Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 536.11, 536.77, 537.9, 544.3, 544.77

Оригинальная статья

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В НАНОЧАСТИЦАХ СИСТЕМЫ

А.В. Шишулин¹, А.В. Шишулина^{2,3}

¹ФГБУН «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук»

603137, Россия, Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

²Дзержинский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Нижегородского
государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева»

606026, Россия, Дзержинск, ул. Гайдара, 57

³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

603137, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

chichouline_alex@live.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268

Аннотация: В рамках термодинамического подхода смоделированы фазовые равновесия в наночастицах различного состава системы $\text{Si}_x - \text{Ge}_{1-x}$ в двухфазной области между температурами ликвидуса и солидуса. Показано, что равновесный состав жидкой и твердой фаз существенно зависит от исходного состава частицы, при этом характер зависимости может различаться с температурой. Уменьшением объема частицы сопровождается «сжатием» температурного интервала области гетерогенности.

Ключевые слова: наноструктурирование, наночастицы, германий, кремний, плавление, ликвидус, солидус.

1. Введение

Стремительное расширение области применения наноматериалов, развитие аддитивных технологий и методов синтеза наноразмерных объектов привлекают к уникальным особенностям физико-химических свойств наноразмерных частиц и их ансамблей повышенный интерес исследователей [1]. Анализ связанных с фазовым составом свойств наноматериалов сильно усложняется тем, что термодинамические параметры (температуры, давления) фазовых переходов, число и равновесный состав сосуществующих фаз и их термодинамическая стабильность существенно зависят от морфологии всех существующих межфазных границ, а также ряда других факторов. В случае фазового перехода «жидкость – твердое тело» подобные особенности проявляются в виде сдвига температур ликвидуса и солидуса (см. [2-5], а также ссылки там и оценки в [6-8]), а также существенного изменения состава сосуществующих жидкой и твердой фаз [2-5, 8], причем величины и характер этих изменений зависят от объема [2-8], формы наночастицы [5, 8], а также ее исходного состава [6] и термодинамических характеристик ее межфазных границ [9]. Фазовые равновесия с учетом этих эффектов могут быть смоделированы методами равновесной химической

термодинамики, а также в рамках ряда иных подходов [10-12] (о границах применимости термодинамических методов см., например, различные подходы из [13, 14] или ссылки в [8]. Рассмотренные ниже наночастицы имеют размер, существенно превышающий указанные пределы).

2. Методика моделирования

Объектом моделирования являются сферические наночастицы системы $Si-Ge$ с различной долей Si диаметром 40 нм. Нанообъекты данной системы обладают уникальным комплексом свойств, обеспечивающим широкое их применение, например, в роли функциональных материалов полупроводниковой электроники или термоэлектрических преобразователей энергии [5, 8, 15, 16]. В последнем случае высокое значение приобрели различные методы порошковой металлургии и аддитивных технологий [16, 17] (обзор физико-химических методов получения частиц, подобных рассмотренным, приведен в [18]). Предполагается, что в гетерогенном состоянии подобно [4,5] в частице реализуется ядро-оболочечная структура (core-shell) [19] с твердым сферическим включением, окруженным сферическим слоем расплава. Критерием равновесного состояния системы является минимум функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела (основные уравнения модели приведены в [4, 5]). В соответствии с [20], система $Si-Ge$ в жидком и твердом состояниях может быть описана в рамках модели регулярного раствора (параметры модели см. там же). Температурные зависимости величин поверхностных энергий чистых Si и Ge , а также их молярных объемов с учетом скачка объема при плавлении приведены в [21]; поверхностные энергии растворов $Si-Ge$ в жидком и твердом состоянии как функции состава рассчитываются в линейном приближении (см., например [2-5, 21] или результаты эксперимента [22]). Энергии границы «твердое тело–расплав» получаются из уравнения Жирифалко-Гуда [23], использованного в упрощенном виде [24] (применение технически более сложных расчетных моделей, к примеру, уравнения Батлера [6], не приводит к существенному изменению полученных закономерностей).

3. Результаты и обсуждение

Фазовые равновесия в наночастицах бинарных систем в гетерогенном состоянии удобно представлять на диаграммах, подобных использованным в работах [2-4] (для наночастиц рассматриваемой системы с различной долей кремния x они приведены сплошными замкнутыми кривыми на рис. 1). Верхние и нижние горизонталы соответствуют температуре, выше которой частица находится в полностью жидком состоянии, и температуре, ниже которой частица полностью твердая, соответственно (температурам

солидуса и ликвидуса). В свою очередь зависимости доли Si в жидкой и твердой фазах от температуры представлены левой и правой соответственно боковыми наклонными кривыми.

