<u>герб</u>

# ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ № 1. 2023

Фізика матеріалів Математична та обчислювальна фізика Методичні нотатки - з досвіду викладання фізики та математики в вищій школі МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

> ISSN 2076-5851 DOI: 10.31651/2076-5851-2023-1

# ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

# Серія ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

Виходить 1 раз на рік Заснований у березні 1997 року

Nº 1.2023

Черкаси – 2023

### Засновник, редакція, видавець і виготовлювач – Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21394-11194Р від 25.06.2015 р.

Наукові статті збірника рекомендовані фізикам, математикам - науковцям, викладачам вищої школи, аспірантам, студентам та пошукачам.

Журнал входить до переліку наукових фахових видань України з фізико-математичних наук (Наказ МОН України від 12 травня 2015 р. № 528).

Випуск № 1. 2023 наукового журналу Вісник Черкаського університету. Серія: фізикоматематичні науки видається за рішенням Вченої ради Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 6 від 21.12.2023 року).

Журнал індексується в міжнародних наукових базах CiteFactor (impact factor 0,9), Google Scholar.

### Редакційна колегія серії:

Ю.О., (головний редактор); Ляшенко д.ф.-м.н., проф. Сторожук H.B., к.ф.-м.н., доц. (відповідальний секретар); Гусак А.М., д.ф.-м.н., проф.; Danielewski Marek, Professor (Poland); Chih Chen, Professor (Taiwan); Erdelyi Zoltan, Professor (Hungary); Filipek Robert, Professor (Poland); Hodaj Figiri, Professor (France); Kodentsov Alexandre, Dr. (Netherlands); Kozubski Rafal, Professor, DSc (Poland); Liashenko Oleksii, Dr. (Switzerland); Malyi Dr. Герасименко Oleksandr, (USA); B.I., O.P., д.ф.-м.н., д.ф.-м.н., проф.; Гохман проф.; Запорожець T.B., д.ф.-м.н., проф.; Зуєв О.Л., д.ф.-м.н., проф.; Головня Б.П., д.т.н., доц.; Мазанко В.Ф., д.т.н., проф.; Мінаєв Б.П., д.х.н., проф.; Слинько В.І., д.ф.-м.н.; Соловйов В.М., д.ф.-м.н., проф.; Стеблянко П.О., д.ф.-м.н., проф.; Шматко О.А., д.т.н., проф.; Щербак В.Ф., д.ф.-м.н., проф.; Буряченко К.О., к.ф.-м.н., доц.; Гладка Л.І., к.ф.-м.н., доц.; Корнієнко С.В., к.ф.-м.н., доц.; Пасічний М.О., к.ф.-м.н., доц.; Атамась В.В., к.ф.-м.н., доц.; Бабенко С.В., к.ф.-м.н.

За дотримання прав інтелектуальної власності, достовірність матеріалів та обгрунтування висновків відповідають автори.

Адреса редакційної колегії: 18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 79, Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, кафедра фізики. Тел. (0472) 32-12-20 web-сайт: <u>http://phys-ejournal.cdu.edu.ua</u> e-mail: <u>phys\_math\_bulletin@ukr.net</u>

© Черкаський національний університет, 2023

# Founder, Editor, Publisher and Manufacturer -Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy Certificate of state registration KB № 21394-11194P dated 25.06.2015

Scientific articles of the collection are recommended to physicists, mathematicians – scientists, high school lecturers, graduate students, students and researchers.

The journal is included in the list of scientific professional publications of Ukraine in physical and mathematical sciences (Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine of May 12, 2015  $N^{\circ}$  528).

Issue  $N_{2}$  1. 2023 of the scientific journal Bulletin of Cherkasy University. Series: Physical and Mathematical Sciences is published by the decision of the Academic Council of Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy (Minutes  $N_{2}$  6 of 21.12.2023).

The journal is indexed in international scientific databases CiteFactor (impact factor 0.9), Google Scholar.

### **Editorial board of the series:**

Liashenko Yu.O., D. of Ph.-M. Sc., prof. (Editor in Chief); Storozhuk N.V., Cand. of Ph.-M. Sc., Assoc. Prof. (Executive Secretary); Gusak A.M., D. of Ph.-M. Sc., Prof.; Danielewski Marek, Professor (Poland); Chih Chen, Professor (Taiwan); Erdelyi Zoltan, Professor (Hungary); Filipek Robert, Professor (Poland); Hodaj Fiqiri, Professor (France); Kodentsov Alexandre, Dr. (Netherlands); Kozubski Rafal, Professor, DSc (Poland); Liashenko Oleksii, Dr. (Switzerland); Malyi Oleksandr, Dr. (USA); Gerasimenko V.I., D. of Ph.-M. Sc., Prof.; Gokhman O.R., D. of Ph.-M. Sc., Prof.; Zaporozhets T.V., D. of Ph.-M. Sc., Prof.; Zuev O.L., D. of Ph.-M. Sc., Prof.; Golovnya B.P., D. of Tech. Sc., Assoc.; Mazanko V.F., D. of Tech. Sc., Prof.; Steblyanko P.O., D. of Ph.-M. Sc., prof.; Slynko V.I., D. of Ph.-M. Sc., Prof.; Slovyov V.M., D. of Ph.-M. Sc., prof.; Steblyanko P.O., D. of Ph.-M. Sc., prof.; Shmatko O.A., D. of Tech. Sc., Prof.; Shcherbak V.F., D. of Ph.-M. Sc., prof.; Buryachenko K.O., D. of Ph.-M. Sc., Assoc.; Gladka L.I., Cand. of Ph.-M. Sc., Assoc.; Kornienko S.V., Cand. of Ph.-M. Sc., Assoc.; Babenko S.V., Cand. of Ph.-M. Sc., Assoc.; Atamas V.V., Cand. of Ph.-M. Sc., Assoc.; Babenko S.V., Cand. of Ph.-M. Sc.

The authors are responsible for the observance of intellectual property rights, authenticity of materials and substantiation of conclusions.

Editorial Board Address: 18000, Cherkasy, Shevchenko Boulevard, 79 Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Department of Physics. Tel. (0472) 32-12-20 website: <u>http://phys-ejournal.cdu.edu.ua</u> e-mail: <u>phys\_math\_bulletin@ukr.net</u>

> © Cherkasy National University, 2023

# ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

ORCID: 0000-0001-9227-2000

# Ю. В. Ніколенко

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

ORCID: 0000-0002-4680-1466

#### В. В. Морозович

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

ORCID: 0000-0002-4950-394X

А. Р. Гонда

аспірант, ННІ ІНФОТЕХ Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна, <u>andriy.gonda@vu.cdu.edu.ua</u>

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

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

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-3-14

PACS 52.80.-c 02.60.-x, 02.70.-c, 05.70.Fh, 05.70.Ln

# ДОСЛІДЖЕННЯ КОНТАКТНОЇ ЗОНИ ОТРИМАНОЇ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО СПІКАННЯ МІДНИХ ПОРОШКІВ ПОКРИТИХ ОЛОВОМ

Дана стаття зосереджується на розробці та аналізі технології з'єднання мідних контактів за допомогою електроіскрового спікання між цими контактами прошарку мідних порошків, що покриті тонким прошарком олова. Проведено дослідження на растровому електронному мікроскопі PEM-200 контактної зони експериментальних зразків як після електроіскрового спікання, так і після термічного відпалу зразків. Встановлено, що контактна зона після електроіскрового спікання містить лише проміжну фазу Cu3Sn. Після електроіскрового спікання контактної зони проведено термічний відпал дослідних зразків протягом 15 годин за температури 220 градусів Цельсія. Встановлено, що всередині контактної зони зростає частка пор на одиницю площі поверхні контактної зони зразків, хоча контактна зона між міддю і контактним прошарком має достатньо безпористу двохфазну структуру Cu/Cu3Sn.

**Ключові слова:** електроіскрове спікання, мідь, олово, растрова електронна мікроскопія, хімічне осадження.

### 1. Вступ

Порошкова металургія та спікання металевих порошків займають важливе місце у виробництві мідних контактних з'єднань. Вибір методу спікання значною мірою впливає на якість та надійність контактної зони. У контексті виробництва мідних контактів, особливо важливо розглянути переваги електроіскрового спікання у порівнянні з традиційними методами температурного спікання [1,3].

Традиційне температурне спікання мідних порошків часто супроводжується рядом технологічних труднощів, особливо при високих температурах. Під час цього процесу можуть виникати проблеми з окисленням поверхонь металів, що негативно впливає на електропровідність і механічну міцність мідних контактів[4]. Крім того, високі температури сприяють росту зерен у місцях з'єднань, що може призвести до утворення пустот та неоднорідності у структурі, знижуючи таким чином якість та довговічність з'єднань.

Натомість, електроіскрове спікання вирішує багато з цих проблем. Використання електричного розряду для спікання порошкових частинок міді дозволяє локалізувати область нагріву та зменшити час спікання, що є критично важливим для забезпечення однорідності та якості контактної зони. Такий підхід також мінімізує ризик окислення міді та дозволяє уникнути небажаного росту фаз, який є характерним для високотемпературного спікання[5,6].

Зважаючи на ці особливості, електроіскрове спікання стає більш технологічно привабливим вибором для виготовлення мідних контактів. Цей метод не лише підвищує механічну міцність з'єднань, але й забезпечує високу якість поверхні, що є важливим для контактів, які використовуються у високочутливих електричних та електронних пристроях[7].

Звичайне спікання суміші порошків міді та олова має свої складнощі, пов'язані з різними температурами плавлення цих металів. Це може призвести до нерівномірного спікання, утворення пустот у структурі з'єднання, зниження міцності та надійності. Неоднорідний розподіл порошків у суміші також може вплинути на електричні та механічні властивості з'єднань.

В той же час, застосування порошинок міді, що покриті тонким прошарком олова, визначає ряд переваг, вирішуючи більшість з цих проблем. Покриття мідних частинок тонким прошарком олова забезпечує однорідне покриття, що допомагає уникнути проблем, які можуть виникати під час спікання чисто мідних порошків або суміші мідних та олов'яних порошків. Олово, що діє як зв'язуючий агент, сприяє рівномірному розподілу тепла і мінімізує ризик утворення пустот, покращуючи міцність і надійність з'єднання[8].

4

Під час процесу спікання мідних порошинок, що покриті оловом, утворюється більш однорідний металевий сплав. Це забезпечує кращу адгезію між частинками та покращує електропровідні властивості матеріалу. Також важливо, що покриття оловом знижує ризик окислення міді під час спікання, зберігаючи її чистоту та провідні властивості[9,10].

Таким чином, використання мідних порошинок, що покриті оловом, для електроіскрового спікання відкриває нові можливості для підвищення якості та надійності мідних контактів. Цей метод не лише забезпечує ефективніше управління процесом спікання, але й гарантує вищу якість кінцевого продукту порівняно з традиційними методами спікання суміші порошків.

Ця стаття зосереджується на розробці та аналізі технології з'єднання мідних контактів за допомогою електроіскрового спікання мідних порошків, з особливим акцентом на використанні поршків міді, що покриті тонким прошарком олова, для досягнення оптимальних характеристик міжконтактного з'єднання[11].

# 2. Опис експерименту та методів дослідження

Для проведення експерименту по електроіскровому з'єднанню мідних контактів за допомогою модифікованого оловом порошку міді, були попередньо підготовлені мідні пластини розміром 5\*5 мм та 3\*3 мм відповідно. Процес шліфування і полірування мідних пластинок проходив в декілька етапів. Було використано шліфувальні круги P180-P2400. Після кожного етапу полірування зразки піддавались очищенню в ультразвуковій ванні. Для виготовлення покритого оловом мідного порошку, було використано мідний порошок розміром 50 мкм та розчин для хімічного осадження олова. Модифікований оловом мідний порошок був отриманий методом, що описаний в [12].

Для отримання мідних контактних з'єднань за допомогою електроіскрового спікання мідних порошків використовувалась установка для контактно-точкового зварювання ТКС-1300. В процесі електроіскрового спікання номінальні значення напруги і сили струму були наступні: І= 1300A, U= 2B. Дослідні сендвічподібні зразки були сформовані наступним чином: нижня пластина була розміром 5\*5 мм, непровідний ізолятор-маска з товщиною 250 мкм та отвором з діаметром 2 мм, верхня мідна пластина розміром 3\*3 мм. Між пластинами в отворі ізолятора методом рівномірного заповнення розміщувався прошарок мідного порошоку, що покритий оловом товщиною до 2 мкм. Ізолятор-маска був використаний для того, щоб струм проходив саме через мідні пластинки і модифікований порошок у визначеній зоні спікання (див. Рис.1).



Рис. 1. Схематичне зображення електроіскрового спікання

Fig. 1. Schematic representation of electric spark sintering

Процес електроіскрового спікання мідних контактів відбувався за наступним алгоритмом: зразки були затиснуті з незначним зусиллям між провідними електродами після чого здійснювалось 5 короткочасних електроіскрових імпульсів із номіналами значень, що вказані вище. Після електроіскрового спікання отримано достатньо механічно міцні контактні зони між мідними пластинками.

Після електроіскрового спікання проводилось термічний відпал дослідних зразків протягом 15 годин за температури 220 <sup>0</sup>С в атмосфері аргону.

Дослідження контактних зон експериментальних зразків після електроіскрового спікання та після термічного відпалу проводилося на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 та засобами рентгенівської дифрактометрії з застосуванням дифрактометра ДРОН 2.0. Аналіз структури контактної зони, визначення положення меж прошарків та пор виконувалось на основі розробленого програмного забезпечення.

# 3. Результати дослідження виготовлених зразків

Експериментальне дослідження контактних зон після електроіскрового спікання зразків проводилося на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200. Знімки робилися за різного збільшення: за збільшення в 40 разів (Рис. 2-3) та за збільшення в 400 разів (Рис. 4).



Рис. 2. CEM-зображення дослідних зразків після електроіскрового спікання. Fig. 2. SEM-image of experimental samples after electric spark sintering.

Додатково, щоб дослідити процес фазоутворення в контактній зоні, зразки було зістарено в атмосфері аргону протягом 15 годин за температури 220 °C.



Рис. 3. СЕМ-зображення дослідних зразків після термічного відпалу протягом 15 годин за температури 220 °C.

Fig. 3. SEM-image of the experimental samples after thermal annealing for 15 hours at 220 0C.



Рис. 4. СЕМ-зображення контактної зони дослідних зразків після електроіскрового спікання (а) та після термічного відпалу (б)Fig. 4. SEM images of the contact zone of the experimental samples after electric spark sintering (a) and after thermal annealing (б)

Проведено аналіз СЕМ зображень контактних зон між мідними контактами. Аналізувались зображення контактних зон після електроіскрового спікання та після термічного відпалу. СЕМ-зображення були попередньо оброблені таким чином, щоб містити лише елементи контактної зони. Статистичний аналіз включає підрахунок площі пор відносно загальної площі контактної зони, аналіз частки пор в контактній зоні. Для аналізу пористості була використана розроблена програма з використанням модуля комп'ютерного аналізу зображень OpenCV, а саме, обгортка цього модуля для мови програмування Python CV2. СЕМ-зображення контактної зони конвертувались в зображення з градаціями сірого з відповідною побудовою гістограми розподілу градацій сірого кольору для кожного СЕМ-зображення. З отриманої гістограми було визначено межі колірного діапазону, що відповідає елементам пустоти на зображеннях що досліджувались.

Використовуючи вбудований алгоритм пошуку контурів та фільтр Габора для текстурної сегментації зображень було виокремлено зони пористості на зображеннях за алгоритмом, що описаний в[13].

Вбудований метод пошуку контурів бібліотеки OpenCV [14] дозволяє знаходити контури та визначати їх площу. За кількістю контурів ненульової площі було визначено концентрацію пор в контактному інтерфейсі, а за сумарною площею – співвідношення площ пор до загальної площі пористої контактної зони.

В таблиці 1. містяться відомості про результати аналізу зображень до та після відпалу. Результати аналізу зображень показують, що до відпалу пустоти більш локалізовані та мають значно меншу концентрацію в контактній зоні порівняно з результатами після відпалу.

Таблиця 1. Результати аналізу пористості контактної зони після електроіскрового спікання та термічного відпалу.

 Table. 1 Results of porosity analysis of the contact zone after electric spark sintering and thermal annealing.

Відсоток	площі	пустот	В	Середня	кількість	пустот	В
об'ємі	контакти	HOÏ 30	ни	об'ємі ко	нтактної зо	ни зразкі	В
зразків, %							

Після	0,48	150
електроіскрового		
спікання		
Після відпалу	0,71	860

Також отримані зразки були досліджені на рентгенодифрактометрі ДРОН у монохроматичному FeK $\alpha$ -випромінюванні. Дифрактограми еталонів фази  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn брались з бази даних International Committee of Diffraction Database [15].



Рис. 5. Дифрактограма контактної зони дослідних зразків після відпалу. Fig. 5. Diffractogram of the contact zone of the test samples after annealing.

Якісний аналіз дифрактограм, зображення Рис. 5, дозволяє зробити висновок, що в зоні контакту після термічного відпалу присутня фаза є-Cu<sub>3</sub>Sn. На CEM-зображенях контактної зони дослідних зразків (Рис. 4.) із градації відтінків сірого видно, що в місці спайки існує прошарок двофазної зони Cu та Cu<sub>3</sub>Sn з пористістю, що не відрізняється від об'ємної.

# 4. Висновки

В роботі для оптимізації технології з'єднання мідних контактів застосовано метод електроіскрового спікання між цими контактами прошарків мідних порошків, що покриті тонким прошарком олова.

Проведений аналіз СЕМ зображень контактних зон експериментальних зразків після електроіскрового спікання та після термічного відпалу зразків протягом 15 годин за температури 220 градусів Цельсія в атмосфері аргону. В результаті дифрактометричних досліджень дослідних зразків встановлено, що контактні зони після електроіскрового спікання містять лише проміжну фазу Cu3Sn. Встановлено також, що всередині контактної зони існує достатньо однорідний розподіл пор, частка яких зростає після дифузійного відпалу. Має місце також процес перерозподілу пор після дифузійного відпалу, великі конгломерати пор подрібнюються, однак просторово пори стають більш рівномірно розподіленими.

# Список використаної літератури:

- Rogeon P. Characterization of electrical contact conditions in spot welding assemblies / P. Rogeon, P. Carre, J. Costa, G. Sibilia, G. Saindrenan // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. –Vol. 195, No. 1-3. – Р. 117-124.– Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.04.127</u>
- Walker I. R. Spot welder for making small electrical contacts / I. R. Walker, C. J. Moss // Review of scientific instruments. – 1998. – Vol. 69, No. 7. – P. 2747-2756.– Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1063/1.1149010</u>
- Babu S. S. Empirical model of effects of pressure and temperature on electrical contact resistance of metals. Science and technology of welding and joining / S. S. Babu, M. L. Santella, Z. Feng, B. W. Riemer, J. W. Cohron // Science and technology of welding and joining. 2001. Vol. 6, No. 3. Р. 126-132. Режим доступу: <a href="http://dx.doi.org/10.1179/136217101101538631">http://dx.doi.org/10.1179/136217101101538631</a>
- 4. Chang B. H. Comparative study of small scale and large scale resistance spot welding / B. H. Chang, M. V. Li, Y. Zhou // Science and technology of welding and joining. -2001. 273-280. \_ Vol. 6. No.5. \_ P. Режим доступу: https://www.researchgate.net/profile/Yixiang-Zhou-/publication/233709906\_Comparative\_study\_of\_small\_scale\_and\_'large\_scale'\_resista nce spot welding/links/5db2ffe84585155e270104a5/Comparative-study-of-smallscale-and-large-scale-resistance-spot-welding.pdf
- 5. Wei P. S. Electrical contact resistance effect on resistance spot welding / P. S. Wei, T. H. Wu // International journal of heat and mass transfer. 2012. Vol. 55, No. 11-12. P. 3316-3324. Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.01.040
- Walker I. R. Further considerations on the preparation of small electrical contacts by spot welding / I. R. Walker, C. J. Moss // Review of Scientific Instruments. – 2000. – Vol. 71, No. 5. – P. 2228-2232. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1063/1.1150611</u>
- Feulvarch E. Resistance spot welding simulation: a general finite element formulation of electrothermal contact conditions / E. Feulvarch, V. Robin, J. M. Bergheau // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – No. 153. – P. 436-441.– Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1063/1.1150611</u>

- Wang S. C. Modeling dynamic electrical resistance during resistance spot welding / S. C. Wang, P. S. Wei // J. Heat Transfer. – 2001. – Vol. 123, No. 3. – P. 576-585. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1115/1.1370502</u>
- 9. Na S. J. A theoretical study on electrical and thermal response in resistance spot welding / S. J. Na, S. W. Park // Welding Journal-Including Welding Research Supplement. – 1996. – Vol. 75, No. 8. – Р. 233-242. – Режим доступу: <u>https://s3.useast-1.amazonaws.com/WJ-www.aws.org/supplement/WJ\_1996\_08\_s233.pdf</u>
- 10. Zhang X. Effect of electrical load on contact welding failure of silver tin oxide material used in DC electromechanical relays / X. Zhang, W. Ren, Z. Zheng, S Wang // IEEE Access. 2019. No. 7. Р. 133079-133089. Режим доступу: <a href="https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2940966">https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2940966</a>
- Neuhaus A. R. Influence of electrical and mechanical parameters on contact welding in low power switches / A. R. Neuhaus, W. F. Rieder, M. Hammerschmidt // IEEE Transactions on components and packaging technologies. – 2004. – Vol. 27, No. 1. – P. 4-11. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1109/TCAPT.2004.825777</u>
- Ніколенко Ю. В. Вплив ультразвуку на процес хімічного осадження олова на мідний порошок / Ю. В. Ніколенко, В. В. Морозович, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія: «Фізико-математичні науки» – 2021. №1. – С. 90-99. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.31651/2076-5851-2021-90-99</u>
- Nurhadiyatna A. Gabor filtering for feature extraction in real time vehicle classification system / A. Nurhadiyatna, A. L. Latifah, D. Fryantoni // In 2015 9th International Symposium on Image and Signal Processing and Analysis (ISPA). 2015. Р. 19-24. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1109/ISPA.2015.7306026</u>
- 14. Xie G. Image edge detection based on opencv / G. Xie, W. Lu // International Journal of Electronics and Electrical Engineering. 2013. Vol. 1, No. 2. Р/ 104-106. Режим доступу:

https://www.ijeee.net/uploadfile/2013/0702/20130702104409134.pdf

15. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073–3273 U.S.A., 2011.

# **References:**

- Rogeon, P., Carre, P., Costa, J., Sibilia, G., & Saindrenan, G. (2008). Characterization of electrical contact conditions in spot welding assemblies. Journal of Materials Processing Technology, 195(1-3), 117-124. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.04.127
- Walker, I. R., & Moss, C. J. (1998). Spot welder for making small electrical contacts. Review of scientific instruments, 69(7), 2747-2756. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1063/1.1149010</u>
- 3. Babu, S. S., Santella, M. L., Feng, Z., Riemer, B. W., & Cohron, J. W. (2001). Empirical model of effects of pressure and temperature on electrical contact resistance

of metals. Science and technology of welding and joining, 6(3), 126-132. Retrieved from http://dx.doi.org/10.1179/136217101101538631

 Chang, B. H., Li, M. V., & Zhou, Y. (2001). Comparative study of small scale and'large scale'resistance spot welding. Science and technology of welding and joining, 6(5), 273-280. Retrieved from <u>https://www.researchgate.net/profile/Yixiang-Zhou-</u>

2/publication/233709906\_Comparative\_study\_of\_small\_scale\_and\_'large\_scale'\_resis tance\_spot\_welding/links/5db2ffe84585155e270104a5/Comparative-study-of-smallscale-and-large-scale-resistance-spot-welding.pdf

- Wei, P. S., & Wu, T. H. (2012). Electrical contact resistance effect on resistance spot welding. International journal of heat and mass transfer, 55(11-12), 3316-3324. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.01.040</u>
- Walker, I. R., & Moss, C. J. (2000). Further considerations on the preparation of small electrical contacts by spot welding. Review of Scientific Instruments, 71(5), 2228-2232. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1063/1.1150611</u>
- Feulvarch, E., Robin, V., & Bergheau, J. M. (2004). Resistance spot welding simulation: a general finite element formulation of electrothermal contact conditions. Journal of Materials Processing Technology, 153, 436-441. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1063/1.1150611</u>
- Wang, S. C., & Wei, P. S. (2001). Modeling dynamic electrical resistance during resistance spot welding. J. Heat Transfer, 123(3), 576-585. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1115/1.1370502</u>
- Na, S. J., & Park, S. W. (1996). A theoretical study on electrical and thermal response in resistance spot welding. Welding Journal-Including Welding Research Supplement, 75(8), 233-242. Retrieved from https://s3.us-east-1.amazonaws.com/WJwww.aws.org/supplement/WJ\_1996\_08\_s233.pdf
- Zhang, X., Ren, W., Zheng, Z., & Wang, S. (2019). Effect of electrical load on contact welding failure of silver tin oxide material used in DC electromechanical relays. IEEE Access, 7, 133079-133089. Retrieved from https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2940966
- 11. Neuhaus, A. R., Rieder, W. F., & Hammerschmidt, M. (2004). Influence of electrical and mechanical parameters on contact welding in low power switches. IEEE Transactions on components and packaging technologies, 27(1), 4-11. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1109/TCAPT.2004.825777</u>
- Nikolenko, Yu. V., Morozovych, V. V., Lyashenko Yu. O. (2021). Effect of ultrasound on the process of chemical deposition of tin on copper powder. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), (1), 90-99. Retrieved from <u>https://doi.org/10.31651/2076-5851-2021-90-99</u>
- Nurhadiyatna, A., Latifah, A. L., & Fryantoni, D. (2015, September). Gabor filtering for feature extraction in real time vehicle classification system. In 2015 9th International Symposium on Image and Signal Processing and Analysis (ISPA) (pp. 19-24). IEEE. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1109/ISPA.2015.7306026</u>

- 14. Xie, G., & Lu, W. (2013). Image edge detection based on opency. International Journal of Electronics and Electrical Engineering, 1(2), 104-106. Retrieved from https://www.ijeee.net/uploadfile/2013/0702/20130702104409134.pdf
- 15. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073–3273 U.S.A., 2011.

#### Yu. V. Nikolenko

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

#### V. V. Morozovych

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

#### A. R. Honda

PhD-student,

Educational-Scientific Institute of Informational and Eduational Technologies The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine <u>andriy.gonda@vu.cdu.edu.ua</u>

## Yu. O. Lyashenko

doctor of physical and mathematical sciences, professor, Educational-Scientific Institute of Informational and Eduational Technologies The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, lyashenko.yurij@gmail.com

# STUDY OF THE CONTACT ZONE OBTAINED BY ELECTROSPARK SINTERING OF COPPER POWDERS COATED WITH TIN

Powder metallurgy and the sintering of metal powders play an important role in the production of copper contacts. However, the choice of sintering method has a significant impact on the quality and reliability of the contact zone. In the context of copper contact production, it is particularly important to consider the advantages of electrospark sintering compared to traditional temperature sintering methods.

This article focuses on the development and analysis of a technology for joining copper contacts using electrospark sintering of copper powders coated with a thin tin layer to achieve optimal interconnect characteristics. In this article, the contact zone of the experimental samples after electric spark sintering and thermal annealing was studied using a scanning electron microscope REM-200.

From the results of the analysis of pore formation in the contact zone, it can be said that after thermal annealing, the concentration of voids per unit surface area of the contact zone of the sample increases significantly. There is a process of pore redistribution, large conglomerates of pores are crushed, but the pores are more evenly distributed spatially. The analysis of diffractograms and SEM-images allows us to conclude that a two-phase zone of Cu and Cu3Sn is formed in the contact zone of the test samples.

**Keywords:** electric spark sintering, copper, tin, scanning electron microscopy, chemical deposition.

Одержано редакцією 18.07.2023 Прийнято до друку 23.09.2023 ORCID: 0000-0001-8267-8365

# Д. І. Коломієць

викладач кафедри фізики,

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, <u>pasichnyy@ukr.net</u>

ORCID: 0000-0003-1300-1363

Я. Д. Король

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

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-15-24

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

# КОРЕЛЯЦІЇ МІЖ КІНЕТИКОЮ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ І ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СУСПЕНЗІЇ ПРИ ГІДРОМЕХАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ НАНОПОЯСІВ ПЕНТАОКСИДУ ВАНАДІЮ

Сучасний розвиток науки та техніки ставить нові виклики у сфері синтезу й характеризації наноматеріалів, що потребує комплексного підходу та глибокого розуміння особливостей фізико-хімічних взаємодій у системі. Одним із перспективних методів отримання наноструктур є гідромеханічний синтез, який дозволяє контролювати кінетику структурних перетворень за рахунок впливу фізико-хімічних характеристик реакційного середовища у процесі синтезу. У дослідженні проаналізовано кореляції між кінетикою структурних перетворень та фізико-хімічними властивостями суспензії у процесі гідромеханічного синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію ( $V_2O_5$ ). Синтез проводився із застосуванням авторського обладнання, що забезпечувало точний контроль температури та інтенсивності перемішування. Отримані наноструктури характеризуються середніми розмірами 2,3 мкм у довжину та 42,6 нм у ширину. Їхній аналіз здійснено за допомогою методів растрової електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії.

Зміни водневого показника (pH) і в'язкості розчину корелюють з етапами формування нанопоясів, що дозволяє використовувати ці параметри як індикатори перебігу процесу. Інтенсивне механічне перемішування суттєво прискорює ріст видовжених наноструктур за рахунок порушення хімічної рівноваги в реакційній системі, що активує анізотропне зростання кристалів. NaCl відіграє роль каталізатора, скорочуючи тривалість синтезу. Зміни водневого показника, в'язкості і кольору розчину під час реакції дозволяють оперативно оцінювати перебіг процесу синтезу. Отримані результати мають важливе значення для подальшої оптимізації гідромеханічних методів синтезу наноматеріалів з заданими характеристиками та масштабування процесу для промислового виробництва.

Ключові слова: оксиди металів, пентаоксид ванадію, гідромеханічний синтез, нанопояси, водневий показник.

# 1. Вступ

Протягом останнього десятиліття дослідження одновимірних наноструктур, зокрема нанопоясів, нанодротів, нанотрубок і нанопровідників, стало одним із ключових напрямів сучасної науки. Це зумовлено їхніми унікальними фізичними властивостями та широкими перспективами застосування в наноелектроніці та оптоелектроніці [4]. Інтенсивний розвиток методів синтезу сприяв створенню наноструктур із різноманітною морфологією та складом, що відкриває нові можливості для їхнього практичного використання.

