

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Плечистий Валерій Станіславович**

УДК538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ НА МЕЖІ РІДИНА-**  
**КРИСТАЛ В НАНОКОМПЗИТАХ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ**

104 – Фізика та астрономія

10–Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання  
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на  
відповідне джерело. \_\_\_\_\_ В. С. Плечистий

Науковий керівник: Мудрий Степан Іванович,  
доктор фізико – математичних наук, професор

Львів–2023

## АНОТАЦІЯ

***Плечистий В. С.* Вивчення процесів фазоутворення на межі рідина-кристал в нанокompозитах з металевою матрицею. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія” (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Робота присвячена дослідженню структури, атомного складу, процесів плавлення та дифузії, а також обчисленню деяких поверхневих та міжфазних властивостей одно- та двокомпонентних систем на основі кремнію, золота, міді та алюмінію.

Розвиток сучасних технологій пов’язаний з дослідженням матеріалів на наномасштабному рівні у випадку нуль-, одно- та двовимірних об’єктів. Такі наноматеріали завдяки своїм унікальним властивостям можуть змінювати властивості об’ємних матеріалів у які вони уведені. У цьому випадку йдеться про композитні матеріали у тому числі й з металевою матрицею. Особливої уваги заслуговують дослідження взаємодії та рівноважного або нерівноважного співіснування наноматеріалів з об’ємною матрицею, що є основою сучасного матеріалознавства композитних матеріалів. Взаємодія та співіснування двох фаз (рідкої та кристалічної) відіграє важливу роль також у випадку вирощування монокристалів та отримання тонких плівок методами епітаксії та інших технологічних процесах.

Стабільність границі між фазами у випадку одно- та багатокомпонентних систем залежить головно від атомного складу та термодинамічних параметрів, які характерні для матеріалу. Зрозуміло, що основними параметрами в цьому випадку є температура та тиск. Зважаючи на те, що за звичайних умов синтезу та використання нанокompозитів всі технологічні процеси відбуваються за атмосферного тиску, то досліджуючи такі матеріали основну увагу зосереджують на залежності структури та

властивостей від атомного складу та температури матеріалу. Основною проблемою вивчення наноматеріалів в реальному часі є відсутність прямих експериментальних методик для таких досліджень на атомному рівні. Тому, значної популярності у цьому випадку набули методи комп'ютерного моделювання, які дають змогу вивчити як атомну структуру, так і властивості наноматеріалів будь-якої розмірності.

Дана робота стосується вивчення структури та деяких властивостей міжфазної границі в однокомпонентних та двокомпонентних системах методом молекулярної динаміки (МД). Для моделювання застосовували класичний метод МД з використанням пакету LAMMPS. Взаємодію між атомами задавали за допомогою потенціалів отриманих використовуючи метод зануреного атома або модифікований метод зануреного атома. Результати моделювання аналізували з використанням вже наявних та власних комп'ютерних алгоритмів та програм.

Використовуючи результати моделювання та їхнього аналізу проведено дослідження структури тонких шарів в області міжфазної границі досліджених матеріалів з використанням тривимірних та двовимірних парних кореляційних функцій, а також параметрів отриманих на їхній основі. Аналіз міжфазної границі здійснено з використанням так званих профілю атомної густини та атомної концентрації для двокомпонентних систем. Для однокомпонентних матеріалів обчислено поверхневу енергію, а також запропоновано метод обчислення коефіцієнта температуропровідності та теплопровідності. Для досліджень було вибрано матеріали які найчастіше використовують в сучасних технологіях, зокрема мідь, алюміній, золото та кремній, а також двокомпонентну комбінацію вказаних металів та кремнію.

У випадку однокомпонентних матеріалів показано, що процес їхнього плавлення починається на поверхні за температур нижчих за рівноважну. Залежності міжатомних відстаней від відстані до поверхні свідчить про слабке впорядкування поверхневих атомів порівняно з об'ємом, а також їхню стрибкоподібну зміну при досягненні температури плавлення.

Крім парних кореляційних функцій для аналізу атомної конфігурації поверхневих шарів однокомпонентних матеріалів було використано розподіл координаційних чисел та залежності вільного об'єму від температури та відстані атомного шару до поверхні. Зокрема, показано що загальною рисою залежності вільного об'єму міді від відстані до поверхні є досить великі значення цієї величини в поверхневих шарах та його зменшення в напрямі до центру модельної комірки. На великих відстанях від поверхні значення вільного об'єму є співмірними з відповідною величиною для кристалічної міді. Подібні результати було отримано і для інших матеріалів. Такі великі значення вільного об'єму на поверхні сприяє інтенсифікації поверхневої дифузії, що стає більш важливим у випадку двокомпонентних та багатоконпонентних систем.