Рис. 1. Фазовые равновесия в наночастицах различного состава системы $Si-Ge$ (а – для случая $x = 0,25$, б – $x = 0,75$, в – $x = 0,50$, состав частицы также отмечен точкой на оси), пунктиром приведена фазовая диаграмма для системы макроскопического размера.

Как видно из рис. 1, уменьшение размера наночастицы приводит к «сжатию» области температур, в которой частица находится в гетерогенном состоянии: сужение области гетерогенности достигается в первую очередь за счет понижения температуры ликвидуса, в то время как температура солидуса может как снижаться ($x = 0,25$), так и возрастать ($x = 0,75$) или быть слабо чувствительной к изменению размера частицы ($x = 0,50$) (возможность повышения температуры солидуса наночастицы была отмечена и ранее [3-5]). Также диаграммы на рис. 1 отражают еще одну характерную особенность наноразмерных многокомпонентных систем: в отличие от систем макроскопического размера, где при заданной температуре равновесный состав сосуществующих фаз не зависит от

исходного состава, определяющего в соответствии с «правилом рычага» лишь долю сосуществующих фаз; в наносистеме и состав, и доля фаз являются функцией исходного состава (см. например, диаграммы для частиц с $x=0,25$ и $x=0,50$ при температурах несколько ниже 1400 К, подобный эффект также отмечался в [4], где в расчетах был введен ряд приближений).

Характер отклонений равновесных фазовых составов наносистемы от макроскопических значений в свою очередь зависит от температуры: кривая, соответствующая составу жидкой фазы наносистемы, и линия ликвидуса на фазовой диаграмме для системы макроскопического размера имеют точку пересечения при любом составе наночастицы. Вблизи температуры солидуса жидкая фаза в наноразмерной системе содержит меньшую долю Si , чем жидкая фаза в макросистеме при той же температуре; вблизи температуры ликвидуса – наоборот. Твердая фаза наносистемы при этом во всех случаях более обогащена Si . Как отмечалось ранее [4, 5, 25], сужение температурного интервала области гетерогенности связано со стремлением наносистемы (где относительный энергетический вклад границ раздела высок) к понижению свободной энергии путем сохранения гомогенного состояния без образования внутренних границ раздела. При этом система в гетерогенном состоянии может понизить свободную энергию как путем повышения концентрации компонента с большим молярным объемом (Ge) в жидкой фазе и увеличения объемной доли жидкой фазы (уменьшения протяженности внутренней (core-shell) границы раздела, так и путем повышения концентрации компонента с меньшей поверхностной энергией в жидком состоянии на границе с внешней средой (также Ge) в shell-фазе (и уменьшении энергетического вклада данной границы (энергетический вклад внутренней границы существенно ниже [4, 5, 23, 24])). При температурах вблизи солидуса реализация всех механизмов происходит одновременно (с уменьшением размера частицы растет как доля Ge в расплаве, так и объемная доля расплава), в свою очередь, вблизи ликвидуса понижение свободной энергии происходит преимущественно путем роста объемной доли shell-фазы, компенсирующим некоторое падение концентрации Ge в расплаве (зависимости состава жидкой фазы от диаметра частицы при различных температурах для случая $x=0,50$ приведены на рис. 2 в [5]). При этом размерные зависимости состава фаз при любой температуре и доле Si в частице остаются монотонными (в отличие, например, от случая, описанного в [26], где «конкуренция» между механизмами понижения свободной энергии приводила к экстремальному характеру подобных зависимостей).

4. Заключение

Подобные закономерности могут быть дополнены рассмотрением влияния на характеристики фазового перехода также и формы наночастиц. Для характеристики морфологии частицы могут быть использованы различные варианты безразмерных параметров [25-28] или методы фрактальной геометрии [29], где форма каждой из сосуществующих фаз задается величиной ее фрактальной размерности [5,25,30]. При этом фрактальная размерность фаз при переходе «жидкость – твердое тело» в пределах области гетерогенности существенно зависит от температуры [5]. Как уже отмечалось ранее в [10], ансамбли наночастиц различной морфологии и состава не имеют фиксированных температур ликвидуса и солидуса, которые оказываются «размытыми» в некотором диапазоне.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН, а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01356-а).

