніторингу реакції морфологічної трансформації.

Автори роботи [4] для приготування суспензії ванадій (V) оксиду використовували 2М розчин натрію хлориду та інших солей натрію. При цьому залишається неясною роль солі в процесі кристалічної трансформації та вплив її концентрації на динаміку протікання реакції та стан кінцевого продукту. Нами було досліджено вплив концентрації NaCl у розчині на процес утворення нанофази пентаоксиду ванадію. На рис.6 показано отримані при частоті обертання ротора

мішалки 500 об/хв залежності параметру в'язкості суспензії та pH розчину від вмісту хлориду натрію. Видно, що зміна концентрації цієї добавки вчетверо незначно впливає на процес, зменшення ж її до значення 0,1М/л помітно сповільнює перетворення. При цьому, в усіх випадках спостерігалось утворення нанокристалів у підсумку, без помітних відмінностей форми та розмірів. Можна передбачити, що оптимальним є вміст NaCl в діапазоні 0,3...0,2 М/л. Слід зазначити, що за повної відсутності натрій хлориду ріст нанофази не спостерігався, принаймні, до 280 годин перемішування.

Дослідження кристалічного стану частинок ванадій (V) оксиду були проведені методом рентгенівської полікристалічної дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН у Fe-Ка випромінюванні. Зразки готували відбором речовини через певні проміжки часу з наступним відмиванням від солі та висушуванням. Отримані дифрактограми наведені на (рис.7).

Протягом першої доби спостерігається «покращення» кристалічності порошку, що можна пов'язати із прискоренням розчиненням дрібних та деформованих часок у конгломератах вихідного порошку. Надалі спостерігається зникнення дифракційних максимумів та значне зростання дифузного фону, що свідчить про зменшення частки кристалічної фази і перехід до рентгеноаморфного стану (розмір частинок менше 20 нм).

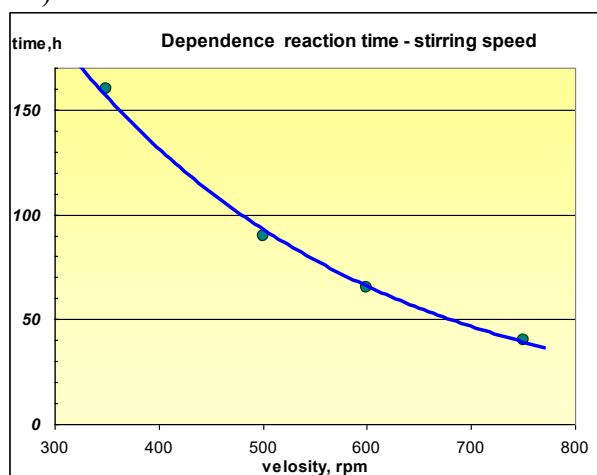
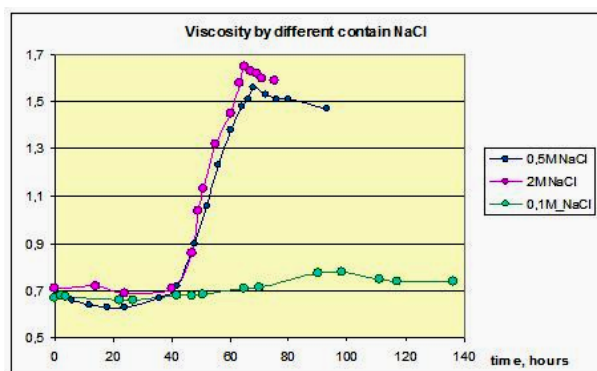


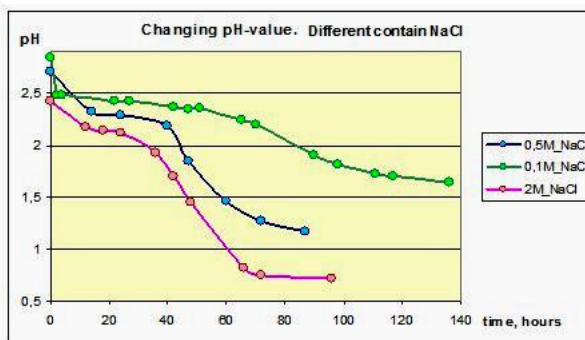
Рис.4. Залежність часу формування нанофази від швидкості перемішування
Fig.4. Dependence of nanophase formation time on mixing rate



Рис. 5. Зміна кольору суспензії при переході до нанокристалів
Fig. 5. Color change of the suspension during the transition to nanocrystals



a



b

Рис. 6. а) динаміка в'язкості суспензії для різних концентрацій NaCl у розчині
б) динаміка зміни величини pH для різних концентрацій NaCl у розчині

Fig. 6. a) the dynamics of the viscosity of the suspension for different concentrations of NaCl in solution b) the dynamics of pH change for different concentrations of NaCl in solution

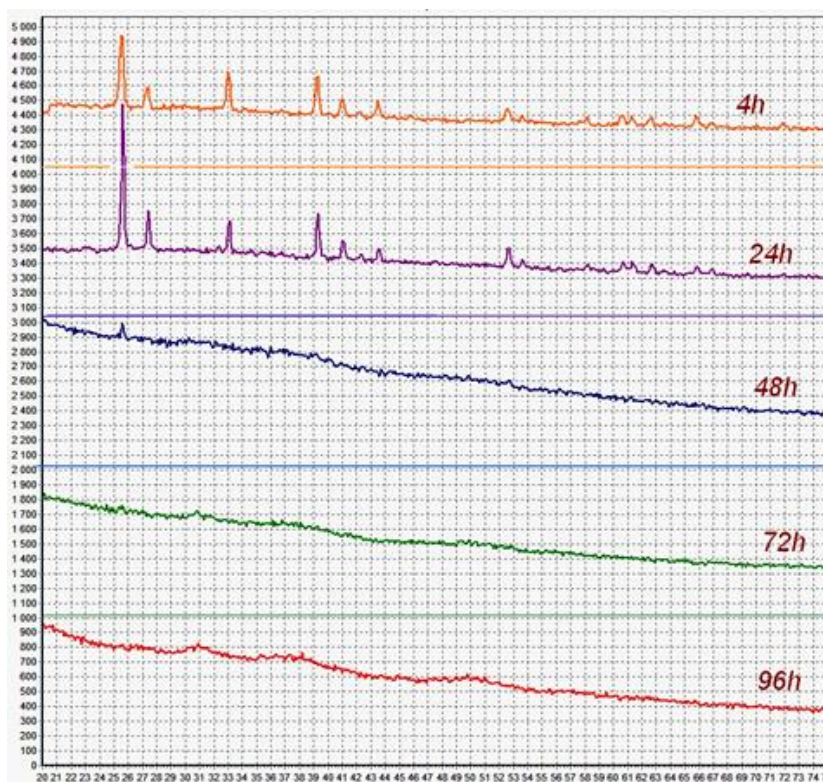


Рис.7. Дифрактограми порошку на різних стадіях перетворення
Fig.7. Diffraction patterns of powder at different stages of transformation

Еволюція форми і розмірів частинок ванадій (V) оксиду в процесі гідромеханічної обробки від крупнокристалічного порошку до нановолокон вивчали методом растрової електронної мікроскопії за допомогою модифікованого мікроскопу REM-200.

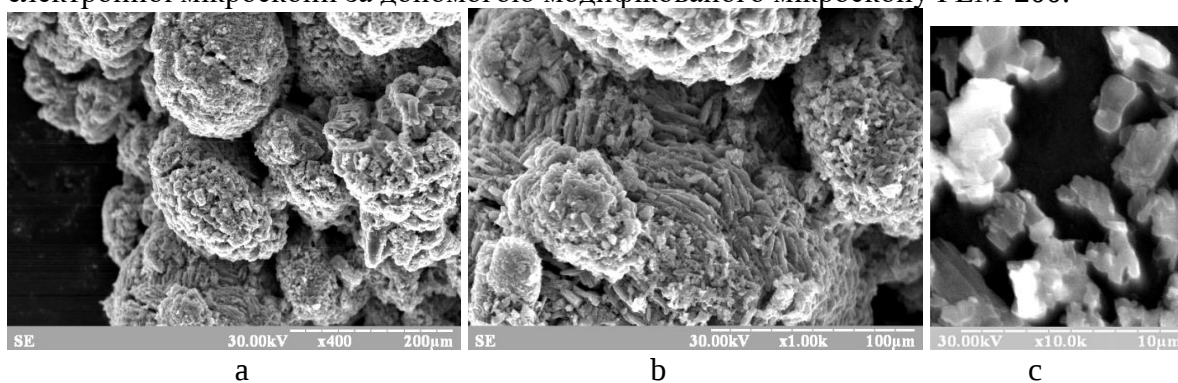


Рис.8. Вихідний порошок пентаоксиду ванадію (a,b,c)
Fig.8. The original powder of vanadium pentoxide (a,b,c)

На (рис.8) показано окремі частинки комерційного пентаоксиду ванадію при різних збільшеннях. Видно, що вони являють собою агломерати мікрокристалів тетрагональної сингонії (що відповідає структурі V_2O_5), що мають розміри 100-300 мікрометрів. Деяка частина мікрокристалів (близько 1% маси) відірвана від агломератів і створює мутне середовище при перемішуванні.

Через одну добу перемішування (швидкість 500 об/хв) частинки порошку покриваються своєрідним субстратом, що нагадує мох (рис.9). Через 36 годин перемішування частинки порошку втрачають чіткі форми і з'являється своєрідна форма матеріалу у вигляді полотна, що утворює складки, а подекуди «розривається», демонструючи волокнисту фактуру по краям (рис. 10).

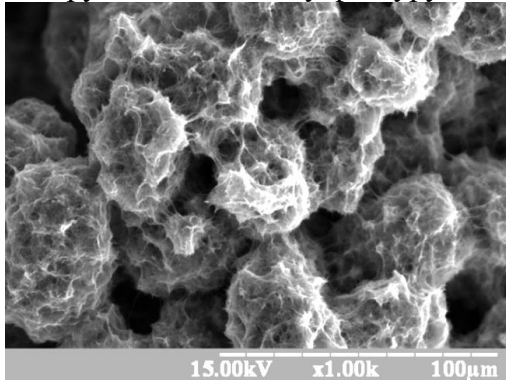


Рис.9. Тривалість перемішування 24 год
Fig.9. Stirring time 24 hours

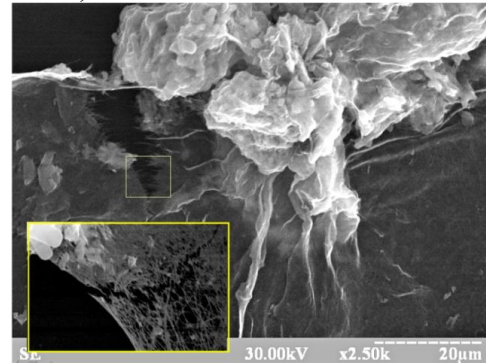
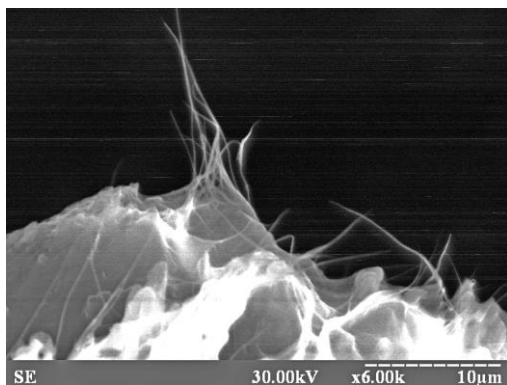


Рис.10. Тривалість перемішування 36 год
Fig.10. Stirring time 36 hours

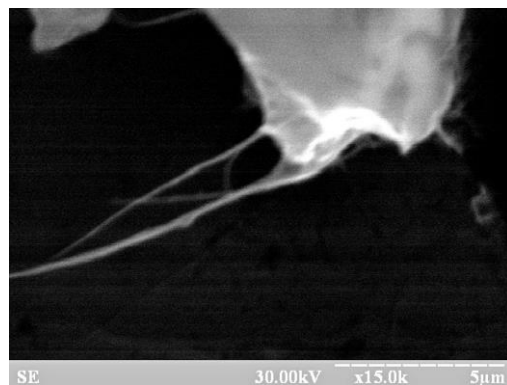
Також, в цей час на краях кристалів починають утворюватись видовжені структури довжиною кілька мікронів у вигляді «паростків», подібні до тих, що були зафіксовані в роботі [4], (рис.11).

В подальшому, після 42 годин реакції, первісні агрегати остаточно втрачають чіткі контури і розпадаються на окремі частини, оточені з усіх сторін ниткоподібними утвореннями (рис.12).

Типовий вигляд речовини після 48 годин являє собою густе переплетіння видовжених ниткоподібних нанокристалів, серед яких виділяються трансформовані початкові частинки (рис.13).

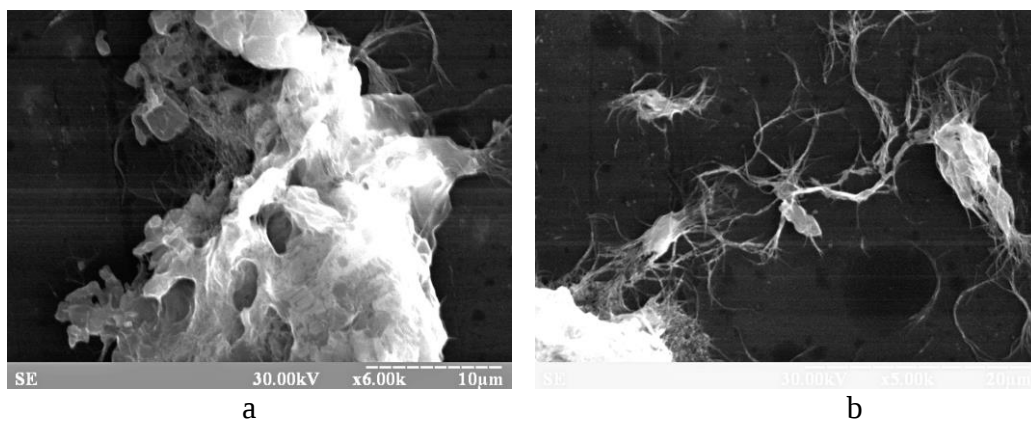


a



b

Рис.11. Ріст наноструктур
Fig.11. Growth of nanostructures

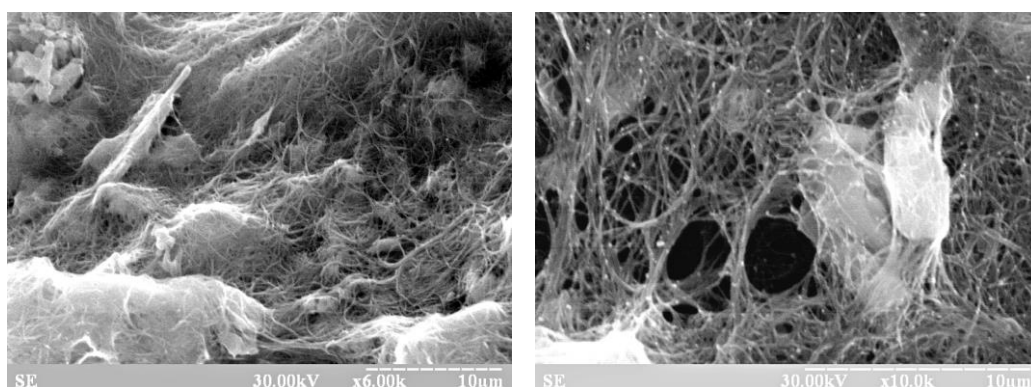


a

b

Рис.12. Тривалість перемішування 42 год

Fig.12. Stirring time 42 hours



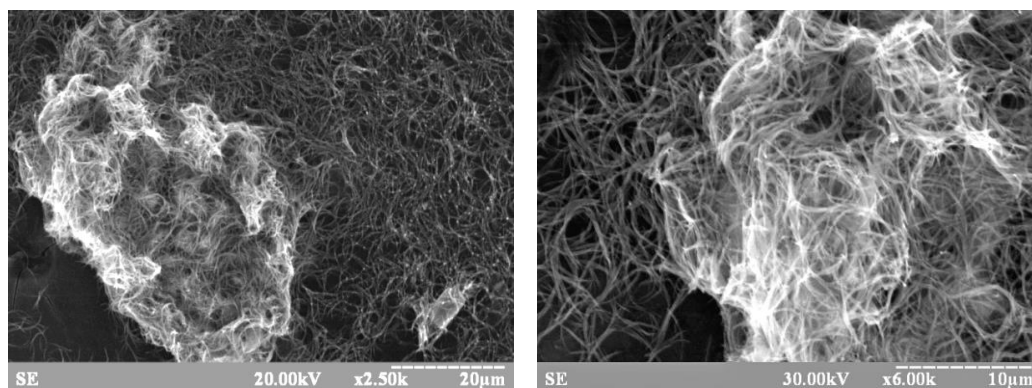
a

b

Рис.13. Тривалість перемішування 48 год

Fig.13. Stirring time 48 hours

І нарешті, після 64 годин перемішування, частинки порошку перетворюються на своєрідні «клубки» нановолокон в оточенні шару таких же волокноподібних нанокристалів (рис. 14). При збільшенні $\times 10k$ (рис.15) можна визначити форму окремих кристалітів – це нанопояски довжиною 3...7 мкм, шириною 0,2...0,3 мкм і товщиною порядку десяти нанометрів. Для більш детального аналізу форми окремих нанокристалів необхідно провести дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії.



a

b

Рис.14. Тривалість перемішування 64 год

Fig.14. Stirring time 64 hours

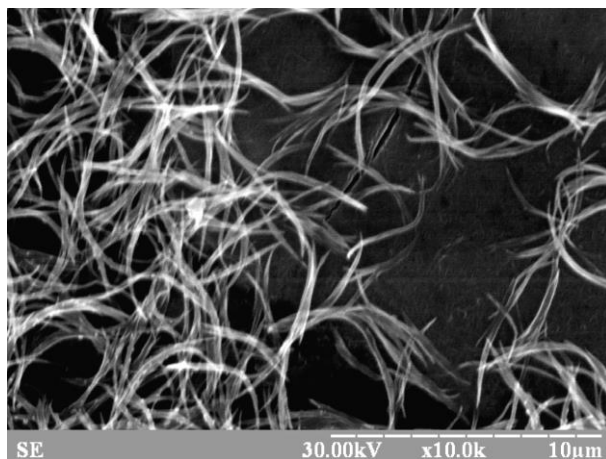


Рис.15. Тривалість перемішування 64 год
Fig.15. Stirring time 64 hours

4. Висновки

Тривале інтенсивне перемішування порошку ванадій (V) пентаоксиду у водному розчині хлориду натрію приводить до трансформації форми і розмірів кристалів – початкові 100-300 мікронні агрегати кристалів перетворюються на видовжені ворсиноподібні нанокристали довжиною кілька мікрон та 10...100 нм у поперечнику.

Утворення нанокристалів супроводжується суттєвим зростанням в'язкості суспензії, зменшенням водневого показника зі значення рН 2,3 до рН 0,7 та зміною кольору. Ці параметрами можуть бути використані для контролю процесу реакції.

Добавка хлориду натрію є критичною, оптимальна концентрація розчину – 0,3...0,2 М/л.

Збільшення швидкості обертання ротора всередині суспензії суттєво прискорює реакцію. Можливим механізмом впливу перемішування може бути зміна швидкості розчинення первинних кристалітів V_2O_5 у воді.

Список використаної літератури:

1. Tang Y. et al. Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – №. 17. – P. 5926-5940. Режим доступу: <https://doi.org/10.1039/C4CS00442F>
2. Tang H. et al. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 1. – №. 2. – P. 169-199. Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0007-y>
3. Tang Y. et al. Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nanoflower structure via an electrochemical process // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1. – №. 1. – P. 82-88. Режим доступу: <https://doi.org/10.1039/c2ta00351a>
4. Rui X. et al. Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V_2O_5 nanobelts for high-energy battery applications // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 22. – P. 583-593. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001>

References:

1. Tang Y., Zhang Y., Li W., Ma B., Chen X. (2015) Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 44(17), 5926-5940.
2. Han Tang, Zhuo Peng, Lu Wu1, Fangyu Xiong, Cunyuan Pei, Qinyou An, Liqiang Mai (2018) Vanadium-Based Cathode Materials for Rechargeable Multivalent Batteries: Challenges and Opportunities. *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 169–199.

3. Yuxin Tang, Xianhong Rui, Yanyan Zhang, all Tuti Mariana Lim, Zhili Dong, Huey Hoon Hng, Xiaodong Chen, Qingyu Yan and Zhong Chen (2012) Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nanoflower structure. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 82-88.

4. Xianhong Rui, Yuxin Tang, Oleksandr I. Malyi, Andriy Gusak, Yanyan Zhang, Zhiqiang Niu, Hui Teng Tan, Clas Persson, Xiaodong Chen, Zhong Chen, Qingyu Yan (2016) Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications. *Nano Energy*, 22, 583-593.

Ya. D. Korol

PhD, associate professor,

Head of the Educational and Scientific Center for Physical-Chemical Research,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
yaking@ukr.net

FEATURES OF THE NANOSIZED V₂O₅ FORMATION PROCESS BY STIRRING OF AQUEOUS SUSPENSIONS

Summary. *The peculiarities of the hydromechanical method of the vanadium oxide (V) nanocrystals formation from traditional raw materials have been experimentally studied. Designs of devices that provide intensive stirring of suspension with speed control and continuous in situ recording of parameter proportional to viscosity are described. It has been shown that the pH, viscosity and color of the suspension change synchronously and can be used to control the course of the reaction. The dependences of the of V₂O₅ powder crystals morphological transformation kinetics on the mixing intensity of the suspension are obtained. It is shown that a possible reason for this dependence may be an increase in the rate of dissolution of crystals with increasing mixing intensity. The critical role of sodium chloride for nanophase formation was determined and the optimal concentration of NaCl in the solution, which provides the formation of vanadium pentoxide nanocrystals, was determined.*

The change in the structural state of V₂O₅ crystals during the mixing of an aqueous suspension/solution was studied by X-ray diffractometry. Using scanning electron microscopy, images of typical forms of vanadium pentoxide crystals at different stages of transformation were obtained and the characteristic sizes of nanocrystals were estimated.

Keywords: nanostructures, nanobands, stirring, vanadium pentoxide, conductivity.

Одержано редакцією 23.08.2021

Прийнято до друку 20.09.2021

ORCID: 0000-0001-8267-8365

Д. І. Коломієць

Аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси,
Україна,
denyskolomiiets95@gmail.com

ORCID: 0000-0002-8434-1544

М. О. Пасічний

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
завідувач кафедри фізики, Черкаський національний університет імені Богдана
Хмельницького, Черкаси, Україна,
pasichnyy@ukr.net

УДК: 538.9

PACS: 61.46.+w, 68.35.Rh, 81.10.-h

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-12-31

СИНТЕЗ НАНОПОЯСКІВ ОКСИДУ ВАНАДІЮ ТА ВИКОРИСТАННЯ КОНЦЕПЦІЇ БАЛІСТИЧНИХ СТРИБКІВ ДЛЯ ОПИСУ ЇХ УТВОРЕННЯ²

У роботі досліджено процес синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію при інтенсивному перемішуванні суспензії комерційного порошку V_2O_5 у водному розчині $NaCl$. Розглянуто застосування концепції балістичних стрибків для опису формування анізотропних структур у нерівноважних системах під дією зовнішніх факторів (інтенсивного перемішування). Продемонстровано вплив температури та інтенсивності перемішування на процес синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію.

Ключові слова: наноструктури, нанопояски, оксиди металів, пентаоксид ванадію, нерівноважні системи, концепція балістичних стрибків.

1. Вступ

У роботі розглянуто ефективний метод синтезу нанострічок пентаоксиду ванадію, що може бути застосований для контрольованого синтезу наноматеріалів [1]. Цей метод має ряд переваг при створенні наноструктур за рахунок зміни динаміки реакцій, яку важко отримати з використанням твердотільних методів. Мікроструктура, розмір, дисперсність та морфологія нанорозмірних об'єктів можуть бути сильно змінені такими чинниками як температура, водневий показник рН, тиск тощо. Звичайно, існує велика кількість альтернативних способів синтезу наноструктур [2-4], але слід зазначити, що вони потребують більш складних технологічних умов синтезу. Останні дослідження в

² Статтю написано за результатами виконання НДР «Виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку «Математичні науки та природничі науки» (№ державної реєстрації 0121U113219), держбюджетної теми «Сингулярні розв'язки рівнянь математичної фізики в анізотропних і неоднорідних середовищах, моделювання процесів дифузії та абсорбції» (№ державної реєстрації 0119U100421), НДР «Утворення нанопоясків оксидів при інтенсивному перемішуванні – експеримент, теорія, застосування» (№ державної реєстрації 0121U113851). Автори вдячні професору Андрію Михайловичу Гусаку та Ярославу Дмитровичу Королю за допомогу у постановці загальної задачі, формулюванні теоретичної моделі, змістовні дискусії і допомогу у ході виконання експериментальних досліджень.

даному напрямку, показують, що інтенсивний механічний вплив на систему може суттєво змінити динаміку реакцій і створює нові можливості для синтезу наноструктур.

Значна увага при розвитку даного методу синтезу відведена пентаоксиду ванадію. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям і унікальній кристалічній структурі він дозволяє отримувати наноструктури які можуть бути використані при створенні літій-іонних батарей для накопичення електрохімічної енергії. Використання нанопоясів пентаоксиду ванадію в якості катода у вторинних батареях забезпечує легкий рух іонів і можливість окисно-відновних реакцій для забезпечення високої питомої ємності. Крім того, використання нанопоясів надає велику механічну гнучкість електроду батареї [5]. Однак виникає проблема пов'язана з технологією великомасштабного виробництва цих наноструктур, де можна було забезпечити збереження їх високої однорідності за розміром, морфологією і хімічним складом.

Дослідження та вивчення наноструктур на сьогодні є актуальним, оскільки робота у даному напрямку відкриває широкий спектр технологічних можливостей в електроніці та особливо у накопиченні енергії. Однак, розробка методів виготовлення наноструктур, які можна адаптувати для великомасштабного виробництва з низькою вартістю і які були б екологічно чистими, як і раніше, залишається серйозною проблемою. У даній роботі здійснено спробу застосувати концепцію балістичних стрибків до опису процесу утворення видовжених структур та проведено експериментальне дослідження процесу синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію із використанням гідромеханічного (гідротермічного) методу.

2. Застосування гідромеханічного методу до синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію

Для досліджень використано комерційний порошок V_2O_5 з розмірами частинок в межах 10-100 мкм. Приготування суспензії відбувалося наступним чином: у 150 мл. дистильованої води розчинялося 2 моля $NaCl$, рідина виводилась на робочу температуру ($25^\circ C$ або $60^\circ C$) після чого додавався комерційний порошок V_2O_5 . На наступному етапі забезпечувалась однорідність вихідної суспензії шляхом використання ультразвукового диспергатора для руйнування агломератів вихідних порошків. Для синтезу нанопоясів був виготовлений авторський пристрій з можливістю контролю температури та швидкості перемішування.

Під час перемішування проводилися вимірювання температури, водневого показника рН розчину, в'язкості досліджуваної суспензії. Синтезовані нанопояски досліджувалися методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та рентгенівської дифрактометрії.

Встановлено, що на процес утворення нанопоясів впливають такі параметри як температура, інтенсивність перемішування а також вміст пентаоксиду ванадію та концентрація $NaCl$ у розчині.

Проведено цикл експериментів для встановлення впливу інтенсивності перемішування на процес утворення наноструктур, та побудовані відповідні графічні залежності (Рис.1).

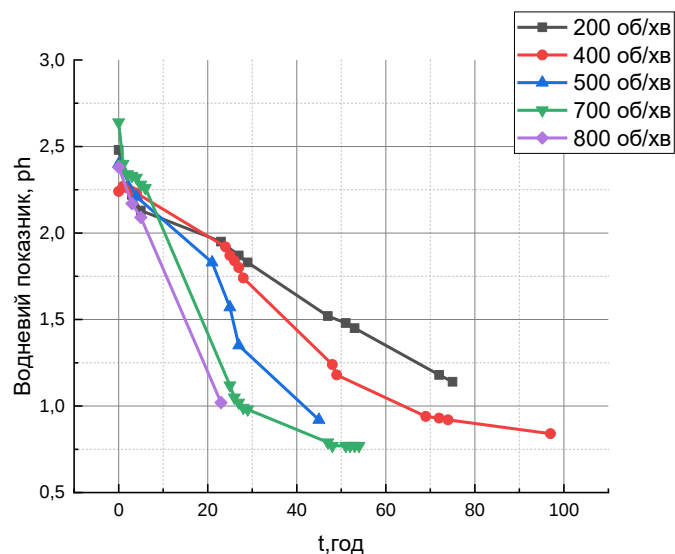


Рис. 1. Зміна водневого показника pH розчину у процесі синтезу нанопоясів V₂O₅ для різних значень швидкості перемішування при температурі суспензії 25°C.

Fig. 1. The change in the pH of the solution during the synthesis of V₂O₅ nanobelts at different stirring rates and at suspension temperature of 25°C.

На рис. 2-3 представлена поетапна послідовність процесу перетворення комерційного порошку пентаоксиду ванадію у нанопояси при 500 об/хв та при сталій температурі 25°C протягом всього експерименту.

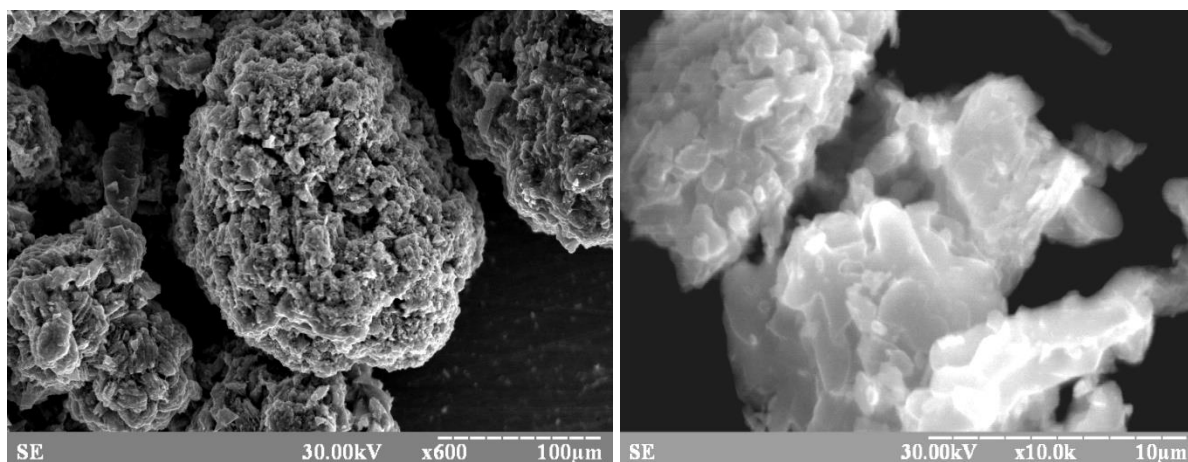


Рис. 2. РЕМ знімки вихідного порошку пентаоксиду ванадію.

Fig. 2. SEM images of the original vanadium pentoxide powder.

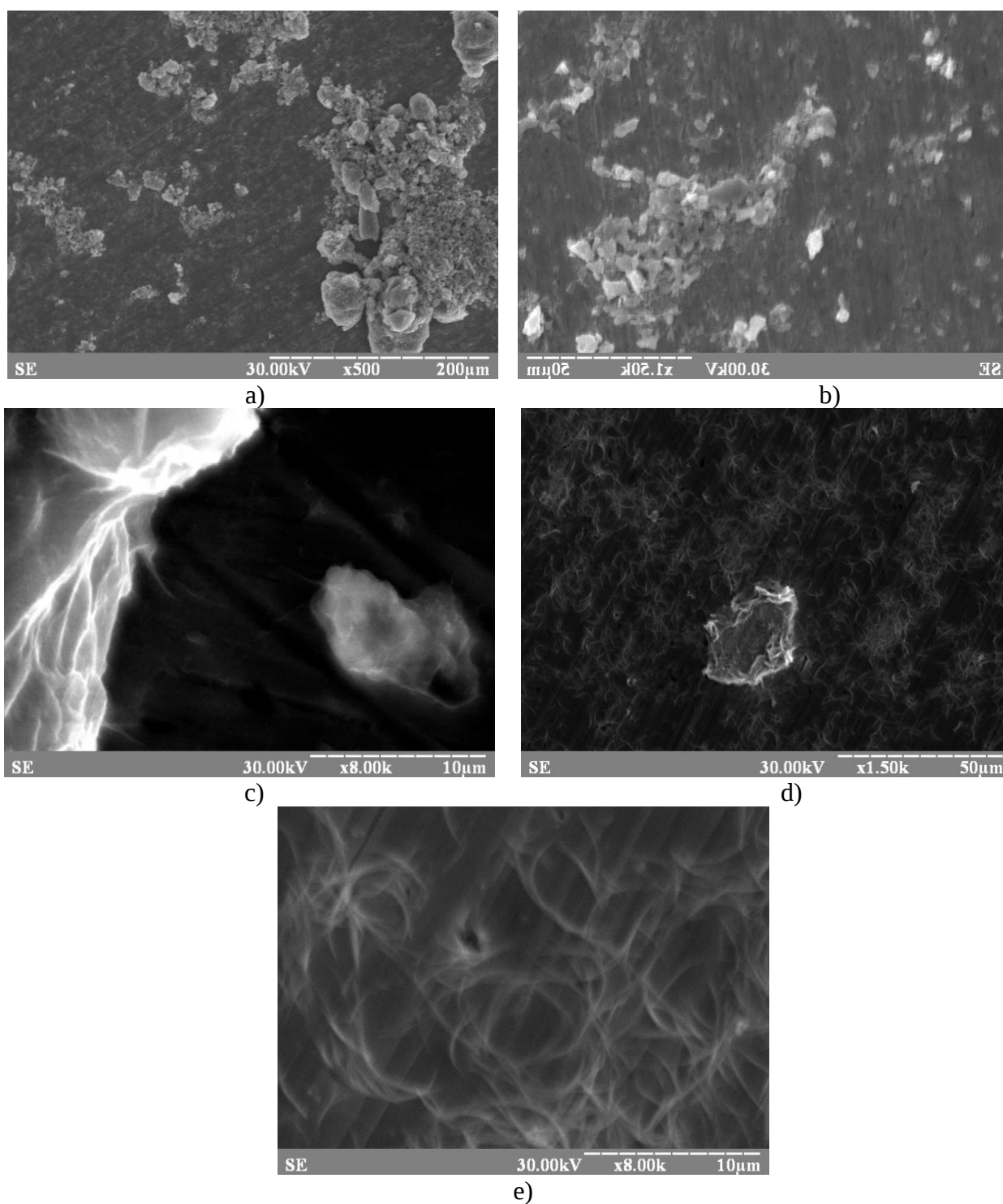


Рис. 3. РЕМ знімки процесу формування нанопоясів V_2O_5 при інтенсивному перемішуванні суспензії з частотою 500 об/хв при температурі 25°C протягом: а) 4 год; б) 24 год; в) 48 год; г) 72 год; е) 96 год.

Fig. 3. SEM images of the process of V_2O_5 nanobelts formation with vigorous stirring of the suspension with a frequency of 500 rpm at temperature of 25 °C for: a) 4 hours; b) 24 hours; c) 48 hours; d) 72 hours; e) 96 hours.

Методом рентгенівської дифрактометрії зафіксовано повне перетворення кристалічних агломератів у нанокристалічний стан (Рис. 4).

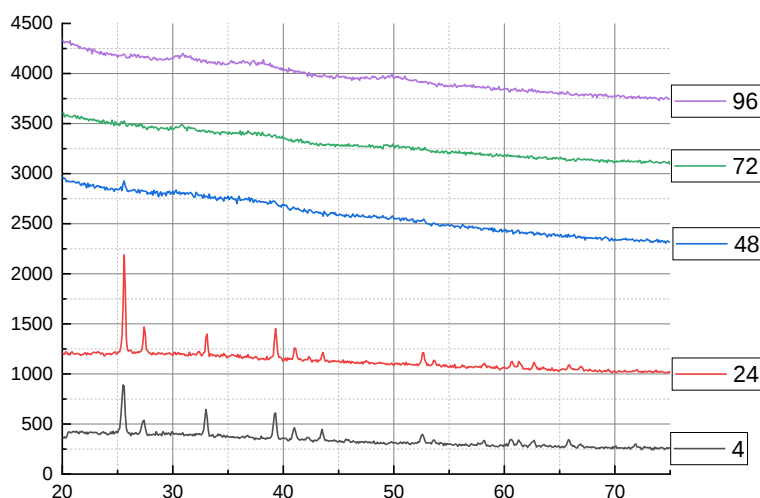


Рис. 4. Спектри рентгенівської дифрактометрії перетворення в нанопояси V₂O₅ при перемішуванні суспензії з частотою 500 об/хв при температурі 25°C протягом: 4 год, 24 год, 48 год, 72 год, 96 год.

Fig. 4. X-ray diffractometric spectra of transformation into V₂O₅ nanobelts with stirring of the suspension with frequency of 500 rpm at 25°C for: 4 hours, 24 hours, 48 hours, 72 hours, 96 hours.

Проведено цикл експериментів для встановлення впливу температури на процес утворення нанопоясів та побудовані відповідні залежності водневих показників та в'язкості досліджуваних суспензій. На рис. 4-10 представлені результати впливу температури та інтенсивності перемішування на водневий показник та в'язкість суспензії у процесі синтезу.

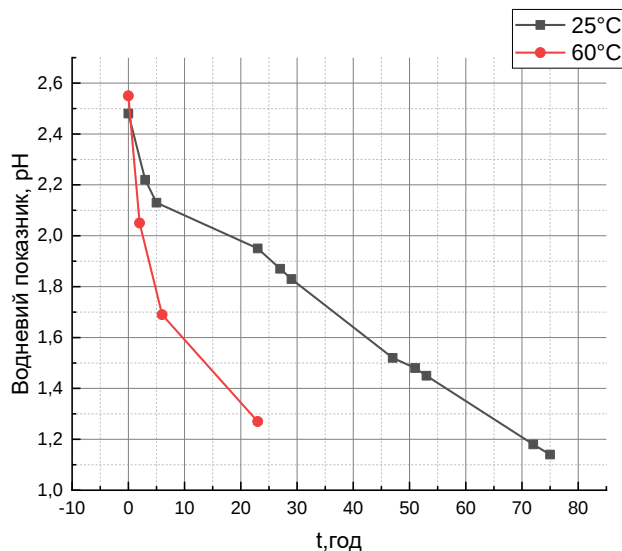


Рис. 5. Зміна водневого показника pH розчинів у процесі синтезу нанопоясів V₂O₅ для швидкості перемішування 200 об/хв при температурах суспензії 25°C та 60°C.

Fig. 5. Change of hydrogen index pH of solutions in the process of synthesis of V₂O₅ nanobelts at stirring speed of 200 rpm and at suspension temperatures of 25°C and 60°C.

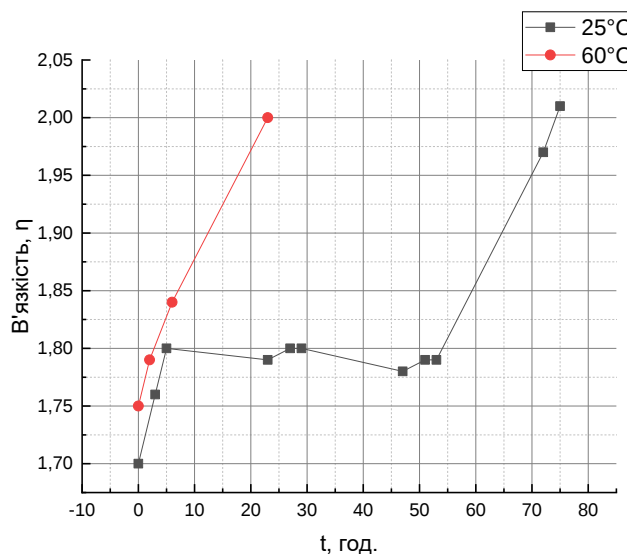


Рис. 6. Зміна в'язкості досліджуваних розчинів у процесі синтезу нанопоясів V2O5 для швидкості перемішування 200 об/хв при температурах суспензії 25°C та 60°C.

Fig. 6. Change of viscosity of the investigated solutions in the process of synthesis of V2O5 nanobelts at stirring speed of 200 rpm and at suspension temperatures of 25°C and 60°C.

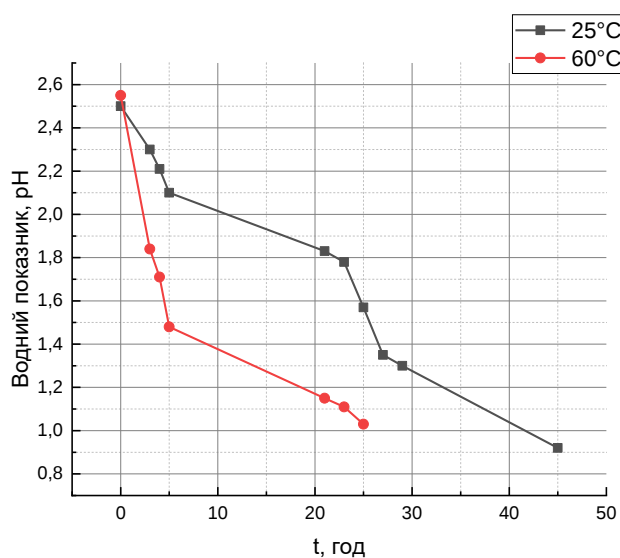


Рис. 7. Зміна водневого показника pH розчинів у процесі синтезу нанопоясів V2O5 для швидкості перемішування 500 об/хв при температурі суспензії 25°C та 60°C.

Fig. 7. Change of hydrogen index pH of solutions in the process of synthesis of V2O5 nanobelts at stirring speed of 500 rpm and at suspension temperatures of 25°C and 60°C.

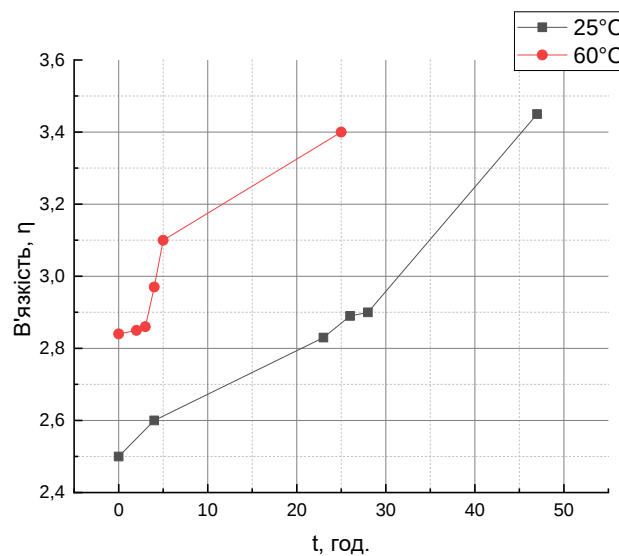


Рис. 8. Зміна в'язкості досліджуваних розчинів у процесі синтезу нанопоясів V2O5 для швидкості перемішування 500об/хв при температурах суспензії 25°C та 60°C.

Fig. 8. Change of viscosity of the investigated solutions in the process of synthesis of V2O5 nanobands at stirring speed of 500 rpm and at suspension temperaturei of 25°C and 60°C.

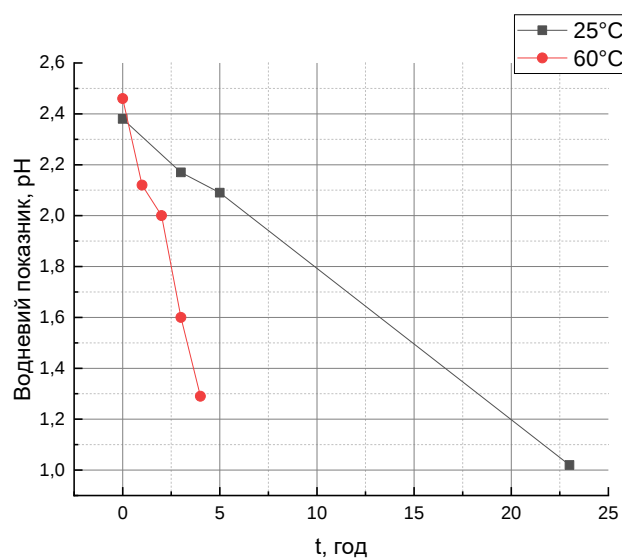


Рис. 9. Зміна водневого показника pH розчинів у процесі синтезу нанопоясів V2O5 для швидкості перемішування 800об/хв при температурах суспензії 25°C та 60°C.

Fig. 9. Change of hydrogen index pH of solutions in the process of synthesis of V2O5 nanobands at stirring speed of 800 rpm and at suspension temperatures of 25°C and 60°C.

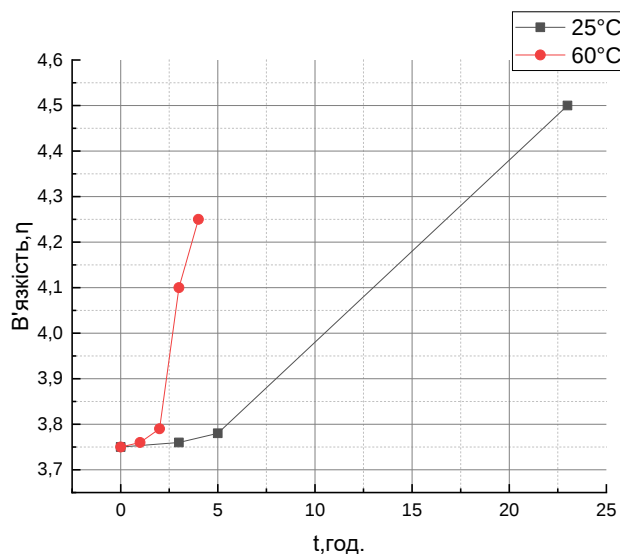


Рис. 10. Зміна в'язкості досліджуваних розчинів у процесі синтезу нанопоясів V₂O₅ для швидкості перемішування 800об/хв при температурах суспензії 25°C та 60°C.

Fig. 10. Change of viscosity of the investigated solutions in the process of synthesis of V₂O₅ nanobands at stirring speed of 800 rpm and at suspension temperatures of 25°C and 60°C.

Також було проведено цикл експериментів без перемішування (Рис. 11-12) та без додавання NaCl (Рис. 13-14) у суспензію. На рис. 11-12 представлені результати процесу повного перетворення 1 г. комерційного порошку V₂O₅ за 864 год. в наноструктури. На рис. 13-14 представлені результати впливу відсутності NaCl на претворення 10 г. комерційного порошку V₂O₅ при 500 об/хв. впродовж 1010 год.

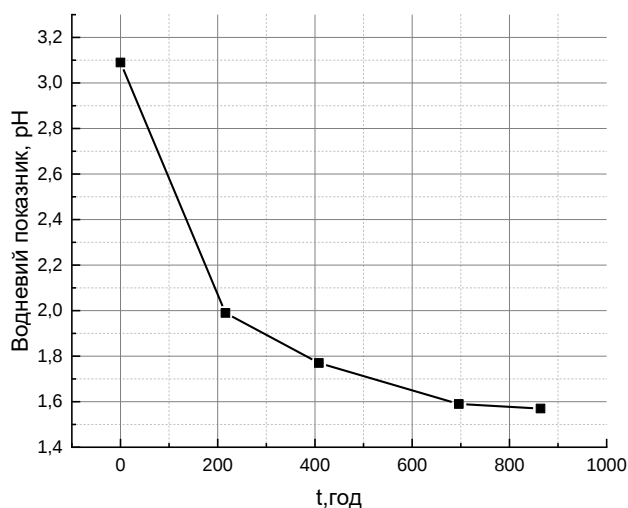


Рис. 11. Зміна водневого показника pH розчину у процесі перетворення в нанопояси без перемішування суспензії при температурі 25°C протягом 864 год.

Fig. 11. Change of hydrogen pH of the solution in the process of transformation into nanobands without stirring of the suspension at temperature 25°C for 864 hours.

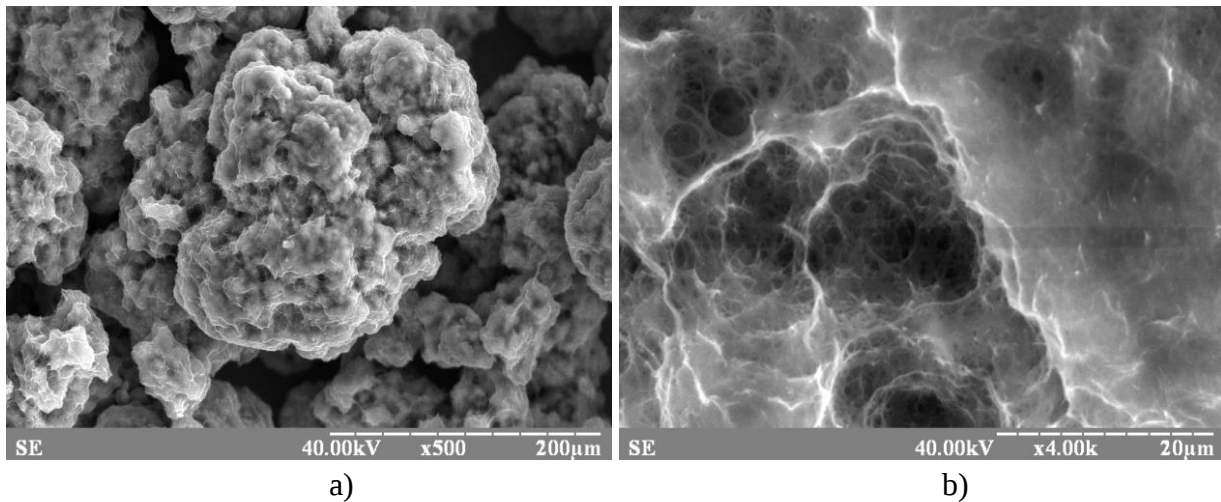


Рис. 12. РЕМ знімки процесу перетворення в нанопояски без інтенсивного перемішування суспензії при температурі 25 °С за 864 год (а, б).
 Fig. 12. SEM images of transformation into nanobelts without vigorous stirring of the suspension at temperature 25 °C for 864 hours (a, b).

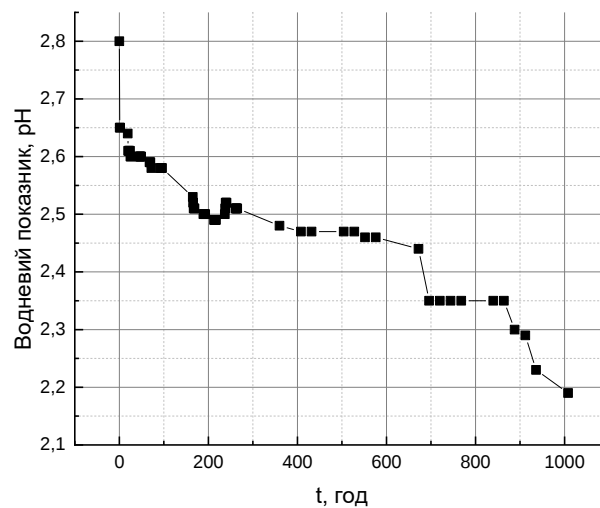


Рис. 13. Зміна водневого показника рН розчину у процесі синтезу нанопоясів V₂O₅ для швидкості перемішування 500об/хв при температурі суспензії 25°С протягом 1010 год.
 Fig. 13. Change of hydrogen pH of solution in the process of synthesis of V₂O₅ nanobands at stirring speed of 500 rpm and at suspension temperature of 25°C for 1010 hours.

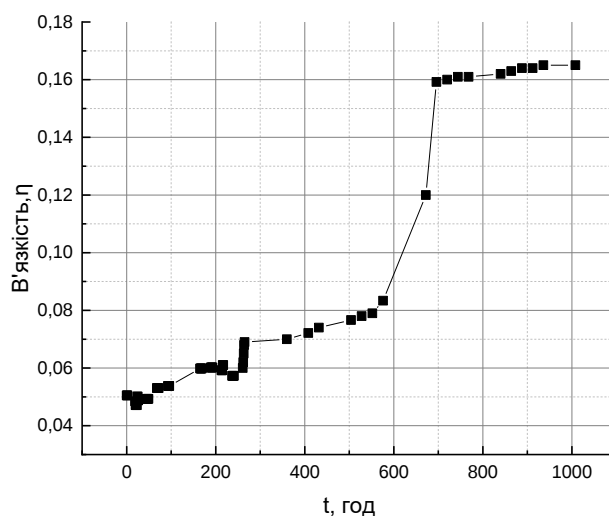


Рис. 14. Зміна в'язкості розчину у процесі синтезу нанопоясів V2O5 при швидкості перемішування 500 об/хв та температурі суспензії 25°C протягом 1010 год.

Fig. 14. The change in the viscosity of the solution during the synthesis of V2O5 nanobelts at a stirring speed of 500 rpm and a suspension temperature of 25°C for 1010 hours.

Було проведено дослідження впливу інтенсивності перемішування і складу суспензії на розчинність пентаоксиду ванадію, в якості показника було обрано електропровідність суспензії. На рис. 15-18 зображені графіки залежності зміни електропровідності від часу.

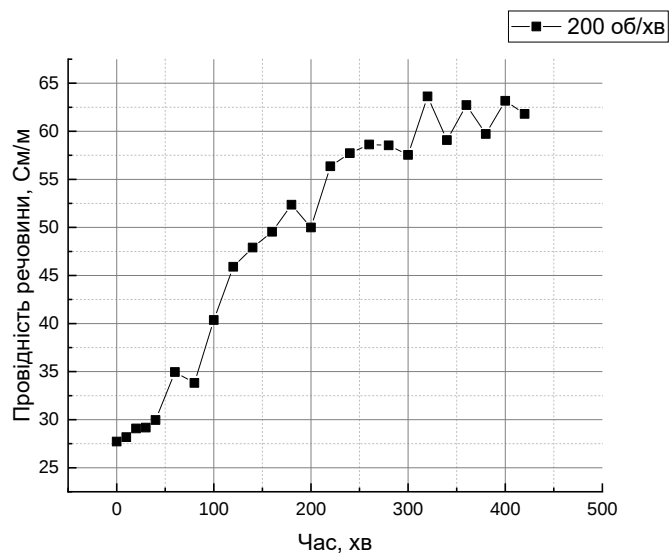


Рис. 15. Зміна електропровідності розчину у процесі інтенсивного перемішування (200 об/хв) 1 гр. порошку V2O5 при температурі суспензії 25°C.

Fig. 15. Change in the electrical conductivity of the solution during intensive mixing at 200 rpm of 1 gram of V2O5 powder at suspension temperature of 25°C.

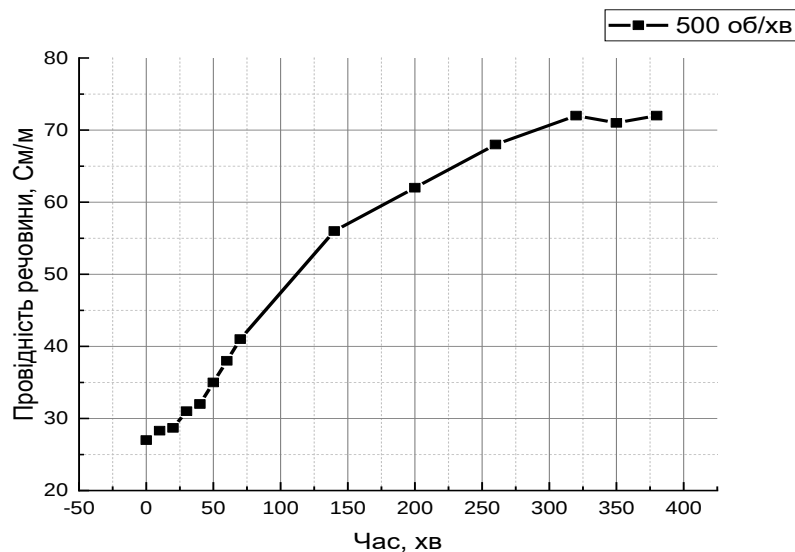


Рис. 16. Зміна електропровідності розчину у процесі інтенсивного перемішування (500 об/хв) 1 гр. порошку V2O5 при температурі суспензії 25°C.

Fig. 16. Change in the electrical conductivity of the solution during intensive mixing at 500 rpm of 1 gram of V2O5 powder and at suspension temperature of 25°C.