Виявлено самоорганізацію атомів золота на поверхні кремнію та формування кластерів золота як у випадку невеликого покриття кремнієвої підкладки, так і у випадку рівномірного заповнення поверхні кремнію атомами золота. Встановлено, що для випадку неповністю заповненої атомами золота поверхні кремнію підвищення температури призводить до збільшення кількості зміщень атомів золота, які співмірні з розміром атома кремнію. Показано, що температурна стабільність кластерів золота зменшується зі зменшенням кількості атомів золота в кластері. Розрахунок енергії активації, яка необхідна для одного стрибка атома золота на поверхні кремнію дав змогу встановити, що вона зростає зі зменшенням кількості атомів в кластері.

Дослідження взаємодії золота, міді та алюмінію з кремнієм показало істотний вплив евтектичних реакцій в цих системах на процес дифузійного перемішування. Встановлено, що нагрівання систем метал-кремній в цих дослідженнях веде до контактного плавлення на межі розділу фаз при наближенні температури до точки плавлення сплаву евтектичної концентрації.

Встановлено, що евтектична реакція при взаємодії декількох атомних моношарів золота з кремнієм відіграє вирішальну роль у процесі змішування золота та кремнію. При температурах як нижче евтектичної точки, так і вище від неї виявлено наявність упорядкованих атомних шарів на межі Au-Si. Показано, що реакція кремній-золото починається вже на початку формування межі розділу, а для початку реакції не потрібна критична товщина шару металу.

Для випадку системи золото-кремній виявлено дві температурні області в яких суттєво відрізняються механізми дифузії. В діапазоні температур 425K-625 K процес дифузії відбувається відповідно до вакансійного механізму. В інтервалі більш високих температур (625K – 925K) дифузія атомів відбувається інтенсивніше, тому можна вважати, що основну роль у процесі дифузії відіграє колективний механізм, який пов'язаний з рухом груп атомів. Зважаючи на те, що такий механізм дифузії характерний для розплавів, можемо вважати що вище температури 625K верхня частина системи золото-кремній є розплавленою.

Моделювання дифузійної взаємодії міді та кремнію показало, що у випадку розміщення двох, трьох і чотирьох атомних шарів міді на поверхні кремнію вже через 0,5-1 нс формується рівноважний стабільний розчин після чого не спостерігається зміни товщини дифузійного шару. У випадку семи та десяти атомних шарів міді на кремнії відбувається формування квазірівноважного розчину. Показано, що початковий відпал системи мідь-кремній веде до формування атомних областей з вмістом компонент близьким до сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ , яка є одною з компонент евтектики з найнижчою температурою плавлення. Подальше нагрівання призводить до плавлення міжфазної області яке починається в інтервалі температур 750-850 °C, що узгоджується з положенням лінії солідусу на фазовій діаграмі. Частка рідкої фази коливається від 15 до 75 відсотків залежно від температури та кількості шарів міді. Аналіз профілю густини дозволив встановити температуру

плавлення межі розділу мідь-кремній та визначити ширину розплавленої області.

Аналогічними методами та з використанням подібних залежностей було досліджено систему на основі кремнію з алюмінієм. Показано, що взаємодія кількох (2; 4; 7 та 10) моношарів алюмінію з кремнієм узгоджується з рівноважною діаграмою стану цієї системи. За температури вище 600К відбувається плавлення дифузійної зони, а перехідний шар між рідкою та кристалічною фазами є твердим розчином алюмінію в кремнії. У цьому випадку детально вивчено ефект контактного плавлення на межі розділення алюміній-кремній. Показано, що за температури, близької до евтектичної, на початковому етапі контактного плавлення утворюється атомний розчин кремнію в алюмінії, тоді як на межі розділу замість двовимірних блоків атомів кремнію виявлено двовимірні нанокластери алюмінію. У зв'язку з цим можна говорити про острівний характер контактного плавлення на початковому етапі.

