

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 государственной
университет, 2019

УДК 544.344.015.3

Оригинальная статья

**О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ НАНОСПЛАВА Au - Si:
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, С.А. Васильев, М.В. Самсонов, В.М. Самсонов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
talyzin_igor@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364

Аннотация: Фазовые диаграммы для наночастиц $Au - Si$ строились с использованием молекулярной динамики и термодинамического моделирования, основывающегося на применении методологии CALPHAD, распространенной на наноразмерные объекты. Установлено, что для наночастиц эвтектическая температура уменьшается примерно на 200 К по сравнению с эвтектической температурой объемного сплава, а положение эвтектической точки несколько смещается в сторону меньших значений мольной доли Si .

Ключевые слова: наносплав $Au - Si$, фазовая диаграмма, молекулярная динамика, термодинамическое моделирование.

1. Введение

Значение фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных сплавов для разработки методов их получения и оптимизации режимов эксплуатации изделий из этих сплавов трудно переоценить. Традиционно фазовые диаграммы объемных сплавов получают методом термометрии, т.е. путем построения кривых охлаждения соответствующего расплава. Как отмечается в [1], еще в 1904 году Н.С. Курнаковым был создан прибор для автоматической регистрации кривых охлаждения. Разумеется, термометрические данные дополняются применением рентгеноструктурного анализа и других методов анализа структуры фаз, возникающих в процессе затвердевания расплава.

Вполне естественно, что предпринимались и предпринимаются попытки построения фазовых диаграмм для наночастиц и других низкоразмерных объектов, включая фазовые диаграммы для бинарных наносистем $Au - Si$ [2-4]. Вместе с тем, экспериментальное нахождение фазовой диаграммы для наночастиц и других наноразмерных объектов, например вискерров, затруднительно. В связи с этим, имеющиеся в литературе данные, включая фазовые диаграммы для наносплавов $Au - Si$ [2-4], получены путем распространения на наносистемы метода CALPHAD [5]. Степень обоснованности такого распространения, однозначность и даже сама правомерность применения понятия фазовой диаграммы к низкоразмерным системам остаются не вполне ясными. Согласно [4], объемная фазовая диаграмма системы $Au - Si$ сохраняет в целом свой вид фазовой диаграммы эвтектического типа, но при этом температура

эвтектики T_e уменьшается, а точка эвтектики несколько смещается влево, т.е. в сторону меньшего содержания Si , и это уменьшение T_e составляет порядка 200 К, тогда как согласно [2, 3] изменение T_e незначительно. Основным объектом исследования в данной работе также являлись наносплавы $Au-Si$, а именно – сферические бинарные наночастицы. Интерес к наносплавам $Au-Si$ обуславливается перспективами их применения в нанoeлектронике. В частности, наноклапни Au используются в качестве катализаторов (затравок) при выращивании нанокристаллов Si , включая вискеры Si [6], а разработка методов получения нанокристаллов Si отвечает решению проблемы альтернативного варианта кремниевой электроники, не предусматривающего использование макроскопических кристаллов.

Очевидно, впервые в данной работе фазовая диаграмма для наночастиц $Au-Si$ была построена с использованием результатов молекулярно-динамического (МД) моделирования. Вместе с тем, для повышения степени достоверности МД результатов фазовая диаграмма указанной системы строилась также по методологии CALPHAD [5], распространенной на наносплавы эвтектического типа.

2. Молекулярно-динамический подход к построению фазовой диаграммы наносплава $Au-Si$

Отмеченный выше подход к построению фазовых диаграмм, использовавшийся еще Н.С. Курнаковым и связанный с построением кривых охлаждения, обуславливается тем, что в принципе он позволяет выявить все возникающие в данной системе твердотельные структуры. Однако в МД экспериментах формирование твердой равновесной фазы при охлаждении расплава может потребовать больших времен релаксации, не доступных для воспроизведения в компьютерных экспериментах. Вместе с тем, для наносплава $Au-Si$ образование каких-либо особых твердых структур помимо ГЦК Au и Si со структурой алмаза не характерно, и, кроме того, согласно [7], Si и Au характеризуются пренебрежимо малой взаимной растворимостью в твердом состоянии. Очевидно, для таких сплавов фазовую диаграмму можно построить и путем нагрева твердой фазы до полного завершения процесса плавления.