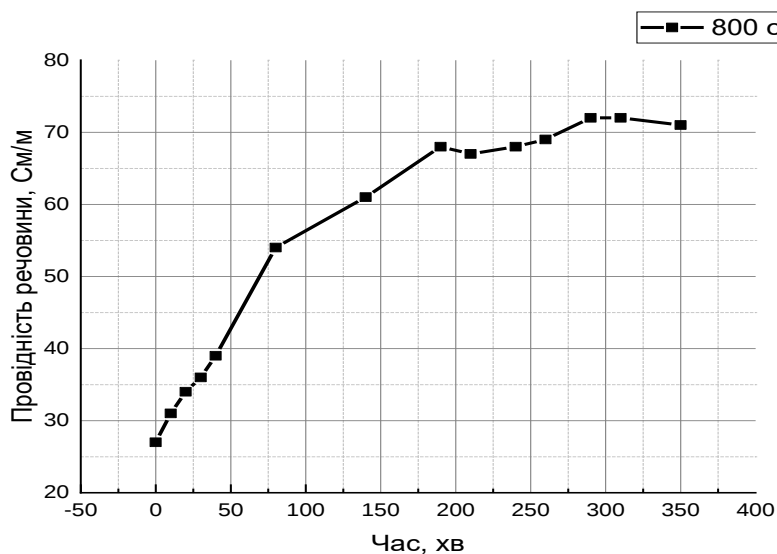


Рис. 17. Зміна електропровідності розчину у процесі інтенсивного перемішування (800 об/хв) 1 гр. порошку V2O5 та при температурі суспензії 25°C.

Fig. 17. Change in the electrical conductivity of the solution during intensive mixing (800 rpm) 1 gram of V2O5 powder and at a suspension temperature of 25°C.

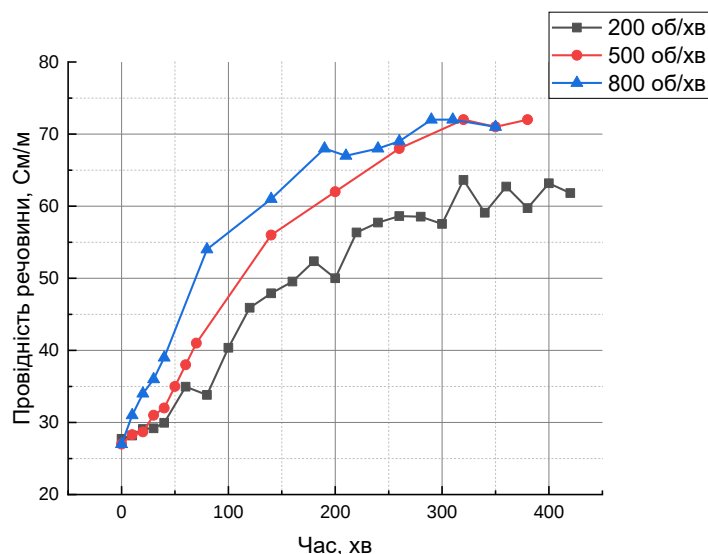


Рис. 18. Зведений графік зміни електропровідності розчину у процесі інтенсивного перемішування (200 об/хв, 500 об/хв та 800 об/хв) 1 гр. порошку V_2O_5 при температурі суспензії 25°C .

Fig. 18. Summary graph of changes in the electrical conductivity of the solution in the process of intensive mixing (200rpm, 500rpm and 800rpm) 1 gram of V_2O_5 powder and at suspension temperature of 25°C .

3. Застосування концепції балістичних стрибків до утворення видовжених наноструктур

Чисельна схема моделювання еволюції ансамблів нанопоясів базується на чисельному розв'язку методом Ейлера системи $3 \cdot N_0$ диференціальних рівнянь для розмірів частинок із в'язкою у вигляді закону збереження речовини:

$$\begin{cases} \frac{dA_i}{d\tau} = r_a^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_c^{therm}}{C_i} - \frac{r_b^{therm}}{B_i} - \frac{r_a^{bal}}{r_a^{kinet}} J \right) \\ \frac{dB_i}{d\tau} = r_b^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A_i} - \frac{r_c^{therm}}{C_i} - \frac{r_b^{bal}}{r_b^{kinet}} J \right) \\ \frac{dC_i}{d\tau} = r_c^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A_i} - \frac{r_b^{therm}}{B_i} - \frac{r_c^{bal}}{r_c^{kinet}} J \right) \end{cases} \quad (1)$$

$$1 \leq i \leq N_0$$

$$\begin{aligned} & (x_{eq} + \Delta(t)) \left(1 - \frac{\sum_i^{N(t)} A_i B_i C_i}{\tilde{V}^{total}} \right) + \frac{\sum_i^{N(t)} A_i B_i C_i}{\tilde{V}^{total}} = \\ & = (x_{eq} + \Delta(t=0)) \left(1 - \frac{\sum_i^{N(0)} A_{i0} B_{i0} C_{i0}}{\tilde{V}^{total}} \right) + \frac{\sum_i^{N(0)} A_{i0} B_{i0} C_{i0}}{\tilde{V}^{total}} \end{aligned} \quad (2)$$

Рівняння типу (1) були введені в статтях [6-8] і враховують як термічні приєднання-від'єднання атомів (іонів), так і балістичну анізотропну ерозію з різних граней внаслідок інтенсивного перемішування. Безрозмірний параметр J характеризує інтенсивність перемішування.

Пересичення $\Delta(t)$ перераховується на кожному кроці по часу з рівняння (2). Початкові умови:

$$\begin{aligned} N_0 &= 200000, \\ A_0 &= B_0 = C_0 = 200, \\ \tilde{V}^{total} &= N * A_0 * B_0 * C_0 * 100. \end{aligned}$$

Початкове пересичення:

$$\Delta(t = 0) = 0.01.$$

Початковий розкид розмірів:

$$\begin{aligned} A_i &= A_0 * \ln(1/\text{random}), \\ B_i &= B_0 * \ln(1/\text{random}), \\ C_i &= C_0 * \ln(1/\text{random}). \end{aligned}$$

При моделюванні кінетики зміни розмірів ансамблю наночастинок, як тільки один із розмірів стає меншим або рівним нулю, частинка вважається зниклою і кількість частинок зменшується на одиницю. З часом більшість усереднених параметрів системи (середній об'єм, середні розміри, площа, кількість частинок, що зменшується у результаті коалесценції) асимптотично виходять на степеневі залежності, показники яких залежать від асиметрії ерозії та від інтенсивності перемішування. Показники степеневих залежностей відповідних параметрів приведені в таблиці 1 та в таблиці 2.

Таблиця 1

Асимптотичні показники степеневих залежностей середніх по ансамблю величин об'єму частинки v , лінійних розмірів (a, b, c), пересичення d , кількості частинок n в ансамблі та повної площі p . Параметри: $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$.

Table 1

Asymptotic indicators of power dependences of the average ensemble values of particle volume v , linear dimensions (a, b, c), supersaturation d , number of particles n in the ensemble and total area p . Parameters: $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$.

	$j=0$	$j=0.002$	$j=0.004$	$j=0.006$	$j=0.006$
v	1,17799	1,17418	1,16867	1,15856	1,15456
a	0,39403	0,39452	0,39558	0,38044	0,37816
b	0,39446	0,39306	0,39131	0,38154	0,37996
c	0,39259	0,39208	0,39141	0,3855	0,38354
d	-0,40443	-0,21085	-0,14324	-0,10897	-0,08908
n	-1,12823	-1,11776	-1,10358	-1,0809	-1,05861
p	-0,34047	-0,33193	-0,32059	-0,31067	-0,29123

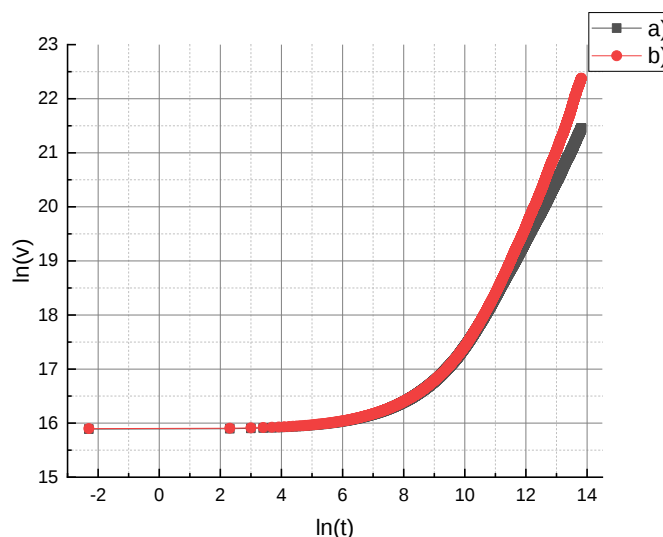
Таблиця 2

Асимптотичні показники степеневих залежностей середніх по ансамблю величин об'єму частинки v , лінійних розмірів (a, b, c), пересичення d , кількості частинок n в ансамблі та повної площі p . Параметри: $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$,
 $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

Table 2

Asymptotic indicators of power dependences of the average ensemble values of particle volume v , linear dimensions (a, b, c), supersaturation d , number of particles n in the ensemble and total area p . Parameters: $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$,
 $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

	$j=0$	$j=0.002$	$j=0.004$	$j=0.006$	$j=0.008$
v	1,17799	1,25359	1,36573	1,44414	1,53739
a	0,39403	0,64191	0,80326	0,88527	0,94017
b	0,39446	0,32247	0,30907	0,2975	0,31707
c	0,39259	0,31992	0,30776	0,29887	0,32287
d	-0,40443	-0,17418	-0,09191	-0,05467	-0,03938
n	-1,12823	-1,20143	-1,31354	-1,38962	-1,46779
p	-0,34047	-0,32486	-0,30795	-0,30062	-0,29067

Рис. 19. Залежність середньої величини об'єму частинки v від часу, при параметрах $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
b) $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

Fig. 19. Dependence of the average particle volume v on time at parameters $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
b) $r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

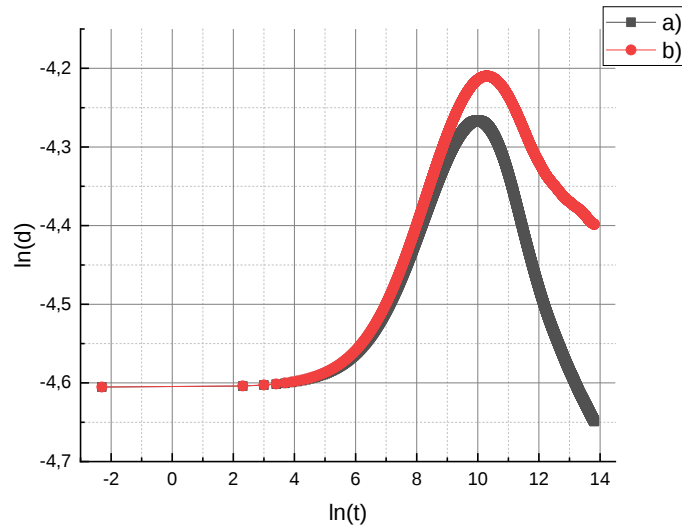


Рис. 20. Залежність середньої величини пересичення d від часу, при параметрах $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
 b) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

Fig. 20. The dependence of the average value of supersaturation d on time at parameters $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
 b) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

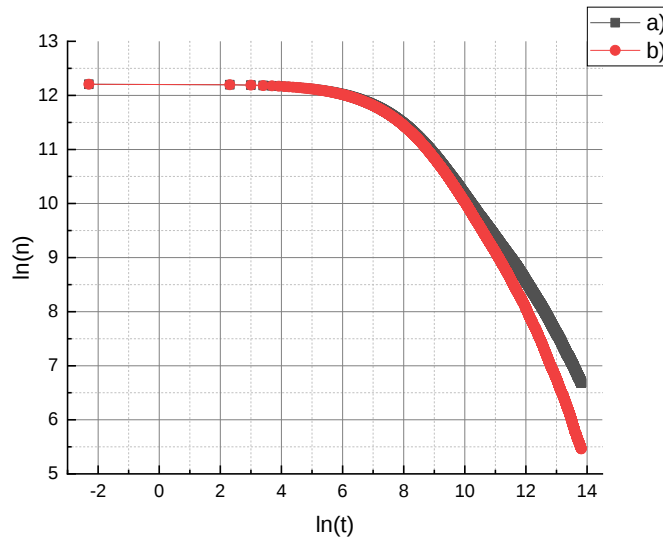


Рис. 21. Залежність величини кількості частинок n від часу, при параметрах $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
 b) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

Fig. 21. The dependence of the number of particles n on time at parameters $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
 b) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

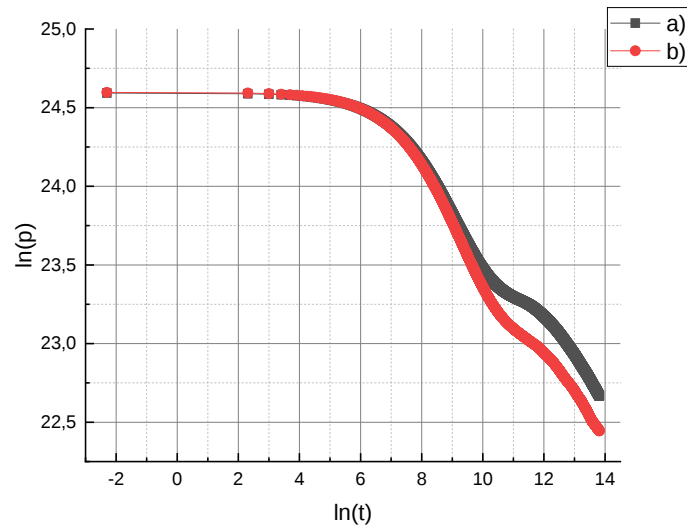


Рис. 22. Залежність величини повної площі частинок p від часу, при параметрах $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
 b) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

Fig. 22. The dependence of the total area of particles p on time at parameters $j=0.008$,

- a) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1$,
 b) $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

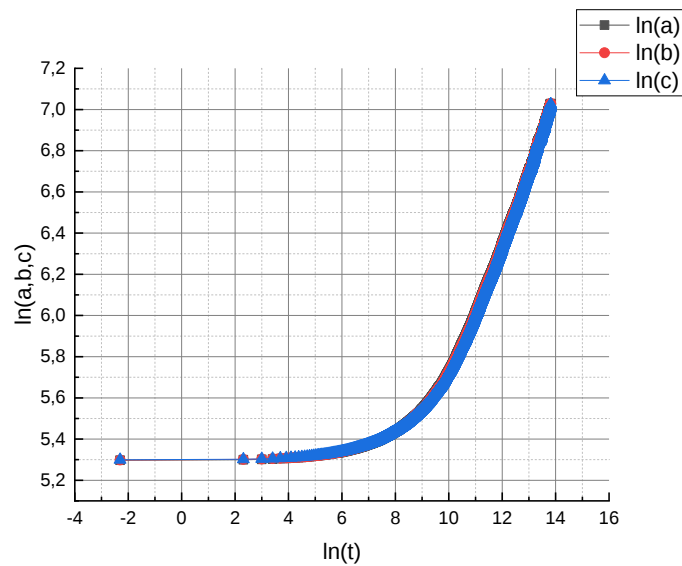


Рис. 23. Залежність середніх величин частинок (a,b,c) від часу, при параметрах $j=0.008$,

$$r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1.$$

Fig. 23. Dependence of average values of particles (a, b, c) on time at parameters $j=0.008$,

$$r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = r_b^{bal} = r_c^{bal} = 1.$$

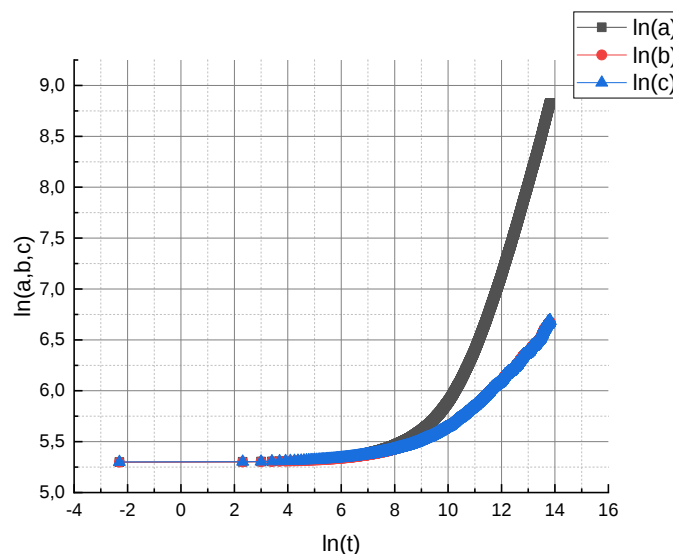


Рис. 24. Залежність середніх величин частинок (a, b, c) від часу, при параметрах $j=0.008$,
 $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

Fig. 24. Dependence of average values of particles (a, b, c) on time at parameters $j=0.008$,
 $r_a^{therm} = r_b^{herm} = r_c^{herm} = 1$, $r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1$, $r_a^{bal} = \frac{1}{2}$; $r_b^{bal} = \sqrt{2}$; $r_c^{bal} = \sqrt{2}$.

4. Висновки

У роботі проведено експериментальне дослідження процесу синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію методом інтенсивного перемішування суспензії вихідного порошку у водному розчині NaCl. Встановлена кореляція еволюції анасамблів нановолокон пентаоксиду ванадію з динамікою зміни кислотності і в'язкості суспензії.

Виявлено, що характерною особливістю процесу структурного перетворення частинок у нанопояски V_2O_5 є зменшення водневого показника pH розчину, що може бути використано як індикативну інтегральну характеристику швидкості процесу синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію при промисловому виробництві.

Варто зазначити, що важливими чинниками, які можуть критично впливати на процес синтезу наноструктур при інтенсивному перемішуванні є склад суспензії, її температура, швидкість перемішування. Процес синтезу нанострічок V_2O_5 різко прискорюється інтенсивним перемішуванням та збільшенням температури.

Для опису процесу утворення видовжених наноструктур застосовано нову феноменологічну теорію перекристалізації з урахуванням додаткових анізотропних балістичних (нетермічних) частот від'єднання структурних одиниць від різних граней при інтенсивному перемішування. Отримані результати комп'ютерного моделювання відповідають експериментальним даним – великий ступінь витягнутості поясів після тривалого перемішування та приблизно лінійна залежність середньої довжини від інтенсивності перемішування.

Список використаної літератури:

1. Xianhong R. Ambient dissolution-recrystallization towards large-scale preparation of V_2O_5 nanobelts for high-energy battery applications / R. Xianhong, T. Yuxin, O. Malyi, A. Gusak, Zhang Y. // Journal of Nano Energy. – 2016. – V. 22. – P. 583-593. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001>

2. Tang Y. Mechanical Force Driven Growth of Elongated Bending TiO₂ based Nanotubular Materials for Ultrafast Rechargeable Lithium Ion Batteries / Y. Tang, Y. Zhang, J. Deng, J. Wei // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 6111-6118. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/adma.201402000>
3. Wang Z. L. Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides – From Materials to Nanodevices / Z. L. Wang // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15. – P. 432-436. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/adma.200390100>
4. Wei Pan Z. Nanobelts of Semiconducting Oxides / Z. Wei Pan, Z. Rong Dai, Z. Lin Wang // *Science*. – 2001. – V. 291. – P. 1947-1949. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1126/science.1058120>
5. Lee M. One-step hydrothermal synthesis of graphene decorated V₂O₅ nanobelts for enhanced electrochemical energy storage / M. Lee, S. K. Balasingam, H. Y. Jeong, Won G. Hong, Han-Bo-Ram Lee, B.yung H. Kim & Y. Jun // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 8151– Режим доступу: <https://doi.org/10.1038/srep08151>
6. Gusak A. M. Application of ballisticjumps concept to formation of non-equilibrium anisotropic structures and to severe plastic deformation/, Y.I. Huriev, D.S. Gertsricken. // *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, . –2020. –P. 3-16. – Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2020-1-3-16>
7. Gusak A. M. Elementary models of the “flux driven anti-ripening” during nanobelt growth / A. M. Gusak, Y. I. Huriev, O. I. Malyi, Y. Tang. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. –2020.–V. 22, No17.–P. 9740–9748.–Режим доступу:<https://doi.org/10.1039/C9CP06337D>
8. Gusak A. M. Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring–A Phenomenological Model / A. M. Gusak, Y. Huriev, J. W. Schmelzer. // *Entropy*. –2020. –V. 22, No11. –P. 1254. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/e22111254>

References:

1. R. Xianhong, T. Yuxin, O. Malyi, A. Gusak, Y. Zhang. (2016) Ambient dissolution-recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications. *Journal of Nano Energy*. , 22, 583-593. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001>
2. Y. Tang, Y. Zhang, J. Deng, J. Wei. (2014) Mechanical Force Driven Growth of Elongated Bending TiO₂ based Nanotubular Materials for Ultrafast Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Advanced Materials*., 26, 6111-6118. – Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adma.201402000>
3. Z. L. Wang. (2003) Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides – From Materials to Nanodevices. *Advanced Materials*.,15, 432-436. – Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adma.200390100>
4. Z. Wei Pan, Z. Rong Dai, Z. Lin Wang. (2001) Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science*., 291, 1947-1949. – Retrieved from <https://doi.org/10.1126/science.1058120>
5. M. Lee, S. K. Balasingam, H. Y. Jeong, Won G. Hong, Han-Bo-Ram Lee, B.yung H. Kim & Y. Jun. (2015) One-step hydrothermal synthesis of graphene decorated V₂O₅ nanobelts for enhanced electrochemical energy storage. *Scientific Reports*., 8151– Retrieved from <https://doi.org/10.1038/srep08151>
6. A. M. Gusak, Y.I. Huriev, D.S. Gertsricken. (2020) Application of ballisticjumps concept to formation of non-equilibrium anisotropic structures and to severe plastic

deformation *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 1, 3-16. – Retrieved from <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2020-1-3-16>

7. Gusak, A. M., Huriev, Y. I., Malyi, O. I., & Tang, Y. (2020). Elementary models of the “flux driven anti-ripening” during nanobelt growth. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(17), 9740-9748. – Retrieved from <https://doi.org/10.1039/C9CP06337D>

8. Gusak, A. M., Huriev, Y. I., & Schmelzer, J. W. (2020). Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring—A Phenomenological Model. *Entropy*, 22(11), 1254. – Retrieved from <https://doi.org/10.3390/e22111254>

D. I. Kolomiets

PhD student of the Department of Physics, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
denyskolomiets95@gmail.com

M. O. Pasichnyy

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Head of the Department of Physics, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
pasichnyy@ukr.net

SYNTHESIS OF VANADIUM OXIDE NANOBELTS AND THE APPLICATION OF THE CONCEPT OF BALLISTIC JUMPS FOR THE DESCRIPTION OF THEIR FORMATION

Summary. The process of synthesis of vanadium pentoxide nanobelts during intensive stirring of a suspension of commercial powder V_2O_5 in an aqueous solution of $NaCl$ was investigated. The application of the concept of ballistic jumps to describe the formation of anisotropic structures in non-equilibrium systems under the influence of external factors is considered. The effect of temperature and stirring intensity on the process of synthesis of vanadium pentoxide nanobelts is demonstrated.

The correlation between the evolution of nanobelts ensemble of vanadium pentoxide and the dynamics of changes in hydrogen index pH and viscosity of the suspension was established. It was found that a characteristic feature of the process of structural transformation of particles V_2O_5 into nanobelts is a decrease in the hydrogen index pH of the solution, which can be used as an indicative integral characteristic of the rate of the synthesis of vanadium pentoxide nanobelts during industrial production.

It is worth noting that the composition of the suspension, its temperature, and the speed of mixing are important factors that can critically affect the process of synthesis of nanostructures under intensive mixing. The process of synthesis of V_2O_5 nanobelts is sharply accelerated by intensity of stirring and increasing temperature. To describe the process of formation of elongated nanostructures, a new phenomenological theory of recrystallization taking into account additional anisotropic ballistic frequencies of detachment of structural units from different faces during intensive mixing is applied. The obtained results of computer modeling correspond to the experimental data - a large degree of elongation of the belts after

long-term mixing and an approximately linear dependence of the average length on the intensity of mixing.

Keywords: nanostructures, nanobelts, metal oxides, vanadium pentoxide, nonequilibrium systems, ballistic jumps.

Одержано редакцією 10.08.2021

Прийнято до друку 10.09.2021

ORCID: 0000-0003-1555-3831

Н. В. Сторожук

Кандидат фіз.-мат. наук,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,

Черкаси, Україна, nadushenka@ukr.net

ORCID: 0000-0002-2594-5559

А. М. Гусак

Доктор фіз.-мат. наук, професор,

Заслужений діяч науки і техніки України,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,

Черкаси, Україна, amgusak@ukr.net

УДК 538.9

PACS 66.30.-h

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-31-43

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ SKMF ДО МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМНОЇ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ДИФУЗІЇ В ПОТРІЙНИХ СПЛАВАХ³

Нещодавно розроблена авторська модифікація середньопольового методу опису реакційної дифузії та конкуренції проміжних фаз узагальнена з випадку бінарних систем на потрійні сплави (тверді розчини, впорядковані проміжні фази та двофазні зони). При цьому враховується взаємодія між атомами у двох координатних сферах. Для відпрацювання методу температура та енергії взаємодії підібрані так, щоб на двох сторонах (AB і BC) концентраційного трикутника було по одній проміжній упорядкованій фазі з вузьким інтервалом гомогенності, а на третій стороні (AC) була повна розчинність. Досліджені вибір дифузійного шляху та кінетика взаємної дифузії, впорядкування та росту проміжних фаз, в залежності від складу вихідної дифузійної пари.

Ключові слова: дифузія, фазоутворення, ріст, упорядкування, діаграми стану, потрійні системи, дифузійні траєкторії, конкуренція фаз.

1. Вступ

Процеси взаємної дифузії у сплавах із утворенням і ростом проміжних фаз є актуальною задачею фізичного матеріалознавства, розв'язання якої необхідно для

³ Робота виконана при підтримці МОН України.

прогнозування властивостей з'єднань між матеріалами, зокрема, у мікроелектроніці. Якщо для бінарних сплавів основні принципи розв'язку подібних задач вже визначені [1-5], то для багатокомпонентних сплавів і, зокрема, потрійних – задача продовжує бути неоднозначною і дуже далекою від розв'язання.

Зокрема, існує проблема неоднозначного вибору дифузійних шляхів у концентраційному трикутнику, проблема утворення чи не утворення двофазних зон, проблема нестійкості дифузійних шляхів у двофазних зонах, тощо [6-8].

З прикладної точки зору, додавання третього компоненту до бінарного сплаву є відомим способом оптимізації властивостей з'єднання матеріалів. Зокрема, додавання кількох відсотків цинку у припій на основі олова дозволяє суттєво зменшити пористість паяних з'єднань.

Аналогічний ефект досягається нанесенням нанометричного прошарку на контакт між міддю та припоєм, а також добавками нікелю до мідної підложки припійного з'єднання [9,10]. На сьогоднішній день підбір добавок третього компоненту для оптимізації контактної зони відбувається, в основному, емпіричним шляхом. Існує потреба у встановленні теоретичної основи впливу третього компоненту на фазовий склад і кінетику при взаємній та реакційній дифузії у потрійних системах.

В даній роботі ми робимо спробу теоретичного аналізу вказаних процесів на основі розширення на потрійні системи, нещодавно запропонованого методу атомної міграції та фазоутворення, який отримав назву Стохастичного кінетичного середньопольового методу (SKMF – Stochastic Kinetic Mean-Field) [11-14].

2. Основні рівняння моделі для потрійного сплаву

На відміну від відомого кінетичного методу Монте-Карло, кожному вузлу кристалічної ґратки приписується в кожен момент часу не конкретний атом сорту A , B або C , а імовірності перебування в даному вузлі атомів сорту A , B або C , які ми далі коротко називаємо концентраціями c_A , c_B , c_C , $c_A + c_B + c_C = 1$. Основне кінетичне рівняння для швидкості зміни цих імовірностей в довільному вузлі ґратки $[i]$ (зауважимо, що під « i » мається на увазі три просторових координати вузла i, j, k) записується у формі балансу потоків імовірностей із даного вузла $[i]$ у сусідні вузли $[in]$ та, навпаки.

В даній роботі ми обмежимося найпростішим для моделювання обмінним механізмом дифузії. У випадку обмінного механізму вказані кінетичні рівняння для імовірностей c_A та c_B у вибраному вузлі мають наступний вигляд:

$$\frac{dc_A[i]}{dt} = \sum_{in=1}^Z (-c_A[i]c_B[in]\Gamma[i(A),in(B)] + c_B[i]c_A[in]\Gamma[in(A),i(B)]) + \sum_{in=1}^Z (-c_A[i]c_C[in]\Gamma[i(A),in(C)] + c_C[i]c_A[in]\Gamma[in(A),i(C)]) \quad (1a)$$

$$\frac{dc_B[i]}{dt} = \sum_{in=1}^Z (-c_B[i]c_A[in]\Gamma[i(B),in(A)] + c_A[i]c_B[in]\Gamma[in(B),i(A)]) + \sum_{in=1}^Z (-c_B[i]c_C[in]\Gamma[i(B),in(C)] + c_C[i]c_B[in]\Gamma[in(B),i(C)]) \quad (1b)$$

$$c_C = 1 - c_A - c_B \quad (1c)$$

В цих рівняннях величини Γ є частотами (імовірностями в одиницю часу) обміну атомів A та B , що знаходяться у сусідніх вузлах. Наприклад, перший доданок у правій частині рівняння (1a), помножений на малий інтервал часу dt ,

$(-c_A[i]c_B[in]\Gamma[i(A),in(B)]dt)$ – це зменшення імовірності перебування атома сорту A у вузлі $[i]$, внаслідок обміну атома A із вузла $[i]$ з атомом сорту B із вузла $[in]$. Точніше кажучи, $c_A[i]$ – це імовірність того, що у вузлі знаходився атом сорту A , $c_B[in]$ – це імовірність того, що у сусідньому вузлі знаходився атом сорту B , $\Gamma[i(A),in(B)]dt$ – імовірність того, що вони виконають обмін протягом короткого часу dt . Важливою рисою методу SKMF є його самоузгодженість, яка зводиться до того, що частоти обмінів визначаються енергіями атомів до обміну, а енергії атомів визначаються їх локальним оточенням, тобто концентраціями у місці стрибка. Таким чином рівняння (1), не зважаючи на свій начебто лінійний вигляд, є суттєво нелінійними по концентраціям. Нелінійність виражається не лише наявністю добутків концентрацій перед частотами, але, в першу чергу, також експоненційною залежністю частот від енергій, які в свою чергу лінійно залежать від локальних концентрацій:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma[i(A),in(B)] &= \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_A[i] + E_B[in])}{k_B T}\right) \\ \Gamma[in(A),i(B)] &= \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_A[in] + E_B[i])}{k_B T}\right) \\ \Gamma[i(A),in(C)] &= \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_A[i] + E_C[in])}{k_B T}\right) \\ \Gamma[in(A),i(C)] &= \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_A[in] + E_C[i])}{k_B T}\right) \\ \Gamma[i(B),in(C)] &= \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_B[i] + E_C[in])}{k_B T}\right) \\ \Gamma[in(B),i(C)] &= \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_B[in] + E_C[i])}{k_B T}\right) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Слово «середньо-польовий» у назві методу відповідає структурі рівнянь (3). Наприклад, перше з цих рівнянь трактується наступним чином: середньо-польова енергія взаємодії атома з сусідами визначається сумою по всім сусіднім вузлам наступних добутків – добуток імовірності перебування атома сорту A на енергію V_{AA} **плюс** добуток імовірності перебування атома сорту B на енергію V_{AB} **плюс** добуток імовірності перебування атома сорту C на енергію V_{AC} :

$$\left. \begin{aligned}
 E_A[i] &= \sum_{in=1}^Z (c_A[in]V_{AA} + c_B[in]V_{AB} + c_C[in]V_{AC}) \\
 E_A[in] &= \sum_{inn=1}^Z (c_A[inn]V_{AA} + c_B[inn]V_{AB} + c_C[inn]V_{AC}) \\
 E_B[i] &= \sum_{in=1}^Z (c_A[in]V_{BA} + c_B[in]V_{BB} + c_C[in]V_{BC}) \\
 E_B[in] &= \sum_{inn=1}^Z (c_A[inn]V_{BA} + c_B[inn]V_{BB} + c_C[inn]V_{BC}) \\
 E_C[i] &= \sum_{in=1}^Z (c_A[in]V_{CA} + c_B[in]V_{CB} + c_C[in]V_{CC}) \\
 E_C[in] &= \sum_{inn=1}^Z (c_A[inn]V_{CA} + c_B[inn]V_{CB} + c_C[inn]V_{CC})
 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

де $[in]$ – координата сусіда атома $[i]$, $[inn]$ – координата сусіда атома $[in]$, $V_{AC} = V_{CA}$, $V_{AB} = V_{BA}$, $V_{BC} = V_{CB}$

Формули (1)-(3) утворюють самоузгоджену систему рівнянь, яка описує еволюцію системи із зменшенням потенціалу Гіббса. Якщо на шляху еволюції виникає, наприклад, нуклеаційний бар'єр, у випадку фазових переходів першого роду, то для його подолання додатково вводиться шум частот переходів. Деталі введення шуму описані в роботах [12, 13].

Для чисельних розрахунків зручно перейти до безрозмірного часу

$$t(\text{dimensionless}) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E^s}{k_B T}\right) t(s)$$

3. Параметри системи та представлення результатів

Як видно з досвіду застосування SKMF до бінарних систем [15] та з моделювання реакційної дифузії методом Монте-Карло [16], для адекватного моделювання формування і росту впорядкованих фаз ефективним способом є введення взаємодій не лише у першій, але й у другій координаційних сферах з відповідним підбором величин і знаків енергій змішування в обох координаційних сферах. У даній роботі ми представляємо перші результати моделювання при наступному виборі параметрів:

$$\begin{aligned}
 \text{моделюємо} \quad & \text{ОЦК-гратку,} \quad Z^{\text{II}} = 6, \quad Z^{\text{I}} = 8, \quad V_{AA}^{\text{I}} = V_{BB}^{\text{I}} = V_{CC}^{\text{I}} = -10^{-21} \text{ Дж}, \\
 & V_{AB}^{\text{I}} = V_{BC}^{\text{I}} = -3.9 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \quad V_{AC}^{\text{I}} = -1.98 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \quad V_{AA}^{\text{II}} = V_{BB}^{\text{II}} = V_{CC}^{\text{II}} = -8.76 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \\
 & V_{AB}^{\text{II}} = V_{BC}^{\text{II}} = -2 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \quad V_{AC}^{\text{II}} = -4.76 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \quad T = 750 \text{ К}
 \end{aligned}$$

Для дослідження фазової діаграми, як і для дослідження кінетики, використовуємо метод дифузійних пар [17].

Результати аналізуємо у вигляді профілів $c_A(x)$, $c_B(x)$, $c_C(x)$ у відповідних дифузійних парах, а також, паралельно, у вигляді дифузійних шляхів у концентраційному трикутнику (вершина А в початку координат ($x_A = 0, y_A = 0$), вершина С на осі абсцис на відстані 1 від початку координат ($x_C = 1, y_C = 0$), а вершина В – в точці з координатами

$x_B = 0.5, y_B = \sqrt{3}/2$, а кожній площині відповідає точка з координатами $x = c_C[i] + 1/2 \cdot c_B[i], y = c_B[i] \cdot \sqrt{3}/2$.

Для повного аналізу потрібно знати термодинамічні дані, і, в першу чергу, ізотермічний зріз фазової діаграми потрійної системи при фіксованій температурі. Ми намагались підібрати енергії взаємодії у першій і другій координаційній сферах так, щоб отримати цей зріз близьким до зображеного на Рис. 1.

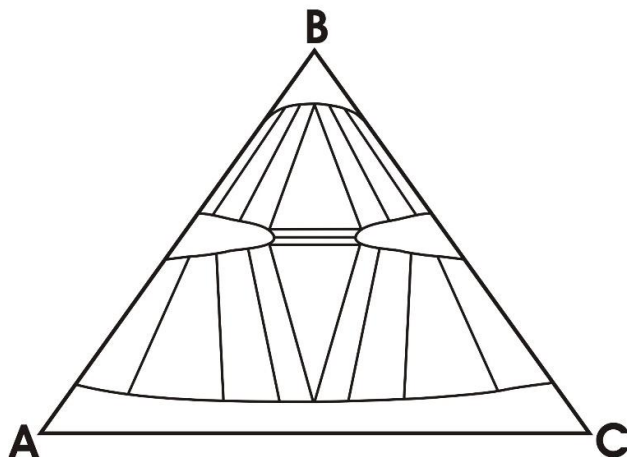


Рис. 1. Схематичне зображення можливого ізотермічного зрізу фазової діаграми.
Fig. 1. Schematic representation of a possible isothermal section of the phase diagram.

Як бачимо, ми сподіваємось мати впорядковані фази з майже стехіометричною концентрацією на стороні A-B із деякою можливістю розчинення домішки C, і на стороні C-B із деякою можливістю розчинення домішки A. На стороні AC ми очікуємо повної розчинності, але з можливістю впорядкування в околі 50 відсотків A і C.

Розглянемо спочатку дифузію і рівноваги на сторонах концентраційного трикутника.

Дифузійна пара A-B дає ріст проміжної впорядкованої фази AB з малим перепадом концентрацій до повного вичерпання вихідних компонент A і B – рис.2.

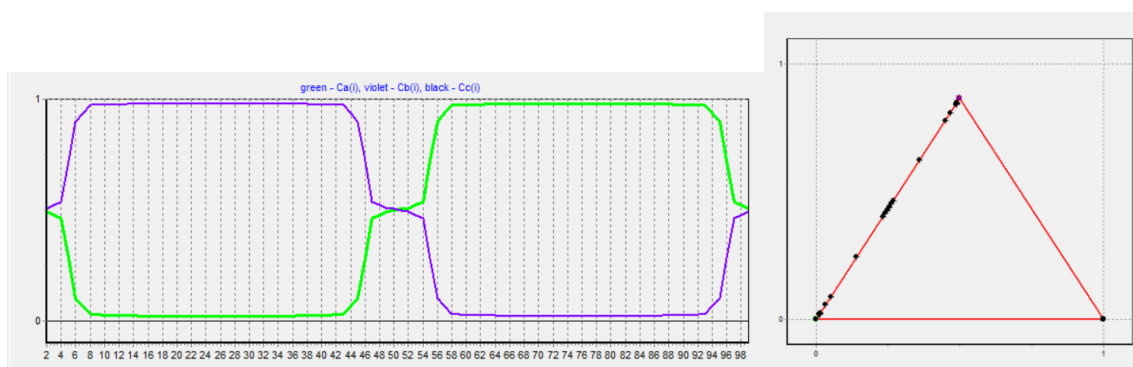


Рис.2. Концентраційний профіль (з усередненням по трьом сусіднім атомним площинам) і впорядкована структура AB при проміжному часі відпау пари A-B.
Fig. 2. Concentration profile (averaged over three adjacent atomic planes) and ordered structure of AB at intermediate annealing time of A-B pair.

Дифузійна пара A-AB (впорядкована фаза) показує невеличке «під'їдання» впорядкованої фази і невеличкий підйом концентраційної шаблони від чистого A до слабого розчину B в A – Рис.3.

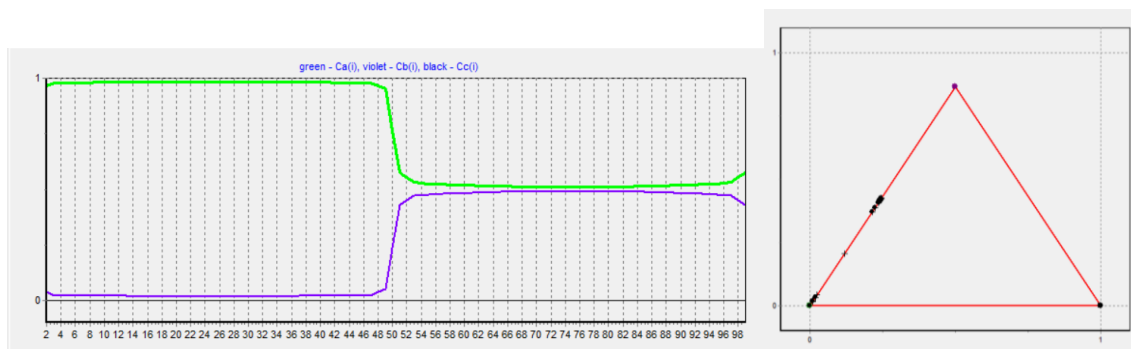
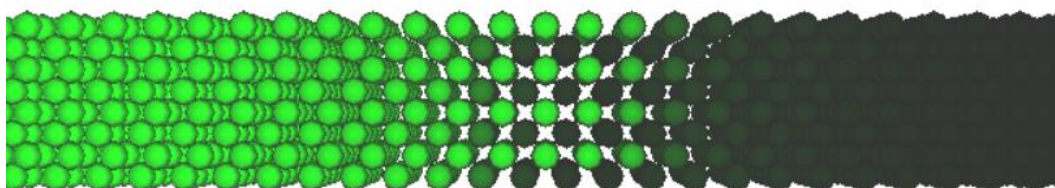
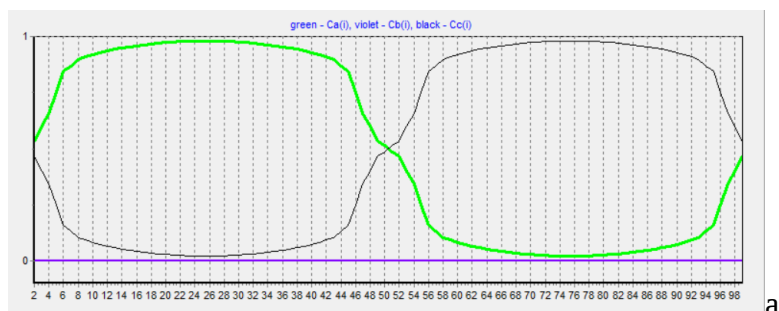


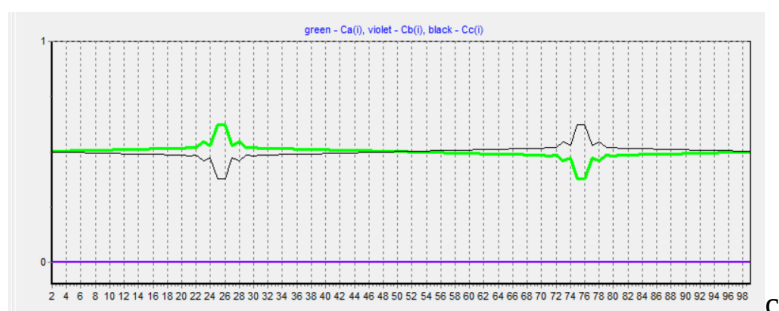
Рис. 3. Остаточний концентраційний профіль у дифузійній парі А-АВ.

Fig. 3. The final concentration profile in the diffusion pair A–AB.

Сторона СВ при нашому виборі параметрів повністю ідентична стороні АВ. На стороні АС, у дифузійній парі А-С спостерігається повна розчинність – неперервний концентраційний профіль. Щоправда, в центральні частині відрізка АС спостерігається впорядкування, але без виділення окремого плато, як на сторонах АВ і СВ. – Рис.4 а,b. Остаточний вигляд концентраційного профілю (Рис.4с) – це просто постійна концентрація майже всюди. Два піки протилежного знаку на цій горизонтальній кривій, очевидно, відповідають місцям зустрічі антифазних упорядкованих доменів.



b



c

Рис.4. Відпал дифузійної пари А-С.

(а) Концентраційний профіль пари А-С при проміжних значеннях часу відпалу.

(b) Картина розподілу концентрацій (імовірностей) компонентів по вузлам показує впорядкування в центральній частині пари.

(c) Концентраційний профіль (усереднений по найближчим сусіднім площинам) після повної гомогенізації.

Fig.4. Annealing of diffusion pair A–C.

(a) Concentration profile of the diffusion couple A–C at intermediate annealing times.

(b) The pattern of distribution of concentrations (probabilities) of components by nodes shows the ordering in the central part of the couple.

(c) Concentration profile (averaged over the nearest adjacent planes) after complete homogenization.

Далі ми дослідили дифузійну взаємодію між впорядкованими проміжними фазами АВ і СВ – Рис. 5а,b. Графіки підтверджують існування розриву по компонентам А і С між областями гомогенності фаз АВ і СВ.

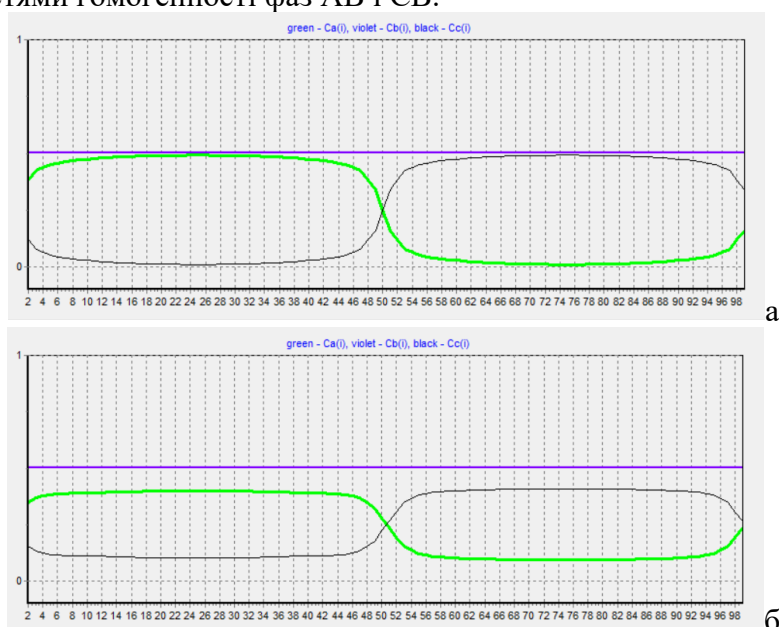


Рис. 5. Взаємодія між двома упорядкованими фазами АВ і СВ.

(a) Концентраційні профілі після проміжного відпалу.

(b) Концентраційні профілі після довгого відпалу.

Fig. 5. Interaction between two ordered phases AB and CB.

(a) Concentration profiles after intermediate annealing.

(b) Concentration profiles after long annealing.

Для кращого розуміння рівноваг між сплавами А-С і фазами АВ та СВ ми розглянули дифузійну пару впорядкована фаза (АВ) - впорядкована фаза (АС) – рис.6. Як бачимо, на завершальній стадії отримуємо стрибок по коноді, який відповідає якісній очікуваній картині на рис.1.

Далі ми перейшли до моделювання дифузійних пар між сплавами АС різного початкового складу, з одного боку, і чистим В з іншого боку. На рисунках 7-9 зображені дифузійні траєкторії в проміжний момент часу і (на рис. 7) після вичерпання початкових компонентів.

Дифузійна траєкторія на рис.8 має характерну S-форму і «стрибас» в основному вздовж конод двофазних областей – дякі (малочисельні) проміжні точки на конодах є наслідком дискретності схеми і усереднення по трьом площинам.

“Біфуркація” дифузійної траєкторії на рис. 9 обумовлена (1) симетрією початкового стану, (2) тим, що внаслідок періодичних граничних умов ми маємо справу фактично з двома дифузійними парами.

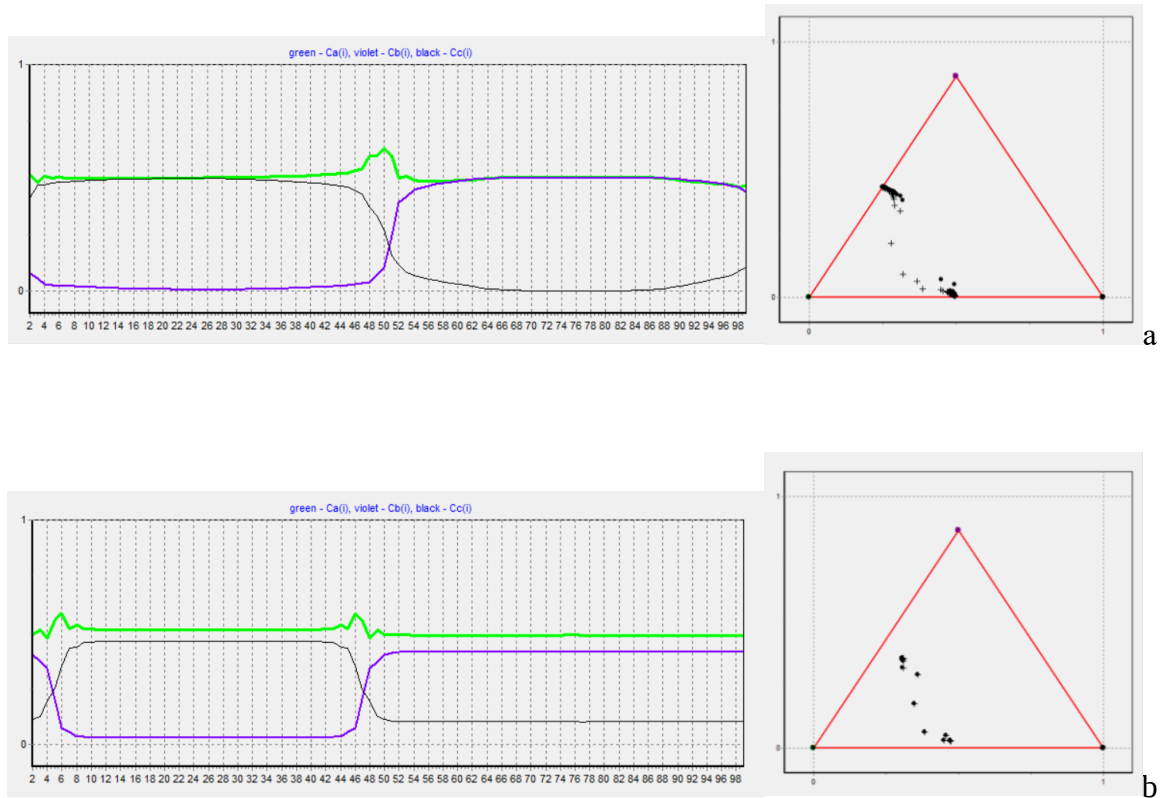


Рис.6. Концентраційні профілі та дифузійні траєкторії для проміжного (а) і для довгого (б) часу відпалу пари «впорядкована фаза (AB)- впорядкована фаза (AC)»
 Fig.6. Concentration profiles and diffusion trajectories for intermediate (a) and long (b) time of annealing of the pair "ordered phase (AB) - ordered phase (AC)"

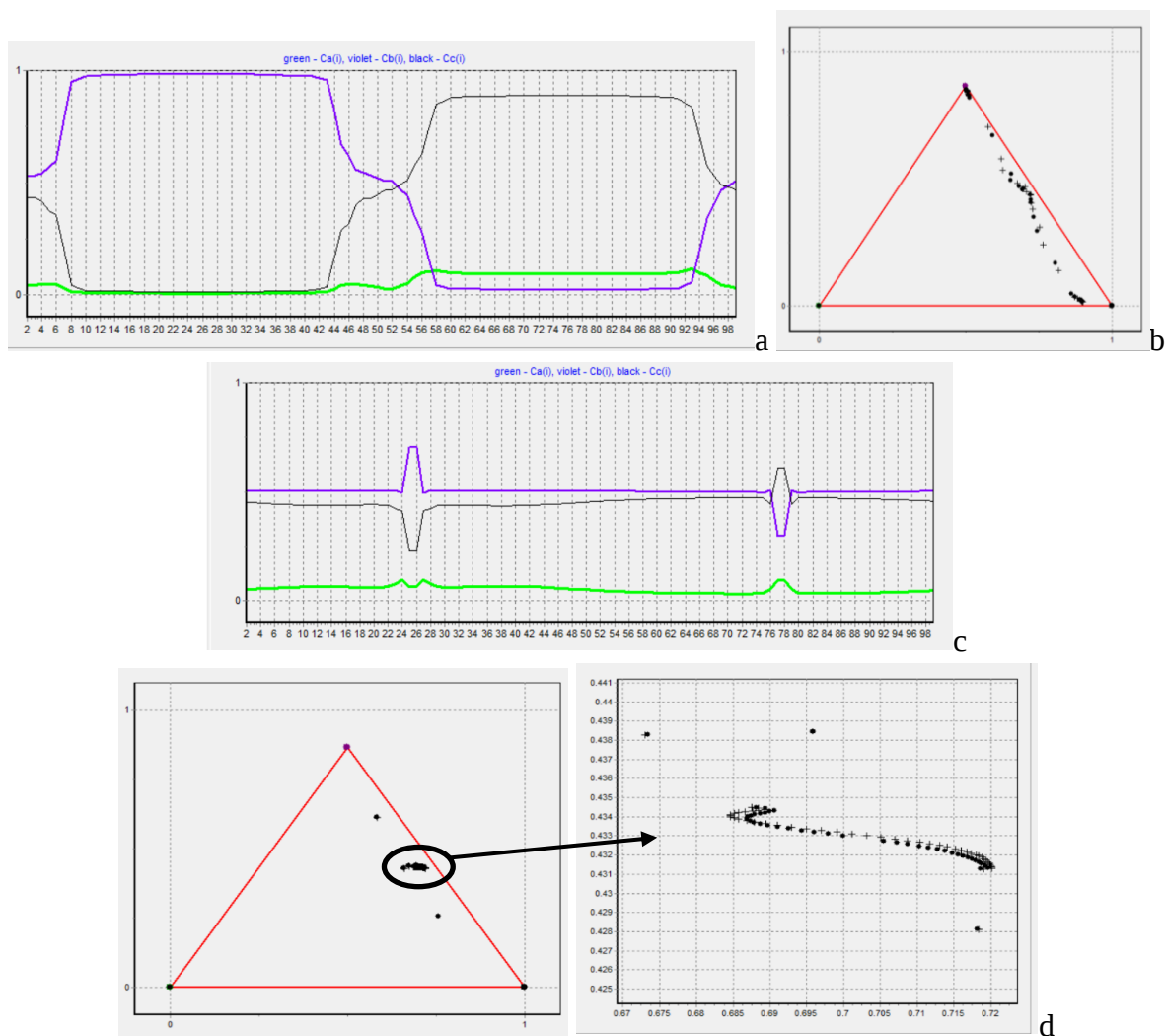


Рис.7. Дифузійні профілі (а) і дифузійна траєкторія (б) пари (0.1A,0.9C)-В після часу відпалу, поки ще є вихідні компоненти, та дифузійні профілі (с) і дифузійна траєкторія (д) після довгого часу відпалу.

Fig.7. Diffusion profiles (a) and diffusion trajectory (b) of the diffusion couple (0.1A, 0.9C)-B after annealing time while source components are still available, and diffusion profiles (c) and diffusion trajectory (d) after long annealing time.

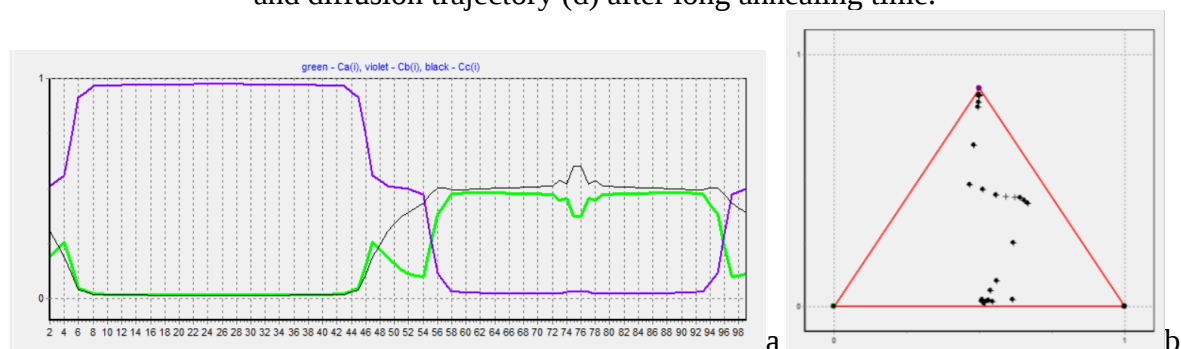


Рис.8. Дифузійні профілі (а) і дифузійна траєкторія (б) після часу відпалу пари (0.45A,0.55C)-В, поки ще є вихідні компоненти.

Fig.8. Diffusion profiles (a) and diffusion trajectory (b) after the time of annealing of the diffusion couple (0.45A, 0.55C)-B, while there are still source components.

