

## Литература

1. Andrews K. W. Solidification ranges of steel [Текст] / K. W. Andrews. — A note submitted to the alloy phase diagram date Committee of the Metals Society, 1981. — 1—8 p.
2. Kagava A. Influence of alloying elements on temperature and composition for peritectic reaction in plain carbon steel [Текст] / A. Kagava, T. Okamoto. — Material science and technology. — Oktober, 1986. — V. 2. — № 10. — 997—1008 p.
3. Дефекты стали [Текст]: справочник / под ред. С. М. Новоженковой, М. И. Виноград. — М.: Металлургия, 1984. — 198 с.
4. Гедеон М. В. Термическая обработка валков холодной прокатки [Текст] / М. В. Гедеон, Г. П. Соболев, И. В. Паисов. — М.: Металлургия, 1973. — 344 с.

У даній роботі запропонована одновимір-  
на математична модель багатофазної дифу-  
зії в бінарній металевій системі. При побудові  
моделі було враховано вплив різниці парціаль-  
них мольних об'ємів компонентів системи на  
процеси міжфазової взаємодії.

**Ключові слова:** бінарна металева система,  
багатофазна дифузія, парціальний молярний об'єм.

В данной работе предложена одномерная  
математическая модель многофазной дифу-  
зии в бинарной металлической системе.  
При построении модели было учтено влияние  
различия парциальных мольных объемов ком-  
понентов системы на процессы межфазного  
взаимодействия.

**Ключевые слова:** бинарная металлическая  
система, многофазная диффузия, парциальный  
молярный объем.

In this work presented an one-dimensional  
mathematical model of multiphase diffusion in  
binary metal system. In constructing the model  
was taken into account the effect differences of  
partial molar volumes of components on the pro-  
cesses of interphase interaction.

**Keywords:** binary metal system, multiphase dif-  
fusion, partial molar volume.

УДК 004.942:539.219.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОФАЗНОЙ ДИФФУЗИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВЕ

Н. А. Красношлык

Аспирант\*

Контактный тел.: (0472) 36-13-55, 097-780-10-03

E-mail: wik007@ukr.net

А. О. Богатырёв

Кандидат физико-математических наук, доцент\*

Контактный тел.: (0472) 36-13-55

E-mail: a\_bogatyrev@ukr.net

\*Кафедра прикладной математики  
Черкасский национальный университет  
имени Богдана Хмельницкого

бул. Шевченко, 81, г. Черкассы, Украина, 18031

### 1. Введение

В современном производстве разнообразных изделий, приборов, оборудования, техники и аппаратуры достаточно широко используются чистые металлы и сплавы на их основе. В качестве исходного материала производства значительно чаще выступают металлические сплавы, при этом сфера их применения охватывает такие основные отрасли, как микро- и нанoeлектроника, машиностроение, судостроение, авиастроение, нефтегазовая и химическая промышленность, энергетика, строительство, ракетно-космическая техника.

Металлический сплав представляет собой сложный материал, полученный сплавлением или спеканием двух и более компонентов, которые являются металлами. В дальнейшем будем рассматривать бинарные соединения, состоящие из двух металлов, примерами таких систем могут быть Ag-Au, Al-Ni, Al-Ti, Cu-Zn, Al-Ni и многие другие. Сплавы имеют более сложное строение, чем чистый металл. В зависимости от количества фаз различают одно-, двух- и многофазные сплавы. С точки зрения материаловедения [1, 2] под фазой понимают однородную

часть сплава, обладающую одинаковым химическим составом, строением, а также свойствами и имеющую границы раздела с другими фазами, при переходе через которые свойства сплава резко изменяются. Таким образом, свойства двухкомпонентных металлических сплавов во многом определяются фазовым составом данной системы и происходящими фазовыми превращениями.

Изучение процессов межфазного взаимодействия в сплавах предполагает построение новых уточненных математических моделей, позволяющих исследовать широкий класс различных двухкомпонентных металлических систем. Целью данной работы является описание математической модели процесса взаимной диффузии в многофазной системе.