Особливу увагу привертають стрічкоподібні нанопояси, отримані методом гідромеханічного синтезу з використанням водних суспензій порошків вихідної речовини. Важливим аспектом цього процесу є встановлення кореляцій між кінетикою перетворень фізико-хімічними характеристиками структурних та суспензії. Дослідження таких взаємозв'язків сприятиме подальшому вдосконаленню гідромеханічних методів синтезу та оптимізації параметрів процесу з метою отримання наноструктур із покращеними характеристиками. Ще одним важливим аспектом дослідження є розширення спектра оксидів, що можуть бути використані для формування стрічкоподібних наноструктур. Дотримуючись загального підходу, який базується на випаровуванні порошків металевих оксидів за високих температур, можна дослідити синтез наноструктур на основі оксидів цинку, олова, індію, кадмію та галію [5]. Розширення матеріальної бази дозволяє визначити нові можливості для застосування таких наноструктур у різноманітних електронних та оптоелектронних пристроях [6]. Окрім того, важливим є дослідження поперечного перерізу стрічкоподібних наноструктур, який суттєво відрізняється від раніше вивчених нанотрубок та нанодротів. Вивчення цього параметра є критичним для розуміння його впливу на транспортні явища в нанометровому масштабі. У цьому контексті гідротермічний метод має низку унікальних переваг у формуванні наноструктур, оскільки дозволяє керувати кінетикою реакцій, що є майже неможливим у твердотільних методах [8]. Внутрішні фактори, такі як температура, водневий показник (рН), тиск і тривалість процесу, суттєво впливають на мікроструктуру, розмір, дисперсність та морфологію отриманого матеріалу. Водночає не менш важливими є зовнішні чинники, які також можуть впливати на процес синтезу. Останні дослідження вказують, що механічне перемішування істотно змінює кінетику реакцій та процес формування видовжених структур, що, у свою чергу, впливає на морфологію наноструктур та відкриває нові можливості їхнього синтезу.

У цьому дослідженні проаналізовано сучасні методи отримання наноматеріалів, зокрема з використанням механічного перемішування, для оптимізації фізико-хімічних характеристик отриманих структур [4–8]. Підхід синтезу наноматеріалів з розчинів має значні переваги у формуванні наноструктур, оскільки забезпечує контроль над кінетикою реакцій. У роботі використано новий підхід до вивчення процесу синтезу, який демонструє останні досягнення у застосуванні механічного перемішування для раціонального підбору фізико-хімічних характеристик. Механічний вплив відіграє ключову роль у формуванні видовжених нанокристалів і визначає кінцеву морфологію нанопоясів. Процес механічного перемішування спричиняє руйнування рівноваги хімічної реакції, що зумовлює зміни у наноструктурі. Напруження зсуву, викликане

в'язким потоком, може спричиняти деформацію наноструктур, а інтенсивні сили зсуву призводити до виникнення балістичних стрибків [1] або порушення асиметрії наноструктур у процесі росту.

Водночас інтенсивне перемішування може прискорювати масовий синтез, впливаючи на кінетику реакції, скорочуючи її тривалість і змінюючи характеристики кінцевого продукту. Для глибшого розуміння ролі механічного перемішування та визначення параметрів, що впливають на кінетику кристалічних перетворень оксидів металів, у роботах [1–3] проведено теоретичний аналіз механізму реакції. Отримані результати дозволяють описати ріст наноструктур з погляду термодинаміки та кінетики, що сприяє раціональному вибору вихідних матеріалів і оптимізації параметрів процесу. Загалом, ця робота спрямована на висвітлення ключових аспектів гідромеханічного синтезу стрічкоподібних наноструктур пентаоксиду ванадію, а також на встановлення кореляцій між кінетикою структурних перетворень і фізико-хімічними характеристиками суспензії. Отримані результати можуть слугувати основою для подальших досліджень у сфері синтезу та практичного застосування стрічкоподібних наноструктур в електроніці та оптоелектроніці.

# 2. Кореляції між кінетикою структурних перетворень і фізико-хімічними характеристиками суспензії.

У цьому дослідженні використовувався комерційний порошок пентаоксиду ванадію (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), який піддавався подальшому аналізу. Основну увагу було зосереджено на встановленні кореляцій між кінетикою структурних перетворень і фізико-хімічними характеристиками суспензії під час синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію. Досліджено вплив таких параметрів, як температура, інтенсивність перемішування, концентрація пентаоксиду ванадію (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) та вміст солей (NaCl) у розчині.

Застосований у роботі гідротермічний метод є простим у реалізації та екологічно безпечним. Він передбачає можливість варіювання значної кількості параметрів, що, своєю чергою, дозволяє детально аналізувати ефективність методу та механізм формування наноструктур.

Процес дослідження утворення та синтезу видовжених наноструктур складався з кількох етапів: підготовки вихідних компонентів і суспензій, виготовлення зразків для растрової електронної мікроскопії (РЕМ), збору та обробки експериментальних даних за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення.

Для приготування суспензій натрій хлорид (NaCl) розчиняли у дистильованій воді до заздалегідь визначеної концентрації, підтримуючи стабільну температуру та однорідність розчину. Після цього поступово додавали пентаоксид ванадію (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), забезпечуючи рівномірний розподіл частинок у суспензії. Для розділення агломератів частинок вихідного комерційного порошку застосовувався ультразвуковий диспергатор.

Синтез нанопоясів здійснювався за допомогою авторського пристрою, який забезпечував контроль температури та швидкості перемішування. Під час експерименту проводили вимірювання ключових параметрів, зокрема водневого показника (pH), електропровідності (µS/cm) та в'язкості (η) [9, 10].

Аналіз отриманих наноструктур здійснювався за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та рентгенівської дифрактометрії. На основі проведених досліджень встановлено ключові взаємозв'язки між параметрами, що впливають на ріст і формування наноструктур та процесом синтезу. Отримані результати підтверджують, що варіювання цих параметрів може суттєво змінювати морфологію та фізико-хімічні властивості синтезованих наноструктур або навіть повністю пригнічувати їх утворення.

На Рис. 1 наведено часові залежності водневого показника при різних швидкостях перемішування, що відповідають інтенсивності впливу на процес формування видовжених наноструктур. Водневий показник (pH) і в'язкість суспензії виступають індикаторами перебігу синтезу та утворення колоїдного розчину нанопоясів. Спостерігається наступна закономірність: зі зменшенням водневого показника (збільшення кислотності) відбувається поступове збільшення в'язкості та зміна кольору розчину від блідо-коричневого до бордового.

Для дослідження процесу синтезу та визначення його завершального етапу використовували растрову електронну мікроскопію (РЕМ) та рентгенівську дифрактометрію. Зразки для обох методів аналізу готувалися через визначені часові інтервали, зокрема 2 год., 24 год., 48 год., 72 год., тощо.

Растрова електронна мікроскопія дозволяє відстежувати поступову трансформацію полі- та монокристалів у видовжені наноструктури (нанопояси). Встановлено, що вплив певних параметрів може суттєво прискорювати або, навпаки, уповільнювати цей процес, що, своєю чергою, визначає кінцеві характеристики отриманих наноструктур [10].

Для дослідження нанопоясів пентаоксиду ванадію (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) було використано методи растрової електронної мікроскопії (PEM). З метою забезпечення якісного зображення у якості підкладки застосовували відполіровані пластинки з вольфраму, на поверхню якого наносили досліджуваний матеріал з подальшим просушуванням. Отримані знімки піддавали аналізу, що дозволило встановити кореляцію між кінетикою структурних перетворень і фізико-хімічними характеристиками суспензії під час гідромеханічного синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію у процесі інтенсивного перемішування водних суспензій порошків вихідної речовини.



Рис.1. Зведений графік часової зміни водневого показника pH розчинів в залежності від швидкості перемішування. Пентоксид ванадію V2O5 (5 г.), швидкість перемішування (200 об/хв., 500 об/хв., 800 об/хв.), температура розчинів в процесі дослідження (25 °C), 2М розчин NaCl.

Fig. 1. A summary graph of the time change of the hydrogen pH indicator of the solutions depending on the speed of mixing. Vanadium pentoxide V2O5 (5 g), stirring speed (200 rpm, 500 rpm, 800 rpm), solution temperature during the study (25 °C), 2M NaCl solution.

Додатково у цьому дослідженні було проаналізовано вплив концентрації NaCl на протікання реакції в системі (Рис. 2) та, зокрема, на процес формування видовжених наноструктур. Встановлено, що натрій хлорид є одним із ключових каталізаторів цього процесу, оскільки значно прискорює синтез нанопоясів.

Попри те, що перетворення агломератів у наноструктури можливе і без додавання каталізаторів, повне перетворення 1 г комерційного порошку за звичайних умов без

додаткових компонентів триває кілька місяців. Це підтверджується часовими залежностями зміни водневого показника (pH), які демонструють чотири ключові етапи перетворення. Аналіз часової залежності pH розчинів за різних швидкостей перемішування (Puc. 1) показав, що при швидкості 800 об/хв каталізатор NaCl починає активно взаємодіяти з кристалічною структурою V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приблизно на 200-й хвилині. На 600-й хвилині на поверхні монокристалів спостерігається зародження нанопоясів, а до 1500-ї хвилини більшість кристалів вже трансформуються у видовжені наноструктури. Після 4000 хвилин реакція досягає завершення, що підтверджується виходом графіка на плато та повним перетворенням кристалічної структури в нанопояси.

У відсутності NaCl процес синтезу відбувається надзвичайно повільно, хоча повністю не припиняється. Водночас навіть незначне додавання натрій хлориду до реакційної системи дозволяє суттєво прискорити процес, скоротивши його тривалість до одного тижня, що підтверджує його каталізуючу дію.

Отримані результати відкривають можливості для керування та оптимізації процесу гідромеханічного синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію. Зокрема, регулювання концентрації NaCl дозволяє ефективно контролювати швидкість та результативність формування наноструктур. Додатково проведений аналіз впливу цього каталізатора на фізико-хімічні характеристики суспензії та кінетику структурних перетворень сприяє глибшому розумінню механізмів росту нанопоясів, що має важливе значення для подальшої оптимізації методу синтезу.



Рис.2. Зведений графік часової зміни водневого показника pH розчинів в залежності від концентрації в розчині NaCl. Пентоксид ванадію V2O5 (5 г.), швидкість перемішування (500 об/хв.), температура розчинів в процесі дослідження (25 °C), різна концентрація NaCl (0M,0.5 M, 1 M, 2 M, 3 M).

Fig. 2. A summary graph of the time change of the hydrogen indicator of the pH of the solutions depending on the concentration in the NaCl solution. Vanadium pentoxide V2O5 (5 g), stirring speed (500 rpm), temperature of solutions during the study (25 °C), different concentration of NaCl (0M, 0.5 M, 1 M, 2 M, 3 M).

Аналіз отриманих результатів (Рис. 2) виявив чіткий кореляційний зв'язок між концентрацією NaCl у розчині та кількісним вмістом комерційного порошку V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Збільшення концентрації натрій хлориду суттєво сприяє формуванню та росту видовжених наноструктур, що підтверджується результатами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та рентгенівської дифрактометрії. Це вказує на високу чутливість процесу синтезу до змін концентрації каталізатора, що є важливим аспектом для подальшої оптимізації умов виробництва наноматеріалів.

У роботі також наведено графічні представлення розподілу нанопоясів у вигляді гістограм (Рис. 3, Рис. 4), отримані шляхом детального аналізу та обробки зображень, отриманих методом РЕМ. Використання спеціалізованого програмного забезпечення дозволило здійснити вимірювання довжини та ширини кожного нанопояса. На основі цих даних були побудовані гістограми та обчислено середні розміри нанопоясів: довжина становила 2,3 мкм, а ширина – 42,6 нм.

Важливим аспектом проведеного дослідження було встановлення кореляції між інтенсивністю гідромеханічного перемішування та геометричними характеристиками отриманих наноструктур. Аналіз здійснювався для зразків, синтезованих за наступних параметрів: маса V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 5 г, швидкість перемішування – 500 об/хв, температура реакційного середовища – 25°С, концентрація NaCl – 2 М. Оптимізація цих параметрів сприяла формуванню нанопоясів із визначеними морфологічними характеристиками, що відображено в отриманих експериментальних результатах.

Важливим аспектом проведених досліджень стало використання спеціалізованого програмного забезпечення для детального аналізу отриманих експериментальних даних. Це сприяло підвищенню точності та достовірності результатів, дозволяючи не лише визначити основні геометричні параметри наноструктур, а й створити статистичні моделі розподілу їхніх розмірів.



Рис.3. Гістограмма розподілу нанопоясів по масі від загальної маси виміряних частинок. Середнє значення довжини синтезованих нанопоясів пентоксиду ванадію становить 2,3 µm.Fig. 3. Histogram of the distribution of nanobelts by weight from the total mass of the measured particles.

The average length of the synthesized vanadium pentoxide nanobelts is 2.3 µm.

Систематичний аналіз показав, що інтенсивність гідромеханічного перемішування має безпосередній вплив на морфологію синтезованих нанопоясів. Зокрема, встановлено, що зі збільшенням швидкості перемішування середня довжина нанопоясів зменшується, що вказує на тісний зв'язок між параметрами процесу синтезу та структурними характеристиками отриманого матеріалу.

Окрім того, визначено, що такі умови синтезу, як температура та концентрація реакційного середовища, також відіграють важливу роль у формуванні наноструктур, впливаючи на їхню форму, розміри та кінетику росту. Однак зміна цих параметрів не завжди позитивно позначається на якості кінцевого продукту. Детальне дослідження взаємозв'язків між зазначеними параметрами дозволило встановити оптимальні умови синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію з високим аспектним відношенням і унікальними фізико-хімічними властивостями.

Загалом, проведене дослідження встановлює зв'язок між кінетикою структурних фізико-хімічними характеристиками суспензії перетворень та В процесі гідромеханічного синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію. Отримані результати можуть стати основою для подальших наукових досліджень, спрямованих на розширення вдосконалення методів синтезу та практичного застосування наноматеріалів.



Рис.4. Гістограмма розподілу нанопоясів по ширині. Середнє значення ширини синтезованих нанопоясів пентоксиду ванадію становить 42.6 nm.

Fig. 4. Histogram of the distribution of nanobelts by width. The average width of the synthesized vanadium pentoxide nanobelts is 42.6 nm.

#### 3. Висновки

У цьому дослідженні встановлено кореляційні зв'язки між кінетикою структурних перетворень та фізико-хімічними характеристиками суспензії в процесі гідромеханічного синтезу нанопоясів пентаоксиду ванадію (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Виявлено, що інтенсивність механічного перемішування, температура середовища, концентрація вихідних реагентів і присутність каталізаторів відіграють критичну роль у формуванні наноструктур.

Дослідження показали, що варіювання параметрів синтезу дозволяє контролювати морфологію отриманих наноструктур. Зокрема, встановлено, що збільшення швидкості перемішування зменшує середню довжину нанопоясів, а зміна концентрації NaCl безпосередньо впливає на кінетику росту та якість отриманих наноматеріалів. Аналіз часової залежності зміни водневого показника (pH) підтвердив каталізуючу дію натрій хлориду, що дозволяє суттєво прискорювати процес синтезу наноструктур.

Методи растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та рентгенівської дифрактометрії підтвердили, що за оптимальних умов синтезу відбувається повне перетворення кристалічних агломератів у нанопояси з визначеними фізико-хімічними властивостями. Використання спеціалізованого програмного забезпечення дозволило отримати статистичні моделі розподілу геометричних характеристик нанопоясів, що сприяло більш детальному аналізу впливу різних параметрів на кінцеву морфологію структур.

Загалом, отримані результати підтверджують перспективність використання гідромеханічного синтезу як ефективного методу для формування наноматеріалів із контрольованими характеристиками. Подальші дослідження в цьому напрямку можуть бути спрямовані на оптимізацію технологічних параметрів з метою підвищення

однорідності отриманих наноструктур та їх застосування в електроніці, енергетиці, оптоелектроніці й інших високотехнологічних галузях.

# Подяки

Автори висловлюють щиру вдячність Андрію Михайловичу Гусаку за змістовні дискусії та підтримку під час проведення експериментальних досліджень. Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (державний реєстраційний номер: 0121U113219).

# Список використаної літератури:

1. 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. – Р. 3-16. – Режим доступу: https://doi.org/10.31651/2076-5851-2020-1-3-16

2. Gusak A. M. Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring-A Phenomenological Model / A. M. Gusak, Y. Huriev, J. W. Schmelzer. // Entropy. – 2020. – Vol. 22, No. 11. – Р. 1254. – Режим доступу: https://doi.org/10.3390/e22111254

3. 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

4. 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

5. Wei Pan Z. Nanobelts of Semiconducting Oxides / Z. Wei Pan, Z. Rong Dai, Z. Lin Wang // Science. – 2001. – V. 291. – Р. 1947-1949. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1126/science.1058120</u>

6. Xianhong R. Ambient dissolution-recrystallization towards large-scale preparation of V2O5 nanobelts for high-energy battery applications / R. Xianhong, T. Yuxin, O. Malyi, A. Gusak, Zhang Y. // Journal of Nano Energy. – 2016. – V. 22. – Р. 583-593. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001

7. Zhang, J. Carbon Quantum Dots Promote Coupled Valence Engineering of V2O5 Nanobelts for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries / Zhang, J., Wei, S., Wang, H., Liu, H., Zhang, Y., Liu, S., Wang, Z., & Lu, X. // ChemSusChem. – 2021. – V. 14. – P. 2075–2082. – Режим доступу: https://doi.org/10.1002/cssc.202100223

8. Zhang, S. Large-scale preparation of solution-processable one-dimensional V2O5 nanobelts with ultrahigh aspect ratio for bifunctional multicolor electrochromic and supercapacitor applications / Zhang, S., Chen, S., Luo, Y., Yan, B., Gu, Y., Yang, F., & Cao, Y // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 842.– Режим доступу:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155882

9. Коломієць Д. І. Гідротермічний метод синтезу нанопоясків оксиду ванадію V2O5 при інтенсивному перемішуванні / Коломієць Д. І., Пасічний М. О., Король Я. Д. // Вісник Черкаського університету: Серія «Фізико- математичні науки». – 2020. – №1. – С. 53-58. – Режим доступу: https://doi.org/ 10.31651/2076-5851-2020-53-58

10. Коломієць Д. І. Синтез нанопоясків оксиду ванадію та використання концепції балістичних стрибків для опису їх утворення / Коломієць Д. І., Пасічний М. О // Вісник Черкаського університету: Серія «Фізико- математичні науки». – 2021. – №1. – С. 12-31. – Режим доступу: https://doi.org/ 10.31651/2076-5851-2021-12-31

# **References:**

1. 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

2. 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 <u>https://doi.org/10.3390/e22111254</u>

3. 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

4. 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

5. 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

6. Z. Wei Pan, Z. Rong Dai, Z. Lin Wang. (2001) Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science.*, 291, 1947-1949. – Retrieved from <u>https://doi.org/10.1126/science.1058120</u>

7. Zhang, J., Wei, S., Wang, H., Liu, H., Zhang, Y., Liu, S., Wang, Z., & Lu, X. (2021). Carbon Quantum Dots Promote Coupled Valence Engineering of V2O5 Nanobelts for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries. ChemSusChem, 14(10), 2075–2082. – Retrieved from: https://doi.org/10.1002/cssc.202100223

8. Zhang, S., Chen, S., Luo, Y., Yan, B., Gu, Y., Yang, F., & Cao, Y. (2020). Large-scale preparation of solution-processable one-dimensional V2O5 nanobelts with ultrahigh aspect ratio for bifunctional multicolor electrochromic and supercapacitor applications. Journal of Alloys and Compounds, 842, 15588. – Retrieved from: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155882

9. Kolomiets D.I., Pasichniy M.O., Korol Y.D. (2020) Hydrothermal method of synthesis of nanobelts of vanadium oxide V2O5 with intensive mixing. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 1 (1), 53-58. – Retrieved from https://doi.org/ 10.31651/2076-5851-2020-53-58

10. Kolomiets D.I., Pasichnyi M.O. (2021) Synthesis of nanobelts of vanadium oxide and use of the concept of ballistic jumps to describe their formation. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 1 (1), 12-31. – Retrieved from from https://doi.org/ 10.31651/2076-5851-2021-12-31

# **D. I. Kolomiiets**

Lecturer of the Department of Physics, The Bohdan Khmelnytsky NationalUniversity of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, <u>denyskolomiiets95@gmail.com</u>

# M. O. Pasichnyy

PhD, Associate professor, Head of the Department of Physics, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, pasichnyy@ukr.net

# Ya. D. Korol

PhD, Associate professor of the Department of Physics, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, yaking@ukr.net

# CORRELATIONS BETWEEN THE KINETICS OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SUSPENSION DURING THE HYDROMECHANICAL SYNTHESIS OF VANADIUM PENTOXIDE NANOBELTS

This study investigates the correlations between the kinetics of structural transformations and the physicochemical characteristics of suspensions during the hydromechanical synthesis of vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ) nanobelts. One-dimensional nanostructures such as nanobelts, nanowires, and nanotubes are of great interest due to their unique physical properties and wide-ranging applications in nanoelectronics and optoelectronics. Hydromechanical synthesis is highlighted as an environmentally friendly and parameter-flexible technique for controlled nanostructure formation.

The research focuses on the effects of key parameters—including pH, temperature, stirring intensity, and sodium chloride (NaCl) concentration—on the morphology and quality of the nanobelts. Using commercial  $V_2O_5$  powder, suspensions were prepared and processed under varied conditions in a custom-designed reactor enabling precise control of temperature and mixing speed. Changes in pH, viscosity, and electrical conductivity were monitored throughout the synthesis.

Two main experimental variables were investigated: stirring speed and NaCl concentration. Results show that increased stirring enhances the formation of elongated nanostructures by altering crystallization dynamics. High-speed mixing induces shear stresses that disturb chemical equilibrium, promoting anisotropic growth and significantly reducing synthesis time. NaCl was identified as a catalytic agent that further accelerates the transformation of  $V_2O_5$  agglomerates into nanobelts. Without NaCl, full transformation may take months, but with its addition, it occurs within a week.

The morphology of the synthesized nanobelts was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), confirming successful formation with average dimensions of  $\sim 2.3 \,\mu$ m in length and 42.6 nm in width. SEM image data were used to generate histograms and statistical distributions of nanobelt sizes via specialized software. The analysis confirmed a strong link between synthesis conditions and the resulting dimensions of the nanostructures.

In addition, changes in pH and other suspension properties served as real-time indicators of synthesis progress. Lowering pH correlated with increased viscosity and noticeable color changes, which tracked the formation of colloidal solutions and nanobelts.

These findings demonstrate that understanding and controlling the relationship between suspension parameters and structural transformation kinetics is critical to optimizing hydromechanical synthesis. The results enhance the knowledge of nanobelt growth mechanisms and offer a framework for improving synthesis efficiency and material quality. This contributes to the broader development of  $V_2O_5$  nanobelts for applications in energy storage, catalysis, and next-generation electronic and photonic technologies.

**Keywords**: 1metal oxides, vanadium pentoxide, hydromechanical synthesis, nanobelts, pH value.

Одержано редакцією 26.09.2023 Прийнято до друку 15.10.2023 ORCID: 0009-0007-1750-8395

# А. В. Гончаренко

Магістрантка, Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна

honcharenko.anna1619@vu.cdu.edu.ua

ORCID: 0000-0003-2737-2050

### С. В. Бабенко

Кандидат фізико-математичних наук, старший викладач, Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна <u>differenceeq@vu.cdu.edu.ua</u>

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-25-36

PACS 02.30.Jr, 02.70.-c, 05.70.Fh, 05.70.Ln

# МІЖДИСЦИПЛІНАРНИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЄКТ «ОБЧИСЛЕННЯ ЦЕНТРА МАС НАХИЛЕНОЇ СКЛЯНКИ З ВОДОЮ»

У статті запропоновано міждисциплінарний навчальний проєкт «Обчислення иентра мас нахиленої склянки з водою», метою якого є закріплення понять статичного момента і центра мас тіла, методів дослідження на екстремум функції багатьох змінних, шляхом розв'язання дослідницької задачі. Задача полягає в тому, щоб визначити, скільки води треба налити у склянку, що стоїть нахилено на ребрі, щоб її центр мас після зрівноваження зайняв найнижче положення. Задачі про баланс досить часто зустрічаються у мережі інтернет: користувачі завантажують відео, на яких демонструють своє вміння досягти стійкої рівноваги різних предметів (склянок, банок, пляшок, каменів і тд.). Виникає природне запитання: як досягти балансу якогось предмету? Здатність предмета перебувати у стійкій рівновазі тісно пов'язана з положенням його центра мас. Положення центра мас склянки з водою залежить від рівня рідини в ній та від нахиленості склянки. В рамках проєкта ця залежність досліджується методами математичного аналізу та чисельними методами, які реалізуються інструментами з пакета прикладних програм Matlab. У статті наводиться розв'язання задачі про центр мас нахиленої склянки з водою, що лежить в основі проєкта, для конкретних значень параметрів склянки. Розв'язання має на меті допомогти викладачеві організувати роботу студентів над проєктом.

У рамках проєкта студентам пропонується: а) розв'язати задачу про баланс склянки теоретично; б) провести дослід, у якому спробувати зрівноважити на монеті склянку з різною кількістю води, зокрема, з тою кількістю, яка була отримана в результаті теоретичного дослідження; в) зробити висновки за результатами проведеного експерименту. Важливою рисою проєкта є те, що у процесі роботи над ним студенти також знайомляться з дисциплінами «Теоретична механіка» і «Програмування та математичні пакети», що викладаються згідно навчальних планів студентам спеціальності 111 Математика у Черкаському національному університеті імені Б. Хмельницького.

Ключові слова: центр мас, рівновага, баланс, склянка, міждисциплінарний навчальний проєкт, matlab.

### 1. Вступ

Згідно [3], «проектне навчання – це метод, навчаючись за яким, учні, певний час досліджуючи і реагуючи на справжні, цікаві та складні питання, отримують потрібні знання та навички». У визначенні йдеться про учнів, однак видається, що такий тип навчання актуальний і для здобувачів вищої освіти, оскільки вони, як і учні, навчаються. У даній статті пропонується міждисциплінарний проєкт «Обчислення центра мас нахиленої склянки з водою». Проєкт пропонується студентам 2-го курсу спеціальності 111 Математика в рамках курсу «Математичний аналіз: функції кількох змінних». Метою проєкту є закріплення понять статичного момента та центра мас тіла, методів дослідження на екстремум функцій багатьох змінних та водночас опанування елементів програмування у середовищі Matlab і знайомство з елементами теоретичної механіки. Таким чином, у процесі роботи над проєктом, студенти закріплюють знання з дисципліни «Математичний аналіз: функції кількох змінних» та знайомляться з дисциплінами «Теоретична механіка» і «Програмування та математичні пакети», що викладаються згідно навчальних планів студентам спеціальності 111 Математика.

В основі проєкта лежить одна задача про баланс склянки, заповненої водою (або іншою рідиною). Різні задачі про баланс можна зустріти не тільки в літературі з теоретичної механіки чи фізики, але й і в багатьох не пов'язаних з наукою чи навчанням ресурсах. Так, у різних мережах інтернету люди розповідають та показують, як їм вдається досягти балансу декількох каменів, що лежать один на одному, або порожніх пляшок, з'єднаних ремонтними ключами. Є також ті, хто ставлять склянку ребром дна на монету так, що склянка перебуває у стійкій рівновазі (див., наприклад, [6], [8]). Або ж бляшанку з газованим напоєм ставлять просто ребром на стіл і вона теж перебуває у стані стійкої рівноваги. Щодо балансу склянки, то виконавці фокуса використовують монету з погруддям і саме на нього ставлять ребром дна склянку. Виникає природне запитання: за рахунок чого склянка перебуває у стійкій рівновазі? Ймовірно, завдяки тому, що вона ребром свого дна спирається на монету у трьох місцях: на погруддя на аверсі, на буртик монети [2] (піднесений край монети) та на гладеньку сторону монети. Таким чином, утворюється область опори: трикутник. Як відомо зі статики твердих тіл [1], якщо центр мас твердого тіла проектуватиметься в область опори, то тверде тіло перебуватиме у стійкій рівновазі. Однак, для твердих тіл може бути і так, що центр мас проектується за межі області опори, але стійкість рівноваги при цьому зберігається. У цьому випадку рівновага, як видається, забезпечуватиметься за рахунок сил тертя у точках дотикання. Цю ситуацію можна описати на прикладі простішої моделі. Розглянемо брус, вставлений у ямку так, як показано на рисунку 1.



Рис. 1. Стійка рівновага бруса, вставленого у ямку. Fig. 1. The stable equilibrium of a beam placed into a hole.

Припускається, що брус однорідний. Чорною точкою позначено його центр мас. Як бачимо, центр мас проектується поза область опори, але брус все одно може

залишатися у стійкій рівновазі. Очевидно, що якщо ми почнемо збільшувати довжину бруса, то він буде все більш схильний «завалитися». І знайдуться такі розміри, при яких він таки випаде з ямки. І навпаки: чим нижчим буде центр мас бруса, тим більш стійкою буде його рівновага, тобто, тим більшими мають бути початкові збурення, які зможуть вивести такий брус з рівноваги. Щось подібне, ймовірно, спостерігається і для склянки з водою: при зміні рівня води у ній буде змінюватися і висота центра мас над площиною монети і тому буде змінюватися ступінь стійкості рівноваги склянки. І для того, щоб досягти максимального рівня стійкості, слід забезпечити якомога нижчий центр мас. У цьому і полягає задача про баланс склянки, що лежить в основі проєкту: визначити, скільки води треба налити у склянку, що стоїть нахилено на ребрі, щоб її центр мас після зрівноваження зайняв найнижче положення.

Студентам пропонується: а) розв'язати задачу про баланс склянки теоретично; б) провести дослід, у якому спробувати зрівноважити на монеті склянку з різною кількістю води, зокрема, з тою кількістю, яка була отримана в результаті теоретичного дослідження; в) зробити висновки за результатами проведеного експерименту. Після розв'язання цієї задачі студентам можуть бути запропоновані для самостійного розв'язання модифікації описаної задачі про центр мас склянки, коли накладаються додаткові умови: 1) склянка наповнена декількома рідинами, які розміщуються шарами, що не змішуються (композитний матеріал), наприклад, десертом; 2) склянка має форму, відмінну від циліндричної.

Далі наведено розв'язок задачі, описаної вище, керуючись яким викладач може організувати роботу студентів над проєктом.

# 2. Допоміжні відомості про центр мас та розв'язування задач оптимізації за допомогою Matlab

#### 2.1. Центр мас плоскої пластини

Центр мас – характеристика механічної системи, яка має важливе значення в теоретичній механіці. Зокрема, теорема про центр мас механічної системи [1] дозволяє виводити рівняння руху. Рух твердого тіла можна розглядати як суперпозицію руху центра мас і обертального руху тіла навколо його центра мас [4]. Центр мас при цьому рухається так само, як рухалося б тіло з такою ж масою, але нескінченно малими розмірами (матеріальна точка). Останнє означає, зокрема, що для опису цього руху застосовні всі закони Ньютона. У багатьох випадках можна взагалі не враховувати розміри і форму тіла і розглядати тільки рух його центра мас. Як відомо (див., наприклад, [5] або [9]), координати ( $x_c, y_c$ ) центра мас плоскої пластини D, для якої відомий закон розподілу мас  $\mu(x, y)$ , обчислюються за формулами:

$$x_C = \frac{M_y}{m}; \ y_C = \frac{M_x}{m}, \tag{1}$$

де  $m = \iint_D \mu(x, y) dx dy$  – маса пластини,  $M_y = \iint_D x \mu(x, y) dx dy$  – статичний момент пластини відносно осі Oy,  $M_x = \iint_D y \mu(x, y) dx dy$  – статичний момент пластини відносно осі Ox.