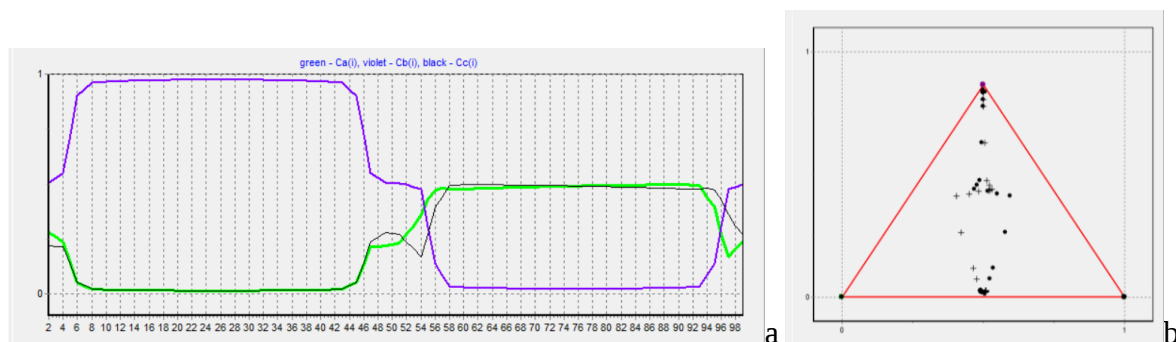


Рис.9. Дифузійні профілі (а) і дифузійна траєкторія (b) пари (0.5A,0.5C)-В після часу відпалу, поки ще є вихідні компоненти.

Fig.9. Diffusion profiles (a) and diffusion trajectory (b) of the diffusion couple (0.5A, 0.5C)–B after annealing time, while there are still source components.

4. Висновки

Таким чином, середньопольова кінетична модель дифузії, реакцій, впорядкування та конкуренції фаз узагальнена на випадок потрійного сплаву з проміжними фазами. При заданих параметрах вводити шум поки що не прийшлося – всі необхідні проміжні фази зароджувались і росли і без шумових доданків. Отримані результати свідчать про вплив третього компоненту на вибір дифузійного шляху. Далі планується дослідити вплив асиметрії енергетичних параметрів на діаграму стану, вибір шляху і кінетику росту фаз. Крім того, необхідно перейти до ГЦК-решіток, які дозволяють отримувати значно багатший фазовий склад дифузійної зони.

Список використаної літератури:

1. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – Наука, 1981.
2. Mayer J. W., Poate J. M., Tu K. N. Thin films and solid-phase reactions // Science. – 1975. – Vol. 190. – №. 4211. – P. 228-234.
3. Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S. V. Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids. – Cham: Springer International Publishing, 2014. – P. 115-139. Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-07461-0>
4. Gusak A. M. Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Y. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan. – John Wiley & Sons, 2010. – Режим доступу: ISBN 978-3-527-40884-9.
5. Gusak A., Storozhuk N. Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems // Handbook of Solid State Diffusion, Volume 2. – Elsevier, 2017. – P. 37-100. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804548-0.00002-5>
6. Гусак А. М., Ляшенко Ю. А. Особенности решений уравнений массопереноса в двухфазных зонах тройных систем // Инженерно-физический журнал (АН БССР). – 1990. – Т. 59, № 2. – С.286-291.
7. Гусак А. М. Феноменологическое описание диффузии в двухфазной зоне тройной системы // Журнал физической химии (АН СССР). – 1990. – Т. 64, № 2. – С. 510-513.
8. Danielewski M. et al. Model of diffusive interaction between two-phase alloys with explicit fine-tuning of the morphology evolution // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 108. – P. 68-84. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.018>

9. Yang S. C., Ho C. E., Chang C. W., Kao C. R. Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu. // *Journal of materials research*. – 2006. – Vol. 21(10). – P. 2436-2439. Режим доступу: <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0320>
10. Liu Y., Pu L., Gusak A., Zhao X., Tan C., Tu K. N. Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder // *Materialia*. – 2020. – Vol. 12. – P. 100791.
Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100791>
11. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion // *Philosophical Magazine*. – 2013. – Vol. 93(16). – P. 1999-2012.
Режим доступу: <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.746793>
12. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalchuk V., Tomán J. J., Gajdics B., Gusak A. M. Stochastic kinetic mean field model // *Computer Physics Communications*. – 2016. – Vol. 204. – P. 31-37. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003>
13. Bezpalchuk V. M., Kozubski R., Gusak A. M. Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method // *Успехи фізики металлов*. – 2017. — Vol. 18, № 3. — P. 205-233. Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205>
14. Pasichna V. M., Storozhuk N. V., Gusak A. M. Incubation Time at Decomposition of Solid Solution—Stochastic Kinetic Mean-Field Versus Monte Carlo simulation // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2020. – Vol. 65. – №. 6. – P. 488-499. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4290>
15. Gusak A., Zaporozhets T., Storozhuk N. Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—Stochastic kinetic mean-field approach // *The Journal of chemical physics*. – 2019. – V. 150, № 17. – P. 174109. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1063/1.5086046>
16. Pasichna V., Gusak A. Alternative algorithms for simultaneous modeling of ordering and intermediate compound growth during reactive diffusion // *Computational Materials Science*. – 2021. – Vol. 187. – P. 110114.
Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110114>
17. Kodentsov A. A., Bastin G. F., Van Loo F. J. J. The diffusion couple technique in phase diagram determination. // *Journal of alloys and compounds*. – 2001. – Vol. 320(2). – P. 207-217. Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01487-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01487-0)

References:

1. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. (1981) *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах*. Наука.
2. Mayer J. W., Poate J. M., Tu K. N. (1975) Thin films and solid-phase reactions. *Science*. 190 (4211), 228-234.
3. Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S. V. (2014). *Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids*. Cham: Springer International Publishing, 115-139.
4. Gusak A. M., Zaporozhets T. V., Lyashenko Y. O., Kornienko S. V., Pasichnyy M. O., Shirinyan A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems*. John Wiley & Sons.
5. Gusak A., Storozhuk N. (2017) *Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems. Handbook of Solid State Diffusion*. Elsevier. 2, 37-100.

6. Гусак А. М., Ляшенко Ю. А. (1990) Особенности решений уравнений массопереноса в двухфазных зонах тройных систем. *Инженерно-физический журнал (АН БССР)*, 59 (2), 286-291.
7. Гусак А. М. (1990) Феноменологическое описание диффузии в двухфазной зоне тройной системы. *Журнал физической химии (АН СССР)*, 64(2), 510-513.
8. Danielewski M. et al. (2016) Model of diffusive interaction between two-phase alloys with explicit fine-tuning of the morphology evolution. *Acta Materialia*. 108, 68-84.
9. Yang S. C., Ho C. E., Chang C. W., Kao C. R. (2006). Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu. *Journal of materials research*, 21(10), 2436-2439.
10. Liu Y., Pu L., Gusak A., Zhao, X., Tan C., Tu K. N. (2020). Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder. *Materialia*, 12, 100791.
11. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93(16), 1999-2012.
12. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalchuk V., Tomán J. J., Gajdics B., Gusak A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31-37.
13. Bezpalchuk V. M., Kozubski R., Gusak A. M. (2017) Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method. *Успехи физики металлов*, 13 (3), 205.
14. Pasichna V. M., Storozhuk N. V., Gusak A. M. (2020) Incubation Time at Decomposition of Solid Solution—Stochastic Kinetic Mean-Field Versus Monte Carlo simulation. *Ukrainian Journal of Physics*, 65(6), 488-499.
15. Gusak A., Zaporozhets T., Storozhuk N. (2019) Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited – Stochastic kinetic mean-field approach. *The Journal of chemical physics*, 150 (17), 174109.
16. Pasichna V., Gusak A. (2021) Alternative algorithms for simultaneous modeling of ordering and intermediate compound growth during reactive diffusion. *Computational Materials Science*, 187, 110114.
17. Kodentsov A. A., Bastin G. F., Van Loo F. J. J. (2001). The diffusion couple technique in phase diagram determination. *Journal of alloys and compounds*, 320(2), 207-217.

N. V. Storozhuk

Candidate of physical and mathematical sciences,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
nadushenka@ukr.net

A. M. Gusak

Doctor of physical and mathematical sciences, professor,
Honored Worker of Science and Technology of Ukraine
Department of Physics of Educational-Scientific Institute of Informational and
Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
amgusak@ukr.net

APPLICATION OF SKMF METHOD TO MODELING OF INTER- AND REACTIVE DIFFUSION IN TERNARY ALLOYS

Summary. *The processes of interdiffusion in alloys with the formation and growth of intermediate phases is an urgent task of physical materials science, the solution of which is necessary to predict the properties of compounds between materials, in particular, in microelectronics. For binary alloys the basic principles of solving such problems have already been defined, but for multicomponent alloys and, in particular, ternary alloys – the problem remains ambiguous and very far from being solved. In particular, there is the problem of ambiguous choice of diffusion paths in the concentration triangle, the problem of formation or non-formation of two-phase zones, the problem of instability of diffusion paths in two-phase zones, etc. From an applied point of view, adding a third component to a binary alloy is a known way to optimize the bonding properties of materials. In particular, adding a few percent of zinc to a tin-based solder can significantly reduce the porosity of brazed joints.*

The recently developed author's modification of the mean-field kinetic method for describing the reaction diffusion and competition of intermediate phases is generalized from the case of binary systems on ternary alloys (solid solutions, ordered intermediate phases and two-phase zones). This takes into account the interaction between atoms in the two coordination areas shells. To test the method, the temperature and interaction energies are chosen so that on the two sides (AB and BC) of the concentration triangle there is one intermediate ordered phase with a narrow interval of homogeneity, and on the third side (AC) there is complete solubility. The choice of the diffusion path and the kinetics of mutual diffusion, ordering and growth of intermediate phases, depending on the composition of the original diffusion couple are studied.

At the given parameters it was not necessary to add noise yet – all necessary intermediate phases were born and grew and without noise additions. The obtained results indicate the influence of the third component on the choice of the diffusion path. Next, it is planned to investigate the effect of asymmetry of energy parameters on the state diagram, path selection and phase growth kinetics. In addition, it is necessary to move to fcc lattices, which allow to obtain a much richer phase composition of the diffusion zone.

Keywords: diffusion, phase formation, growth, ordering, state diagrams, ternary systems, diffusion trajectories, phase competition

Одержано редакцією 18.07.2021

Прийнято до друку 23.08.2021

ORCID: 0000-0002-0533-2114

O. R. Gokhman

Professor, Department of Physics, South Ukrainian
Pedagogical University named after K.D. Ushynsky
65020 Odesa, Ukraine
alexander.gokhman@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7511-3868

L. V. Zagorulko

PhD student, Department of Physics, South Ukrainian
Pedagogical University named after K.D. Ushynsky
65020 Odesa, Ukraine
zagorulko2018@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7508-2563

T. S. Sovkova

Associated Professor, Department of Physics, South Ukrainian
Pedagogical University named after K.D. Ushynsky
65020 Odesa, Ukraine
tatayana.sovkova@gmail.com

PACS: 07.05.Tp, 61.72.Cc, 61.72.Ji,
61.80.Az, 61.80.Hg, 61.82.Bg

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-44-54

STUDY OF THE ANNEALING EFFECT ON THE DEFECT STRUCTURE OF NEUTRON IRRADIATED PURE IRON BY THE CLUSTER DYNAMICS METHOD

For WWER-1000 reactors, which are the basis of Ukraine's nuclear energy, to date, the possibility of restoring irradiated vessel steel has not been fully studied, in particular, temperature-time annealing regimes have not been developed. This article is devoted to this problem. The effect of annealing on the evolution of defect clusters formed in commercially pure iron ($C < 30$ ppm), which was irradiated in a Belgian reactor BR2 at 300°C with neutrons with a flux of 1.39×10^{-7} dpa / s (9×10^{17} n/m²/s, $E > 1$ MeV) to a dose of 0,026 dpa ($1,7 \times 10^{19}$ n/m², $E > 1$ MeV), has been studied by cluster dynamics method. The temperature and annealing time varied in the range (300°C - 500°C) and (2 hours -1 day), respectively. The cluster dynamics master equation was written as a system of ordinary differential equations with respect to the numerical density of isolated vacancies (V) and interstitials (SIA) and their clusters (VC) and (SIAC), assuming that only V and SIA are mobile. Formation energies, migration energies, pre-exponential coefficients for V and SIA, vacancy and interstitial dimers binding energies, V-SIA recombination radius were preliminarily determined from the best coincidence between computer simulation data and experimental data. A conclusion was made about the optimal temperature and duration of annealing to restore the defect structure of neutron irradiated pure iron.

Keywords: cluster dynamics, neutron irradiation, annealing, pure iron, self-interstitial atom clusters, vacancy clusters

1. Introduction

In accordance with regulatory documents operating power units of Ukrainian NPPs have a service life of 30 years. World experience testifies about the possibility of continuing operation of similar power units up to 50...60 years. Taking into account the commissioning time of power units currently operating in Ukraine, the life of the blocks will not be extended, it is necessary close all power units, except for the 6th unit of ZNPP and newly built blocks: Khmel'nitskaya-2 and Rivne-4. The possibility of renewing the design life of VVER reactors is associated before only with the solution of problems of justification of reliable operation of buildings at doses exceeding design, and, if necessary, restoring their properties. It is known that, based on the results of many years of studies by many authors a method for restoring mechanical properties of VVER-440 reactor pressure vessels by roasting them at a temperature of 450 ... 460°C [1]. The annealing treatment is recognized by international supervision authorities and has been successfully used for the restoration of the properties of more than a dozen buildings VVER-440 reactors. However, for reactors VVER-1000, which form the basis of nuclear power energetics in Ukraine, the possibility of restoration of irradiated vessel steel to date has not been studied. In particular, temperature-time modes have not been developed. The experience of annealing WVER vessels, the results of laboratory studies of Western-type vessel materials irradiated in research reactors, as well as materials obtained from the programs of witness samples of commercial NPPs are consistent and indicate that the annealing temperature should be at least 150°C higher irradiation temperature, and exposure time from 100 to 168 hours in order to obtain a significant result. To study the effect of annealing temperature on the degree of restoration of the properties of VVER vessel materials, comprehensive studies were carried out on samples irradiated in NPP reactors at the locations of the Armed Forces [2].

Meanwhile, there is a lack of modeling for the annealing of irradiated steels in order to find the optimal combination of temperature and duration of the annealing procedure. Submitted manuscript dedicated to just this problem. The effect of annealing on the defect structure of commercial pure iron (<30 ppm C) after neutron irradiation at the Callisto (IPS2) facility at the Callisto drilling rig (IPS2) in the Belgian reactor (BR2) is studied by cluster dynamics (CD) method [3]

2. Cluster dynamics simulation of the irradiated pure iron

Commercially pure Fe (<30 ppm C, average grain size 250µm, dislocation density $7 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$) was neutron-irradiated at the Callisto rig (IPS2) in the Belgian reactor (BR2). An irradiation temperature of 300 °C and a neutron flux of about $9 \times 10^{17} \text{n/m}^2\text{s}$ and neutron fluence ($E > 1 \text{ MeV}$) were maintained. The mentioned flux and fluence correspond to a dose rate of 139 ndpa/s and the neutron exposure of 0.026 dpa, respectively. An experimental study of vacancy clusters (VC) and self-interstitial atoms clusters (SIAC) in this irradiated pure iron by transmission electron microscopy, small-angle neutron scattering, and positron annihilation spectroscopy is given in [4]. Comparison of CD simulation data with experimental data [4] provided the possibility of estimating a set of characteristics of point defect clusters, determined with insufficient accuracy from both experiment and theory. They are vacancy formation energy, E_{vf} , the binding energy of vacancy dimer, E_{b2v} , vacancy migration energy, E_{vm} , vacancy pre-exponential, D_{v0} , self-interstitial formation energy, E_{if} , the binding energy of self-interstitial dimer, E_{biv} , self-interstitial atom migration energy, E_{im} , self-interstitial atom pre-exponential, D_{i0} , recombination radius, r_{rec} ; capture efficiency for a vacancy (self-interstitial atom) by the dislocation net, $z\nu(i)$.

The master equation of CD for the case of annealing is written as the system of ordinary differential equations in terms of the number density of VCs and SIACs, $C_{nv}(i)$, Equations (1)–(3), assuming that only vacancies and self-interstitial atoms (SIA_s) are mobiles [5]:

$$\frac{dC_{1v(i)}}{dt} = -\frac{4\pi r_{rec}(D_v + D_i)C_{1v}C_{1i}}{\Omega_{Fe}} - \rho_d Z_{v(i)} \left(1 + \frac{6(\rho_d Z_{v(i)})^{-0.5}}{d}\right) D_{v(i)} (C_{1v(i)} - C_{1v(i)}^e) - 4\beta_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v(i)} + 4\alpha_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} \beta_{nv(i)}^{v(i)} C_{nv(i)} + \sum_{n=3} \alpha_{nv(i)}^{v(i)} C_{nv(i)} + \beta_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} \beta_{ni(v)}^{v(i)} C_{ni(v)} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{2v(i)}}{dt} = 2\beta_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v(i)} - 2\alpha_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - \beta_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} + \alpha_{3v(i)}^{v(i)} C_{3v(i)} - \beta_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v(i)} + \beta_{3v(i)}^{i(v)} C_{3v(i)} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{nv(i)}}{dt} = \beta_{(n-1)v(i)}^{v(i)} C_{(n-1)v(i)} + (\beta_{(n+1)v(i)}^{i(v)} + \alpha_{(n+1)v(i)}^{v(i)}) C_{(n+1)v(i)} - (\beta_{nv(i)}^{v(i)} + \beta_{nv(i)}^{i(v)} + \alpha_{nv(i)}^{v(i)}) C_{nv(i)} \quad for \ n > 2 \quad (3)$$

Here, Ω_{Fe} is the atomic volume of bcc iron, $C_{e\ 1v(i)}$ is the thermal equilibrium concentration of vacancies (SIACs), $Z_v = 1$ and $Z_i = 1.2$ are the capture efficiencies of the vacancy and SIA, respectively, by dislocation net, $D_{v(i)}$ is the diffusion coefficient of the vacancy (SIA) calculated according to Equation (4):

$$D_{v(i)} = D_{v(i)0} \exp\left(-\frac{E_{mv(i)}}{k_B T}\right) \quad (4)$$

$\beta_{v(i)}$ are the attachment coefficients of the point defects by the planar SIAC calculated in accordance with [5] from Equation (5):

$$\beta_{ni}^{v(i)} = (2\pi r_{ni} D_{v(i)} C_{1v(i)} / \Omega_{Fe}) \cdot Z_n^{v(i)} \quad (5)$$

where $Z_{v(i)\ ni}$ is the capture efficiency of vacancy (SIA) by the SIAC calculated from Equation (6):

$$Z_{ni}^{v(i)} = Z_{v(i)} + \left[\left(\frac{b}{8\pi a}\right)^{0.5} \cdot Z_{fv(i)} - Z_{v(i)}\right] / n^{0.35} \quad (6)$$

Here a is the lattice parameter of bcc pure iron, b is the Burgers vector and $Z_{fv(i)} = 35$ (42) for vacancy (SIA).

$\beta_{nv}^{v(i)}$ are the attachment coefficients of the point defects by the spherical VC calculated according to the assumption of a diffusion-limited regime from Equation (7):

$$\beta_{nv}^{v(i)} = (4\pi R_{nv} D_{v(i)} C_{1v(i)} / \Omega_{Fe}) \quad (7)$$

α_{nv}^v are the emission coefficients of one vacancy (SIA) from the VC (SIAC) calculated in accordance with the detailed balance principle via the $\Delta G(n)$ in the case of VCs and via the E_{bni} in the case of SIACs:

$$\alpha_{nv}^v = \beta_{(n-1)v}^v \cdot \exp \frac{\Delta G_v(n) - \Delta G_v(n-1)}{k_B T} \quad (8)$$

$$\alpha_{ni}^i = \frac{\beta_{(n-1)i}^i}{c_{1i}} \cdot \exp \left(-\frac{E_{bni}}{k_B T} \right) \quad (9)$$

Here E_{bni} is calculated in accordance with [5,6] from Equation (10):

$$\Delta G_v(n) = -n\Delta\mu_v + 4\pi R_{nv}^2 \gamma \quad (10)$$

The solver LSODA has been used to integrate directly the master equation for the study of the point defect system containing free vacancies, spherical VC with sizes from 2 up to 1000 vacancies, free SIA, and planar SIAC with sizes from 2 up to 4000 SIA. The input material parameters of pure iron are given in Table 1.

Table 1.
Material parameters of pure iron
Таблиця 1
Матеріальні параметри чистого заліза

Parameter	Value
Vacancy formation energy, E_f	1.60 eV
Binding energy of vacancy dimmer, E_{b2v}	0.60 eV
Vacancy migration energy, E_{mv}	0.65 eV
Vacancy pre-exponential, D_{vo}	$2.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
Interstitial formation energy, E_{fi}	3.0 eV
Binding energy of interstitial dimmer, E_{b2i}	0.8 eV
Interstitial migration energy, E_{mi}	0.30 eV
Interstitial pre-exponential, D_{io}	$4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
Recombination radius, r_{rec}	0.65 nm
Capture efficiency for vacancy by dislocation net, z_v	1.0
Capture efficiency for interstitial by dislocation net, z_i	1.2
Burgers vector of the loop assumed to be prismatic, b	0.2 nm
Dislocation density, ρ_d	$0.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$
Average grain size, d	$2.5 \times 10^{-4} \text{ m}$

The total number density of SIAC and VC, N_{SIAC} and N_{VC} , average number of SIA in SIAC, n_{SIAC} , and an average number of vacancies in VC, n_{VC} , were calculated for the temperature and duration of annealing varying within (300-500)°C and (2-24) hours, respectively.

To estimate the effect of annealing on the restoring of ductile properties, to consider the irradiated induced increase in yield strength $\Delta\sigma$. For the formula (11) for $\Delta\sigma$ was used

according to the model [8] based on periodic arrays of obstacles and ignoring dislocation self-stress:

$$\Delta\sigma = \alpha M G b r_0 (SC) \quad (11)$$

where M is the Taylor factor, G is the shear modulus; α is the obstacle strength of VC (SIAC) that have no dependence of defect clusters characteristics as discussed in [9]; r_0 is the radius of one SIA (vacancy), SC is the strength coefficient depends on the average number of monomers in cluster and number density of clusters:

$$SC_{SIAC(VC)} = \left(N_{SIAC(VC)} \cdot n_{SIAC(VC)}^{\frac{1}{3}} \right)^{0.5} \quad (12)$$

3. Results

The calculated dependences of the total number density of SIAC (VC) on the annealing temperature at a fixed time of annealing were shown in Figures (1,2), the average number of SIA_s (vacancies) – in Figures (3,4) and the strength coefficient – in Figures (5,6).

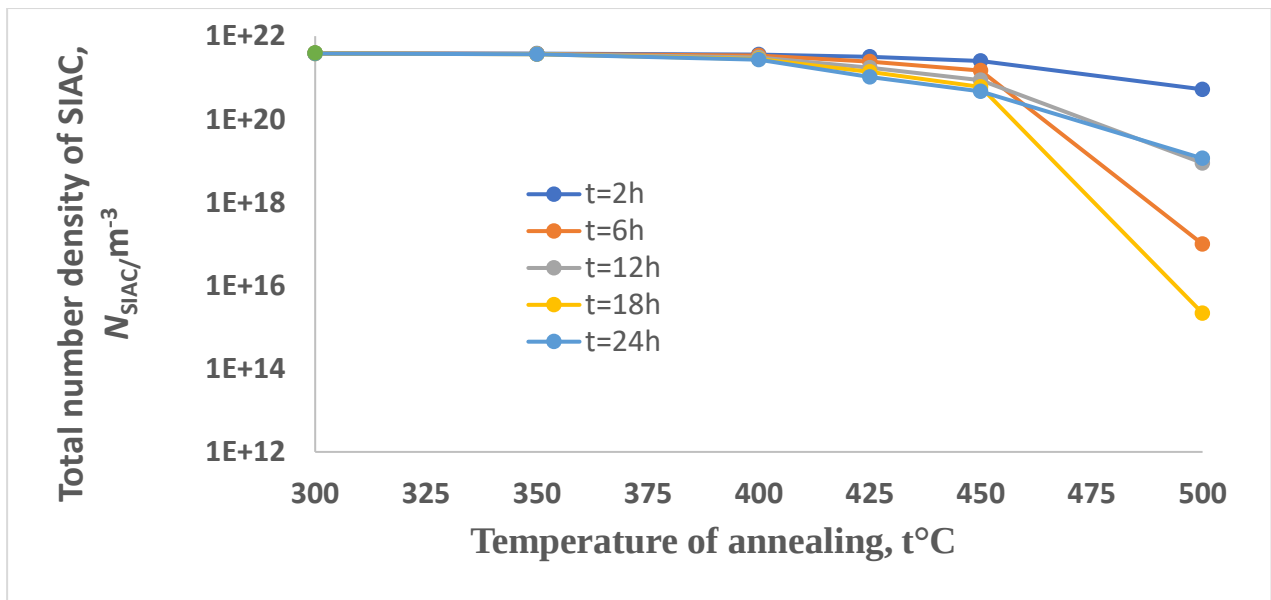


Fig. 1. Calculated dependences of the total concentration of SIAC, N_{SIAC} , on the annealing temperature at a fixed annealing time, green circle indicates N_{SIAC} before annealing (after neutron irradiation with an exposure of 0.026 dpa).

Рис. 1. Розраховані залежності сумарної концентрації кластерів міжвузлей, N_{SIAC} , від температури відпалу для фіксованого часу відпалу, зелене коло вказує на N_{SIAC} перед відпалом (після нейтронного опромінення з експозицією 0,026 dpa).

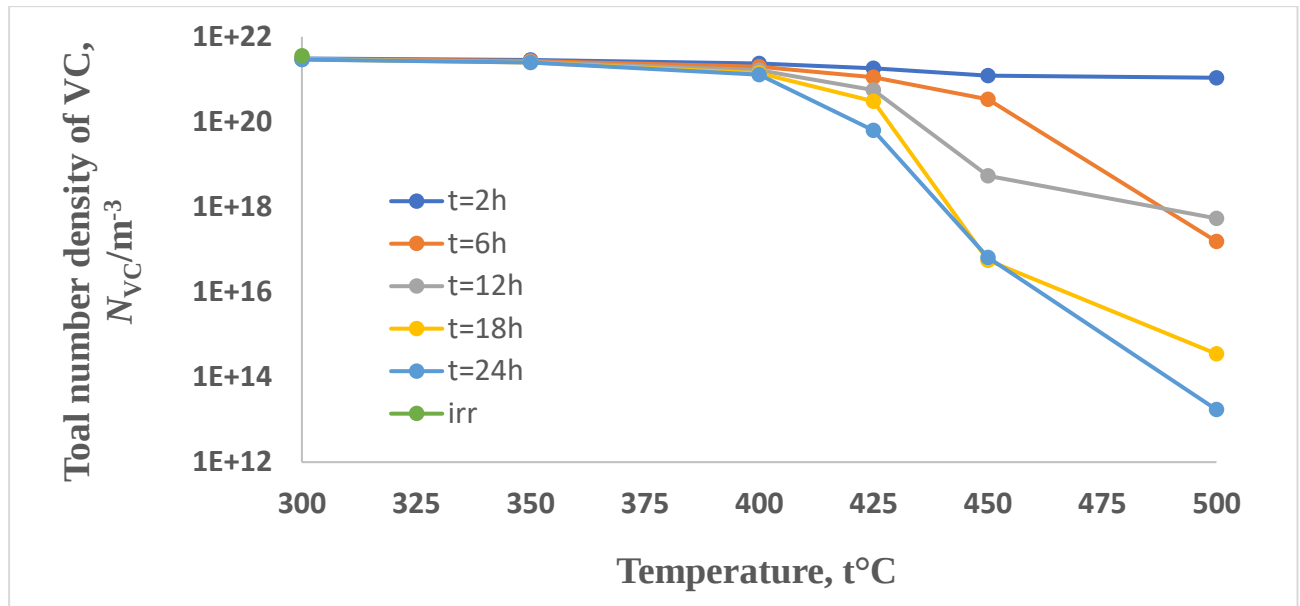


Fig. 2. Calculated dependences of the total concentration of VC, N_{VC} , on the annealing temperature at a fixed annealing time, green circle indicates N_{VC} before annealing (after neutron irradiation with an exposure of 0.026 dpa).

Рис. 2. Розраховані залежності сумарної концентрації кластерів вакансій, N_{VC} , від температури відпалу для фіксованого часу відпалу, зелене коло вказує на N_{VC} перед відпалом (після нейтронного опромінення з експозицією 0,026 dpa).

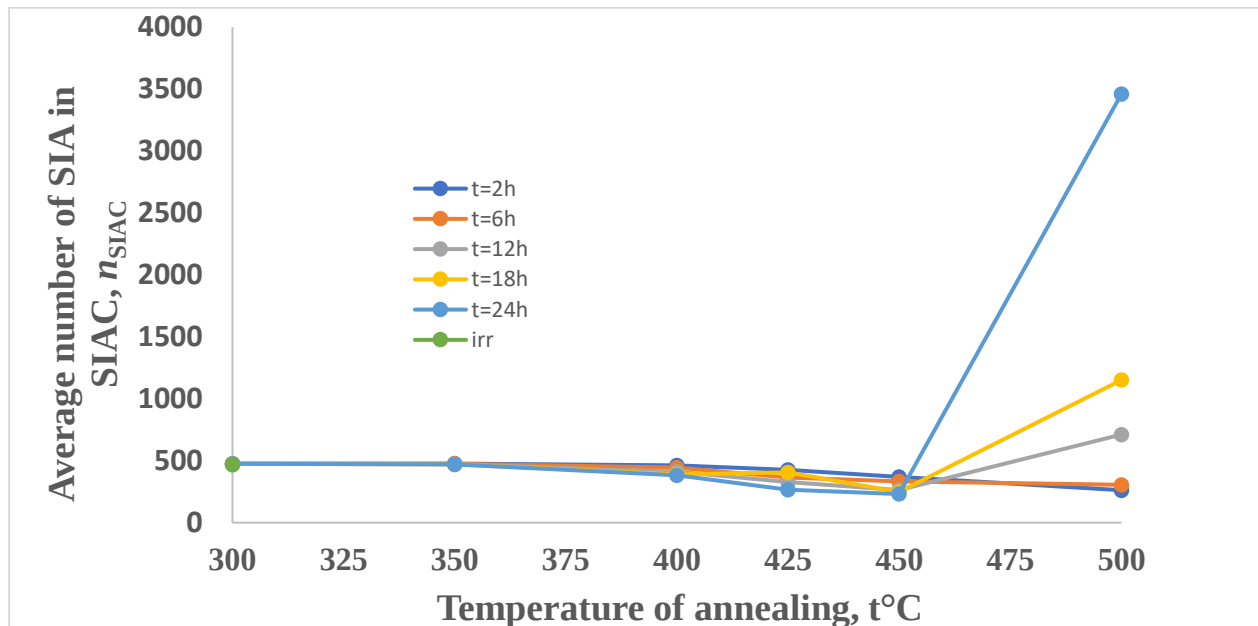


Fig. 3. Calculated dependences of the average number of SIA in SIAC, n_{SIAc} , on the annealing temperature at a fixed annealing time, green circle indicates n_{SIAc} before annealing (after neutron irradiation with an exposure of 0.026 dpa).

Рис. 3. Розраховані залежності середньої кількості міжвузлей у кластерах міжвузлей, n_{SIAc} , від температури відпалу для фіксованого часу відпалу, зелене коло вказує на n_{SIAc} перед відпалом (після нейтронного опромінення з експозицією 0,026 dpa).

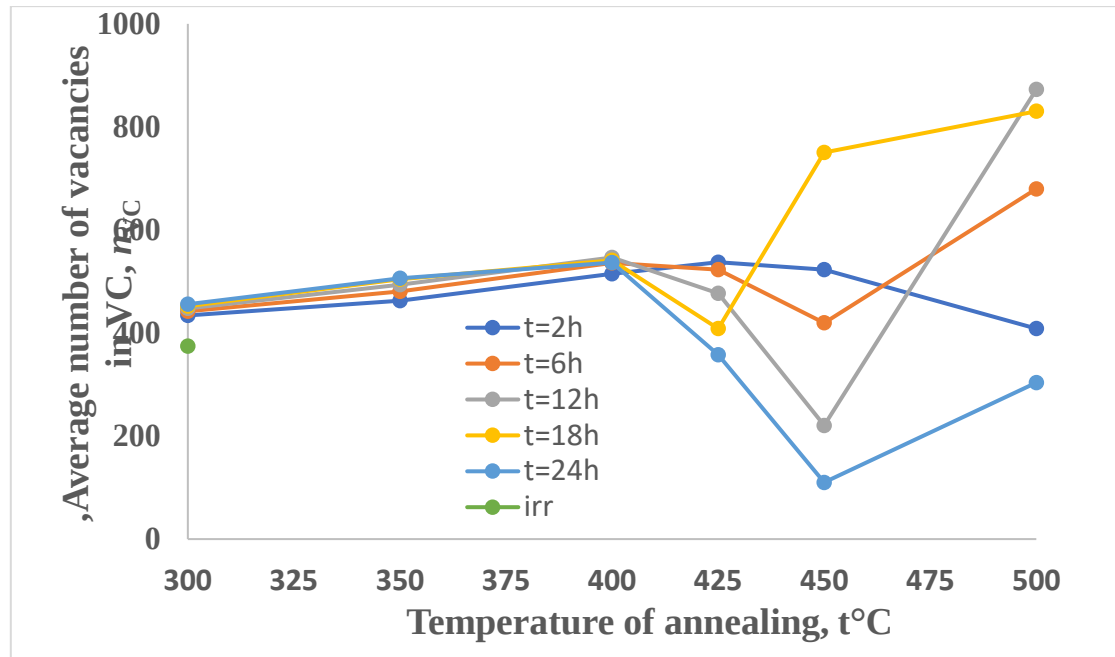


Fig. 4. Calculated dependences of the average number of VC in VC, n_{VC} , on the annealing temperature at a fixed annealing time, green circle indicates n_{VC} before annealing (after neutron irradiation with an exposure of 0.026 dpa).

Рис. 4. Розраховані залежності середньої кількості вакансій у кластерах вакансій, n_{VC} , від температури відпалу для фіксованого часу відпалу, зелене коло вказує на n_{VC} перед відпалом (після нейтронного опромінення з експозицією 0,026 dpa).

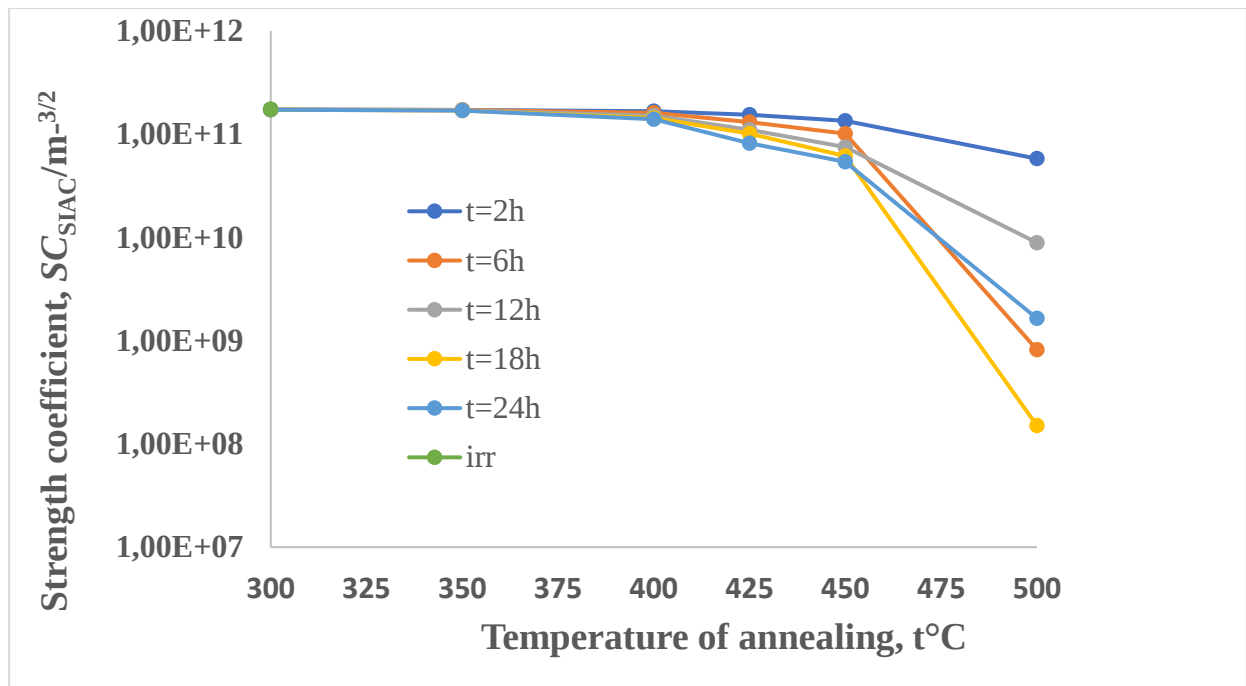


Fig. 5. Calculated dependences of the strength coefficient of SIAC, SC_{SIAC} , on the annealing temperature at a fixed annealing time, green circle indicates SC_{SIAC} before annealing (after neutron irradiation with an exposure of 0.026 dpa).

Рис. 5. Розраховані залежності коефіцієнта міцності кластерів міжвузлей, SC_{SIAC} , від температури відпалу для фіксованого часу відпалу, зелене коло вказує на SC_{SIAC} перед відпалом (після нейтронного опромінення з експозицією 0,026 dpa).

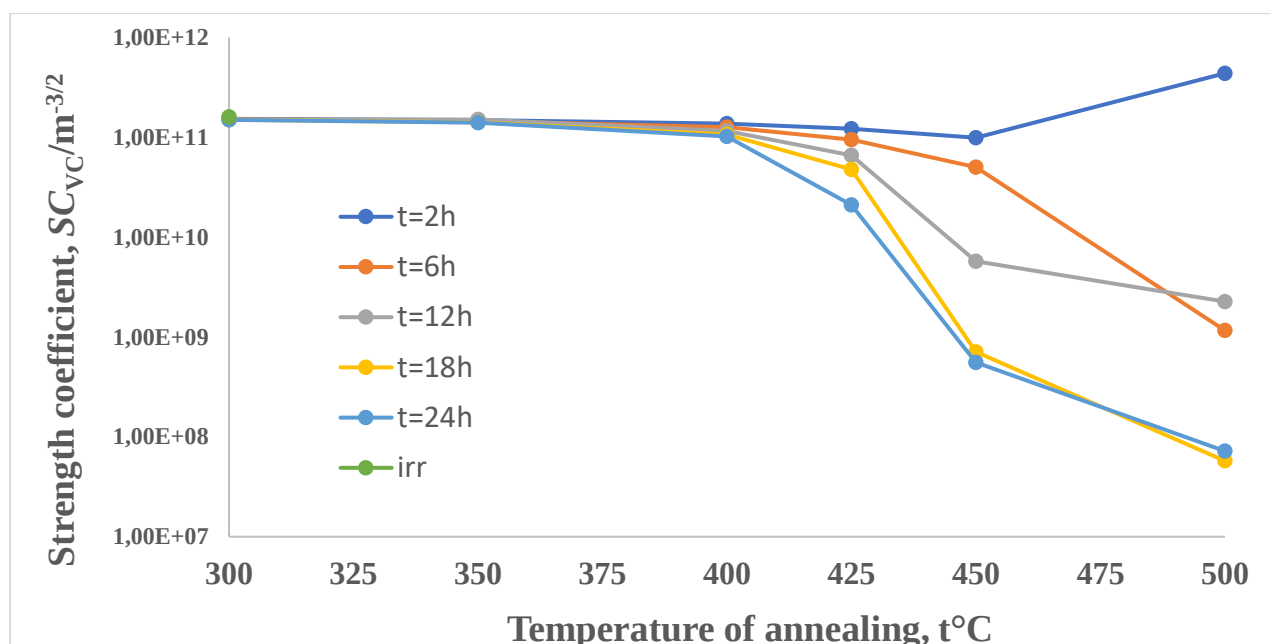


Fig. 6. Calculated dependences of the strength coefficient of VC, SC_{VC} , on the annealing temperature at a fixed annealing time, green circle indicates SC_{VC} , before annealing (after neutron irradiation with an exposure of 0.026 dpa).

Рис. 6. Розраховані залежності коефіцієнта міцності кластерів вакансій, SC_{VC} , від температури відпалу для фіксованого часу відпалу, зелене коло вказує на SC_{VC} перед відпалом (після нейтронного опромінення з експозицією 0,026 dpa).

A substantial effect of annealing on the total number density of both SIAC, N_{SIAC} and VC, N_{VC} , was observed for temperatures above 400°C and times longer than 2 hours. A nonmonotonic dependence of N_{SIAC} decrease on annealing duration was revealed. For the maximum used annealing temperature of 500°C, the largest decrease in N_{SIAC} was found to be $1.8 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$ at an annealing time of 18 hours, N_{VC} - $2.1 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ at an annealing time of 24 hours (Figs 1,2).

Annealing also has little effect on the average number of SIA and VC, n_{SIA} and n_{VC} , for temperatures less than 400°C. With an increase of annealing temperature above 450°C, n_{SIA} and n_{VC} grow sharply. A simultaneous decrease in the total number density of clusters and an increase in the average number of monomers in the cluster (Figs. 3,4) indicates that due to annealing at temperatures above 450°C and an annealing time of more than 2 hours, both SIAC and VC reach the Ostwald' stage.

The maximum effect of annealing was expected at the maximum annealing temperature (500°C) and the maximum annealing time (24 hours). This has been found to be only partially true. According to our simulation, annealing has been found to be most effective to decrease the irradiated induced increase in yield strength $\Delta\sigma$, at an annealing temperature of 500°C and an annealing time of not 24 but 18 hours: the impact of SIAC and VC decreases by 1160 and 2800 times, respectively (Figs. 5,6).

4. Conclusions

1. A substantial effect of annealing on the total number density of both SIAC and VC was observed for temperatures above 400°C and times longer than 2 hours. With an increase of annealing temperature above 450°C, the average number of SIA and VC in clusters grows sharply.

2. Due to annealing at temperatures above 450°C and an annealing time of more than 2 hours, both SIAC and VC reach the Ostwald stage.
3. According to our simulation, annealing has been found to be most effective to decrease the irradiated induced increase in yield strength, at an annealing temperature of 500°C and an annealing time of not 24 but 18 hours: impact of SIAC and VC decreases by 1160 and 2800 times, respectively.

References (in language original):

1. Амаев А.Д., Крюков А.М., Неклюдов И.М. и др. Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов. Под ред. А.М. Паршина, П.А. Платонова— СПб.: Политехника, 1997. — 312 с.
2. Amayev A. D., Kryukov A. M., Sokolov M. A. Recovery of the transition temperature of irradiated WWER-440 vessel metal by annealing //ASTM Spec. Tech. Publ. — 1993. —P. 369–379.
3. Gokhman A., Bergner F. Cluster dynamics simulation of point defect clusters in neutron irradiated pure iron. Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, 2010. — 165 — P. 215-226. — Режим доступа: <https://doi.org/10.1080/10420151003631928>
4. Bergner F., Almazouzi A., Hernandez-Mayoral M., Lambrecht M., Ulbricht A. In Combined TEM, PAS and SANS Investigations of Neutron Irradiated Pure Iron // Workshop Proceedings Karlsruhe Germany, June 4–6, 2007. — Nuclear Energy Agency. — 2008. — № 260.— OECD. — P. 283–290.— Режим доступа: <https://www.oecd-nea.org/upload/docs/application/pdf/2019-12/6260-smins2008.pdf>
5. Hardouin Duparc A. Moingeon C., Smetaninsky-de-Grande N., Barbu A.. Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1MeV electron irradiations // Journal of Nuclear Materials. — 2002. — 302. — P. 143–155. — Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00776-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00776-6)
6. Soneda N., Ishino S., Takahashi A., Dohi K., Modeling the microstructural evolution in bcc-Fe during irradiation using kinetic Monte Carlo computer simulation.// J. Nucl. Mater. —2003. — Vol. 323. — P. 169–180. — Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.021>
7. LSODA is part of the ODEPACK provided by Alan C. Hindmarsh 1984 on the CASC server of the Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551, USA. N.N.
8. Matijasevic M., Almazouzi A., Effect of Cr on the Mechanical Properties and Microstructure of FeCr Model Alloys After n-Irradiation // J. Nucl. Mater. — 2008. — 377. — P. 147–154. — Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.061>
9. Bergner F., Gillemot F., Hernández-Mayoral M., Serrano M, Török G., Ulbricht A., Altstadt E., Contributions of Cu-Rich Clusters, Dislocation Loops and Nanovoids to the Irradiation-Induced Hardening of Cu-Bearing low-Ni Reactor Pressure Vessel Steels //J. Nucl.Mater. — 2015, — 461, P. 37–44. — Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.031>

References:

1. Amayev A. D., Kryukov A. M., Neklyudov I. M. et al. (1997) Radiation damage and performance of structural materials. / Ed. A.M. Parshina, P.A. Platonov-SPb. Polytechnic, 312.
2. Amayev A. D., Kryukov A. M., Sokolov M. A. (1993) Recovery of the transition temperature of irradiated WWER-440 vessel metal by annealing. *ASTM Spec. Tech. Publ*, 369–379.

3. Gokhman A., Bergner F. (2010) Cluster dynamics simulation of point defect clusters in neutron irradiated pure iron. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 165 (3), 216-226. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1080/10420151003631928>
4. Bergner F., Almazouzi A., Hernandez-Mayoral M., Lambrecht M., Ulbricht A. (2008) In Combined TEM, PAS and SANS Investigations of Neutron Irradiated Pure Iron, Workshop Proceedings Karlsruhe, Germany, June 4–6, 2007. *Nuclear Energy Agency*, 260, 283–290. – Retrieved from: <https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2019-12/6260-smins2008.pdf>
5. Hardouin Duparc A., Moingeon C., Smetaninsky-de-Grande N., Barbu A. (2002). Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1MeV electron irradiations. *Journal of Nuclear Materials*. 302, 143–155. – Retrieved from: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00776-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00776-6)
6. Soneda N., Ishino S., Takahashi A., Dohi K. (2003) Modeling the microstructural evolution in bcc-Fe during irradiation using kinetic Monte Carlo computer simulation. *J. Nucl. Mater*, 323, 169–180. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.021>
7. LSODA is part of the ODEPACK provided by Alan C. Hindmarsh 1984 on the CASC server of the Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551, USA. N.N.
8. Matijasevic M., Almazouzi A. (2008) Effect of Cr on the Mechanical Properties and Microstructure of FeCr Model Alloys After n-Irradiation. *J. Nucl. Mater*, 377, 147–154. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.061>
9. Bergner F., Gillemot F., Hernández-Mayoral M., Serrano M, Török G., Ulbricht A., Altstadt E. (2015) Contributions of Cu-Rich Clusters, Dislocation Loops and Nanovoids to the Irradiation-Induced Hardening of Cu-Bearing low-Ni Reactor Pressure Vessel Steels *J. Nucl. Mater*, 461, 37–44. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.031>

О. Р. Гохман

Професор, кафедра фізики, Південноукраїнський
національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського
65020 Одеса, Україна
alexander.gokhman@gmail.com

Л. В. Загорулько

Аспірант, кафедра фізики, Південноукраїнський
національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського
65020 Одеса, Україна
zagorulko2018@gmail.com

Т. С. Совкова

національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського
65020 Одеса, Україна
tatayana.sovkova@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНОЇ ДИНАМІКИ ВПЛИВУ ВІДПАЛУ НА ДЕФЕКТНУ СТРУКТУРУ ЧИСТОГО ЗАЛІЗА, ЯКЕ ОПРОМІНЕНО НЕЙТРОНАМИ

Можливість продовження проєктного терміну експлуатації атомних реакторів водо-водяного типу (ВВЕР) пов'язана, перш за все, з вирішенням задач обґрунтування надійності експлуатація корпусів реакторів при дозах опромінення, що перевищують проєктні, та, у разі необхідності, відновлення їх властивостей. Відомі результати багаторічних досліджень багатьох авторів щодо способу відновлення механічних властивостей корпусів реакторів ВВЕР-440 під тиском шляхом випалу їх при температурі 450 ... 460°C. Однак, для реакторів ВВЕР-1000, які становлять основу атомної енергетики України, можливість відновлення опроміненої корпусної сталі на сьогоднішній день не вивчена у повному обсязі, зокрема, не розроблені температурно-часові режими відпау. Так, отримано низку експериментальних даних з досліджень зразків-свідків. Проте, бракує комп'ютерного моделювання відпау опромінених сталей щодо визначення оптимального поєднання температури і тривалості процедури відпау. Дана стаття присвячена саме цій проблемі. Методом кластерної динаміки вивчається вплив відпау на еволюцію дефектних кластерів, що утворились у комерційно чистому залізі $C < 30 \text{ ppm}$), яке було опромінено у бельгійському реакторі BR2 при температурі 300°C нейтронами зі флаксом $1,39 \times 10^{-7} \text{ дпа/с}$ ($9 \times 10^{17} \text{ н/м}^2/\text{с}$, $E > 1 \text{ MeV}$) до дози 0,026 дпа ($1,7 \times 10^{19} \text{ н/м}^2$, $E > 1 \text{ MeV}$).

Майстер-рівняння кластерної динаміки для відпау записується як система звичайних диференціальних рівнянь відносно чисельної щільності ізольованих вакансій (V) та міжатомних вузлів (SIA) та їх кластерів (VC) та (SIAC), у наближенні, що мобільними є лише V та SIA.

Енергії формування, енергії міграції, пред-експоненціальні коефіцієнти дифузії для V та SIA, енергія зв'язку диммера вакансій та міжатомних вузлів, радіус рекомбінації пари V - SIA попередньо визначались з умови найкращого збігу даних комп'ютерного моделювання та експериментальних даних для опромінення нейтронами. Температура та час відпау варіювалися у діапазоні (300°C-500°C) та (2 години -1 доба), відповідно. Вирішувач LSODA був використаний для безпосереднього інтегрування зазначеної системи звичайних диференціальних рівнянь.

Істотний вплив відпау на загальну чисельну щільність як SIAC, N_{SIAC} , так і VC, N_{VC} , спостерігався при температурах вище 400°C і часах більше 2 годин. Виявлено немонотонну залежність зменшення N_{SIAC} від тривалості відпау. Для максимальної використовуваної температури відпау 500°C було виявлено, що найбільше зниження N_{SIAC} спостерігається при часі відпау 18 годин.

Відпал мало впливає на середню кількість SIA і VC у кластерах, n_{SIA} і n_{VC} , для температур нижче 400°C. При підвищенні температури відпау вище 450°C n_{SIA} і n_{VC} різко зростають. Одночасне зменшення загальної щільності та збільшення середньої кількості мономерів у кластерах свідчить про те, що внаслідок відпау при температурах вище 450°C та часі відпау більше 2 годин SIAC і VC досягають стадії Оствальда.

Згідно з нашим моделюванням, відпал був найефективнішим для зменшення індукованого опроміненням збільшення межі текучості при температурі відпау 500°C і часі відпау протягом не 24, як очікувалося, а 18 годин.

Ключові слова: кластерна динаміка, опромінення нейтронами, відпал, чисте залізо, кластери міжвузлей, кластери вакансій.

Одержано редакцією 14.07.2021

Прийнято до друку 19.08.2021

ORCID: 0000-0001-7669-1424

A. A. Panchenko

Masters Degree, PhD student, lab assistant, B. Khmelnytsky
National University, Cherkasy, Ukraine
panchenko9b@gmail.com

ORCID: 0000-0002-9165-9649

B. F. Minaev

Dr. Sci. Degree, Professor
Head of Chemistry and Nanomaterial Science Department,
Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Ukraine
bfmin43@ukr.net

ORCID: 0000-0001-9318-1661

V. A. Minaeva

PhD Degree, Associate Professor
Chemistry and Nanomaterial Science Department,
Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Ukraine
minaeva@cdu.edu.ua

УДК 544.163.3

PACS (82.50.-m, 03.65.-w, 03.67.-a)

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-55-63

INTERACTION OF QUINTET OXYGEN $O_2(^5\Pi_g)$ WITH BENZENE IN THE RAREFIED GAS PHASE

The oxygen molecule plays an important role in the biosphere. It participates in the respiratory aerobic processes of life, protects living organisms from harsh solar radiation and is responsible for the processes of combustion and slow oxidation. The details of many chemical and physical phenomena involving the O_2 molecule are associated with the presence of low-energy singlet excited states, a nonzero magnetic moment in the ground triplet state and the metastable quintet state of the oxygen molecule. Electronic transitions between these states in the electric dipole approximation are strictly forbidden by spin, by orbital angular momentum projection, and by parity. Delocalization of the spin density, change of the π electronic structure due to $O_2(^5\Pi_g)$ collision with aromatic molecule has not been studied so far. Such studies may help to understand the mechanism of energy transfer upon interaction between aromatic molecules and metastable O_2^ . Therefore, we study here the properties of the $O_2(^5\Pi_g) + C_6H_6$ complex because benzene is an aromatic molecule with a high polarizability. In our paper we present study of the $O_2(^5\Pi_g)$ interaction with benzene molecule using the powerful UB3LYP/6-311++G(d,p) approach of DFT method. We have started from the very big collision distance of 3 Å and performed geometry optimization until we get a tightly bound addition product. This leads us to the formation of two new C-O bonds in the associate of $O_2(^5\Pi_g)$ molecule and benzene without barrier. By using such a simple approach, we were able to purify the configuration state function, which is a complicated multi-electron problem that occurs at the first-principles computational level. Collected results are very*

important in estimating the effect of oxygen on the aromaticity and reactivity of benzene and other organic unsaturated substances.

Keywords: quintet oxygen, nightglow, density functional theory, spin density, electric polarization.

1. Introduction

The lowest quintet excited state of the oxygen molecule $O_2(^5\Pi_g)$ is a highly metastable product of the $O(^3P) + O(^3P)$ recombination reaction, which occur in the upper atmosphere. At the height of about 80-110 km concentration of the ground state $O(^3P)$ oxygen atoms is comparable with the O_2 concentration, because of efficient photo-dissociation in the Schuman-Rung continuum $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ under the strong UV solar radiation in the Earth's upper mesosphere and lower thermosphere (MLT) region [1–5]. Thus, the permanent atomic recombination in the MLT part of our atmosphere leads to production of all possible O_2 excited states lying below the dissociation limit 5.1 eV. These are well-known $A^3\Sigma_u^+$, $A'^3\Delta_u$, $c^1\Sigma_u^-$, $b^1\Sigma_g^+$, $a^3\Delta_g$ excited states; the ground $X^3\Sigma_g^-$ state also can be produced [1, 2]. These states are generated upon tree-body recombination $O(^3P) + O(^3P) + M = O_2^* + M$ with equal probability according to their statistical weight; here M is N_2 or O_2 molecules from the low-pressure atmospheric environment. The physically stable $O_2(^5\Pi_g)$ state, which energy lies just below the dissociation limit (at about 5 eV), was discovered quite recently [3–5] and have been included into the kinetics model called “multiple airglow chemistry” (MAC) scheme [1]. In the rarefied gas of MLT region all the excited O_2^* molecules can survive during short radiative lifetime, but this is enough to produce energy transfer to the nearby oxygen atom exciting it to the metastable $O(^1S)$ state, which can emit green line at 557 nm in the spin-forbidden $O(^1S \rightarrow ^3P)$ transition. This green light was observed by Ångström in the nightglow of atmosphere for the first time one hundred fifty years ago [4]. The notion that nightglow comes to us from the altitude 80–110 km of MLT region and includes also emission of singlet oxygen was realized much later [1–6]. But the role of the $O_2(^5\Pi_g)$ state in these processes is still unknown.