Библиографический список

1. **Петров, Ю.И.** Физика малых частиц / Ю.И. Петров. – М: Наука, 1982. – 360 с.
2. **Shirinyan, A.** Two-phase equilibrium states in individual *Cu–Ni* nanoparticles: size, depletion and hysteresis effects / A. Shirinyan // Beilstein Journal of nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 1811-1820.
3. **Shirinyan, A.** Solidification loops in the phase diagrams of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // Journal of Materials Science. – 2018. – V. 53. – I. 4. – P. 2859-2879.
4. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на переход жидкость-твердое тело в наночастицах сплава *Cr–W* / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Неорганические материалы. –2019. – Т. 55. – Вып. 1. – С. 16-20.
5. **Шишулин, А.В.** К вопросу о плавлении наночастиц фрактальной формы (на примере системы *Si–Ge*) / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 9. – С. 1420-1426.
6. **Sopoušek, J.** *Cu–Ni* nanoalloy phase diagram: prediction and experiment / J. Sopoušek, J. Vřešťál, J. Pinkas, et al. // Calphad. – 2014. – V. 45. – P. 33-39.
7. **Bajaj, S.** Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams / S. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arróyave, W.A. Goddard III FRSC, S. Shankar // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – I. 24. – P. 9868-9877.
8. **Bonham, B.** Thermal stability and optical properties of *Si–Ge* nanoparticles / B. Bonham, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – № 24. – P. 245702-1-124702-26.
9. **Шишулин, А.В.** О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора *Bi–Sb* / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – Вып. 7. – С. 31-37.
10. **Магомедов, М.Н.** О размерных зависимостях параметров фазового перехода кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2013. – Вып. 5. – С. 169-175.
11. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплот плавления и

- кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, А.Н. Базулев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 342-348.
12. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации наночастиц меди / Н.Ю. Сдобняков, А.Д. Веселов, П.М. Ершов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 345-353.
13. **Товбин, Ю.К.** Нижняя граница размеров применимости термодинамики / Ю.К. Товбин // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – Вып. 9. – С. 1461-1476.
14. **Kaptay, G.** Nano-CALPHAD: extension of the CALPHAD method to systems with nano-phases and complexions / G. Kaptay // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – I. 24. – P. 8320–8335.
15. **Haddara, Y.M.** Silicon-germanium: properties, growth and applications / Y.M. Haddara, P. Ashburn, D.M. Bagnall. In: Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks; ed. by S. Kasap, P. Capper. – Springer, Cham, 2017. – P. 523-541.
16. **Dorokhin, M.V.** Investigation of the initial stages of spark plasma sintering of *Si–Ge* – based thermoelectric materials / M.V. Dorokhin, I.V. Erofeeva, Yu.M. Kuznetsov, et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – V. 9. – I. 5. – P. 622-630.
17. **Le Dantec, M.** Additive manufacturing of semiconductor silicon on silicon using direct laser melting / M. le Dantec, M. Abdulstaar, M. Leistner, M. Leparoux, P. Hoffmann // Industrializing Additive Manufacturing - Proceedings of Additive Manufacturing in Products and Applications - AMPA2017; ed. by M. Meboldt, C. Klahn. – Springer, Cham., 2017. – P. 104-116.
18. **Бернер, М.К.** Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) / М.К. Бернер, В.Е. Зарко, М.Б. Талавар // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – Вып. 6. – С. 3-30.
19. **Байдышев, В.С.** Компьютерное моделирование процесса формирования ядро-оболочечных частиц *Cu@Si* / В.С. Байдышев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 64-72.
20. **Olesinski, R.W.** The *Ge–Si* (germanium-silicon) system / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – V. 5. – I. 2. – P. 180-183.
21. **Hourlier, D.** *Au–Si* and *Au–Ge* phase diagrams for nanosystems / D. Hourlier, P. Perrot // Materials Science Forum. – 2010. – V. 653. – P. 77-85.
22. **Ricci, E.** Surface tension and density of *Si–Ge* melts / E. Ricci, S. Amore, D. Giuranno, et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 140. – I. 21. – P. 214704-1-214704-6.
23. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 173-181.
24. **Алымов, М.И.** Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц / М.И. Алымов, М.Х. Шоршоров // Металлы. – 1999. – Вып. 2. – С. 29-31.
25. **Шишулин, А.В.** Фононная теплопроводность и фазовые равновесия в наночастицах системы *Bi–Sb* фрактальной формы / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 556-561.
26. **Shishulin, A.V.** On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 278. – P. 363-367.