#### 2.2. Розв'язування задач оптимізації в середовищі Matlab. Функція fmincon

Середовище Matlab дозволяє розв'язувати різні задачі оптимізації. Однією з потужних функцій, призначених для цього, є функція fmincon, опис якої можна знайти, наприклад, на офіційному сайті компанії The MathWorks [10], у розділі з назвою Help Center, за посиланням [7]. Згідно опису цієї функції, існує декілька її модифікацій. Перелік їх наведено нижче:

x = fmincon(fun,x0,A,b) x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq) x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub) x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon) x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon,options) x = fmincon(problem) [x,fval] = fmincon(\_\_\_) [x,fval,exitflag,output] = fmincon(\_\_\_) [x,fval,exitflag,output,lambda,grad,hessian] = fmincon(\_\_\_)

Функція fmincon знаходить мінімум функції f(x) за умов:

 $c(x) \le 0$  ceq(x) = 0  $A \cdot x \le b$   $Aeq \cdot x = beq$  $lb \le x \le ub,$ 

де b i beq – вектори, A i Aeq – матриці, c(x) i ceq(x) – векторні функції (функція, значенням якої є вектор), а f(x) – скалярна функція. f(x), c(x) i ceq(x) можуть бути нелінійними функціями. x, lb i ub можна подати як вектори або матриці.

Залежно від того, яка модифікація з переліку вище використовується, умови будуть входити в неї в той чи інший спосіб. Розглянемо таку модифікацію (четверта у переліку):

x = fmincon(fun, x0, A, b, Aeq, beq, lb, ub, nonlcon)

Ця функція знаходить точку мінімуму x функції fun, з початковими умовами x0. Інші аргументи є параметрами, описаними вище. Якщо якоїсь з умов у задачі, яку необхідно розв'язати, немає, то це записується так. Припустимо, у даній задачі відсутня умова  $A \cdot x \leq b$ . У такому випадку в коді програми ми прописуємо:

Аналогічно чинять і з іншими умовами, яких немає у даній задачі.

Далі розглянемо приклад на застосування четвертої модифікації функції fmincon з переліку, наведеного вище. Приклад можна знайти у [7] (переклад авторський).

<u>Приклад</u>. Знайдіть точку мінімуму функції Розенброка на колі та за наявності додаткових обмежень. Задання функції:

fun =  $Q(x) 100 * (x(2) - x(1)^2)^2 + (1 - x(1))^2;$ 

Обмеження на змінні:  $0 \le x(1) \le 0.5, 0.2 \le x(2) \le 0.8$ :

lb = [0, 0.2];ub = [0.5, 0.8];

Коло має центр в точці [1/3,1/3] і радіус 1/3. Обмеження задається за допомогою функції, названої circlecon:

function [c,ceq] = circlecon(x)
c = (x(1)-1/3)^2 + (x(2)-1/3)^2 - (1/3)^2;
ceq = [];

Оскільки лінійних обмежень немає, то для відповідних аргументів встановлюються значення [].

A = []; b = []; Aeq = []; beq = [];

Вибираємо початкову точку, яка задовольняє всі обмеження.

x0 = [1/4, 1/4];

Розв'язуємо задачу:

nonlcon = @circlecon; x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon)

#### Знайдений локальний мінімум, який задовольняє обмеження.

Local minimum found that satisfies the constraints.

Optimization completed because the objective function is non-decreasing in feasible directions, to within the value of the optimality tolerance, and constraints are satisfied to within the value of the constraint tolerance.

x =

0.5000 0.2500

## 3. Задача про центр мас нахиленої склянки з водою

3.1. Постановка задачі та побудова математичної моделі

Розглянемо круглу склянку, у яку налита певна кількість води. Уявімо, що склянка поставлена на ребро і нахилена так, що вона перебуває у стані рівноваги. З огляду на те, що область опори є або точкою або достатньо малим многокутником (наприклад, трикутником), змоделюємо область опори склянки однією точкою і вважатимемо, що центр мас проектується у цю точку. Задача полягає у тому, щоб визначити, якій кількості води у склянці, розміщеній в описаний вище спосіб, відповідає найнижче положення її центра мас.

Змоделюємо склянку порожнинним циліндром радіуса  $r_0$  зі стінками товщиною d. Дно є суцільним циліндром висотою  $h_0'$  і радіуса  $r_0$ . З огляду на симетричність склянки, достатньо розв'язати задачу для осьового перерізу склянки, що має вигляд U-подібної пластини. На рисунку 2 наведено схематичне зображення перерізу.



Рис. 2. Осьовий переріз склянки з водою Fig. 2. The axial section of a glass of water.

На рисунку 2 через  $h_1$  і  $h_2$  позначено параметри, які описують рівень води в нахиленому стакані.

Для обчислення координат центра мас введемо систему координат так, як показано на рисунку 2. Використовуючи формули (1), знайдемо координати центра мас. Для цього потрібно знайти  $M_x$ ,  $M_y$  та m. Так як досліджуване тіло складається з двох речовин, то m розпишеться на два інтеграли (по склу і по воді). А, отже, обчислення зводяться до обчислення площ перерізу стакана і води:

$$m = \mu_{\rm c} \iint_{D_{\rm c}} dx dy + \mu_{\rm B} \iint_{D_{\rm B}} dx dy$$

де  $D_{\rm c}$  – область перерізу з рисунка 2, заповнена склом,  $D_{\rm B}$  – область перерізу з рисунка 2, заповнена водою,  $\mu_c$ ,  $\mu_B$  – величини, пропорційні густинам скла і води, відповідно (з одним і тим же коефіцієнтом пропорційності). Звідси слідує, що відношення  $\frac{\mu_c}{\mu_B}$  рівне відношенню густин скла і води, тобто, наближено 2,6. Знаходимо  $S_{\rm скла}$  та  $S_{\rm води}$ , що рівні інтегралам  $\iint_{D_c} dxdy$  та  $\iint_{D_B} dxdy$ , відповідно. Отримаємо:

$$S_{\text{скла}} = 2d \cdot (h_0 - h'_0) + 2h_0'(r_0 + d)$$
  
 $S_{\text{води}} = \frac{h_1 + h_2}{2} \cdot 2r_0 = r_0(h_1 + h_2)$ 

Звідси знаходимо масу т:

Отже, т

$$m = \mu_{c} (2d \cdot (h_{0} - h'_{0}) + 2h'_{0}(r_{0} + d)) + \mu_{B}r_{0}(h_{1} + h_{2})$$
  
=  $\mu_{c} (2dh_{0} - 2dh'_{0} + 2h'_{0}r_{0} + 2h'_{0}d) + \mu_{B}r_{0}(h_{1} + h_{2})$   
=  $\mu_{c} (2dh_{0} + 2r_{0}h_{0}') + \mu_{B}r_{0}(h_{1} + h_{2})$   
=  $\mu_{c} (2dh_{0} + 2r_{0}h_{0}') + \mu_{B}r_{0}(h_{1} + h_{2}).$ 

Наступним кроком буде пошук  $M_x$  та  $M_y$ . Аналогічно, так як досліджуване тіло складається з двох речовин, то  $M_x$  та  $M_y$  розпишеться на два інтеграли (по склу і по воді).

У результаті проведених обрахунків одержуємо:

$$M_{y} = \mu_{\rm B} \left( \frac{h_1 + h_2}{2} \cdot \frac{h_2^2 - h_1^2}{2} + \frac{h_2 - h_1}{2r_0} \cdot \frac{h_2^3 - h_1^3}{3} \right)$$

$$M_{\chi} = \mu_{\rm B} \left( \frac{(h_1 + h_2)^2}{8} + \frac{r_0(h_2 - h_1)^2}{2} \right) + \mu_{\rm c} \left( \frac{d(h_0^2 - h_0'^2) - \left(r_0 d + \frac{d^2}{2}\right) \cdot (h_0^2 - h_0^{2'})}{2} - r_0 h_0'^2} \right)$$

Тоді координати центра мас обчислюватимуться за формулами:

$$x_{c} = \frac{\mu_{B} \left( \frac{h_{1} + h_{2}}{2} \cdot \frac{h_{2}^{2} - h_{1}^{2}}{2} + \frac{h_{2} - h_{1}}{2r_{0}} \cdot \frac{h_{2}^{2} - h_{1}^{3}}{3} \right)}{\mu_{c} (2dh_{0} + 2r_{0}h_{0}') + \mu_{B}r_{0}(h_{1} + h_{2})}$$

$$y_{c} = \frac{\mu_{B} \left( \frac{(h_{1} + h_{2})^{2}}{8} + \frac{r_{0}(h_{2} - h_{1})^{2}}{2} \right) + \mu_{c} \left( \frac{d(h_{0}^{2} - h_{0}^{2}') - \left(r_{0}d + \frac{d^{2}}{2}\right) \cdot \left(h_{0}^{2} - h_{0}'^{2}\right)}{2} - r_{0}h_{0}'^{2} \right)}{\mu_{c} (2dh_{0} + 2r_{0}h_{0}') + \mu_{B}r_{0}(h_{1} + h_{2})}$$

$$(2)$$

Таким чином, координати центра мас є функціями від  $h_1$  і  $h_2$ , і від інших параметрів. Задача зводиться до того, щоб знайти, при яких  $h_1$  і  $h_2$  відстань від центра мас до точки N (кут склянки, на якому вона стоїть) буде найменшою (див. Рис. 3 нижче). При цьому слід врахувати, що склянка перебуває у стані рівноваги. Це означає, що її центр мас проектується у точку N, що математично можна описати так:  $(M_cN) \perp (AB)$ , тобто, пряма, що проходить через центр мас і точку опори стакана, перпендикулярна до рівня рідини у стакані. Таким чином, маємо задачу на умовний екстремум:

$$M_c N^2 = (x_c + r_0 + d)^2 + (y_c + h_0')^2 \to min$$
(4)

за умови:

$$(M_c N) \perp (AB). \tag{5}$$

Або:

$$M_c N^2 = (x_c + r_0 + d)^2 + (y_c + h_0')^2 \to min$$
(6)

за умови:

$$2r_0(x_c + r_0 + d) + (h_2 - h_1)(y_c + h_0) = 0.$$
(7)



Рис. 3. Позначення точок A, B, N на осьовому перерізі склянки Fig. 3. The designation of points A, B, N on the axial section of the glass

Задача (6) – (7) дещо спроститься, якщо ввести заміну:

$$p_1 = h_1 - h_2, \, p_2 = h_1 + h_2. \tag{8}$$

Тоді формули для обчислення координат центра мас матимуть вигляд:

$$\chi_{c} = \frac{\mu_{\rm B}(-6r_{0}p_{1}p_{2}^{2}+p_{1}^{2}(3p_{2}^{2}+p_{1}^{2})}{24r_{0}(\mu_{c}(2dh_{0}+2r_{0}h_{0}\prime)+\mu_{\rm B}r_{0}p_{2})}$$
(9)

$$=\frac{\mu_{\rm B}(\frac{3p_2^2+2r_0p_1^2}{12})+\mu_{\rm c}(d(h_0^2-h_0'^2)-(r_0d+\frac{d^2}{2})\cdot(h_0^2-h_0'^2)-2r_0h_0'^2)}{2(\mu_{\rm c}(2dh_0+2r_0h_0')+\mu_{\rm B}r_0p_2)}$$
(10)

$$M_c N^2 = (x_c + r_0 + d)^2 + (y_c + h_0')^2 \to min$$
(11)

за умови:

$$2r_0(x_c + r_0 + d) - p_1(y_c + h_0) = 0,$$
(12)

де  $x_C$  і  $y_C$  обчислюються за формулами (9) – (10).

Якщо застосувати до цієї задачі теорію умовного екстремуму, то отримаємо систему трьох нелінійних рівнянь з параметрами, яку розв'язати аналітично проблематично. Тому розглянемо частинний випадок (для конкретної склянки):  $h_0' = 2 \text{ см}; d = 0,2 \text{ см}; r_0 = 3,61 \text{ см}; h_0 = 26 \text{ см}.$  У такому частинному випадку задача (11) – (12) матиме вигляд:

$$\begin{split} M_c N^2 &= \left(\frac{21319,1+1191,65p_2-21,66p_1p_2^2+3p_1^2p_2^2+p_1^4}{5595,56+312,77p_2}\right)^2 \\ &+ \left(\frac{2077,9+3p_2^2+7,22p_1^2+173,28p_2}{1550+86,64p_2}\right)^2 \rightarrow min \end{split}$$

за умови: 
$$f_1 = 0$$
, де

 $y_c$ 

$$f_{1} = 7,22 \cdot \left(\frac{21319,1 + 1191,65p_{2} - 21,66p_{1}p_{2}^{2} + 3p_{1}^{2}p_{2}^{2} + p_{1}^{4}}{5595,56 + 312,77p_{2}}\right) - p_{1}$$
$$\cdot \left(\frac{2077,9 + 3p_{2}^{2} + 7,22p_{1}^{2} + 173,28p_{2}}{1550 + 86,64p_{2}}\right)$$

Для розв'язання цієї задачі скористаємося функцією fmincon, описаної вище. За допомогою цієї функції отримуємо точку мінімуму:  $p_1 = 3.3830$ ;  $p_2 = 13.7545$ . Текст програми наведено нижче:

```
x0=[4.5, 9.5];
   A=[];
   b=[];
   Aeq=[];
   beq=[];
    lb=[-5,5]
    ub=[14,14];
    x=fmincon(@f,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,@f1)
    function c=f(p)
    C=((-
21.66*p(1)*(p(2)^2)+3*(p(1)^2)*(p(2)^2)+(p(1)^4)+21319.1+1191.
65*p(2))/(5595.56+312.77*p(2)))^2+((2077.9+3*(p(2)^2)+7.22*(p(
1)^{2}+173.28*p(2))/(1550+86.64*p(2)))^{2};
    end
    function [c, ceq] = f1(p)
    c = [];
                                                         7,22*((-
    ceq
21.66*p(1)*(p(2)^2)+3*(p(1)^2)*(p(2)^2)+(p(1)^4)+21319.1+1191.
```

65\*p(2))/(5595.56+312.77\*p(2)))p(1)\*((2077.9+3\*(p(2)^2)+7.22\*(p(1)^2)+173.28\*p(2))/(1550+86.6 4\*p(2))); end

#### 3. Результати

Враховуючи заміну (8), знайдемо  $h_1, h_2$ , які визначають рівень води і нахил склянки:  $h_1 = 8,565$ ;  $h_2 = 5,185$ . Звідси знаходимо рівень води у ненахиленому положенні:  $\frac{(h_1+h_2)}{2} = 6,875$  см. Таким чином, якщо у склянку, що знаходиться у ненахиленому положенні, налити води до рівня 6,875 см, поставити її на ребро і нахилити так, щоб вона перебувала у стані рівноваги, то центр мас такого тіла займатиме найнижче положення (порівняно з положеннями центра мас для інших рівнів води).

За результатами проведених обчислень студентам пропонується провести експеримент, який полягає в тому, щоб спробувати досягти рівноваги на монеті для склянки із заданими параметрами і рівнем води. Нижче наведено результати такого експерименту, для якого була вибрана монета номіналом 10 грн. В результаті декількох спроб вдалося досягнути рівноваги (див. рисунки 4а-4в).



Рис. 4. Експеримент зі склянкою з водою при значеннях параметрів  $h_0' =$ 

в

2 см; d = 0,2 см;  $r_0 = 3,61$  см;  $h_0 = 26$  см. Fig. 4. The experiment with a glass of water with  $h_0' = 2$  *cm*; d = 0,2 *cm*;  $r_0 = 3,61$  *cm*;  $h_0 = 26$  *cm*.

# 4. Висновки

У статті запропоновано міждисциплінарний навчальний проєкт «Обчислення центра мас нахиленої склянки з водою». Суть проєкту полягає в тому, що студенти розв'язують дослідницьку задачу про баланс склянки з водою, і в процесі розв'язання закріплюють знання з дисципліни «Математичний аналіз: функції кількох змінних» та знайомляться з дисциплінами «Теоретична механіка» і «Програмування та математичні пакети», що викладаються згідно навчальних планів студентам спеціальності 111 Математика Черкаського національного університету імені Б. Хмельницького.

Задача полягає в тому, щоб визначити, скільки води треба налити у склянку, що стоїть нахилено на ребрі, щоб її центр мас після зрівноваження зайняв найнижче положення. Для розв'язання задачі необхідно застосувати поняття центра мас і статичного момента та методи оптимізації функції кількох змінних, що вводяться в курсі «Математичний аналіз: функції кількох змінних». При цьому студенти дізнаються, що поняття центра мас та статичного момента є одними з базових понять теоретичної механіки, а задачу оптимізації, що виникає в процесі дослідження, не можна розв'язати аналітично, а тому потрібно застосувати чисельні методи оптимізації, наприклад, функцію fmincon пакету Matlab. Після проведеного дослідження студенти зокрема, з тою кількістю, яка була отримана в результаті теоретичного дослідження.

Після виконання дослідження в рамках проєкта студентам пропонуються для самостійного розв'язання модифікації описаної задачі про центр мас склянки, коли накладаються додаткові умови: 1) склянка наповнена декількома рідинами, які розміщуються шарами, що не змішуються (композитний матеріал); 2) склянка має форму, відмінну від циліндричної.

У вступній частині описано задачу про баланс склянки та описано суть проєкту. У другому розділі наведено основні відомості про центр мас, статичний момент тіла, функції оптимізації пакету Matlab. Другий розділ містить розв'язання задачі про обчислення центра мас нахиленої склянки з водою для конкретних параметрів склянки. Це розв'язання допомагає викладачеві організовути роботу студентів над проєктом.

# Список використаної літератури:

- 1. Бугаєнко Г. О. Курс теоретичної механіки. Київ: Вища школа, 1968. 367 с.
- 2. Буртик. URL: <u>https://uk.wikipedia.org/w/index.php?curid=699366</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 3. Проектне навчання: коротко про головне. URL: <u>https://nus.org.ua/view/proektne-navchannya-korotko-pro-golovne/</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 4. Центр інерції. URL: <u>https://uk.wikipedia.org/w/index.php?curid=83251</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 5. Шкіль М.І. Математичний аналіз: підручник: ч. 2. 3-тє видання, переробл. та допов. Київ: Вища школа, 2005. 510 с.: іл.
- 6. Bar trick (balancing pint glass). URL: <u>https://youtu.be/\_O7\_9Vy1gvA</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 7. fmincon. URL: https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html?s\_tid=srchtitle\_fmincon\_1#b usow0u-1\_1 (дата звернення: 24.12.2023).
- 8. How to balance a beer glass of coin. URL: <u>https://www.dailymotion.com/video/x2cb29</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 9. Stewart J. Multivariable calculus: concepts and contexts. Brooks/Cole, 2001.
- 10. Welcome to MATLAB. URL: <u>https://matlab.mathworks.com/</u> (дата звернення: 24.12.2023).

# **References:**

- 1. Buhaenko H.O. Kurs teoretychnoi mehaniky. Kyiv: Vyshcha shkola, 1968. 367 s.
- 2. Burtyk. URL: <u>https://uk.wikipedia.org/w/index.php?curid=699366</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 3. Proektne navchannya: korotko pro holovne. URL: <u>https://nus.org.ua/view/proektne-navchannya-korotko-pro-golovne/</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 4. Tsentr inertsii. URL: <u>https://uk.wikipedia.org/w/index.php?curid=83251</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 5. Shkil' M.I. Matematychnyi analiz: pidruchnyk: ch. 2. 3-te vydannya, pererob. ta dopov. Kyiv: Vyshcha shkola, 2005. 510 с.: іл.
- 6. Bar trick (balancing pint glass). URL: <u>https://youtu.be/\_O7\_9Vy1gvA</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 7.fmincon.URL:<br/>URL:<br/>https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html?s\_tid=srchtitle\_fmincon\_1#b<br/>usow0u-1\_1 (дата звернення: 24.12.2023).
- 8. How to balance a beer glass of coin. URL: <u>https://www.dailymotion.com/video/x2cb29</u> (дата звернення: 24.12.2023).
- 9. Stewart J. Multivariable calculus: concepts and contexts. Brooks/Cole, 2001.
- 10. Welcome to MATLAB. URL: <u>https://matlab.mathworks.com/</u> (дата звернення: 24.12.2023).

# A. V. Honcharenko

Master's student, Bohdan Khmelnytsky National University Of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, <u>honcharenko.anna1619@vu.cdu.edu.ua</u>

#### S. V. Babenko

Ph.D., senior lecturer, Bohdan Khmelnytsky National University Of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, <u>differenceeq@vu.cdu.edu.ua</u>

# "MASS CENTER CALCULATION OF A TILTED GLASS OF WATER" INTERDISCIPLINARY EDUCATIONAL PROJECT

In the paper the "Calculation of the center of mass of a tilted glass of water" interdisciplinary educational project is proposed. The project involves consolidating the concepts of a static moment and center mass of the body, methods for finding absolute extrema for a function of several real variables, by solving a research problem. The problem is to determine how much water should be poured into a glass that is tilted on its edge so that its center of mass takes the lowest position after balancing. Balance problems are quite common on the Internet: users upload videos in which they demonstrate their ability to maintain stable balance of various objects (glasses, cans, bottles, stones, etc.). A natural

question arises: how to achieve the balance of an object? The ability of an object to be in stable equilibrium is closely related to the position of its mass center. The position of the mass center of a glass of water depends on the level of the liquid in it as well as on the inclination of the glass. Within the framework of the project, this dependence is investigated by methods of mathematical analysis and numerical methods, which are implemented by tools from the Matlab programming and numeric computing platform. The paper provides a solution to the problem of the center of mass of a tilted glass with water, for specific values of the parameters of the glass. The solution aims to help the teacher organize the students' work on the project.

As part of the project, students are invited to: a) solve the problem of balancing a glass theoretically; b) conduct a study in which they try to balance a glass with a different amount of water on a coin, in particular, with the amount that was obtained as a result of a theoretical study; c) draw conclusions based on the results of the conducted experiment. An important feature of the project is that in the process of working on it, students are also familiar with the disciplines "Theoretical Mechanics" and "Programming and Mathematical Packages", which are taught in accordance with the curriculum for students of the specialty 111 Mathematics at the Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy.

Keywords: center of mass, equilibrium, balance, glass, interdisciplinary educational project, Matlab.

Одержано редакцією 18.07.2023 Прийнято до друку 23.09.2023 ORCID: 0009-0009-5255-8042

# М. Б. Пінковська

Старший науковий співробітник відділу радіаційної фізики, Інститут ядерних досліджень НАН України, м.Київ, Україна, <u>M.Pinkovska@nas.gov.ua</u>

ORCID: 0000-0003-4682-4569

# Д. П. Стратілат

Аспірант, провідний інженер групи управління реакторами дослідницького ядерного реактора Інституту ядерних досліджень НАН України, м.Київ, Україна, reactor\_104@ukr.net

ORCID: 0000-0002-6550-458X

# В. П. Тартачник

Доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу радіаційної фізики Інституту ядерних досліджень НАН України, м.Київ, Україна, tartachnyk@gmail.com

ORCID: 0000-0002-9956-9429

### М. Є. Чумак

Доктор педагогічних наук, професор кафедри інформаційних технологій та програмування факультету математики, інформатики та фізики Українського державного університету імені Михайла Драгоманова, м.Київ, Україна, <u>chumak.m.e@gmail.com</u>

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-37-48

PACS 85.60.Jb

# СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ S – ДІОДІВ, ВИРОЩЕНИХ НА ОСНОВІ ФОСФІДУ ГАЛІЮ

Досліджувались фосфідо-галієві гомоперехідні світлодіоди (СД), вирощені епітаксійним методом на монокристалічній підкладиниі GaP, одержаній із кристала, вирощеного методом Чохральського; n- область легувалась Te ma N; p – область – Zn. У спектрі електролюмінесценції при 77 К виявлено лінії екситона, зв'язаного на ізоелектронній домішці N та на парах сусідніх атомів NN<sub>1</sub> із фононними повтореннями; досліджена їхня температурна стабільність та залежність від величини струму інжекції. Визначена температурна стабільність та енергія активності обох смуг. Проведені оцінки коефіцієнта пошкодження часу життя неосновних носіїв струму. Проаналізовано можливі варіанти механізмів формування області від 'ємного диференціального onopy (ВДО) на вольт-амперних характеристиках (ВАХ) досліджуваних зразків. Висловлюється припущення, що найімовірнішими причинами виникнення ВДО у СД GaP можна вважати міждолинне перенесення носіїв та супутній йому інжекційно-рекомбінаційний механізм посилення струму.

Мета виконаної нами роботи полягає в уточнені природи спектральних закономірностей, властивих гомоперехідним СД GaP, визначенні констант радіаційної стійкості, а також в установленні можливого механізму виникнення ділянки від'ємної диференційної провідності на ВАХ СД GaP.

Встановлено, що спектр свічення досліджуваних СД GaP(N) при 77 К складається із двох смуг  $\lambda_{max1}=546$  нм та  $\lambda_{max2}=575$  нм; енергія активації кожної відповідно становить  $E_{a1}=37$  меВ та  $E_{a2}=26$  меВ. Природа випромінювання обох відповідає рекомбінації зв'заного екситона на ізоелектронній домішці N. Зростання струму інжекції супроводжується збільшенням інтенсивності свічення, причому інтенсивність смуги зумовленої рекомбінацією екситона на ізольованому атомі N, зростає у межах всього інтервалу температур вимірювання 77÷300 К; інтенсивність смуги, пов'язаної з рекомбінацією екситона на парах NN<sub>1</sub> зростає лише до температури 190 К, після чого починає зменшуватись.

Виявлено, що у СД GaP в області низьких температур 90÷77 К на ВАХ виникає ділянка ВДО. Її виникнення може бути зумовлене спільним впливом двох механізмів – міждолинного розсіяння носіїв струму та різким зростанням електропровідності бази діода внаслідок дії світлового потоку, що створює умови для формування оберненого позитивного зв'язку за струмом.

Ключові слова: світлодіод, опромінення, GaP, спектральна характеристика, від'ємний диференціальний опір, вольт-амперна характеристика, електролюмінесценція

#### 1. Вступ

Важлива перевага гомоперехідних світлодіодів (СД), вирощених на базі фосфіду галію порівняно з гетероперехідними InGaN, AlGaN та ін. – простота технології одержання, яка забезпечує їм широту області застосування. Окрім типових випадків, наразі розвинулась значна кількість напрямків використання як самого матеріалу – монокристалів GaP для виготовлення приладів нового типу, так і для створення нових мікроелектронних модулів із розширеними функціями на основі традиційних СД.

Автори робіт [1, 2] зазначають, що структура GaP на ізоляторі (GaP –on insulator) може служити платформою для нелінійної оптики при використанні прямого сполучення пластин інтегрованих хвилеводів у телекомунікаційному діапазоні. Ефективна генерація другої гармоніки у нанофотонних конструкціях на основі діелектричних наноструктур вимагає матеріалів із великим значенням квадратової нелінійної сприятливості, низькими втратами та значним показником заломлення. Фосфід галію якраз і належить до кристалів, які задовольняють необхідні вимоги.

Автори [2] запропонували метод підвищення кристалічної якості поверхонь GaP, яка пов'язана з нелінійністю другого порядку. Пряме зростання шару GaP на сапфірі поліпшує оптичний контакт між резонансними наночастинками та підкладинкою.

У роботі [3] наведені результати вирощування шару розчину GaPAsN на підкладинці GaP, у результаті чого одержано «білий» СД із ультрашироким спектром випромінювання 350 ÷ 1050 нм, який перекриває всю видиму область та частину ближнього ІЧ – діапазону. Відмічається, що світловий потік, проходячи через підкладинку GaP, втрачає свою коротко-хвильову частину.

Фосфід галію може також служити основою для виготовлення лазерів комбінаційного розсіювання. Пропонується [4] модель лазера Рамана, який працює у видимому діапазоні з наноциліндричним GaP резонатором; розмір прилада – менший довжини робочої хвилі.

Нанодроти GaPAs/GaP- основний елемент легких повнокольорових дисплеїв, які використовуються у переносних біомедичних та транспортних пристроях [5]. Результати досліжень, виконаних у роботах[6-8], показали, що високоякісні дроти мають великий потенціал для фононних та оптоелектронних досліджень.

Вплив структурних пошкоджень та дефектів радіаційного походження на характеристики СД GaP вивчено недостатньо. У переважній більшості публікацій автори зосереджуються на дослідженні деградаційних явищ, які стосуються змін люмінесценції та деградації часу життя неосновних носіїв заряду[9-15].

Зниження вартості електроенергії сонячного елемента можна досягнути поєднанням сполуки А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> та кремнієвої підкладинки, вирощеної за відносно дешевою технологією. Фосфід галію – зручний для цієї мети матеріал внаслідок близькості параметрів граток обох напівпровідників [16, 17].

Приведений вище короткий огляд опублікованих раніше результатів досліджень монокристалічного GaP і структурних композицій на його основі свідчить про актуальність та перспективність пошуку, спрямованого на розширення області знань про механізми рекомбінаційних процесів у досліджуваних об'єктах.

Мета виконаної нами роботи полягає в уточнені природи спектральних закономірностей, властивих гомоперехідним СД GaP, визначенні констант радіаційної стійкості, а також в установленні можливого механізму виникнення ділянки від'ємної диференційної провідності на ВАХ СД GaP.

# 2. Експеримент

Досліджувались світлодіоди GaP  $\lambda_{max1}$  = 546 нм та  $\lambda_{max2}$  = 553 нм; Спектри електролюмінесценції знімалися за допомогою спектрометра Green-Wave (350-1150 нм) в інтервалі температур 77°-290°K у межах струмів I=1÷20 mA. Величина квантового виходу η вимірювалася при кімнатній температурі.

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) СД знімались у межах 77°÷300°К за допомогою автоматичного пристрою у режимах генератора струму та генератора напруги. Опромінювання електронами з Е=2 МеВ відбувалося у імпульсному режимі на прискорювачі ИЛУ-6 зі струмом пучка І=4 мА; температура опромінювання підтримувалась близькою до 300 К завдяки інтенсивному повітряному охолодженню. Густина електронних потоків змінювалась від  $10^{14}$ см<sup>-2</sup> до  $10^{16}$ см<sup>-2</sup>.

# 3. Результати

На рис.1-5 показані спектральні характеристики СД GaP, зняті при температурах 77 %, 125 %, 175 %, 190 % та 300 %. Високоенергетичний дублет  $\lambda_{max1}$ = 546 нм та  $\lambda_{max2}$ =553 нм виникає внаслідок рекомбінації зв'язаного на атомі азоту екситона з випромінюванням поперечних акустичних фононів; низькоенергетична смуга – результат рекомбінації екситона, зв'язаного на парі найближчих атомів NN<sub>1</sub>, яка також супроводжується фононною емісією[14].



Fig. 2 spectral characteristics of GaP LEDs T=125K





За формулою Мотта

$$I_{\rm iht.} = \frac{I_{\rm iht.0}}{1 + \alpha \exp\left(-\frac{E_A}{KT}\right)}$$

(1)

можна оцінити енергію активації смуг  $\lambda_{max}$ =546 нм та  $\lambda_{max}$ =575 нм (E<sub>a1</sub>=37 меВ; E<sub>a2</sub>=26 меВ – відповідно). Лініям N – 2 ТА, N – 3ТА властиве зростання інтенсивності зі збільшенням інжекційного струму в інтервалі 77 ÷ 300 К; інтенсивність рекомбінації на сусідніх атомах азоту NN<sub>1</sub> зростає лише до температури 190 К, після чого починає зменшуватись і стає непомітною вже при T=225 К (рис. 3-5).