2. Results and discussion

In order to explain the nightglow the MAC scheme comprises a big number of radiative and non-radiative transition rates for various O_2^* states and collisions [1,4], but the knowledge about physico-chemical properties of the $O_2(^5\Pi_g)$ quintet molecule are rather limited. The $O_2(^5\Pi_g)$ molecule cannot relax to the low-lying $A^3\Sigma_u^+$, $A'^3\Delta_u$, $c^1\Sigma_u^-$, $b^1\Sigma_g^+$ states since there is no spin-orbit coupling (SOC) between these state. The quintet-singlet and “g-u” mixing by SOC is forbidden [7–9]. The only allowed way for relaxation is the $O_2(^5\Pi_g) - O_2(X^3\Sigma_g^-)$ non-radiative channel through interaction by SOC at long intermolecular distance (r). This region is characterized by fast passing upon recombination and such relaxation route is not efficient. Potential energy curves of these two states show a crossing around internuclear distance $r=2.2 \text{ \AA}$, which is much larger than the quintet $O_2(^5\Pi_g)$ state equilibrium (Fig. 1) ($r=1.913 \text{ \AA}$) [4]. Thus, the lowest zero vibrational level of the $O_2(^5\Pi_g)$ quintet state has no effective route of electronic relaxation in free oxygen molecule. Thus, the state $O_2(^5\Pi_g)$ is expected to be metastable; its lifetime is measured to be longer than 2 μs at pressure of 4–9 Torr [4]. Upon collision the spin-selection rules can be violated, but the intramolecular interactions still dominate. In our work [4] we have studied recently the chemical reactivity of the quintet $O_2(^5\Pi_g)$ molecule in terms of density functional theory (DFT) [7]. Chemical reactions with Noble gases, N_2 , CO_2 , H_2O molecules have been calculated with the spin-unrestricted B3LYP functional and stable complex formation predicted. The most tightly bound $H_2O \dots O_2 (^5\Pi_g)$ system exhibits binding energy of 19.6 kJ/mol being twice as much

comparing the strongest Noble complex $\text{Xe}\dots\text{O}_2$ ($^5\Pi_g$) [4]. The tight chemical product was predicted for $\text{O}_2(^5\Pi_g)$ reaction with the $\text{Mg}(^1\text{S})$ atom, which is abundant in the meteoritic clouds in the mesopause MLT range at about 90 km altitude. Huge dissociation energy ($D_0 = 266$ kJ/mol) of the $^5\text{A}_1$ quintet state was obtained for excited MgO_2 molecule [4]. The quintet $^5\text{A}_1$ state of this product is much more stable than the ground $^3\text{A}_2$ state of magnesium peroxide ($D_0 = 61$ kJ/mol) [4].

About 50 tons of interplanetary meteoritic dust fly into the upper atmosphere of our planet every day. Meteor ablation is responsible for the growth of Mg, Ca metal atoms layers 1–2 km thick, which spread globally at the MLT altitudes. Interaction of quintet $\text{O}_2(^5\Pi_g)$ species with Mg atom produces tightly bound $\text{MgO}_2(^5\text{A}_1)$ molecule, which can survive during 0.6–2.4 μs before relaxation to the ground state. This lifetime is estimated by SOC account (36 cm^{-1}) between $^5\text{A}_1$ and $^3\text{A}_2$ states with energy gap of 2.83 eV; vibrational modes are calculated at the quintet state optimized geometry. Intersystem crossing rate is rather slow and the lifetime is long enough in order to produce important kinetic sequences in the framework of MAC scheme.

These predictions can be tested also in laboratory. Vaporization of solid MgO_2 accompanied by laser (440 nm) excitation with flash photolysis can provide information on the $^5\text{A}_1$ state. Our SOC calculation predicts oscillator strength 3.2×10^{-8} for the $^5\text{A}_1 \leftarrow ^3\text{A}_2$ transition, which could be observed also in emission with radiative lifetime 0.09 s. The strong interaction of $\text{O}_2(^5\Pi_g)$ species with Mg encouraged us to calculate the quintet dioxygen collisions with aromatic organic molecules, which possess high polarizability and interesting photo-physical properties. DFT method permits to calculate quintet state, which corresponds to $\text{O}_2(^5\Pi_g)$ interaction with ground state aromatic molecule.

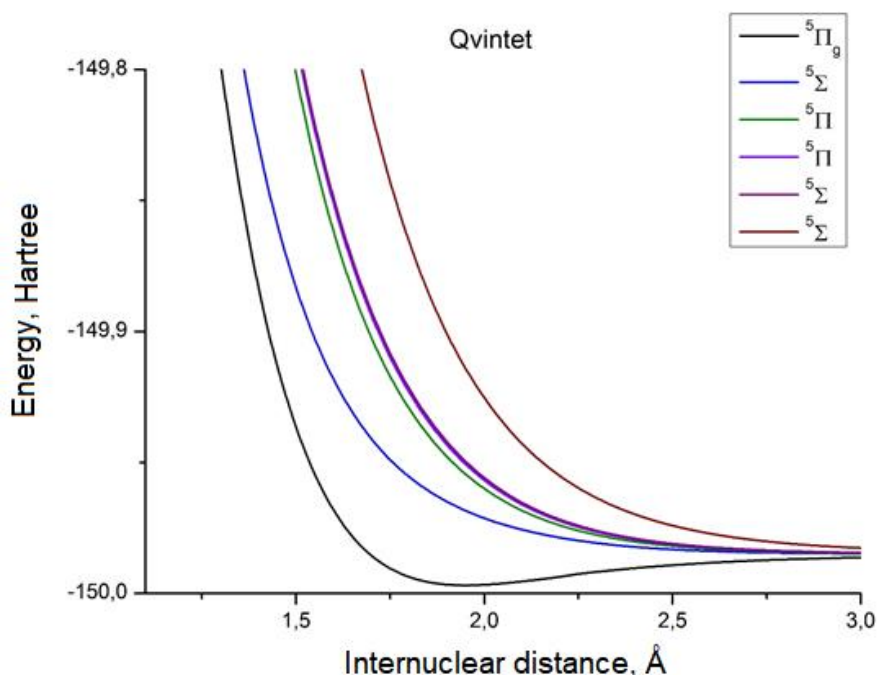


Fig. 1. Potential energy curves of low-lying O_2 quintet states.

Рис. 1. Криві потенціальної енергії низько лежачих квінтетних станів O_2 .

Here we present our study of the $\text{O}_2(^5\Pi_g)$ interaction with benzene molecule using the same UB3LYP/6-311++G(d,p) approach of DFT method [7]. Starting with collision distance of 3 Å we performed geometry optimization and obtained a tightly bound addition product shown in Fig. 2. The $\text{O}_2(^5\Pi_g)$ molecule is attracted by benzene without barrier and dissociates providing two new C-O $\cdot$ bonds. Each oxygen atom bears non-paired electron spin and two

non-paired electrons are delocalized in the benzene ring (Fig. 2b). The adduct shows strong electric polarization especially in the low part of the ring (Fig. 2a). This is very unusual species, which release big energy upon $O_2(^5\Pi_g) + C_6H_6$ addition reaction ($D_0 = 59$ kJ/mol). The benzene ring remains to be almost planar (deviation from planarity is 4.4°). The upper part of the ring has shorter C–C bond lengths (1.384 Å), but the middle and lower C–C links (1.502 and 1.496 Å, respectively) are longer than those in the free benzene molecule (1.395 Å). The valence angle H–C–O is equal 99.98° being far from the tetrahedral one (109.45°). Spin density shows quite strong alternation in the benzene ring (Fig. 2). The calculated dipole moment is equal 3.42 D being oriented perpendicular to the ring.

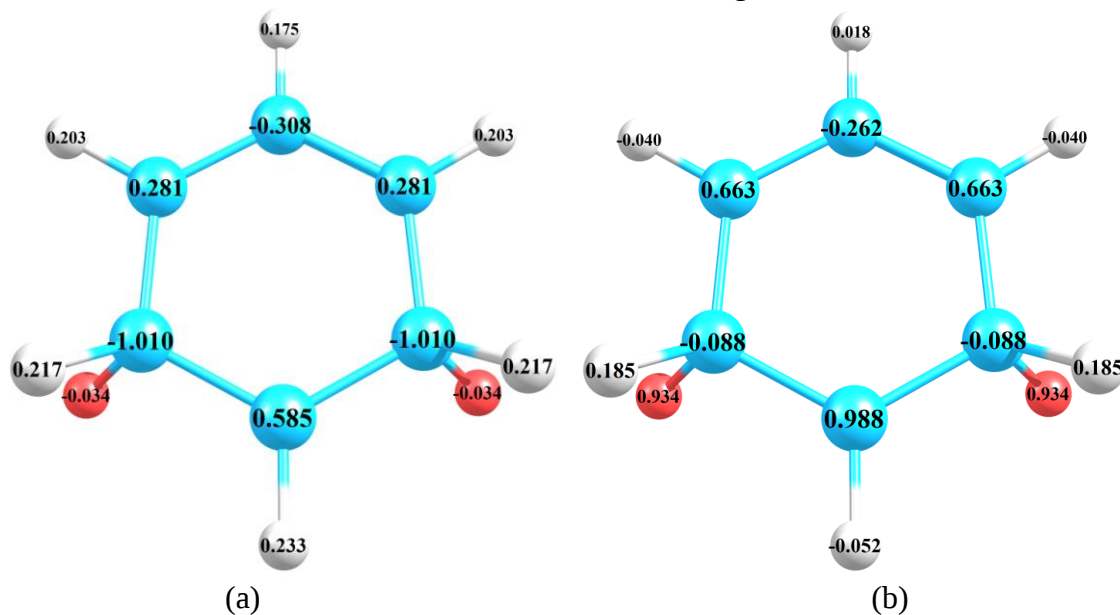


Fig. 2. Atomic charges (a) and atomic spin density (b) in the quintet state of the product of the $C_6H_6 + O_2 (^5\Pi_g)$ addition reaction.

Рис. 2. Атомні заряди (а) та атомна спінова густина (б) у квінтетному стані продукту реакції приєднання $C_6H_6 + O_2 (^5\Pi_g)$.

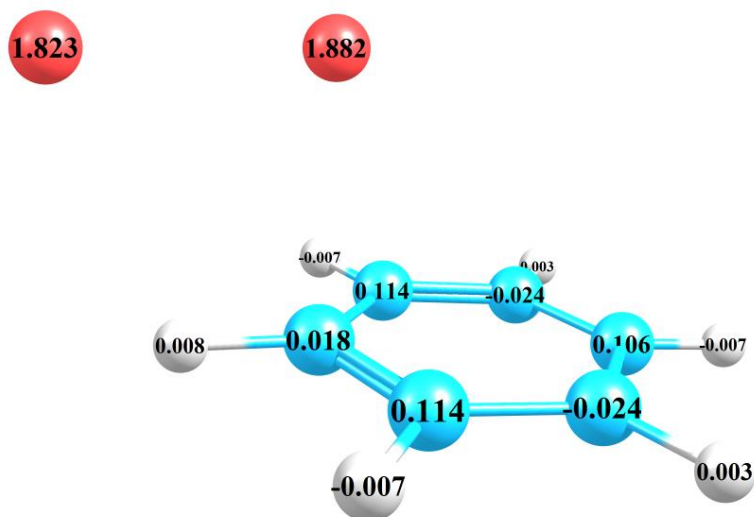


Fig. 3. The most weakly bound collision complex between benzene and the quintet oxygen $O_2(^5\Pi)$ molecule.

Рис. 3. Найбільш слабо зв'язаний комплекс зіткнень між бензолом і квінтетною молекулою кисню $O_2(^5\Pi)$

We also optimized a weak collision complex (Fig. 3) with bonding energy of 5.2 kJ/mol. Dioxygen molecule in this case does not dissociate, but only slightly deformed upon rather weak intermolecular interaction. The distance between nearest C and O atoms is equal 2.35 Å. The terminal O atom has negative charge (−0.15 e), while the “bound” oxygen atom is almost neutral (0.03 e). Electric polarization in benzene ring is rather moderate.

Spin density distribution shows a small spin transfer from dioxygen; only 3.705 instead of 4 non-paired spins resides on O₂ moiety. Aromatic benzene ring withdraws a large part of dioxygen spin density inspite of the weak collision. The largest spin density (0.114) is concentrated on orto-carbons of benzene. The O–O bond is longer (1.93 Å) than in free O₂ (⁵Π_g); this means that aromatic ring produces rather strong perturbation in the highly sensitive O₂ (⁵Π_g) species. All optimized structures show only real vibration frequencies. Calculations are performed with the Gaussian-09 code [7]. The weak complex (Fig. 3) and stable quintet product (Fig. 2) exhibit peculiar properties, which differ from all studied associates between triplet O₂ (X³Σ_g[−]) molecule and various organic and inorganic species, including transition metal compounds with high electronic spin [8–22].

3. Conclusions

This study is a preliminary approach to establish the problem of O₂ (⁵Π_g) chemistry at the classical adiabatic level. A spin-unrestricted DFT method was applied for geometric optimization of the lowest singlet state in reaction with C₆H₆. By using such a simple spin fixation, we were able to purify the configuration state function, which is a complicated multi-electron problem that occurs at the first-principles computational level. It was revealed, that the C₆H₆–O₂ (⁵Π_g) complex exhibits both weak stability and strong stability (5.9 kJ/mole and 52 kJ/mole, respectively) by oxygen fixation in different potential wells. This result is very important in estimating the effect of oxygen on the aromaticity and reactivity of benzene and other organic unsaturated substances. In the future, it will be necessary to perform similar calculations for other solvent molecules with account of correlation and relativistic effects.

References (in language original)

1. Lednyts'kyi O., von Savigny C. Photochemical modeling of molecular and atomic oxygen based on multiple nightglow emissions measured in situ during the Energy Transfer in the Oxygen Nightglow rocket campaign / O. Lednyts'kyi, C. von Savigny // *Atmos. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 20. – P. 2221–2261. <https://doi.org/10.5194/acp-20-2221-2020>
2. McDade I. C. The photochemistry of the MLT oxygen airglow emissions and the expected influences of tidal perturbations / I. C. McDade // *Adv. Space Res.* – 1998. – Vol. 21. – P. 787–794. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00674-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00674-1)
3. Huestis D. L., Chang B.-Y., Cosby P. C., Bressler C. G., Copeland R. A. Spectroscopy of the ⁵Π_g State of O₂ / D. L. Huestis, B.-Y. Chang, P. C. Cosby, C. G. Bressler, R. A. Copeland // *Transactions of the American Geophysical Union.* – 1999. – Vol. 80. – P. F780. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2004.01.013>
4. Minaev B. F., Panchenko A. A. New Aspects of the Airglow Problem and Reactivity of the Dioxygen Quintet O₂(⁵Π_g) State in the MLT Region as Predicted by DFT Calculations / B. F. Minaev, A. A. Panchenko // *J. Physical Chemistry A.* – 2020. – Vol. 124, № 46. – P. 9638–9655. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07310>
5. Slanger T. G., Copeland R. A. Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory / T. G. Slanger, R. A. Copeland // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – P. 4731–4766. <https://doi.org/10.1021/cr0205311>
6. Minaev B. F. The Singlet–Triplet Absorption and Photodissociation of the HOCl, HOBr, and HOI Molecules Calculated by the MCSCF Quadratic Response Method / B. F. Minaev // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103. – P. 7294–7309. <https://doi.org/10.1021/jp990203d>

7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H. Gaussian 09; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. – 2009.
8. Zavhorodnia V. A., Kovalen'ko S. O., Minaev B. F. Interaction of myoglobin model with ligands of gas exchange / V. A. Zavhorodnia, S. O. Kovalen'ko, B. F. Minaev // Cherkasy University Bulletin: Biological Sciences Series. – 2019. – Vol. 1. – P. 13–23. <https://doi.org/10.31651/2076-5835-2018-1-2019-1-13-23>
9. Minaev B. F., Kukueva V. V., Ågren H. Configuration interaction study of the O₂–C₂H₄ exciplex: collision-induced probabilities of spin-forbidden radiative and non-radiative transitions / B. F. Minaev, V. V. Kukueva, H. Ågren // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1994. – Vol. 90. – P. 1479–1486. <https://doi.org/10.1039/FT9949001479>
10. Minaev B. F. Magnetic Torque in Superoxide Ion is the Main Driving Force of Dioxygen Activation in Aerobic Life / B. F. Minaev // Biomedical Journal of Scientific & Technical Res. – 2021. – Vol. 38, № 4. – P. 30462–30472. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2021.38.006171>
11. Slinger T. G., Cosby P. C. Oxygen Spectroscopy Below 5.1 eV / T. G. Slinger, P. C. Cosby // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92. – P. 267–282. <https://doi.org/10.1021/j100313a008>
12. Minaev B. F. Oxygen absorption below and near the Herzberg I continuum. Ab initio calculation of the transitions probability from metastable states / B. F. Minaev // Chem. Phys. – 2000. – Vol. 252. – P. 25–46. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00286-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00286-4)
13. Minaev B. F. The singlet oxygen absorption to the upper state of the Schumann–Runge system / B. F. Minaev // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 1. – P. 3403–3413. <https://doi.org/10.1039/a903404h>
14. Minaev B. F., Yashchuk L. B. Spin–orbit coupling in oxygen near the dissociation limit / B. F. Minaev, L. B. Yashchuk // Opt. Spectrosc. – 2003. – Vol. 95. – P. 553–559. <https://doi.org/10.1134/1.1621439>
15. Minaev B. F., Minaeva V. A., Evtuhov Y. V. Quantum-chemical study of the singlet oxygen emission / B. F. Minaev, V. A. Minaeva, Y. V. Evtuhov // Int. J. Quantum Chem. – 2009. – Vol. 109. – P. 500–515. <https://doi.org/10.1002/qua.21783>
16. Minaev B. F. Effect of spin-orbit coupling on the intensity of magnetic dipole transitions in molecular oxygen / B. F. Minaev // Soviet Phys. J. – 1978. – Vol. 21. – P. 1205–1209.
17. Minaev B. F., Knuts S., Ågren H., Vahtras O. The vibronically induced phosphorescence in benzene / B. F. Minaev, S. Knuts, H. Ågren, O. Vahtras // Chemical phys. – 1993. – Vol. 175, № 2–3. – P. 245–254. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)85153-Y](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)85153-Y)
18. Loboda O., Minaev B., Vahtras O. Ab initio calculations of zero-field splitting parameters in linear polyacenes / O. Loboda, B. Minaev, O. Vahtras // Chemical physics. – 2003. – Vol. 286, № 1. – P. 127–137. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00914-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00914-X)
19. Minaev B. F., Muldakhmetov Z. M. Influence of spin-orbit interaction on the intensity of optical doublet-doublet and triplet-triplet transitions in molecules / B. F. Minaev, Z. M. Muldakhmetov // Opt. Spectrosc. – 1984. – Vol. 56. – P. 29–33.
20. Minaev B. F., Minaeva V. A., Baryshnikov G. V., Girtu M. A., Agren H. Theoretical study of vibration spectra of sensitizing dyes for photoelectrical converters based on ruthenium(II) and iridium(III) complexes / B. F. Minaev, V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, M. A. Girtu, H. Agren // Rus. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, № 7. – 1211–1221. <https://doi.org/10.1134/S1070427209070106>
21. Minaev B. F., Minaeva V. A., Panchenko O.O., Bondarchuk S.V. The low-lying triplet excited state of n-sulfinylanilines explains their reactivity and inclination to cycloaddition across N–S=O group / B. F. Minaev, V. A. Minaeva, O. O. Panchenko, S. V.

Bondarchuk // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2020. – Vol. 6. – P. 106–114.
<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-133-6-106-114>

22. Minaev B. F., Minaeva V. A. Spin-dependent binding of dioxygen to heme and charge-transfer mechanism of spin-orbit coupling enhancement / B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Ukrainica Bioorganica Acta*. – 2008. – Vol. 2. – P. 56–64.

References

1. Lednyts'kyi O., von Savigny C. (2020). Photochemical modeling of molecular and atomic oxygen based on multiple nightglow emissions measured in situ during the Energy Transfer in the Oxygen Nightglow rocket campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 2221–2261. <https://doi.org/10.5194/acp-20-2221-2020>

2. McDade I. C. (1998). The photochemistry of the MLT oxygen airglow emissions and the expected influences of tidal perturbations. *Adv. Space Res.*, 21, 787–794. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00674-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00674-1)

3. Huestis D. L., Chang B.-Y., Cosby P. C., Bressler C. G., Copeland R. A. (1999). Spectroscopy of the $^5\Pi_g$ State of O_2 . *Transactions of the American Geophysical Union*, 80, F780. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2004.01.013>

4. Minaev B. F., Panchenko A. A. (2020). New Aspects of the Airglow Problem and Reactivity of the Dioxygen Quintet $O_2(^5\Pi_g)$ State in the MLT Region as Predicted by DFT Calculations. *J. Physical Chemistry A*, 124(46), 9638–9655. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07310>

5. Slinger T. G., Copeland R. A. (2003). Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory. *Chem. Rev*, 103, 4731–4766. <https://doi.org/10.1021/cr0205311>

6. Minaev B. F. (1999). The Singlet–Triplet Absorption and Photodissociation of the HOCl, HOBr, and HOI Molecules Calculated by the MCSCF Quadratic Response Method. *J. Phys. Chem. A*, 103, 7294–7309. <https://doi.org/10.1021/jp990203d>

7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H. (2009). *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

8. Zavorodnia V. A., Kovalen'ko S. O., Minaev B. F. (2019). Interaction of myoglobin model with ligands of gas exchange. *Cherkasy University Bulletin: Biological Sciences Series*, 1, 13–23. <https://doi.org/10.31651/2076-5835-2018-1-2019-1-13-23>

9. Minaev B. F., Kukueva V. V., Ågren H. (1994). Configuration interaction study of the O_2 – C_2H_4 exciplex: collision-induced probabilities of spin-forbidden radiative and non-radiative transitions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 1479–1486. <https://doi.org/10.1039/FT9949001479>

10. Minaev B. F. (2021). Magnetic Torque in Superoxide Ion is the Main Driving Force of Dioxygen Activation in Aerobic Life. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Res.*, 38(4), 30462–30472. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2021.38.006171>

11. Slinger T. G., Cosby P. C. (1988). Oxygen Spectroscopy Below 5.1 eV. *J. Phys. Chem.*, 92, 267–282. <https://doi.org/10.1021/j100313a008>

12. Minaev B. F. (2000). Oxygen absorption below and near the Herzberg I continuum. Ab initio calculation of the transitions probability from metastable states. *Chem. Phys.*, 252, 25–46. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00286-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00286-4)

13. Minaev B. F. (1999). The singlet oxygen absorption to the upper state of the Schumann–Runge system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 3403–3413. <https://doi.org/10.1039/a903404h>

14. Minaev B. F., Yashchuk L. B. (2003). Spin–orbit coupling in oxygen near the dissociation limit. *Opt. Spectrosc.*, 95, 553–559. <https://doi.org/10.1134/1.1621439>

15. Minaev B. F., Minaeva V. A., Evtuhov Y. V. (2009). Quantum-chemical study of the singlet oxygen emission. *Int. J. Quantum Chem.*, 109, 500–515. <https://doi.org/10.1002/qua.21783>
16. Minaev B. F. (1978). Effect of spin-orbit coupling on the intensity of magnetic dipole transitions in molecular oxygen. *Soviet Phys. J.*, 21, 1205–1209.
17. Minaev B. F., Knuts S., Ågren H., Vahtras O. (1993). The vibronically induced phosphorescence in benzene. *Chemical phys.*, 175(2–3), 245–254. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)85153-Y](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)85153-Y)
18. Loboda O., Minaev B., Vahtras O. (2003). Ab initio calculations of zero-field splitting parameters in linear polyacenes. *Chemical physics*, 286(1), 127–137. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00914-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00914-X)
19. Minaev B. F., Muldakhmetov Z. M. (1984). Influence of spin-orbit interaction on the intensity of optical doublet-doublet and triplet-triplet transitions in molecules. *Opt. Spectrosc.*, 56, 29–33.
20. Minaev B. F., Minaeva V. A., Baryshnikov G. V., Girtu M. A., Agren H. (2009). Theoretical study of vibration spectra of sensitizing dyes for photoelectrical converters based on ruthenium(II) and iridium(III) complexes. *Rus. J. Appl. Chem.*, 82(7), 1211–1221. <https://doi.org/10.1134/S1070427209070106>
21. Minaev B. F., Minaeva V. A., Panchenko O.O., Bondarchuk S.V. (2020). The low-lying triplet excited state of n-sulfinylanilines explains their reactivity and inclination to cycloaddition across N=S=O group. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 106–114. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-133-6-106-114>
22. Minaev B. F., Minaeva V. A. (2008). Spin-dependent binding of dioxygen to heme and charge-transfer mechanism of spin-orbit coupling enhancement. *Ukrainica Bioorganica Acta*, 2, 56–64.

О. О. Панченко

Аспірант, старший лаборант,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
panchenko9b@gmail.com

Б. П. Мінаєв

Д. х. н., професор
кафедри хімії та наноматеріалознавства,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
bfmin43@ukr.net

В. О. Мінаєва

К. х. н., доцент
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
minaeva@cdu.edu.ua

ВЗАЄМОДІЯ КВІНТЕТНОГО КИСНЮ $O_2(^5\Pi_g)$ З БЕНЗОЛОМ У ФАЗІ РОЗРІДЖЕНОГО ГАЗУ

Молекула кисню відіграє важливу роль у біосфері. O_2 бере участь у респіраторно-аеробних процесах життя, захищає живі організми від жорсткої сонячної радіації, відповідає за процеси горіння та повільного окислення. Деталі багатьох хімічних і

фізичних явищ за участю молекули O_2 пов'язані з наявністю низько-енергетичних синглетних збуджених станів, відмінного від нуля магнітного моменту в основному триплетному стані та метастабільного квінтетного стану молекули кисню. Електронні переходи між цими станами в наближенні електричного диполя суворо заборонені спіном, проекцією орбітального кутового моменту і парністю. Також досі не вивчена делокалізація зміни густини π -електронів внаслідок зіткнення ароматичних молекул з метастабільним O_2^* . Такі дослідження можуть допомогти зрозуміти механізм переносу енергії при взаємодії між ароматичними молекулами та $O_2(^5\Pi_g)$. Тому ми вивчаємо властивості комплексу $O_2(^5\Pi_g) + C_6H_6$, оскільки бензол є ароматичною молекулою з високою поляризуємістю. У нашій роботі представлено дослідження взаємодії $O_2(^5\Pi_g)$ з молекулою бензолу за допомогою потужного підходу UB3LYP/6-311++G(d,p) за методом DFT. Ми почали з дуже великої відстані зіткнення в 3 Å і проводили оптимізацію геометрії, поки не отримали щільно зв'язаний продукт приєднання. Це призводить до утворення двох нових зв'язків C-O в асоціаті молекули $O_2(^5\Pi_g)$ і бензолу без бар'єру. Використовуючи такий простий підхід, ми змогли очистити функцію стану конфігурації, яка є складною багатеелектронною проблемою, що виникає на обчислювальному рівні першого принципу. Зібрані результати дуже важливі для оцінки впливу кисню на ароматичну та реакційну здатність бензолу та інших органічних ненасичених речовин.

Ключові слова: квінтетний кисень, нічне світіння атмосфери, теорія функціоналу густини, спінова густина, електрична поляризація.

Одержано редакцією 12.09.2021
Прийнято до друку 09.10.2021

ORCID: 0000-0002-4680-1466

В. В. Морозович

аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

доктор фіз.-мат. наук, професор, ННІ ІНФОТЕХ
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
lyashenko.yurij@gmail.com

УДК 621.762:669.715.29

PACS 66.30.-h:, 81.05.bx:, 68.35.fx,
64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-64-73

МОРФОЛОГІЧНА СТРУКТУРА ГАЛЬВАНООСАДЖЕНИХ В НЕОДНОРІДНИХ РЕЖИМАХ ПРОШАРКІВ МІДІ

За допомогою растрової електронної мікроскопії досліджено мікроструктуру прошарків міді, що отримані електроосадженням в стаціонарному, імпульсному та стохастичному режимах на мідних підкладках. Якісний розгляд СЕМ-зображень електроосаджених поверхонь показав, що у випадку стохастичного режиму електроосадження утворюється покриття з більшим розміром зерен ніж у випадках імпульсного осадження.. Було встановлено, що форма нанесених зерен суттєво відрізняється у випадках імпульсного та стаціонарного режимів нанесення. У процесі електроосадження в стаціонарному та стохастичному режимах формується осад у вигляді конгломератів зерен різного розміру, в той час як в імпульсному режимі утворюється рівномірна зеренна структура. Також було встановлено, що середній розмір зерен в електроосаджених прошарках, що отримані з використанням імпульсного режиму, зростає із збільшенням періоду імпульсів.

Ключові слова: електроосадження, растрова електронна мікроскопія, мідь, зерна, поляризаційна крива, імпульсний режим.

Вступ

Проведені дослідження впливу структурування поверхонь міді [1] на фазовий ріст в системі Cu/Sn, виявили їх технологічні відмінності, що характеризуються особливими механічними властивостями та структурно-фазовим складом. Одним з найбільш поширених методів отримання різноманітних структурованих мідних контактів є електролітичне осадження. Детальний опис технологічних особливостей стаціонарного режиму електроосадження подано в науковій літературі, напр. [2]. Проте стаціонарний режим електроосадження має ряд особливостей, зокрема нерівномірність товщини електроосаджених шарів. Це пов'язано з флуктуаційним утворенням виступів на електродах, що приводить до зменшення відстані між ними і, відповідно, до зростання потоку електроосадження на цих ділянках, що в свою чергу приводить до ще

більшого росту сформованих виступів. Тому технологія отримання структурованих прошарків міді є важливою задачею у мікроелектроніці.

В роботі [1] досліджено вплив способу обробки поверхні міді на ріст та морфологію фаз в системі Cu/Sn. Вказано, що модифікація поверхневих прошарків міді за допомогою гальваноосадження чи SMAT обробки поверхні впливає на швидкість росту фаз Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 . В роботі [3] досліджено особливості гальваноосаджених прошарків міді за допомогою дифракційного аналізу, показано вплив режимів електроосадження на структурний стан поверхні міді. Але дифракційний аналіз дозволяє зробити висновки лише про області когерентного розсіювання [4, 5], а не про реальні розміри та будову зерен гальваноосадженої міді. Тому основним завданням даної роботи є дослідження структурного стану гальваноосаджених прошарків міді, що отримані за різних режимів електроосадження, на растровому електронному мікроскопі.

В даному дослідженні електролітичне осадження проводилось в стаціонарному, стохастичному та імпульсних режимах. Спочатку, відповідно для заданого складу електроліту, його температури та розмірів зразків, будувалася поляризаційна крива, згідно з якою вибиралися основні режими електроосадження. Для електроосадження прошарків міді на мідні підкладки в різноманітних стаціонарних та нестаціонарних режимах застосовувався розроблений апаратно програмний комплекс (АПК) [6, 7], що дозволяє в режимі реального часу підтримувати задану напругу на електродах електрохімічної комірки та фіксувати відповідні значення сили струму. Після чого, отримані поверхні досліджувалися на растровому електронному мікроскопі. Аналіз зображень отриманих поверхонь здійснювався за допомогою розробленого оригінального програмного забезпечення [8].

1. Опис експерименту

Для виготовлення зразків, було підготовлено мідні підкладки з робочою поверхнею 1 cm^2 . Поверхню підкладок спершу було відполіровано з використанням шліфувальних кругів з шорсткістю до 5-10 мкм., потім відпалено в атмосфері аргону за 500°C протягом 2 годин, для позбавлення від мікронапруг. Перед процесом електроосадження поверхня мідної підкладки частково ізолювалась, щоб забезпечити робочу площу поверхні 1 cm^2 . Щоб виготовити зразки було обрано електроліт складу $0,36\text{M CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,22\text{M H}_2\text{SO}_4$ [9]. Для зняття оксидної плівки, що утворилась в процесі відпалу на поверхні підкладки, використовувалось анодне травлення.

Побудова поляризаційної кривої

Відповідно до заданих умов електролізу (розмір зразків $(10 \times 10 \text{ mm})$ та відстань між катодом і анодом 5 см) у гальванодинамічному режимі зі швидкістю $0,02 \text{ V/s}$ було побудовано поляризаційну криву. Побудована поляризаційна крива характеризує можливі режими осадження міді на мідні пластинки за заданої концентрації та температури (25°C) електроліту та приведена на Рис. 1.

На основі побудованої поляризаційної кривої визначено інтервали напруг, що відповідають активованому та дифузійному режиму електроосадження.

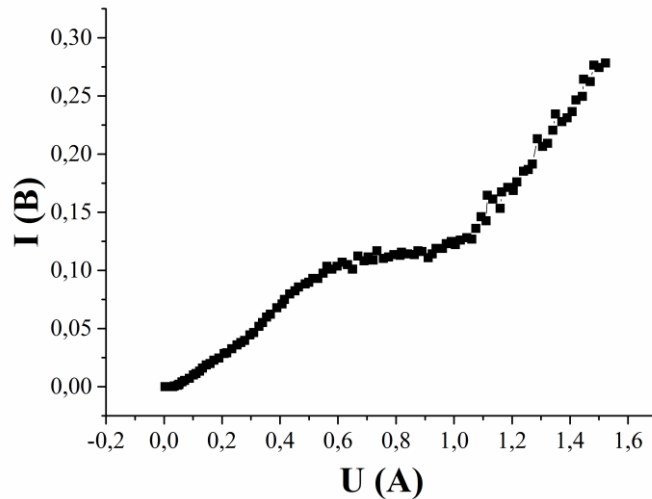


Рис. 1. Поляризаційна крива процесу електроосадження.

Fig. 1. Polarization curve of the electrodeposition process.

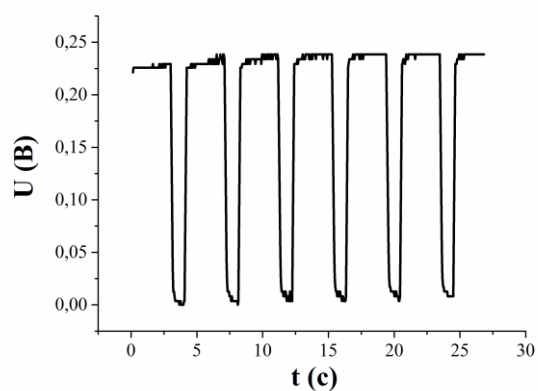
Загальний контроль осадження здійснювався за допомогою фіксації сумарного заряду. В проведених експериментах було обрано значення сумарного пройденого заряду $q = 40$ Кл. Параметри електролітичного осадження в випадку стохастичного, імпульсних та стаціонарного режимів наведено в Таблиці 1.

Таблиця 1 Параметри електролітичного осадження

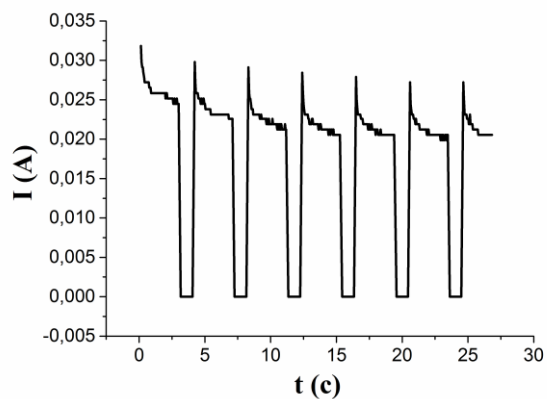
Table 1 Electrolytic deposition parameters

№	Режим осадження	Напруга U, В
Зразок 1	Стаціонарний	0,24 В
Зразок 2	Імпульсний (Період імпульсу $t=4$ с, тривалість імпульсу $t=3$ с)	$U_{\min}=0$ В, $U_{\max}=0,23$ В
Зразок 3	Імпульсний (Період імпульсу $t=8$ с, тривалість імпульсу $t=6$ с)	$U_{\min}=0$ В, $U_{\max}=0,23$ В
Зразок 4	Імпульсний (Період імпульсу $t=12$ с, тривалість імпульсу $t=9$ с)	$U_{\min}=0$ В, $U_{\max}=0,23$ В
Зразок 5	Імпульсний (Період імпульсу $t=12$ с, тривалість імпульсу $t=9$ с)	$U_{\min}=0,16$ В, $U_{\max}=0,37$ В
Зразок 6	Стохастичний ($t=200$ мс) ($x_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$) Згідно моделі Чуа [8]	$U_{\min}=0,13$ В, $U_{\max}=0,37$ В

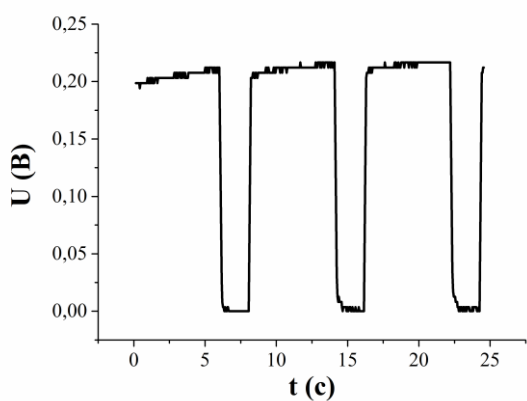
Для кожного режиму електроосадження у АПК вносилися необхідні часові залежності напруги і вимірювалися відповідні значення сили струму, що відповідають процесу електроосадження. На Рис.2 (а-и) приведено фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку нестационарних режимів.



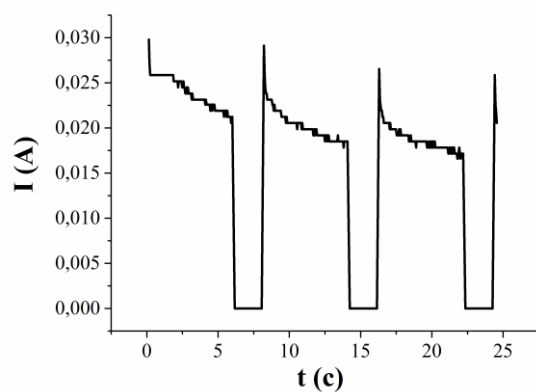
а



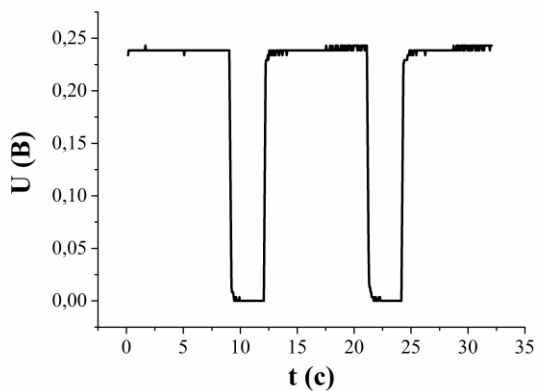
б



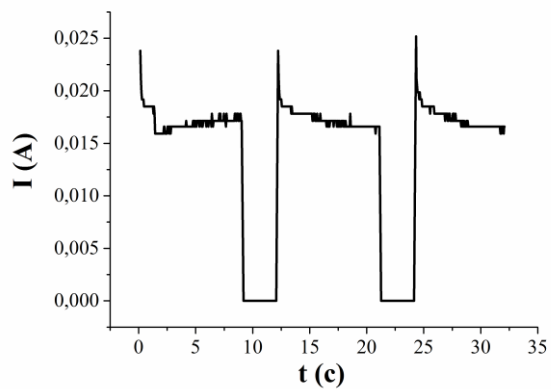
в



г



д



е

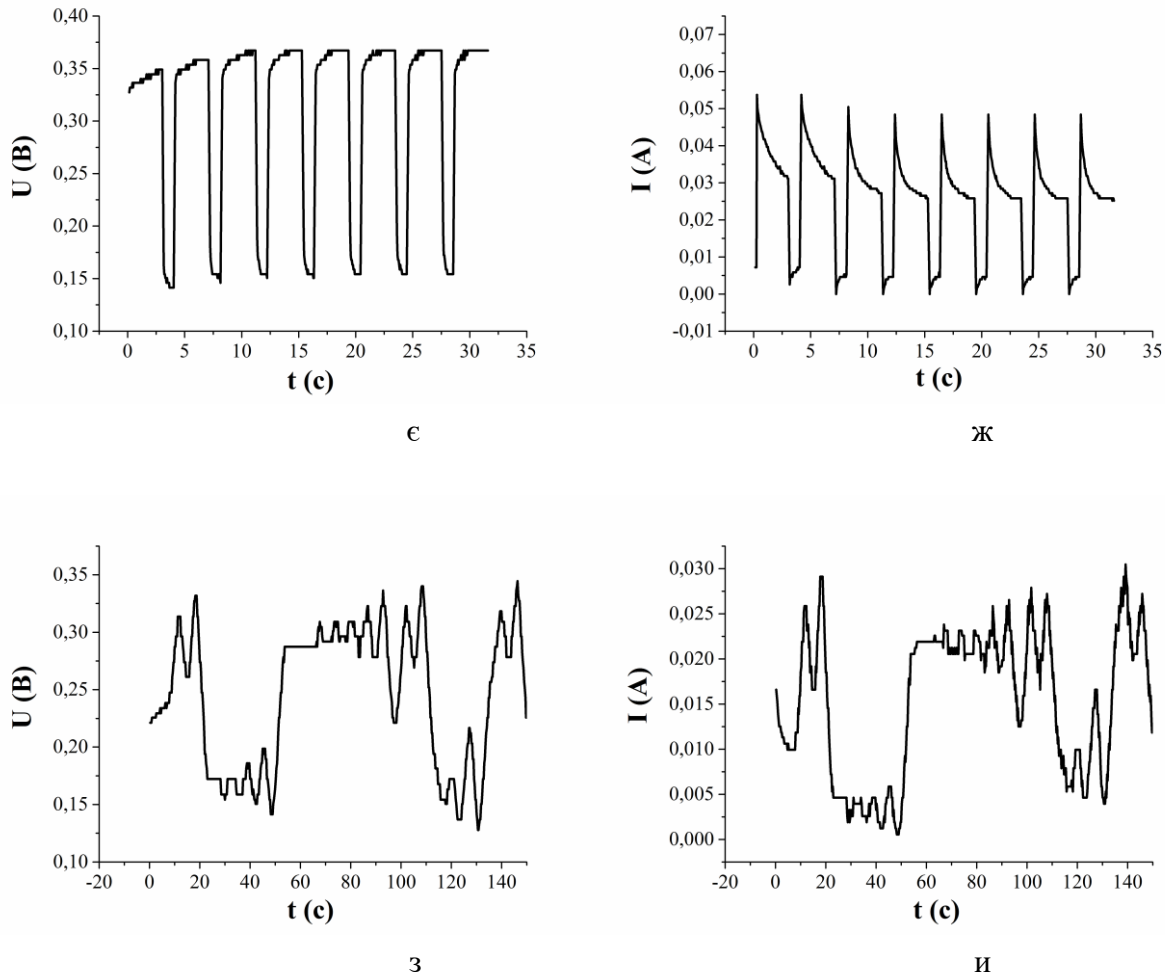


Рис.2. Фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку імпульсних режимів: Зразок 2 (а, б), Зразок 3 (в, г), Зразок 4 (д, е), Зразок (є, ж); та стохастичного (з, и) режимів.

Fig.2. Fragments of time dependences of voltage and current in the case of pulse modes: Sample 2 (a, б), Sample 3 (в, г), Sample 4 (д, е), Sample (є, ж); and stochastic (з, и) modes.

2. Дослідження виготовлених зразків

Отримані зразки були досліджені на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200. Знімки робилися за різного збільшення: Зразки 1, 5 та 6 за збільшення 500, Зразки 2-4 за збільшення 1200.

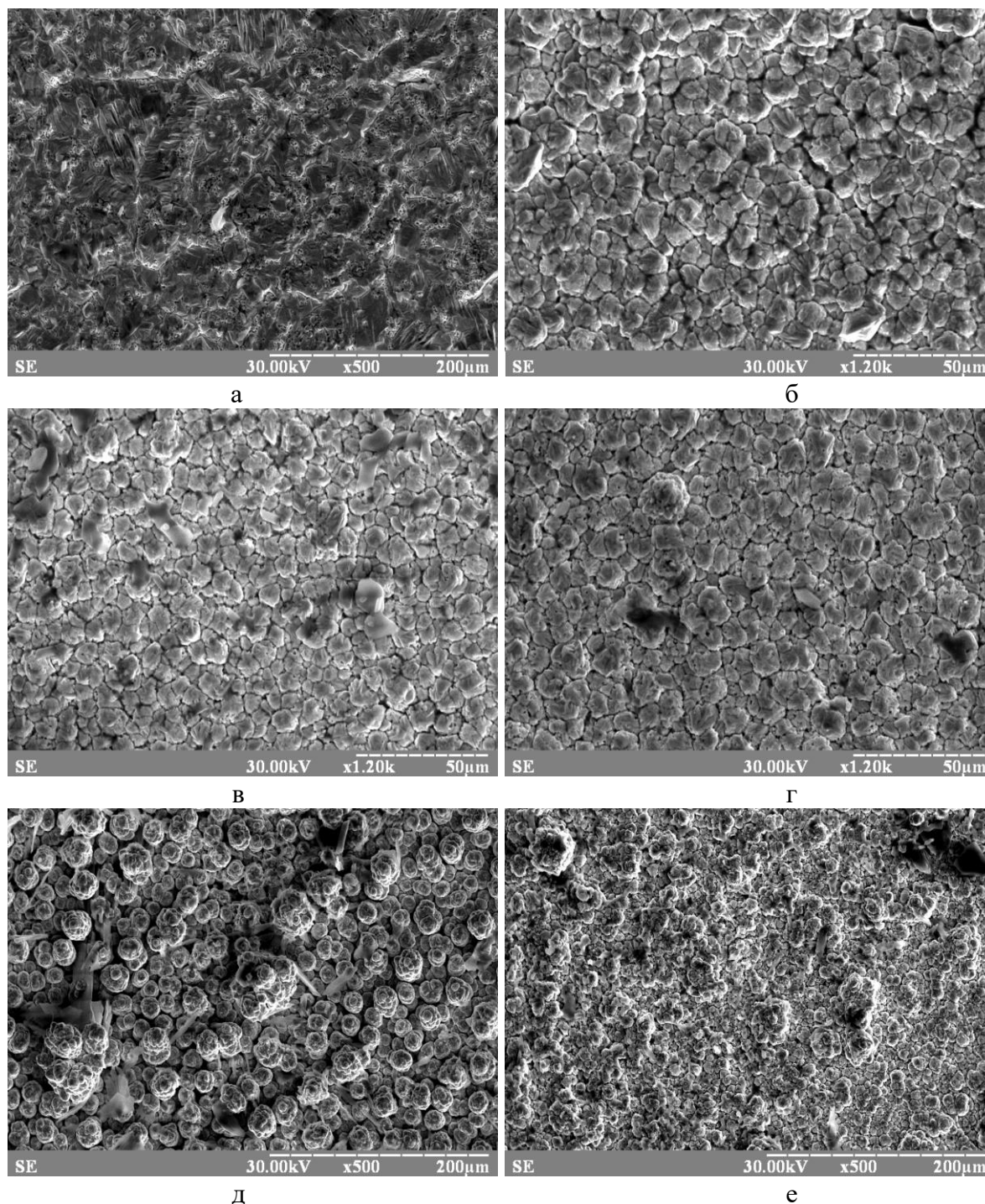


Рис. 3. СЕМ-зображення зразків міді, що електроосаджених у різних режимах: Зразок 1 (а), Зразок2 (б), Зразок 3 (в), Зразок 4 (г), Зразок 5 (д) та Зразок 6 (е). (див. Таб. 1)

Fig. 3. SEM-images of copper samples deposited in different modes: Sample 1 (a), Sample 2 (б), Sample 3 (в), Sample 4 (г), Sample 5 (д) and Sample 6 (е). (see Table 1)

Якісний розгляд дифрактограм та аналіз даних, що представлені в роботі [3] показує, що різні режими осадження призводять до утворення різних структур. Після нанесення міді в стохастичних та стаціонарних режимах формується покриття текстуроване в напрямку $\langle 110 \rangle$.

Процедура розрахунку розмірів зерен.

Для аналізу СЕМ зображень поверхонь електроосаджених прошарків міді було використано програмний продукт [8], що працює за наступним алгоритмом: зображення отримані на растровому електронному мікроскопі зчитувалися попіксельно та будувалися гістограми градації сірого кольору. Аналізуючи отримані з гістограм дані, встановлювалась кількість пік селів в кожному окремому зерні електроосадженої міді. Далі, після підрахунку кількості пікселів, стає можливим розрахунок загальної площі кожного окремого зерна. На Рис. 4 приведено гістограми середніх розмірів зерен в Зразках 2-6.

Проведений нами аналіз СЕМ-зображень електроосаджених поверхонь показав, що у випадку стохастичного та стаціонарного режимів електроосадження утворюється покриття з більшим розміром зерен ніж у випадках імпульсного осадження.

Також слід зазначити, що форма нанесених зерен суттєво відмінна у випадках імпульсного та стаціонарного режимів нанесення. В процесі електроосадження в стаціонарному режимі формується осад у вигляді конгломератів зерен різного розміру, в той час як в імпульсному режимі утворюється рівномірна зеренна структура. Форма зерен утворених в процесі електроосадження в стохастичному режимі відмінна тим, що покриття має ділянки як з рівномірно розподіленими зернами, так і з конгломератами зерен.

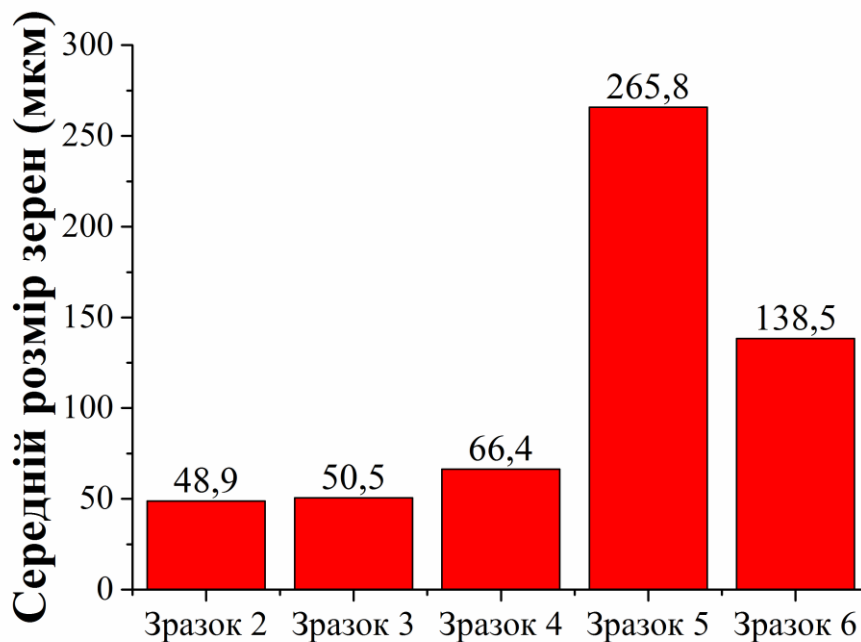


Рис. 4. Гістограма середніх розмірів зерен в Зразках 2-6.

Fig. 4. Histogram of average sizes grains of Samples 2-6

З гістограм розподілу за розмірами видно, що середній розмір зерен в електроосаджених прошарках, що отримані з використанням імпульсного режиму, зростає із збільшенням періоду імпульсів (Зразки 2-4 Рис. 4). Також було встановлено, що середній розмір зерен менший у випадку використання стохастичного методу нанесення (Зразок 6 Рис. 4), ніж у випадку імпульсного методу (Зразок 5 Рис. 4), за однакової середньої густини струму.

3. Висновки

В роботі відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, імпульсних та стохастичному режимах міді на мідні підкладки. Для контролю процесу електроосадження використано розроблений автоматизований програмно-апаратний комплекс.

За допомогою растрової електронної мікроскопії досліджено вплив електроосадження в різних режимах на структуру поверхневих прошарків міді. Якісний розгляд СЕМ-зображень електроосаджених поверхонь показав, що у випадку стохастичного та стаціонарного режимів електроосадження утворюється покриття з більшим розміром зерен ніж у випадках імпульсного осаження.

Також слід зазначити, що форма нанесених зерен суттєво відмінна у випадках імпульсного та стаціонарного режимів нанесення. В процесі електроосадження в стаціонарному режимі формується осад у вигляді конгломератів зерен різного розміру, в той час як в імпульсному режимі утворюється рівномірна зеренна структура. Форма зерен утворених в процесі електроосадження в стохастичному режимі відмінна тим, що покриття має ділянки як з рівномірно розподіленими зернами, так і з конгломератами зерен.

Середній розмір зерен в електроосаджених прошарках, що отримані з використанням імпульсного режиму, зростає із збільшенням періоду імпульсів. Також було встановлено, що середній розмір зерен менший у випадку використання стохастичного методу нанесення, ніж у випадку імпульсного методу, для однакової середньої густини струму.

Список використаної літератури:

1. Morozovych, V. V. Influence of copper pretreatment on the phase and pore formations in the solid phase reactions of copper with tin / V. V. Morozovych, A. R. Honda, Y. O. Lyashenko, Y. D. Korol, O. Y. Liashenko, C. Cserhati, A. M. Gusak // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. – Vol. 40, №12. – P. 1649-1673. Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649>
2. Бельський М. А. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник / М. А. Бельський, А. Ф. Иванов // М.: Металлургия. – 1985. – 292 с. Режим доступу: <https://www.nehudlit.ru/books/detail6841.html>
3. Морозович, В. В. Структурний стан гальваноосаджених прошарків міді / В. В. Морозович, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки*. – 2018. №1, – С.50-59. Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-50-59>
4. Есман, А. К. Использование рентгенографического метода для определения микронапряжений и областей когерентного рассеяния в твердых телах / А. К. Есман, Г. К. Савчук, Н. П. Юркевич, Г. Л. Зыков // Минск : БНТУ. – 2018. Режим доступу: <https://rep.bntu.by/handle/data/48430>
5. Sauchuk, G. K. The teaching of students of the construction engineering specializations using the modern computational structural crystallography / G. K. Sauchuk, N. P. Yurkevich // *Scientific Light*. – 2018. – Vol. 1, №19. – P. 15. Режим доступу: <https://docplayer.ru/47621595-Rentgenovskiy-analiz-mikronapryazheniy-i-razmera-oblastey-kogerentnogo-rasseyaniya-v-polikristallicheskih-materialah.html>
6. Ніколенко Ю. В. Розробка та застосування апаратно-програмного комплексу у правлінні процесом електролітичного осаження міді в режимі стохастичних коливань / Ю. В. Ніколенко, В. А. Дідук, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. – 2016. №1. – С. 27-29. Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>

7. Тютенко В. М.. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стаціонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді / В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук, С. О. Колінко, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. №1. – С. 63-78. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4376>

8. Морозович В. В. Застосування попередньої обробки зображень із растрового електронного мікроскопа для покращення ідентифікації структурних елементів / В. В. Морозович, А. Р. Гонда, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Прикладна математика. Інформатика». – 2017. № 1-2. С. 15-24. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4373>

9. Гонда А. Р. Фрактальна будова електроосаджених у стохастичних режимах прошарків міді та її вплив на фазоутворення в реакціях з оловом / А. Р. Гонда, В. В. Морозович, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія: «Фізико-математичні науки» – 2019. №1. – С. 80-95. Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-80-95>

References

1. Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O., Korol, Y. D., Liashenko, O. Y., Cserhati, C., & Gusak, A. M. (2018). Influence of copper pretreatment on the phase and pore formations in the solid phase reactions of copper with tin. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 40(12), 1649-1673. Retrieved from <https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649>

2. Belenkyi M. A., Ivanov A. F. (1985). Electrodeposition of metal coatings: Handbook. Moscow: Metallurgy (in Rus). Retrieved from <https://www.nehudlit.ru/books/detail6841.html>

3. Morozovych, V. V., Korol, Y. D., Lyashenko, Y. O. (2018). Structural state of electrodeposited copper layers. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), (1), 50-59. Retrieved from <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-50-59>

4. Yesman, A. K., Savchuk, G. K., Yurkevich, N. P., & Zykov, G. L. (2018). Use of the X-ray Method for Determination of Microstresses and Coherent Scattering Regions in Solids. (in Rus). Retrieved from <https://rep.bntu.by/handle/data/48430>

5. Shtol'ts A. K., Medvedev A. I., Kurbatov L. V. (2005). X-ray analysis of microstresses and the size of the regions of coherent scattering in polycrystalline materials. *Yekaterinburg: GOU-VPO-UTTU-UPI* (Yekaterinburg: GO-WEI USTU), 16-17. – Retrieved from <https://docplayer.ru/47621595-Rentgenovskiy-analiz-mikronapryazheniy-i-razmera-oblastey-kogerentnogo-rasseyaniya-v-polikristallicheskih-materialah.html>

6. Nikolenko Yu. V., Diduk V. A., Korol Ya. K., Lyashenko Yu. O. (2016). Development and application of the hardware and software complex in the board by the process of electrolytic deposition of copper in the mode of stochastic oscillations. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), 1, 27-29. Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>

7. Tiutenko V. M., Morozovych V. V., Diduk V. A., Kolinko S. O., Liashenko Yu. O. (2017). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), (1), 63-78. Retrieved from <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4376>

8. Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O. (2017) Application of raster electron microscope image pre-processing to improve the identification of structural elements. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Prykladna matematika. Informatyka»*

(Bulletin of Cherkasy University. Series " Applied Mathematics. Computer Science ") (1-2). pp. 15-24. Retrieved from <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4373>

9. Honda, A. R., Morozovych, V. V., Korol Ya. K., Lyashenko Yu. O. (2019). Fractal structure of electrodeposited copper in stochastic regimes and its effect on phase formation in tin reactions. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), (1), 80-95. Retrieved from <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-80-95>

V. V. Morozovych

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
vladmorozua@gmail.com

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Associate Professor,
Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational
Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
lyashenko.yuriy@gmail.com

**MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF GALVANIZED COPPER LAYERS IN
INHOMOGENEOUS REGIMES**

The microstructure of copper layers obtained by electrodeposition in stationary, pulsed and stochastic modes on copper substrates was studied by means of scanning electron microscopy. It was found that the shape of the applied grains differs significantly in the case of pulsed and stationary application modes.