27. **Шишулин, А.В.** Особенности фазовых превращений растворов полимеров в деформируемых пористых матрицах / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45. – Вып.14. – С. 10-12.
28. **Магомедов, М.Н.** Размерная зависимость формы нанокристалла при плавлении / М.Н. Магомедов // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – Вып. 14. – С. 94-102.
29. **Иванов, Д.В.** О «технологических» свойствах наноразмерных пленок никеля и меди / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 291-303.
30. **Shishulin, A.V.** Phase equilibria in fractal core-shell nanoparticles of the $Pb_5(VO_4)_3Cl - Pb_5(PO_4)_3Cl$ system: the influence of size and shape / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, V.B. Fedoseev // Advances in Artificial Systems for Medicine and Education II. In: AIMEE2018 2018. Advances in Intelligent Systems and Computing; ed. by Z. Hu, S. Petouhov, M. He. – Springer, Cham, 2020. – V. 902. – P. 405-413.

References

1. **Petrov, Yu.I.** Physics of small particles / Yu.I. Petrov. – M: Nauka, 1982. – 360 p. (In Russian).
2. **Shirinyan, A.** Two-phase equilibrium states in individual $Cu-Ni$ nanoparticles: size, depletion and hysteresis effects / A. Shirinyan // Beilstein Journal of nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 1811-1820.
3. **Shirinyan, A.** Solidification loops in the phase diagrams of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // Journal of Materials Science. – 2018. – V. 53. – I. 4. – P. 2859-2879.
4. **Shishulin, A.V.** Effect of initial composition on the liquid–solid phase transition in $Cr-W$ alloy nanoparticles / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – I. 1. – P. 14-18.
5. **Shishulin, A.V.** Melting behavior of fractal-shaped nanoparticles (the example of $Si-Ge$ system) / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina // Technical Physics. – 2019. – V. 64. – I. 9. – P. 1343-1349.
6. **Sopoušek, J.** $Cu-Ni$ nanoalloy phase diagram: prediction and experiment / J. Sopoušek, J. Vřešťál, J. Pinkas, et al. // Calphad. – 2014. – V. 45. – P. 33-39.
7. **Bajaj, S.** Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams / S. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arróyave, W.A. Goddard III FRSC, S. Shankar // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – I. 24. – P. 9868-9877.
8. **Bonham, B.** Thermal stability and optical properties of $Si-Ge$ nanoparticles / B. Bonham, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – I. 24. – P. 245702-1-124702-26.
9. **Shishulin, A.V.** Environment-dependent phase equilibria in a small volume system in the case of decomposition of $Bi-Sb$ solid solution / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina // Butlerovskie soobshcheniya. – 2017. – V. 51. – I. 7. – P. 31-37. (In Russian).
10. **Magomedov, M.N.** On the size dependencies of parameters of the crystal-liquid phase transition / M.N. Magomedov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterial. – 2013. – I. 5. – P. 169-175. (In Russian).
11. **Sdobnyakov, N.Yu.** Calculation of the heat of fusion and the heat of freezing size

- dependencies for metal nanoparticles / N.Yu.Sdobnyakov, D.N. Sokolov, V.S. Myasnichenko, A.N. Bazulev // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterial. – 2014. – I. 6. – P. 342-348. (In Russian).
12. **Sdobnyakov, N.Yu.** On size dependences of melting and crystallization entropies of copper nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, A.D. Veselov, P.M. Ershov et al. // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterial. – 2016. – I. 8. – P. 345-353. (In Russian).
13. **Tovbin, Yu.K.** Lower size boundary for the applicability of thermodynamics / Yu.K. Tovbin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – V. 86. – I. 9. – P. 1356-1369.
14. **Kaptay, G.** Nano-CALPHAD: extension of the CALPHAD method to systems with nano-phases and complexions / G. Kaptay // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – I. 24. – P. 8320-8335.
15. **Haddara, Y.M.** Silicon-germanium: properties, growth and applications / Y.M. Haddara, P. Ashburn, D.M. Bagnall. In: Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks; ed. by S. Kasap, P. Capper. – Springer, Cham, 2017. – P. 523-541.
16. **Dorokhin, M.V.** Investigation of the initial stages of spark plasma sintering of *Si-Ge*-based thermoelectric materials / M.V. Dorokhin, I.V. Erofeeva, Yu.M. Kuznetsov, et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – V. 9. – I. 5. – P. 622-630.
17. **Le Dantec, M.** Additive manufacturing of semiconductor silicon on silicon using direct laser melting / M. le Dantec, M. Abdulstaar, M. Leistner, M. Leparoux, P. Hoffmann // Industrializing Additive Manufacturing - Proceedings of Additive Manufacturing in Products and Applications - AMPA2017; ed. by M. Meboldt, C. Klahn. – Springer, Cham., 2017. – P. 104-116.
18. **Berner, M.K.** Nanoparticles of energetic materials: Synthesis and properties (review) / M.K. Berner, V.E. Zarko, M.B. Talawar // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2013. – V. 49. – I. 6. – P. 625-647.
19. **Bajdyshev, V.S.** Computer simulation of the *Cu@Si* core-shell nanoparticles formation / V.S. Bajdyshev // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 64-72. (In Russian).
20. **Olesinski, R.W.** The *Ge-Si* (germanium-silicon) system / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – V. 5. – I. 2. – P. 180-183.
21. **Hourlier, D.** *Au-Si* and *Au-Ge* phase diagrams for nanosystems / D. Hourlier, P. Perrot // Materials Science Forum. – 2010. – V. 653. – P. 77-85.
22. **Ricci, E.** Surface tension and density of *Si-Ge* melts / E. Ricci, S. Amore, D. Giuranno, et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 140. – I. 21. – P. 214704-1-214704-6.
23. **Shebzukhova, M.A.** Interfacial tension of a crystalline nanoparticle in the liquid mother phase in a one-component metallic system / M.A. Shebzukhova, Z.A. Shebzukhov, A.A. Shebzukhova // Physics of the Solid State. – 2012. – V. 54. – I. 1. – P. 185-193.
24. **Alymov, M.I.** The influence of dimensional factors on the melting temperature and surface tension of ultrafine particles / M.I. Alymov, M.Kh. Shorshorov // Metally. – 1999. – № 2. – P. 29-31. (In Russian).
25. **Shishulin, A.V.** Phonon thermal conductivity and phase equilibria of fractal *Bi-Sb* nanoparticles / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina // Technical Physics. – 2019. – V. 64. – I. 4. – P. 512-517.
26. **Shishulin, A.V.** On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of Molecular Liquids. – 2019.