### 2. Применение двухкомпонентных металлических сплавов

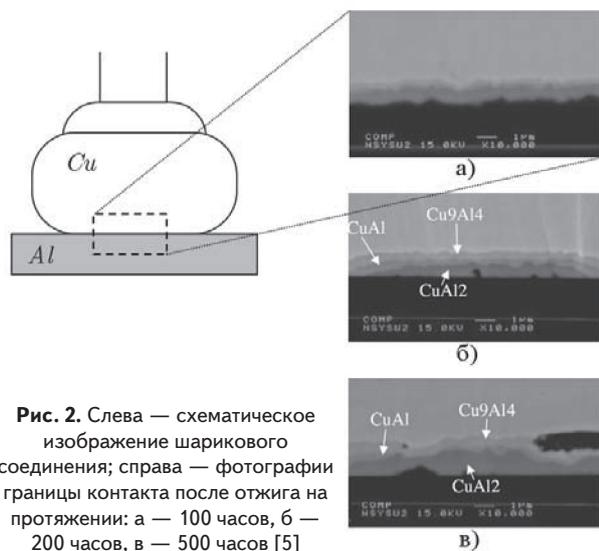
Как уже было отмечено, область применения металлических сплавов очень разнообразна. Наше исследование ограничивается многофазными двухкомпонентными

системами. Рассмотрим для примера технологический процесс, применяемый в полупроводниковой промышленности при микросварке проволочных выводов, где важную роль играет сплав Cu-Al. Из диаграммы состояний [3] известно, что его фазовый состав характеризуется наличием до пяти промежуточных фаз:  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Al}_3$ ,  $\text{CuAl}$  и  $\text{CuAl}_2$ . Взаимодействие промежуточных фаз данной системы определяет структурные свойства сплава, характеризующие надежность соединений, выполненных при помощи технологии шариковой микросварки (ball bonding). Принцип данной технологии заключается в том, что на концевом участке проволоки формируется шарик из меди, который затем приваривается к контактной алюминиевой площадке, как представлено на рис. 1.



**Рис. 1.** Соединения, выполненные при помощи технологии шариковой микросварки: а — фрагмент микросхемы с соединениями, б — вид шарикового соединения [4]

Интерес к детальному изучению технологии шариковой микросварки вызван в первую очередь бурным развитием микроэлектроники, где рассматриваемая технология используется при соединении полупроводникового кристалла с контактной подложкой для передачи электрического сигнала между ними. На рис. 2 представлено схематическое изображение шарикового соединения на контактной площадке и поперечное сечение границы контакта медного шарика и алюминиевой подложки после диффузионного отжига при температуре 205 °С на протяжении 100–500 часов. При этом снимки а, б, в показывают изменения со временем интерметаллических фаз  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{CuAl}$  и  $\text{CuAl}_2$ .



**Рис. 2.** Слева — схематическое изображение шарикового соединения; справа — фотографии границы контакта после отжига на протяжении: а — 100 часов, б — 200 часов, в — 500 часов [5]

Исследованию фазообразования в системе Cu-Al, описывающему шариковое соединение, посвящены много-

численные работы, например [6–8]. Следует отметить, что для выполнения подобных соединений вместо Cu используют также Au [9–11]. Поэтому для определения функциональных преимуществ Cu-Al или Au-Al соединений важным является изучение процессов изменения фазового состава данных систем в процессе эксплуатации.

### 3. Математическая модель многофазной диффузии

Процессы роста или угнетение промежуточных фаз при взаимной диффузии определяются изменениями, происходящими на микроскопическом уровне. Взаимная диффузия представляет собой обмен атомов в системе, приводящий к их перемешиванию. Теоретическим описанием данного процесса и сопутствующих эффектов служит классическая теория Даркена.