Как было установлено нами ранее [8, 9], в МД экспериментах на однокомпонентных наночастицах Si , описываемых потенциалом Стиллинджера-Вебера [10], соответствующие наноклапни не успевают кристаллизоваться за доступные в компьютерных экспериментах времена релаксации. Однако для наносплавов $Au-Si$, описываемых потенциалом с пространственной ориентацией связей (Angular Dependent Potential, ADP) [11] при циклах нагрева-охлаждения наблюдается петля гистерезиса

(см. рис. 1), аналогичная по виду петле гистерезиса плавления-кристаллизации для металлических наночастиц [12-14]. Соответственно, температура завершения плавления (точка А на рис. 1) может рассматриваться как температура ликвидуса. Построенная таким способом линия ликвидуса представлена точками на рис. 2 (x – мольная доля Si).

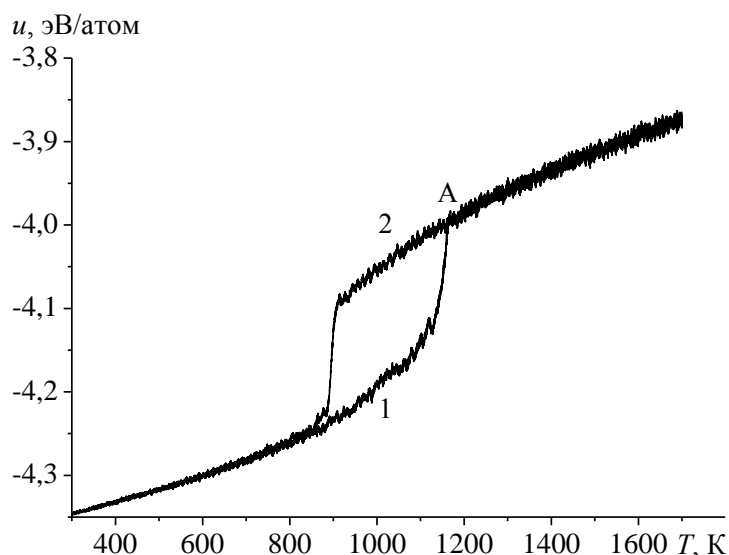


Рис. 1. Температурная зависимость удельной когезионной энергии наночастицы $Au_{38}Si_{1903}$, демонстрирующая гистерезис плавления-затвердевания: 1 – кривая нагрева, 2 – кривая охлаждения.

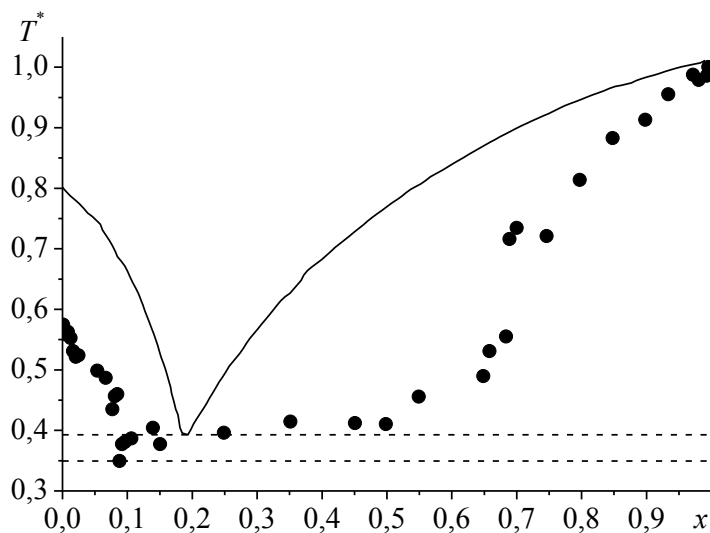


Рис. 2. Сравнение фазовой диаграммы, полученной по результатам МД экспериментов на наночастицах $Au-Si$, содержащих 2000 атомов (точки) с экспериментальной фазовой диаграммой объемного сплава [7], показанной сплошной линией. Определение приведенной температуры T^* поясняется в тексте статьи. Точки отвечают МД результатам для линии ликвидуса. Штриховые линии – линии солидуса.