The technology of production of electrodeposited layers in stationary, pulse and stochastic modes of copper on copper substrates is worked out in the work. The developed automated software and hardware complex was used to control the electrodeposition process.

The effect of electrodeposition in different modes on the structure of copper surface layers was investigated using scanning electron microscopy. Qualitative examination of SEM images of electrodeposited surfaces showed that in the case of stochastic and stationary modes of electrodeposition, a coating with a larger grain size is formed than in the case of pulsed deposition.

It should also be noted that the shape of the applied grains is significantly different in the case of pulsed and stationary application modes. In the process of electrodeposition in the stationary mode, sediment is formed in the form of conglomerates of grains of different sizes, while in the pulse mode, a uniform grain structure is formed. The shape of the grains formed in the process of electrodeposition in the stochastic mode is different in that the coating has areas with evenly distributed grains and conglomerates of grains.

The average grain size in the electrodeposited layers obtained using the pulse mode increases with increasing pulse period. It was also found that the average grain size is smaller in the case of the stochastic application method than in the case of the pulsed method, for the same average current density

Keywords: electrodeposition, scanning electron microscopy, copper, grains, polarization curve, pulse mode.

Одержано редакцією 08.09.2021

Прийнято до друку 12.10.2021

ORCID: 0000-0001-8246-2679

С. В. Корнієнко

кандидат фіз.-мат. наук, доцент, ННІ ІНФОТЕХ
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
semen@phys.cdu.edu.ua

УДК 538.9

PACS 05.70.Np, 61.72.Bb, 61.72.jd,
66.30.Dn, 66.30.Ny

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-74-89

МОДЕЛЮВАННЯ ПОРОУТВОРЕННЯ ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ У БІНАРНІЙ СИСТЕМІ

В роботі запропонована удосконалена модель пороутворення в бінарній системі під час реакційної дифузії. Пори виникають з певною періодичністю біля міжфазної границі, де існує пересичення по вакансіям внаслідок різних рухливостей компонентів. В об'ємі нової фази вони рухаються разом з кристалічною ґраткою, змінюючись за розміром. Модель враховує вплив на пороутворення дії джерел/стоків нерівноважних вакансій розташованих, як в об'ємі фази, так і на її міжфазних границях. Результати моделювання показують, що розподіл пор за розмірами вздовж дифузійної зони, та їх максимальний розмір суттєво залежать від того, на скільки ефективно працюють джерела/стоки вакансій різних видів.

Ключові слова: пора, розподіл пор за розмірами, нерівноважні вакансії, реакційна дифузія, бінарна система.

Вступ

Утворення пор, яке нерідко відбувається під час взаємної та реакційної дифузії, негативно впливає на механічні та електротехнічні властивості матеріалів. Уже тривалий час ця проблема залишається актуальною для люттєвих з'єднань у мікроелектроніці [1-5]. В процесі дифузії, що відбувається за вакансійним механізмом, при суттєвій різниці між власними коефіцієнтами дифузії атомів, у дифузійній зоні виникають області де концентрація вакансій відмінна від рівноважної (з пересичення і недосичення вакансіями). Система буде поступово переходити до стану з рівноважною концентрацією вакансій, шляхом народження/зникнення надлишкових вакансій. Цей процес відбувається на джерелах/стоках вакансій, у ролі яких виступають дислокації, міжфазні та міжзеренні границі, мікропори. Вплив ефективності роботи джерел/стоків вакансій на кінетику росту фази, та на морфологію дифузійної зони проаналізовано в роботах [6-12]. Експериментальні факти про зникнення вже існуючих пор та появу і ріст нових, можуть слугувати підтвердженням дії пор в якості джерел/стоків вакансій. На основі наведених вище міркувань, при побудові моделі пороутворення, вважалось, що нові пори з'являються там, де є пересичення по вакансіям, оскільки вони слугують стоками для нерівноважних вакансій.

Метою роботи є дослідити пороутворення під час реакційної дифузії у бінарній системі за допомогою нової комп'ютерної моделі, яка є подальшим розвитком попередніх досліджень [13,14].

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України, згідно з держбюджетною темою «Сингулярні розв'язки рівнянь математичної фізики в анізотропних і неоднорідних середовищах, моделювання процесів дифузії та абсорбції» (№ державної реєстрації 0119U100421).

1. Дифузійний ріст фази α .

В якості модельної системи розглянемо бінарну дифузійну пару, що складається з чистих взаємно нерозчинних компонентів А і В. При ізотермічному відпалюванні на границі А|В росте проміжна фаза α . Дифузія відбувається за вакансійним механізмом. Джерела/стоки вакансій діють, як на міжфазних границях, так і в об'ємі фази α . Припускаємо, що атоми сорту А мають більший власний коефіцієнт дифузії ніж атоми сорту В ($D_A > D_B$), тому результуючий потік речовини в системі відліку кристалічної ґратки буде направлений вздовж вісі ОХ, а результуючий потік вакансій – в протилежний бік (Рис. 1).

Опис росту фази α , починаємо з моменту, коли вона вже має вигляд суцільного прошарку. Потіки речовини можна розглядати тільки в фазі α , нехтуючи ними в інших частинах дифузійної пари, оскільки вважаємо, що компоненти А і В взаємно нерозчинні.

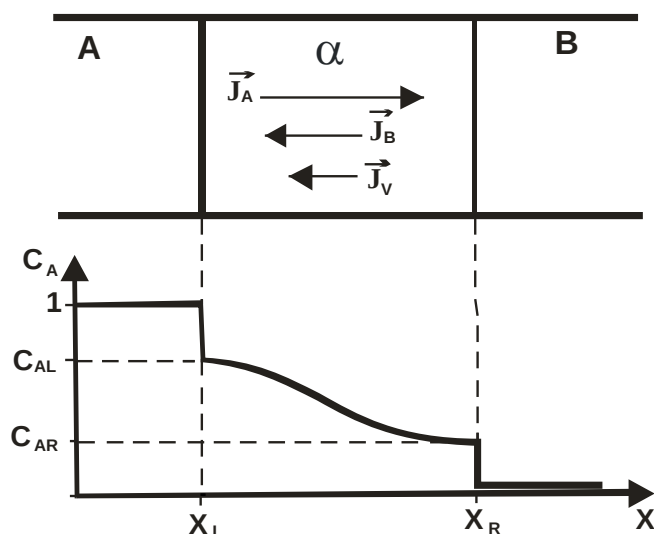


Рис. 1. Концентраційний профіль компоненту А у фазі α .
Fig. 1. The concentration profile of component A in the phase α .

Швидкість росту товщини фази α описує рівняння:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{1}{c_A c_B} \Omega J_A; \quad (1)$$

де J_A – потік компоненту А у фазі α відносно лабораторної системи відліку; Δx – ширина фази α ; Ω – об'єм що припадає на один атом.

Запишемо рівняння для потоку компонента А у фазі α з урахуванням існування нерівноважних вакансій [10]:

$$\Omega J_A = -\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{(\tilde{D} - D_{NG}) D_V}{(D_A - D_B)} \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (2)$$

де c_A , c_B , c_V – концентрація компонентів А, В і вакансій (середнє значення) у фазі α , відповідно; D_A , D_B – парціальні коефіцієнти дифузії компонентів А і В у фазі α ; D_V – коефіцієнти дифузії вакансій у фазі α ; $\frac{\partial c_A}{\partial x}$, $\frac{\partial c_B}{\partial x}$, $\frac{\partial c_V}{\partial x}$ – градієнти концентрації елементів А, В і вакансій відповідно; $\tilde{D}$ – коефіцієнт взаємної дифузії по Даркену ($\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A$); D_{NG} – коефіцієнт дифузії Назарова-Гурова ($D_{NG} = \frac{D_A D_B}{(c_A D_A + c_B D_B)}$).

Вважаємо, що D_A , D_B , D_V не залежать від координати.

Запишемо рівняння балансу для вакансій в об'ємі фази α :

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{\partial(\Omega j_V)}{\partial x} - \frac{(c_V - c_V^{eq})}{\tau_{vg}}, \quad (3)$$

де j_V - потік вакансій у фазі α відносно системи відліку кристалічної ґратки; c_V - концентрація вакансій в даній точці середовища; c_V^{eq} - рівноважна концентрація вакансій; Ω - об'єм, що припадає на одну вакансію (атом); τ_{vg} - час релаксації вакансій у об'ємі фази α .

Вираз для j_V має наступний вигляд [10]:

$$\Omega j_V = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_V \frac{\partial c_V}{\partial x}. \quad (4)$$

Введемо позначення для пересичення по вакансіям:

$$(c_V - c_V^{eq}) = U. \quad (5)$$

З (5) впливають наступні співвідношення: $\frac{\partial c_V}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x}$, $\frac{\partial^2 c_V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$.

Припустимо, що для вакансій виконується умова квазістаціонарності, тобто зміна c_V буде достатньо повільною $\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0$. Перепишемо рівняння (3), з урахуванням умови квазістаціонарності для вакансій, використовуючи рівняння (4) та позначення (5):

$$(D_A - D_B) \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - D_V \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = -\frac{U}{\tau_{vg}} \quad (6)$$

Будемо вважати, що потік компонента А відносно лабораторної системи відліку є постійним вздовж всієї фази α , тобто $\frac{\partial J_A}{\partial x} = 0$. За цієї умови з рівняння (2) отримаємо наступне співвідношення:

$$-\tilde{D} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{(\tilde{D} - D_{NG}) D_V}{(D_A - D_B)} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 0. \quad (7)$$

З рівнянь (6) і (7) отримуємо рівняння для пересичення по вакансіям U у фазі α :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{U}{L_V^2} \quad (8)$$

де L_V - характерна довжина для вакансій у об'ємі фази α ($L_V^2 = (D_{NG} D_V \tau_{vg}) / \tilde{D}$)

Розв'язок рівняння (8) представимо наступним чином:

$$U = M e^{\frac{x}{L_V}} + N e^{-\frac{x}{L_V}}, \quad (9)$$

де M і N - константи.

Використовуючи розв'язок (9) отримаємо з (5) та (7) вирази для градієнтів концентрації вакансій та компонента А у фазі α :

$$\frac{\partial c_V}{\partial x} = \frac{1}{L_V} \left(M e^{\frac{x}{L_V}} - N e^{-\frac{x}{L_V}} \right). \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial x} = & \frac{\Delta c}{\Delta x} + \frac{D_V (\tilde{D} - D_{NG})}{\tilde{D} (D_A - D_B)} \frac{1}{L_V} \left(M e^{\frac{x}{L_V}} - N e^{-\frac{x}{L_V}} \right) - \\ & - \frac{D_V (\tilde{D} - D_{NG})}{\tilde{D} (D_A - D_B)} \frac{1}{\Delta x} \left(M \left(e^{\frac{\Delta x}{L_V}} - 1 \right) + N \left(e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} - 1 \right) \right). \end{aligned} \quad (11)$$

де Δx - ширина фази α ; Δc - концентраційний інтервал гомогенності фази α по компоненту А.

Для знаходження констант M та N запишемо рівняння балансу для вакансій на міжфазних границях (лівій – L, правій - R) у фазі α (за умови квазістаціонарності $\frac{\partial c_V}{\partial t} = 0$):

$$\begin{aligned} L: \quad \frac{\Omega j_V}{\delta} &= -\frac{U}{\tau_{VL}}; \\ R: \quad \frac{\Omega j_V}{\delta} &= \frac{U}{\tau_{VR}}. \end{aligned} \quad (12)$$

де τ_{VL} , τ_{VR} – час релаксації вакансій у фазі α на лівій та правій міжфазних границях, відповідно; δ – ширина границі (область фази α , для якої записуються рівняння (12)).

Підставимо у рівняння (12) вираз для потоку вакансій (4) з урахуванням (10), (11):

$$\begin{aligned} L: \quad (D_A - D_B) \frac{\partial c_A(x_L)}{\partial x} - \frac{D_V}{L_V} \left(Me^{\frac{x_L}{L_V}} - Ne^{-\frac{x_L}{L_V}} \right) &= -\frac{\delta}{\tau_{VL}} \left(Me^{\frac{x_L}{L_V}} + Ne^{-\frac{x_L}{L_V}} \right); \\ R: \quad (D_A - D_B) \frac{\partial c_A(x_R)}{\partial x} - \frac{D_V}{L_V} \left(Me^{\frac{x_R}{L_V}} - Ne^{-\frac{x_R}{L_V}} \right) &= \frac{\delta}{\tau_{VR}} \left(Me^{\frac{x_R}{L_V}} + Ne^{-\frac{x_R}{L_V}} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Визначимо константи M і N , розв'язуючи систему рівняння (13) та (11).

$$\begin{aligned} M &= \frac{P \frac{(D_A - D_B)}{D_V} \Delta c}{\left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right) \left[P \left(e^{\frac{\Delta x}{L_V}} - 1 \right) + \left(e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} - 1 \right) \right] + \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x}{L_V} (P-1) - \frac{\delta \Delta x}{L_L^2} (P+1)}; \\ N &= \frac{\frac{(D_A - D_B)}{D_V} \Delta c}{\left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right) \left[P \left(e^{\frac{\Delta x}{L_V}} - 1 \right) + \left(e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} - 1 \right) \right] + \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x}{L_V} (P-1) - \frac{\delta \Delta x}{L_L^2} (P+1)}; \\ \text{де } P &= \frac{\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} \right) + \delta \left(\frac{L_V}{L_R^2} e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} + \frac{L_V}{L_L^2} \right)}{\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \left(1 - e^{\frac{\Delta x}{L_V}} \right) - \delta \left(\frac{L_V}{L_R^2} e^{\frac{\Delta x}{L_V}} + \frac{L_V}{L_L^2} \right)}; \end{aligned} \quad (14)$$

L_L - характерна довжина для вакансій на лівій границі фази α ($L_L^2 = D_V \tau_{VL}$);

L_R - характерна довжина для вакансій на правій границі фази α ($L_R^2 = D_V \tau_{VR}$).

Отримані вирази для констант M та N дають можливість розраховувати не лише ширину фази α , але і потік вакансій, та пересичення по вакансіям у різних точках дифузійної зони в середині цієї фази - величин необхідних для моделювання процесу пороутворення.

2. Модель пороутворення.

Пороутворення відбувається під час реакційної дифузії в бінарній системі. Математична модель, що описує ріст нової фази α в процесі реакційної дифузії розглянута вище. Вважається, що пори виникають в тій частині дифузійної зони, де

існує пересичення по вакансіям. Вони слугують додатковими стоками нерівноважних вакансій (F-стоки). В розглядуваній модельній системі результуючий потік вакансій направлений у бік більш рухливого компоненту А, тому у фазі α на міжфазній границі $A|\alpha$ виникає область, де існує додатне пересичення по вакансіям. При моделюванні процесу пороутворення в цю область фази α вводимо з певною періодичністю нові пори, слідкуючи за подальшою зміною їх розміру і положення у дифузійній зоні.

Основні наближення моделі пороутворення:

1. Пори мають сферичну форму.
2. Пори не взаємодіють між собою.
3. Наявність пор не змінює дифузійного потоку компонентів у дифузійній зоні.
4. Перша пора у системі з'являється, коли ширина фази α досягне певного значення Δx_K . Розрахунок зміни ширини фази α з часом проводиться за рівняннями (1), (2), (10), (11), (14).
5. Після появи, пора має початковий радіус R_0 і початкову координату x_0 . Координата пори у дифузійній зоні визначається відносно лівої гранці фази α (Рис.2).

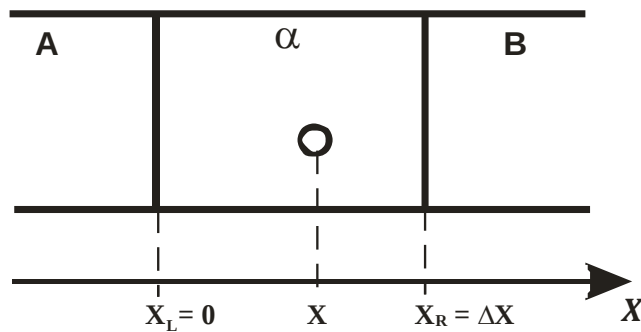


Рис. 2. Розташування пори у фазі α .
Fig. 2. The void location in the phase α .

6. Пора рухається всередині фази разом з кристалічною ґраткою в її околі. Швидкість її руху в лабораторній системі відліку буде рівна швидкості течії кристалічної ґратки – швидкості Кіркендала:

$$V_K = \Omega \cdot j_V,$$

де V_K – швидкість Кіркендала; j_V – потік вакансій в фазі α , Ω – об'єм, що припадає на один атом. Потік вакансій j_V розраховується за рівнянням (4).

7. Швидкість зміни розміру пори розраховується за наступним співвідношенням [11]:

$$\frac{dR}{dt} = D_V \frac{(c_V - c_V^{eq})}{R},$$

де R – радіус пори, c_V – концентрація вакансій в точці середовища, де розташована пора; c_V^{eq} – рівноважна концентрація вакансій. Пересичення по вакансіям - $(c_V - c_V^{eq})$ розраховується за рівнянням (9).

8. Нова пора у системі з'являється на міжфазній границі $A|\alpha$ кожного разу, коли ширина фази збільшиться на певну фіксовану величину (Δh) від моменту появи останньої пори. Розмір і положення у дифузійній зоні нової пори визначаються у відповідності до пунктів 5-7.

3. Результати комп'ютерного моделювання.

У відповідності до розробленої моделі пороутворення у фазі α біля її лівої границі виникає пора, яка і з плином часу переміщується в глибину об'єму. По мірі руху пори всередині фази α концентрація вакансій в її околі змінюється. Поки пора знаходиться в тій частині дифузійної зони де існує додатне пересичення по вакансіям (концентрація вакансій більша за рівноважну) вона росте. Коли пора входить в область де концентрація вакансій рівноважна, тобто пересичення рівне нулю, ріст припиняється і її розмір залишається незмінним. Якщо в місці розташування пори пересичення по вакансіям стає від'ємним (концентрація вакансій менша за рівноважну), вона починає зменшуватись. Джерела/стоки вакансій діють, як на границях фази α (на лівій границі – стоки, на правій - джерела), так і в її об'ємі. Ефективність їх роботи визначає певний параметр - час релаксації вакансій, чим меншим є його значення, тим краще працюють відповідні джерела/стоки вакансій.

Нові пори з'являються з певною регулярністю у фазі α біля її лівої границі. Через певний час експерименту, в результаті чисельних розрахунків, отримуємо набір пор різного розміру розташованих вздовж дифузійної зони (Рис.3). Кожна точка на графіку - це пора певного розміру розташована всередині фази α (координата відносно вісі $X / \Delta X$ - відстань від лівої границі фази до пори; координата відносно вісі R / R_0 - радіусу пори). Пора зникає, якщо її радіус став меншим початкового значення R_0 . По мірі росту фази α змінюється і розподіл концентрації нерівноважних вакансій в дифузійній зоні (Рис.4).

Чисельні розрахунки проводились при наступних параметрах системи: $D_v = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_A = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_B = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$; $c_A = 0.7$; $c_B = 0.3$; $\Delta c = 0.01$; $R_0 = 10^{-9}$; $\Delta x_0 = 10^{-8} \text{ м}$, $\Delta x_K = 10^{-7} \text{ м}$; $\Delta h = 10^{-8} \text{ м}$ $x_0 = 10^{-10} \text{ м}$.

Розглянемо наступні випадки:

I) Джерела/стоки вакансій ефективно працюють лише на правій границі фази α : $\tau_{vg} = 10^{-2} \text{ с}$; $\tau_{vl} = 10^{-2} \text{ с}$, $\tau_{vr} = 10^{-5} \text{ с}$. На лівій границі, де стоки працюють слабо, виникає значне додатне пересичення по вакансіям, яке сприяє росту пор. З плином часу кількість пор у системі збільшується, а пересичення по вакансіям зменшується (Рис.3, Рис.4).

II) Джерела/стоки вакансій ефективно працюють лише на лівій границі фази α : $\tau_{vg} = 10^{-2} \text{ с}$; $\tau_{vl} = 10^{-5} \text{ с}$, $\tau_{vr} = 10^{-2} \text{ с}$. Додатне пересичення по вакансіям на лівій границі є суттєво меншим ніж у передньому випадку, оскільки стоки працюють добре, тому повільніше відбувається ріст пор, і меншим є максимальний радіус пори (Рис.5). Пересичення по вакансіях на лівій границі спочатку зростає, а потім зменшується (Рис.6).

III) Джерела/стоки вакансій ефективно працюють, як в об'ємі фази α , так і на її правій границі: $\tau_{vg} = 10^{-5} \text{ с}$; $\tau_{vl} = 10^{-2} \text{ с}$, $\tau_{vr} = 10^{-5} \text{ с}$. Отриманий розподіл пор за розмірами значно відрізняється від випадків I) та II). Переважна більшість пор, що існують у системі, має однаковий розмір (Рис.7). З часом кількість пор зростає, але їх максимальний радіус залишається незмінним. Такі особливості розподілу обумовлені тим, що з самого початку процесу встановлюється рівноважна концентрація вакансій майже у всьому об'ємі фази, за виключенням вузьких зон біля її лівої і правої границь (Рис.8). Подібні результати (розподіл пор за розмірами, пересичення по вакансіях у фазі α) отримуємо і для інших випадків, коли джерела/стоки вакансій ефективно працюють в об'ємі фази α ($\tau_{vg} \ll \tau_{vr}$, $\tau_{vl} \ll \tau_{vr}$) та ($\tau_{vg} \ll \tau_{vr}$, $\tau_{vg} \ll \tau_{vl}$).

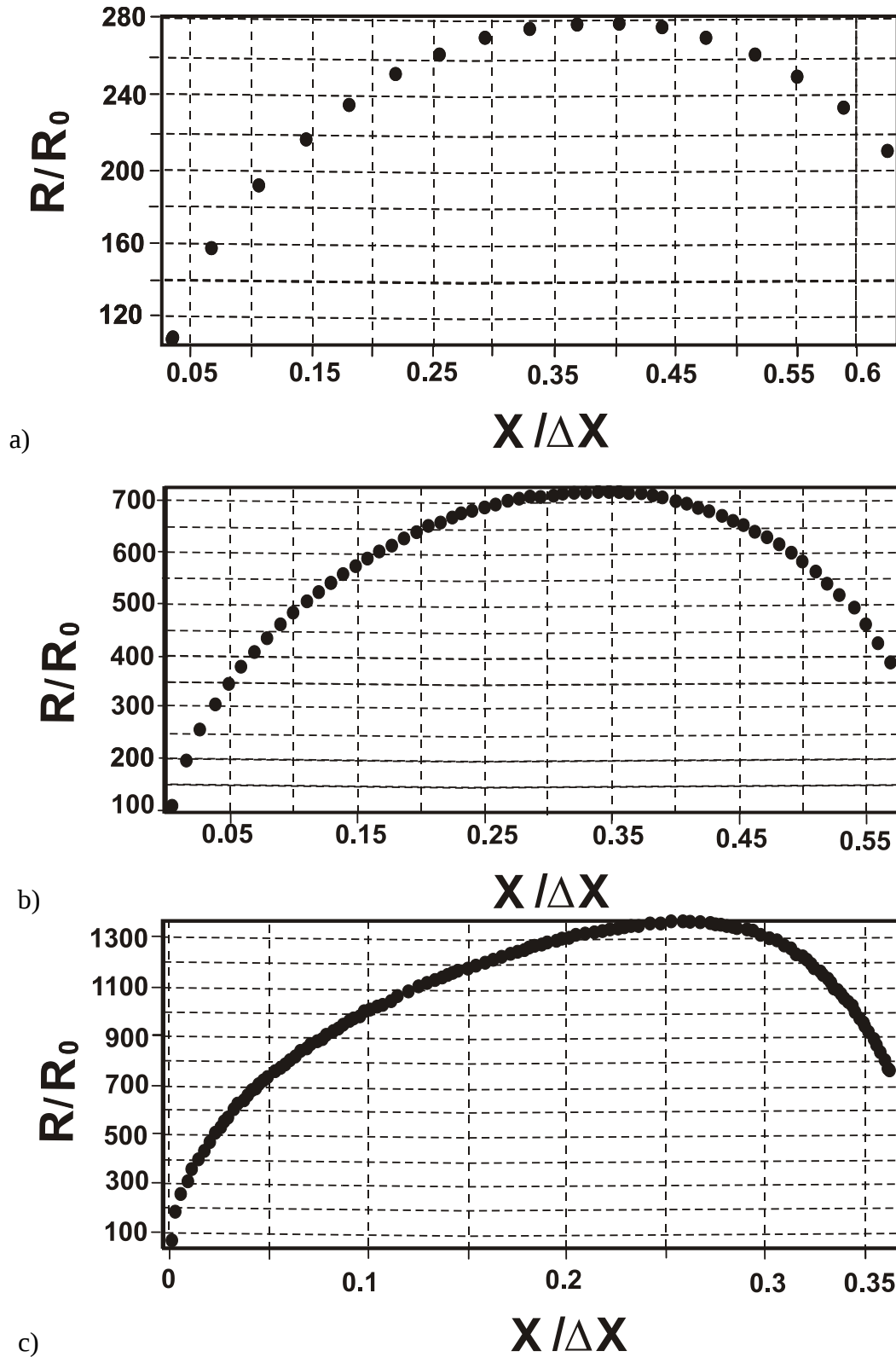


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами у фазі α (випадок I).
 a) $t=10^3$ с; b) $t=10^4$ с; c) $t=10^5$ с (R - радіус пори, $R_0 = 10^{-9}$ м; X - координата пори;
 ΔX - ширина фази α ; t – час експерименту).
 Fig. 3. The void size distribution in the phase α (case I).
 a) $t=10^3$ s; b) $t=10^4$ s; c) $t=10^5$ s (R - void radius, $R_0 = 10^{-9}$ m; X - void coordinate;
 ΔX - width of the phase α ; t –experiment time).

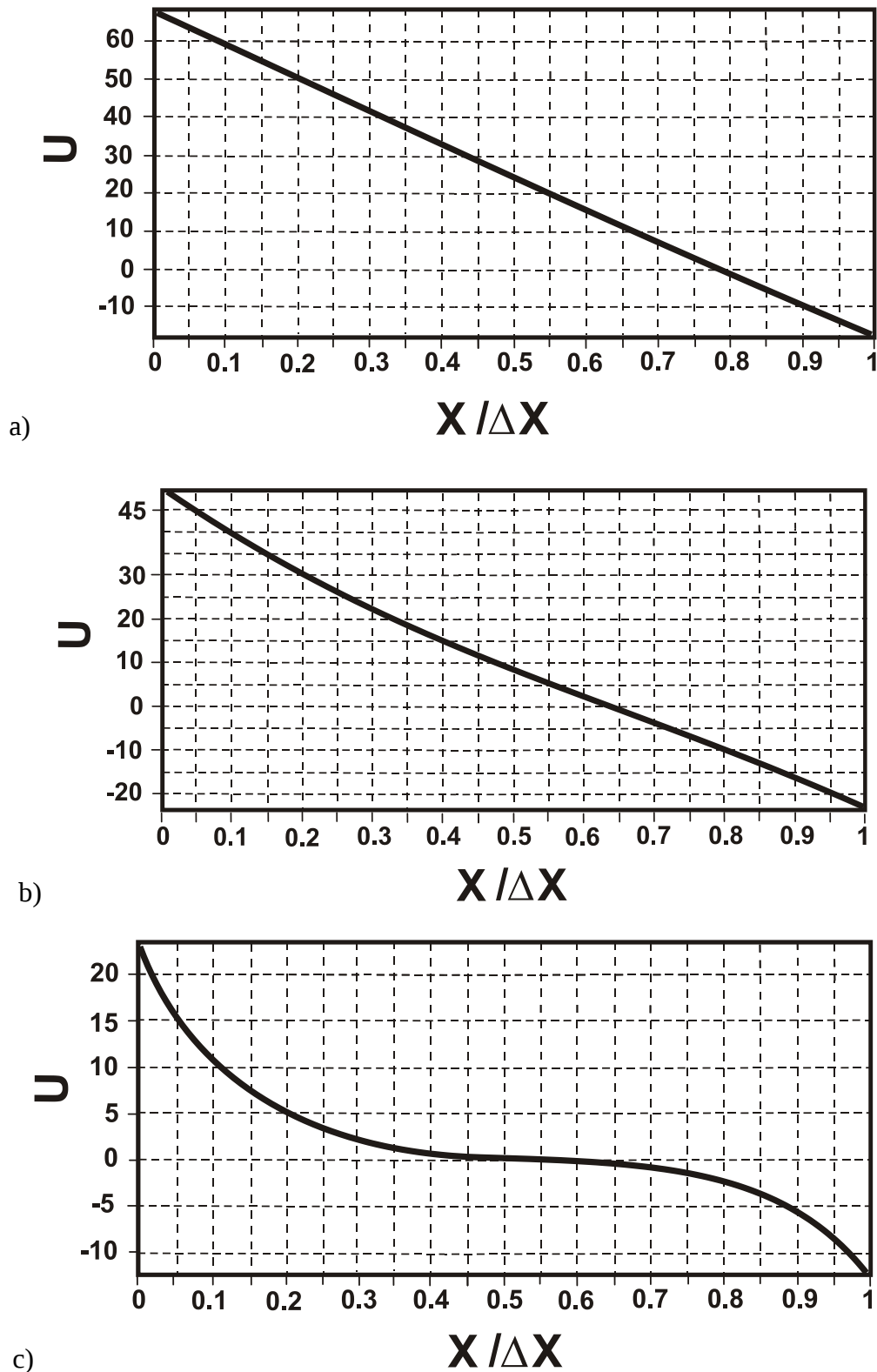


Рис. 4. Пересичення по вакансіям у фазі α (випадок I).
 a) $t=10^3$ с; b) $t=10^4$ с; c) $t=10^5$ с ($U = (c_v - c_v^{eq}) \cdot 10^8$ - пересичення по вакансіям;
 X - координата пори; ΔX - ширина фази α ; t – час експерименту).
 Fig. 4. The vacancy supersaturation in the phase α (case I).
 a) $t=10^3$ s; b) $t=10^4$ s; c) $t=10^5$ s ($U = (c_v - c_v^{eq}) \cdot 10^8$ -vacancy supersaturation ;
 X - void coordinate; ΔX - width of the phase α ; t – experiment time).

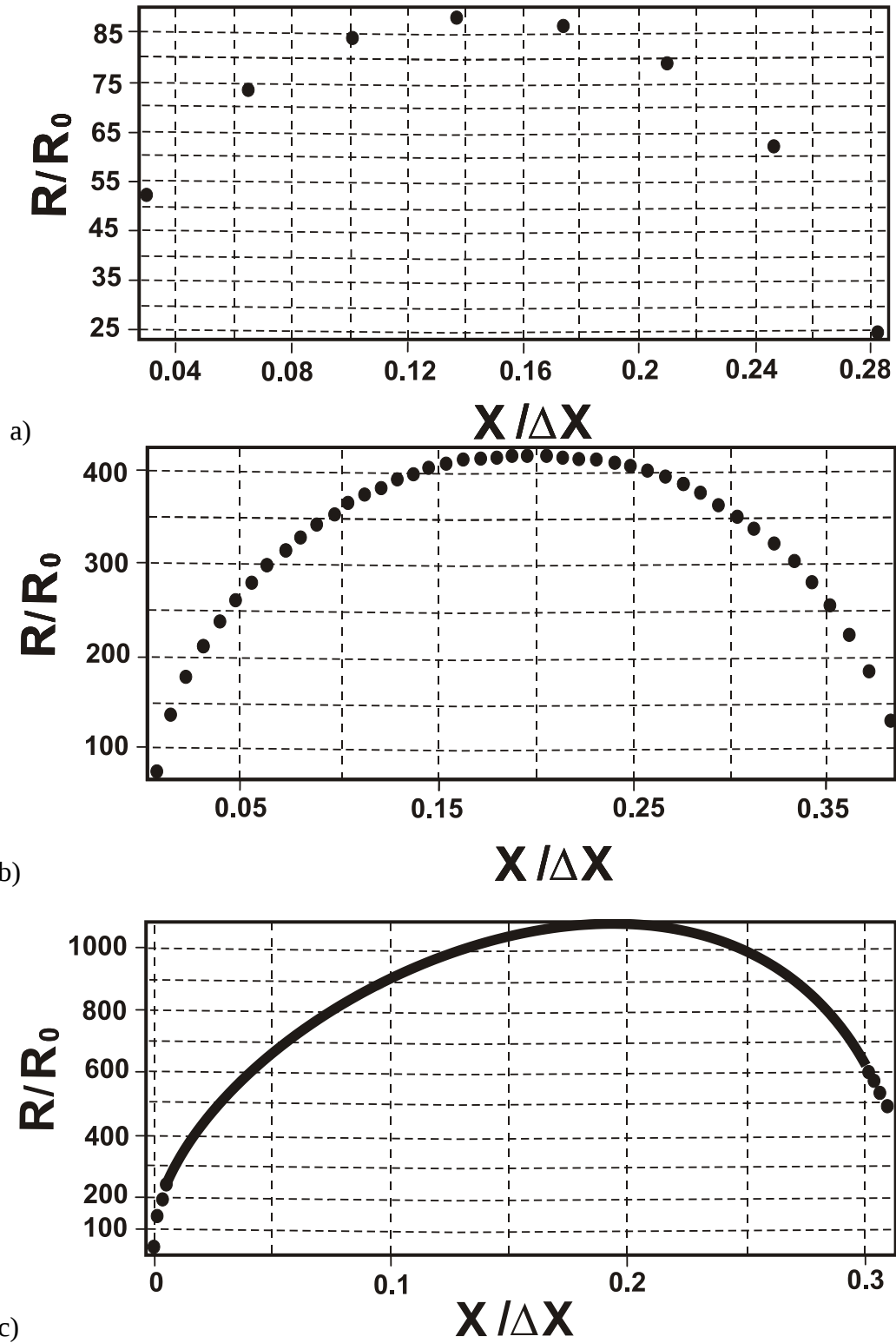
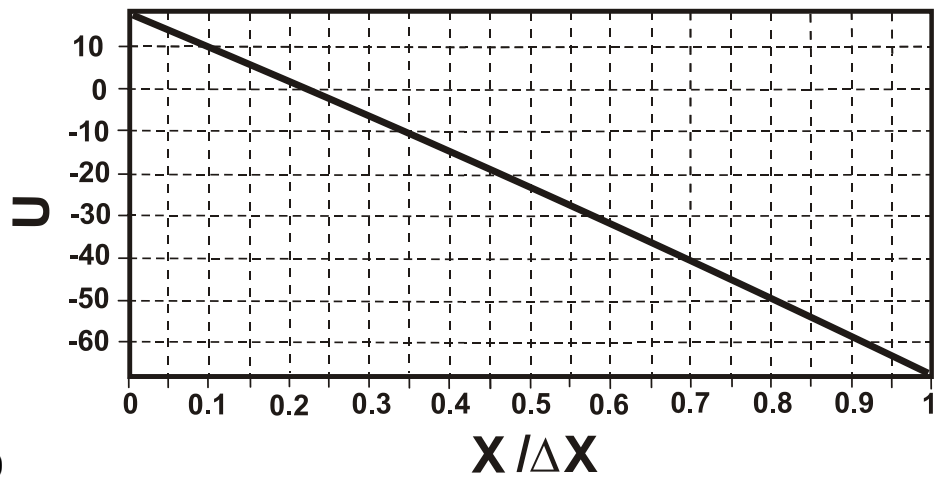
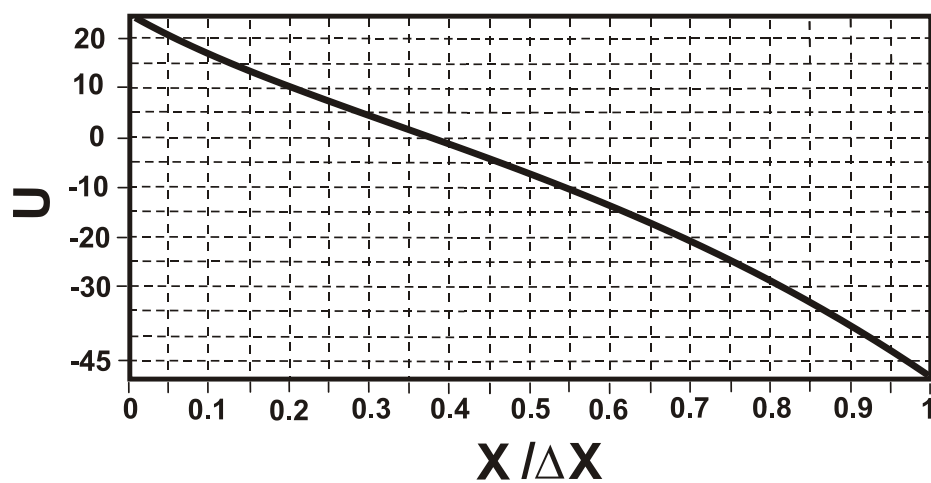


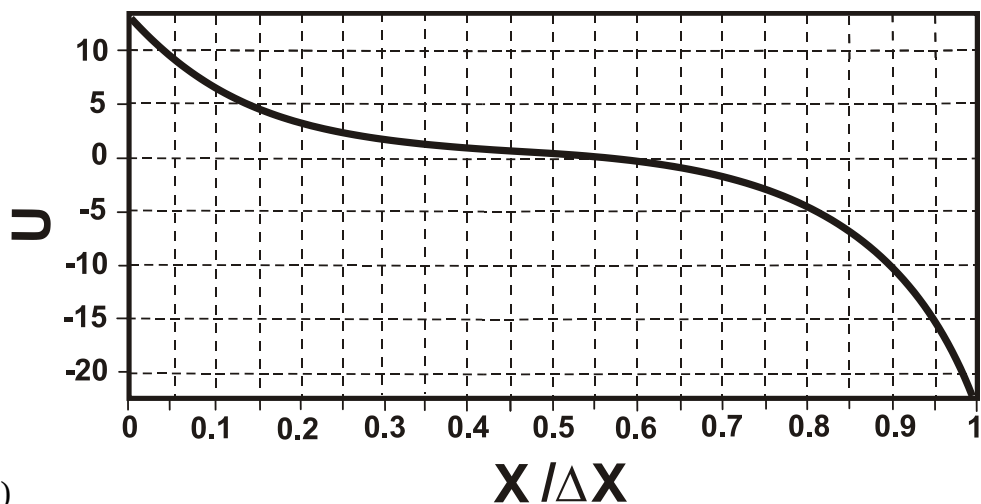
Рис. 5. Розподіл пор за розмірами у фазі α (випадок II).
 a) $t=10^3$ с; b) $t=10^4$ с; c) $t=10^5$ с (R - радіус пори, $R_0 = 10^{-9}$ м; X - координата пори; ΔX - ширина фази α ; t – час експерименту).
 Fig. 5. The void size distribution in the phase α (case II).
 a) $t=10^3$ s; b) $t=10^4$ s; c) $t=10^5$ s (R - void radius, $R_0 = 10^{-9}$ m; X - void coordinate; ΔX - width of the phase α ; t –experiment time).



a)



b)



c)

Рис. 6. Пересичення по вакансіям у фазі α (випадок II).

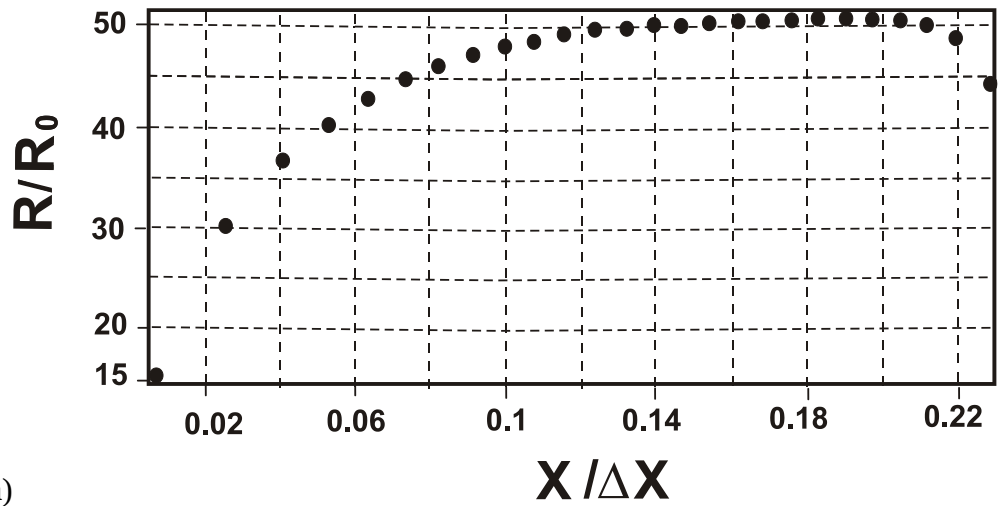
a) $t=10^3$ c; b) $t=10^4$ c; c) $t=10^5$ c ($U = (c_V - c_V^{eq}) \cdot 10^8$ - пересичення по вакансіям;

X - координата пори; ΔX - ширина фази α ; t – час експерименту).

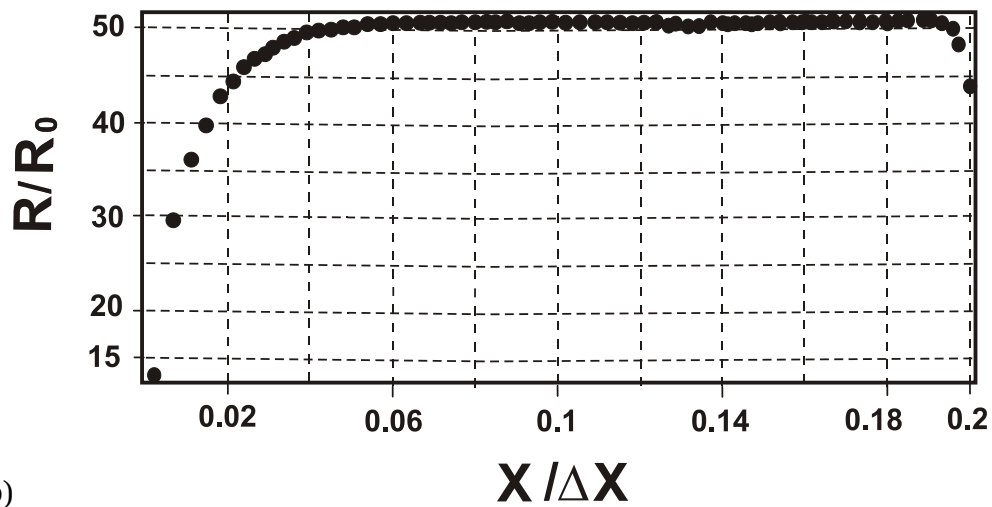
Fig. 6. The vacancy supersaturation in the phase α (case II).

a) $t=10^3$ s; b) $t=10^4$ s; c) $t=10^5$ s ($U = (c_V - c_V^{eq}) \cdot 10^8$ -vacancy supersaturation;

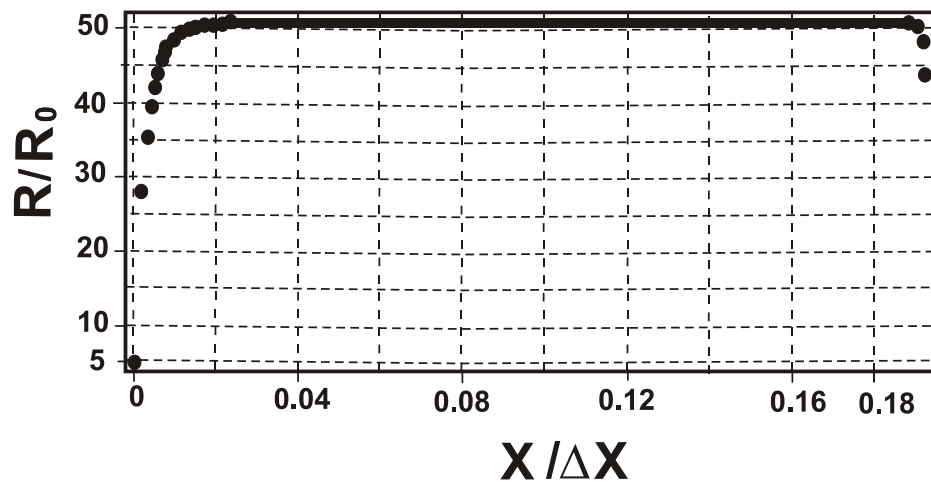
X - void coordinate; ΔX - width of the phase α ; t – experiment time).



a)



b)



c)

Рис. 7. Розподіл пор за розмірами у фазі α (випадок III).

a) $t=10^3$ с; б) $t=10^4$ с; в) $t=10^5$ с (R - радіус пори, $R_0 = 10^{-9}$ м; X - координата пори; ΔX - ширина фази α ; t – час експерименту).

Fig. 7. The void size distribution in the phase α (case III).

a) $t=10^3$ s; б) $t=10^4$ s; в) $t=10^5$ s (R - void radius, $R_0 = 10^{-9}$ m; X - void coordinate; ΔX - width of the phase α ; t —experiment time).

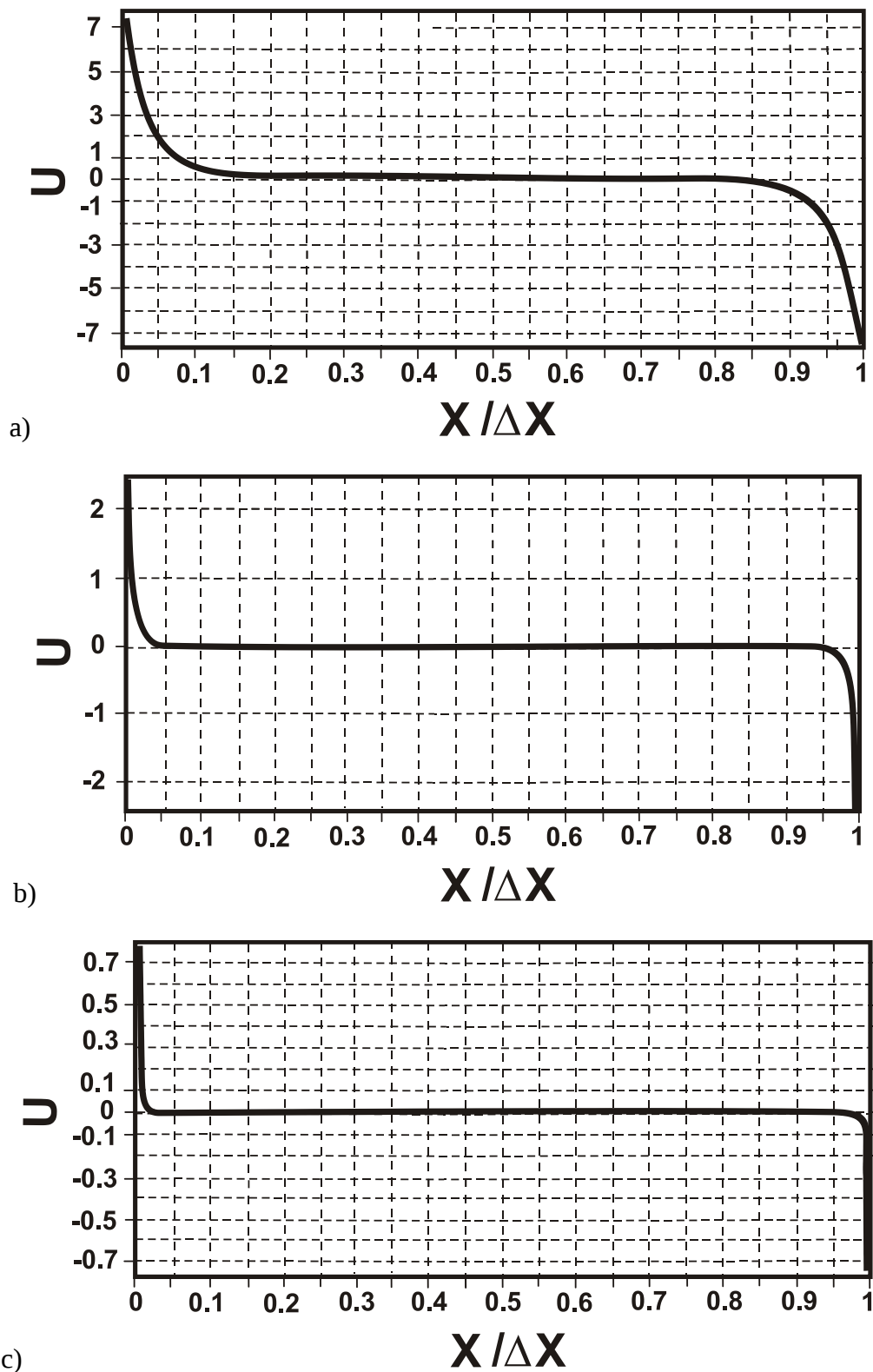


Рис. 8. Пересичення по вакансіям у фазі α (випадок III)

a) $t=10^3$ c; b) $t=10^4$ c; c) $t=10^5$ c ($U = (c_V - c_V^{eq}) \cdot 10^8$ - пересичення по вакансіям;
 X - координата пори; ΔX - ширина фази α ; t - час експерименту).

Fig. 8. The vacancy supersaturation in the phase α (case III).

a) $t=10^3$ s; b) $t=10^4$ s; c) $t=10^5$ s ($U = (c_V - c_V^{eq}) \cdot 10^8$ -vacancy supersaturation ;
 X - void coordinate; ΔX - width of the phase α ; t - experiment time).

4. Висновки

Шляхом комп'ютерного моделювання проведено дослідження впливу на кінетику пороутворення при реакційної дифузії у бінарній системі джерел/стоків вакансій двох видів (в залежності від місця їх розташування: в об'ємі фази, та на її міжфазних границях). У разі ефективної роботи джерел/стоків вакансій тільки на границях (їх дія в об'ємі фази заморожена) отримуємо значне пересичення по вакансіях в дифузійній зоні, що призводить до швидкого росту пор, та існування суттєвого розкиду пор за розмірами. Якщо добре працюють джерела/стоки вакансій в об'ємі (ефективність їх роботи на границях в цьому випадку не впливає на результат), то відразу майже скрізь у системі встановлюється рівноважна концентрація вакансій, в наслідок чого пори виростають до розмірів, які суттєво менші у порівняння з попереднім випадком, а переважна їх більшість має однакові (максимальні) розміри.

Список використаної літератури:

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – P. 5451 – 5473. Режим доступу: <https://doi.org/10.1063/1.1611263>
2. Chang, Y. W. et al. Study of electromigration-induced formation of discrete voids in flip-chip solder joints by in-situ 3D laminography observation and finite-element modeling // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 117. – P. 100–110. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.059>
3. Yuan-Wei Chang, Yin Cheng, Lukas Helfen, Feng Xu, Tian Tian, et al. Electromigration Mechanism of Failure in Flip-Chip Solder Joints Based on Discrete Void Formation// Scientific Reports. - 2017. – Vol. 7. – P. (17950)1-16. Режим доступу: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06250-8>
4. R. An, Y. Tian, R. Zhang, C. Wang Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints//J Mater Sci: Mater. Electron – 2015. – Vol.26. – P. 2674 – 2681. Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2736-6>
5. Hsuan-Ling Hsu, Hsuan Lee, Chi-Wei Wang, Chenju Liang, Chih-Ming Chen Impurity evaporation and void formation in Sn/Cu solder joints// Materials Chemistry and Physics. -2019. – Vol. 225. – P. 153-158. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.036>
6. Gusak, A. M. Moving interphase interfaces as vacancy generators, vacancy gradients, nonparabolic growth and all that // The Minerals, Metals & Materials Society. – 1994. – P. 1133-1138. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.au/id/eprint/2169>
7. Gusak A., Kornienko S., Lutsenko G. Nonequilibrium vacancies in nanosystems // Defect and Diffusion Forum – 2007. – Vol.264. – P. 109-116 Режим доступу: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.264.109>
8. Gusak, A., Kornienko S., Storozhuk N., Zaporozhets T. Influence of Limited Efficiency and Competition of Vacancy Sinks/Sources on the Diffusion-Controlled Intermediate Phase Growth // Diffusion Foundations – 2014. –2.- P. 141-158 Режим доступу: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.2.141>
9. Корниенко С.В., Модель реакционной диффузии в бинарной системе, учитывающая действие источников и стоков вакансий в материнских фазах. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т.35, №12. – С.1685-1696 Режим доступу: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/104268>
10. Корниенко С.В., Гусак А.М. Влияние источников и стоков вакансий на кинетику реакционной диффузии в бинарной системе // Металлофизика и новейшие

технології. – 2015. – Т.37, №10, – С.1001-1016. Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/mfint.37.10.1297>

11. Сторожук Н.В., Гусак А.М. Конкуренция эффектов Киркендалла и Френкеля при взаимной диффузии // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 367-374. Режим доступу: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/104131>

12. Zaporozhets T.V., Storozhuk N.V., Gusak A.M. Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2016. — Т. 38, № 10. — С. 1279-1292. Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/mfint.38.10.1279>

13. Колісник Л.І., Корнієнко С.В. Моделювання росту пор при реакційній дифузії у бінарній системі.//*Вісник Черкаського університету, серія фізико – математичні науки*. – 2018. – № 1. – С.21 – 28. Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-21-28>

14. Чувтаєв Ю.В., Корнієнко С.В. Моделювання розподілу пор за розмірами в дифузійній зоні// *Вісник Черкаського університету, серія фізико – математичні науки* *Вісник Черкаського університету*. – 2019.- Випуск №1. - С. 96-106. Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-96-106>

References

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94. – P. 5451 – 5473. Retrieved from <https://doi.org/10.1063/1.1611263>

2. Chang, Y. W. et al. Study of electromigration-induced formation of discrete voids in flip-chip solder joints by in-situ 3D laminography observation and finite-element modeling // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 117. – P. 100–110. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.059>

3. Yuan-Wei Chang, Yin Cheng, Lukas Helfen, Feng Xu, Tian Tian, et al. Electromigration Mechanism of Failure in Flip-Chip Solder Joints Based on Discrete Void Formation// *Scientific Reports*. - 2017. – Vol. 7. – P. (17950)1-16. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06250-8>

4. R.An, Y.Tian, R.Zhang, C.Wang Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints//*J Mater Sci:Mater.Electron* – 2015. – Vol.26. – P. 2674 – 2681. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2736-6>

5. Hsuan-Ling Hsu, Hsuan Lee, Chi-Wei Wang, Chenju Liang, Chih-Ming Chen Impurity evaporation and void formation in Sn/Cu solder joints// *Materials Chemistry and Physics*. -2019. – Vol. 225. – P. 153-158. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.036>

6. Gusak, A. M. Moving interphase interfaces as vacancy generators, vacancy gradients, nonparabolic growth and all that // *The Minerals, Metals & Materials Society*. – 1994. – P. 1133-1138. Retrieved from <http://eprints.cdu.edu.au/id/eprint/2169>

7. Gusak A., Kornienko S., Lutsenko G. Nonequilibrium vacancies in nanosystems // *Defect and Diffusion Forum* – 2007. – Vol.264. – P. 109-116 Retrieved from <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.264.109>

8. Gusak, A., Kornienko S., Storozhuk N., Zaporozhets T. Influence of Limited Efficiency and Competition of Vacancy Sinks/Sources on the Diffusion-Controlled Intermediate Phase Growth // *Diffusion Foundations* – 2014. –2.- P. 141-158 Retrieved from <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.2.141>

9. Kornienko S.V. Model of reaction diffusion in a binary system, considering action of sources and sinks of vacancies in parent phases // *Металлофизика и новейшие*

технології. – 2013. – Т.35, №12. – С.1685-1696 Retrieved from <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/104268>

10. Kornienko S.V., Gusak A.M. Influence of vacancy sources and sinks on the kinetics of the reaction diffusion in a binary system // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2015. – Т.37, №10, – С.1001-1016. Retrieved from <https://doi.org/10.15407/mfint.37.10.1297>

11. Storozhuk N.V., Gusak A.M. Competition of the kirkendall and frenkel effects at reaction diffusion // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 367-374. Retrieved from <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/104131>

12. Zaporozhets T.V., Storozhuk N.V., Gusak A.M. Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models // *Металлофізика и новейшие технологии*. — 2016. — Т. 38, № 10. — С. 1279-1292. Retrieved from <https://doi.org/10.15407/mfint.38.10.1279>

13. Kolisnyk L.I., Kornienko C.V. Modeling of void formation during the process of reaction diffusion in a binary system // *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"). – 2018. – № 1. – P.21 – 28. Retrieved from <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-21-28>

14. Chuvtaiev Yu.V., Kornienko S.V. Modeling of void distribution by size at the diffusion zone// *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"). – 2019.- №1. - P. 96-106. Retrieved from <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-96-106>

S. V. Kornienko

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, docent,
Educational and Scientific Institute of Information and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
semen@phys.cdu.edu.ua

MODELING OF VOID FORMATION UNDER REACTION DIFFUSION IN BINARY SYSTEM

The proposed model of void formation takes into account existence two types of sinks/sources of non-equilibrium vacancies, depending on their location: in the phase volume and at the interfacial boundaries. At the interdiffusion and reaction diffusion which happens on the vacancy atomic diffusion mechanism, the inequality of atoms fluxes is caused by their differential mobility, give rise to a directional flux of vacancies. This flux of vacancies cause an appearance of areas in a diffusion zone with supersaturation and deficiency in vacancies, where sinks/sources of non-equilibrium vacancies act. It is believed that the voids arise with a certain periodicity near the interfacial boundary, where there is a vacancy supersaturation due to the different mobility of the components. The voids move in volume of growing phase, their sizes change. The void radius increases as long as void is in the region of the diffusion zone where there is a vacancy supersaturation. The void radius begins to decrease if the void is in the area of the diffusion zone, where there is a negative vacancy supersaturation (the concentration of vacancies is less than the equilibrium) until it disappears. The study of the influence on the kinetics of void formation during reaction diffusion in the binary system of sinks/sources of vacancies was carried out by computer simulation. In the case of efficient operation of vacancies sinks/sources only at the borders (vacancies sinks/sources do not work

in the phase volume) we get a significant saturation of vacancies in the diffusion zone, which leads to rapid voids growth and the existence of significant pore size differences. If the vacancies sinks/sources in the volume work well (the efficiency of their work at the interfacial boundaries does not affect the result in this case), then almost everywhere in the system an equilibrium concentration of vacancies is established, as a result of which the vast majority of pores have the same (maximum) size. The pore sizes are much smaller than with the previous case.