Залежність інтенсивності лінії NN<sub>1</sub> – 2TA ( $\lambda$ =575 нм) від струму можна простежити лише при низьких температурах, де вона проявляється достатньо виразно. У межах I=1÷15 мА вона швидко зростає; проходячи через широкий максимум – повільно зменшується після I $\cong$ 20 мА. Очевидно, що число близьких пар NN<sub>1</sub> в одиниці об'єму порівняно з числом окремих атомів азоту – менше. Тому зростання струму приводить до швидкого насичення рекомбінаційних центрів NN<sub>1</sub>; повільне зменшення інтенсивності свічення після I=20 мА найімовірніше пов'язане з тепловим руйнуванням екситонів, дія якого стає помітною лише при великих струмах (I=60 мА).

Оцінка впливу опромінення на інтенсивність випромінювальної рекомбінації здійснюється введенням коефіцієнта пошкодження часу життя неосновних носіїв заряду К<sub>т</sub> для доз, де різниця обернених часів життя опроміненого СД та вихідного пропорційна флюенсу

 $\frac{1}{\tau_{\Phi}} - \frac{1}{\tau_{0}} = K_{\tau} \Phi; \tau_{0}$  - час життя неосновних носіїв струму у вихідному діоді;  $\frac{\tau_{0}}{\tau_{\Phi}} = 1 + \tau_{0} K_{\tau}; \tau_{\Phi}$ - час життя неосновних носіїв струму в опроміненому діоді. але  $\frac{\tau_0}{\tau_{\Phi}} = \frac{L_0}{L}$ ; тоді  $\frac{L_0}{L} - 1 = \tau_0 K_{\tau} \Phi$  і  $K_{\tau}$  визначається за нахилом дозної залежності функції  $\left(\frac{L_0}{L} - 1\right)^m$ .

На рис. 6 наведено її вигляд для зеленого СД, коли m=2/3 і m=1/3. Вибір показників залежить від механізму протікання струму через СД: якщо переважає дифузійна компонента (коефіцієнт неідеальності (n=1), m=2/3; коли ж основна компонента струму – рекомбінаційна (n=2), m=1/3[13].



У досліджуваних діодах m=1,6, тому реальні величини коефіцієнта радіаційного пошкодження часу життя неосновних носіїв заряду зеленого СД знаходяться між двома значеннями.  $K_{\tau}^{\frac{1}{3}}=0,45\cdot10^{-8}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> та  $K_{\tau}^{\frac{2}{3}}=1,18\cdot10^{-8}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>; для розрахунку  $K_{\tau}$  використана величина  $\tau_{0}^{GaP}=8\cdot10^{-7}c[14]$ .

В основі виникнення від'ємного диференціального опору (ВДО) на ВАХ діодів можуть лежати різні механізми, які здатні забезпечити внутрішній позитивний зв'язок – подвійна інжекція носіїв струму, вплив рекомбінаційного випромінювання, резонансне тунелювання, специфіка зонної структури та ін. Автори [20], розглядаючи різні концепції, схиляються до думки, що низькотемпературна особливість у вигляді ВДО, виявлена на ВАХ СД GaP у межах 90÷77 К, зумовлена структурою С – зони.

При обговоренні механізму існування позитивного зв'язку у СД GaP слід зважати на обставину, що світлодіод – джерело потужного внутрішнього випромінювання, здатного багатократно збільшувати концентрацію вільних носіїв у базі, а відтак і спричиняти подальше наростання струму. Якщо стрімке падіння напруги на СД і збільшення струму після т. А (рис. 7) зумовлене відкриттям безвипромінювального рекомбінаційного каналу, інтенсивність повинна різко зростати.



Рис. 7 ВАХ вихідного і опроміненого електронами з E=2 MeB,  $\Phi$ =6,5·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> Fig. 7 CVC of the original and irradiated with electrons with E=2 MeV,  $\Phi$ =6.5·10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>

Коли ж зростання струму після входження діода у режим ВДО (рис. 7) т. А, I= 15 мА, U=13 В) відбувається через той самий, але випромінювальний канал, інтенсивність свічення СД також повинна скачкоподібно зростати; з рис. 1 видно, що у межах 15÷20 мА вона змінюється поступово.

Третій можливий варіант - виникнення ВДО зумовлене формування шнура струму за участі випромінювального каналу, але іншої природи, тоді у спектрі мала б виникнути додаткова смуга.

Проте наслідки висловлених припущень експериментально не спостерігаються (рис. 1-5)

Отже, перехід до стану ВДО у досліджуваних діодах не змінює природи інжекційно-рекомбінаційного каналу струмопротікання.

Позитивний обернений зв'язок за струмом може виконувати як головну функцію при формуванні негативного опору, так і відігравати роль додаткового фактора, що сприяє посиленню ефекта міждолинного розсіяння носіїв, використаного у роботі [20] для обгрунтування механізму виникнення ВДО у СД GaP.

#### 4. Висновки

Встановлено, що спектр свічення досліджуваних СД GaP(N) при 77 К складається із двох смуг  $\lambda_{max1}$ =546 нм та  $\lambda_{max2}$ =575 нм; енергія активації кожної відповідно становить  $E_{a1}$ =37 меВ та  $E_{a2}$ =26 меВ. Природа випромінювання обох відповідає рекомбінації зв'заного екситона на ізоелектронній домішці N. Зростання струму інжекції супроводжується збільшенням інтенсивності свічення, причому

інтенсивність смуги зумовленої рекомбінацією екситона на ізольованому атомі N, зростає у межах всього інтервалу температур вимірювання 77÷300 К; інтенсивність смуги, пов'язаної з рекомбінацією екситона на парах NN<sub>1</sub> зростає лише до температури 190 К, після чого починає зменшуватись. ЇЇ нижча термостабільність наслідок меншої глибини залягання рівня NN<sub>1</sub>. Величина коефіцієнта пошкодження часу життя електронами знаходиться в межах (0,11÷0,45)·10<sup>-8</sup> см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Виявлено, що у СД GaP в області низьких температур 90÷77 К на ВАХ виникає ділянка ВДО. Її виникнення може бути зумовлене спільним впливом двох механізмів – міждолинного розсіяння носіїв струму та різким зростанням електропровідності бази діода внаслідок дії світлового потоку, що створює умови для формування оберненого позитивного зв'язку за струмом.

#### Список використаної літератури:

1. Wilson, D.J., Schneider, K., Hönl, S. et al. Integrated gallium phosphide nonlinear photonics. Nat. Photonics 14, 57–62 (2020). https://doi.org/10.1038/s41566-019-0537-9

2. Daria Khmelevskaia, Daria Markina, Vladimir Fedorov et al. Directly grown crystalline gallium phosphide on sapphire for nonlinear all-dielectric nanophotonics Appl. Phys. Lett. 118, 201101 (2021) DOI:10.1063/5.0048969

3. Babichev, A.V., Lazarenko, A.A., Nikitina, E.V. et al. Ultra-wide electroluminescence spectrum of LED heterostructures based on GaPAsN semiconductor alloys. Semiconductors 48, 501–504 (2014). https://doi.org/10.1134/S106378261404006X

4. Daniil Riabov, Ruslan Gladkov, Olesia Pashina, Andrey Bogdanov, Sergey Makarov Subwavelength Raman Laser Driven by Quasi Bound State in the Continuum 20 Jul 2023 arXiv:2307.10850 [physics.optics] (or arXiv:2307.10850v1 [physics.optics] for this version) https://doi.org/10.48550/arXiv.2307.10850

5. V. Neplokh, V. Fedorov, A. Mozharov, F. Kochetkov, K. Shugurov, E. Moiseev, I. Mukhin, Red GaPAs/GaP Nanowire-Based Flexible Light-Emitting Diodes, Nanomaterials 11(10), 2549 (2021); https://doi.org/10.3390/nano11102549

6. Parsian Katal Mohseni, A. D. Rodrigues, J. C. Galzerani, Yu. A. Pusep Structural and optical analysis of GaAsP/GaP core-shell nanowires Journal of Applied Physics 106(12):124306 - 124306-7 DOI:10.1063/1.3269724

7. Omer Arif et al. GaAs/GaP superlattice nanowires: growth, vibrational and optical properties Nanoscale, 2023,15, 1145-1153 https://doi.org/10.1039/D2NR02350D

8. A. Dobrovolsky et al. Optical Studies and defect properties of GaP/GaNP core/shell nanowires. Nanoscale Research Letters 8 (2013) 239. http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-8-239

9. Cher Ming Tan, Chao-Sung Lai Systematic Root Cause Analysis for GaP Green Light LED Degradation IEEE Transactions on Device and Materials Reliability 13(1):156-160 DOI:10.1109/TDMR.2012.2225106

10. Kathryn Conway Dimiduk; Christian Quarles Ness; James Kevin Foley Electron Irradiation of GaAsP LEDs IEEE Transactions on Nuclear Science (Volume: 32, Issue: 6, December 1985) pp. 4010 – 4015 DOI: 10.1109/TNS.1985.4334060

11. Коршунов Ф.П., Гатальский Г.В., Иванов Г.М. Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. Минск: Наука и техника, 1978. 231 с.

12. О. В. Конорева, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька Electrical and optical characteristics of GaP diodes, irradiated with 2 MeV electrons Nuclear Physics and Atomic Energy 15(4):349-352

13. Конорова О.В., Радкевич О.І., Слісенко В.І., Тартачник В.П. Вплив дефектів структури на фізичні властивості окремих напівпровідникових сполуках А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>. 2021, «Наукова думка», с. 198

14. О.П. Будник, Р.М. Вернидуб, О.І. Кириленко, П.Г. Литовченко, О.І. Радкевич, Д.П.Стратілат, В.П. Тартачник Деградаційно відновні особливості опромінених світлодіодів Ядерна фізика та енергетика, 2022, V23, N2, р 116-121

15. M. Vernydub, O.I. Kyrylenko, O.V.Konoreva, O.I. Radkevych, V.P.Tartachnyk, D.P.Stratilat. R.M. Vernydub et al. Degradation-Reduction Features of Electrophysical Characteristics of Irradiated Gallium Phosphide Light-Emitting Diodes. Acta Physica Polonica A 140 (2021) 141. http://doi.org/10.12693/APhysPolA.140.141

16. Martin Diaz, DESIGN, FABRICATION, CHARACTERIZATION, AND ANALYSIS OF WIDE BAND GAP GALLIUM PHOSPHIDE SOLAR CELLS AND GALLIUM PHOSPHIDE ON SILICON University of Delaware 2011, pp. 1-51

17. A. S. Gudovskikh, K. S. Zelentsov, Artem Baranov et al. Study of GaP/Si Heterojunction Solar Cells Energy Procedia 102:56-63 DOI:10.1016/j.egypro.2016.11.318

18. B. H. Rose, C. Barnes Proton damage effects on light emitting diodes J. Appl. Phys. 53, 1772–1780 (1982) https://doi.org/10.1063/1.331649

19. Берг А. Дин П. Светодиоды М., Мир, 1979, с. 686

20. G.Gaydar, O. V.Konoreva, Ye.Maliy, Ya.M.Olikh, O.I.Radkevych, V.P.Tartachnyk, About bond model of S-type negative differential resistance in GaP LEDs// Superlattices and Microstructures. V.104-P.316- 320, 2017

# **References:**

1. Wilson, DJ, Schneider, K., Hönl, S. et al. Integrated gallium phosphide nonlinear photonics. Nat. Photonics 14, 57–62 (2020). https://doi.org/10.1038/s41566-019-0537-9

2. Daria Khmelevskaia, Daria Markina, Vladimir Fedorov et al. Directly grown crystalline gallium phosphide on sapphire for nonlinear all-dielectric nanophotonics Appl. Phys. Lett. 118, 201101 (2021) DOI:10.1063/5.0048969

3. Babichev, AV, Lazarenko, AA, Nikitina, EV et al. Ultra-wide electroluminescence spectrum of LED heterostructures based on GaPAsN semiconductor alloys. Semiconductors 48, 501–504 (2014). https://doi.org/10.1134/S106378261404006X

4. Daniil Riabov, Ruslan Gladkov, Olesia Pashina, Andrey Bogdanov, Sergey Makarov Subwavelength Raman Laser Driven by Quasi Bound State in the Continuum 20 Jul 2023 arXiv:2307.10850 [physics.optics] (or arXiv:2307.10850v1 [physics.optics] for this version ) https://doi.org/10.48550/arXiv.2307.10850

5. V. Neplokh, V. Fedorov, A. Mozharov, F. Kochetkov, K. Shugurov, E. Moiseev, I. Mukhin, Red GaPAs/GaP Nanowire-Based Flexible Light-Emitting Diodes, Nanomaterials 11(10), 2549 (2021); https://doi.org/10.3390/nano11102549

6. Parsian Katal Mohseni, AD Rodrigues, JC Galzerani, Yu. A. Pusep Structural and optical analysis of GaAsP/GaP core-shell nanowires Journal of Applied Physics 106(12):124306 - 124306-7 DOI:10.1063/1.3269724

7. Omer Arif et al. GaAs/GaP superlattice nanowires: growth, vibrational and optical properties Nanoscale, 2023,15, 1145-1153 https://doi.org/10.1039/D2NR02350D

8. A. Dobrovolsky et al. Optical studies and defect properties of GaP/GaNP core/shell nanowires. Nanoscale Research Letters 8 (2013) 239. http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-8-239

9. Cher Ming Tan, Chao-Sung Lai Systematic Root Cause Analysis for GaP Green Light LED Degradation IEEE Transactions on Device and Materials Reliability 13(1):156-160 DOI:10.1109/TDMR.2012.2225106

10. Kathryn Conway Dimiduk; Christian Quarles Ness; James Kevin Foley Electron Irradiation of GaAsP LEDs IEEE Transactions on Nuclear Science (Volume: 32, Issue: 6, December 1985) pp. 4010 – 4015 DOI: 10.1109/TNS.1985.4334060

11. Korshunov F.P., Gatalskyi G.V., Ivanov H.M. Radiation effects in semiconductor devices. Minsk: Science and Technology, 1978. 231 p.

12. O. V. Konoreva, E. V. Maly, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, V. P. Tartachnyk, V. V. Shlapatska Electrical and optical characteristics of GaP diodes, irradiated with 2 MeV electrons Nuclear Physics and Atomic Energy 15(4):349-352

13. Konorova O.V., Radkevich O.I., Slisenko V.I., Tartachnyk V.P. The influence of structure defects on the physical properties of certain semiconductor compounds A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. 2021, "Scientific opinion", p. 198

14. O.P. Budnyk, R.M. Vernydub, O.I. Kyrylenko, P.G. Lytovchenko, O.I. Radkevich, D.P. Stratilat, V.P. Tartachnyk Degradation-restorative features of irradiated LEDs Nuclear physics and energy, 2022, V23, N2, p 116-121

15. M. Vernydub, OI Kyrylenko, OVKonoreva, OI Radkevych, VPTartachnyk, DPStratilat. RM Vernydub et al. Degradation-Reduction Features of Electrophysical Characteristics of Irradiated Gallium Phosphide Light-Emitting Diodes. Acta Physica Polonica A 140 (2021) 141. http://doi.org/10.12693/APhysPolA.140.141

16. Martin Diaz, DESIGN, FABRICATION, CHARACTERIZATION, AND ANALYSIS OF WIDE BAND GAP GALLIUM PHOSPHIDE SOLAR CELLS AND GALLIUM PHOSPHIDE ON SILICON University of Delaware 2011, pp. 1-51

17. AS Gudovskikh, KS Zelentsov, Artem Baranov et al. Study of GaP/Si Heterojunction Solar Cells Energy Procedia 102:56-63 DOI:10.1016/j.egypro.2016.11.318

18. BH Rose, C. Barnes Proton damage effects on light emitting diodes J. Appl. Phys. 53, 1772-1780 (1982) https://doi.org/10.1063/1.331649

19. Berg A. Dyn P. Svetodiody M., Mir, 1979, p. 686

20. G.Gaydar, OVKonoreva, Ye.Maliy, Ya.M.Olikh, OIRadkevych, VPTartachnyk, About bond model of S-type negative differential resistance in GaP LEDs// Superlattices and Microstructures. V.104-P.316-320, 2017

#### Myroslava Pinkovska

Senior Researcher at the Department of Radiation Physics, Institute for Nuclear Research, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, M.Pinkovska@nas.gov.ua

#### **Dmytro Stratilat**

Postgraduate student, Lead Engineer in the Reactor control group at nuclear research reactor, Institute for Nuclear Research, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, reactor 104@ukr.net

#### **Volodymyr Tartachnyk**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Department of Radiation Physics, Institute for Nuclear Research, NAS of Ukraine, Kviv, Ukraine, tartachnyk@gmail.com

#### Mykola Chumak

Doctor of Pedagogical Sciences, Professor of the Department of Information Technologies and Programming of the Faculty of Mathematics, Informatics and Physics, Dragomanov Ukrainian State University, Kyiv, Ukraine,

chumak.m.e@gmail.com

## SPECTRAL CHARACTERISTICS OF S - DIODES GROWN ON THE BASIS OF GALLIUM PHOSPHIDE

Phosphido-gallium homojunction a light-emitting diode (LEDs) grown by the epitaxial method on a single-crystal GaP substrate obtained from a crystal grown by the Czochralsky method were investigated; n- region doped with Te and N; p - region - Zn. In the electroluminescence spectrum at 77 K, exciton lines bound on the isoelectronic impurity N and on pairs of neighboring NN1 atoms with phonon repetitions were detected; their temperature stability and dependence on the value of the injection current were investigated. The temperature stability and activity energy of both bands were determined. Evaluations of the damage coefficient of the life time of non-main current carriers have been carried out. Possible variants of the formation mechanisms of the region of negative differential resistance (NDR) on the current- voltage characteristics (CVC) of the studied samples were analyzed. It is suggested that intervalley transfer of carriers and the accompanying injection-recombination mechanism of current enhancement can be considered the most probable causes of the occurrence of NDR in GaP diodes.

The purpose of our work is to clarify the nature of the spectral regularities characteristic of homotransition GaP LEDs, to determine the radiation resistance constants, as well as to establish a possible mechanism for the occurrence of a region of negative differential conductivity on the CVC of GaP LEDs.

It was established that the luminescence spectrum of the investigated GaP(N) LEDs at 77 K consists of two bands  $\lambda_{max1}$ =546 nm and  $\lambda_{max2}$ =575 nm; the activation energy of each is  $E_{a1}$ =37 meV and  $E_{a2}$ =26 meV, respectively. The nature of the radiation of both corresponds to the recombination of the bound exciton on the isoelectronic impurity N. The increase in the injection current is accompanied by an increase in the intensity of the glow, and the intensity of the band caused by the recombination of the exciton on the isolated N atom increases within the entire measurement temperature interval of 77÷300 K; the intensity of the band associated with exciton recombination on NN<sub>1</sub> pairs increases only up to a temperature of 190 K, after which it begins to decrease.

It was found that in the GaP LED in the region of low temperatures of  $90\div77$  K on the CVC curve, a section of the NDR occurs. Its occurrence can be caused by the joint effect of two mechanisms - intervalley scattering of current carriers and a sharp increase in the electrical conductivity of the diode base due to the action of the light flux, which creates conditions for the formation of an inverse positive current connection.

**Keywords:** LEDs, irradiation, GaP, spectral characteristic, negative differential resistance, current-voltage characteristic, electroluminescence

Одержано редакцією 18.07.2023 Прийнято до друку 23.09.2023 ORCID: 0000-0002-2594-5559

A. M. Gusak

Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, 81 Shevchenko Blvd., UA-18031 Cherkasy, Ukraine Ensemble3 Centre of Excellence, Wolczynska Str. 133, 01-919 Warsaw, Poland <u>amgusak@ukr.net</u>

ORCID: 0009-0008-5158-1761

S. Abakumov Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, 81 Shevchenko Blvd., UA-18031 Cherkasy, Ukraine <u>abakumov.serhii.official@gmail.com</u>

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-49-71

PACS: (81.10.Bk 81.15.Aa 81.15.Hi 81.15.Kk 81.16.Rf 87.15.ak)

#### MODELING OF PATTERN FORMATION OF THE ORDERED INTERMEDIATE PHASES DURING CO-DEPOSITION OF BINARY THIN FILM

Formation of the intermediate phase patterns in the thin-film co-deposition process is simulated using the Stochastic Kinetic Mean-Field method and Monte Carlo. Three basic morphologies of the 2D sections are distinguished: (1) spots (rod-like in 3D), (2) layered structures-lamellae, zigzags, and labyrinths (plate-like in 3D), and (3) net-like structures (inverse to spot-like structures, when spots become majority and the surrounding matrix becomes a minority). They are characterized and distinguished with the help of only one special topological parameter.

**Keywords:** Co-deposition, reaction, diffusion, decomposition, ordering, pattern formation, topological parameter, kinetic mean-field method, Monte Carlo.

#### 1. Introduction.

Self-organization of two-phase structures (patterning) is a promising way of designing new materials for photonics, energy conversion, and accumulation [1-4]. Thus far, it has been mainly studied in the processes of directional eutectic crystallization, cellular precipitation, and spinodal decomposition [5-8]. In this paper, we examine the less-known case of selforganization: crystallization with pattern formation during co-deposition with a simultaneous reaction of two species from the vapor phase (for example, by sputtering or molecular beam epitaxy (MBE)). In particular, the co-deposition of immiscible components may provide binary materials with concentration modulations, that exhibit excellent mechanical properties [9-12]. Especially interesting for us is a paper [13] in which co-deposition by MBE led to decomposition with retained coherent boundaries between the emerging new phases. Another interesting example is related to ferromagnetic semiconductors and, in general, semiconductors doped with transition metals. For example, Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> films obtained during deposition (by MBE [14, 15] or magnetron sputtering [16]) demonstrate decomposition with the growth of self-organized nanocolumns or nanoprecipitates. In our study, we limited our simulations to the above-mentioned case when all boundaries between emerging phases remained coherent during co-deposition.

From a chemical point of view, the formation of new crystalline phases by decomposition and ordering represents a solid-state reaction during deposition. From a physical point of view, this is a sequence of phase transformations in an open system (the surface layer moves with the deposition rate) driven by the in-flux from the vapor phase and the out-flux into the crystalline phase. In our study, we limited ourselves to structural phase transformations during co-deposition, forming a rigid FCC lattice (changing only occupation probabilities at the fixed sites without changing the number and positions of sites). In principle, there are 3 possibilities: (1) decomposition into two solid solutions; (2) decomposition into a solid solution plus the ordered compound L12; and (3) decomposition into two different ordered compounds L12 and L10 (see Fig. 1(b,d)). Possibility (1) may be realized for alloys with positive mixing energy, corresponding decomposition cupola at the phase diagram, and corresponding W-shaped composition dependence of Gibbs free energy below the critical temperature. Possibilities (2,3) correspond to a phase diagram with three ordered intermediate phases (compounds), which are formed and have distinct boundaries with other phases due to a combination of negative mixing energies at the second coordination shell and positive mixing energy at the second coordination shell.



Fig. 1. Two possible types of binary systems used for co-deposition modeling in this paper are characterized by (a, b) composition dependencies of Gibbs free energy and (c, d) phase diagrams.

(a, c): positive mixing energy and corresponding W-shaped g(C)-curve leading to decomposition into two solid solutions (at least in the bulk, if the bulk diffusion is not frozen).

(b, d): negative mixing energy for the nearest neighbors and positive mixing energy for the next nearest neighbors, leading to the ordering of compounds within narrow concentration ranges around 1/4, 1/2, and 3/4, and leading to decomposition into A3B compound +A(B) solution or A3B compound +AB compound, etc., beyond the

mentioned narrow ranges.

# Рис. 1. Два можливих типи бінарних систем, що використовуються для моделювання співосадження в цій роботі, характеризуються (a, b) композиційними залежностями вільної енергії Гіббса та (c, d) фазовими діаграмами.

(a, c): позитивна енергія змішування і відповідна W-подібна g(C)-крива, що призводить до розпаду на два твердих розчини (принаймні в об'ємі, якщо об'ємна дифузія не заморожена).

(b, d): від'ємна енергія змішування для найближчих сусідів і додатна енергія змішування для наступних найближчих сусідів, що призводить до впорядкування сполук у вузьких діапазонах концентрацій близько 1/4, 1/2 і 3/4, а також до розпаду на сполуку A3B + розчин A(B) або сполуку A3B + сполуку AB і т.д., за межами згаданих вузьких діапазонів.

In the recent Letter [17] the corresponding author of this paper jointly with A.Titova obtained some first results in case 1 (positive mixing energy) concerning, first of all, the qualitative behavior of patterns with variation of composition and initial (preexisting) patterns. We found that under the condition of completely frozen bulk diffusion, the 2D morphology in the atomic planes normal to the deposition/growth direction can be classified using two basic patterns: spot-like (rods in 3D pictures) and layered (lamellar, zigzag, or labyrinth), as well as mixed morphology (spots between layers or some layers between spots). Such mixed morphology was obtained (in our simulations) for the composition intervals (0.39-0.44) and (0.66-0.71), for all deposition rates. The influence of the initial conditions on the resulting steady-state pattern was found only within these co-deposition composition intervals.

Decomposition in general and during co-deposition may proceed in two different cases

1. Species A and B "don't like each other", which in the case of the regular solid solution means positive mixing energy at the first coordination shell and existence of spinodal decomposition region (instability in respect to smallest composition fluctuations) - see Fig.1a,c. In this case, the decomposition is a direct consequence of energetic "dislike".

2. Species A and B "like each other" (negative mixing energy within the first coordination shell), especially in some special (stoichiometric) proportions, leading to division into sublattices, providing the maximum possible number of AB interactions (bonds) within the first coordination shell. The tendency to order at some specific stoichiometric compositions becomes especially distinct if the mixing energy in the second coordination shell has the opposite sign (positive). In this case, 2 the decomposition is a consequence of the tendency to optimize (maximize) the number of AB bonds by the precipitation of one or both ordered phases with different compositions (see Fig. 1(b,d)).

As mentioned above, we will work with a rigid FCC lattice. In binary cases, the following three ordered phases are possible: A3B, AB3 with structure  $L1_2$  (for example, an ideally ordered A3B phase corresponds to A occupying the face centers and B occupying the vertexes of elementary cubic cells), AB with structure  $L1_0$  (for example, atomic layers (001) periodically occupied by A and B).

For modeling case 2, we need at least a negative mixing energy in the first coordination shell. However (as mentioned above), to distinguish between phases A3B, AB, and AB3 (larger concentration gaps between them at the phase boundary), it is convenient to add positive mixing energy to the interactions with the second coordination shell. We realize this and check it below.

We model the situation when the bulk diffusion is frozen (temperature lower than  $0.3T_{melt}$  in the case of a single-component system), so that the deposited atoms can move only within the surface (before being buried by the deposition flux), or maximum by several atomic planes inside.

In this paper, we focus mainly on the morphology of the resulting alloys after codeposition and reaction - in particular, on the dependence of this morphology on composition C<sup>dep</sup> of the incoming deposition flux and on the ratio of deposition and surface diffusion rates. Such dependence will be studied using a modification of the atomistic-scale stochastic kinetic mean-field (SKMF) method (modification is described in Section II) and, alternatively, by the standard Monte Carlo (MC) method. After this, we start the numerical modeling of the topology evolution. One of the ways to quantify the morphology is to introduce the special topological parameter of the 2D sections of the deposited thin film (Section III). The simulation of pattern formation in case 2 (negative mixing energy at the first coordination shell and positive mixing energy at the second coordination shell) is presented in Section IV by KMF and by MC in Section V.

# 2. Modification of Stochastic Kinetic Mean-Field approximation (SKMF) for open systems - the surface layer during co-deposition.

In numerical simulations we will keep in mind the following simplified picture of layerby-layer co-deposition: Let first the new atomic layer be deposited completely instantaneously, and only after this, we "switch on" the surface diffusion for some fixed number M of time steps. The diffusion proceeds via an artificial (but kinetically effective in simulations) exchange mechanism within a non-linear "almost 2D" version of the recent development of the stochastic kinetic mean-field model SKMF [18-23]. (This model was, in turn, the development of a quasi-one-dimensional KMF model [24-26] including the dynamic noise of the micro fluxes between the neighboring sites). The basic algorithm and free software can be found in skmf.eu.

Interatomic exchanges are only permitted within this new plane, but the interaction energies are considered for the nearest neighbors within this plane and just below this plane. The number M of time steps for surface diffusion before the deposition of the new atomic layer, at a fixed time step, is inversely proportional to the deposition rate. Mathematically, as in all kinetic mean-field models, we numerically solved the set of master equations of occupancy probabilities for all atomic sites:

The master equation for occupancy probabilities in the sites of a rigid lattice and with an account of influx and out-flux is self-consistent and non-linear (frequencies exponentially depend on energies, and energies are the linear functions of probabilities):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \sum_{in=1}^{Z^{\parallel}} \{ -C_A(i) C_B(in) \Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(in)) + C_B(i) C_A(in) \Gamma_{AB}(A(in) \leftrightarrow B(i)) \} (1) \\ 0 < t < Mdt = \frac{\delta}{V}$$

The master equation (1) for the occupation probabilities is written only for the surface layer,  $Z^{\parallel}$  being the number of nearest sites for exchange within the surface atomic layer. Summation in eq. (1) is made only over sites within the same surface (top) atomic layer. In the case of the (001)-plane orientation of the FCC lattice one has  $(1 \le in \le Z^{\parallel} = 4)$ .  $\delta$  is the thickness of the top atomic layer, within which only the exchanges are possible. For the

(001)-plane orientation,  $\delta = \frac{a}{2}$ 

Frequencies depend on the energetic barrier, which is the difference between the saddlepoint energy (which is not fixed explicitly but typically assumed to be common for all jumps), and the known energy before the jump (atomic exchange) ( $E_A(i) + E_B(in)$ )

$$\Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(in)) = \nu_0 exp(-\frac{E^s - (E_A(i) + E_B(in))}{kT})$$
(2)

Energies are calculated in mean-filed approximation:

$$E_{A}(i) = \sum_{i'=1}^{Z^{\parallel}+Z^{\perp}} (C_{A}(i')V_{AA} + C_{B}(i')V_{AB}) = (Z^{\parallel}+Z^{\perp})V_{AB} + (V_{AA} - V_{AB})\sum_{i'=1}^{Z^{\parallel}+Z^{\perp}} C_{A}(i')$$
(3)

$$E_B(in) = \sum_{in'=1}^{Z^{\parallel}+Z^{\perp}} (C_A(in')V_{BA} + C_B(in')V_{BB}) = (Z^{\parallel}+Z^{\perp})V_{BB} + (V_{AB} - V_{AA})\sum_{in'=1}^{Z^{\parallel}+Z^{\perp}} C_A(in')$$
(4)

In the case of co-deposition of the (001) planes of the FCC lattice, as mentioned above, the number of nearest neighbors within the top plane (simultaneously, the number of possible atomic exchanges) is  $Z^{\parallel} = 4$ , and the number of nearest interacting neighbors in the preceding (subsurface) plane is  $Z^{\perp} = 4$ . "i" and "in" are two neighboring sites withing the top atomic plane exchanging by atoms. At fixed "i" there are  $Z^{\parallel} = 4$  possibilities for "in". "i" are the nearest interacting neighbors of the site "i", and their number is  $Z = Z^{\parallel} + Z^{\perp} = 8$ , in' are the nearest interacting neighbors of the site in, and their number is also  $Z = Z^{\parallel} + Z^{\perp} = 8$ .