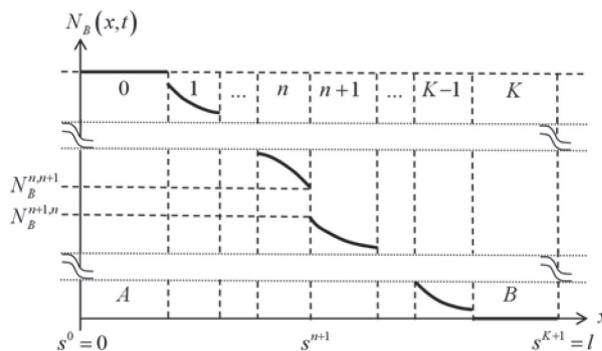
В рамках теории Даркена объем диффузионного образца предполагался постоянным. Однако для реальных металлических систем в процессе взаимной диффузии объем образца может изменяться [12]. Для обобщения данной теории предлагается учитывать парциальные мольные объемы каждого из компонентов системы, которые показывают, как изменится объем системы, взятой в бесконечно большом количестве при добавлении 1 моля данного компонента. Математическая модель многофазной диффузии без учета парциальных мольных объемов компонентов системы была рассмотрена в [13].

Рассмотрим одномерную математическую модель процесса взаимной диффузии в многофазной металлической системе А-В с учетом различия парциальных мольных объемов компонентов. В двухкомпонентной системе данные величины в каждой фазе связаны следующим соотношением:

$$V_m^n = \Omega_A^n N_A + \Omega_B^n N_B, \quad n = \overline{0, K},$$

где  $V_m^n$  — мольный объем n-й фазы ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ),  $N_i$  — мольная доля компонента i ( $N_A + N_B = 1$ ),  $\Omega_i^n = \partial V_m^n / \partial N_i$  — парциальный мольный объем i-го компонента в соответствующей фазе ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

При построении модели полагаем, что в пределах каждой фазы  $\Omega_A^n = \text{const}$  и  $\Omega_B^n = \text{const}$ , но  $\Omega_A^n \neq \Omega_B^n$ . Концентрационный профиль в модельной многофазной системе схематически представлен на рис. 3, где  $s^{n+1}(t)$  — положение подвижной межфазной границы между n-й и (n + 1)-й фазами, x — пространственная переменная.



**Рис. 3.** Схематическое распределение концентрации в системе, состоящей из K + 1-й фазы

Изменение концентрации в каждой *n*-й фазе описывается уравнением, полученным из второго закона Фика, которое характеризует нестационарный диффузионный процесс:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2} \tilde{D}^n - v^n \frac{1}{\Omega_A^n} \frac{\partial N_B}{\partial x} (V_m^n - N_B(\Omega_B^n - \Omega_A^n)) + \left( \frac{\partial N_B}{\partial x} \right)^2 \frac{1}{V_m^n} (-3\tilde{D}^n(\Omega_B^n - \Omega_A^n) + \Omega_B^n D_A^n - \Omega_A^n D_B^n),$$

где  $\tilde{D}^n$  – коэффициент взаимной диффузии ( $m^2 \cdot c^{-1}$ ),  $D_i^n$  – собственный коэффициент диффузии компонента *i* ( $m^2 \cdot c^{-1}$ ).

Под  $v^n$  подразумеваем скорость смещения, обусловленного различием парциальных мольных объемов компонентов системы в соседних фазах. Скорость данного смещения для каждой фазы можно выразить в явном виде, при этом каждое следующее значение  $v^{n+1}$  зависит от предыдущего  $v^n$ . Будем полагать, что левая граница образца неподвижна, тогда  $v^0 = 0$ . Таким образом, все искомые значения могут быть найдены из полученного соотношения:

$$v^{n+1} = \frac{1}{N_B^{n+1,n} - N_B^{n,n+1}} \left( -\frac{\tilde{D}^{n+1}}{V_m^{n+1}} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s^{n+1}+0} (V_m^n - \Omega_A^{n+1} + \Omega_A^{n+1} N_B^{n,n+1} - \Omega_B^{n+1} N_B^{n,n+1}) + \frac{\tilde{D}^n}{V_m^n} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s^{n+1}-0} (\Omega_A^n - \Omega_A^n N_B^{n+1,n} + \Omega_B^n N_B^{n+1,n} - V_m^{n+1}) - v^n (N_B^{n,n+1} - N_B^{n+1,n}) \right),$$

где  $N_B^{n,n+1} \equiv N_B(s^{n+1}(t) - 0, t)$ ,  $N_B^{n+1,n} \equiv N_B(s^{n+1}(t) + 0, t)$  – равновесные значения концентрации на межфазных границах.