В роботі здійснено розрахунок коефіцієнта теплопровідності міжфазної області та поверхневої енергії для однокомпонентних систем. Обчислення коефіцієнта теплопровідності виконано на основі зіставлення розв'язку рівняння теплопровідності з отриманим за допомогою методу моделювання розподілом температури вздовж неоднорідно нагрітого стрижня. Показано, що запропонованим в роботі методом можна досить точно оцінити коефіцієнт теплопровідності межі розділу фаз для золота та кремнію за температур вище 700К, а для алюмінію та міді за температур нижче 700К. Для обчислення поверхневої енергії на межі розділу фаз було використано метод капілярних флуктуацій. Отримані значення міжфазової енергії задовільно узгоджуються з експериментальними даними та засвідчують зростання в ряді  $Al \rightarrow Au \rightarrow Cu \rightarrow Si$ .

**Ключові слова:** композитні матеріали, напівобмежені метали, шар металу, розплав, моделювання, наносистеми, атомна структура, дифузія, хімічна неоднорідність, профіль густини, фазова стабільність, фазовий склад.

## ABSTRACT

***Plechystyy V. S. Study of phase formation processes at the liquid-crystal interface in metal matrix nanocomposites.*** –Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, specialty 104 “ Physics and astronomy” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The work is devoted to the study of the structure, atomic composition, melting and diffusion processes, as well as the calculation of some surface and interphase properties of one- and two-component systems based on silicon, gold, copper and aluminum.

Development of modern technologies is related to the study of materials at the nanoscale level in the case of zero-, one- and two-dimensional objects. Due to their unique properties, such nanomaterials can change the properties of bulk materials into which they are introduced. In this case, we are talking about composite materials, including those with a metal matrix. Research on the interaction and equilibrium or non-equilibrium coexistence of nanomaterials with a bulk matrix deserves special attention, which is the basis of modern materials science of composite materials. The interaction and coexistence of two phases (liquid and crystalline) plays an important role also in the case of growing single crystals and obtaining thin films by epitaxy methods and other technological processes.

The stability of the boundary between phases in the case of single- and multi-component systems depends mainly on the atomic composition and thermodynamic parameters that are characteristic of the material. It is clear that the main parameters in this case are temperature and pressure. Taking into account the fact that under normal conditions of synthesis and use of nanocomposites, all technological processes take place at atmospheric pressure, when studying such materials, the main attention is focused on the dependence of structure and properties on the atomic composition and temperature of the material. The main problem of studying nanomaterials in real time is the lack of direct experimental

methods for such studies at the atomic level. Therefore, in this case, computer modeling methods have gained considerable popularity, which make it possible to study both the atomic structure and the properties of nanomaterials of any size.

This work concerns the study of the structure and some properties of the interphase boundary in one-component and two-component systems by the molecular dynamics (MD) method. The classic MD method using the LAMMPS package was used for simulation. The interaction between atoms was specified using potentials obtained using the embedded atom method or the modified embedded atom method. The simulation results were analyzed using existing and our own computer algorithms and programs.

Using the results of modeling and their analysis, a study of the structure of thin layers in the area of the interphase boundary of the studied materials was carried out using three-dimensional and two-dimensional pair correlation functions, as well as parameters obtained on their basis. The analysis of the interphase boundary was carried out using the so-called atomic density and atomic concentration profiles for two-component systems. For single-component materials, the surface energy is calculated, and a method for calculating the coefficient of thermal conductivity is also proposed. Materials most often used in modern technologies were selected for research, including copper, aluminum, gold, and silicon, as well as a two-component combination of these metals with silicon.

In the case of single-component materials, it is shown that the process of their melting begins on the surface at temperatures lower than equilibrium. The dependence of interatomic distances on the distance to the surface indicates a weak arrangement of surface atoms compared to the volume, as well as their abrupt change when the melting temperature is reached.

In addition to pair correlation functions, the distribution of coordination numbers and the dependence of the free volume on temperature and the distance of the atomic layer to the surface were used to analyze the atomic configuration of the surface layers of single-component materials. In particular, it is shown that the general feature of the dependence of the free volume of copper on the distance to

the surface is rather large values of this value in the surface layers and its decrease in the direction towards the center of the model cell. At large distances from the surface, the values of the free volume are commensurate with the corresponding value for crystalline copper. Similar results were obtained for other materials. Such large values of the free volume on the surface contribute to the intensification of surface diffusion, which becomes more important in the case of two-component and multi-component systems.