Below we take for simplicity:  $V_{AA} = 0$ ,  $V_{BB} = 0$ ,  $V_{AB} = E_{mix}$ . Then

$$\Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(in)) = \nu_0 e^{-E^s/kT} exp\left[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} \left(Z - \sum_{i'=1}^{Z} C_A(i') + \sum_{in'=1}^{Z} C_A(in')\right)\right]$$
(5)

$$\Gamma_{AB}(A(in) \leftrightarrow B(i)) = \nu_0 e^{-E^s/kT} exp[\frac{E_{\text{mix}}}{kT} (Z - \sum_{in'=1}^{Z} C_A(in') + \sum_{i'=1}^{Z} C_A(i'))]$$
(6)

Then

$$\frac{\partial C_{A}(i)}{\partial tt} = \sum_{in=1}^{Z^{\parallel}} \{-C_{A}(i)(1 - C_{A}(in)) \cdot exp[\frac{E_{mix}}{kT}(\sum_{in'=1}^{Z} C_{A}(in') - \sum_{i'=1}^{Z} C_{A}(i'))] + (1 - C_{A}(i))C_{A}(in)exp[\frac{E_{mix}}{kT}(\sum_{i'=1}^{Z} C_{A}(i') - \sum_{in'=1}^{Z} C_{A}(in'))]\}$$
(7)

where the non-dimensional time is

$$tt = t \cdot v_0 exp[\frac{ZE_{\rm mix} - E^s}{kT}]$$
(8)

Modification of the SKMF for decomposition with ordering typically requires interactions within two coordination shells and atomic exchanges, as a minimum, between two atomic planes. This is analyzed in Section IV.

#### 3. Quantification of 2D patterns topology.

During co-deposition, the morphology of the 2D sections at first changes with increasing film height but eventually tends to an almost fixed (steady-state) pattern. As mentioned above and as we checked recently for spinodal decomposition under co-deposition [17], the observed topologies can be classified as spot-like (rod-like in 3D) – Fig.2a, layered (lamellar, zigzag, or labyrinth-like) – Fig.2b1,b2,b3, and their mixture. The spot-like morphology corresponds to isolated precipitates of the minority phase surrounded by a common percolation cluster (matrix) of the majority phase (Fig. 3a). In the layered morphology the components are more or less equivalent to each other (except for volume fractions, which depend on the ratio of the layer thicknesses). We will see below (simulating the topology during co-deposition with simultaneous decomposition into two ordered phases A3B and AB) that one more topology is possible - we will call it "net-like" (like a net for fishing, see below) – Fig.3c. In this structure, the majority and minority change place in comparison with spot-like morphology: the majority phase is closed in cells, and the minority forms thin walls



Fig. 2. Three "pure" morphologies for the 2D-sections: (a) isolated spots of minority phase surrounded by a common cluster of "majority" phase; (b) layered structure (lamellae or zigzag or labyrinth) without explicit preference for minority or majority phase; (c) net-like (cell) structure which is in some sense inverse to spot-like.

Рис. 2. Три «чисті» морфології для 2D-зрізів: (а) ізольовані плями міноритарної фази, оточені загальним кластером «мажоритарної» фази; (b) шарувата структура (ламелі, зигзаг або лабіринт) без явної переваги міноритарної чи мажоритарної фази; (c) сітчаста (комірчаста) структура, яка в деякому сенсі є зворотною до плямоподібної.

To quantify the morphology of the 2D patterns, we introduced in recent paper [17] a new (topological) parameter P. This parameter is related to the size dependence of the number of clusters of some phase within a subregion of the entire sample in the subregion area. Let all subregions be the squares h·h with all possible positions inside the square sample L·L. Let N(h) be the mean number of clusters of the "minority" phase (with a fraction not larger than half) in the sub-region, averaged over all possible positions of the subregion.

By our definition,

$$P = \frac{dlnN}{dlnh}$$
(9)

If h is larger than the characteristic length of the phase separation, then in the case of regular (marginal, ideal) structures we have for the minority phase:

1. Ideal rod structure:  $N = h^2/\lambda^2 \rightarrow \ln N = 2\ln h + \text{const} \rightarrow P_{\text{minority}} = d\ln N/d \ln h = 2$ .

2. Ideal periodic lamellae:  $N = h/\lambda \rightarrow lnN = lnh + const \rightarrow P_{minority} = dlnN/d lnh = 1.$ 

3. Ideal net structure for minority (or cell structure for majority): The ideal net in 2D is one large cluster. Therefore, for all h larger than the size of the net cells, one has  $N = 1 = const \rightarrow lnN = 0 = const \rightarrow P_{minority} = dlnN/d lnh = 0$ .

We introduce the topological parameter not only for the minority phase but also for the majority phase.

It is easy to check that for majority phase one has:

1. The ideal rod structure of the minority means that the majority phase around the rods is one large cluster: N = 1, so that  $P_{majority} = dln1/d lnh = 0$ .

2. Ideal periodic lamellae: majority lamellae are thicker, but their number is the same as that of minority phase lamellae:  $N = h/\lambda \rightarrow lnN = lnh + const \rightarrow P_{majority} = dlnN/d lnh = 1.$ 

3. Ideal net structure for minority (or cell structure for the majority): if cells are isolated from one another by the surrounding net intervals, the calculation of the cluster number is analogic to the number of rods. So, in this case,  $N = h^2/\lambda^2 \rightarrow \ln N = 2\ln h + \text{const} \rightarrow P_{\text{minority}} = d\ln N/d \ln h = 2$ .

It should be noted that at least in the above-mentioned three ideal cases, P<sub>minority</sub> +  $P_{\text{majority}} = 2$ . Is this relation more universal, may we introduce a new "principle of complementarity" - that we do not know so far. Our first simulations for limited sizes confirm only the tendency but not the strict equation. The case of asymptotics for extremely large samples will be studied elsewhere.

## 4. Patterns formation during co-deposition with precipitation of one or both ordered phases at various compositions 0 < C < 0.25 (one of the phases is ordered) and 0.25 < C <0.50 (both phases are ordered) at various deposition-to-diffusion rates: Kinetic Mean-Field simulation.

Here we will use the modification of KMF, suggested in [19] for ordering and diffusion in the ordered phases, and in [20] for the formation and competition of intermediate ordered phases during reactive diffusion. First of all, we should take into account the interactions at least within the second coordination shell, as was done in [20], to guarantee good distinction and broad concentration gaps between the narrow concentration ranges of the ordered compounds. Second, to provide the possibility of full ordering during deposition (including exchanges between sublattices), we broadened the kinetic possibilities for surface and subsurface atoms: in our model, they may exchange with neighbors not only within the top plane but also with (as a minimum) the atoms in the plane below the top plane. This means that instead of one type of equation (1), in this case, we write down and solve three different equations for the first (top) layer (exchanges with 4+4=8 neighboring sites within planes 1 and 2), for the second layer (exchanges with 4+4+4=12 sites within planes 1,2 and 3), and for the third layer (exchanges with 4+4=8 sites within planes 2 and 3). The energies are now calculated in the mean-filed approximation with an account of the second coordination shell. For example, in the case of both exchanging atoms in the top (first) layer.

$$E_{A}(i) = \sum_{i'_{1}=1}^{Z_{1}^{\parallel}+Z_{1}^{\perp}} (C_{A}(i'_{1})V_{1}^{AA} + C_{B}(i'_{1})V_{1}^{AB}) + \sum_{i'_{2}=1}^{Z_{2}^{\parallel}+Z_{2}^{\perp}} (C_{A}(i'_{2})V_{2}^{AA} + C_{B}(i'_{2})V_{2}^{AB}) =$$

$$= \left(Z_{1}^{\parallel} + Z_{1}^{\perp}\right)V_{1}^{AB} + \left(V_{1}^{AA} - V_{1}^{AB}\right)\sum_{i'_{1}=1}^{Z_{1}^{\parallel}+Z_{1}^{\perp}} C_{A}(i') + \left(Z_{2}^{\parallel} + Z_{2}^{\perp}\right)V_{2}^{AB} + \left(V_{2}^{AA} - V_{2}^{AB}\right)\sum_{i'_{2}=1}^{Z_{2}^{\parallel}+Z_{2}^{\perp}} C_{A}(i')$$

$$E_{B}(in) = \sum_{in'_{1}=1}^{Z_{1}^{\parallel}+Z_{1}^{\perp}} (C_{A}(in'_{1})V_{1}^{BA} + C_{B}(in'_{1})V_{1}^{BB}) + \sum_{in'_{2}=1}^{Z_{2}^{\parallel}+Z_{2}^{\perp}} (C_{A}(in'_{2})V_{2}^{BA} + C_{B}(in'_{2})V_{2}^{BB}) =$$

$$= \left(Z_{1}^{\parallel} + Z_{1}^{\perp}\right)V_{1}^{BB} + \left(V_{1}^{AB} - V_{1}^{BB}\right)\sum_{in'_{1}=1}^{Z_{1}^{\parallel}+Z_{1}^{\perp}} C_{A}(in'_{1}) + \left(Z_{2}^{\parallel} + Z_{2}^{\perp}\right)V_{2}^{BB} + \left(V_{2}^{AB} - V_{2}^{BB}\right)\sum_{in'_{2}=1}^{Z_{2}^{\parallel}+Z_{2}^{\perp}} C_{A}(in'_{2})$$

$$(10)$$

 $i'_1$ ,  $i'_2$  are the indexes of nearest neighbors and next-nearest neighbors of site "i" respectively,

 $in'_1$ ,  $in'_2$  are the indexes of nearest neighbors and next-nearest neighbors of the site "in".

The nondimensional time is

$$tt = t \cdot \nu_0 exp[\frac{Z_1 E_1^{\min} + Z_2 E_2^{\min} - E^s}{kT}]$$
(11)

Simulation parameters:  $\frac{E_1^{mix}}{kT} = -0.2802$  within the first coordination shell and 0.6531 for the second coordination shell. The simulation was performed according to eqs. (1-8) at various deposition-to-diffusion rates  $M = \frac{\delta}{Vdt} = \frac{1}{\upsilon \cdot dtt}$  (M is the number of diffusion time steps per deposited layer).

4.1. Main results, 0 < C < 0.25 (one phase is a solid solution of B in A, another phase is a compound A3B), KMF:



Initial Cdep:  $10.0 \pm 1\%$ ; Exchange planes: 3; Medium-Nodal Cdep > 15%; (Minority phase) Approximation: LnN(h) = P \* ln(h) + const

Початкова Сdep: 10.0 ± 1%; Площини обміну: 3; Середньо-вузловий Сdep > 15%; (фаза меншості)



 $LnN(h) = 1.90367 * In(h) - 4.36298, P = 1.90; R^2: 0.99983$ 

*LnN*(*h*) = 1.34615 \* *In*(*h*) - 3.81704, *P* = 1.35; *R*^2: 0.99680

*LnN*(*h*) = 1.46568 \* *In*(*h*) - 4.37785, *P* = 1.47; *R*^2: 0.99488





Initial Cdep:  $20.0 \pm 1\%$ ; Exchange planes: 3; Medium-Nodal Cdep < 10%; (Minority phase) Approximation: LnN(h) = P \* ln(h) + const

Початкова Сdep: 10.0 ± 1%; Площини обміну: 3; Середньо-вузловий Сdep > 15%; (фаза меншості)



Fig. 3. Patterns of A3B-phase within A-matrix (a) and patterns of A within A3B-matrix (b) and corresponding plots  $\frac{\ln (N)}{\ln (h)}$  for calculation of the topological parameter P. Each pattern is shown in two different projections. Sample 200x200x55. Deposition rate/diffusion rate 100 dt/plane (left), 1000 dt/plane (center), 5000 dt/plane (right). Exchanges are permitted within 3 upper planes after deposition

- a.  $C^{dep}$ : 10.00 ± 1%; sites with mean B-fraction  $C^{mean} > 0.15$  are marked- it corresponds to phase A3B inclusions within the matrix of A-based solid solution.
- b.  $C^{dep}$ : 20.00 ± 1%; sites with mean B-fraction  $C^{mean} < 0.10$  are marked- it corresponds to A-based solution inclusions within the matrix of A3B.

Рис. 3. Патерни фази A3B в матриці A (a) та A в матриці A3B (b), а також відповідні графіки  $\frac{\ln (N)}{\ln (h)}$  для розрахунку топологічного параметра P. Кожен патерн показано в

двох різних проекціях. Розмір зразка становить 200х200х55. Швидкість

осадження/швидкість дифузії: 100 dt/площину (ліворуч), 1000 dt/площину (в центрі), 5000 dt/площину (праворуч). Допускаються зміни в межах 3 верхніх площин після осадження

- *а.*  $C^{dep}$ : 10.00 ± 1%; позначені ділянки з середнім значенням фракції  $B => C^{mean} > 0.15$ , що відповідає включенням фази АЗВ в матриці твердого розчину з основою A.
- b.  $C^{dep}$ : 20.00 ± 1%; позначені ділянки з середнім значенням фракції  $B => C^{mean} < 0.10$ , що відповідає включенням фази A в матриці твердого розчину з основою A3B.

# 4.2. Main results, 0.25 < C < 0.50 (both phases A3B and AB are ordered compounds), KMF:



Initial Cdep:  $35.0 \pm 1\%$ ; Exchange planes: 3; Medium-Nodal Cdep > 40%; (Minority phase) Approximation: LnN(h) = P \* ln(h) + const

Початкова Сdep: 35.0 ± 1%; Площини обміну: 3; Середньо-вузловий Сdep > 40%; (фаза меншості) Апроксимація: LnN(h) = P \* ln(h) + const





*LnN*(*h*) = 1.56846 \* *In*(*h*) - 4.34348, *P* = 1.57; *R*^2: 0.99261

 $LnN(h) = 1.61360 * In(h) - 4.23336, P = 1.61; R^2: 0.99738$ a



 $LnN(h) = 1.45303 * In(h) - 4.30060, P = 1.45; R^{2}: 0.99598$ 



Initial Cdep:  $40.0 \pm 1\%$ ; Exchange planes: 3; Medium-Nodal Cdep < 35%; (Minority phase) Approximation: LnN(h) = P \* ln(h) + const

Початкова Сdep: 40.0 ± 1%; Площини обміну: 3; Середньо-вузловий Cdep < 35%; (фаза меншості) Апроксимація: LnN(h) = P \* ln(h) + const





 $LnN(h) = 1.64520 * In(h) - 4.15505, P = 1.64; R^{2}: 0.99681$ 

 $LnN(h) = 0.89319 * In(h) - 2.74507, P = 0.89; R^2: 0.95036$ b



 $LnN(h) = 0.82401 * In(h) - 2.55238, P = 0.82; R^2: 0.96376$ 



Initial Cdep:  $45.0 \pm 1\%$ ; Exchange planes: 3; Medium-Nodal Cdep < 35%; (Minority phase) Approximation: LnN(h) = P \* ln(h) + const

Початкова Сdep: 45.0 ± 1%; Площини обміну: 3; Середньо-вузловий Сdep < 35%; (фаза меншості) Апроксимація: LnN(h) = P \* ln(h) + const



LnN(h) = 1.98142 \* In(h) -4.49106, P = 1.98; R^2: 0.99999

LnN(h) = 1.38538 \* In(h) -*3.85574*, *P* = *1.39*; *R*^2: *0.98939* c

LnN(h) = 0.94545 \* In(h) -

2.91685, P = 0.95; R^2: 0.98758

Fig. 4. Patterns of AB-phase within A3B-matrix (a) and patterns of A within A3B-matrix and corresponding plots  $\frac{\ln (N)}{\ln (h)}$  for the calculation of the topological parameter P. Each

pattern is shown in two different projections. Sample 200x200x55. Deposition rate/diffusion rate 100 dt/plane (left), 1000 dt/plane (center), 5000 dt/plane (right) Exchanges are permitted within three upper planes after deposition

- a.  $C^{dep}$ : 35.00 ± 1%; sites with mean B-fraction  $C^{mean} > 0.40$  are marked; it corresponds to minority phase AB within the majority matrix of A3B.
- b.  $C^{dep}$ : 40.00 ± 1%; sites with mean B-fraction  $C^{mean} < 0.35$  are marked; it corresponds to minority A3B within the majority matrix of AB.
- c.  $C^{dep}$ : 45.00 + 1%; sites with mean B-fraction  $C^{mean} < 0.35$  are marked; it also corresponds to minority A3B within the majority matrix of AB.

Рис. 4. Патерни фази АВ в матриці АЗВ (а) та А в матриці АЗВ, а також відповідні графіки  $\frac{\ln{(N)}}{\ln{(h)}}$  для розрахунку топологічного параметра Р. Кожен патерн показано в двох різних проекціях. Розмір зразка становить 200х200х55. Швидкість осадження/швидкість дифузії: 100 dt/площину (ліворуч), 1000 dt/площину (в центрі), 5000 dt/площину (праворуч). Допускаються зміни в межах 3 верхніх площин після осадження

- а. С<sup>dep</sup>: 35.00 ± 1%; позначені ділянки з середнім значенням фракції В => С<sup>mean</sup> > 0.40, що відповідає включенням фази АВ в матриці твердого розчину з основою АЗВ.
- b. C<sup>dep</sup>: 40.00 ± 1%; позначені ділянки з середнім значенням фракції В => С<sup>mean</sup> < 0.35, що відповідає включенням фази АЗВ в матриці твердого розчину з основою АВ.
- с.  $C^{dep}$ : 45.00 ± 1%; позначені ділянки з середнім значенням фракції B =>С<sup>mean</sup> < 0.35, що відповідає включенням фази АЗВ в матриці твердого розчину з основою АВ.

Note that at compositions of 0.40 and 0.45, the parameter becomes lower than 1: it correlates with some elements of net-like morphology for minority phase A3B (cell-like for majority phase AB), which can be seen in Fig. 4b,c.

5. Pattern formation during co-deposition with precipitation of one or both ordered phases at various compositions 0 < C < 0.25 (one of the phases is ordered) and 0.25 < C < 0.250.50 (both phases are ordered) at various deposition-to-diffusion rates: Monte Carlo simulation.

Simulation parameters:  $\frac{E_1^{\text{mix}}}{kT} = -0.2802$  within the first coordination shell, and 0.6531 for the second coordination shell. Where M is the number of Monte Carlo steps per deposited laver. We used the Metropolis algorithm with exchange and interaction constraints that are the same as those for the kinetic mean-field method (described in the previous section).

In the Monte Carlo method, each site is occupied by A or B, so "microscopic composition" has only two choices for C(i): 0 or 1 (contrary to the KMF method, which has a continuous composition range for occupancy probabilities). This simple fact makes all kinds of averaging of the concentration and order parameter over surrounding clusters rather discreet.

We use  $C^{mean}(i)$  -composition averaged over a cluster consisting of 1+12 sites:

$$C^{mean} = \frac{C(i) + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{12} C(in)}{4}$$
(12)

Since  $C(i) = \pm 1$ , the C<sup>mean</sup> may be equal only to k/16, with integer k ranging from 0 to 16.

One may easily check that this definition of  $C^{mean}$  provides  $C_A^{mean} = \frac{12}{16}$  for any site of the ordered stoichiometric compound A3B (structure L1<sub>2</sub>),  $C_A^{mean} = \frac{4}{16}$  for any site of the ordered stoichiometric compound AB3 (structure L1<sub>2</sub>), and  $C_A^{mean} = \frac{8}{16}$  for any site of the ordered stoichiometric compound AB (structure L1<sub>0</sub>).

We also introduced (according to [16]) the "Local Long-Range Order parameter" for structures  $L1_2$  and  $L1_0$ .

For  $L1_2$ ,

$$\eta(i) = \max\{abs(\eta_{1,2,3}^{l}(i)), abs(\eta_{4}^{ll}(i)),$$
(13)

Where

$$\eta_{1,2,3}^{I}(i) = \frac{\frac{C(i) + \frac{1}{4}\sum_{in=1}^{8}C(in)}{3} - \frac{C(i) + \frac{1}{4}\sum_{in=1}^{12}C(in)}{4}}{1 - 3/4}, \\ \eta_{4}^{II}(i) = \frac{C(i) - \frac{C(i) + \frac{1}{4}\sum_{in=1}^{12}C(in)}{4}}{1 - 1/4}$$
(14)

Cases 1,2, and 3 correspond to three different ways of choosing the eight nearest neighbors out of 12 (in two orthogonal planes out of three orthogonal planes (100), (010), and (001))

For  $L1_0$ ,

$$\eta(i) = \max\{abs(\eta_{1,2,3}^{I}(i))\},$$
(15)

Where

$$\eta_{1,2,3}^{I}(i) = \frac{\frac{C(i) + \frac{1}{4} \sum_{i_{n=1}}^{4} C(i_{n})}{2} \frac{C(i) + \frac{1}{4} \sum_{i_{n=1}}^{12} C(i_{n})}{4}}{1 - 1/2}.$$
 (16)

Cases 1,2, and 3 correspond to three different ways of choosing the four nearest neighbors

out of 12 (in one plane out of three orthogonal planes (100), (010), and (001)). In our simulations, the sites with  $C_A^{mean} = \frac{12}{16}$  correspond to the local LRO parameter close to 1 for the L1<sub>2</sub> structure, and those with  $C_A^{mean} = \frac{8}{16}$  correspond to a local LRO parameter close to 1 for the  $L1_0$  structure.



5.1. Main results, 0 < C < 0.25, Monte Carlo:

Fig. 5. Patterns simulated by Monte Carlo for the case  $0 < C^{dep} < \frac{4}{16}$  of decomposition into A + A3B phase (blue color,  $C^{mean} = \frac{4}{16}$ ). Size: 200x200x55; Time: left - 100 MCSteps/plane; center - 1000 MCSteps/panel; right - 5000 MCSteps/plane.  $C^{dep} = \frac{1}{16}(a), \frac{2}{16}(b), \frac{3}{16}(c)$ 

Рис. 5. Патерни, змодельовані методом Монте-Карло для випадку  $0 < C^{dep} < \frac{4}{16}$ розпаду на фазу A+A3B (синій колір,  $C^{mean} = \frac{4}{16}$ ). Розмір: 200x200x55; Час: ліворуч - 100 МСКроків/площина; по центру - 1000 МСКроків/площина; праворуч - 5000 МСКроків/площина.  $C^{dep} = \frac{1}{16}(a), \frac{2}{16}(b), \frac{3}{16}(c)$  5.2. Main results, 0.25 < C < 0.50, Monte Carlo:



Fig. 6. Patterns simulated by Monte Carlo for the case  $\frac{4}{16} < C^{dep} < \frac{8}{16}$  of decomposition into A3B-phase (blue color,  $C_B^{mean} = \frac{4}{16}$ )+AB-phase (green color,  $C_B^{mean} = \frac{8}{16}$ ). Size: 200x200x55; Time: left - 100 MCSteps/plane; center - 1000 MCSteps/panel; right - 5000 MCSteps/plane.  $C_B^{dep} = \frac{5}{16}(a), \frac{6}{16}(b), \frac{7}{16}(c)$ 

Рис. 6. Патерни, змодельовані методом Монте-Карло для випадку  $\frac{4}{16} < C^{dep} < \frac{8}{16}$ розпаду на фазу АЗВ (синій колір,  $C_B^{mean} = \frac{4}{16}$ ) + фаза АВ (зелений колір,  $C_B^{mean} = \frac{8}{16}$ ). Розмір: 200x200x55; Час: ліворуч - 100 МСКроків/площина; по центру - 1000 МСКроків/площина; праворуч - 5000 МСКроків/площина.  $C_B^{dep} = \frac{5}{16}$  (a),  $\frac{6}{16}$  (b),  $\frac{7}{16}$  (c)

# 6. Conclusions.

1. Two possible cases of pattern formation due to phase separation during the codeposition of the binary alloy from the vapor phase should be distinguished during simulation:

A. Binary alloy with positive mixing energy demonstrating spinodal decomposition at sufficiently low temperatures, with compositions within the spinodal region of the surface layer.

B. Binary alloy with negative mixing energy within the first coordination shell and (preferably) positive mixing energy within the second coordination shell, demonstrating strong long-range ordering within a narrow composition CB ranges around 1/4 (A3B-structure L12), 1/2 (AB-structure L10), and 3/4 (AB3-structure L12), and decomposition results in the formation of at least one ordered compound (depending on the composition of the deposition flux): a weak solution of B in A + A3B, a weak solution of A in B + AB3, A3B + AB, and AB + AB3.

2. The second case contains two subcases:

B1. Decomposition into a weak solution and one ordered L12 compound (A + A3B) or (AB3 + B): 0 < Cdep < 0.25 or 0.75 < Cdep < 1;

B2. Decomposition into an ordered L12 compound and another ordered compound L10 (A3B + AB) or (AB + AB3): 0 < Cdep < 0.25 or 0.75 < Cdep < 1.

3. Patterns steady-state morphology in 2D-sections can be quantified with the "homemade" topological parameter Pminority (initially introduced in recent Letter [17]) for minority or 50/50 phase, which is close to 2 for rods (isolated spots in 2D-section), closer to 1 for layered structures (lamellae, zigzags, labyrinth), and closer to 0 for the net structure for minority, which is at the same time the "cell-structure" for majority phase. We observed only some elements of the net structure and only for the co-deposition with decomposition into two ordered compounds, A3B + AB.

4. One may also use the topological parameter for the majority. In limiting cases for three ideal structures (spots, lamellae, and net/cell), it was shown that Pmajority=1-Pminority. In general, this seems not to be the case. Pattern formation in cases A and B1 seems to be similar: rod-like morphology at minority phase fractions less than approximately 35%, layered type for 45–50%, and some mixed patterns in between.

5. Let us go into some details about the new "net-like structure": Patterns formed via decomposition into two ordered compounds reveal one more tendency: that of a "net-like" structure for the minority phase, which simultaneously means a "cell-like" structure for the majority phase. The net-like morphology in the ideal case should provide a zero topological parameter P. At least for symmetric composition (6/16 or 14/16), when minority and majority fractions coincide, these curved nets and cells remind some flowers (for example, Orchidea).

6. The results of the simulation by the atomistic mean-field and Monte Carlo qualitatively coincide.

# Acknowledgements.

The authors are grateful to PhD student Anastasiia Titova (ChNU), Prof. Janusz Sadowski (WU and Ensemble3, Warsaw), Prof. Oleksandr Kryshtal (AGH University, Cracow), and to Prof. Helen Zapolsky (Rouen University) for fruitful discussions of possible morphologies during the co-deposition of binary thin films. This work was supported by the ENSEMBLE3 Project (No. MAB/2020/14), which was carried out within the International Research Agendas Program (IRAP) of the Foundation for Polish Science, cofinanced by the European Union under the European Regional Development Fund, and the Teaming Horizon 2020 program (GA #857543) of the European Commission.

# **References (in language original):**

- D.A. Pawlak, K. Kolodziejak, S. Turczynski, J. Kisielewski, K. Rozniatowski, R. Diduszko, M. Kaczkan, M. Malinowski, Self-organized, rodlike, micrometerscale microstructure of Tb3Sc2Al3O12-TbScO3:Pr eutectic, Chem. Mater. 18 (2006) 2450–2457. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1021/cm060136h</u>
- K. Sadecka, M. Gajc, K. Orlinski, H.B. Surma, A. Klos, I. Jozwik-Biala, K. Sobczak, P. Dluzewski, J. Toudert, D.A. Pawlak, When eutectics meet plasmonics: nanoplasmonic, volumetric, self-organized, silver-based eutectic, Adv. Opt. Mater. 3 (2015) 381–389. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1002/adom.201400425</u>
- K. Wysmulek, J. Sar, P. Osewski, K. Orlinski, K. Kolodziejak, A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, D.A. Pawlak, A SrTio3-TiO2 eutectic composite as a stable photoanode material for photoelectrochemical hydrogen production, Appl. Catal. B, Environ. 206 (2017) 538–546. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.054
- S. Akamatsu, M. Plapp, Eutectic and peritectic solidification patterns, current opinion in solid state. Mater. Sci. 20 (2016) 46–54. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.cossms.2015.10.002</u>
- 5. K. A. Jackson and J. D. Hunt, "Lamellar and Rod Eutectic Growth," Trans. Metall. Soc. AIME 236, 1129–1142 (1966). – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.026</u>
- 6. Cahn, J.W. (1961). On spinodal decomposition. Acta Metallurgica, 9(9), pp. 795-801. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1</u>
- Rátkai, L., Tóth, G. I., Környei, L., Pusztai, T., & Gránásy, L. (2017). Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: the effect of anisotropy. Journal of Materials Science, 52, 5544-5558. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1007/s10853-017-0853-8</u>
- M. O. Ivanov and A. Yu. Naumuk, Analysis of Spatial Structures Arising During Eutectic Crystallization and Cellular Decomposition of Solid Solutions, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 36, No. 12: 1571—1596 (2014). – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.15407/mfint.36.12.1571</u>
- Y. Lu, B. Derby, H. Sriram, K. Kadirvel, C. Wang, X. Liu, A. Misra, Y. Wang, Microstructure development and morphological transition during deposition of immiscible alloy films, Acta Mater. 220 (2021) 117313. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117313
- M. Powers, B. Derby, S.N. Manjunath, A. Misra, Hierarchical morphologies in cosputter deposited thin films, Phys. Rev. Mater. 4 (2020) 123801. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.123801</u>
- 11. T. Xie, L. Fu, X. Cao, J. Zhu, W. Yang, D. Li, L. Zhou, Self-assembled binary immiscible Cu-transition metal multilayers prepared by co-sputtering deposition, Thin Solid Films 705 (2020) 138037. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138037</u>
- 12. M. Powers, J.A. Stewart, R. Dingreville, B.K. Derby, A. Misra, Compositionally driven formation mechanism of hierarchical morphologies in co-deposited immiscible alloy thin films, Nanomaterials 11 (2021) 2635. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.3390/nano11102635</u>
- G. Karczewski, M. Szot, S. Kret, L. Kowalczyk, S. Chusnutdinow. T. Wojtowicz, S. Schreyeck, K. Bruner, C. Schumacher, L.W. Molenkamp, "Nanoscale morphology of multilayer PbTe/CdTe heterostructures and its effect on photoluminescence properties", Nanotechnology 26, 135601 (2015). Режим доступу:

https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/13/135601

- M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko, High-Curie-temperature ferromagnetism in self- organized Ge1-xMnx nanocolumns, Nat. Mater. 2006, 5(8), 653-659. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1038/nmat1686</u>
- 15. T Dietl, K Sato, T Fukushima, A Bonanni, Matthieu Jamet, André Barski, S Kuroda, M Tanaka, Pham Nam Hai, H Katayama-Yoshida (2015). Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals. Reviews of Modern Physics, 87(4), 1311. Режим доступу: https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.1311
- 16. Xie, Z., Meng, G., Wen, L., Zhao, Z., Sun, H., Qin, H., ... & Zhao, J. (2024). Microstructure and magnetic properties of the ferromagnetic semiconductor Ge 1- х Mn x following rapid thermal annealing. Physical Review B, 109(2), 024407. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.024407</u>
- 17. Titova, A., Zapolsky, H., & Gusak, A. (2024). Memory effects during co-deposition of binary alloys. Scripta Materialia, 241, 115897. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115897</u>
- Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J.J. Tomán, B. Gajdics, A.M. Gusak, Stochastic kinetic mean field model, Comput. Phys. Commun. 204 (2016) 31–37. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003</u>
- V.M. Bezpalchuk, R. Kozubski, A.M. Gusak, Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in F.C.C. structures by kinetic mean-field method, Prog. Phys. Met. 18 (3) (2017) 205–233. – Режим доступу: https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205
- A. Gusak, T. Zaporozhets, N. Storozhuk, Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—stochastic kinetic mean-field approach, J. Chem. Phys. 150 (2019). Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1063/1.5086046</u>
- Andriy Gusak and Tetiana Zaporozhets, Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited—Frequency Noise Approach versus Monte Carlo, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 40, No. 11: 1415–1435 (2018). – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.15407/mfint.40.11.1415</u>
- B. Gajdics, J.J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, G. Demange, A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening, J. Appl. Phys. 126 (2019). Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.5099676
- 23. B. Gajdics, J.J. Tomán, Z. Erdélyi, An effective method to calculate atomic movements in 3D objects with tuneable stochasticity (3DO-SKMF), Comput. Phys. Commun. 258 (2021) 107609. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107609</u>
- 24. G. Martin, Atomic mobility in Cahn's diffusion model, Phys. Rev. B 41 (1990) 2279. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.2279</u>
- 25. Z. Erdélyi, M. Sladecek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G.A. Langer, M. Kis-Varga, D.L. Beke, B. Sepiol, Transient interface sharpening in miscible alloys, Science 306 (2004) 1913–1915. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1126/science.1104400</u>
- 26. Z. Erdélyi, D.L. Beke, A. Taranovskyy, Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions, Appl. Phys. Lett. 92 (2008). – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1063/1.2905334</u>
- 27. 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. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1002/9783527631025</u>