Keywords: void, void size distribution, non-equilibrium vacancies, reaction diffusion, binary system.

Одержано редакцією 12.10.2021

Прийнято до друку 19.11.2021

ORCID: 0000-0001-9227-2000

Ю. В. Ніколенко

аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
nikolenkoyu960@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4680-1466

В. В. Морозович

аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

доктор фіз.-мат. наук, професор, ННІ ІНФОТЕХ
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
lyashenko.yurij@gmail.com

УДК 621.762:669.715.29

PACS 66.30.-h.; 81.05.bx.; 68.35.fx,
64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-90-99

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОЦЕС ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ОЛОВА НА МІДНИЙ ПОРОШОК

Досліджено вплив ультразвукового перемішування на процес хімічного осадження олова на порошкову мідь. Встановлено, що використання ультразвукового диспергатора в процесі хімічного осадження олова на мідний порошок впливає на швидкість росту фази Cu_6Sn_5 . Проаналізовано фазовий склад порошків, що отримані у ході хімічного осадження олова та проведено кількісний аналіз утворених фаз після процесу хімічного осадження олова на мідний порошок.

Ключові слова: хімічне осадження, растрова електронна мікроскопія, мідь, олово, ультразвуковий диспергатор.

Вступ

Перехід до нанотехнологій в електротехніці та приладобудуванні зумовлює необхідність пошуку шляхів локального осадження тонких прошарків припою, що використовуються у процесі спаювання елементів електротехніки та виготовлення окремих деталей приладів [1]. Нанесення припоїв у вигляді таблеток, дроту, фольги або занурення виробу в розплав не дозволяє зберегти форму і розміри елементів виробу. Альтернативними варіантами є локальне нанесення паяльних паст, в яких припой знаходиться у вигляді мікро або наночастинок у матриці флюсу, або осадження припою у вигляді плівок із застосуванням вакуумних технологій або відновлення металів з розчинів (хімічне осадження) [2].

Припої на основі олова та його сплавів з міддю знайшли широке технологічне застосування завдяки таким корисним властивостям, як низька температура плавлення,

корозійна стійкість, низька токсичність. Покриття міді оловом використовується в електронній промисловості в процесі виготовлення контактів на друкованих платах. Традиційно такі покриття отримують шляхом електроосадження з електролітів [3]. Альтернативним, більш економічним та простим способом може стати хімічне осадження тонких прошарків олова на мідь. Реакції хімічного осадження металу з розчину відбувається на мікрокатодних ділянках поверхні, тоді як електролітичне осадження металу підкладки на мікроанодних [4]. Основною перевагою цього методу є можливість отримання однорідних плівок олова на складнопрофільованих поверхнях міді без застосування струму.

Порошок з поверхневими прошарками іншого елементу або сплаву може бути використано в технології L-PBF (laser powder bed fusion). Лазерне порошкове плавлення (L-PBF) - це тип адитивного виробництва, при якому тонкий шар порошку наноситься на підкладку та розплавляється лазерним променем, потім додаються наступні прошари і наплавлення повторюється, формуючи 3D структуру прошарок за прошарком [5]. Ця технологія привернула увагу наукової спільноти та технологів можливістю виготовлення деталей з геометрією, яку неможливо реалізувати традиційними методами обробки. Також, можливе отримання матеріалів з просторово неоднорідною мікроструктурою, або з включеннями метастабільних фаз. L-PBF стало промислово актуальним методом для швидкого виготовлення невеликих партій або окремих деталей. Вже більше 15 років існує зацікавленість до виготовлення деталей з міді та з дорогоцінних металів, таких як сплави золота та срібла з використанням L-PBF. Цільове застосування включає теплообмінники, асинхронні котушки та електродвигуни. Оскільки мідь та сплави з високим вмістом міді мають високу інфрачервону відбивну здатність і високу теплопровідність, то їх використання в L-PBF стає ускладненим [6,7]. Тому покриття міді тонкими прошарками олова може вирішити проблеми відбивання інфрачервоного випромінювання.

Метою роботи є дослідження впливу ультразвукового перемішування розчину електроліту на протікання процесу хімічного осадження олова на частинки мідного порошку. Для досягнення поставленої мети було застосовано ультразвуковий диспергатор та досліджено вплив ультразвуку на характеристики отриманих зразків хімічно осадженого олова на мідні порошинки.

4. Опис експерименту

Для виготовлення мідних порошоків, що покриті оловом, було підготовлено мідний порошок розміром до 50 мкм та розчин для хімічного осадження олова (див. Таблицю 1).

Таблиця 1 Склад розчину для хімічного осадження
Table 1 The composition of the solution for chemical precipitation

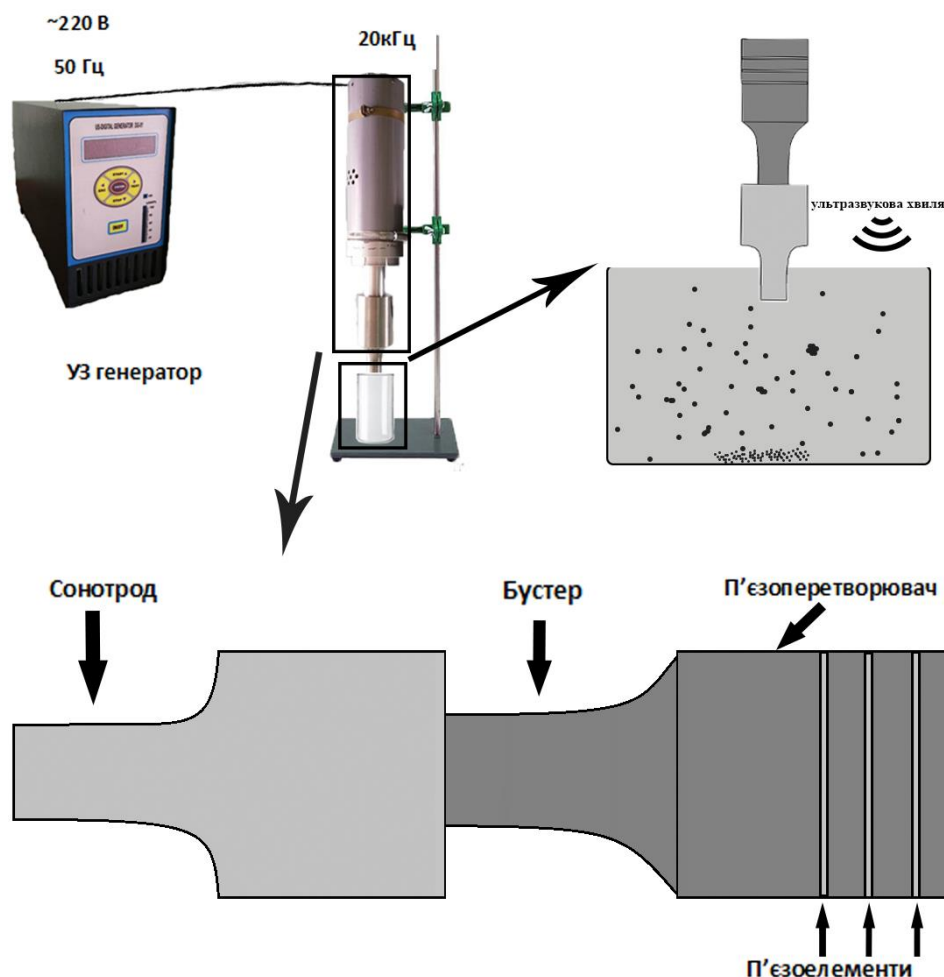
Назва	Кількість, г/л	Температура нанесення, С ⁰
Хлорид олова (II) (SnCl ₂)	10-20	55-65
Тіосечовина	80-90	
Хлорид натрію (NaCl)	75-90	
Соляна кислота (HCl)	15-17	

В даній роботі досліджувались три режими хімічного осадження олова на мідний порошок для встановлення впливу ультразвукового перемішування на процес осадження (див. Таблицю 2).

Таблиця 2 Типи зразків
Table 2 Types of samples

№	Кількість порошку, г	Об'єм розчину, мл	Температурний режим, С ⁰	Час осадження, хв	Спосіб перемішування
Зразок 1	3	300	від 20 до 62	13	ультразвуковий диспергатор
Зразок 2	3	300	62	10	ультразвуковий диспергатор
Зразок 3	3	300	62	10	механічне перемішування

Для дослідження впливу ультразвукового перемішування на процес хімічного осадження олова на мідний порошок було розроблено ультразвуковий диспергатор із застосуванням потужного ультразвукового випромінювача [8]. Особливістю цієї установки є автоматичне встановлення та підтримка резонансної частоти коливань сонотрода [див. Рис. 1].

Рис. 1. Схематичне зображення ультразвукового диспергатора.
Fig. 1. Schematic image of ultrasonic dispersant.

Відмінність досліджуваних зразків (див. Таблиця 2) пов'язана з застосованим режимом перемішування та в способі нагріву розчину в процесі хімічного осадження. В

процесі виготовлення Зразка 1 мідний порошок додали у розчин для хімічного осадження за кімнатної температури, далі в процесі ультразвукового перемішування температура розчину збільшувалась з 20 до 62 $^{\circ}\text{C}$ (час осадження 13 хв). В випадку Зразка 2 розчин для хімічного осадження олова був попередньо нагрітий до температури 62 $^{\circ}\text{C}$, потім в нього додавали мідний порошок та піддавали впливу ультразвуку в диспергаторі. Розчин для хімічного осадження Зразка 3 спершу нагріли до 62 $^{\circ}\text{C}$, потім в нього додали мідний порошок, який перемішували механічно впродовж 10 хв.

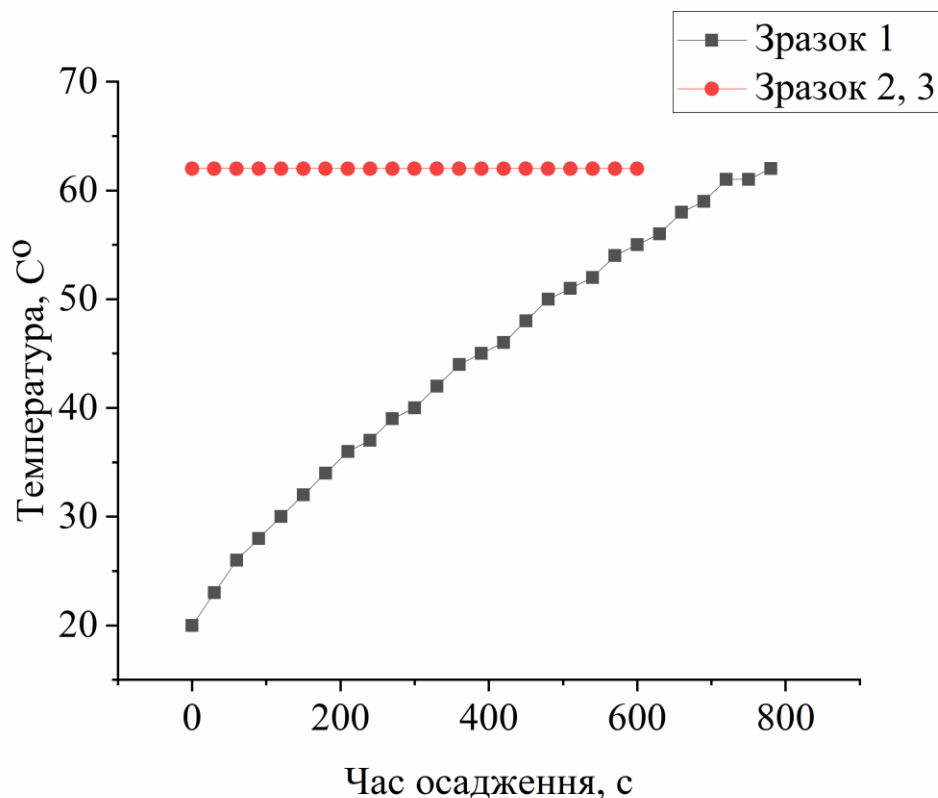


Рис. 2. Графік температурної залежності процесу хімічного осадження олова на мідний порошок

Fig. 2. Graph of the temperature dependence of the process of chemical deposition of tin on copper powder

5. Дослідження виготовлених зразків

Виготовлені зразки досліджувались за допомогою модифікованого растрового електронного мікроскопу РЕМ-200 та дифрактометра ДРОН-2. Виготовлені порошки були попередньо спресовані в прес-формі за зусилля 150 $\text{кгс}/\text{см}^2$. На рисунку 3а наведено дифрактограми зразків 1-3.

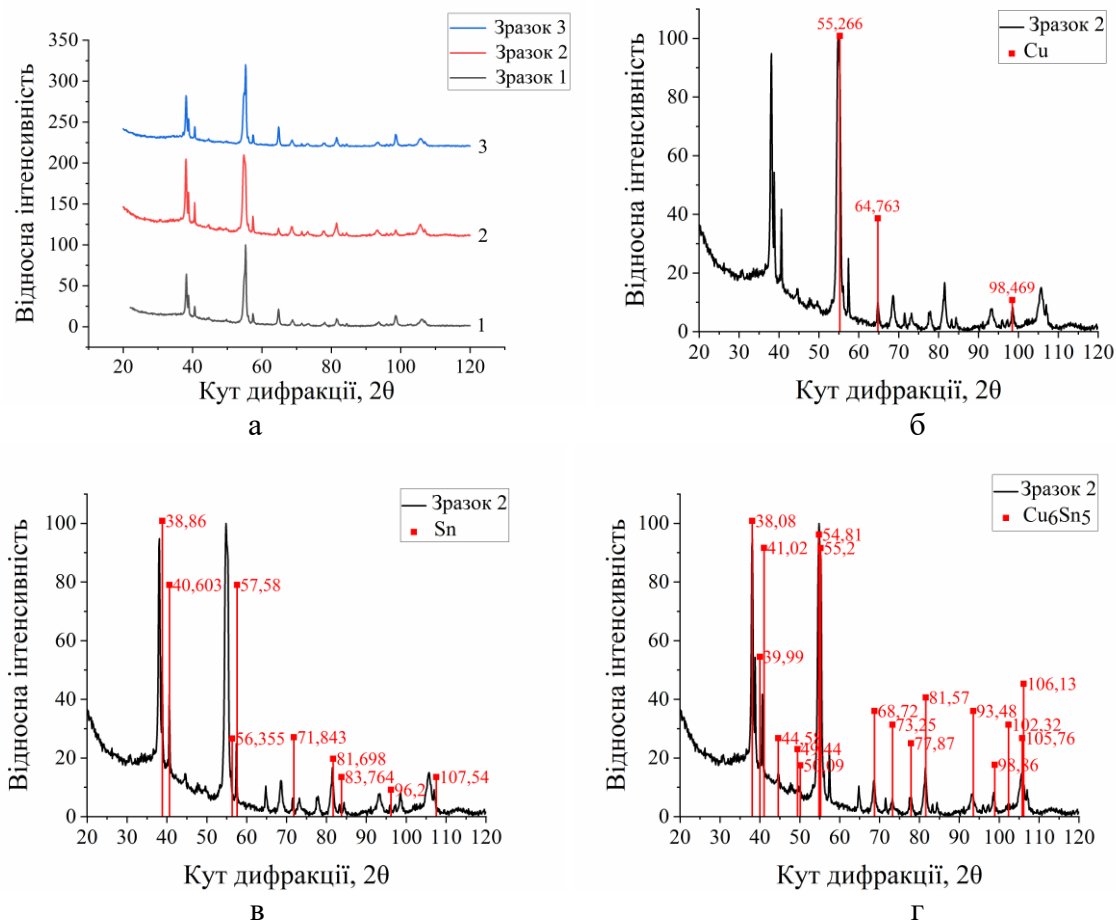


Рис. 3. Дифрактограми: (а) Зразка 1 (лінія 1), Зразка 2 (лінія 2), Зразка 3 (лінія 3); (б) Зразка 2 та еталона Cu; (в) Зразка 2 та еталона Sn; (г) Зразка 2 та еталона Cu_6Sn_5 . (див. Таблиця. 1)

Fig. 3. Diffraction patterns: (a) Sample 1 (line 1), Sample 2 (line 2), Sample 3 (line 3); (b) Sample 2 and Cu standard; (c) Sample 2 and reference Sn; (d) Sample 2 and reference Cu_6Sn_5 . (see Table 1)

Аналіз дифрактограм (Рис. 3а) порошків з прошарком хімічно осадженого олова показав, що фазовий склад всіх зразків однаковий. Інтенсивності піків відповідних дифрактограм кожного зразка відмінні. З цього слідує, що кількісне співвідношення між фазами в кожному із зразків є різним. На дифрактограмах (Рис. 3б-3г) видно, що фазовий склад отриманих порошків містить: Cu, Sn та проміжну фазу Cu_6Sn_5 . Оскільки фазовий склад дифрактограм порошків після хімічного осадження олова на мідь однаковий, на рис. 3б-3г зображено дифрактограму лише Зразку 2.

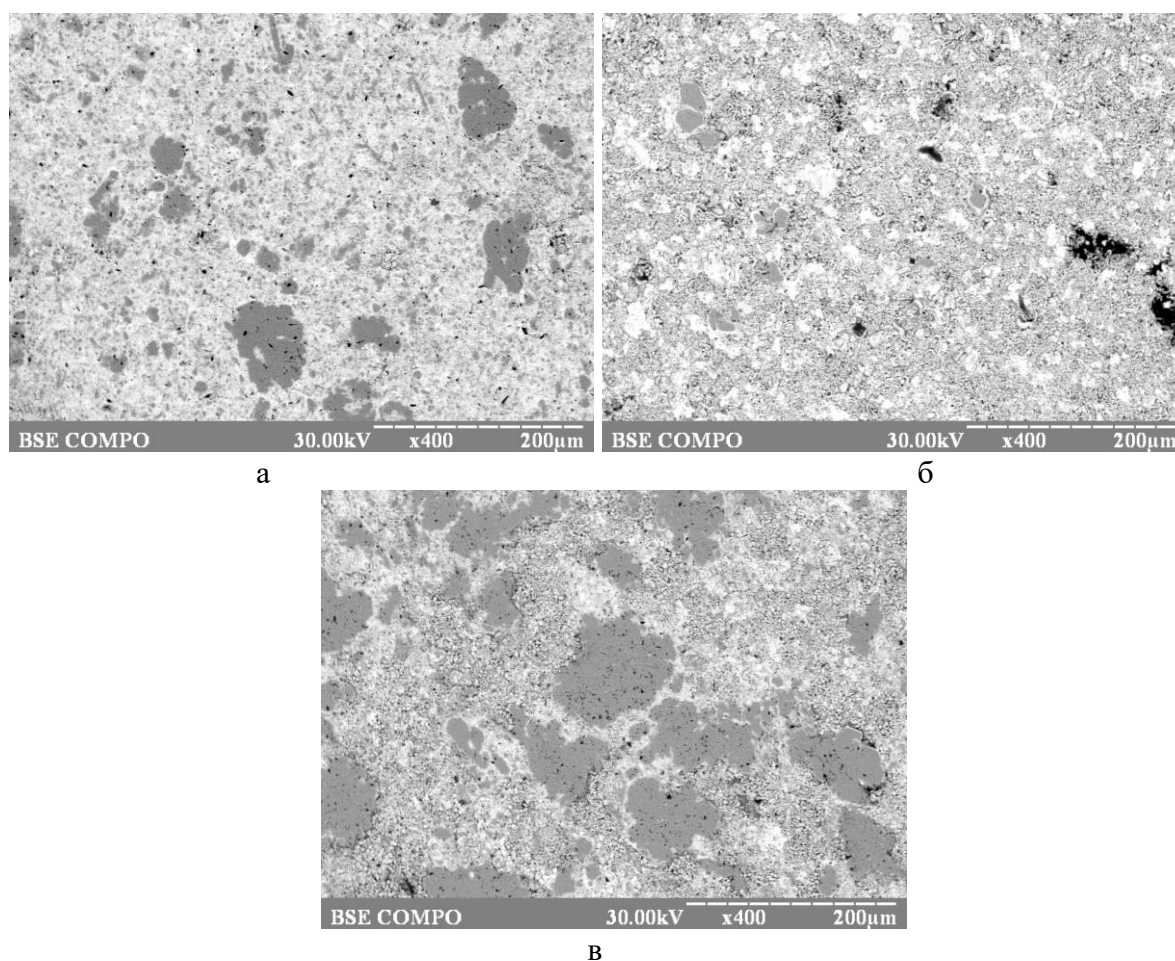


Рис. 4. СЕМ-зображення пресованих порошків: Зразок 1 (а), Зразок2 (б), Зразок 3 (в).
(див. Таб. 1)

Fig. 4. SEM images of pressed powders: Sample 1 (a), Sample 2 (b), Sample 3 (c).
(see Table 1)

На рис.4 показано зображення, що отримане на модифікованому растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 (СЕМ-зображення). Якісний розгляд СЕМ-зображень показав, що в різних режимах хімічного осадження олова на мідний порошок співвідношення між площами фаз відмінні (Таблиця 3).

Тут, для визначення об'ємної частки кожної з фаз у відповідному перерізі аналізу СЕМ-зображень поверхонь пресованих таблеток хімічно осадженого олова на мідний порошок, було використано відповідний програмний продукт [9]. Отримані на растровому електронному мікроскопі зображення зчитувалися попіксельно, пікселі одного відтінку кольору сумувалися і було отримано значення площі окремої фази відносно загальної площі зразка [10]. Після опрацювання отриманих значень площ кожної з фаз, було встановлено відсоткове співвідношення кожної з фаз у відповідних зразках (див. Таблицю. 3).

Проведений нами аналіз СЕМ-зображень спресованих таблеток хімічно осадженого олова на мідний порошок показав, що у випадку використання ультразвукового диспергатора в процесі хімічного осадження олова відсотковий вміст Sn значно більший (40%, 49%) ніж в зразку де ультразвук не використовувався (9%) (див. Таб. 3). Також в Зразку 3 вміст фази Cu_6Sn_5 найбільший та складає 61%.

Таблиця 3 Відсотковий фазовий склад
Table 3 Percentage phase composition

№	Фазовий склад, %		
	Sn	Cu	Cu ₆ Sn ₅
Зразок 1	40	11.5	48,5
Зразок 2	49	51	
Зразок 3	9	30	61

6. Висновки

В роботі досліджено вплив ультразвукового перемішування на процес контактного осадження олова на мідні порошинки. Для процесу хімічного осадження олова на мідний порошок було розроблено ультразвуковий диспергатор із застосуванням потужного ультразвукового випромінювача.

За допомогою рентгенівської дифрактометрії було досліджено фазовий склад виготовлених зразків. Аналіз дифрактограм порошків хімічно осадженого олова на мідь показав, що фазовий склад всіх зразків однаковий. Інтенсивності відповідних піків на дифрактограмах кожного зі зразків відрізняються, що визначає відмінності в кількісному співвідношенні між фазами.

Якісний розгляд СЕМ-зображень зразків поверхонь показав, що в різних режимах хімічного осадження олова на мідний порошок співвідношення між площами фаз відрізняються. У випадку використання ультразвукового диспергатора в процесі хімічного осадження олова відсотковий вміст Sn складав 40% та 49%, в зразку, де ультразвукове перемішування не застосовувалося, відсотковий вміст Sn складав 9%. Також вміст фази Cu₆Sn₅ найбільший в зразку, що не піддавався впливу ультразвукового перемішування та складав 61%.

Список використаної літератури:

1. Fujiwara Y. Sn deposition onto Cu and alloy layer growth by a contact immersion process /Y. Fujiwara// Thin Solid Films – 2003. – Vol. 425, №1-2. – P. 121-126. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01136-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01136-7)
2. Chen H. Cu-Sn core-shell structure powder preform for high-temperature applications based on transient liquid phase bonding /H. Chen, T. Hu, M. Li, Z. Zhao// IEEE Transactions on Power Electronics – 2016. – Vol. 32, №1. – P. 441-451. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1109/TPEL.2016.2535365>
3. Hu T. Microstructure evolution and thermostability of bondline based on Cu-Sn core-shell structured microparticles under high-temperature conditions /T. Hu, H. Chen, M. Li, C. Wang// Materials & Design – 2017. – 131. – P. 196-203. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.022>
4. Дерев'янюк С. І. Твердофазні реакції в порошкових паяльних сумішах системи cu-sn / С. І. Дерев'янюк, В. В. Морозович, Я. Д. Король, О. Ю. Ляшенко, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. – №1. – С. 44-53. – Режим доступу: <https://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2332/2404>

5. Lindström V. Laser powder bed fusion of metal coated copper powders /V. Lindström, O. Liashenko, K. Zweiacker, S. Derevianko, V. Morozovych, Y. Lyashenko, C. Leinenbach// *Materials* – 2020. – Vol. 13, №16. – P. 3493. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/ma13163493>
6. Zhang L. Materials, processing and reliability of low temperature bonding in 3D chip stacking / L. Zhang, Z. Q. Liu, S. W. Chen, Y. D. Wang, W. M. Long, Y. H. Guo, W. Y. Liu // *Journal of Alloys and Compounds* – 2018. – № 750. – P. 980-995. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.040>
7. Sun L. Microstructure evolution and grain orientation of IMC in Cu-Sn TLP bonding solder joints /L. Sun, M. H. Chen, L. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds* – 2019. – № 786. – P. 677-687. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.384>
8. Дерев'янюк С. І. Вплив обробки поверхні за технологією SMAT на механічні властивості поверхневих шарів міді / С. І. Дерев'янюк, В. В. Морозович, Т. А. Красовський, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. – 2019. – №1. – С. 60-68. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/2678>
9. Морозович В. В. Застосування попередньої обробки зображень із растрового електронного мікроскопа для покращення ідентифікації структурних елементів / В. В. Морозович, А. Р. Гонда, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Прикладна математика. Інформатика»*. – 2017. № 1-2. – С. 15-24. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4373>
10. Zaimi A. AxonSeg: open source software for axon and myelin segmentation and morphometric analysis / A. Zaimi, T. Duval, A. Gasecka, D. Côté, N. Stikov, J. Cohen-Adad// *Frontiers in neuroinformatics* – 2016. – №10. – P. 37. – Режим доступу: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fninf.2016.00037/full>

References

1. Fujiwara, Y. (2003). Sn deposition onto Cu and alloy layer growth by a contact immersion process. *Thin Solid Films*, 425(1-2), 121-126. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01136-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01136-7)
2. Chen, H., Hu, T., Li, M., & Zhao, Z. (2016). Cu@ Sn core-shell structure powder preform for high-temperature applications based on transient liquid phase bonding. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 32(1), 441-451. Retrieved from <https://doi.org/10.1109/TPEL.2016.2535365>
3. Hu, T., Chen, H., Li, M., & Wang, C. (2017). Microstructure evolution and thermostability of bondline based on Cu@ Sn core-shell structured microparticles under high-temperature conditions. *Materials & Design*, 131, 196-203. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.022>
4. Derevianko, S. I., Morozovych, V. V., Korol, Y. D., Liashenko, O. Y., & Lyashenko, Y. O. (2017). The solid state reactions in powder soldering mixtures of Cu-Sn system. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, (1). Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2332>
5. Lindström, V., Liashenko, O., Zweiacker, K., Derevianko, S., Morozovych, V., Lyashenko, Y., & Leinenbach, C. (2020). Laser powder bed fusion of metal coated copper powders. *Materials*, 13(16), 3493. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/ma13163493>
6. Zhang, L., Liu, Z. Q., Chen, S. W., Wang, Y. D., Long, W. M., Guo, Y. H., ... & Liu, W. Y. (2018). Materials, processing and reliability of low temperature bonding in 3D chip stacking. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 980-995. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.040>

7. Sun, L., Chen, M. H., & Zhang, L. (2019). Microstructure evolution and grain orientation of IMC in Cu-Sn TLP bonding solder joints. *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 677-687. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.384>
8. Derevianko, S. I., Morozovych, V. V., Krasovskiy, T. A., & Lyashenko, Y. O. (2019). The effect of surface treatment on high-frequency smat technology on the mechanical properties of surface copper. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 1(1). Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/4221>
9. Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O. (2017) Application of raster electron microscope image pre-processing to improve the identification of structural elements. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Prykladna matematyka. Informatyka»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Applied Mathematics. Computer Science") (1-2). pp. 15-24. Retrieved from <https://ami-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/3724>
10. Zaimi, A., Duval, T., Gasecka, A., Côté, D., Stikov, N., & Cohen-Adad, J. (2016). AxonSeg: open source software for axon and myelin segmentation and morphometric analysis. *Frontiers in neuroinformatics*, 10, 37. Retrieved from <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fninf.2016.00037/full>

Yu. V. Nikolenko

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
nikolenkoyu960@gmail.com

V. V. Morozovych

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
vladmorozua@gmail.com

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of
Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
lyashenko.yurij@gmail.com

**EFFECT OF ULTRASOUND ON THE PROCESS OF CHEMICAL
DEPOSITION OF TIN ON COPPER POWDER**

The influence of ultrasonic mixing on the process of chemical deposition of tin on powdered copper was investigated. It was established that the use of an ultrasonic disperser in the process of chemical deposition of tin on copper powder affects the rate of growth of the Cu₆Sn₅ phase. The phase composition of the powders obtained during the chemical deposition of tin was analyzed and a quantitative analysis of the phases formed after the process of chemical deposition of tin on copper powder was carried out.

An ultrasonic disperser using a powerful ultrasonic emitter was developed for the process of chemical deposition of tin on copper. The manufactured samples were examined using a modified REM-200 scanning electron microscope and a DRON-2 diffractometer. The produced powders were previously pressed in a press mold with a force of 150 kgf/cm².

The phase composition of the prepared samples was investigated using X-ray diffractometry. Analysis of diffractograms of powders of chemically deposited tin on copper showed that the phase composition of all samples is the same. However, the intensities of the

peaks of the diffractograms of the samples are different, from this it follows that the quantitative ratio between the phases in each of the samples is different.

Qualitative examination of SEM images of surface samples also showed that in different regimes of chemical deposition of tin on copper powder, the ratio between the phase areas is different. In the case of using an ultrasonic disperser in the process of chemical deposition of tin, the percentage of Sn was 40% and 49%, in the sample where ultrasonic mixing was not used, the percentage of Sn was 9%. Also, the content of the Cu_6Sn_5 phase is the highest in the sample that was not exposed to ultrasonic mixing and is 61%.

Keywords: chemical deposition, scanning electron microscopy, copper, tin, ultrasonic dispersant

*Одержано редакцією 18.10.2021
Прийнято до друку 20.11.2021.*

ORCID: 0000-0002-2661-9392

Л. О. Соляник

к.х.н., доц. каф. фізики, с.н.с.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України

м. Київ, Україна

Solianyk2017@gmail.com

УДК 539.1

PACS:31.15.ac

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-100-108

РЕЗОНАНСНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ВОЛЬФРАМАТОВМІСНИХ РОЗТОПІВ

Дана стаття присвячена вивченню резонансу в вольфраматовмісних розтопах. Коротко охарактеризовано моди коливань характерних часток розтопів. Проведено квантово-хімічний та аналітичний розрахунок характеристик частинок в приелектродному шарі: енергії реорганізації в рамках моделі провідних еліпсоїдів, відношення струмів обміну «діелектрик/метал» тощо. Показано умови резонансу частот, який лежить в основі комплексоутворення, для ряду хімічних сполук, що утворюються під час резонансних коливань на прикладі характерних частинок вольфраматовмісних йонних розтопів.

Ключові слова. Резонанс, частоти коливань, квантово-хімічне моделювання, розтопи, сполуки зі вмістом вольфраму, моди коливань, аналітичний розрахунок густини струмів

1. Вступ

Резонанс – це частотно-вибірковий відгук коливальної системи на періодичну зовнішню дію, яка проявляється в різкому збільшенні амплітуди стаціонарних коливань при співпадінні частоти зовнішнього впливу з певними значеннями, характерними для даної системи. Такий значний відгук виникає тільки при певних параметрах зовнішнього впливу. Резонування проявляється лише при певних умовах узгодження в просторі та часі характеристик зовнішніх збурень і внутрішніх властивостей системи. Зовнішні сили мають мати складові, що здатні збуджувати відповідні власні форми коливань. Цей принцип забезпечує можливість проходження обмінних енергетичних та інформаційних процесів. Резонансні частоти є базовими в кожній системі і забезпечують синхронізацію коливань з усіма іншими системами коливання на будь-якому ієрархічному рівні. Синхронізація коливань – механізм керування і контролю над параметрами самоорганізованих природних об'єктів. Тому резонанс є механізмом глобального зв'язку мікро- і макросистем.

Колівальні (хвильові) процеси електрохімічних і органічних систем мають близьку фізичну природу і математично ці процеси схожі з механічними, от тільки величини, що входять до них, мають різний фізичний зміст. Відмінності в цій єдності визначають прагматичний аспект зовнішнього впливу, а схожість математичних моделей можна описати такими загальними принципами: можливість уявити систему суцільним середовищем, тобто її елементи статистично однакові; рух (інформація) передається від однієї частинки до іншої; система має бути відкритою і дисипативною,

Висловлюю подяку к.ф.-м.н. С.С. Коваленку за обговорення отриманих результатів.

тобто такою, щоб в неї постійно чи дискретно поступали і витрачалися речовина та енергія.

Вивчення резонансу систем у розтопах є досить кропіткою роботою і має унікальний характер, а виявлення відповідності між резонансними частотами компонентів електролітів дозволяє встановити принципи комплексоутворення в досліджуваних системах. Отримання інформації про умови резонансу низки параметрів багатокомпонентних систем на сучасному теоретичному рівні дає можливість шляхом підбору складу електроліту керувати синтезом отримуваної речовини в заздалегідь наміченому напрямку без проведення попередніх експериментальних досліджень.

2. Методичний апарат досліджень

Розрахунки проводилися квантовохімічними методами HF, MP2, DFT за допомогою програмного пакета GAMESS/FireFly методом теорії функціоналу густини (DFT) та візуалізатора ChemCraft. Вплив середовища на характеристики міжмолекулярних взаємодій враховувався за допомогою континуальної моделі сольватації (PCM), передбаченої в програмах GAMESS/FireFly [1,2].

3. Аналіз результатів дослідження

3.1. Розрахунок частот коливань частинок вольфраматовмісного розтопу.

Аналіз розрахункових інфрачервоних (ІЧ) спектрів показав, що валентна симетрична область коливальних спектрів знаходиться в діапазоні $1000-900\text{ см}^{-1}$ для вольфрамат-йона та хлориду літію LiCl (рис.1). Для сполуки LiCl ця область припадає на частоти $500-600\text{ см}^{-1}$. Область крутильних коливань вольфрамат-йона знаходиться в діапазоні $375-450\text{ см}^{-1}$ та співпадає з областю ножичних коливань хлориду літію. Для комплексної частки $[\text{Li}_4\text{WO}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ частота валентних симетричних коливань дещо вища, ніж для ізолизованого вольфрамат-аніона і становить 1100 см^{-1} , а частота ножичних коливань кута O-W-O для комплексної частки знижується на $17-33\text{ см}^{-1}$, порівняно з такою для хлоридів літію. Це указує на резонансне утворення комплексних сполук вольфрамат-йона з катіонним складом електроліту і корелює з їх енергетичними характеристиками (табл.1) [3,4].

Отримані значення енергетичних характеристик досліджуваних об'єктів показали зростання енергій зв'язку симбатно збільшенню кількості хлоридів металів та питомому заряду металу, проходячи через певні максимуми, що свідчить про насичення координаційної сфери вольфрамат-аніона катіонами, з подальшим утворенням металокомплексів. Це підтверджується величинами повних енергій досліджуваних взаємодій (табл.1).

Частотний резонанс компонентів розтопу проявляється у внутрішньомолекулярній поляризації вольфрамат-йона під впливом катіонів електроліту, яка полягає переважно в ініціюванні перерозподілу електронної густини в досліджуваних об'єктах (табл.1).

З розрахованих даних порядків зв'язків B_{ij} (табл.1) впливає також можливість дестабілізації зв'язку W-O під впливом надлишку катіонів сильної поляризуючої дії. Це ще раз підкреслює отриманий резонансний принцип взаємодії компонентів розтопу. Прямим підтвердженням цього може слугувати той факт, що електродний процес лімітується лише дифузією частинок розтопу до поверхні електроду і швидкість їх утворення не накладає обмежень на електродний процес.

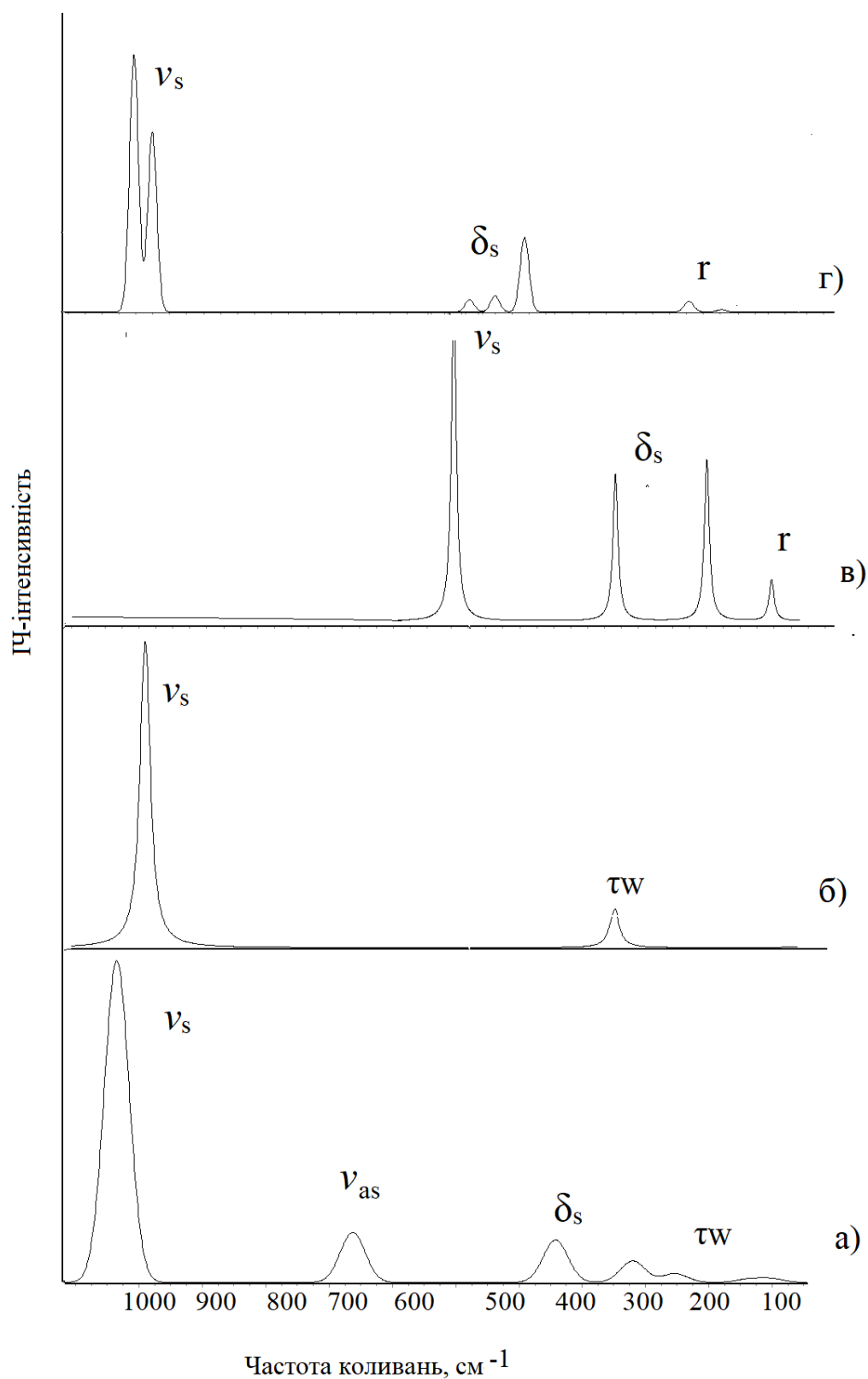


Рис.1. Розраховані ІЧ спектри: а – $[\text{Li}_4\text{WO}_4\text{Cl}_4]^{2-}$, б – WO_4^{2-} , в – LiCl , г – 4LiCl
 Fig.1. Calculated IR spectra: а – $[\text{Li}_4\text{WO}_4\text{Cl}_4]^{2-}$, б – WO_4^{2-} , в – LiCl , г – 4LiCl

Таблиця 1

Розрахункові значення енергій зв'язку структурних частинок розтопу (ΔE) та величин зарядів на атомах (Q), а.о.з. і порядків міжатомних зв'язків (B_{ij})

Table 1

Calculated values of bond energies of structural particles of the melt (ΔE) and charge values on atoms (Q), a.o.z. and orders of interatomic bonds (B_{ij})

Структурні частинки розтопу		$\Delta E \cdot 10^3$, кДж·моль ⁻¹	Q			B_{ij}	
			W	O ₍₁₎	M ₍₁₎	W–O ₍₁₎	M–O ₍₁₎
WO ₄ ²⁻		-1,024	0,245	-0,568	–	1,555	–
nKCl...[WO ₄] ²⁻		-1,638	0,516	-0,575	0,946	1,406	0,059
nNaCl...[WO ₄] ²⁻		-1,972	0,629	-0,546	0,890	1,329	0,165
nLiCl...[WO ₄] ²⁻		-2,032	0,431	-0,591	0,591	1,022	0,441
		-1,649	0,527	-0,471	0,679	1,251	0,350
		-0,966	0,693	-0,562	0,765	1,034	0,466
		0,038	0,815	-0,503	0,803	1,189	0,360
		-1,867	0,795	-0,554	0,776	0,948	0,284
nCaCl ₂ ...[WO ₄] ²⁻		-2,554	0,468	-0,752	1,712	0,988	0,211
		-2,215	0,629	-0,561	1,780	1,347	0,126
		-0,967	0,726	-0,718	1,865	1,117	0,111
		0,001	0,806	-0,594	1,894	1,318	0,067
		-2,195	0,899	-1,012	1,876	0,520	0,137
nMgCl ₂ ...[WO ₄] ²⁻		-2,893	0,528	-0,700	1,437	0,837	0,504
		-2,599	0,772	-0,490	1,571	1,259	0,309
		-1,252	0,872	-0,658	1,724	1,016	0,332
		1,371	0,963	-0,538	1,797	1,251	0,203
			0,972	-0,866	1,770	0,497	0,276

3.2. Розрахунок енергії реорганізації

Подальші дослідження були направлені на електрохімічні реакції в приелектродному шарі. Проведено розрахунок енергії реорганізації в рамках моделі провідних еліпсоїдів, що узагальнює модель Маркуса для випадку, коли реагенти мають істотно несферичну форму. Відповідно до цієї моделі для різних орієнтацій еліпсоїдів, коли одна з півосей перпендикулярна, а інша паралельна, що відповідає перпендикулярній і паралельній орієнтації дипольного моменту металокомплексу відносно поверхні (рис.2) енергія реорганізації відповідно визначається так [5,6]:

$$E_s^\perp = e^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left\{ \frac{1}{2r_{eff}} - \frac{1}{4x} \left(1 - \frac{a^2 + (c_{eff})^2}{12x^2} \right) \right\} \quad (1)$$

$$E_s^\parallel = e^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left\{ \frac{1}{2r_{eff}} + \frac{1}{4x} \left(1 + \frac{a^2 + (c_{eff})^2}{24x^2} \right) \right\}, \quad (2)$$

де ефективний радіус еліпсоїдальної фігури r_{eff} визначається в такий спосіб:

$$r_{eff} = \frac{\sqrt{a^2 - c^2}}{F(\theta, \phi)}. \quad (3)$$

Тут $F(\theta, \phi)$ – еліптичний інтеграл першого роду з параметрами $\theta = \arcsin \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}}$; $\phi = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}}$, $c_{eff} = \frac{b+c}{2}$, $\varepsilon_{opt}, \varepsilon_{st}$ – оптична й статична діелектричні

проникності середовища, e – величина перенесеного заряду; a, b, c – півосі еліпсоїдів, x – відстань від центру реагенту до поверхні електрода (рис.14).⁶

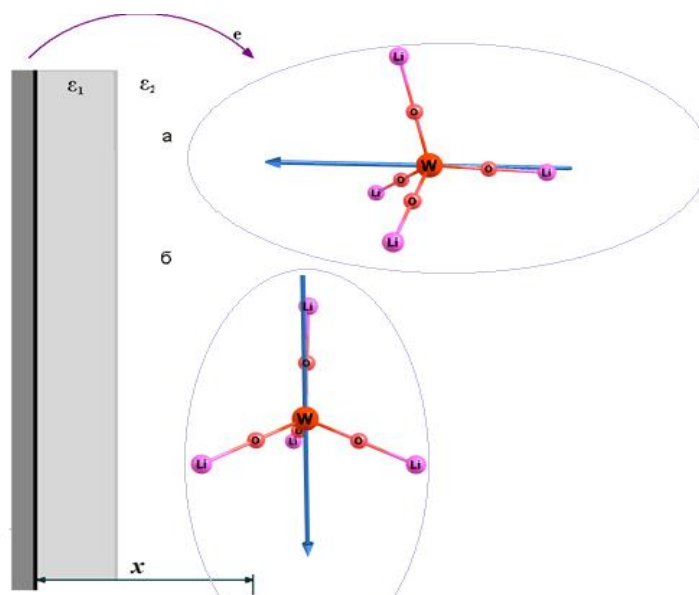


Рис. 2. Можливі орієнтації частки $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ та поверхні електрода
Fig. 2. Possible orientations of the $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ particle and the electrode surface

На рис. 3 наведено розрахункові дані залежності енергії зовнішньосферної реорганізації від відстані ЕАК до поверхні електрода при зміні координаційного числа катіонів у сольватній оболонці аніона і зі зміною питомого заряду в ряду Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

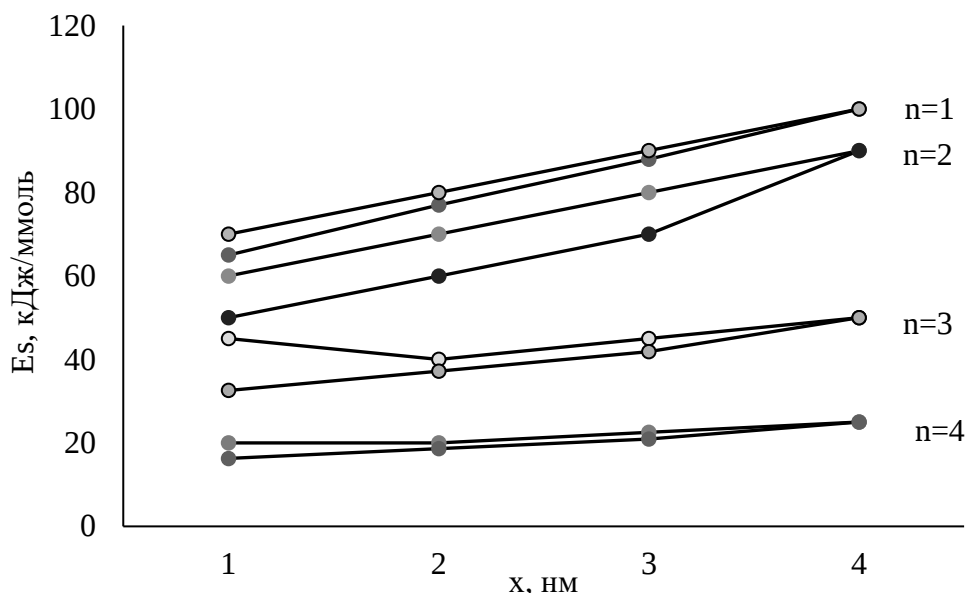


Рис.3. Залежність енергії зовнішньосферної реорганізації (E_s , кДж/моль) від відстані x (ЕАК–поверхня електрода, нм) для часток $\{Li_n^+[WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$
Fig. 3. Dependence of the outer sphere reorganization energy (E_s , kJ/mol) on the distance x (EAP–electrode surface, nm) for particles $\{Li_n^+[WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$

⁶ Тут всі величини приведені в системі атомних одиниць, при використанні системи СІ вводиться співмножник $N_a/8\pi\epsilon_0$.

Аналіз вказаних закономірностей показує, що величина енергії реорганізації розчинника несуттєво збільшується з ростом x , досягаючи стану «насичення» при максимальному віддаленні від поверхні електрода незалежно від паралельної або перпендикулярної орієнтації часток, вказуючи на інваріантність отриманого результату щодо взаємної орієнтації часток і поверхні електрода, і збільшується з віддаленням від поверхні. З ростом координаційного числа n для всіх розглянутих взаємодій відбувається різке, в 2–3 рази, зниження величин енергії реорганізації, що підкреслює резонансний принцип формування ЕАК. Збільшення питомого заряду катіона також приводить до зниження енергії реорганізації розчинника, хоча й менш значному, чим у випадку збільшення n . Отримані зміни величин E_s показують сутність електронного резонансу, що виникає при наближенні металокомплексу до поверхні електрода.

3.3. Аналіз розрахунку відношення струмів обміну

Проведено розрахунок катодного струму j_d при одноелектронному переносі заряду через зону провідності діелектрика з застосуванням вибраної нами моделі залежності густини електронних рівнів від енергії $g(E) = 4\pi (2m/h^2)^{3/2}$ за формулою:

$$\frac{j_d}{j_m} = \text{const} \frac{1}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi m_n} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\lambda - \Delta G}{2kT \cdot \lambda}} \quad (3),$$

де j_m – густина струму у моделі $g(E) = \text{const}$, λ – загальна енергія реорганізації, ΔG – енергія Гіббса реакції переносу електрона.

Результати розрахунку відношення струмів обміну «діелектрик/метал» відповідно до (3) для альтернативних взаємодій: $C_{38} \dots CO_2$ і $C_{38} \dots BO_2^-$, у присутності часток $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$, де $M = Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$, при $n=0, n=4$ – для випадку катіонів Li^+ , $n=2$ – Ca^{2+}, Mg^{2+} на основі даних квантовохімічних розрахунків наведені в табл.2.

Таблиця 2
Величини відношення катодних струмів діелектрик/метал
Table 2
Values of the dielectric/metal cathode current ratio

Струми обміну	j_d/j_m	
Вид взаємодії	$Y=CO_2$	$Y=BO_2^-$
$C_{32}H_{21} \dots Y$	0,0427	0,0044
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots WO_4^{2-}$	0,0452	0,0048
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots \{Li^+[WO_4^{2-}]\}^{2+}$	0,0781	0,0054
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots \{Ca^{2+}WO_4^{2-}\}^{2+}$	0,0803	0,0056
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots \{Mg^{2+}WO_4^{2-}\}^{2+}$	0,0779	0,0057

Аналіз даних, наведених в таблиці 2, показує наявність відмінних від нуля струмів обміну на поверхні діелектрика (алмазу), що взаємодіє зі структурними частками розплаву. Так при взаємодії кластера алмазу з частками CO_2 струм обміну майже на порядок більше, ніж при взаємодії з BO_2^- . Це взаємовідношення зберігається і при додатковому залученні до розгляду катіонізованих металокомплексів виду $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$, при цьому при взаємодії з частками вольфраматвмісного розплаву величина j_d/j_m збільшується приблизно в 2 рази. Для всього ряду взаємодій кластеру у присутності BO_2^- величина j_d/j_m залишається практично незмінною, а за

величиною не дозволяє стверджувати про наявність протікання гетерогенних реакцій електронного обміну на поверхні алмаза (діелектрика) для борвмісних розтопів, навіть при якісному порівнянні величин струмів обміну у карбонатвмісному розтопі.

Крім того, з рівняння (3) видно, що в загальному випадку відношення струмів залежить як від особливостей зонної структури твердого тіла, так і від фізико-хімічних характеристик структурних часток полярної рідини. Для значень вільної енергії Гіббса ΔG , які задовольняють умові $\lambda \gg \Delta G$, безпосередньо отримуємо що $j_d = j_m$, при цьому $\text{const} = (4\pi m_n / h^2)^{3/2} \cdot (kT)^{1/2}$.

4. Висновки

Таким чином, аналіз отриманих результатів, дає підстави для обґрунтування можливості спільного електровідновлення часток розтопу на поверхні діелектрика (алмазу), яке досягається при наявності, по-перше, часток карбонатвмісного розтопу – CO_2 . По друге, однієї наявності в вольфраматвмісному розтопі часток CO_2 недостатньо для осадження вольфраму. Для реалізації спільного електровідновлення карбону і вольфраму при високотемпературному електрохімічному синтезі карбідів вольфраму необхідна наявність сильно поляризованих катіонів Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , тобто протікання гетерогенних redox реакцій можливе лише для часток виду $\{\text{M}_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ в присутності CO_2 , що на практиці дозволяє здійснювати спільне електровідновлення шляхом суміщення потенціалів виділення карбону і вольфраму, змінюючи кислотність розтопу (катіонний катализ), і водночас змінювати фазовий склад продуктів електролізу та їх наноструктуру.

Список використаної літератури:

1. Firefly and PC GAMESS /Firefly version 8.0.1. Access mode. [Electronic resource]. Alex A. Granovsky. Режим доступу: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html> (дата звернення: 18.05.2021). Назва з екрану.
2. In memory of Alex A. Granovsky. [Electronic resource]. Режим доступу: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html> (дата звернення: 18.05.2021). Назва з екрану.
3. Goncharuk V., Goncharuk D., Solianyk L. The Resonant Principle of Nanomaterial Synthesis from Aqueous Solutions and Molten Electrolytes. *J. Water Chem. and Technol.* 2020. 42(3). P. 143–149. <https://doi.org/10.3103/S1063455X20030054>.
4. Malyshev V.V., Gab A.I., Pisanenko A.D., Soloviev V.V., Chernenko L.A. Electrodeposition of tungsten and molybdenum carbide onto the surfaces of disperse dielectric and semiconductor materials. *Mat.–wiss. u. Werkstofftech.* 2014. 45(1). P. 51–56. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400189>.
5. Kovalenko S., Soloviev V. Zeitschrift fuer Naturforschung, A: *Physical Sciences*. 69a. 654. (2014). <http://doi: 10.5560/ZNA.2014-0063>
6. Соловьёв В. В., Черненко Л. А. Квантово–механическое моделирование электронной структуры и состава металлокомплексов вольфрама, адсорбированных на поверхности электрода при высокотемпературном электрохимическом синтезе в условиях катионного катализа. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2014. 12(1). С. 45–55. <http://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578494>

References:

1. Firefly and PC GAMESS /Firefly version 8.0.1. Access mode. [Electronic resource]. Alex A. Granovsky. Retrieved from

//http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html (date of application: 18.05.2021). Name from the screen.