The self-organization of gold atoms on the silicon surface and the formation of gold clusters were revealed both in the case of a small coating of the silicon substrate and in the case of uniform filling of the silicon surface with gold atoms. It was established that for the case of a silicon surface incompletely filled with gold atoms, an increase in temperature leads to an increase in the number of displacements of gold atoms, which are proportional to the size of the silicon atom. It is shown that the temperature stability of gold clusters decreases as the number of gold atoms in the cluster decreases. Calculation of the activation energy required for one jump of a gold atom on the silicon surface made it possible to establish that it increases as the number of atoms in the cluster decreases.

The study of the interaction of gold, copper and aluminum with silicon showed a significant influence of eutectic reactions in these systems on the process of diffusion mixing. It was established that the heating of metal-silicon systems in these studies leads to contact melting at the phase interface when the temperature approaches the melting point of the eutectic concentration alloy.

It was established that the eutectic reaction during the interaction of several atomic monolayers of gold with silicon plays a decisive role in the process of mixing gold and silicon. At temperatures both below the eutectic point and above it, the presence of ordered atomic layers at the Au-Si interface was revealed. It is shown that the silicon-gold reaction begins already at the beginning of the formation of the interface, and the critical thickness of the metal layer is not required for the reaction to begin.

For the case of the gold-silicon system, two temperature regions were identified in which the diffusion mechanisms are significantly different. In the temperature range of 425K-625 K, the diffusion process occurs according to the vacancy mechanism. In the range of higher temperatures (625K - 925K), diffusion of atoms occurs more intensively, so it can be assumed that the main role in the diffusion process is played by a collective mechanism associated with the movement of groups of atoms. Taking into account the fact that such a diffusion mechanism is characteristic of melts, we can assume that above the temperature of 625K the upper part of the gold-silicon system is molten.

Modeling of the diffusion interaction of copper and silicon showed that in the case of placing two, three, and four atomic layers of copper on the silicon surface, an equilibrium stable solution is formed after 0.5-1 ns, after which no change in the thickness of the diffusion layer is observed. In the case of seven and ten atomic layers of copper on silicon, a quasi-equilibrium solution is formed. It is shown that the initial annealing of the copper-silicon system leads to the formation of atomic regions with a content of components close to the  $\text{Cu}_3\text{Si}$  compound, which is one of the eutectic components with the lowest melting temperature. Further heating leads to melting of the interphase region, which begins in the temperature range of 750-850 °C, which is consistent with the position of the solidus line on the phase diagram. The proportion of the liquid phase varies from 15 to 75 percent, depending on the temperature and the number of copper layers. Analysis of the density profile made it possible to establish the melting temperature of the copper-silicon interface and determine the width of the molten region.

A system based on silicon with aluminum was studied by similar methods and using similar dependencies. It is shown that the interaction of several (2; 4; 7 and 10) monolayers of aluminum with silicon is consistent with the equilibrium phase diagram of this system. At temperatures above 600K, the diffusion zone melts, and the transition layer between the liquid and crystalline phases is a solid solution of aluminum in silicon. In this case, the effect of contact melting at the

aluminum-silicon interface was studied in detail. It is shown that at a temperature close to the eutectic, at the initial stage of contact melting, an atomic solution of silicon in aluminum is formed, while two-dimensional nanoclusters of aluminum are found at the interface instead of two-dimensional blocks of silicon atoms. In this regard, we can talk about the island nature of contact melting at the initial stage.

In the work, the coefficient of thermal conductivity of the interphase region and the surface energy for single-component systems are calculated. The thermal conductivity coefficient was calculated based on the comparison of the solution of the thermal conductivity equation with the temperature distribution along the nonuniformly heated rod obtained by modeling the method. It is shown that the thermal conductivity coefficient of the phase interface can be fairly accurately estimated by the method proposed in the work for gold and silicon at temperatures above 700K, and for aluminum and copper at temperatures below 700K. The method of capillary fluctuations was used to calculate the surface energy at the phase interface. The calculated values of the interfacial energy agree satisfactorily with the experimental data and show growth in the series Al→Au→Cu→Si.

**Keywords:** composite materials, semi-infinite metals, metal layer, melt, modeling, nanosystems, atomic structure, diffusion, chemical heterogeneity, density profile, phase stability, phase composition.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації*

#### *Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science*

1. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Short-range order structure and free volume distribution in liquid bismuth: X-ray diffraction and computer simulations studies // *Philosophical Magazine*. -2020. -V. 100(17). -P. 2165-2182.

DOI: <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1756500>

2. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Surface diffusion and cluster formation of gold on the silicon (111) // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. -2020. -V. 101(2). -P. 49 - 59.