– V. 278. – P. 363-367.

27. **Shishulin, A.V.** Peculiarities of phase transformations of polymer solutions in deformable porous matrices / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // *Technical Physics Letters*. – 2019. – V. 45. – I. 7. – P. 697-699.

28. **Magomedov, M.N.** Size dependence of the shape of a silicon crystal during melting / M.N. Magomedov // *Technical Physics Letters*. – 2016. – V. 42. – I. 7. – P. 761-784.

29. **Ivanov, D.V.** About «technological» properties of nano-sized nickel and copper films / D.V. Ivanov, A.S. Antonov, N.Yu. Sdobnyakov et al. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2018. – I. 10. – P. 291-303. (In Russian).

30. **Shishulin, A.V.** Phase equilibria in fractal core-shell nanoparticles of the $Pb_5(VO_4)_3Cl$ - $Pb_5(PO_4)_3Cl$ system: the influence of size and shape / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, V.B. Fedoseev // *Advances in Artificial Systems for Medicine and Education II*. In: *AIMEE2018 2018. Advances in Intelligent Systems and Computing*; ed. by Z. Hu, S. Petouhov, M. He. – Springer, Cham, 2020. – V. 902. – P. 405-413.

Original paper

SEVERAL PECULIARITIES OF HIGH-TEMPERATURE PHASE EQUILIBRIA IN NANOPARTICLES OF THE Si_x - Ge_{1-x} SYSTEM

A.V. Shishulin¹, A.V. Shishulina^{2,3}

¹G.A. Razuvaev institute of organometallic chemistry of Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, Russia

²R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University,
Dzerzhinsk, Russia

³N.I. Lobachevsky National Research Nizhny Novgorod State University,
Nizhny Novgorod, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268

Abstract: Phase equilibria in Si_x - Ge_{1-x} nanoparticles of various compositions within the two-phase region between the liquidus and solidus temperatures have been simulated by using methods of the equilibrium chemical thermodynamics. It has been shown that the equilibrium compositions of liquid and solid phases dramatically depend on the initial composition of a nanoparticle and the character of such dependences is different at different temperatures. Reducing the size of a nanoparticle is accompanied by narrowing the temperature interval of the two-phase region.

Keywords: nanostructuring, nanoparticles, germanium, silicon, melting, liquidus, solidus.

Шишулин Александр Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории поисково-прикладных исследований ФГБУН «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева», доцент кафедры методов контроля производства и хроматографии ФГАОУ ВО «Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского»

Alexander V. Shishulin – Junior Researcher, Laboratory of Applied Research, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences.

Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, Department of Chemical and Food Technologies of R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Department of Manufacturing Control and Chromatography of N.I. Lobachevsky National Research Nizhny Novgorod State University

Поступила в редакцию/received: 24.09.2019; после рецензирования/revise: 19.10.2019; принята/accepted 08.11.2019.