Процессы конкуренции промежуточных фаз проявляются в движении межфазных границ. Поскольку скорость движения межфазной границы определяется разностью встречных потоков атомов и скачком концентрации на этой границе, то можно получить:

$$\frac{ds^{n+1}}{dt} = \frac{1}{\frac{N_B^{n+1,n}}{V_m^{n+1}} - \frac{N_B^{n,n+1}}{V_m^n}} \left( -\tilde{D}^{n+1} \frac{\Omega_A^{n+1}}{(V_m^{n+1})^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s+0} + \right.$$

$$\left. + \frac{N_B^{n+1,n}}{V_m^{n+1}} v^{n+1} + \tilde{D}^n \frac{\Omega_A^n}{(V_m^n)^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s=0} - \frac{N_B^n}{V_m^n} v^n \right).$$

С учетом влияния парциальных мольных объемов компонентов может измениться полный объем многофазной системы. В силу того, что левая граница образца зафиксирована, найдем скорость движения правой границы *l*:

$$\frac{dl}{dt} = -\tilde{D}^K \frac{\Omega_A^K}{V_m^K} \frac{1}{N_B^{K,K+1}} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{l-0} + v^K.$$

На границах образца поток атомов отсутствует, поэтому граничные условия имеют следующий вид:

$$\frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0.$$

Полученная математическая модель процесса многофазной диффузии представляет собой задачу с подвижными межфазными границами, известную также как задача Стефана.

#### 4. Выводы

Предложенная в работе математическая модель более точно описывает процесс взаимной диффузии в многофазной металлической системе и предполагает дальнейшее численное исследование. При равенстве парциальных мольных объемов она сводится к теории Даркена, объясняющей эффект Киркендалла. Дальнейшие исследования предполагают создание компьютерной модели движения межфазных границ в многофазной системе. Такое программное обеспечение позволит исследовать процессы роста/угнетения фаз в различных бинарных металлических системах широко используемых в производстве.

#### Литература

1. Адашкин А. М. Материаловедение (металлообработка) [Текст]: учеб. пособие для нач. проф. образования / А. М. Адашкин, В. М. Зуев. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 288 с.
2. Материаловедение [Текст]: учебник для вузов / [Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин и др.]; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. – [8-е изд., стереотип]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 648 с.
3. ASM Handbook Volume 3: Alloy phase diagrams. – ASM International, 1992.
4. Васильев А. Kulicke & Soffa Industries: оборудование и технологии для микросварки проволочных выводов [Текст] / А. Васильев // Chip news. – 2007. – № 8(121). – С. 67–71.
5. Yu C.-F. Cu wire bond microstructure analysis and failure mechanism [Текст] / Cheng-Fu Yu, Chi-Ming Chan, Li-Chun Chan, Ker-Chang Hsieh // Microelectronics Reliability. – 2011. – № 51. – P. 119–124.
6. Hang C. J. Growth behavior of Cu/Al intermetallic compounds and cracks in copper ball bonds during isothermal aging [Текст] / C. J. Hang, C. Q. Wang, M. Mayer, Y. H. Tian, Y. Zhou, H. H. Wang // Microelectronics Reliability. – 2008. – № 48. – P. 416–424.
7. Kim H.-J. Effects of Cu/Al Intermetallic Compound (IMC) on Copper Wire and Aluminum Pad Bondability [Текст] / Hyoung-Joon Kim, Joo Yeon Lee, Kyung-Wook Paik, Kwang-Won Koh, Jinhee Won, Sihyun Choe, Jin Lee, Jung-Tak Moon, Yong-Jin Park // Transactions on components and packaging technologies. – 2003. – V. 26. – № 2. – P. 367–374.
8. Xu H. Growth of Intermetallic Compounds in Thermosonic Copper Wire Bonding on Aluminum Metallization [Текст] / Hui Xu, Changqing Liu, Vadim V. Silberschmidt, Zhong Chen // Journal of Electronic materials. – 2010. – V. 39. – № 1. – P. 124–131.