Как отмечается в работе [11], где была предложена использованная нами параметризация потенциала ADP, данная параметризация более

адекватно воспроизводит свойства сплавов $Au-Si$, чем чистых компонентов (Au и Si). Действительно, этот потенциал дает заниженные значения температур плавления $T_{m,Au}$ и $T_{m,Si}$ однокомпонентных наночастиц Au и Si . Соответственно, для более адекватного сравнения фазовой диаграммы для наночастиц $Au-Si$ радиуса 2 нм, полученной в наших МД экспериментах, и экспериментальной фазовой диаграммы для объемного сплава [7] на рис. 2 фигурируют приведенные температуры T^* , равные $T/T_{m,Si}$ для наночастицы и $T/T_{m,Si}^{(\infty)}$ для объемного сплава, где $T_{m,Si}^{(\infty)} = 1685$ К – макроскопическое значение температуры плавления Si [7]. Согласно рис. 2, приведенное значение эвтектической температуры для наносплава $T_e^* \approx 0,32$ меньше, чем приведенная эвтектическая температура $T_e^{(\infty)*} \approx 0,4$, отвечающая объемной фазовой диаграмме. Учитывая, что $T_{m,Si}^{(\infty)} = 1685$ К, а $T_{m,Si} = 1200$ К, находим, что $T_e = 384$ К, что на 252 К ниже экспериментального значения эвтектической температуры $T_e^{(\infty)} = 636$ К [7]. При этом в эвтектической точке наносплава отвечает $x_e = 0,1$, тогда как $x_e^{(\infty)} = 0,2$, т.е. $x_e < x_e^{(\infty)}$. Вывод об уменьшении T_e по сравнению с $T_e^{(\infty)}$ и x_e по сравнению с $x_e^{(\infty)}$ согласуется с термодинамическими результатами [3-4]. Однако в [3] уменьшение T_e по сравнению с $T_e^{(\infty)}$ было незначительным (для наночастиц радиуса 5 нм), тогда как в [4] для наночастиц $Au-Si$ радиуса 7 нм предсказано значение T_e , на 200 К меньшее, чем $T_e^{(\infty)}$, что согласуется с нашими МД результатами. В [2] изменение положения эвтектической точки на графике практически не заметно: диаграммы для наночастиц и объемной фазы заметно различаются только при $x \ll x_e$ и $x \gg x_e$, т.е. при приближении x к нулю и единице.

3. Термодинамический подход к построению фазовой диаграммы для наносплава $Au-Si$

Таким образом, впервые с использованием метода МД нами была получена фазовая диаграмма наносплава $Au-Si$, представленная в предыдущем разделе работы (см. рис. 2). Однако точки на этом рисунке характеризуются большим разбросом и не вполне регулярным поведением. Кроме того, методика построения этой фазовой диаграммы отличалась от общепринятой экспериментальной методики, предложенной в свое время Н.С. Курнаковым. Теоретические результаты, представленные в [2-4] неоднозначны, хотя авторы этих работ использовали одну и ту же методологию CALPHAD, а авторы работ [3, 4] даже одну и ту же коммерческую программу ThermoCalc, приспособив ее, некоторым образом, к наноразмерным объектам. В связи с этим целесообразно

сопоставить результаты МД экспериментов с результатами собственного альтернативного подхода, основывающегося на применении термодинамического моделирования, отвечающего распространению на наносистемы общепринятой для объемных сплавов методологии CALPHAD [5].

В целом наш подход в большей степени соответствует работам [2, 3] где, в отличие от [4], не вводились коэффициенты активности, а для нахождения энергии Гиббса смешения использовалось уравнение Редлиха-Кистера. Алгоритмы построения фазовой диаграммы объемного сплава $Au-Si$ поясняет рис. 3: для заданной температуры необходимо найти производную $\partial G/\partial x$ от энергии Гиббса G , отвечающую коэффициенту наклона штриховой прямой, показанной на рис. 3. Такой алгоритм адекватен сплаву эвтектического типа в случае, если в твердом состоянии компоненты сплава $A-B$ характеризуется пренебрежимо малой взаимной растворимостью. Именно такая ситуация характерна для эвтектической системы $Au-Si$ [7].