2. In memory of Alex A. Granovsky. [Electronic resource]. Retrieved from <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html> (date of application: 18.05.2021). Name from the screen.

3. Goncharuk V., Goncharuk D., Solianyk L. The Resonant Principle of Nanomaterial Synthesis from Aqueous Solutions and Molten Electrolytes. *J. Water Chem. and Technol.* 2020. 42(3). P. 143–149. <https://doi.org/10.3103/S1063455X20030054>.

4. Malyshev V.V., Gab A.I., Pisanenko A.D., Soloviev V.V., Chernenko L.A. Electrodeposition of tungsten and molybdenum carbide onto the surfaces of disperse dielectric and semiconductor materials. *Mat.–wiss. u. Werkstofftech.* 2014. 45(1). P. 51–56. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400189>.

5. Kovalenko S., Soloviev V. Zeitschrift fuer Naturforschung, A: *Physical Sciences*. 69a. 654. (2014). <http://doi: 10.5560/ZNA.2014-0063>

6. Solovyov V.V., Chernenko L.A. Quantum-mechanical modeling of the electronic structure and composition of tungsten metal complexes adsorbed on the electrode surface during high-temperature electrochemical synthesis under the conditions of cationic catalysis. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2014. 12(1). P. 45–55. <http://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578494>

L. O. Solianyk

Phd, Assistant Professor

*Research associate A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry
Kiev, Ukraine*

solianyk2017@gmail.com,

RESONANT INTERACTION OF COMPONENTS CONTAINING TUNGSTEN MELTED

This article is devoted to the study of resonance in tungsten-containing melts. Modes of oscillations of characteristic particles of melts are briefly characterized. The analysis of IR spectra for tungstate anion and EAR made it possible to establish a change in vibration frequencies (mainly valence symmetric) and an increase in vibration amplitude by approximately 1.5 times, proving the role of cationic catalysis in complexation processes. The conditions of frequency resonance, which is the basis of complexation, are shown for a number of chemical compounds formed during resonant oscillations using the example of characteristic particles of tungstate-containing ionic melts. A quantum-chemical and analytical calculation of the characteristics of particles in the near-electrode layer was carried out: reorganization energy within the framework of the model of conducting ellipsoids, the ratio of "dielectric/metal" exchange currents, etc.

In general, the ratio of currents depends not only on the features of the zonal structure of the solid body, but also on the physical and chemical characteristics of the structural particles of the polar liquid.

Thus, the analysis of the obtained results, in our opinion, provides grounds for substantiating the possibility of joint electroreduction of melt particles on the diamond surface, which is achieved in the presence, firstly, of carbonate-containing melt particles - CO₂. Secondly, the mere presence of CO₂ particles in a tungsten-containing melt is not enough for tungsten deposition. To implement the joint electroreduction of carbon and tungsten during the high-temperature electrochemical synthesis of tungsten carbides, the presence of strongly polarizing cations is necessary, i.e., the course of heterogeneous red|ox

reactions is possible only for particles of the type $M_n^{m+} [WO_4]^{2-} \}^{(nm-2)+}$ in the presence of CO_2 , which in practice allows joint electroreduction by combining the potentials of carbon and tungsten release, changing the acidity of the melt (cationic catalysis), and at the same time changing the phase composition of electrolysis products and their nanostructure.

Keywords: resonance, oscillation frequencies, quantum-chemical modeling, melts, tungsten-containing compounds, oscillation modes, analytical calculation of current densities

Одержано редакцією 04.10.2021

Прийнято до друку 06.11.2021

ORCID: 0000-0002-2819-5829

В. В. Атамась

Кандидат фізико-математичних наук, доцент,
доцент кафедри автоматизації та комп'ютерно інтегрованих технологій Черкаського
національного університету імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
atamas_v@ukr.net

УДК 514

MSC 51N20

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-109-125

ПЕРЕРІЗИ ГУБКИ МЕНГЕРА⁷

Килим Серпінського та губка Менгера є відповідно плоским та тривимірним аналогами множини Кантора. При перерізі цих фракталів прямими та площинами утворюються нові цікаві фрактальні об'єкти. У статті наведено алгоритм як завгодно точної побудови перерізів килима Серпінського та губки Менгера вертикальними прямими і площинами відповідно. Зокрема показано, що вертикальні перерізи губки Менгера є різними комбінаціями побудов килима Серпінського та цвинтаря Серпінського на різних етапах побудови. Так само вертикальні чи горизонтальні перерізи килима Серпінського є комбінаціями побудов множини Кантора і відрізків відповідної довжини на різних етапах. Крім того, показано зображення деяких інших перерізів цих об'єктів іншими прямими та площинами. Побудова таких перерізів є важливою ще й тому, що будова губки Менгера дуже схожа на будову синтетичного активованого вугілля чи штучно створених пористих сплавів NiTi, які здатні запам'ятовувати форму.

Ключові слова: фрактал, множина Кантора, цвинтар Серпінського, перерізи килима Серпінського, перерізи губки Менгера.

1. Вступ

Дослідження фрактальних об'єктів залишається в тренді сучасних математичних досліджень. При перетині фрактальних множин прямими чи площинами у перерізі з'являються нові множини часто з цікавими властивостями, які представляють окремий інтерес. Цікаві перерізи одного з таких фракталів – губки Менгера були отримані, наприклад, у [1, 2]. Будова губки Менгера дуже нагадує синтетичне активоване вугілля під мікроскопом чи виготовлені пористі сплави NiTi, що запам'ятовують форму [5]. У ньому також можна побачити величезну кількість крихітних заглибин і отворів. Цікавими виявилися перерізи губки Менгера вертикальними площинами, які і стали основним об'єктом дослідження у цій статті. Зокрема, наведено алгоритм як завгодно точної побудови перерізів килима Серпінського та губки Менгера вертикальними прямими і площинами відповідно.

⁷ Висловлюю подяку своїм ученицям Лисенко Катерині та Лютьї Анастасії за допомогу у написанні статті.

2. Перерізи килима Серпінського

Множина Кантора – підмножина відрізка дійсних чисел $[0,1]$, названа в честь німецького математика Георга Кантора (1845 – 1918), який описав її в 1883 році. Побудова починається з відрізка $[0; 1]$, який ділиться на три рівні частини і видаляється середній інтервал. На другому кроці з двома відрізками, що залишилися, пророблюються ті самі перетворення. Ця процедура застосовується для всіх наступних відрізків. Через нескінченну кількість кроків отримаємо множину Кантора, що складається із точок відрізка $[0; 1]$, які залишилися. Перші чотири кроки побудови зображено нижче (див. рис. 1) [3].

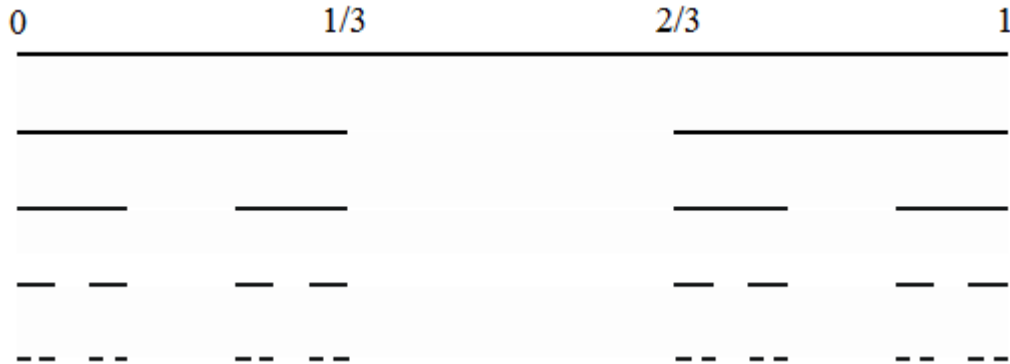


Рис. 1. Побудова множини Кантора

Fig. 1. Construction of the Cantor set

У роботі [4] показано, що всі точки, що належать множині Кантора, можна задати у трійковій системі числення, використовуючи лише цифри 0 та 2. І навпаки, всі числа, які у трійковому записі мають лише цифри 0 і 2, є канторівськими числами. Ця властивість гратиме вирішальну роль при побудові перерізів.

До двовимірних аналогів множини Кантора відносять килим та цвинтар Серпінського.

Килим Серпінського – це плоский фрактал, вперше описаний видатним польським математиком Вацлавом Серпінським (1882 – 1969) в 1916 році. Килим є одним із прикладів двовимірної множини Кантора. Його побудова починається із квадрата. Квадрат поділяється на 9 конгруентних квадратиків, що утворюють сітку три на три, і центральний – видаляється. Та ж процедура нескінченно рекурсивно застосовується до вісьмох квадратів, що залишилися. В результаті отримуємо Килим Серпінського (рис. 2.) [3].

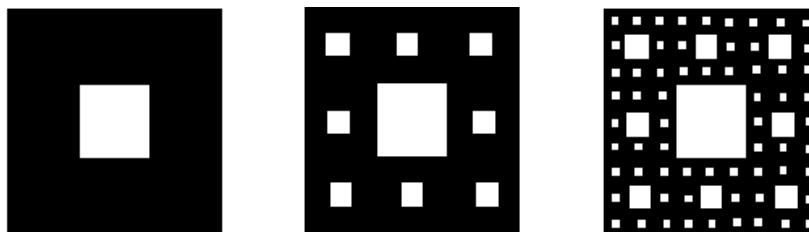


Рис. 2. Два перші кроки побудови килима Серпінського

Fig. 2. The first two steps in building a Sierpinsky carpet

Цвинтар Серпінського – це декартовий добуток множини Кантора на себе. Його побудова починається із квадрата. Квадрат поділяється на 9 конгруентних квадратиків, що утворюють сітку три на три, і центральний разом із прилеглими до нього –

видаляються. Та ж процедура нескінченно рекурсивно застосовується до чотирьох квадратів, що залишилися. В результаті отримаємо цвинтар Серпінського (рис. 3) [3].

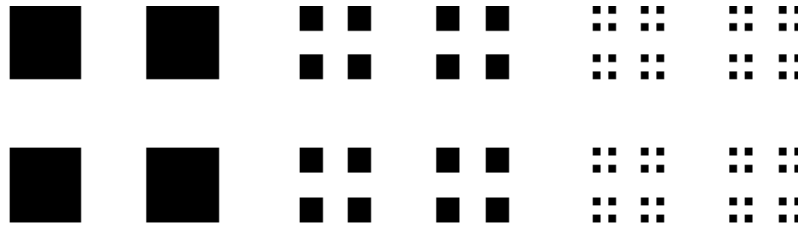


Рис. 3. Два перші кроки побудови цвинтаря Серпінського
Fig. 3. The first two steps in building the Cantor dust

Спочатку розглянемо перерізи килима Серпінського, утворені при перетині прямими. Вважатимемо, що довжина сторони килима рівна одиниці. Для зручності будемо використовувати трійкову систему числення.

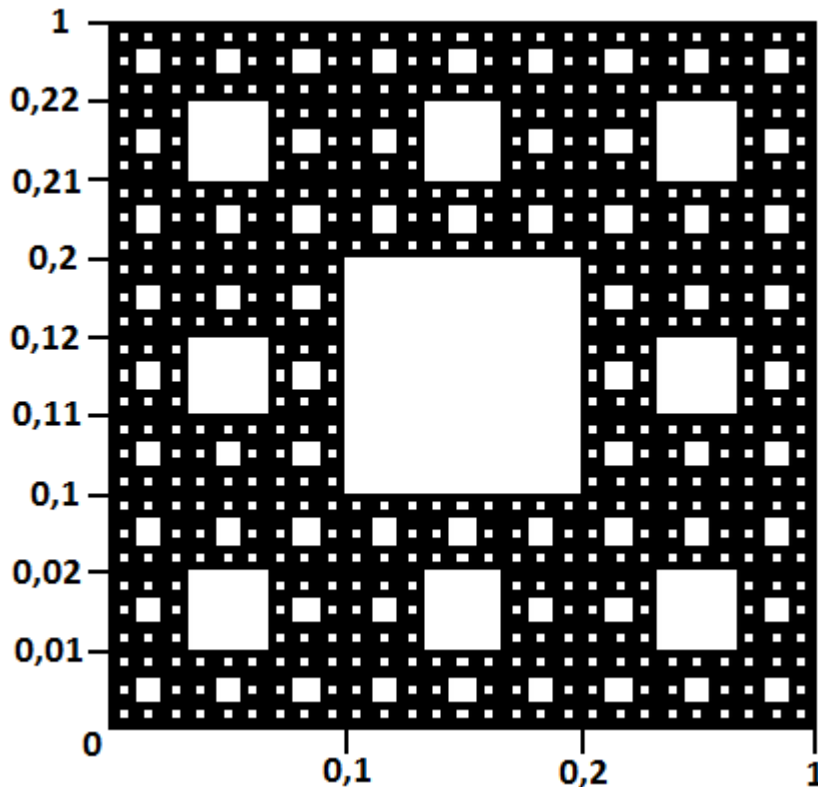


Рис. 4. Килим Серпінського в системі координат
Fig. 4. Sierpinsky carpet in the coordinate system

Зважаючи на симетричність килима Серпінського, горизонтальні перерізи будуть аналогічні вертикальним. Знайдемо залежність перерізу від точки, через яку проходить горизонтальна (вертикальна) пряма, представивши її у трійковій системі числення, тобто у вигляді

$$x = 0, x_1 x_2 x_3 \dots x_n \dots_3, \quad n \in \mathbb{N},$$

де $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, \dots$ набувають значень 0, 1 або 2.

На першому кроці побудови килима Серпінського можна отримати два перерізи. Якщо $x \in [0; 0,1] \cup [0,2; 1]$, то перерізом буде одиничний відрізок, а якщо $x \in (0,1; 0,2)$ – перший етап побудови множини Кантора (одиничний відрізок, поділений на три рівні частини з видаленою центральною).

На другому кроці побудови килима Серпінського можна отримати чотири перерізи. Якщо $x \in [0; 0,01] \cup [0,02; 0,1] \cup [0,2; 0,21] \cup [0,22; 1]$, то перерізом буде одиничний відрізок (рис. 5 а), якщо $x \in (0,01; 0,02) \cup (0,21; 0,22)$ отримаємо три перші етапи побудови множини Кантора, зменшені втричі і розташовані поруч (рис. 5 б), якщо $x \in (0,1; 0,11] \cup [0,12; 0,2)$ – перший етап побудови множини Кантора (рис. 5 в), якщо $x \in (0,11; 0,12)$ – другий етап побудови множини Кантора (рис. 5 г).

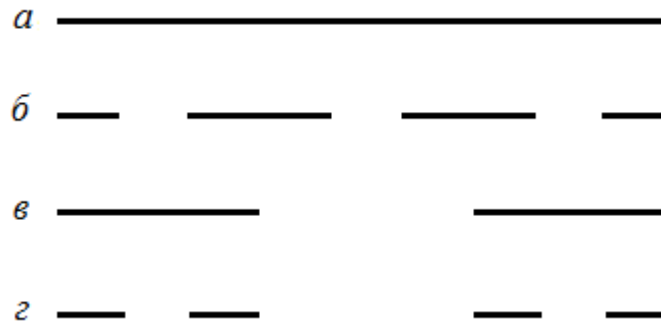


Рис. 5. Можливі перерізи килима на другому етапі побудови
Fig. 5. Possible sections of the carpet in the second stage of construction

На третьому кроці побудови килима Серпінського можна отримати вісім перерізів (рис. 6).

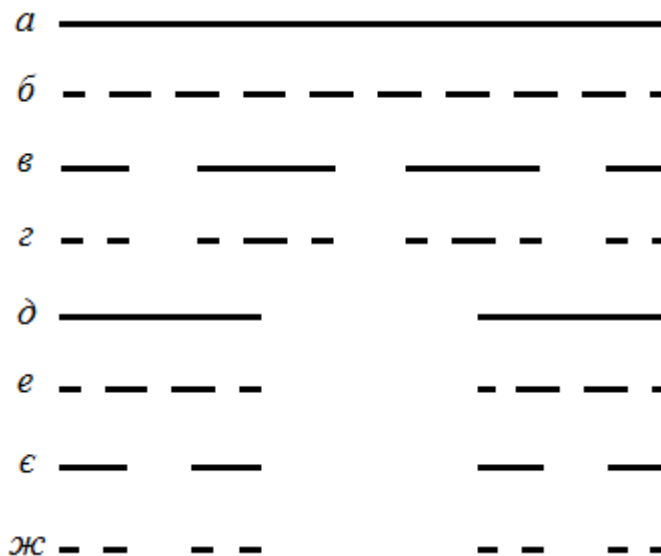


Рис. 6. Можливі перерізи килима на третьому етапі побудови
Fig. 6. Possible sections of the carpet in the third stage of construction

Тут a – переріз утворений при перетині прямою, що проходить через точку $x \in [0; 0,001] \cup [0,002; 0,01] \cup [0,02; 0,021] \cup [0,022; 0,1] \cup [0,2; 0,201] \cup [0,202; 0,21] \cup [0,22; 0,221] \cup [0,222; 1]$;
 $б$ – $x \in (0,001; 0,002) \cup (0,021; 0,022) \cup (0,201; 0,202) \cup (0,221; 0,222)$;
 $в$ – $x \in (0,01; 0,011] \cup [0,012; 0,02) \cup (0,21; 0,211] \cup [0,212; 0,22)$;
 $г$ – $x \in (0,011; 0,012) \cup (0,211; 0,212)$;
 $д$ – $x \in (0,1; 0,101] \cup [0,102; 0,11] \cup [0,12; 0,121] \cup [0,122; 0,2)$;
 $е$ – $x \in (0,101; 0,102) \cup (0,121; 0,122)$;
 $є$ – $x \in (0,11; 0,111] \cup [0,112; 0,12)$;
 $ж$ – $x \in (0,111; 0,112)$.

Множина Кантора самоподібна, тому процедура побудови перерізів на наступних кроках буде аналогічною. Враховуючи це, сформулюємо загальний **алгоритм побудови горизонтальних (вертикальних) перерізів килима Серпінського** заданих точкою

$$x = 0, x_1 x_2 x_3 \dots x_n \dots, n \in \mathbb{N}:$$

1. Будуємо одиничний відрізок та ділимо його на три рівні частини. Якщо перша цифра після коми x_1 буде 0 або 2 – залишаємо його без змін. Якщо $x_1 = 1$ – середній інтервал видаляємо.

2. Ділимо кожний з відрізків, що залишився після $(n-1)$ -го кроку, довжиною $\frac{1}{3^{n-1}}$ на три рівні частини. Якщо n -та цифра після коми x_n буде 0 або 2 – залишаємо без змін. Якщо $x_n = 1$ – середні інтервали видаляємо.

Зауваження. Якщо після «1», що стоїть на n -ому місці, в числі стоять лише нулі, то в такому випадку операцію видалення середніх інтервалів на n -ому кроці застосовувати не потрібно.

Приклад. Побудувати горизонтальний переріз килима Серпінського, що проходить через точку $x = 0,0112_3$.

Побудова:

1. Будуємо одиничний відрізок та ділимо його на три рівні частини. Так як $x_1 = 0$, то продовжуємо побудову без змін.

2. Ділимо кожний з трьох відрізків на три рівні частини та видаляємо середні інтервали (бо $x_2 = 1$).

3. Знову ділимо кожний відрізок, що залишився (їх у нас шість) на три рівні частини та видаляємо середні інтервали (бо $x_3 = 1$).

4. Оскільки в числі більше немає «1», то побудову можна завершити.

Зобразимо на рисунку 7 поетапну побудову цього перерізу:

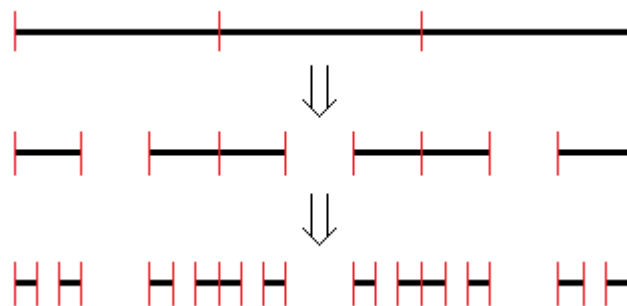


Рис. 7. Поетапна побудова перерізу
Fig. 7. Step-by-step construction of the section

Діагональні перерізи утворюються при перетині килима Серпінського прямою $y = x + b$, $b \in [-1; 1]$.

При $b = 0$ ($y = x$), перерізом буде множина Кантора, збільшена в $\sqrt{2}$ разів. Якщо $b = \pm \frac{1}{3}$, то перерізом будуть дві множини Кантора, зменшені в $\frac{\sqrt{2}}{3}$ разів та розташовані поруч, а якщо $b = \pm \frac{2}{3}$, то перерізом буде одна така множина (рис. 8). Отже, якщо $b = \frac{1}{3^k}$, $k \in \mathbb{N}$, то такими перерізами будуть зменшені множини Кантора в $\frac{\sqrt{2}}{3^k}$ разів, розміщені поруч або на певній відстані.

Розглянемо випадок, коли $b = \frac{1}{2}$. Пряма $y = x + \frac{1}{2}$ не перетинає квадрат, видалений на першому кроці побудови килима Серпінського, а також квадрати,

видалені на другому кроці побудови. Тому, зважаючи на самоподібність килима Серпінського, ця пряма не

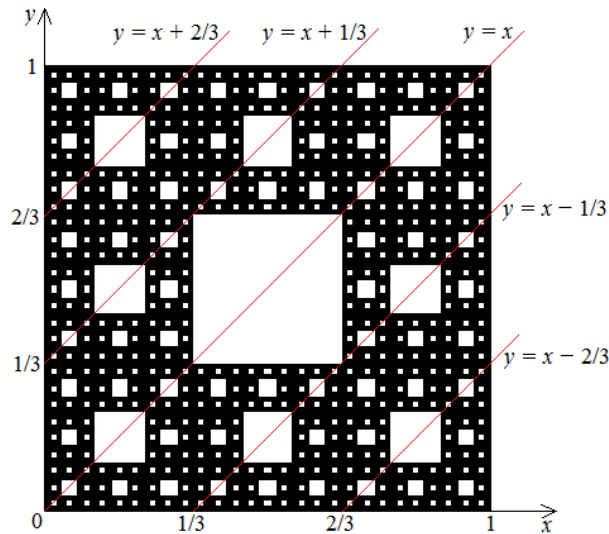


Рис. 8. Діагональні перерізи килима Серпінського
Fig. 8. Diagonal sections of the Sierpinsky carpet

перетне жодного квадрата, що був видалений на деякому кроці побудови. Отже, перерізом, утвореним цією прямою, буде суцільний відрізок, довжиною $\frac{\sqrt{2}}{2}$.

Розглянемо переріз, утворений прямою $y = 2x$. Пряма $y = 2x$ перетинає квадрат в точках $(0; 0)$ і $(\frac{1}{2}; 1)$. Легко переконатись, що лише верхня ліва вершина видаленого квадрата на першому етапі побудови килима Серпінського належить цій прямій. Аналогічно, цій прямій також належатимуть вершини трьох квадратів, викинутих на другому етапі побудови килима Серпінського. Тому перерізом, що утвориться при перетині килима Серпінського прямою $y = 2x$, буде суцільний відрізок, довжиною $\frac{\sqrt{5}}{2}$.

3. Перерізи губки Менгера

Одним із тривимірних аналогів множини Кантора є губка Менгера.

Губка Менгера – це геометричний фрактал, вперше описаний австрійсько-американським математиком Карлом Менгером (1902 – 1985) у 1926 році, при дослідженні концепції топологічної розмірності. Губка Менгера утворюється наступним чином. Беремо куб і ділимо його на 27 кубиків, а потім, на першому кроці побудови викидаємо центральний кубик і 6 прилеглих до нього. На наступних кроках застосовуємо такі самі дії до кожного кубика, що залишився. Після нескінченної кількості кроків ми отримаємо губку Менгера (рис. 9) [2].

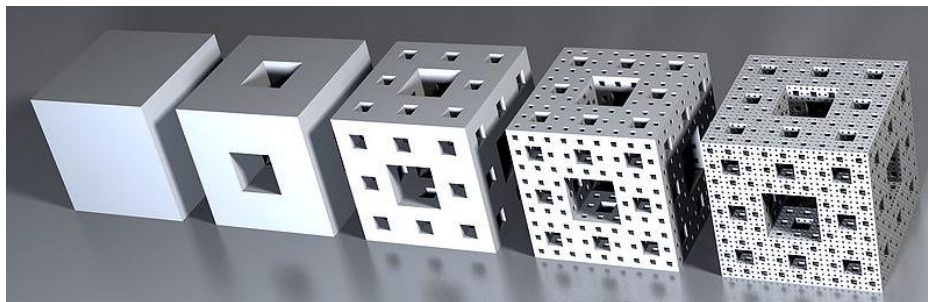


Рис. 9. Губка Менгера
Fig. 9. Menger sponge

Знайдемо перерізи губки Менгера, утворені при перетині її площинами, що паралельні двом протилежним граням куба. Розглянемо перерізи губки Менгера на першому, другому і третьому кроках побудови. Будемо вважати, що довжина ребра дорівнює одиниці. Для зручності використаємо трійкову систему.

На першій ітерації можна отримати два перерізи. На відрізках $[0; 0,1_3]$ та $[0,2_3; 1]$ – килим Серпінського (перша ітерація побудови) (див. рис. 10 а).

На інтервалі $(0,1_3; 0,2_3)$ – цвинтар Серпінського (перша ітерація побудови) (рис.10 б).



Рис. 10. Перерізи губки (перший крок)
Fig. 10. Sponge sections (first step)

На другій ітерації можна отримати 4 різних перерізи. На відрізках $[0; 0,01_3]$, $[0,02_3; 0,1_3]$, $[0,2_3; 0,21_3]$ та $[0,22_3; 1]$ – килим Серпінського (друга ітерація побудови) (рис. 11 а). На інтервалах $(0,01_3; 0,02_3)$ та $(0,21_3; 0,22_3)$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрата першу ітерацію побудови килима Серпінського, а до наступних восьми квадратами – першу ітерацію побудови цвинтаря Серпінського (рис. 11 б). На півінтервалах $(0,1_3; 0,11_3]$ та $[0,12_3; 0,2_3)$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрата першу ітерацію побудови цвинтаря Серпінського, а до наступних чотирьох квадратами – першу ітерацію побудови килима Серпінського (рис. 11 в). На інтервалі $(0,11_3; 0,12_3)$ – цвинтар Серпінського (друга ітерація побудови) (рис. 11 г).



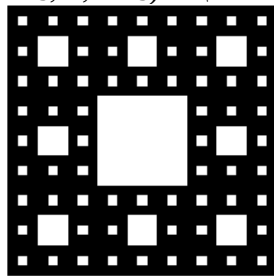


Рис. 11. Перерізи губки (другий крок)

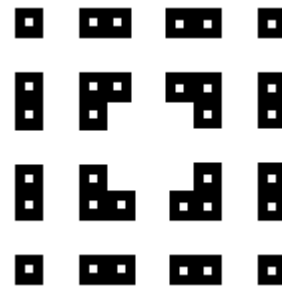
Fig. 11. Cross sections of the sponge (second step)

На третій ітерації можна отримати 8 різних перерізів. На відрізках $[0; 0,001_3]$, $[0,002_3; 0,01_3]$, $[0,02_3; 0,021_3]$, $[0,022_3; 0,1_3]$, $[0,2_3; 0,201_3]$, $[0,202_3; 0,21_3]$, $[0,22_3; 0,221_3]$, $[0,222_3; 1]$ – килим Серпінського (третя ітерація побудови) (рис. 12 а). На інтервалах $(0,001_3; 0,002_3)$, $(0,021_3; 0,022_3)$, $(0,201_3; 0,202_3)$ та $(0,221_3; 0,222_3)$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрата першу та другу ітерації побудови килима Серпінського, а до наступних 64 квадратиків – першу ітерацію побудови цвинтаря Серпінського (рис. 12 б). На півінтервалах $(0,01_3; 0,011_3]$, $[0,012_3; 0,02_3)$, $(0,21_3; 0,211_3]$ та $[0,212_3; 0,22_3)$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрату першу ітерацію побудови килима Серпінського, першу ітерацію цвинтаря Серпінського та знову першу ітерацію побудови килима Серпінського (рис. 12 в). На інтервалах $(0,011_3; 0,012_3)$ та $(0,211_3; 0,212_3)$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрату першу ітерацію побудови килима Серпінського та дві ітерації побудови цвинтаря Серпінського (рис. 12 г).

На півінтервалах $(0,1_3; 0,101_3]$, $[0,122_3; 0,2_3)$ та відрізках $[0,102_3; 0,11_3]$, $[0,12_3; 0,121_3]$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрату першущу ітерацію побудови цвинтаря Серпінського та дві ітерації побудови килима Серпінського (рис. 12 д). На інтервалах $(0,101_3; 0,102_3)$ та $(0,121_3; 0,122_3)$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрату першу ітерацію побудови цвинтаря Серпінського, першу ітерацію побудови килима Серпінського, та знову першу ітерацію побудови цвинтаря Серпінського (рис. 12 е). На півінтервалах $(0,11_3; 0,111_3]$ та $[0,112_3; 0,12_3)$ – фігура, яку можна побудувати застосовуючи до квадрату перші дві ітерації побудови цвинтаря Серпінського, та першу ітерацію побудови килима Серпінського (рис. 12 є). На інтервалі $(0,111_3; 0,112_3)$ – цвинтар Серпінського (три етапи побудови) (рис. 12 ж).



а



б

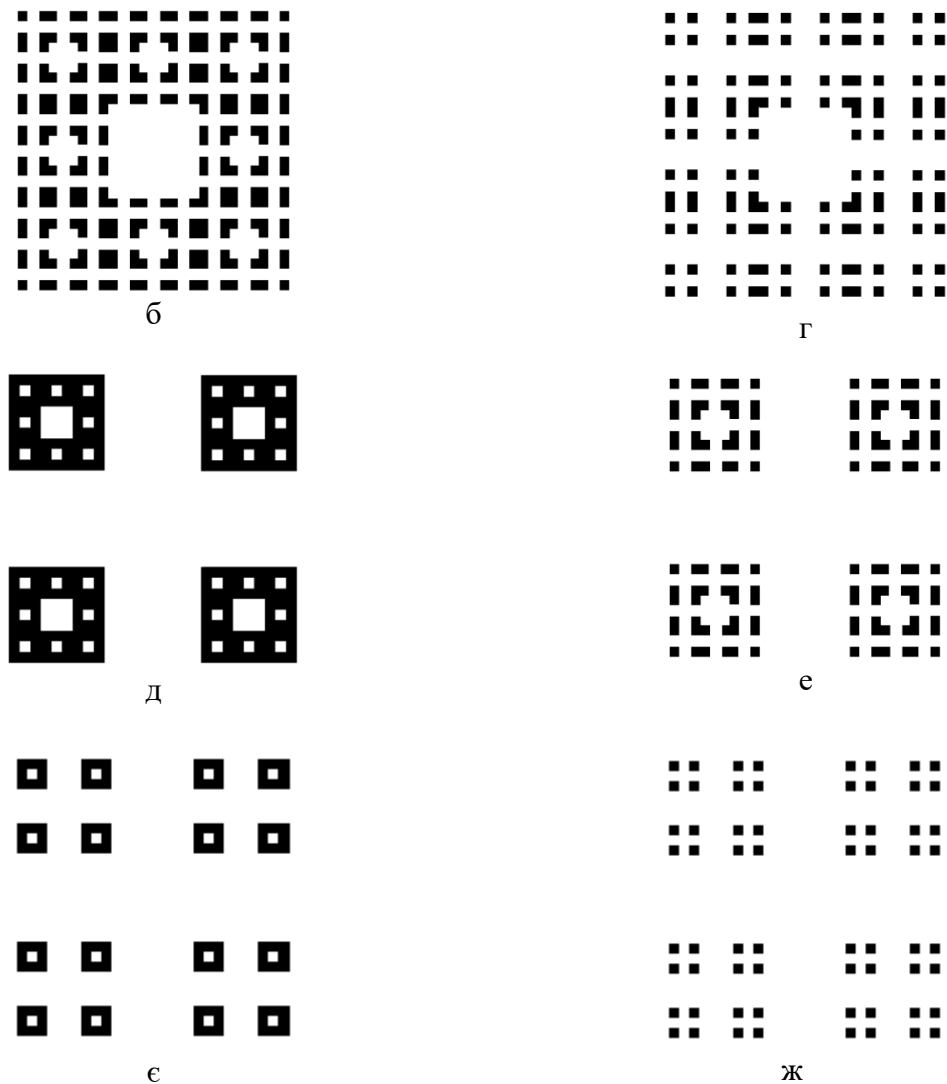


Рис. 12. Перерізи губки Менгера (третій крок)

Fig. 12. Sections of the Menger sponge (third step)

З розглянутих вище вертикальних перерізів губки Менгера можна зробити висновок, що цвинтар Серпінського одержується лише у одному випадку – при перерізі через середину відрізка $[0,1]$. Килимом Серпінського буде переріз, що проходить через канторові точки.

Губка Менгера є самоподібною фігурою, тому процедура побудови перерізів на наступних кроках залишиться тією ж. Сформулюємо загальний *алгоритм побудови горизонтальних (вертикальних) перерізів губки Менгера*, заданих точкою $x = 0, x_1 x_2 x_3 \dots x_n \dots, n \in \mathbb{N}$:

1. Будуємо квадрат із стороною 1. Якщо перша цифра після коми x_1 рівна 0 або 2, то до квадрату застосовується перший етап побудови килима Серпінського (ділимо квадрат на 9 конгруентних квадратиків, що утворюють сітку три на три, і центральний – видаляємо), а якщо перша цифра – 1, то до квадрату застосовується перший етап побудови цвинтаря Серпінського (ділимо квадрат на 9 конгруентних квадратиків, що утворюють сітку три на три, центральний та чотири прилеглі до нього – видаляємо).

2. Якщо n -та цифра після коми $x_n = 0$ або 2, то до квадратиків, що залишилися після попереднього етапу побудови, застосовується один етап побудови килима

Серпінського, якщо друга цифра після коми – 1, то застосовується один етап побудови цвинтаря Серпінського.

Зауваження. Якщо після «1», що стоїть на n -ому місці, в числі стоять лише нулі, то в такому випадку замість етапу побудови цвинтаря Серпінського на n -ому кроці (та на всіх наступних кроках) потрібно застосувати етап побудови килима Серпінського.

Приклад. Побудувати переріз губки Менгера, заданий точкою $x = 0,1021_3$.

Побудова:

1. Будуємо квадрат зі стороною 1. Так, як $x_1 = 1$, застосовуємо один етап побудови цвинтаря Серпінського.

2. До кожного квадрата, що залишився застосовуємо етап побудови килима Серпінського (бо $x_2 = 0$).

3. До кожного квадрата, що залишився знову застосовуємо етап побудови килима Серпінського (бо $x_3 = 2$).

4. Так, як $x_4 = 1$ – це остання «1» в записі цього числа, то на всіх наступних ітераціях застосовуватимемо етап побудови килима Серпінського (бо після «1» в числі стоїть нескінченна кількість «0») (рис. 13).

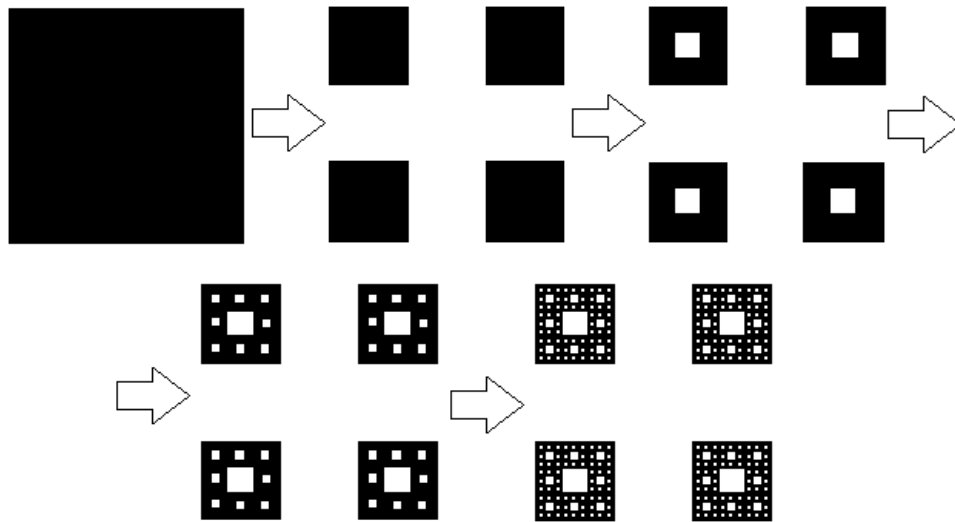


Рис. 13. Чотири етапи побудови

Fig. 13. Four stages of construction

Розглянемо деякі діагональні перерізи губки Менгера (на третій ітерації), а саме ті що зображені на наступному малюнку (рис. 14):

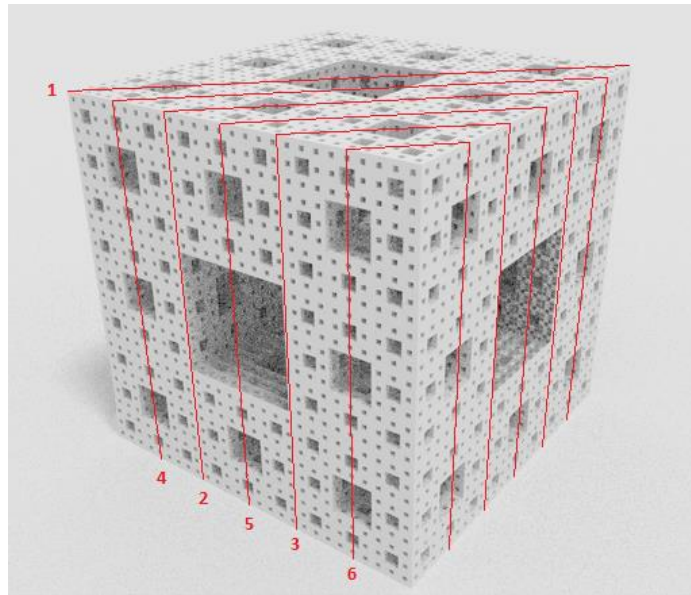


Рис. 14. Площини перетину губки Менгера
Fig. 14. The plane of intersection of the Menger sponge

1) При першому розрізі отримаємо фігуру розміру $1 \times \sqrt{2}$ (рис. 15):



Рис. 15. Гребінь Кантора
Fig. 15. Cantor crest

Неважко побачити, що це декартовий добуток множини Кантора (довжини $\sqrt{2}$) на одиничний відрізок.

2) При другому розрізі отримаємо фігуру розміру $1 \times \frac{2\sqrt{2}}{3}$ – чотири декартових добутка множини Кантора (довжини $\frac{2\sqrt{2}}{3}$) на одиничний відрізок (рис. 16).



Рис. 16. Зображення, що отримується при розрізі 2
Fig. 16. The image obtained in section 2

3) При третьому розрізі отримаємо фігуру розміру $1 \times \frac{\sqrt{2}}{3}$: декартовий добуток множини Кантора (довжини $\frac{\sqrt{2}}{3}$) на одиничний відрізок (рис. 17).



Рис. 17. Зображення, що отримується при розрізі 3
Fig. 17. The image obtained in section 3

Отже, можна говорити, що перерізи які проходять через головні діагоналі квадратів містять в собі множину Кантора.

При 4-му, 5-му і 6-му перерізах отримаємо наступні фігури (рис. 18).

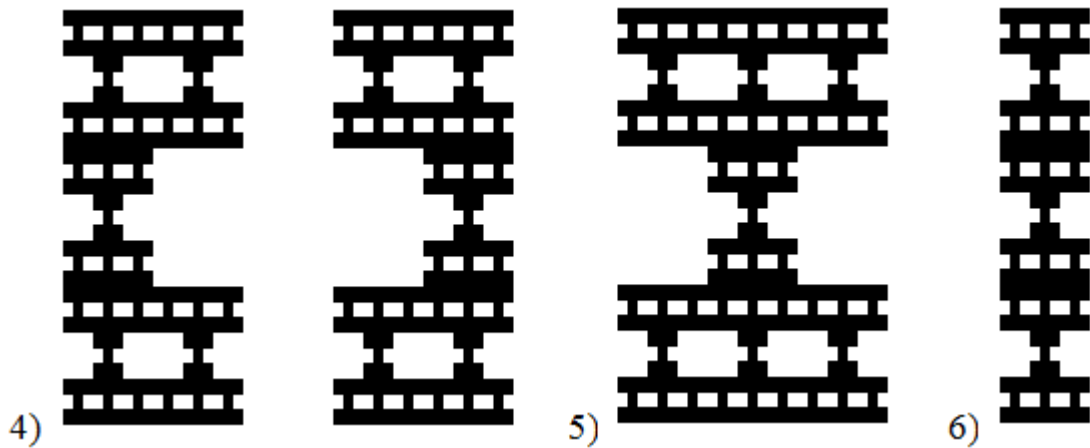


Рис. 18. Зображення, що отримується при розрізах 4, 5, 6
Fig. 18. The images obtained in sections 4, 5, 6

Якщо розрізати губку Менгера так, щоб переріз проходив через середини шести попарно сполучених ребер, як зображено на малюнку (рис. 19), то в результаті отримаємо

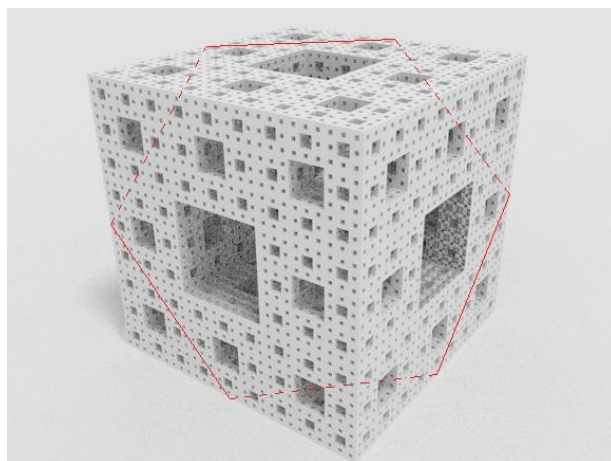


Рис. 19. Шестикутний переріз губки Менгера
Fig. 19. Hexagonal section of Menger sponge

правильний шестикутник з вирізаними зірками Давида (рис. 20) [6]:

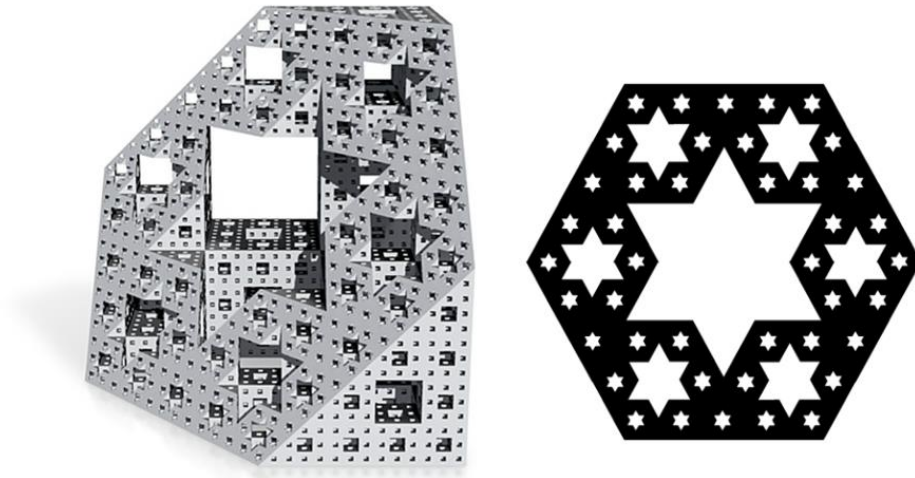


Рис. 20. Правильний шестикутник з вирізаними зірками Давида
Fig. 20. A regular hexagon with carved stars of David

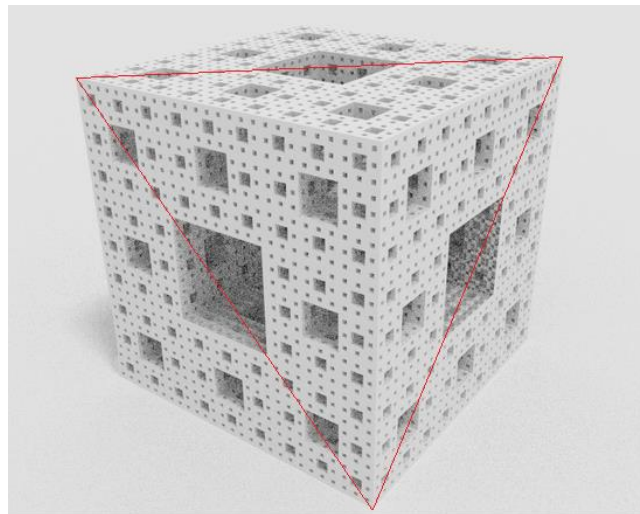


Рис. 21. Переріз через три вершини
Fig. 21. Section through three vertices

Якщо губку Менгера розрізати через три вершини (рис. 21), то отримаємо цікавий переріз – побудовану всередину сніжинку Коха (рис. 22) [6]:

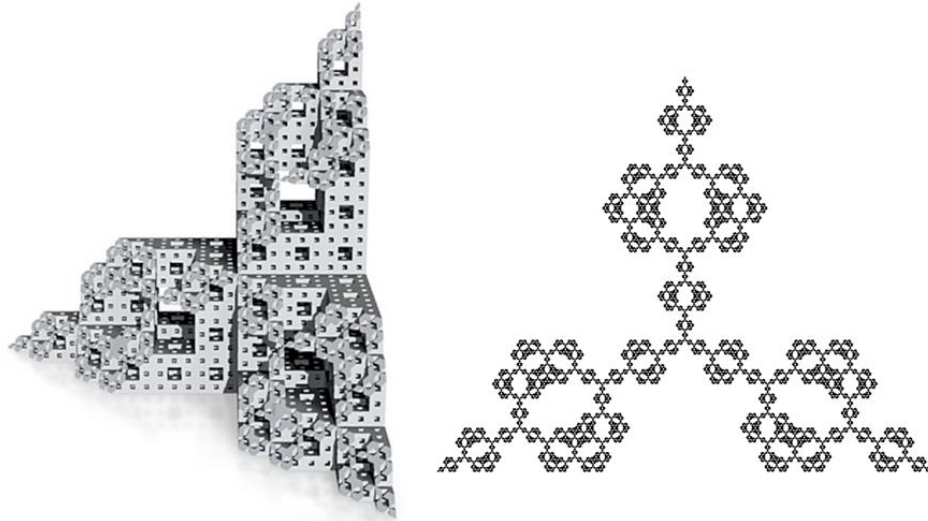


Рис. 22. У перерізі побудована всередину сніжинка Коха
 Fig. 22. In cross section, a Koch snowflake is built inside

Якщо відрізати вдвічі меншу трикутну піраміду (рис. 23), то отримаємо рівносторонній трикутник з вирізаними зірками Давида (рис. 24).

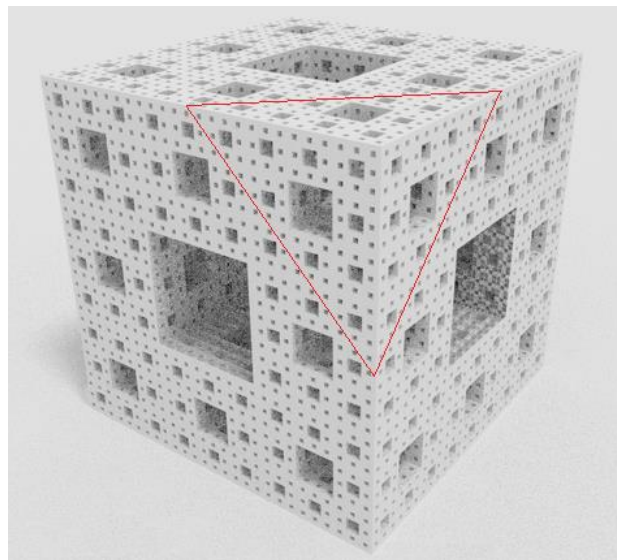


Рис. 23. Ще один трикутний переріз
 Fig. 23. Another triangular section

Якщо розрізати губку Менгера через дві протилежні вершини, то отримаємо наступну фігуру (рис. 29).

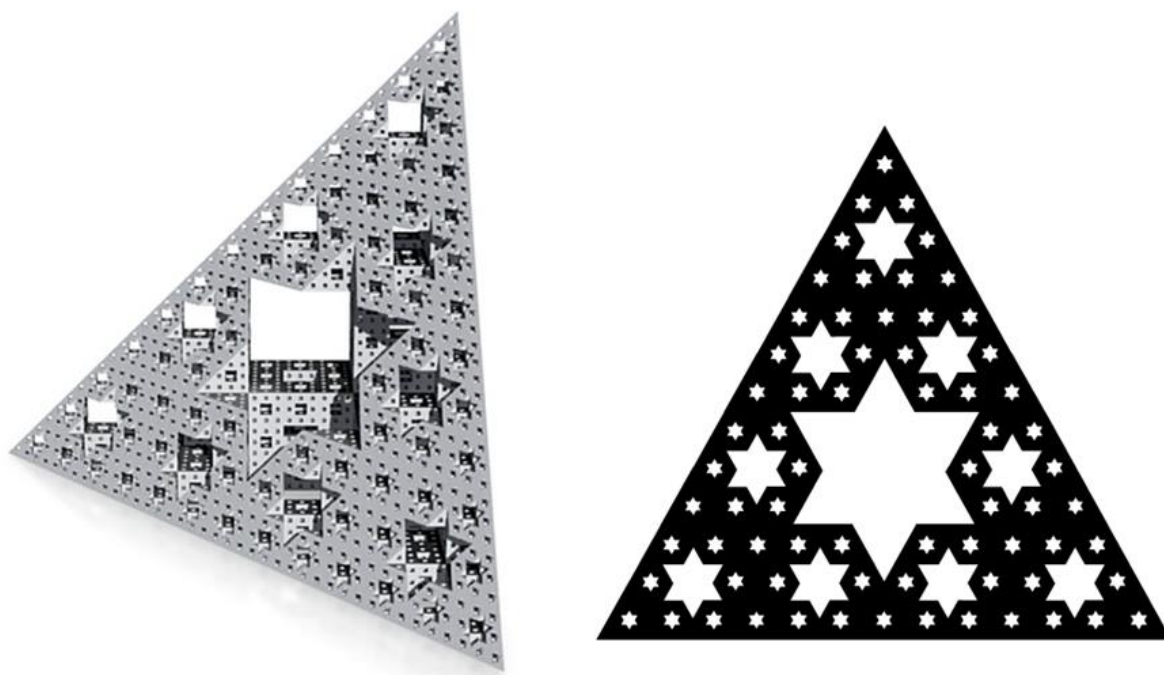


Рис. 24. Трикутник з вирізаними зірками Давіда
Fig. 24. Triangle with carved stars of David

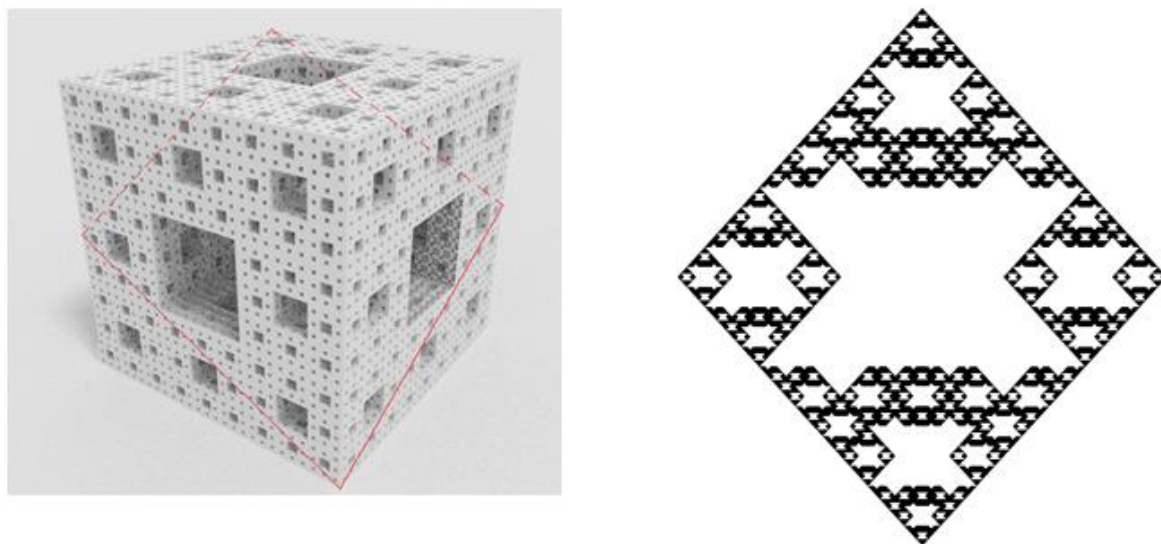


Рис. 25. Переріз через дві протилежні вершини
Fig. 25. Section through two opposite vertices

Розглянемо переріз, що проходить через середини двох суміжних ребер і вершину. В результаті утвориться наступна фігура (рис. 26).

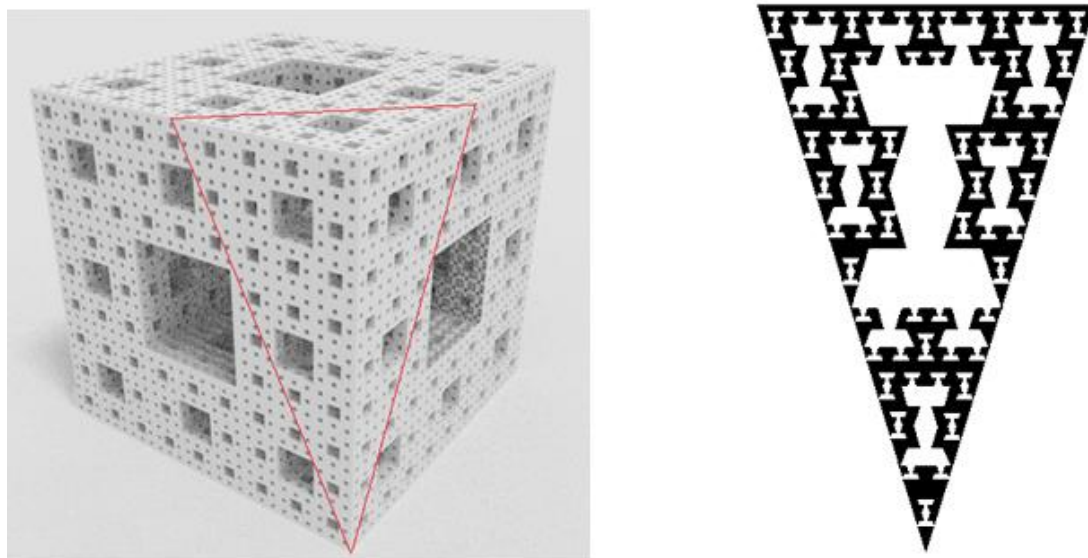


Рис. 26. Переріз, що проходить через середини двох суміжних ребер і вершину
Fig. 26. A section passing through the middle of two adjacent edges and the vertex

4. Висновки

У статті наведено алгоритм побудови вертикальних (горизонтальних) перерізів килима Серпінського. Знайдено деякі інші перерізи цього фракталу. Основним результатом є алгоритм побудови перерізів губки Менгера площинами, які паралельні координатним площинам. Крім того, наведено приклади деяких інших перерізів цього тривимірного узагальнення множини Кантора.