9. Arshad M. K. Characterization of intermetallic growth of gold ball bonds on aluminum bond pads [Текст] / M. K. Md Arshad, L. M. Fung, M. N. Md. Noor, U. Hashim // International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME). — 2008. — V. 3. — № 2. — P. 187–197.
10. Breach C. D. Intermetallic growth in gold ball bonds aged at 175C: comparison between two 4N wires of different chemistry [Текст] / C. D. Breach, F. W. Wulff // Gold Bulletin. — 2009. — V. 42. — № 2. — P. 92–105.
11. Gam S.-A. Effects of Cu and Pd Addition on Au Bonding Wire/Al Pad Interfacial Reactions and Bond Reliability [Текст] / Gam S.-A., Kim H.-J., Cho J.-S., Park Y.-J., Moon J.-T., Paik K.-W. // Journal of Electronic Materials. — 2006. — V. 35. — № 11. — P. 2048–2055.
12. Mehrer H. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes [Текст] / H. Mehrer. — Springer Series in Solid-State Sciences. — 2007. — Vol. 155. — 654 p.
13. Богатырьов А. О. Моделирование многофазной диффузии в бинарной металлической системе [Текст] / Богатырьов А. О., Красношлык Н. А. // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». — 2010. — Т. 185. — С. 80–91.

УДК 678./8; 678:66.08/09

## СИНТЕЗ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ З ФУНКЦІОНАЛЬНОЮ ПОЛІМЕРНОЮ ОБОЛОНКОЮ

**О. В. Шаповал**

Аспірант\*

Контактний тел.: 063-040-54-94

E-mail: ShapovalAV86@gmail.com

**Н. Є. Мітіна**

Кандидат хімічних наук, науковий співробітник\*

E-mail: nem@polynet.lviv.ua

**О. С. Заіченко**

Кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник\*

E-mail: zaichenko@polynet.lviv.ua

**А. С. Волошиновський**

Доктор фізико-математичних наук, професор\*\*

E-mail: volosh@physics.wups.lviv.ua

**В. В. Вістовський**

Кандидат фізико-математичних наук, асистент\*\*

E-mail: vistvv@gmail.com

\*Кафедра органічної хімії

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79000

Контактний тел.: (032) 258-23-90

\*\*Кафедра експериментальної фізики

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Кирила Мефодія, 8, м. Львів, Україна, 79000

Контактний тел.: (032) 258-23-90

*Досліджено процес одержання люмінесцентних наночастинок  $\text{LaPO}_4$  методом гомогенної нуклеації, допованих катионом  $\text{Eu}^{3+}$ , в присутності функціональних олигопероксидів. В результаті утворюються люмінесцентні наноконізити з контрольованою кристалічною структурою, що володіють реакційною функціональною оболонкою.*

*Ключові слова:* люмінесцентні наноконізити, функціональні олигопероксиди, лантанойди.

*Исследован процесс получения люминесцентных наночастиц  $\text{LaPO}_4$  методом гомогенной нуклеации, допированных катионом  $\text{Eu}^{3+}$ , в присутствии функциональных олигопероксидов. В результате образуются люминесцентные наноконізиты с контролируемой кристаллической структурой, которые обладают реакционной функциональной оболочкой.*

*Ключевые слова:* люминесцентные наноконізиты, функциональные олигопероксиды, лантанойды.

*The process of obtaining a luminescent nanoparticles  $\text{LaPO}_4$  via techniques of homogeneous nucleation, doped  $\text{Eu}^{3+}$  cation, in the presence of functional oligoperoxide. The forming luminescent nanocomposites, coated with functional reactive shell, as a result this method.*

*Keywords:* luminescent nanocomposites, oligoperoxide surfactants, lanthanide.

### Вступ

Сучасні розробки нанотехнологій дозволили отримати новий клас люмінесцентних наноконізитів. Вони володіють широким спектром поглинання і ярко вира-

женим вузьким піком люмінесценції у видимій частині спектру. Один із перспективних шляхів застосування наноконізитів в наш час є використання їх як сенсорів для біомолекул і медичних діагностичних систем. Такі наноконізити можуть бути використані як мічені