DOI: 10.5604/01.3001.0014.4920

3. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Structure of the interlayer between Au thin film and Si-substrate: Molecular Dynamics simulations // *Materials Research Express* -2020. -V. 7(2). -P. 026553.

DOI: 10.1088/2053-1591/ab5e76

4. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, S. Winczewski, K. Rybacki, B. Tsizh, S. Mudry, J. Rybicki. Effect of heat treatment on the diffusion intermixing and structure of the Cu thin film on Si (111) substrate: a molecular dynamics simulation study// *Molecular Simulation*. -2021. -V. 47(17). -P. 1381-1390.

DOI: <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1974433>

5. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, B. Tsizh, S. Mudry, Rybicki J. Atomic Composition and Structure Evolution of the Solid-Liquid Boundary in Al-Si System During Interfacial Diffusion and Contact Melting // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. -2022. -V. 43. -P. 256-265.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00955-8>

*Статті у вітчизняних наукових фахових виданнях*

6. I. Shtablavyi, V. Plechystyy, B. Tsizh, S. Mudry, Structure and free volume distribution in Bi-Zn liquid alloys // Journal of Physical Studies. -2020. -V. 24(4). -P. 4601 – 4609.

DOI: 10.30970/JPS.24.4601

7. I. Shtablavyi, O. Kovalskyi, V. Plechystyy, Yu. Pashko, S. Mudry. Modification of the atomic structure of liquid Al<sub>0.973</sub>Ni<sub>0.027</sub> eutectic alloy by carbon nanotubes // Фізика і хімія твердого тіла. -2020. -V. 21(2). -P. 204-210.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.204-210>

8. В. Плечистий, С. Мудрий, М. Дуфанець, І. Штаблавий. Метод капілярних флуктуацій та поверхнева енергія на межі рідина кристал // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. -2022. -В. 34-35. -С. 46-50.

DOI: <https://doi.org/10.15407/fmmit2022.34-35.046>

*Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

9. Плечистий В. Штаблавий І. Дослідження структури рідкого вісмуту методом молекулярної динаміки // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2017 Львів, 16-18 травня С. А-17 (усна доповідь)

10. Shtablavyi I. Mudry S., Rybicki J., Plechysty V., Winczewski S. Molecular Dynamic Simulations of Solid-Liquid Interface in Bi-Ni System // Joint conferences on advanced materials and technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17 25–29 September 2017 Lviv & Yaremche, Ukraine P 144 (усна доповідь)

11. Shtablayvi I. Plechystyy V., Mudry S. et all. Temperature-induced changes of the structure and free volume of liquid bismuth // International Conference PLMMP-2018 Kyiv May 18-22 2018 P. 64. (постерна доповідь)
12. V. Plechystyy, I. Shtablayvi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Phase formation and structure of the Cu thin film interlayer on Si(111) substrate: a molecular dynamics simulation study // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" 27-30 August 2019 Lviv, Ukraine, P. 164(постерна доповідь)
13. V. Plechystyy, I. Shtablayvi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Molecular dynamics simulations of interlayer structure between Au thin film and Si-substrate // The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'19, 31 August–7 September 2019 Athens and Agri Teodori, Greece P. 64. (постерна доповідь)
14. V. Plechystyy, I. Shtablayvi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Molecular dynamic simulations of silicides formation at the interlayer boundary of Cu-Si system // XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, September 22-26, 2019, P. 9. (постерна доповідь)
15. І. Штаблавий, Б. Соколюк, В. Плечистий, С. Мудрий Структура рідкометалевих композитів на основі евтектики  $Al_{0,973}Ni_{0,027}$  з вуглецевими нанотрубками // Матеріали VI міжнародної наукової конференції “Фізика неупорядкованих систем”. – Львів, Україна. – 16 жовтня 2018р. – с. 2998-8. (усна доповідь)
16. Shtablayvi I. Plechystyy V., Mudry S. Molecular dynamic simulations of the interlayer structure at the boundary of metal-silicon system // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – June 17-19, 2020 Lviv, Ukraine – P. 25 (усна доповідь)
17. Shtablayvi I. Plechystyy V., Tsizh B., Mudry S. Free volume distribution in Bi-Zn liquid alloys // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – June 17-19, 2020 Lviv, Ukraine – P. 81. (постерна доповідь)

18. Plechystyy V., Shtablavyi I., Winczewski S., Rybacki K., Mudry S., Rybicki J. Evolution of the atomic composition and structure of the interfacial boundary in the aluminum-silicon system // XVII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021 P. 111 (постерна доповідь)