- 28. Gusak, A., & Storozhuk, N. (2017). Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems. In Handbook of Solid State Diffusion, Volume 2 (pp. 37-100). Elsevier. Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804548-0.00002-5</u>
- 29. Gusak, A. M., Titova, A., & Chen, Z. (2023). Flux-driven transformations in open systems revisited-crystallization of amorphous Ni-P driven by reaction with Sn. Acta Materialia, 261, 119366. Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119366

# **References:**

- D.A. Pawlak, K. Kolodziejak, S. Turczynski, J. Kisielewski, K. Rozniatowski, R. Diduszko, M. Kaczkan, M. Malinowski, Self-organized, rodlike, micrometerscale microstructure of Tb3Sc2Al3O12-TbScO3:Pr eutectic, Chem. Mater. 18 (2006) 2450–2457. <u>https://doi.org/10.1021/cm060136h</u>
- K. Sadecka, M. Gajc, K. Orlinski, H.B. Surma, A. Klos, I. Jozwik-Biala, K. Sobczak, P. Dluzewski, J. Toudert, D.A. Pawlak, When eutectics meet plasmonics: nanoplasmonic, volumetric, self-organized, silver-based eutectic, Adv. Opt. Mater. 3 (2015) 381–389. <u>https://doi.org/10.1002/adom.201400425</u>
- K. Wysmulek, J. Sar, P. Osewski, K. Orlinski, K. Kolodziejak, A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, D.A. Pawlak, A SrTio3-TiO2 eutectic composite as a stable photoanode material for photoelectrochemical hydrogen production, Appl. Catal. B, Environ. 206 (2017) 538–546. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.054</u>
- 4. S. Akamatsu, M. Plapp, Eutectic and peritectic solidifification patterns, current opinion in solid state. Mater. Sci. 20 (2016) 46–54. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2015.10.002
- 5. K. A. Jackson and J. D. Hunt, "Lamellar and Rod Eutectic Growth," Trans. Metall. Soc. AIME 236, 1129–1142 (1966). https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.026
- 6. Cahn, J.W. (1961). On spinodal decomposition. Acta Metallurgica, 9(9), pp. 795-801. https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1
- Rátkai, L., Tóth, G. I., Környei, L., Pusztai, T., & Gránásy, L. (2017). Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: the effect of anisotropy. Journal of Materials Science, 52, 5544-5558. <u>https://doi.org/10.1007/s10853-017-0853-8</u>
- M. O. Ivanov and A. Yu. Naumuk, Analysis of Spatial Structures Arising During Eutectic Crystallization and Cellular Decomposition of Solid Solutions, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 36, No. 12: 1571–1596 (2014). https://doi.org/10.15407/mfint.36.12.1571
- Y. Lu, B. Derby, H. Sriram, K. Kadirvel, C. Wang, X. Liu, A. Misra, Y. Wang, Microstructure development and morphological transition during deposition of immiscible alloy films, Acta Mater. 220 (2021) 117313. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117313
- M. Powers, B. Derby, S.N. Manjunath, A. Misra, Hierarchical morphologies in cosputter deposited thin films, Phys. Rev. Mater. 4 (2020) 123801. <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.123801</u>
- 11. T. Xie, L. Fu, X. Cao, J. Zhu, W. Yang, D. Li, L. Zhou, Self-assembled binary immiscible Cu-transition metal multilayers prepared by co-sputtering deposition, Thin Solid Films 705 (2020) 138037. <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138037</u>
- 12. M. Powers, J.A. Stewart, R. Dingreville, B.K. Derby, A. Misra, Compositionally driven formation mechanism of hierarchical morphologies in co-deposited

immiscible alloy thin films, Nanomaterials 11 (2021) 2635. https://doi.org/10.3390/nano11102635

- G. Karczewski, M. Szot, S. Kret, L. Kowalczyk, S. Chusnutdinow. T. Wojtowicz, S. Schreyeck, K. Bruner, C. Schumacher, L.W. Molenkamp, "Nanoscale morphology of multilayer PbTe/CdTe heterostructures and its effect on photoluminescence properties", Nanotechnology 26, 135601 (2015). <u>https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/13/135601</u>
- M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko, High-Curie-temperature ferromagnetism in self- organized Ge1-xMnx nanocolumns, Nat. Mater. 2006, 5(8), 653-659. <u>https://doi.org/10.1038/nmat1686</u>
- 15. T Dietl, K Sato, T Fukushima, A Bonanni, Matthieu Jamet, André Barski, S Kuroda, M Tanaka, Pham Nam Hai, H Katayama-Yoshida (2015). Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals. Reviews of Modern Physics, 87(4), 1311. <u>https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.1311</u>
- 16. Xie, Z., Meng, G., Wen, L., Zhao, Z., Sun, H., Qin, H., ... & Zhao, J. (2024). Microstructure and magnetic properties of the ferromagnetic semiconductor Ge 1- x Mn x following rapid thermal annealing. Physical Review B, 109(2), 024407. <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.024407</u>
- 17. Titova, A., Zapolsky, H., & Gusak, A. (2024). Memory effects during co-deposition of binary alloys. Scripta Materialia, 241, 115897. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115897
- Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J.J. Tomán, B. Gajdics, A.M. Gusak, Stochastic kinetic mean field model, Comput. Phys. Commun. 204 (2016) 31–37. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003
- V.M. Bezpalchuk, R. Kozubski, A.M. Gusak, Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in F.C.C. structures by kinetic mean-field method, Prog. Phys. Met. 18 (3) (2017) 205–233. https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205
- A. Gusak, T. Zaporozhets, N. Storozhuk, Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—stochastic kinetic mean-field approach, J. Chem. Phys. 150 (2019). <u>https://doi.org/10.1063/1.5086046</u>
- Andriy Gusak and Tetiana Zaporozhets, Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited—Frequency Noise Approach versus Monte Carlo, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 40, No. 11: 1415–1435 (2018). <u>https://doi.org/10.15407/mfint.40.11.1415</u>
- 22. B. Gajdics, J.J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi, G. Demange, A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening, J. Appl. Phys. 126 (2019). <u>https://doi.org/10.1063/1.5099676</u>
- B. Gajdics, J.J. Tomán, Z. Erdélyi, An effective method to calculate atomic movements in 3D objects with tuneable stochasticity (3DO-SKMF), Comput. Phys. Commun. 258 (2021) 107609. <u>https://doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107609</u>
- 24. G. Martin, Atomic mobility in Cahn's diffusion model, Phys. Rev. B 41 (1990) 2279. <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.2279</u>
- Z. Erdélyi, M. Sladecek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G.A. Langer, M. Kis-Varga, D.L. Beke, B. Sepiol, Transient interface sharpening in miscible alloys, Science 306 (2004) 1913–1915. <u>https://doi.org/10.1126/science.1104400</u>
- 26. Z. Erdélyi, D.L. Beke, A. Taranovskyy, Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions, Appl. Phys. Lett. 92 (2008). https://doi.org/10.1063/1.2905334
- 27. 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. https://doi.org/10.1002/9783527631025

- Gusak, A., & Storozhuk, N. (2017). Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems. In Handbook of Solid State Diffusion, Volume 2 (pp. 37-100). Elsevier. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804548-0.00002-5</u>
- 29. Gusak, A. M., Titova, A., & Chen, Z. (2023). Flux-driven transformations in open systems revisited-crystallization of amorphous Ni-P driven by reaction with Sn. Acta Materialia, 261, 119366. <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119366</u>

# А.М. Гусак

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, 18031, б-р Шевченка, 81, м. Черкаси, Україна Ensemble3 Centre of Excellence, Wolczynska Str. 133, 01-919 м. Варшава, Польща <u>amgusak@ukr.net</u>

#### S. Abakumov

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, 18031, б-р Шевченка, 81, м. Черкаси, Україна <u>abakumov.serhii.official@gmail.com</u>

# МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ ПАТЕРНІВ ВПОРЯДКОВАНИХ ПРОМІЖНИХ ФАЗ ПРИ СПІВОСАДЖЕННІ БІНАРНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК

Мета роботи: Нещодавно було досягнуто прогресу в моделюванні та квантифікації морфології та ефектів пам'яті квазіперіодичних структур, які виникають у результаті співнапилення бінарних епітаксійних плівок систем із додатними енергіями змішування, що характеризуються існуванням куполів розпаду на діаграмі станів. Мета даної роботи — з'ясувати, як відрізнятимуться і в чому будуть аналогічними результати для сплавів, які мають тенденцію до впорядкування в околі певних стехіометричних композицій, а між ними — тенденцію до розпаду на дві впорядковані фази або на одну впорядковану фазу і невпорядкований твердий розчин.

Методика: Моделювання проводиться паралельно кінетичним середньопольовим методом (який спеціально модифіковано авторами порівняно з кінетичним методом SKMF) та методом Монте-Карло. При цьому вводиться спеціальний топологічний параметр Р, який дозволяє досить чітко розрізняти три типи морфології при рості плівки.

Результати: При моделюванні слід виділити два можливих випадки при спільному осадженні бінарного сплаву з парової фази:

А. Бінарний сплав з позитивною енергією змішування, що демонструє спінодальний розпад при досить низьких температурах, з концентраціями в межах спінодальної області поверхневого шару.

В. Бінарний сплав з від'ємною енергією змішування в межах першої координаційної сфери і додатною енергією змішування в другій координаційній сфері, що демонструє впорядкування у вузьких інтервалах концентрацій СВ біля стехіометричних значень 1/4 (АЗВ-структура L12), 1/2 (АВ-структура L10) і 3/4 (АВЗ-структура L12), а розпад призводить до утворення принаймні одного впорядкованого з'єднання (залежно від
складу потоку осадження): або (слабкий розчин В в А) + АЗВ, або (слабкий розчин А в В) + АВЗ, або дві впорядковані фази АЗВ + АВ або АВ + АВЗ.

Другий випадок містить два «підвипадки»:

В1. Розпад на слабкий розчин В в А і впорядковану фазу АЗВ типу L12 (A + A3B) або (AB3 + B) відповідно при концентраціях потоку напилення 0 < Cdep < 0.25 або 0.75 < Cdep < 1;

В2. Розпад на впорядковану фазу типу L12 і іншу впорядковану фазу типу L10 (A3B + AB) або (AB + AB3) — при концентраціях потоку напилення відповідно 0 < Cdep < 0.25 або 0.75 < Cdep < 1.

Патерни стаціонарної морфології в двовимірних перерізах можуть бути охарактеризовані спеціально введеним топологічним параметром Pminority (введеним нами нещодавно [17]) для фази меншості (або для випадку 50/50), який близький до 2 для стержнів (у двовимірних перерізах це ізольовані плями), близький до 1 для смугастих структур (ламелярних, зигзагоподібних, лабіринтоподібних), і близький до 0 для мережевих (павутиноподібних) структур меншості і водночас коміркових структур для фаз більшості.

Результати моделювання середньопольового методу і методу Монте-Карло якісно співпадають. Вперше отримані різні види патернів з участю впорядкованих фаз.

Ключові слова: співосадження, реакція, дифузія, розпад, впорядкування, формування структури, топологічний параметр, середньопольовий кінетичний метод, Монте-Карло.

Одержано редакцією 15.10.2023 Прийнято до друку 9.11.2023 ORCID: 0009-0008-8809-502X

#### В. Є. Яковлев

Кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, Україна, zvik8883@gmail.com

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-72-80

PACS (66.30.-h, 66.30.Pa, 81.05.-t)

# ВПЛИВ ФАЗОВОГО НАГАРТУВАННЯ НА ДИФУЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУГЛЕЦЮ І КОБАЛЬТУ В ЗАЛІЗОМАРГАНЦЕВИХ СПЛАВАХ

В результаті циклічних мартенситних перетворень (ЦМП) у метастабільних сплавах генеруються лінійні і площинні дефекти кристалічної будови (дислокації, дефекти пакування, межі субзерен і нанозерен). В області таких дефектів дифузійна рухливість атомів впровадження за низьких температур підвищується на порядки. Таким чином, у метастабільних сплавах на основі заліза ідею підвищення інтенсифікації низькотемпературної дифузійної рухливості з метою керування дифузійними процесами, що формують корисні властивості, можна реалізувати за рахунок внутрішнього чинника МП без використання будь-яких високоенергетичних дій. Прискорення дифузії атомів впровадження за рахунок  $\gamma-\alpha-\gamma$  (ГЦК-ОЦК-ГЦК) МП показано експериментально. Вплив  $\gamma-\varepsilon-\gamma$  (ГЦК-ГЩУ-ГЦК) ЦМП на дифузійні процеси в сплавах з низькою енергією дефектів пакування й досі лишається практично не вивченим. [1-3]

Новим етапом розвитку методів оброблення металевих матеріалів з використанням дифузійних процесів може стати практична реалізація можливості підвищення дифузійної рухливості атомів, зокрема за низьких, технологічно зручних, температур. 3 огляду на це проблема істотного, на порядки величини, підвищення коефіцієнта дифузії в металевих системах носить виражений фундаментальний характер. Вона може бути вирішена за рахунок використання сильної залежності дифузійних характеристик від розмірів структурних і субструктурних елементів та основних видів дефектів кристалічної будови. Новий комплекс фізико-механічних характеристик, у тому числі і дифузійних, може сформуватися за подрібнення структури до ультрадисперсного та/або нанорозмірного рівня. Такий рівень подрібнення є досяжним за рахунок МП [11].

Дифузійна рухливість атомів впровадження (на прикладі вуглецю) в метастабільних сплавах на основі заліза зростала в міру акумуляції внутрішніх напружень і накопичення дефектів кристалічної будови в процесі циклічних ү-є-ү мартенситних перетворень. Основний приріст коефіцієнта дифузії і зменшення енергії активації дифузії спостерігали на етапі термоциклування, коли фіксували максимальний приріст густини дефектів кристалічної будови.

Встановлено, що коефіцієнти дифузії атомів кобальту та вуглецю в ревертованому аустеніті сплаву Г18С2, фазонагартованого циклічними у–є–у мартенситними перетвореннями, підвищувалася не менше, ніж на три порядки. При цьому коефіцієнти дифузії за низьких температур порядку 100-200° С відповідали коефіцієнтам стаціонарної дифузії за температури 900°С-1000°С.

Показано, що циклічні у–є–у мартенситні перетворення значно підвищують дифузійну рухливість атомів заміщення та впровадження. Різниця приросту глибини проникнення атомів збільшувалася за підвищення кількості ціклів перетворень, але до певної міри. Знайдено оптимальні умови проведення такого виду оброблень за наявних експериментальних даних, що дало також поштовх для проведення дотаткових досліджень у пошуку найменш енергозатратних режимів обреблення.

Прискорення ЦМП дифузії атомів впровадження за низьких температур оброблення вікриває можливості суттєвої оптиміхзації режимів оброблення та зниження температури цементації метастабільних залізомарганцевих і залізонікелевих сплавів для економії ресурсів та енергозатрат.

Стаття являє собою огляд раніше ортриманних даних в Інституті металофізики, зроблено загальні висновки відносно дифузійних характеристик атомів заміщення та впровадження для випадку залізомарганцевих сплавів.

**Ключові слова:** мартенситне перетворення, дифузія, фазове нагартування, метод радіоактивних ізотопів, дефекти кристаллічної будови, фазовий перехід.

### 2. Вступ

Фазові перетворення різного типу здатні ефективно впливати на дифузійну рухливість атомів заміщення і впровадження у метастабільних сплавах [1,8,9]. Ступінь і якість такого впливу залежать від структурного стану сплавів, який сформувався в результаті фазових перетворень. Фазові і структурні перетворення в металах і сплавах, які супроводжувалися об'ємним ефектом і формували в результаті цього певну систему дефектів кристалічної будови, спричиняли інтенсифікацію дифузійних процесів і стимулювали масоперенесення атомів на макроскопічні відстані. Мартенситні  $\gamma$ - $\alpha$ - $\gamma$ перетворення в залізомарганцевих сплавах, реалізовані за зсувним бездифузійним механізмом, суттєво прискорювали дифузію атомів в ревертованій вихідній фазі. Дифузійна рухливість атомів легівних елементів суттєво залежала від режимів охолодження і нагрівання, необхідних для реалізації відповідно прямих і зворотніх МП [2,7].

В залізомарганцевих сплавах протікають у-є-у перетворення, в результаті яких густина дислокацій в ревертованій аустенітній фазі підвищувалася на порядок [3,10]. Різниця в підвищенні густини дислокацій викликана різною величиною об'ємного ефекту у-а і у-є перетворень (3-4 % і 1,75 % відповідно). У залізомарганцевому ревертованому аустеніті з низькою енергією дефектів пакування багаторазові у-є-у перетворення викликали накопичення хаотичних дефектів пакування, але не призводили до значної фрагментації структури і формування додаткових субмеж. Суттєва різниця структурного стану і ступеня дефектності кристалічної гратки фазових складових, сформованих у результаті у-є-у перетворень, вказували на необхідність додаткового дослідження впливу у-є-у перетворень на закономірності дифузії в сплавах з низькою енергією дефектів пакування. В цій роботі вперше зроблено спробу оптимальних режимів інтенсифікації дифузійних процесів пошуку власне мартенситних у-е-у перетворень та дефектів кристалічної будови, утвореної внаслідок дифузійної перебудови в процесі таких перетворень.

### 3. Методи

Методом радіоактивних ізотопів проведено дослідження впливу циклічних  $\gamma - \varepsilon - \gamma$  мартенситних перетворень на дифузійні характеристики кобальту та вуглецю у сплаві Г18С2.

Для нанесення шару радіоактивного вуглецю на сплав проводили його цементацію з використанням карбюризатора. Цементація сплаву призвела до насичення приповерхневого шару вуглецем і результуючої зміни його фазового складу. Аналогично проводили нанессення шарів кобальту. Циклічні прямі  $\gamma$ -є і зворотні є- $\gamma$  перетворення в сплаві послідовно реалізували в процесі охолоджень у рідкому азоті та наступних нагрівань у соляній ванні з температурою 380°С. При цьому досягали максимальної швидкості охолодження в інтервалі прямих перетворень (20 град/с) і нагрівання в інтервалі зворотних перетворень (80 град/с). Такий режим термоциклування призводив до гальмування релаксаційних процесів і забезпечував у результаті як прямих, так і зворотних перетворень ефективне накопичення дефектів будови, які здатні суттєво впливати на дифузійні процеси у фазонагартованих сплавах. Після  $\gamma$ -є- $\gamma$  перетворень проводили дифузійний відпал фазонагартованих сплавів.

Вимірювання дифузійних профілів вуглецю у сплавах, фазонаклепаних  $\gamma-\alpha-\gamma$  та  $\gamma-\varepsilon-\gamma$  перетвореннями, провели, в одному випадку, після цементації і циклів перетворення, а в іншому – після наступного додаткового дифузійного відпалу за температур 100°С і 200°С. Виявилося, що дифузія вуглецю в результаті циклів відбувалася на суттєву глибину без дифузійного відпалу, а в результаті додаткового дифузійного відпалу макросокпічно зростала. У випадку для кобальту після термоциклування зразків за участі різної кількості  $\gamma-\varepsilon-\gamma$  перетворень їх додатково витримували протягом 2500 годин за температур 250 та 325°С, реалізовуючи таким чином цикл дифузійного відпалу, який додатково стимулював теплову дифузію атомів кобальту вглиб зразків. Час витримки за кінцевих температур циклування був при цьому малим порівняно з часом додаткового дифузійного відпалу.

#### 3. Результати та обговорення

Аналіз розподілу атомів вуглецю за глибиною показав, що в результаті циклічних  $\gamma - \varepsilon - \gamma$  перетворень без додаткового дифузійного відпалу відбувавалося їх проникнення в об'єм сплаву на певну глибину. Уже після першого та десятого циклів перетворень глибина проникнення атомів вуглецю склала 150 мкм (точність вимірювання – 0,5 мкм) (рис. 1, криві 1 та 2). Збільшення кількості циклів приводило до подальшого проникнення атомів вуглецю. Після 200 циклів глибина проникнення склала відповідно 200 мкм (рис. 1, крива 3).



Рис. 1. Розподіл концентрації радіоізотопу <sup>14</sup>С за глибиною після одного (1), 10 (2) і 200 (3) γ↔ε циклів без відпалу та 10 (4), 100 (5) і 500 (6) γ↔ε циклів і дифузійного відпалу за 200°С протягом 2500 годин.

Fig. 1. Distribution of radioisotope 14C concentration by depth after one (1), 10 (2) and 200 (3) γ↔ε cycles without annealing and 10 (4), 100 (5) and 500 (6) γ↔ε cycles and diffusion annealing at 200°C for 2500 hours.

Механізм перенесення атомів вуглецю слід вважати пов'язаним із власне структурною ГЦК-ГЩУ-ГЦК перебудовою і супутнім результуючим поширенням силового поля напружень внаслідок зміни об'єму і форми кристалів, що перетворюються [4]. Збільшення глибини проникнення за умов повторення циклів перетворень свідчило про можливість акумуляції внутрішніх напружень, які послідовно стимулювали додаткову дифузію атомів. Очевидно, що цей механізм переміщення атомів впровадження можна вважати переважно атермічним [5].



Рис. 2. Залежність коефіцієнта дифузії вуглецю D за температури дифузійного відпалу 100°C і 200°C відповідно (1, 2) від кількості  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$  циклів. Fig. 2. Dependence of the carbon diffusion coefficient D at diffusion annealing temperatures of 100°C and 200°C, respectively (1, 2) on the number of  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$  cycles.

В процесі  $\gamma - \varepsilon - \gamma$  перетворень у локальних областях сплаву циклічно виникали внутрішні напруження розтягу і стиснення у відповідностю із знаком об'ємного ефекту прямого  $\gamma - \varepsilon$  (збільшення питомого об'єму) і зворотного  $\varepsilon - \gamma$  (зменшення питомого об'єму) перетворень. Розтягнені області виникали в результаті прямого  $\gamma - \varepsilon$ перетворення за низьких температур, коли релаксаційні процеси були загальмовані, і внутрішні напруження зберігалися. Це створило умови для переміщення атомів в такі області [4-6]. Очевидно, що зворотне  $\varepsilon - \gamma$  перетворення меншою мірою створювало умови для міграції атомів за атермічним механізмом.

З метою виявлення термічно активованої складової дифузії у фазонаґартованому сплаві Г18С2 в подальшому провели дослідження впливу ізотермічних відпалів на параметри дифузії. Після термоциклування зразків за участі різної кількості  $\gamma - \varepsilon - \gamma$  перетворень їх додатково витримували протягом 2500 годин за температур 200 °C, реалізуючи таким чином цикл дифузійного відпалу, який додатково стимулював дифузію атомів вглиб зразків. Час витримки за кінцевих температур циклування був при цьому малим порівняно з часом додаткового дифузійного відпалу. Температуру відпалу обирали таким чином, щоб вона не перевищувала температури кінця зворотнього  $\varepsilon$ - $\gamma$  перетворення для запобігання протікання процесів релаксації у фазонаґартованому сплаві. Різниця між температурами ізотермічного відпалу вибрана

достатньою для можливості розрахунку значень енергії активації. Після термоциклування та додаткових ізотермічних відпалів кількість є-фази в зразках складала понад 90%. Це свідчило про те, що дифузійні характеристики у фазонагартованому сплаві відносилися переважно до мартенситної є-фази.

Дифузійний відпал фазонагартованого сплаву призвів до проникнення атомів вуглецю на макроскопічні відстані (рис. 1, криві 3,4,5). Наприклад, якщо після першого циклу перетворень глибина проникнення складала відповідно 130 мкм, то в результаті наступного відпалу за 200°С глибина зростала до 230 мкм (рис. 2, крива 4).

Розрахунки показали, що після першого циклу перетворень коефіцієнт дифузії вуглецю D за температур 100 та 200°С суттєво зростав. Збільшення кількості  $\gamma - \varepsilon - \gamma$  циклів від одного до ста призводило до стрімкого росту величини D (рис. 2, криві 1, 2). А результаті 100-500 циклів перетворень коефіцієнт збільшувався монотонно порівняно із першим циклом.

Для атомів заміщення дифузійний відпал фазонаклепаного сплаву призвів до проникнення атомів кобальту на макроскопічні віддалі (рис. 3). Наприклад, якщо після першого і сотого циклів перетворень глибина проникнення складала 12 мкм, то в результаті наступного відпалу за 325°С глибина значно зростала (рис. 3, криві 2, 3, 4).



Рис. 3. Концентраційний розподіл атомів ізотопу кобальту в сплаві Г18С2 після нанесення ізтопу без відпалу (1), та після одного (2), 100 (3) та 500 (4) циклів та наступного дифузійного відпалу за температури 325 °С.

Fig. 3. Concentration distribution of cobalt isotope atoms in the G18C2 alloy after isotope deposition without annealing (1), and after one (2), 100 (3) and 500 (4) cycles and subsequent diffusion annealing at a temperature of 325 °C.

Таким чином, суттєва інтенсифікація дифузії атомів кобальту циклічними γ-ε-γ-перетвореннями пов'язана із дією двох незалежних механізмів дифузії – атермічного і механізму термічної активації.

Основним механізмом інтенсифікації дифузії кобальту за рахунок термічно активованого механізму слід визнати прискорення дифузії в області дислокацій.

# 4. Висновки

Показано, що дифузія як атомів впровадження (на прикладі вуглецю), так і атомів заміщення (кобальт) циклічними γ–ε–γ мартенситними перетвореннями прискорюється в міру акумуляції внутрішніх напружень і накопичення дефектів кристалічної будови під час прямих та зворотніх МП.

Значне підвищення дифузійної рухливості атомів заміщення та впровадження циклічними  $\gamma$ -є- $\gamma$  мартенситними перетвореннями в залізомарганцевому сплаві Г18С2 відбувалося за рахунок дії двох незалежних механізмів – атермічного і термічноактивованого. Перший реалізувався в результаті зсувного характеру прямого  $\gamma$ -є і зворотного є- $\gamma$  перетворень і визначався власне перетворенням завдяки знакозмінним напруженням під час перебудови граток. Інший механізм реалізувався в процесі дифузійного відпалу фазонагартованого сплаву. В результаті термоциклування в ґратці накопичувались дефекти кристалічної будови – дислокації, низькокутові субмежі, хаотичні дефекти пакування, які були шляхами прискорення дифузії. При збільшенні ступеня фазового нагартування (до 500  $\gamma$ -є- $\gamma$  циклів) глибина проникнення атомів ізотопу суттєво зростала, але максимальний приріст коефіцієнта дифузії спостерігався за 100 циклів перетворень.

Формування системи дефектів кристалічної будови метастабільних сплавів циклічними мартенситними  $\gamma$ -є- $\gamma$  перетвореннями та результуюче значне підсилення дифузійної рухливості атомів впровадження та заміщення за низьких температур відкриває нові додаткові перспективи інтенсифікації способів хіміко-термічного оброблення. За рахунок попереднього фазового нагартування температура поверхневої металізації та цементації метастабільних залізомарганцевих сплавів може бути пониженою на кілька сотень градусів.

Розділити внесок різних дефектів у зміну дифузійних характеристик на основі отриманих результатів не представляється можливим. Проте можна зробити якісний висновок про інтервали  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$  циклування, в яких вклад різних дефектів у інтенсифікацію дифузії в процесі наступного дифузійного відпалу проявлявся максимально. Аналіз закономірностей накопичення кожного із різних типів дефектів будови показав, в яких інтервалах термоциклування проявлявся вплив певного типу дефектів. Дію дислокацій, генерованих оберненим  $\varepsilon - \gamma$  перетворенням, спостерігали після першого циклу. Такі дислокації можуть бути розподілені хаотично в гратці кожної із фазових складових. Їхній просторовий розподіл може мати характер дислокаційної сітки. Від характеру розподілу дислокацій залежить ступінь інтенсифікації дифузійних процесів. У випадку формування дислокаційної сітки дифузія атомів вутлецю відбувається переважно вздовж дислокаційних трубок, які складають безперервний дифузійний шлях, і не проходить у бездислокаційних ділянках об'єму. Коефіцієнт дифузії у цьому випадку значно переважає коефіцієнт дифузії за умови хаотичного розподілу дислокацій.

### Список використаної літератури:

1. Устинов А.И. Двойникование по системе {011} <011> мартенсита марганцевой стали / А.И. Устинов, Л.И. Лысак, В.Е. Данильченко, Ю.М. Полищук // ДАН СССР, Т. 224, №1, 1975, С. 76-79.

2. Бондар В.И. Кристаллическая структура мартенсита сплава H31/ В.И. Бондар, В.Ю. Данільченко, В.А.Охрименко // Физика металлов и металловедение Т.66, В.1, 1988, С. 157-161.

3. Сагарадзе В.В. Фазовый наклеп и образование нанокристаллического Fe-Ni – аустенита при мартенситных γ-α-γ превращениях / В.В. Сагарадзе, В.Е. Данильченко, Ф. Леритье. // Физика металлов и металловедение, 2001, Т. 92, N4, C. 57-70.

4. Кабанова И.Г. Обнаружение ε-фазы и ориентационные соотношения Хэдли-Брукса при α-γ-превращении в сплаве Fe-32%Ni / И.Г. Кабанова, В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, В.Е. Данильченко // Физика металлов и металловедение, 2011, Т. 112, № 4, С. 1-8.

5. Danilchenko V.E. Cyclic Martensitic Transformations Influence on the Diffusion of Carbon Atoms in Fe-18 wt.% Mn-2 wt.% Si Alloy/ V.E. Danilchenko, A.V. Filatov, V.F. Mazanko, V.E. Iakovlev // Nanoscale Research Letters, 2017,12:194. https://link.springer.com/article/10.1186/s11671-017-1978-z

6. Бевз В.П. Закономірності дифузії атомів вуглецю в нанофрагментованому залізонікелевому стопі / В.П. Бевз, В.Й. Бондар, Д.В. Верига, В.Ю. Данільченко, В.Ф. Мазанко // МиНТ, **2008**, т.30, №10, с.1307-1314.