Список використаної літератури:

1. File:Menger sponge diagonal section.gif. – Wikimedia commons/ – Режим доступу: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Menger_sponge_diagonal_section.gif (дата звернення: 07.05.2021). Назва з екрану.
2. Dickau R. Sliced fractal sponges. – Електронний ресурс/ – Режим доступу: <https://www.robertdickau.com/spongeslices.html> (дата звернення: 13.06.2021). Назва з екрану.
3. Mandelbrot, B. B. The fractal geometry of nature (Vol. 1) /Mandelbrot, B. B., & Mandelbrot// New York: WH freeman. – 1982. Retrieved from https://users.math.yale.edu/~bbm3/web_pdfs/encyclopediaBritannica.pdf
4. Falconer, K. Fractal geometry: mathematical foundations and applications. John Wiley & Sons. – 2004. – p. 329. Режим доступу: <https://www.maa.org/press/maa-reviews/fractal-geometry-mathematical-foundations-and-applications>
5. Zhao M. Superelastic behaviors of additively manufactured porous NiTi shape memory alloys designed with Menger sponge-like fractal structures / M. Zhao, H. Qing, Y. Wang, J. Liang, M. Zhao, Y. Geng, ... & B. Lu// Materials & Design. – 2021. – № 200, 109448. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109448>

References:

1. File: Menger sponge diagonal section.gif. – Wikimedia commons/ – Retrieved from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Menger_sponge_diagonal_section.gif (application date: 05.07.2021). Name from the screen.

2. Dickau R. Sliced fractal sponges. – Електронний ресурс/ – Retrieved from <https://www.robertdickau.com/spongeslices.html> (date of application: 13.06.2021). Name from the screen
3. Mandelbrot, B. B., & Mandelbrot, B. B. (1982). The fractal geometry of nature (Vol. 1). New York: WH freeman. Retrieved from https://users.math.yale.edu/~bbm3/web_pdfs/encyclopediaBritannica.pdf
4. Falconer, K. (2004). Fractal geometry: mathematical foundations and applications. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://www.maa.org/press/maa-reviews/fractal-geometry-mathematical-foundations-and-applications>
5. Zhao, M., Qing, H., Wang, Y., Liang, J., Zhao, M., Geng, Y., ... & Lu, B. (2021). Superelastic behaviors of additively manufactured porous NiTi shape memory alloys designed with Menger sponge-like fractal structures. Materials & Design, 200, 109448. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109448>

V. V. Atamas'

Ph. D., Associate Professor,

Department of Automation and Computer Integrated Technologies, The Bohdan
Khmelnitsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,

atamas_v@ukr.net

MENER SPONGE SECTIONS

Summary. *V. V. Atamas'. Menger sponge sections.* Serpinsky's carpet and Menger's sponge are flat and three-dimensional analogues of the Cantor set, respectively. When these fractals intersect in straight lines and planes, new interesting fractal objects are formed. The article presents an algorithm for arbitrarily accurate construction of sections of the Serpinsky carpet and the Menger sponge by vertical lines and planes, respectively. In particular, it is shown that the vertical sections of the Menger sponge are different combinations of the Serpinsky carpet and the Cantor dust at different stages of construction. Similarly, vertical or horizontal sections of the Serpinsky carpet are combinations of constructions of the Cantor set and segments of appropriate length at different stages. In addition, some other cross-sections of these objects are shown in other straight lines and planes. The construction of such cross-sections is important because the structure of the Menger sponge is very similar to the structure of synthetic activated carbon or artificially created porous alloys NiTi, which are able to remember the shape.

Keywords: fractal, Cantor set, Cantor dust, sections of the Serpinsky carpet, sections of the Menger sponge.

Одержано редакцією 18.07.2021

Прийнято до друку 23.09.2021

ORCID: 0000-0002-4950-394X

А. Р. Гонда

аспірант, ННІ ІНФОТЕХ

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

andriy.gonda@vu.cdu.edu.ua

ORCID: 0000-0001-8573-6022

Я. В. Ніколенко

студент, ННІ ІНФОТЕХ

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна

nikolenkoyarik0@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

доктор фіз.-мат. наук, професор, ННІ ІНФОТЕХ

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна

lyashenko.yuriy@gmail.com

УДК 53.083, 53.082, 53.087

PACS 06.20.-f, 07.07.-a, 07.07.Df, 07.90.+c

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-126-141

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ПРАКТИКУМУ З ФІЗИЧНИХ ОСНОВ ВИМІРЮВАНЬ ТА ТЕХНІЧНИХ ЗАСОБІВ АВТОМАТИЗАЦІЇ НА БАЗІ ARDUINO ТА RASPBERRY

В системі фізичної освіти, особливо для розвитку у студентів компетенцій в області технічних застосувань, є актуальним розробка нових методичних підходів до реалізації результатів навчання, що стосуються володіння інструментами та методами комп'ютерних технологій та мікроелектроніки, що необхідні для створення вимірювальних систем на основі програмного керування цифровими засобами автоматизації проведення фізичного експерименту. Саме розвиток нових електронних засобів навчання стає передумовою для широкої та масштабної автоматизації експериментальних досліджень різноманітних фізичних процесів та явищ. Методичним напрацюванням, необхідним для вивчення студентами фізичних спеціальностей методів та способів створення експериментальних установок з комп'ютерними інтерфейсами управління, збору, передачі та обробки даних, присвячена дана робота. Основна увага приділена аналізу структури та методів побудови лабораторного практикуму для студентів, в якому вивчаються способи підключення різноманітного типу датчиків (сенсорів) фізичних величин до популярних мікроконтролерів та мікрокомп'ютерів, що необхідно для розробки автоматизованих вимірювальних систем фізичних величин.

Ключові слова: фізичний експеримент, мікроконтролери, мікрокомп'ютери, датчики, автоматизований програмно-апаратний комплекс, лабораторний практикум з фізики, Raspberry Pi.

1. Вступ.

Інтенсифікація процесу вивчення фізики студентами на сучасному рівні розвитку технологій потребує проведення натурних експериментів з подальшою обробкою та аналізом зібраних даних із застосуванням автоматизованих систем, що побудовані на сучасній мікроелектронній базі. Нині в університетах для проведення експериментальних досліджень з фізики використовується значна різноманітність аналогового вимірювального обладнання, яке створено в минулих десятиліттях і потребує технічної модернізації. Використання в таких приладах функціонально застарілих аналогових та аналогово-цифрових каналів збору, перетворення та відображення даних знижує достовірність результатів експериментів, хоча самі датчики (сенсори) та системи вимірювання сигналів є досконалими з фізичної точки зору [1-2].

Виходом з такої ситуації є модернізація наявних експериментальних приладів та вимірювальних систем для лабораторних практикумів на основі сучасних мікроконтролерів та мікрокомп'ютерів. Сьогодні існує значна кількість електронних цифрових лабораторій, що дозволяють модернізувати процедуру проведення експериментів. Серед таких можна виділити системи "Архімед", "Einstein", "LabDisc", "Pasco", "AFS" ("All For School"), "COBRA 3" і "COBRA 4", "NOVA Link" та інші [3 - 6]. Переважна частина зазначених комплексів орієнтована на використання в школах та ЗВО і не передбачає різноманітності чи варіативності проведення досліджень. Частина систем використовує набір датчиків, у яких відсутній захист від взаємодії з агресивними середовищами, мають обмежену кількість вимірюваних параметрів тощо. Інша частина систем взагалі містить основну частину датчиків всередині корпусу, що обмежує можливості варіації проведення вимірювань. Також практично всі системи опрацьовують дані у власних програмних додатках, що накладає певні обмеження на варіативність обробки даних. Важливим обмеженням вказаних систем є неможливість застосування додаткових датчиків та організації нових або модернізованих лабораторних робіт з фізики.

Вказані вище передумови роблять актуальним створення легко адаптованих до зміни умов фізичних експериментів апаратно-програмних засобів на базі мікроконтролерів та/або мікрокомп'ютерів та подальшу розробку на їх базі автоматизованих комплексів проведення лабораторних фізичних експериментів.

Сучасні мікропроцесорні системи базуються на застосуванні ARM-процесорів. Найбільш використовуваними є Arduino, STM32F4DISCOVERY, MSP430, Raspberry PI та інші. З нашої точки зору, найбільш оптимальним для розробки автоматизованих комплексів проведення лабораторних досліджень з фізики є застосування міні-комп'ютерів, зокрема Raspberry PI. Міні-комп'ютер працює на базі операційної системи Raspbian (різновид Linux), що дає можливість застосовувати об'єктно-орієнтовану мову програмування Python. Сам синтаксис ядра Python є мінімалістичним але легко розширюється шляхом використання стандартних бібліотек, які включають значну кількість реалізованих функцій. Таким чином, на додачу до базового розробленого програмного забезпечення, дослідник має змогу швидко створити потрібний саме для поставленої задачі програмний додаток, чи процедуру обробки даних.

В даній статті опишемо методичні рекомендації стосовно застосування різноманітних способів підключення бінарних, цифрових та аналогових фізичних датчиків до мікрокомп'ютерних систем для побудови автоматизованих вимірювальних систем. В останньому розділі приведемо методику модернізації функціонально застарілого приладу для лабораторної роботи "Маятник Обербека" шляхом створення нової детектуючої системи, підключення її до мікроконтролера та створення відповідного програмного забезпечення.

1. Принципи побудови та структура лабораторного практикуму

Для взаємодії з одноплатними комп'ютерами серії Raspberry Pi необхідно мати початкові навички взаємодії користувачів з Unix/Linux операційними системами. Практикум побудований так, щоб забезпечити уміння керувати Raspberry Pi дистанційно. Для цього існує два способи підключення: графічний – використовуючи протокол VNC, та консольний – з використанням протоколу SSH. З цією метою на операційних системах сімейства Windows використовують програми VNC Viewer та Putty SSH.

В Raspberry Pi наявні піни вводу/виводу інформації загального призначення (GPIO, general-purpose input/output), до яких можна підключити різноманітні пристрої, що особливо важливо при використанні RPi для Інтернету речей. Є підтримка шин UART, SPI, I2C і One-wire. Оскільки основною перевагою одноплатного комп'ютера є наявність універсальних портів вводу-виводу (GPIO), практикум спрямований на взаємодію безпосередньо з цими портами та підключенням датчиків з можливістю зчитування інформації з них.

Лабораторний практикум побудований за принципом поступового ускладнення способів підключення датчиків Raspberry Pi.

- 1) Спочатку студентам пропонується ознайомитись з роботою із бінарними пристроями такими як кнопка та світлодіод.
- 2) Наступним кроком є освоєння широтно імпульсної модуляції, як інструменту дискретного регулювання вихідної потужності.
- 3) Більшість фізичних сигналів є неперервними функціями, тому для глибокого розуміння фізичних процесів необхідні уміння для зчитування сигналів з аналогових пристроїв.

Оскільки Raspberry Pi не має вбудованого аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) для зчитування даних з аналогових датчиків, тобто пристроїв, що дають неперервний сигнал запропоновано в якості АЦП використати вбудований АЦП Arduino, а всі дані передавати через UART самої Arduino. В цьому випадку Raspberry Pi виконує роль зчитуючого пристрою з Arduino. В якості пристрою, що забезпечує аналоговий сигнал використовується фоторезистор.

- 4) Використання Arduino для зчитування аналогових сигналів не є раціональним, для зчитування аналогових сигналів варто використовувати або спеціалізовані мікросхеми АЦП або готові шилд-модулі з АЦП для Raspberry, які крім своєї великої вартості мають ще один недолік – складні в освоєнні. З цією метою пропонується використати для зчитування сигналів псевдо-АЦП на основі механізму заряду-розряду конденсатора. Подібного псевдо-АЦП достатньо для простих вимірювань для певних специфічних завдань достатньо.
- 5) Оскільки існують і цифрові модулі, які дозволяють здійснювати вимірювання за допомогою дискретних протоколів, що є зручним у використанні з Raspberry Pi, наступним кроком практикуму лабораторних робіт є взаємодія з дискретними модулями за допомогою протоколу 1-Wire[7]. За допомогою цього протоколу студенти мають змогу підключати порогові датчики звуку чи магнітного поля, та інші пристрої, що використовують протокол 1-Wire.

2.1. Підключення дискретних пристроїв до Raspberry Pi

Найбільш простим прикладом демонстрації взаємодії з портами GPIO на платі Raspberry є взаємодія зі світлодіодами або кнопками.

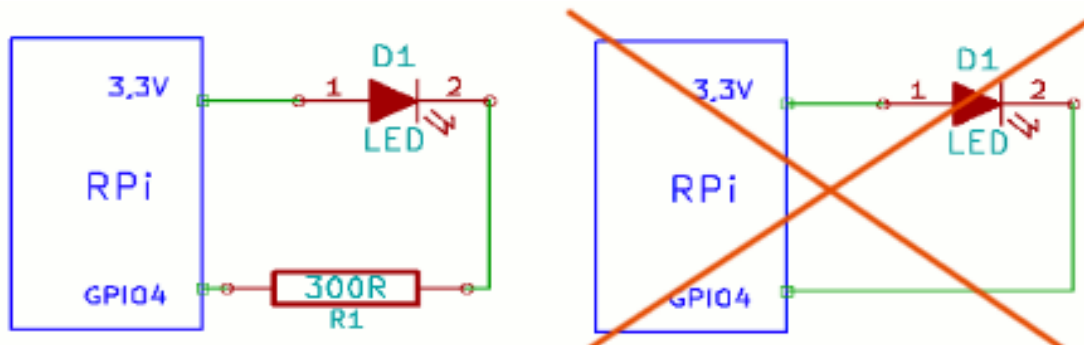


Рис. 1. Приклад правильного (зліва) та неправильного (справа) підключення світлодіода до піна GPIO.

Fig.1. Correct (left side) and incorrect (right side) LED to GPIO wiring diagram example.

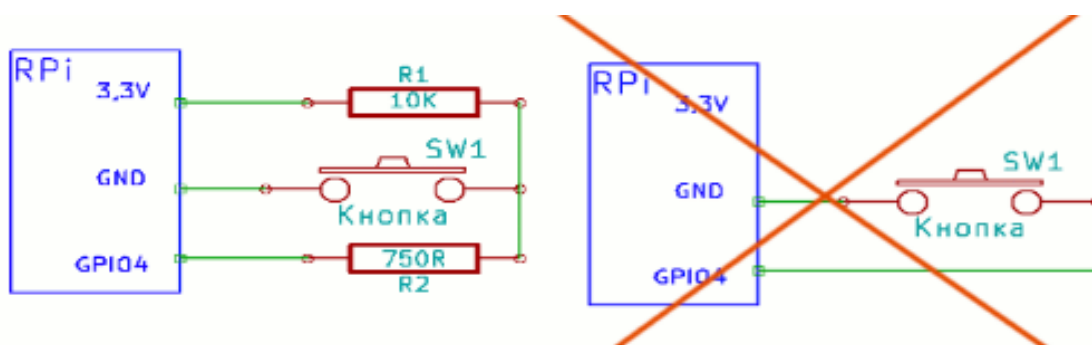


Рис. 2. Приклад правильного (зліва) та неправильного (справа) підключення кнопок до піна GPIO.

Fig. 2. Correct (left side) and incorrect (right side) button to GPIO wiring diagram example.

Характерною особливістю Raspberry Pi є те, що номер контакту на платі не відповідає номеру порту GPIO, тому завжди перед виконанням робіт треба пересвідчитись, що схему підключення зібрана правильно. Для цього можна використовувати офіційну схему для Raspberry Pi конкретної серії, однак зручніше використовувати команду **pinout** в терміналі (рис. 3), яка показує відповідність основних пінів GPIO з маркуванням номеру та псевдографічного розміщення контактів, що дозволяє встановити відповідність між номером контакту та його розміщенням.

Крім того, в практикумі наголошено про правильність підключення світлодіодів та кнопок як дискретних елементів до пінів GPIO (як показано на рис. 1 та 2), оскільки неправильне підключення може вивести з ладу пін або підключений пристрій.

```

pi@raspberrypi:~ $ pinout
  00000000000000000000 J8
  10000000000000000000 PoE
  Wi-Fi Pi Model 4B V1.1
  [D] [S] [I] [C] [S] [I] [A] [V]
  [pwr] [HD] [HD] [MI] [MI] [MI] [MI] [MI]
  [MI] [MI] [MI] [MI] [MI] [MI] [MI] [MI]

Revision      : c03111
SoC           : BCM2711
RAM           : 4096Mb
Storage       : MicroSD
USB ports     : 4 (excluding power)
Ethernet ports: 1
Wi-fi         : True
Bluetooth     : True
Camera ports (CSI): 1
Display ports (DSI): 1

J8:
  3V3 (1) (2) 5V
  GPIO2 (3) (4) 5V
  GPIO3 (5) (6) GND
  GPIO4 (7) (8) GPIO14
  GND (9) (10) GPIO15
  GPIO17 (11) (12) GPIO18
  GPIO27 (13) (14) GND
  GPIO22 (15) (16) GPIO23
  3V3 (17) (18) GPIO24
  GPIO10 (19) (20) GND
  GPIO9 (21) (22) GPIO25
  GPIO11 (23) (24) GPIO8
  GND (25) (26) GPIO7
  GPIO0 (27) (28) GPIO1
  GPIO5 (29) (30) GND
  GPIO6 (31) (32) GPIO12
  GPIO13 (33) (34) GND
  GPIO19 (35) (36) GPIO16
  GPIO26 (37) (38) GPIO20
  GND (39) (40) GPIO21

```

Рис. 3. Результат виконання команди pinout в терміналі
 Fig.3. The result of the execution pinout command at the terminal.

Ключовою особливістю комп'ютерів серії Raspberry Pi є використання простої в освоєнні та застосуванні мови програмування Python. Середовище розробки та основні бібліотеки для взаємодії з GPIO розроблені на цій мові програмування. Однак, одноплатний комп'ютер дозволяє використовувати й інші мови програмування, наприклад, C/C++, Free Pascal/Lazarus. Операційна система Raspbian містить у собі готові пакети для розробки програмного забезпечення, зокрема і середовище для роботи з Python – Thonny Python IDE, якого достатньо для написання та виконання коду на Raspberry Pi. [8].

2.2. Взаємодія Arduino та Raspberry Pi

Оскільки Raspberry Pi не має вбудованого АЦП, то необхідно використовувати додаткові пристрої для отримання та обробки аналогових даних з датчиків. З цією метою можна використовувати вбудовані АЦП Arduino як швидке рішення, хоча й не дуже раціональне. Для цього достатньо послідовно під'єднати Arduino по USB до Raspberry Pi. Всі дані Raspberry Pi зчитує з віртуального COM-порту (Serial port). Для взаємодії з Arduino необхідний базовий код, який буде передавати дані в Serial port. На Raspberry Pi, відповідно, потрібна програма для отримання даних з Serial port. Схема підключення до Raspberry Pi зображена на рис. 4.

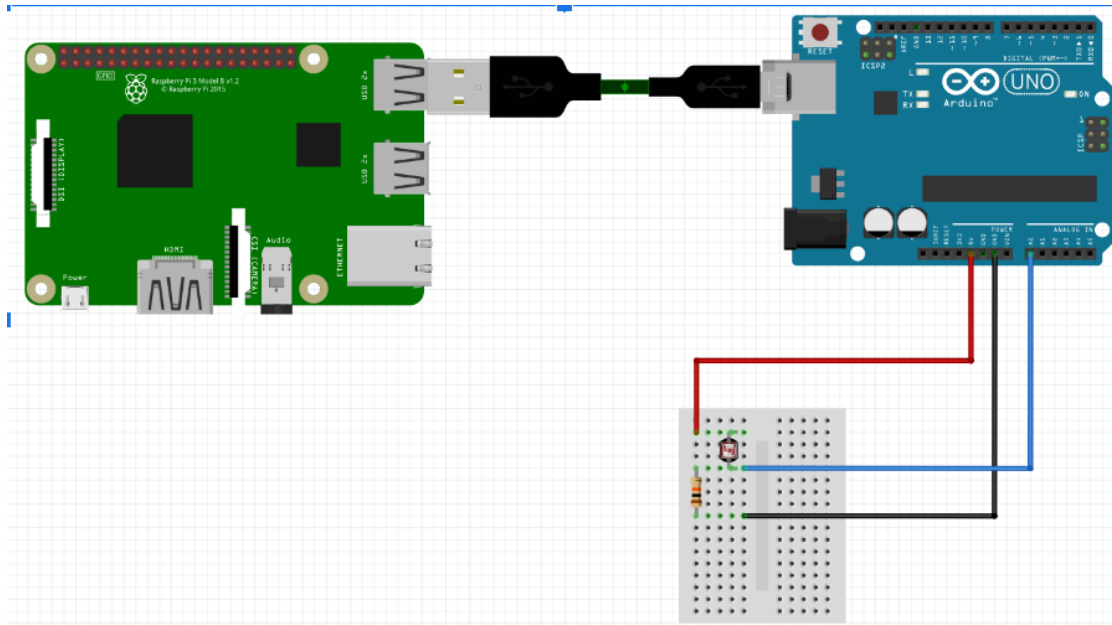


Рис 4. Схема підключення Arduino з фоторезистором до Raspberry Pi.
Fig. 4. Arduino with photoresistance to Raspberry Pi wiring diagram.

Приклад коду для передавання даних з Arduino в Serial Port на C++.

```
const float MAX_ADC = 1023.0;
void setup() {
    Serial.begin(9600);
}

void loop() {
    int sensorValue = analogRead(A0);
    // normalize lightness in range between [0;1]
    float relativeLightness = (MAX_ADC - (float) sensorValue)/MAX_ADC;
    Serial.println(relativeLightness);
    delay(1000);
}
```

Приклад коду для зчитування даних з Arduino в Raspberry Pi на Python

```
import serial

if __name__ == '__main__':
    ser = serial.Serial('/dev/ttyUSB0', 9600, timeout=1)
    ser.flush()
    while True:
        if ser.in_waiting > 0:
            line = ser.readline().decode('utf-8')
            print(line)
```

2.3. Зчитування аналогових сигналів за допомогою псевдо-АЦП

У випадку, коли потрібно зчитати сигнал лише з одного аналогового пристрою, використання Arduino в якості АПЦ є незручним і громіздким рішенням. З цією метою можна використати просту схему, що зображена на рис. 5 [9].

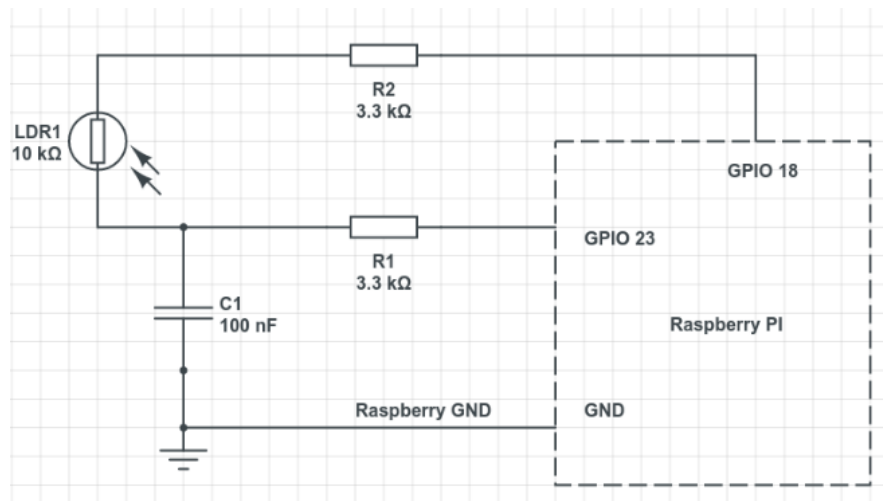


Рис. 5. Схема АЦП на основі конденсатора для Raspberry Pi.

Fig. 5. Capacity-based ADC wiring diagram for Raspberry Pi

Роль АЦП виконує конденсатор, що заряджається та розряджається залежно від опору фоторезистора LDR1. Для роботи пристрою необхідно задіяти 2 входи GPIO Raspberry Pi. GPIO18 використовується для зарядки конденсатора C1 через послідовно ввімкнений в коло опір навантаження LDR1 через обмежувальний резистор R2. GPIO23 використовується як аналоговий вхід. Для вимірювання величини сигналу необхідно спочатку розрядити конденсатор, а потім, подавши високий логічний рівень з GPIO18, зчитувати значення з GPIO23 поки на вході GPIO23 не з'явиться низький логічний рівень. Це буде сигналізувати про те, що конденсатор повністю заряджений. Заряджений конденсатор являє собою розрив у колі постійного струму, тому напруга на GPIO23 буде відсутня. Під час вимірювання з стану, коли конденсатор повністю розряджений, до стану, коли конденсатор повністю заряджений для вимірювання необхідно ввести лічильник. Якщо лічильник буде реалізовувати зчитування цифрового значення від 0 до 4095, то такий АЦП можна вважати 12-бітним. Варто зауважити, що подібний АЦП не має чіткого обмеження розрядності, оскільки побудований на аналогових компонентах. Тому варто обмежувати максимальне значення для забезпечення оптимальної точності вимірювання. Для спрощення роботи було розроблено клас на Python, що забезпечує зчитування аналогових даних.

Приклад коду класу для Raspberry Pi, який керує роботою псевдо-АЦП

```
import RPi.GPIO as GPIO
```

```
import time
```

```
class CapADC(object):
```

```
    def __init__(self, charge_pin, discharge_pin):
```

```
        self.charge_pin = charge_pin
```

```
        self.discharge_pin = discharge_pin
```

```
    def discharge(self):
```

```
        GPIO.setup(self.charge_pin, GPIO.IN)
```

```
        GPIO.setup(self.discharge_pin, GPIO.OUT)
```

```
        GPIO.output(self.discharge_pin, False)
```

```
        time.sleep(0.005)
```

```
    def _charge_time(self):
```

```
        GPIO.setup(self.discharge_pin, GPIO.IN)
```

```

GPIO.setup(self.charge_pin, GPIO.OUT)
count = 0
GPIO.output(self.charge_pin, True)
while not GPIO.input(self.discharge_pin):
    count += 1
return count

def analog_read(self, min_value=0, max_value=4095):
    self.discharge()
    value = self._charge_time()
    return min(max_value, max(value, min_value))

```

Для роботи з класом необхідно ініціалізувати об'єкт класу **CapADC** та передати на вхід номери портів GPIO, що відповідають за заряд та розряд конденсатора:

```

GPIO.setmode(GPIO.BCM)
adc = CapADC(18, 23)

```

Для зчитування значення з псевдо-АЦП розроблена функція **analog_read** яка стандартно повертає значення в межах від 0 до 4095. Можна додатково зсувати мінімальне та максимальне значення, що приходить з АЦП.

3. Методика розробки апаратно-програмного комплексу для лабораторної роботи по дослідженню «Маятника Обербека»

Розроблені методи розробки автоматизованих систем обробки даних були застосовані для створення та модернізації приладів для проведення лабораторних робіт з механіки. Опишемо процес модернізації приладу «Маятник Обербека» FPM-06 «Електронний завод ЕЛЬВРО, ВРОЦЛАВ» [10]. У всіх цих приладах були застосовані електронні засоби вимірювання фізичних величин (наприклад, фіксації моменту часу та розрахунку проміжків часу) на застарілій елементній електронній базі, що не передбачає можливості зміни конфігурації вимірювальної системи та її модифікації.

Таким чином, було декілька причин для проведення модернізації цих приладів:

- 1) Використання застарілих аналогових детектуючих систем. Аналогові датчики, що використовуються в цих приладах, підключені до цифрових блоків вимірювання моментів та проміжків часу, що реалізовані на електронних перетворювачах. Такі електронні перетворювачі сигналів здатні працювати лише за єдиним алгоритмом, що був закладений на етапі їх розробки та не передбачає їх модифікації та трансформації при зміні умов експерименту;
- 2) Виміряні експериментальні дані відображаються лише на електронних табло самих приладів. Тобто, прилади є автономними та не дозволяють передавати отримані експериментальні дані електронними каналами зв'язку, що унеможливило їх безпосередню математичну обробку в відповідних прикладних програмних продуктах;
- 3) Дані прилади мають значні розміри, що не робить їх універсальними в застосуванні.

Отже, метою проєкту є заміна застарілих внутрішніх електронних схем вимірювання сигналів на універсальні та гнучкі детектуючі систем, що реалізуються із засосуванням програмованих мікроконтролерів та мікрокомп'ютерів.

Прилад «Маятник Обербека» (Рис. 6) застосовується для перевірки теореми Гюйгенса — Штейнера [11]. Його основою є чотири спиці, які кріпляться до циліндра, що обертається. На спицях розміщені рухомі вантажі, які можна фіксувати в довільних положеннях. При обертанні «хрестовини», нерозтяжна нитка з вантажем на кінці, намотується на циліндр. Під час обертання, циліндр здійснює обертальні рухи. У

крайніх положеннях вантажу розміщені аналізуючі елементи, які фіксують моменти проходження вантажу та дозволяють визначити період коливання вантажу, що фіксується системою та виводиться на дисплей.



Рис. 6. Розроблені детектуючі системи на основі модулів фоторезистора «KY-008» та лазера «KY-08». «1» - верхня детектуюча система, «2» - нижня детектуюча система.

Fig. 6. Detection systems based on photoresistor modules "KY-008" and laser "KY-08" have been developed. «1» - top detection system, «2» - bottom detection system.

Першочерговим завданням було створення нових детектуючих систем, що фіксують момент часу проходження вантажу через верхню і нижню точки. Для цього необхідно було розробити корпус для двох детектуючих систем з новим набором необхідних датчиків. Для створення корпусу було застосовано технологію 3d друку. Спочатку, за допомогою онлайн сервісу Tinkercad [12] було створено 3d модель корпусу детектуючої системи, експортовано файл створеної моделі в форматі .stl та за допомогою програми RepetierHost отримано файл формату .gcode в спеціальному форматі, що необхідно для послідовного друку прошарків моделі на 3d принтері (див. Додаток 1).

Для реалізації кожної детектуючої системи було обрано комплект з фоторезистора «KY-008» та лазера «KY-08» з набору цифрових та аналогових датчиків [13]. Ці модулі є адаптованими для підключення як до мікроконтролера Arduino, так і мінікомп'ютера Raspberry Pi. Цей комплект є поєднанням високої практичності, доступної вартості та можливості програмного управління. Принцип роботи детектуючої системи полягає у тому, що лазер неперервно освітлює фоторезистор. При перетині вантажем променя

лазера освітленість на фоторезисторі значно зменшується і виконуються програмні дії з системним секундоміром для розрахунку проміжку часу. Розміщення двох комплектів розробленої детектуючої системи на приладі «Маятник Обербека» приведена на Рис. 4.

Керуючий пристрій, що управляє роботою датчиків обох детектуючих модулів, побудований на основі мікроконтролера «Arduino Mega»[14]. Технічні характеристики мікроконтролера «Arduino Mega», такі як швидкодія, об'єм пам'яті, наявність АЦП та інтерфейсів передачі даних на комп'ютер є достатнім для автоматизації подібного типу приладів.

Підключення модулів до Arduino: модуль фоторезистора «KY-008» під'єднується до керуючої плати за допомогою трьох пінів: gnd, +5v та A0. Даний модуль є аналоговим, тому сигнальний пін під'єднано до відповідного аналогового піна A0 на платі Arduino. Принцип підключення модуля з лазером «KY-018» схожий на підключення модуля фоторезистора, але відмінність полягає у необхідності забезпечення максимально допустимої напруги живлення +3.3V, а керування модулем здійснюється через цифровий пін D0 на керуючій платі.

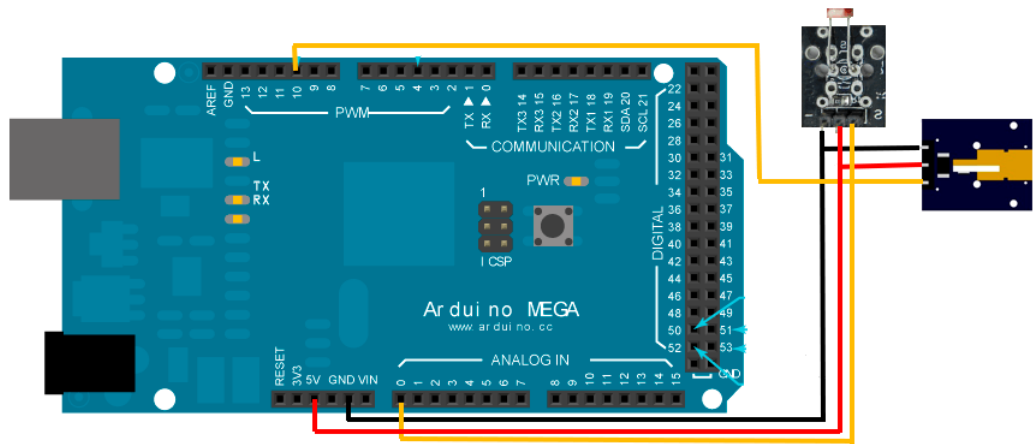


Рис. 7. Схема підключення датчиків до мікропроцесора Arduino
Fig.7. Scheme of sensors connection to the Arduino microprocessor

Наступним кроком є створення програмного коду (скетчу) для керування роботою Arduino. Код для керування модулями «KY-018» та «KY-008» детектуючих систем є добре структурованим та відкритим для редагування (див. Додаток 2). Написання та завантаження коду на плату Arduino здійснювалося за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення «Arduino IDE» на мові програмування C++. В головному програмному циклі постійно зчитуються значення освітленості з першого та з другого фоторезисторів. В програмному блоці, де відбувається ініціація пінів, на аналоговий пін D0 (для керування модулем лазера) подається напруга, що відповідає логічній одиниці, тобто модуль лазера буде неперервно працювати доки працює плата Arduino. Починаючи рух, вантаж проходить через верхню детектуючу систему (див. Рис.7) та перетинає лазерний промінь. В цьому випадку, в головному програмному циклі, виконується перевірка на неперервність сигналу (потoku лазерного випромінювання, що детектується фоторезистором) і після виконання умови значного зменшення величини освітленості на фоторезисторі запускається системний секундомір. Під час проходження вантажу через нижню детектуючу систему (див. Рис.7) відбувається аналогічна перевірка, в результаті якої зупиняється системний секундомір і значення часу періоду коливання записується у змінну «t». Після цього виконується блок коду, який відповідає за обчислення моменту інерції вантажу (див., наприклад [11]), після чого отримане значення готове для сприйняття як зовнішніми пристроями (дисплей,

сервер, інші мікропроцесорні пристрої), так і внутрішніми (консоль користувача). Отримані значення моменту інерції є рівними значенням з довідників в межах допустимої похибки 2%.

4. Висновки

Модернізація фізичних приладів із застарілими і малофункціональними електронними блоками перетворення інформації з застосуванням програмованих мікропроцесорних систем в наш час є доволі актуальною задачею. Після даного курсу кожен студент отримує достатньо знань та вмінь, щоб розпочати проєкти з автоматизації застарілих фізичних приладів або розробки нових.

В роботі описано методичні підходи, що дозволили розробити комплекс лабораторних робіт по використанню одноплатних комп'ютерів серії Raspberry Pi та мови програмування Python, для модернізації фізичних приладів. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму спрямовані на демонстрацію методів підключення бінарних, цифрових та аналогових датчиків. Крім того, обґрунтована доцільність використання різних типів підключення в залежності від виду вимірювального пристрою. Розглянуто базові принципи схемотехніки та описано методичні рекомендації щодо використання бінарних пристроїв та їх коректного підключення до пінів GPIO Raspberry Pi.

В даній роботі описано методику модернізації фізичного приладу для проведення лабораторних робіт з механіки на прикладі приладу «Маятник Обербека» FPM-06. Зазначена модернізація, що підвищує функціональність приладу, дозволяє комплексно застосувати уміння студентів для: конструювання складових фізичних приладів, друку деталей на 3D принтері, створення сучасних детектуючих систем на базі мікроконтролерів та мікрокомп'ютерів, реалізації програмного управління та обробки отриманих експериментальних даних.

Список використаної літератури:

1. Рудницька Ж.О. Застосування комп'ютерних технологій для розвитку творчих умінь студентів в процесі виконання лабораторних робіт з фізики. *Збірник наукових праць Кам'янець-Подільського педагогічного університету. Серія педагогічна. Кам'янець-Подільський*, 2006. Вип. 12. с. 156-159. Режим доступу: <https://doi.org/10.32626/2307-4507.2006-12.156-159>
2. Ляшенко Ю. О. Розробка та методика застосування автоматизованого апаратно-програмного комплексу для проведення лабораторних робіт з фізики / Ю. О. Ляшенко, В. А. Дідук, А. Ю. Романова, В. Г. Гриценко // *Вісник Черкаського університету. Серія Педагогічні науки*. – 2016. – № 17. – с 98-105 Режим доступу: <https://ped-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1649>
3. Гнєзділова К. М., Ляшенко Ю. О. Теоретичні і практичні аспекти впровадження інноваційних технологій у процес навчання фізико-математичних дисциплін *Вісник Черкаського університету. Серія Педагогічні науки*, 2016. № 16, с. 13-18. Режим доступу: <https://ped-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1569>
4. Кулик Л.О., Ляшенко Ю.О. Формування інформаційно-комунікаційної компетентності майбутніх вчителів фізики на лабораторних заняттях зі “Шкільного курсу фізики та методики його викладання” *Наукові записки. Серія Проблеми методики фізико-математичної і технологічної освіти. Частина 1*. – Кропивницький: РВВ КДПУ ім. В. Винниченка, 2017, Випуск 11(1), ст. 81-87. Режим доступу: <https://phm.cuspu.edu.ua/ojs/index.php/NZ-PMFMTO/article/viewFile/1113/1092>
5. Кудін А.П. Програмне забезпечення реальних фізичних лабораторних практикумів / А.П. Кудін, А.О. Юрченко // *Збірник наукових праць Кам'янець-*

Подільського національного університету імені Івана Огієнка. Серія педагогічна – 2015. – №21. – С. 248 – 251. Режим доступу: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/znkp_kp_ped_2015_21_84.pdf

6. Guide to 1-Wire Communication [Електронний ресурс]. – 2008. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.maximintegrated.com/en/design/technical-documents/tutorials/1/1796.html>.

7. Thonny: The Beginner-Friendly Python Editor [Електронний ресурс] // Real Python – Режим доступу до ресурсу: <https://realpython.com/python-thonny/>.

8. Maksimović M. Raspberry Pi as Internet of things hardware: performances and constraints / M. Maksimović, V. Vujović, N. Davidović, V. Milošević, B. Perišić // *design issues* – 2014. – Vol.3, №8. – Р. 1-6. Режим доступу: https://www.researchgate.net/profile/Vladimir-Vujovic/publication/280344140_ELI16_Maksimovic_Vujovic_Davidovic_Milosevic_Perisic/links/55b3368608ae9289a08594aa/ELI16-Maksimovic-Vujovic-Davidovic-Milosevic-Perisic.pdf

9. Техничко-експлуатационная документация «Маятник Обербека», FPM-06, № 0971-0090-02. — Вроцлав, Польша.: электронный завод «Эльвро», отдел электроники. — 42 с.

10. Андріанова, І. С. Фізика. Розділ "Механіка": Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт / І. С. Андріанова // *Екологія*. – 2008. с. 50. Режим доступу:

http://eprints.library.odeku.edu.ua/id/eprint/301/1/Andrianova_Physics_LabMech_2007.pdf

11. Gupta, S. Internet of Things: Robotic and Drone Technology / S. Gupta // *MRIIRS, Faridabad, Haryana, India*. –2021. – Р. 135. Режим доступу: EISBN: 1000450082 <https://doi.org/10.1201/9781003181613-11>

12. Kelly, J. F. (2014). 3D Modeling and Printing with Tinkercad: Create and Print Your Own 3D Models. *Que Publishing*. Режим доступу: ISBN: 9780133798135

13. Соменко О. О. Використання можливостей апаратно-обчислювальної платформи Arduino в лабораторному практикумі з фізики. / О. О. Соменко // *НАУКОВИ ЗАПИСКИ. Серія: Проблеми методики фізико-математичної і технологічної освіти*. – 2016. – Vol.1, № 9. – Р. 173-184. Режим доступу: УДК 378.147.091.33:[53+004] <https://phm.cuspu.edu.ua/ojs/index.php/NZ-PMFMTO/article/viewFile/988/968>

14. Barrett, S. F. Arduino microcontroller processing for everyone! / S. F. Barrett // *Synthesis Lectures on Digital Circuits and Systems*. – 2013. – Vol.8, № 4. – Р. 1-513. Режим доступу: <https://doi.org/10.2200/S00522ED1V01Y201307DCS043>

References

1. Rudnytska, J. O. (2006). The use of computer technology to develop students' creative skills in the process of performing laboratory work in physics. Collection of scientific works of Kamyanets-Podilsky National University named after Ivan Ogienko. *Pedagogical Series*, (12), 156-159. (in Ukr). Retrieved from <https://doi.org/10.32626/2307-4507.2006-12.156-159>

2. Lyashenko, Yu., Diduk, V., Romanova, A., & Hrytsenko, V. (2016). Development and method of application of an automated hardware and software complex for laboratory work in physics. *Bulletin of the Cherkasy National University named after Bohdan Khmelnytskyi. Series: "Pedagogical Sciences"*, (17). (in Ukr) Retrieved from <https://ped-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1649>

3. Gnezdilova, K. M., & Lyashenko, Yu. O. (2016). Theoretical and practical aspects of introduction of innovative technologies in the process of teaching physico-mathematical

disciplines. *Bulletin of Cherkasy National University named after Bohdan Khmelnytsky. Series: "Pedagogical Sciences"*, (16). (in Ukr) Retrieved from <https://ped-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1569>

4. Kulik, L. O., & Lyashenko, Yu. O. (2017). Formation of information and communication competence of future teachers of physics in laboratory classes in the "school course of physics and physics physics physics proceedings. *Series: Problems Of Methods Of Physical And Mathematical And Technological Education*, 1 (11). (in Ukr) Retrieved from <https://phm.cuspu.edu.ua/ojs/index.php/NZ-PMFMTO/article/viewFile/1113/1092>

5. Kudin, A. P., & Yurchenko, A. A. (2015). Software of real physical laboratory workshops. Collection of scientific works of Kamyanets-Podilsky National University named after Ivan Ogiienko. *Series: Pedagogical*, (21), 248-251. (in Ukr)

6. Guide to 1-Wire Communication. – 2008. – Retrieved from <https://www.maximintegrated.com/en/design/technical-documents/tutorials/1/1796.html>.

7. Thonny: The Beginner-Friendly Python Editor // Real Python – Retrieved from: <https://realpython.com/python-thonny/>.

8. Maksimović, M., Vujović, V., Davidović, N., Milošević, V., & Perišić, B. (2014). Raspberry Pi as Internet of things hardware: performances and constraints. *design issues*, 3(8), 1-6. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Vladimir-Vujovic/publication/280344140_ELI16_Maksimovic_Vujovic_Davidovic_Milosevic_Perisic/links/55b3368608ae9289a08594aa/ELI16-Maksimovic-Vujovic-Davidovic-Milosevic-Perisic.pdf

9. Technical and operational documentation "Oberbeck's Pendulum", FPM-06, No. 0971-0090-02. – Wrocław, Poland: Elvro Electronic Factory, Electronics Department. – 42 s.

10. Andrianova, I. S. (2008). Physics. Section "Mechanics": Guidelines for laboratory work. (in Ukr). Retrieved from http://eprints.library.odku.edu.ua/id/eprint/301/1/Andrianova_Physics_LabMech_2007.pdf

11. Gupta, S. Internet of Things (IOT): Hands-On Sensing, Actuating, and Output Modules in Robotics. In Internet of Things (pp. 135-162). *CRC Press*. Retrieved from <https://doi.org/10.1201/9781003181613-11>

12. Kelly, J. F. (2014). 3D modeling and printing with tinkercad. Indianapolis, IN: Que. Retrieved from ISBN: 9780133798135

13. Somenko, O. O. (2016). Using the possibilities of the hardware and computer platform arduino in the laboratory workshop on physics. Proceedings. *Series: Problems Of Methods Of Physical And Mathematical And Technological Education*, 1 (9). (in Ukr). Retrieved from УДК 378.147.091.33:[53+004]

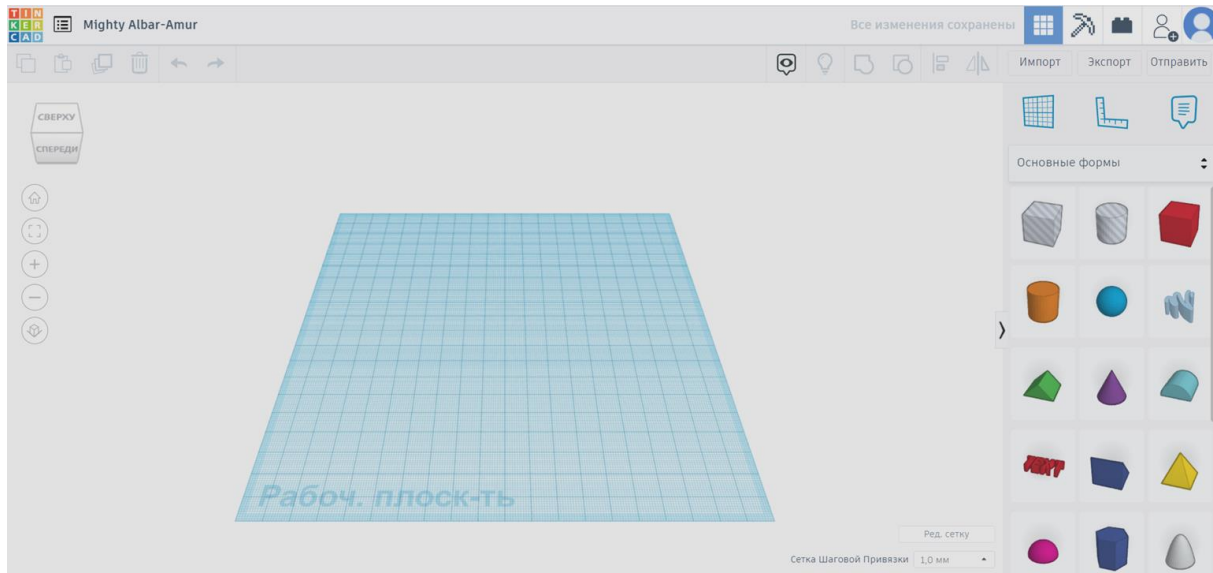
14. Barrett, S. F. (2012). Arduino Microcontroller: Processing for Everyone!. *Synthesis Lectures on Digital Circuits and Systems*, 7(2), 1-371. Retrieved from <https://doi.org/10.2200/S00522ED1V01Y201307DCS043>

Додаток 1

Розробка 3d моделі для 3d принтера

Для розробки 3d моделі можна використовувати будь-який 3d редактор, але одним з найзручніших та найпростішим в освоєнні є онлайн редактор Tinkercad. Посилання на ресурс для завантаження цього редактора: <https://www.tinkercad.com/>. Інтерфейс сайту є зрозумілим та доступним для кожного. Після реєстрації чи авторизації, потрапляємо в особистий кабінет, в якому є можливість створити власну модель. Натиснувши кнопку «Створити новий проєкт», відкривається «сцена», на якій можна розміщувати, редагувати та об'єднувати найпростіші геометричні об'єкти фігури. Далі потрібно експортувати створену модель у форматі .stl. Перед завантаженням даного файлу в 3d принтер, його потрібно певним чином обробити, а

саме розділити на фрагменти певної товщини, та зберегти у форматі .gcode. Цей формат уже є остаточним і сприймається 3d принтером. Для розділення на фрагменти є чимало безкоштовних програм, але для початку одним з найкращих рішень є програма Repetier-Host. Посилання на ресурс для завантаження програми: <https://www.repetier.com/download-now/>. Таким чином, потрібно файл формату .stl відкрити у цій програмі, розділити на фрагменти і експортувати в .gcode форматі. Тепер 3d модель готова до друку.



Додаток 2

Програмний код

```
//Блок з ініціалізацією змінних
int LASER 10
int LASER1 11
int sensorPin = A0;
int secondSensorPin = A3;
int sensorValue = 0;
int sensorValue2 = 0;
double mainFormula = 0;
boolean firstKey = true;
boolean secondKey = false;

double time1 = 0;
double time2 = 0;
double t = 0;
boolean flag1 = true;
boolean flag2 = true;
int counter = 0;
//Задання режиму роботи кожного піна
void setup() {
  pinMode(LASER, OUTPUT); // Встановлюємо режим роботи піна як вихід
  pinMode(LASER1, OUTPUT);
  pinMode(A1, OUTPUT);
  pinMode(A2, OUTPUT);
  pinMode(A4, OUTPUT);
```

```
pinMode(A5, OUTPUT);
digitalWrite(A1, 1); // Визначаємо аналоговий вихід як живлення
digitalWrite(A2, 0); // Визначаємо аналоговий вихід як «земля»
digitalWrite(A4, 0);
digitalWrite(A5, 1);
digitalWrite(LASER, HIGH);
digitalWrite(LASER1, HIGH);
Serial.begin(9600);
}
//Головний програмний цикл
void loop() {
  sensorValue = analogRead(sensorPin); // Отримуємо з датчика значення освітленості
  sensorValue2 = analogRead(secondSensorPin);
  if (firstKey && (sensorValue > 100)){ // Якщо умова істина, то отримуємо час
    firstKey = false;                      роботи системи
    secondKey = true;
    time1 = millis();
    Serial.println(time1);
  }
  if (secondKey && (sensorValue2 > 100)){ // Якщо умова істина, то отримуємо час
    firstKey = true;                      //роботи системи і визначаємо
    secondKey = false;                   // час одного колювання
    time2 = millis();
    t = (time2 - time1)/1000;
    Serial.println((time2 - time1)/1000);
    Serial.println(((0.138*0.042375*0.042375*t*t)*(9.88-((2*0.45)/(t*t))))/(2*0.45));
    delay(50);
  }
  delay(50);
}
```

A. R. Honda

PhD-student,

Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
andriy.gonda@vu.cdu.edu.ua

Ya. V. Nikolenko

student,

Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
nikolenkoyarik0@gmail.com

Yu. O. Lyashenko

doctor of physical and mathematical sciences, professor,

Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
lyashenko.yurij@gmail.com

METHODIC GUIDELINES OF PHYSICAL MEASUREMENT AND TECHNICAL TOOLS AUTOMATION BASED ON ARDUINO AND RASPBERRY PI

In the system of physical education, especially for the development of students' competencies in technical applications, it is important to develop new methodological approaches to the implementation of learning outcomes related to the possession of tools and methods of computer technology and microelectronics needed to create measurement systems based on software control digital means of automation of physical experiment. It is the development of new electronic learning tools that becomes a prerequisite for the wide and large-scale automation of experimental research of various physical processes and phenomena. This work is devoted to the methodological work necessary for students of physical specialties to study the methods and ways of creating experimental installations with computer interfaces for control, collection, transmission and processing of data. The main focus is on the analysis of the structure and methods of building a laboratory workshop for students, which explores ways to connect various types of sensors (sensors) of physical quantities to popular microcontrollers and microcomputers needed to develop automated measuring systems of physical quantities.

This article describes the principle of step-by-step modernization of physical devices with obsolete and dysfunctional electronic information conversion units using programmable microprocessor systems. We have described the methodological approaches that have developed a set of laboratory work on the use of single-board computers in the Raspberry Pi series and the Python programming language in the modernization of physical devices. In addition, the feasibility of using a connection depending on the type of measuring device is justified. The basic principles of circuitry are considered and methodical recommendations on the use of binary devices and their correct connection to GPIO Raspberry Pi pins are described. This paper describes in detail the method of modernization of the device "Oberbeck Pendulum" FPM-06. This modernization allows students to comprehensively apply the skills of the device to design the components of the device, print on a 3D printer, create a modern detection system, connect to a microcontroller, software control and experiment data processing.

Keywords: physical experiment, microcontrollers, microcomputers, sensors, automated software-hardware complex, laboratory practice in physics, Raspberry Pi.

Одержано редакцією 18.07.2021

Прийнято до друку 23.09.2021

Зміст

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО V_2O_5 ПРИ ПЕРЕМІШУВАННІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ	
Я. Д. Король	3
СИНТЕЗ НАНОПОЯСКІВ ОКСИДУ ВАНАДІЮ ТА ВИКОРИСТАННЯ КОНЦЕПЦІЇ БАЛІСТИЧНИХ СТРИБКІВ ДЛЯ ОПИСУ ЇХ УТВОРЕННЯ	
Д. І. Коломієць	
М. О. Пасічний	12
ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ SKMF ДО МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМНОЇ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ДИФУЗІЇ В ПОТРІЙНИХ СПЛАВАХ	
Н. В. Сторожук	
А. М. Гусак	31
ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНОЇ ДИНАМІКИ ВПЛИВУ ВІДПАЛУ НА ДЕФЕКТНУ СТРУКТУРУ ЧИСТОГО ЗАЛІЗА, ЯКЕ ОПРОМІНЕНО НЕЙТРОНАМИ	
О. Р. Гохман	
Л. В. Загорулько	
Т. С. Совкова	44
ВЗАЄМОДІЯ КВІНТЕТНОГО КИСНЮ $O_2(5Pg)$ З БЕНЗОЛОМ У ФАЗІ РОЗРІДЖЕНОГО ГАЗУ	
О. О. Панченко	
Б. П. Мінаєв	
В. О. Мінаєва	55
МОРФОЛОГІЧНА СТРУКТУРА ГАЛЬВАНООСАДЖЕНИХ В НЕОДНОРІДНИХ РЕЖИМАХ ПРОШАРКІВ МІДІ	
В. В. Морозович	
Ю. О. Ляшенко	64
МОДЕЛЮВАННЯ ПОРОУТВОРЕННЯ ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ У БІНАРНІЙ СИСТЕМІ	
С. В. Корнієнко	74
ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОЦЕС ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ОЛОВА НА МІДНИЙ ПОРОШОК	
Ю. В. Ніколенко	
В. В. Морозович	
Ю. О. Ляшенко	90
РЕЗОНАНСНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ВОЛЬФРАМАТОВМІСНИХ РОЗТОПІВ	
Соляник Л. О.	100
ПЕРЕРІЗИ ГУБКИ МЕНГЕРА	
В. В. Атамась	109
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ПРАКТИКУМУ З ФІЗИЧНИХ ОСНОВ ВИМІРЮВАНЬ ТА ТЕХНІЧНИХ ЗАСОБІВ АВТОМАТИЗАЦІЇ НА БАЗІ ARDUINO ТА RASPBERRY	
А. Р. Гонда	
Я. В. Ніколенко	
Ю. О. Ляшенко	126

Content

FEATURES OF THE NANOSIZED V ₂ O ₅ FORMATION PROCESS BY STIRRING OF AQUEOUS SUSPENSIONS Ya. D. Korol	3
SYNTHESIS OF VANADIUM OXIDE NANOBELTS AND THE APPLICATION OF THE CONCEPT OF BALLISTIC JUMPS FOR THE DESCRIPTION OF THEIR FORMATION D. I. Kolomiiets M. O. Pasichnyy	12
APPLICATION OF SKMF METHOD TO MODELING OF INTER- AND REACTIVE DIFFUSION IN TERNARY ALLOYS N. V. Storozhuk A. M. Gusak	31
STUDY OF THE ANNEALING EFFECT ON THE DEFECT STRUCTURE OF NEUTRON IRRADIATED PURE IRON BY THE CLUSTER DYNAMICS METHOD O. R. Gokhman L. V. Zagorulko T. S. Sovkova	44
INTERACTION OF QUINTET OXYGEN O ₂ (⁵ Π _g) WITH BENZENE IN THE RAREFIED GAS PHASE A. A. Panchenko B. F. Minaev V. A. Minaeva	55
MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF GALVANIZED COPPER LAYERS IN INHOMOGENEOUS REGIMES V. V. Morozovych Yu. O. Lyashenko	64
MODELING OF VOID FORMATION UNDER REACTION DIFFUSION IN BINARY SYSTEM S. V. Kornienko	74
EFFECT OF ULTRASOUND ON THE PROCESS OF CHEMICAL DEPOSITION OF TIN ON COPPER POWDER Yu. V. Nikolenko V. V. Morozovych Yu. O. Lyashenko	90
RESONANT INTERACTION OF COMPONENTS CONTAINING TUNGSTEN MELTED L. O. Solyanyk	100
MENGER SPONGE SECTIONS V. V. Atamas'	109
METHODIC GUIDELINES OF PHYSICAL MEASUREMENT AND TECHNICAL TOOLS AUTOMATION BASED ON ARDUINO AND RASPBERRY PI A. R. Honda Ya. V. Nikolenko Yu. O. Lyashenko	126

**ВІСНИК
ЧЕРКАСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія фізико-математичні науки
№1. 2021

Відповідальний за випуск:
Ляшенко Ю.О.

Відповідальний секретар:
Сторожук Н.В.