7. Брик В.Б. Влияние фазовых превращений на диффузионную подвижность атомов в железомарганцевых и кобальтовых сплавах / Л.М. Кумок, Б.И. Николин, В.М. Фальченко // Металлы, №4, **1981**, С.131-135.

8. Миронов В.М. Диффузионные процессы в металлах и сплавах при мартенситных превращениях / Т.Ф. Миронова, Ю.Н. Коваль, Д.С. Герцрикен, В.В. Алексеева // Вестник СамГУ. **2006**. №3(43). С.134-145.

9. Коваль Ю.Н. Фазообразование при низких температурах в условиях мартенситных превращений со взрывной кинетикой / Д.С. Герцрикен, В.П. Бевз, В.М. Миронов, В.В. Алексеева, Т.В. Миронова // МиНТ, **2010**, Т.32, №10, С. 1293-1299.

10. Данільченко В.Ю. Фізичні принципи формування нанокристалічного аустеніту залізо нікелевих сплавів за допомогою циклічних мартенситних перетворень // МиНТ, 2008. Т30, №10, С. 1395-1411.

11. Лариков Л.Н. Диффузионные процессы в наноматериалах // МиНТ, 1995. Т.17, №1. С.3-29.

### **References:**

1. Ustinov, A. I., Lysak, L. I., Danilchenko, V. E., & Polishchuk, Yu. M. (1975). Twinning on the {011}<011> system in the martensite of manganese steel. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 224(1), 76–79.

2. Bondar, V. I., Danilchenko, V. Yu., & Okhrimenko, V. A. (1988). Crystal structure of martensite in N31 alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 66(1), 157–161.

3. Sagaradze, V. V., Danilchenko, V. E., & L'Heritier, Ph. (2001). Transformationinduced hardening and formation of nanocrystalline Fe-Ni austenite during  $\gamma - \alpha - \gamma$ transformations. *Physics of Metals and Metallography*, 92(4), 371–385.

4. Kabanova, I. G., Sagaradze, V. V., Kataeva, N. V., & Danilchenko, V. E. (2011). Detection of  $\varepsilon$ -phase and Hadley–Brooks orientation relationships during  $\alpha$ – $\gamma$  transformation in Fe–32%Ni alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 112(4), 1–8.

5. Danilchenko, V. E., Filatov, A. V., Mazanko, V. F., & Iakovlev, V. E. (2017). Cyclic martensitic transformations influence on the diffusion of carbon atoms in Fe–18 wt.% Mn–2 wt.% Si alloy. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 194. <u>https://doi.org/10.1186/s11671-017-1978-z</u>

6. Bevz, V. P., Bondar, V. I., Veryha, D. V., Danilchenko, V. Yu., & Mazanko, V. F. (2008). Regularities of carbon atom diffusion in nanofragmented iron–nickel alloy. *Materials Science and Technology*, 30(10), 1307–1314.

7. Kumok, L. M., Nikolin, B. I., & Falchenko, V. M. (1981). Influence of phase transformations on diffusion mobility of atoms in iron–manganese and cobalt alloys. *Metally*, (4), 131–135.

8. Mironova, T. F., Koval, Yu. N., Gertsriken, D. S., & Alekseeva, V. V. (2006). Diffusion processes in metals and alloys during martensitic transformations. *Bulletin of Samara State University*, (3), 134–145.

9. Gertsriken, D. S., Bevz, V. P., Mironov, V. M., Alekseeva, V. V., & Mironova, T. V. (2010). Phase formation at low temperatures under martensitic transformations with explosive kinetics. *Materials Science and Technology*, 32(10), 1293–1299.

10. Danilchenko, V. Yu. (2008). Physical principles of nanocrystalline austenite formation in iron–nickel alloys by cyclic martensitic transformations. *Materials Science and Technology*, 30(10), 1395–1411.

11. Larikov, L. N. (1995). Diffusion processes in nanomaterials. *Materials Science and Technology*, 17(1), 3–29.

#### V.E. Iakovlev

Candidate of Phisical and Mathematical Sciences, Researcher, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, Kyiv 03680, Ukraine, zvik8883@gmail.com

# PHASE HARDENING INFLUENCE ON THE DIFFUSION CHARACTERISTICS OF CARBON AND COBALT IN FERROMANGANESE ALLOYS

Martensitic transformation (MT) is the main type of phase transformations in solids and is characterized by a number of features that distinguish it from other phase transformations. It is characteristic of many alloys (based on Fe, Cu, Au, Ag, Co, Ti). The main features that unite all martensitic transformations into one group are diffusionlessness, regular movement of atoms, cooperativity and directionality of such movements in the process of restructuring the crystal lattice of the initial phase. MT is a powerful tool for creating materials with a wide range of new properties, primarily diffusional.

As a result of cyclic martensitic transformations (CMT) in metastable alloys, linear and planar defects of the crystal structure (dislocations, packing defects, subgrain and nanograin boundaries) are generated. In the region of such defects, the diffusion mobility of insertion atoms at low temperatures increases by orders of magnitude. Thus, in metastable iron-based alloys, the idea of increasing the intensification of low-temperature diffusion mobility in order to control diffusion processes that form useful properties can be implemented due to the internal factor of the MT without using any high-energy actions. Acceleration of the diffusion of insertion atoms due to  $\gamma - \alpha - \gamma$  (fcc-bcc-fcc) MT has been shown experimentally. The influence of  $\gamma - \varepsilon - \gamma$  (fcc-gcc-fcc) MT on diffusion processes in alloys with low packing defect energy still remains practically unstudied.

A new stage in the development of methods for processing metallic materials using diffusion processes may be the practical implementation of the possibility of increasing the diffusion mobility of atoms, in particular at low, technologically convenient temperatures. In view of this, the problem of a significant, by orders of magnitude, increase in the diffusion coefficient in metallic systems is of a pronounced fundamental nature. It can be solved by using the strong dependence of diffusion characteristics on the sizes of structural and substructural elements and the main types of defects in the crystal structure.

The diffusion mobility of insertion atoms (for example, carbon) in metastable ironbased alloys increased as internal stresses accumulated and crystal defects accumulated during cyclic  $\gamma - \varepsilon - \gamma$  martensitic transformations. The main increase in the diffusion coefficient and the decrease in the diffusion activation energy were observed at the thermal cycling stage, when the maximum increase in the density of crystal defects was recorded. It is shown that cyclic  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$  martensitic transformations significantly increase the diffusion mobility of cobalt and carbon atoms. The difference in the increase in the depth of carbon penetration increased with increasing the number of transformation cycles, but to a certain extent. Optimal conditions for carrying out this type of processing were found based on available experimental data, which also gave impetus to conducting additional research in the search for the least energy-consuming machining modes.

Acceleration of the CMT diffusion of the cobalt and carbon atoms at low processing temperatures opens up the possibility of significantly optimizing processing modes and reducing the cementation temperature of metastable ferromanganese and ferronickel alloys to save resources and energy costs.

The article is a review of previously obtained data, general conclusions are made regarding the diffusion characteristics of substitutional and insertion atoms for the case of iron-manganese alloys.

**Keywords:** martensitic transformation, diffusion, phase hardening, radioactive isotope method, crystal structure defects, phase transition.

Одержано редакцією 02.11.2023. Прийнято до друку 06.12.2023. ORCID: 0000-0002-8951-2058

# А. В. Тітова

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, 18031, б-р Шевченка, 81, м. Черкаси, Україна titova.anastasiya@vu.cdu.edu.ua

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-81-100

PACS: 66.30.-h, 07.05.Tp, 64.70.D-

# УЗАГАЛЬНЕННЯ МЕТОДУ SKMF НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ СПЛАВІВ

Мета роботи: сформулювати базові ідеї узагальненого методу SKMF (GSKMF) та його застосування до проблеми кристалізації сплавів.

Методика: речовина у нашій моделі представлена у вигляді комірок фазового поля, що відповідають коміркам Вігнера-Зейтца кристалічної гратки ГЦК; в обох станах, і в рідкому, і у твердому, на одну комірку в середньому припадає один атом, а відмінність між станами полягає у різних значеннях параметра кристалічного порядку комірки (<0.5 для твердого і >0.5 для рідкого стану), від якого залежать, зокрема, і енергії міжатомної взаємодії.

Результати. Нами було розроблено узагальнений стохастичний кінетичний метод середнього поля (GSKMF) та застосовано його до простих випадків ізотермічної однорідної і неоднорідної кристалізації та неізотермічної неоднорідної кристалізації. Результати моделювання було порівняно з експериментальними даними і даними моделювання методом молекулярної динаміки, після чого було підібрано параметри моделі, які дають значення швидкості фронту кристалізації близькі до експериментальних. Вивчено можливість евтектичної кристалізації шляхом спінодального розпаду перехідного нестійкого твердого розчину.

Висновки. Розроблений метод GSKMF перевірено на випадках гомогенної та гетерогенної кристалізації однокомпонентного розплаву за сталої температури, а також з урахуванням тепла, що виділяється під час кристалізації. Було здійснено спробу застосування розробленого методу до евтектичної кристалізації бінарного розплаву, та виявлено можливість існування альтернативного механізму евтектичної кристалізації (шляхом спінодального розпаду перехідного нестійкого твердого розчину).

Ключові слова: метод фазового поля, стохастичний кінетичний метод середнього поля, параметр кристалічного порядку, дифузія, кристалізація.

# 1. Вступ

Стохастичний кінетичний метод середнього поля (SKMF) був розроблений для моделювання контрольованих дифузією процесів у твердих бінарних або багатокомпонентних сплавах [1-9]. Цей метод послуговується «жорсткою решіткою» вузлів кристалічної гратки, і лише ймовірність перебування атомів у вузлах цієї решітки змінюється у часі, що робить неможливим пряме моделювання рідини цим методом.

З іншого боку, застосовний до моделювання рідини, класичний метод фазового поля представляє речовину у вигляді комірок фазового поля, що характеризуються певною величиною параметра кристалічного порядку [10]. Цей параметр змінюється неперервно, утворюючи між рідкою і твердою фазами перехідний прошарок певної товщини, який не є ні рідким, ні твердим. Це, в свою чергу, заважає моделюванню процесів на атомному масштабі. Пізніше цей метод було узагальнено на випадок нуклеації у переохолодженій рідині [11-12].

Ми ж, спираючись на вищезгадані підходи, пропонуємо власний спосіб моделювання переходів рідина/кристал, який буде описано далі.

#### 2. Модель та методи

Ідею узагальненого стохастичного кінетичного методу середнього поля (GSKMF) було стисло описано у [13]. За його основу взято комбінацію двох підходів: (1) фазового поля (PF) [10] для кристалізації та (2) атомістичного стохастичного кінетичного методу середнього поля (SKMF) [1-9] для бінарних та багатокомпонентних сплавів. На відміну від звичного методу фазового поля, у якому комірки помітно більші за атомні розміри, в нашому методі це не так. А саме, комірки фазового поля у нашій моделі за розміром відповідають коміркам Вігнера-Зейтца кристалічної гратки ГЦК. Коли параметр фазового поля наближається до стану «кристал» (тобто прямує до нуля), то центри цих комірок представляють собою вузли реальної кристалічної гратки. В інших випадках (коли параметр фазового поля наближається до стану «рідина» (тобто прямує до одиниці), комірки просто мають атомний об'єм і ми продовжуємо рахувати, що на одну комірку припадає (в середньому) один атом, а кількість найближчих сусідів зберігається (в нашому випадку 12) - і це є одним із основних наближень моделі. При цьому взаємодія між сусідніми атомами залежить від фазового стану і представляється як суперпозиція енергій взаємодії у базових (кристалічному і рідкому) станах. Енергії парної взаємодії V<sub>AA</sub>, V<sub>AB</sub>, V<sub>BA</sub>, та V<sub>BB</sub> у нашій моделі виражаються наступним рівнянням:

$$V_{mn} = V_{mn}^{s} \left( 1 - \frac{\varphi(i) + \varphi(i')}{2} \right) + V_{mn}^{l} \left( \frac{\varphi(i) + \varphi(i')}{2} \right), \tag{1}$$

де m і n – сорти атомів, що взаємодіють, *i* та *i* ′ – координати їхніх комірок.

Модель має в своїй основі три рівняння:

1) еволюції параметра кристалічного порядку 
$$\varphi$$
  
 $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = M_{\varphi} \{ \varepsilon_{\varphi}^{2} T s_{\varphi}^{2} \nabla^{2} \varphi - wT g'(\varphi) - p'(\varphi) (f_{L}(T) - f_{S}(T)) \},$  (2)

де  $f_L(T)$ ,  $f_S(T)$  – густини вільних енергій у чистому рідкому ( $\varphi = 1$ ) та чистому твердому ( $\varphi = 0$ ) стані відповідно,  $\varepsilon_{\varphi}^2 = \frac{6\sqrt{2}\gamma_{A,B}\delta_{A,B}}{T_{A,B}}$ ,  $w_{A,B} = \frac{6\sqrt{2}\gamma_{A,B}}{\delta_{A,B}T_{A,B}}$ ,  $w(c) = (1-c)w_A + cw_B$ ,  $g(\varphi) = \frac{1}{4}\varphi^2(1-\varphi)^2$  – функція з мінімумами, що відповідають стабільній або метастабільній твердій і рідкій фазі,  $p(\varphi) = \varphi^3(10 - 15\varphi + 6\varphi)^2$  – функція, що відповідає розмитому інтерфейсу кристал/рідина і безперервному виділенню вільної енергії під час перетворення твердого тіла в рідину [10];

2) перерозподілу температури, що враховує тепло, яке виділяється під час кристалізації

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_t \nabla^2 T - \frac{\Delta H^{at}}{3k_B} p'(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \qquad (3)$$

де  $\Delta H^{at}$ – ентальпія плавлення на атом;

3) перерозподілу концентрацій

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\sum_{i'=1}^{12} c_A(i) c_B(i') \Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(i')) \\ &+ \sum_{i'=1}^{12} c_B(i) c_A(i') \Gamma_{AB}(A(i') \leftrightarrow B(i)) . \end{aligned}$$
(4)

Частоти обмінів атомів, що входять у рівняння (3) мають наступний вигляд:

$$\Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(i')) = \nu_0 exp\left(-\frac{E^s - (E_A(i) + E_B(i'))}{kT(i)}\right),\tag{5}$$

де  $E_A(i) = \sum_{in=1}^{12} (c_A(in)V_{AA} + c_B(in)V_{AB}), E_B(i') = \sum_{in'=1}^{12} (c_A(in')V_{BA} + c_B(in')V_{BB}).$ 

З урахуванням рівнянь (1),(5) маємо нелінійну залежність для ймовірностей перебування атомів у комірках решітки (частоти обмінів експоненційно залежать від енергій, а енергії є лінійними функціями ймовірностей).

Отож, узагальнивши метод SKMF на випадок кристалізації та доповнивши його врахуванням тепла, що виділяється під час кристалізації, ми отримали новий метод, можливості якого ми вивчали крок за кроком, аналізуючи окремі прості випадки. А саме: кристалізацію однокомпонентних розплавів та бінарних евтектичних розплавів, у яких компоненти мають однаковий тип кристалічної гратки та додатню енергію змішування у твердому стані. Ця енергія змішування за відсутності рідкої фази давала б купол розпаду з вершиною вище температури евтектики.

#### 3. Результати та обговорення

# 3.1. Ізотермічна кристалізація чистого (однокомпонентного) розплаву

У випадку ізотермічної кристалізації однокомпонентного розплаву нам потрібно розв'язати лише одне рівняння (2), взяте з моделі фазового поля [10] та застосоване до «комірки», що містить лише один вузол кристалічної гратки.

#### 3.1.1. Однорідний випадок

Цей випадок має теоретичний сенс, оскільки він описує рівномірне перетворення кристалізації/плавлення одночасно в загальному об'ємі без утворення та зростання зародків. Зокрема,  $\nabla^2 \varphi = 0$ , тому

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -M_{\varphi} \{ wTg'(\varphi) + p'(\varphi)(f_L(T) - f_S(T)) \}$$
(6)

Перший доданок у правій частині рівняння (6),  $-M_{\varphi}wTg'(\varphi)$ , прагне стабілізувати тверду фазу, коли  $\varphi < 0.5$ , і прагне стабілізувати рідку фазу, коли  $\varphi > 0.5$ . Другий доданок у правій частині рівняння (6),  $-M_{\varphi}p'(\varphi)(f_L(T) - f_S(T))$  прагне перетворити рідину на тверду речовину (змістити параметр порядку до нуля) при температурах, нижчих за  $T_{melt}$  (коли  $f_L(T) - f_S(T) > 0$ ), і прагне перетворити тверду речовину в рідину (змістити параметр порядку до 1) при температурах, вищих за  $T_{melt}$  (коли  $f_L(T) - f_S(T) > 0$ ).

Розглянемо випадок  $T < T_{melt}$  (коли  $f_L(T) - f_S(T) > 0$ ). У цьому разі обидва доданки в правій частині рівняння (6) зміщують параметр порядку до нуля, коли  $\varphi < 0.5$ , але вони конкурують між собою, коли  $\varphi > 0.5$ . Таким чином, можна очікувати існування порогу: при  $\varphi_0 < \varphi_{threshold}$  перемагає стабільна тверда фаза (термодинамічно вигідна фаза) і відбувається рівномірна кристалізація, а при  $\varphi_0 > \varphi_{threshold}$  рідка фаза (менш вигідна, але метастабільна фаза) перемагає, і система залишається в рідкому стані (рис. 1).

Ми чисельно оцінили поріг  $\varphi_{threshold}$  за різних температур для параметрів Си, поданих у [10]:





Puc.1. Типові часові залежності для параметра кристалічного порядку  $\varphi$  з початковою величиною (a) вищою та (b) нижчою за порогове значення. Fig.1. Typical time dependencies for crystalline order parameter with initial magnitude (a) higher and (b) lower than the threshold value.

Оцінимо залежність порогового параметра кристалічного порядку  $\varphi$  від об'ємної рушійної сили кристалізації та характеристики натягу інтерфейсу w. Поріг відповідає зміні знака в правій частині рівняння (2) для випадку однорідної системи, коли  $\nabla^2 \varphi = 0$ :

$$wTg'(\varphi) + p'(\varphi)(f_L(T) - f_S(T)) = 0,$$
(7)

або

$$\frac{g'(\varphi)}{p'(\varphi)} = -\frac{\left(f_L(T) - f_S(T)\right)}{wT}.$$
Враховуючи, що  $p'(\varphi) = 120g(\varphi)$ , отримуємо:  

$$\frac{g'(\varphi)}{p'(\varphi)} = \frac{1}{60} \frac{1 - 2\varphi}{\varphi \cdot (1 - \varphi)}.$$
Годі умова для порогового значення:  
 $1 - 2\varphi^{threshold}$ 

$$\frac{1-2\varphi}{\varphi^{threshold}(1-\varphi^{threshold})} = -b$$

де  $b = 60 \frac{f_L(T) - f_S(T)}{wT}$ 

Відповідне квадратне рівняння дає один розв'язок, менший за 1:

$$\varphi^{threshold} = \frac{b - 2 + \sqrt{4 + b^2}}{2b} \tag{8}$$

Можемо бачити, що теоретична залежність порогового параметра порядку від температури дуже близька до наших чисельних результатів при температурах 1250 К, 1300 К і 1350 К (рис. 2).



Рис.2. Порогове значення параметра порядку як функція температури для термодинамічних параметрів Си Fig.2. Threshold value of order parameter as a function of temperature for the thermodynamic parameters of Cu

# **3.1.2.** Введення шуму в кінетичні рівняння для параметра кристалічного порядку

Відповідно до основної ідеї флуктуаційно-дисипаційної теореми (FDT), у кінетичне рівняння слід ввести шум параметра кристалічного порядку:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = M_{\varphi} \{ \varepsilon_{\varphi}^{2} T s_{\varphi}^{2} \nabla^{2} \varphi - wTg'(\varphi) - p'(\varphi)(f_{L}(T) - f_{S}(T)) \} + \zeta$$
(9)  

$$TyT \zeta = \sqrt{\frac{k_{B}T \cdot M_{\varphi}}{dt \cdot \Omega}} \cdot \sqrt{2 \cdot ln \frac{1}{random}} \cdot \cos\left(2\pi \cdot random\right) [14].$$

У випадку переохолодження рідини шум допомагає подолати бар'єр навіть при  $\varphi_0 > \varphi_{threshold}$ .

Типову залежність середнього параметра порядку від часу під час кристалізації з шумом показано на рис.3.



Рис.3. Типова залежність від часу параметра кристалічного порядку, усередненого по всій системі, при температурі 1100 К. Тут ми використали перенормовану рухливість  $M_{\varphi} = 57 \frac{M^3}{Д_{K+c}}$  (підігнану під швидкість кристалізації) замість  $M_{\varphi} = 0.25 \frac{M^3}{Д_{K+c}}$ , використаної у [10]

Fig.3. Typical time dependence of order parameter averaged over all system, at the temperature 1100 K. Here we used the renormalized mobility  $M_{\varphi} = 57 \frac{m^3}{J \cdot s}$  (fitted to velocity of crystallization) instead of  $M_{\varphi} = 0.25 \frac{m^3}{J \cdot s}$  used in [10]

Оцінимо характерний час кристалізації за різних температур. За час кристалізації приймемо час перетину усередненим параметром кристалічного порядку  $\varphi$  рівня 0.5. Як можна бачити з рис.4, обернений час кристалізації з шумом  $\frac{1}{t_{cryst}}$  пропорційний переохолодженню  $\Delta T$ .



Рис.4. Залежність оберненого часу кристалізації з шумом  $\frac{1}{t_{cryst}}$  від переохолодження  $\Delta T$ .

Fig.4. Dependence of inverse crystallization-by-noise time  $\frac{1}{t_{cryst}}$  on overcooling  $\Delta T$ 

#### 3.1.3. Оцінка стаціонарного профілю ф(z) за рівноваги фаз кристал-рідина

За температури рівноваги вільна енергія твердої та рідкої фаз однакова, а межа розділу нерухома і стабільна. Тому рівняння (2) зводиться до наступного звичайного диференціального рівняння:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{w}{\varepsilon_{\varphi}^2 s_{\varphi}^2} g'(\varphi) \tag{10}$$

У випадку плоскої поверхні розділу, перпендикулярної до осі Z, отримуємо:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = ag'(\varphi) = a\left(\varphi^3 - \frac{3}{2}\varphi^2 + \frac{1}{2}\varphi\right),$$

де  $a = \frac{w}{\varepsilon_{\varphi}^2 s_{\varphi}^2}$ .

Стандартний розв'язок диференціального рівняння з граничними умовами  $\phi \rightarrow 0$  при  $z \rightarrow -\infty$  і  $\phi \rightarrow 1$  при  $z \rightarrow +\infty$  має наступний вигляд:

$$\varphi = \frac{exp(\sqrt{\frac{a}{2}(z-z_0))}}{1+exp(\sqrt{\frac{a}{2}(z-z_0))}},$$
(11)

де  $z_0$  – це «центр мас» інтерфейсу.

Таким чином, характерна напівширина дорівнює  $l_{theor} = \sqrt{\frac{2}{a}}$ . При обраних нами параметрах це близько 1.4 нм.

Ми перевірили цей теоретичний профіль, безпосередньо чисельно розв'язуючи рівняння (2) і наближаючи чисельний розв'язок за допомогою аналітичного рівняння (11) з різними значеннями l. Мінімальне відхилення від теоретичного профілю отримано при l = 7 міжплощинних відстаней, що дуже близько до  $l_{theor}$  з параметрами міді.

# 3.1.4. Неоднорідний випадок: нуклеація

Відповідно до класичної теорії нуклеації, критичний радіус кристалічного зародка (якщо знехтувати грануванням і вважати зародок сферичним) у рідині при фіксованому переохолодженні визначається рівнянням:

$$R_{cryt} = \frac{2\gamma}{f_L(T) - f_S(T)} \tag{12}$$

Нехай температура Т переохолодженої рідкої міді становить 1200 К. Рівняння (12) дає  $R_{cryt} = 2.17$  нм. Тож ми сформували два сферичних зародка з радіусами 2 нм і 3 нм, надавши початковому профілю параметра кристалічного порядку ступінчастого вигляду з  $\varphi = 0$  всередині зародка і  $\varphi = 1$  у рідині (звичайно, кожен зародок спочатку мав деякий рельєф, оскільки він був побудований на основі жорсткої ГЦК решітки). Очікувано, перший (докритичний) зародок зменшився і врешті-решт зник, а другий (надкритичний) – зростав, поки не досягнув стінок симуляційної коробки. На рис.5-6 продемонстровано етапи еволюції цих двох зародків: білим кольором позначено вузли з параметром порядку  $\varphi < 0.5$ . Насправді, видимі межі надкритичного зародка спочатку дещо звужувалися, а потім почали рости. Ймовірніше за все, це тому, що ми не врахували рівноважну ширину інтерфейсу у початкових умовах.



*Puc.5. Зменшення та зникнення докритичного зародка Fig. 5. Shrinkage and disappearance of the undercritical seed* 



*Puc.6. Picm надкритичного зародка Fig. 6. Growth of the overcritical seed* 

# 3.1.5. Неоднорідний випадок: швидкість кристалізації

Фіксуємо переохолодження та обираємо початковий профіль параметра порядку, що відповідає рівноважному інтерфейсу. Далі чисельно розв'язуємо рівняння (2), припускаючи, що температура є постійною в просторі та часі (наразі нехтуємо виділенням тепла через зміну параметра порядку в кінетиці кристалізації). При постійній температурі T = 1300 К фронт кристалізації рухається з майже постійною швидкістю 16 см/с (див. рис.7). При цьому форма профілю інтерфейсу змінюється незначно.



Рис.7. Кінетика руху фронту кристалізації за постійної температури 1300К і рухливості  $M_{\varphi} = 0.25 \frac{M^3}{Д \times c}$ , взятої з [10] Fig.7 Kinetics of crystallization front movement at constant temperature 1300K at kinetic order parameter  $M_{\varphi} = 0.25 \frac{M^3}{1 \cdot s}$ , taken from [10]

Залежність швидкості кристалізації від переохолодження виявилася майже лінійною в діапазоні переохолодження 40-150 К.



Рис.8. Залежність швидкості кристалізації від переохолодження за постійної температури 1300 К та рухливості  $M_{\varphi} = 0.25 \frac{M^3}{Дж \cdot c}$ , взятої з [10] Fig.8. The dependence of crystallization velocity on supercooling at constant temperature 1300K at kinetic order parameter  $M_{\varphi} = 0.25 \frac{m^3}{J \cdot s}$ , taken from [10]

Тепер проаналізуємо наш вибір рухливості для кінетики параметра порядку. У [15] проведено молекулярно-динамічне моделювання кристалізації міді при постійному переохолодженні в ізотермічних умовах. Ці моделювання також дають лінійну залежність швидкості фронту кристалізації від переохолодження (для відносно невеликого переохолодження менше 100 К). А саме,

$$v = \mu \Delta T = \mu (T_M - T),$$
  
 $\mu = 0.46 \frac{M}{c \cdot K}.$ 

Значення µ з наших даних на рис.6 становить  $0.002 \frac{M}{c \cdot K}$ . Це означає, що кінетичний коефіцієнт  $M_{\varphi}$ , взятий з [10], повинен бути перемасштабований. А саме, результати нашої моделі збігаються з результатами молекулярної динаміки (MD), якщо покласти  $M_{\varphi} \approx 57 \frac{M^3}{D_K \cdot c}$ .

Це дійсно велике значення рухливості для параметра порядку створює нову проблему. З рівняння (2) за температури рівноваги нехтуючи членом, пропорційним g'( $\varphi$ ), можна отримати дифузійне рівняння для параметра порядку з «коефіцієнтом дифузії параметра порядку»  $M_{\varphi} \varepsilon_{\varphi}^2 T s_{\varphi}^2$ :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = (M_{\varphi} \varepsilon_{\varphi}^2 T s_{\varphi}^2) \nabla^2 \varphi$$

Оцінимо цей «коефіцієнт дифузії параметра порядку»: при  $M_{\varphi} \approx 57 \frac{M^3}{Д_{\#} \cdot c}$ ,  $\varepsilon_{\varphi}^2 \approx 10^{-12} \frac{Д_{\#}}{M \cdot K}$ ,  $s_{\varphi}^2 = 1$ , T = 1000 K він становить близько  $10^{-7} \frac{M^2}{c}$ . Це на два порядки більше, ніж типовий коефіцієнт дифузії в рідині  $(10^{-9} \frac{M^2}{c})$  і на п'ять порядків більше, ніж коефіцієнт дифузії в твердому стані ( $\leq 10^{-12} \frac{M^2}{c}$ ). З іншого боку, це на два порядки менше, ніж типова теплопровідність.

Таким чином, наша задача в загальному випадку характеризується ієрархією характерних часів або, іншими словами, ієрархією швидкостей. Найшвидшим процесом є теплопровідність, дещо повільнішим – еволюція параметра порядку. Профіль концентрації змінюється ще повільніше.

За ідеєю Н. Боголюбова у випадку такої ієрархії необхідно ввести так званий скорочений опис (швидший процес описується в квазістаціонарному наближенні). Тут ми порівнюємо релаксацію параметра порядку та концентрації. У металевій системі релаксація параметра порядку відбувається швидше, ніж релаксація концентрації, тому її слід описувати у квазістаціонарному наближенні, що буде зроблено у розділі 3.4.

#### 3.2. Неізотермічна кристалізація

#### 3.2.1. Врахування тепловиділення і перерозподілу температури

Як правило, теплообмін і перерозподіл температури відбуваються набагато швидше, ніж рух атомів і фазові перетворення. Тому, щоб уникнути необхідності застосовувати дуже малі кроки по часу, ми можемо використовувати квазістаціонарне наближення для температури:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_t \nabla^2 T - \frac{\Delta H^{at}}{3k_b} p'(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial t} \approx 0$$
(13a)  
$$\nabla^2 T \simeq \frac{\Delta H^{at}}{3k_b D_t} (p(\varphi_{new}) - p(\varphi))$$
(13b)

Ми намагаємося чисельно розв'язати це рівняння стаціонарного стану за допомогою алгоритму типу Якобі. Перш за все, введемо різницеву форму дивергенції градієнта при фіксованій ГЦК решітці вузлів (комірок):

$$\nabla^2 T = div \left(grad(T)\right) = \frac{\oiint grad(\varphi)dS}{\Omega}$$

Тоді:

$$\oint grad(\varphi)dS = \sum_{i=1}^{12} \frac{T(in) - T(i,j,k)}{a/\sqrt{2}} \Delta S_1$$

Сума тут береться по 12 найближчим сусідам центрального вузла (i, j, k).  $\Omega = 12\Omega_1 \ (\Delta S_1 - площа кожної грані, \Omega_1 - об'єм кожної піраміди висотою <math>h = \frac{a}{2\sqrt{2}}$  з гранню площею  $\Delta S_1$  в основі):

$$\Omega_1 = \frac{1}{3} \frac{a/\sqrt{2}}{2} \Delta S_1$$

Тоді:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{a^2} \left( \sum_{i=1}^{12} T(in) - 12T(i, j, k) \right)$$
(14)

Об'єднавши рівняння (14) та (13) отримуємо наступне рівняння стаціонарного стану температури:

$$T(i,j,k) = \frac{1}{12} \{ \sum_{in=1}^{12} T(in) - \frac{a^2 \Delta H^{at}}{3k_b D_t} (p(\varphi_{new}) - p(\varphi)) \}$$
(15)

Швидкість перерозподілу температури зазвичай набагато вища, ніж швидкість кристалізації/плавлення. Тому одночасний розв'язок кінетичних рівнянь для температури та параметра порядку буде можливим лише за дуже малих кроків у часі, продиктованих умовою  $dt < \frac{a^2}{D_t}$ . Отже, ми повинні використовувати наближення квазістаціонарного стану для температури та чисельно розв'язати рівняння (15) за допомогою алгоритму Якобі. Таку ітераційну процедуру слід повторювати після кожного кроку в еволюції параметра порядку. При цьому розподіл температури на попередньому кроці по часу використовується як початкова ітерація на наступному кроці.

#### 3.2.2. Поширення плоского фронту

Тут ми враховуємо локальне нагрівання під час кристалізації. Розв'язуємо систему рівнянь для параметра порядку та температури, утримуючи температуру плавлення на рівні -∞ і постійне переохолодження на рівні +∞. Типові профілі параметра кристалічного порядку φ і температури Т показано на рис.9.



Рис.9. Кристалізація (переміщення фронту кристалізації) в неізотермічному зразку: (а) стаціонарний профіль кристалічного порядку, (b) стаціонарний профіль температури, (c) ілюстрація постійної швидкості фронту - лінійна залежність координати фронту від часу

Fig.9. Crystallization by moving crystallization front in non-isothermal sample: (a) steady profile of crystalline order, (b) - steady profile of temperature, (c) illustration of constant front velocity - linear dependence of front coordinate versus time

У цьому випадку швидкість фронту кристалізації залишається постійною в часі. Але величина цієї швидкості виявляється меншою, ніж без тепловиділення. Залежність цієї швидкості від переохолодження (рис.10) також залишається лінійною, але з меншим коефіцієнтом, ніж без тепловиділення. Ці чисельні експерименти можуть бути корисними для оцінки оптимального значення  $M_{\varphi}$  у кінетичному рівнянні для параметра кристалічного порядку.



Рис.10. Лінійна залежність швидкості фронту від переохолодження в неізотермічному зразку

Fig. 10. Linear dependence of front velocity on overcooling in non-isothermal sample

#### 3.3. Побудова фазової діаграми

# 3.3.1. Побудова фазової діаграми прямим термодинамічним методом (спільні дотичні)

Знаючи вільні енергії як функції температури та концентрації для всіх твердих і рідких фаз, ми можемо побудувати рівноважну фазову діаграму за допомогою стандартного методу спільних дотичних. Термодинамічні властивості срібла (компонент А) і міді (компонент В) взято з [16-17].

$$\begin{split} V_{AA}^{s} &= (115.3871 \cdot T - 3.30338 \cdot 10^{-3} \cdot T^{2} - 23.2782 \cdot T \cdot \ln(T) - 7234.04) / N_{A} \\ V_{BB}^{s} &= \left( 127.01565 \cdot T - 3.44749 \cdot 10^{-3} \cdot T^{2} + 4.925483 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3} \right. \\ &- 1.48406610^{-10} \cdot T^{4} + \frac{42308.2}{T} - 23.55055 \cdot T \cdot \ln(T) \right. \\ &- 7589.27 \right) / N_{A} \\ V_{AA}^{l} &= \frac{179.8877 \cdot T - 33.35 \cdot T \cdot \ln(T) - 3370.18}{N_{A}} \\ V_{BB}^{l} &= \frac{191.2084 \cdot T - 33.52 \cdot T \cdot \ln(T) - 2699.24}{N_{A}} \end{split}$$

Енергії змішування для твердих і рідких бінарних сплавів, апроксимовані як лінійні функції температури, було взято з [10]:

$$E_{mix}^{s} = \frac{\Omega_0^{s} + \Omega_1^{s}T}{2N_A}$$
$$E_{mix}^{l} = \frac{\Omega_0^{l} + \Omega_1^{l}T}{2N_A}.$$

Для кожної фіксованої температури концентраційну залежність вільної енергії було взято у наближенні регулярного розчину, але з урахуванням температурної залежності енергій взаємодії.

$$g^{s} = (V_{AA}^{s}(T) \cdot c + V_{BB}^{s}(T) \cdot (1 - c) + 2E_{mix}^{s}(T) \cdot c \cdot (1 - c)) + k_{B}T(c \cdot ln(c) + (1 - c) \cdot ln(1 - c)) g^{l} = (V_{AA}^{l}(T) \cdot c + V_{BB}^{l}(T) \cdot (1 - c) + 2E_{mix}^{l}(T) \cdot c \cdot (1 - c)) + k_{B}T(c \cdot ln(c) + (1 - c) \cdot ln(1 - c))$$

$$\frac{\partial g^s}{\partial c} = (V_{AA}^s(T) - V_{BB}^s(T) + 2E_{mix}^s(T) \cdot (1 - 2c)) + k_B T \cdot ln(\frac{c}{1 - c})$$
$$\frac{\partial g^l}{\partial c} = (V_{AA}^l(T) - V_{BB}^l(T) + 2E_{mix}^l(T) \cdot (1 - 2c)) + k_B T \cdot ln(\frac{c}{1 - c})$$

За температур вище евтектичної, спільні дотичні та відповідні рівноважні концентрації було розраховано шляхом мінімізації наступних квадратів відхилень:

$$\Delta_{L} = \left(\frac{\partial g^{s}}{\partial c}\Big|_{c_{1}} - \frac{g^{l}(c_{2}) - g^{s}(c_{1})}{c_{2} - c_{1}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial g^{l}}{\partial c}\Big|_{c_{2}} - \frac{g^{l}(c_{2}) - g^{s}(c_{1})}{c_{2} - c_{1}}\right)^{2}$$
$$\Delta_{R} = \left(\frac{\partial g^{s}}{\partial c}\Big|_{c_{4}} - \frac{g^{l}(c_{3}) - g^{s}(c_{2})}{c_{3} - c_{4}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial g^{l}}{\partial c}\Big|_{c_{3}} - \frac{g^{l}(c_{3}) - g^{s}(c_{4})}{c_{3} - c_{4}}\right)^{2}$$

Мінімальним значенням даних відхилень відповідають концентрації рівноважних рідин α і β (рис.11).



Рис. 11. Побудова спільних дотичних для температури вище евтектики (T = 1075 K). Жовті точки відповідають рівновазі між твердим розчином на основі срібла та рідким розчином, сині точки відповідають рівновазі між рідким розчином і твердим розчином на основі міді

Fig. 11. Common tangents construction for temperature above eutectic (T = 1075 K). Yellow dots correspond to the equilibrium between silver-based solid solution and liquid solution, blue dots correspond to the equilibrium between liquid solution and copper-based solid solution

Повторюючи цю процедуру для різних температур (включаючи пряму рівновагу між твердими розчинами при температурах нижче евтектичної), ми отримали фазову діаграму (рис.12).



Рис. 12. Фазова діаграма Ag-Cu, побудована методом спільних дотичних Fig. 12. Phase diagram of Ag-Cu constructed by common tangents method

#### 3.3.2. Побудова фазової діаграми методом дифузійних пар

Метод дифузійних пар спочатку був розроблений як експериментальна техніка для отримання фазових діаграм [18]. Ми використали цей метод в наших чисельних експериментах: беремо ступінчастий розподіл концентрації як початкову умову та моделюємо дифузію, доки система не дійде до іншого ступінчастого профілю концентрації. Кінцева сходинка відповідає коноді. При використанні цього методу важливо підібрати початкові концентрації та початкові довжини дифузійних пар так, щоб середня концентрація знаходилась у двофазній області.

Результати продемонстровано на рис.13. Рис.14 демонструє порівняння методу дифузійних пар (червоні точки) з результатами методу спільних дотичних (сині точки).



Рис. 13. Фазова діаграма Ag-Cu, побудована шляхом моделювання взаємодифузії в дифузійних парах

*Fig. 13. Phase diagram of Ag-Cu constructed by simulation of interdiffusion in diffusion couples* 



Puc. 14. Порівняння фазових діаграм, побудованих методом дифузійних пар (червоні точки) та методом спільних дотичних (сині точки) Fig. 14. Comparison of the phase diagrams constructed by diffusion couples' method (red dots) and the common tangents method (blue dots)

#### 3.3.3. Порівняння кінетичного та термодинамічного методів

З рис.14 можемо бачити, що два методи дають дещо різні результати. Ми вважаємо, що метод дифузійних пар у нашому моделюванні продемонстрував деякі проміжні композиції, які не відповідають істинній рівновазі. Оскільки метод дифузійних пар є кінетичним методом, ми маємо чисельно розв'язувати кінетичні рівняння зв'язку між кристалічним параметром порядку та концентраціями. Спочатку, коли ми використовували кінетичний коефіцієнт М<sub>о</sub> для параметра порядку з [10], часова еволюція параметра порядку виявилася набагато швидшою, ніж еволюція концентрації. Отже, щоб отримати розв'язок, ми маємо обрати дуже малий крок по часу, на якому еволюція концентрації відбувається дуже повільно. Тому ми штучно зменшили кінетичний параметр  $M_{\varphi}$  з надією, що це не змінить кінцевий результат (рівноважну концентрацію), який не повинен залежати від кінетики. Проте насправді це мало незначний вплив. Тому, щоб покращити ситуацію, тобто щоб досягти справжньої рівноваги, ми маємо дві можливості: дуже довге обчислення з малим кроком по часу квазістаціонарного або використання наближення для рівняння параметра кристалічного порядку.

#### 3.4. Квазістаціонарне наближення для параметра порядку

Квазістаціонарне наближення для параметра порядку:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = M_{\varphi} \{ \varepsilon_{\varphi}^{2} T s_{\varphi}^{2} \nabla^{2} \varphi - wTg'(\varphi) - p'(\varphi)(f_{L}(T) - f_{S}(T)) \} \approx 0$$

$$\nabla^{2} \varphi \simeq \frac{w}{\varepsilon_{\varphi}^{2} s_{\varphi}^{2}} g'(\varphi) + p'(\varphi) \frac{f_{L}(T) - f_{S}(T)}{\varepsilon_{\varphi}^{2} T s_{\varphi}^{2}}$$

$$\nabla^{2} \varphi = div \left( grad(\varphi) \right) = \frac{\bigoplus grad(\varphi) dS}{\Omega}$$
(16)

Застосовуючи це рівняння до об'єму примітивної комірки (комірки Вігнера-Зейтца), отримуємо:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{w}{\varepsilon_{\varphi}^2 s_{\varphi}^2} g'(\varphi) + p'(\varphi) \frac{f_L(T) - f_S(T)}{\varepsilon_{\varphi}^2 T s_{\varphi}^2}$$
(17)

Рівняння (17) взято за основу ітераційного алгоритму. А саме, стаціонарне рівняння параметра кристалічного порядку виражає нову ітерацію для функції φ у лівій частині рівняння (18) через попередню ітерацію:

$$\varphi(i,j,k) = \frac{1}{12} \left\{ \sum_{in=1}^{12} \varphi(in) - a^2 \left( \frac{w}{\varepsilon_{\varphi}^2 s_{\varphi}^2} g'(\varphi) + p'(\varphi) \frac{f_L(T) - f_S(T)}{\varepsilon_{\varphi}^2 T s_{\varphi}^2} \right) \right\}$$
(18)

У нашій моделі критерієм збіжності ми обрали значення середнього квадрату різниці між наступними ітераціями менше за  $10^{-4} \frac{3k_b}{\Delta H}$  на точку.

# 3.5. Перевірка можливості евтектичної кристалізації через спінодальний розпад перехідного нестійкого твердого розчину

Етап зародкоутворення під час евтектичної кристалізації досі недостатньо глибоко вивчений. Класична теорія нуклеації (СNT) базується на припущенні (зробленому Гіббсом), що зародок нової фази має ті ж властивості, що й макроскопічна (об'ємна) нова фаза, і вся різниця приписується енергії взаємодії між зародком і материнською фазою (матрицею). При евтектичній кристалізації різниця між концентрацією евтектичної рідини та концентрацією отриманих твердих фаз зазвичай велика. Імовірність таких великих флуктуацій дуже низька. А саме, ймовірність флуктуації концентрації  $\Delta c$  в об'ємі, що містить N атомів, пропорційна показнику  $exp(-N\frac{g' (\Delta c)^2}{2k_BT})$ .

Зародок має розмір не менше 1 нм і містить не менше кількох сотень атомів. Нехай N =500. Друга похідна вільної енергії для ідеального рідкого розчину дорівнює  $\frac{k_BT}{c(1-c)}$ . Для еквіатомного складу це приблизно  $4k_BT$ . Тоді ймовірність флуктуацій концентрації на 10% пропорційна показнику  $e^{-10}$ . Така низька ймовірність означає, що природа може знайти інший спосіб створення кристалів з відмінним складом. Ця ситуація схожа на проблему твердотільних реакцій на інтерфейсі між двома контактуючими матеріалами. Детальне дослідження початкових стадій твердотільних реакцій методом 3D атомної томографії (АРТ) показує, що у багатьох випадках утворенню кристалічних проміжних фаз передує утворення дуже тонкого невпорядкованого міжфазного прошарку. Розширення цього прошарку зрештою робить можливим зародження кристалічних фаз [19-20]. Кристалізація рідкого сплаву у дві кристалічні фази, які мають однакову гратку та W-подібну концентраційну залежність у твердому стані за умови відсутності рідкої фази, також може відбуватися через деякий перехідний стан.



Рис. 15. Два можливих випадки евтектичної кристалізації через спінодальний режим: (a) спінодальна область твердого розчину є менш сприятливою, ніж рідкий метастабільний розчин; (b) твердий розчин є вигіднішим за рідкий будь-якого складу Fig.15. Two cases of possible eutectic crystallization via the spinodal mode: (a) the spinodal region of the solid solution is less favorable than the liquid metastable solution; (b) the solid solution is more favorable than liquid at any composition

Дійсно, якщо початкового переохолодження достатньо для того, щоб верхня частина W-кривої була нижче кривої рідини (рис. 15(а)), тоді поліморфна кристалізація навіть без значних коливань концентрації дає початок спінодальному розпаду. Якщо верхня частина W-кривої знаходиться над кривою рідини (рис. 15(b)), можна все ще розглядати можливість флуктуації параметра порядку (локальна кристалізація без зміни складу, яка, перш ніж релаксувати назад, може розпастись, роблячи неможливим зворотнє розплавлення). Звісно, ми повинні оцінити та порівняти часові кореляції флуктуації параметра кристалічного порядку та характерний час спінодального розпаду. Замість флуктуацій концентрації, ми вивчаємо флуктуації структури, які є флуктуаціями параметра порядку φ. У випадку (а) ми очікуємо існування критичного зародка, що забезпечує кристалізацію одночасно зі спінодальним розпадом зростаючої кристалічної частини. У випадку (b) твердий стан є метастабільним, тому можна очікувати, що кристалізація буде успішною лише за умови, що спінодальний розпад у кристалічному зародку відбувається швидше, ніж релаксація з кристалічного стану назад у рідкий.

# 3.5.1. Гетерогенна нуклеація: надкритичний зародок твердого розчину в рідкій переохолодженій фазі

Ми розмістили кристалічний зародок (куб зі значенням параметра кристалічного порядку  $\varphi = 0$ )  $24a \times 24a \times 24a$  в переохолодженій рідині (зі значенням параметра кристалічного порядку  $\varphi = 1$ ) при T = 900 К. З часом кристалічна область розширювалась (рис.16(a)), а всередині неї відбувався спінодальний розпад (рис.16(b)).



Рис. 16. Надкритичний зародок: (а) профіль параметра кристалічного порядку вздовж осі z при фіксованих x, y після певного часу еволюції, (b) профіль концентрації всередині зростаючої кристалічної області

*Fig. 16. Overcritical seed: (a) order parameter profile along the z-axis at fixed x, y after some time of evolution, (b) concentration profile inside the growing crystalline region* 

# **3.5.2.** Гетерогенна нуклеація: докритичний зародок твердого розчину в рідкій переохолодженій фазі

Менший зародок кристалічної фази  $8a \times 8a \times 8a$  в переохолодженій рідині за тієї ж температури T = 900 К не зростав. Проте і не зменшувався: еволюція параметра кристалічного порядку від 0 до 1 відбувалась одночасно в усьому об'ємі зародка, тому всі вузли зародка перейшли у рідкий стан практично одночасно (рис.17(a, b)). Спінодальний розпад лише розпочався в цій кристалічній області, але не мав шансів на успіх (рис. 17(c, d)).



Рис. 17. Докритичний зародок: (a, c) профіль параметра кристалічного порядку вздовж осі z при фіксованих x, y після певного часу еволюції, (b, d) профіль концентрації Fig. 17. Undercritical seed: (a, c) order parameter profile along the z-axis at fixed x, y after some time of evolution, (b, d) concentration profile

# 4. Висновки

1. Шляхом поєднання підходу фазового поля до кристалізації та методу SKMF, нами було розроблено та перевірено узагальнений стохастичний кінетичний метод середнього поля (GSKMF).

2. Розроблений метод було застосовано до гомогенної та гетерогенної кристалізації однокомпонентного розплаву за сталої температури, а також з урахуванням тепла, що виділяється під час кристалізації.

3. Здійснено спробу застосування розробленого методу до евтектичної кристалізації бінарного розплаву.

4. Низька ймовірність флуктуацій концентрації на величину більше 10% (що необхідно для формування зародка результуючої твердої фази у евтектичному розплаві) вказує на можливість існування альтернативного механізму евтектичної кристалізації. Наше припущення, підтверджене чисельним експериментом, полягає в тому, що евтектична кристалізація може відбуватись шляхом утворення перехідного нестійкого твердого розчину з подальшим спінодальним розпадом.

# Подяки

Авторка вдячна професору А.М. Гусаку за постановку задачі, поради та зворотній зв'язок протягом усього процесу дослідження.

### Список використаної літератури:

1. Kryshtal A. Metal-induced crystallization of amorphous semiconductor films: Nucleation phenomena in Ag-Ge films / A. Kryshtal, S. Bogatyrenko, P. Ferreira // Appl. Surf. Sci. – 2022. – Vol. 606, – Р. 15487.– Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154873

2. Gusak A. M. Peculiarities of nucleation in the field of a concentration gradient of the binary system / A. M. Gusak // Ukr. J. Pdhys. – 1990. – Vol. 35, No. 5. – P. 725–729

3. Desré P. J. Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients / P. J. Desré, A. R. Yavari // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol. 64, No. 13. – P. 1533. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1533</u>

4. Desré P. J. Effect of sharp concentration gradients on the stability of a two- component amorphous layer obtained by solid state reaction / P. J. Desré // Acta Metall. Mater. – 1991. – Vol. 39, No. 10. – P. 2309–2315. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90013-Q</u>

5. Gusak A. M. On the description of solid state amorphizing reactions / A. M. Gusak, A. V. Nazarov // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – Vol. 4, No. 20. – Р. 4753. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/20/002</u>

6. Hodaj F. Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids / F. Hodaj, A. M. Gusak, P. J. Desre // Philos. Mag. A. – 1998. – Vol. 77, No. 6. – P. 1471–1479. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1080/01418619808214264</u>

7. Gusak A. M. Kinetics of nucleation in the concentration gradient / A. M. Gusak, F. Hodaj, A. O. Bogatyrev// J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13, No. 12. – P. 2767. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/302</u>

8. Hodaj F. Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility / F. Hodaj, A. M. Gusak // Acta Mater. – 2004. –Vol. 52, No. 14. – P. 4305–4315. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.047</u>

9. Stochastic Kinetic Mean Field model [Електронний ресурс] / [Z. ERDÉLYI, M. PASICHNYY, V. BEZPALCHUK та iн.] – Режим доступу: <u>http://skmf.eu/</u>

10. Rátkai L. Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: The effect of anisotropy / L. Rátkai, G. I. Tóth, L. Környei, T. Pusztai, L. Gránásy // J. Mater. Sci. – 2017.

– Vol. 52, No. 10. – Р. 5544–5558. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1007/s10853-017-0853-8</u>

11. Gránásy L. Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids–A review / L. Gránásy, G. I. Tóth, J. A. Warren, F. Podmaniczky, G. Tegze, L. Rátkai, T. Pusztai// Progress in Materials Science. – 2019. – Vol. 106. – Р. 100569. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.05.002

12. Wu W. Phase field benchmark problems for nucleation / W. Wu, D. Montiel, J. E. Guyer, P. W. Voorhees, J. A. Warren, D. Wheeler, O. G. Heinonen // Computational Materials Science. – 2021. – Vol. 193. – Р. 110371. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110371

13. Gusak A. Eutectic crystallization and melting in sharp concentration gradients / A. Gusak, A. Titova // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 158, No. 16. – Режим доступу: <u>https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/158/16/164701/2886908</u>

14. Elder K. Langevin simulations of nonequilibrium phenomena / K. Elder, H. Gould, J. Tobochnik // Computers in Physics. – 1993. – Vol. 7, No. 1. – Р. 27-33. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.4823138

15. Hoyt J. J. Kinetic phase field parameters for the Cu–Ni system derived from atomistic computations / J. J. Hoyt, B. Sadigh, M. Asta, S. M. Foiles // Acta materialia. – 1999. – Vol. 47, No. 11. – P. 3181-3187. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00189-5</u>

16. Arblaster J. W. Thermodynamic properties of copper / J. W. Arblaster // J. Phase Equilib. Diffus. – 2015. – Vol. 36. – Р. 422–444. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/s11669-015-0399-x

17. Arblaster J. W. Thermodynamic properties of silver / J. W. Arblaster // J. Phase Equilib. Diffus. – 2015. – Vol. 36. – Р. 573–591. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/s11669-015-0411-5

18. Kodentsov A. A. The diffusion couple technique in phase diagram determination / A. A. Kodentsov, G. F. Bastin, F. J. J. Van Loo // Journal of alloys and compounds. – 2001. – Vol. 320, No. 2. – P. 207-217. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01487-0</u>.

19. Pasichnyy M. O. Application of the critical gradient concept to the nucleation of the first-product phase in Co/Al thin films / M. O. Pasichnyy, G. Schmitz, A. M. Gusak, V. Vovk // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72, No. 1. – Р 014118. – Режим доступу: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014118

20. Schmitz G. Atom probe tomography: Studying reactions on top of the tip / G. Schmitz, C. Ene, V. Vovk // Advances in Science and Technology. – 2006. – Vol. 46. – Р. 126-135. – Режим доступу: <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.46.126</u>

#### **References:**

1. Kryshtal, A., Bogatyrenko, S., & Ferreira, P. (2022). Metal-induced crystallization of amorphous semiconductor films: Nucleation phenomena in Ag-Ge films. Applied Surface Science, 606, 154873. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154873</u>

2. Gusak, A. M. (1990). Peculiarities of nucleation in the field of a concentration gradient of the binary-system. UKRAINSKII FIZICHESKII ZHURNAL, 35(5), 725-729.

3. Desre, P. J., & Yavari, A. R. (1990). Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients. Physical review letters, 64(13), 1533. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1533</u>

4. P. J. Desré, "Effect of sharp concentration gradients on the stability of a twocomponent amorphous layer obtained by solid state reaction," Acta Metall. Mater. 39(10), 2309–2315 (1991). Retrieved from https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90013-Q 5. Gusak, A. M., & Nazarov, A. V. (1992). On the description of solid state amorphizing reactions. Journal of Physics: Condensed Matter, 4(20), 4753. Retrieved from https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/20/002

6. Hodaj, F., Gusak, A. M., & Desre, P. J. (1998). Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape. Philosophical Magazine A, 77(6), 1471-1479. Retrieved from https://doi.org/10.1080/01418619808214264

7. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Bogatyrev, A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. Journal of physics: Condensed matter, 13(12), 2767. Retrieved from https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/302

8. Hodaj, F., & Gusak, A. M. (2004). Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility. Acta materialia, 52(14), 4305-4315. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.047</u>

9. Stochastic Kinetic Mean Field model [Електронний ресурс] / [Z. ERDÉLYI, M. PASICHNYY, V. BEZPALCHUK та ін.] Retrieved from <u>http://skmf.eu/</u>

10. Rátkai, L., Tóth, G. I., Környei, L., Pusztai, T., & Gránásy, L. (2017). Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: the effect of anisotropy. Journal of Materials Science, 52, 5544-5558. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1007/s10853-017-0853-8</u>

11. Gránásy, L., Tóth, G. I., Warren, J. A., Podmaniczky, F., Tegze, G., Rátkai, L., & Pusztai, T. (2019). Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids–A review. Progress in Materials Science, 106, 100569. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.05.002

12. Wu, W., Montiel, D., Guyer, J. E., Voorhees, P. W., Warren, J. A., Wheeler, D., ... & Heinonen, O. G. (2021). Phase field benchmark problems for nucleation. Computational Materials Science, 193, 110371. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110371

13. Gusak, A., & Titova, A. (2023). Eutectic crystallization and melting in sharp concentration gradients. The Journal of Chemical Physics, 158(16). Retrieved from <a href="https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/158/16/164701/2886908">https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/158/16/164701/2886908</a>

14. Elder, K., Gould, H., & Tobochnik, J. (1993). Langevin simulations of nonequilibrium phenomena. Computers in Physics, 7(1), 27-33. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.4823138

15. Hoyt, J. J., Sadigh, B., Asta, M., & Foiles, S. M. (1999). Kinetic phase field parameters for the Cu–Ni system derived from atomistic computations. Acta materialia, 47(11), 3181-3187. Retrieved from https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00189-5

16. Arblaster, J. W. (2015). Thermodynamic properties of copper. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 36, 422-444. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1007/s11669-015-0399-x</u>

17. Arblaster, J. W. (2015). Thermodynamic properties of silver. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 36, 573-591. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1007/s11669-015-0411-5</u>

18. 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. Retrieved from <u>https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01487-0</u>.

19. Pasichnyy, M. O., Schmitz, G., Gusak, A. M., & Vovk, V. (2005). Application of the critical gradient concept to the nucleation of the first-product phase in Co' Al thin films. Physical Review B, 72(1), 014118. Retrieved from https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014118

20. Schmitz, G., Ene, C., Lang, C., & Vovk, V. (2006). Atom probe tomography: Studying reactions on top of the tip. Advances in Science and Technology, 46, 126-135. Retrieved from <a href="https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.46.126">https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.46.126</a>

# A. Titova

Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, 81 Shevchenko Blvd., UA-18031 Cherkasy, Ukraine titova.anastasiya@vu.cdu.edu.ua

# GENERALIZATION OF THE SKMF METHOD ON THE SOLIDIFICATION OF ALLOYS

We developed the generalized stochastic kinetic mean-field method (GSKMF) and applied it to simple cases of isothermal uniform and non-uniform crystallization and nonisothermal non-uniform crystallization. The simulation results were compared with experimental data and molecular dynamics simulation data. After this, we chose the model parameters that give values of the crystallization front velocity close to the experimental data. The possibility of eutectic crystallization by spinodal decomposition of a transient unstable solid solution was studied.

Conclusions: The developed GSKMF method was tested on cases of homogeneous and heterogeneous crystallization of a single-component melt at a constant temperature, as well as taking into account the heat released during crystallization. An attempt was made to apply the developed method to the eutectic crystallization of a binary melt, and the possibility of the existence of an alternative mechanism of eutectic crystallization (through the spinodal decomposition of a transient unstable solid solution) was found.

**Keywords:** phase field method, stochastic kinetic mean field method, order parameter, diffusion, crystallization.

Одержано редакцією 06.08.2023. Прийнято до друку 18.09.2023.

# Зміст

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНТАКТНОЇ ЗОНИ ОТРИМАНОЇ МЕТОДОМ	
ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО СПІКАННЯ МІДНИХ ПОРОШКІВ ПОКРИТИХ	
ОЛОВОМ	
Ю. В. Ніколенко	
В. В. Морозович	
А. Р. Гонда	
Ю. О. Ляшенко	3
КОРЕЛЯЦІЇ МІЖ КІНЕТИКОЮ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ І ФІЗИКО-	
ХІМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СУСПЕНЗІЇ ПРИ	
ГІДРОМЕХАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ НАНОПОЯСІВ ПЕНТАОКСИДУ	
ВАНАДІЮ У ПРОЦЕСІ ІНТЕНСИВНОГО ПЕРЕМІШУВАННЯ ВОДНИХ	
СУСПЕНЗІЙ ПОРОШКІВ ВИХІДНОЇ РЕЧОВИНИ	
Д. І. Коломієць	
М. О. Пасічний	15
МІЖДИСЦИПЛІНАРНИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЄКТ «ОБЧИСЛЕННЯ ЦЕНТРА	
МАС НАХИЛЕНОЇ СКЛЯНКИ З ВОДОЮ»	
А. В. Гончаренко	
С. В. Бабенко	25
СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ S – ДІОДІВ, ВИРОЩЕНИХ НА ОСНОВІ	
ФОСФІДУ ГАЛІЮ	
М. Б. Пінковська	
Д. П. Стратілат	
В. П. Тартачник	
М. Є. Чумак	37
МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ ПАТЕРНІВ ВПОРЯДКОВАНИХ	
ПРОМІЖНИХ ФАЗ ПРИ СПІВОСАДЖЕННІ БІНАРНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК	
А.М. Гусак	
С. Абакумов	49
ВПЛИВ ФАЗОВОГО НАГАРТУВАННЯ НА ДИФУЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
ВУГЛЕЦЮ І КОБАЛЬТУ В ЗАЛІЗОМАРГАНЦЕВИХ СПЛАВАХ	
В. С. Яковлев	72
УЗАГАЛЬНЕННЯ МЕТОДУ SKMF НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ СПЛАВІВ	
А. В. Тітова	81

# Content

STUDY OF THE CONTACT ZONE OBTAINED BY ELECTROSPARK SINTERING OF COPPER POWDERS COATED WITH TIN	
Yu V Nikolenko	
V V Morozovych	
A R Honda	
Yu O Lyashenko	3
CORRELATIONS BETWEEN THE KINETICS OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SUSPENSION DURING THE HYDROMECHANICAL SYNTHESIS OF VANADIUM PENTOXIDE NANOBELTS IN THE PROCESS OF INTENSIVE MIXING OF AQUEOUS SUSPENSIONS OF POWDERS OF THE STARTING MATERIAL.	
D. I. Kolomiiets	
M. O. Pasichnyy	15
"MASS CENTER CALCULATION OF A TILTED GLASS OF WATER" INTERDISCIPLINARY EDUCATIONAL PROJECT A V Honcharenko	
S V Babenko	25
SPECTRAL CHARACTERISTICS OF S - DIODES GROWN ON THE BASIS OF GALLIUM PHOSPHIDE M. B. Pinkovska D. P. Stratilat	23
V. P. Tartachnyk	27
M. Chumak	37
MODELING OF PATTERN FORMATION OF THE ORDERED INTERMEDIATE PHASES DURING CO-DEPOSITION OF BINARY THIN FILM A. M. Gusak	
S. Abakumov	49
PHASE HARDENING INFLUENCE ON THE DIFFUSION CHARACTERISTICS OF CARBON AND COBALT IN FERROMANGANESE ALLOYS	-
V.E. Iakovlev	72
GENERALIZATION OF THE SKMF METHOD ON THE SOLIDIFICATION OF ALLOYS A Titova	, _
	81

# ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія фізико-математичні науки №1. 2023

Відповідальний за випуск: Ляшенко Ю.О.

Відповідальний секретар: Сторожук Н.В.