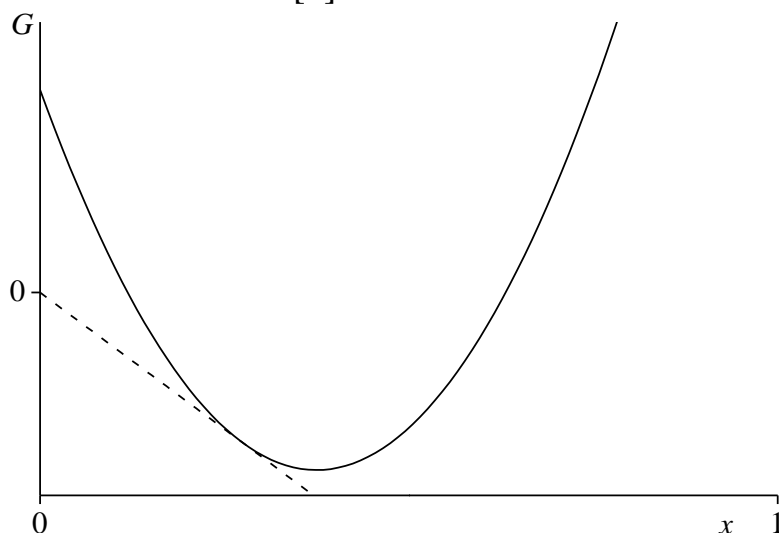


Рис. 3. К алгоритму термодинамического моделирования.

Энергия Гиббса наночастицы бинарного расплава $A-B$

$$G_L = x\mu_{B,L}^{(0)} + (1-x)\mu_{A,L}^{(0)} + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] + G_L^{(mix)} + G_L^{(S)} \quad (1)$$

содержит поверхностный вклад

$$G_L^{(S)} = 2\sigma_L V_L / r \quad (2)$$

где $x \equiv x_B$ ($B \equiv Si$), $\mu_{A,L}^{(0)}$ и $\mu_{B,L}^{(0)}$ – мольные химические потенциалы объемных фаз компонентов A и B в жидком состоянии, $G_L^{(mix)}$ – энергия Гиббса смешения, σ_L – поверхностное натяжение расплава данного состава, r – радиус наночастицы. Для объемной фазы $G_L^{(S)} = 0$.

Следуя [2], энергия Гиббса смешения $G_L^{(mix)}$ находилась с использованием уравнения Редлиха-Кистера с четырьмя членами

разложения:

$$G_L^{(mix)} = x(1-x) \sum_{i=0}^3 L_i (1-2x)^i,$$

где L_i – коэффициенты разложения. Их значения, а также значения всех остальных необходимых для расчетов параметров взяты из работы [2]. Поверхностное натяжение расплава σ_L можно найти по экспериментальным данным [15] или расчетным путем [3]. В [3] отмечается, что достаточно хорошие результаты дает линейное приближение

$$\sigma_L = (1-x)\sigma_L^{(A)} + x\sigma_L^{(B)} \quad (3)$$

где $\sigma_L^{(A)}$ и $\sigma_L^{(B)}$ – поверхностные натяжения компонентов. Действительно, в работе [2] обнаружено некоторое отклонение σ_L от зависимости (3) в сторону более высоких значений, а экспериментальные данные [15] свидетельствуют об изгибе зависимости $\sigma(x)$ в противоположном направлении. Объемная фазовая диаграмма с линией ликвидуса, представленной на рис. 4 кривой 1, строилась, исходя из допущения, что химические потенциалы обоих компонентов расплава совпадают с химическими потенциалами объемных твердых фаз *A* и *B*. Кривая 1 практически совпадает с экспериментальной линией ликвидуса [7]. Линия ликвидуса для наносплава (кривая 2 на рис. 4) строилась, исходя из равновесия между нанокляпями данного радиуса и твердыми наночастицами *Au* ($T < T_e$) и *Si* ($T > T_e$), соответственно.

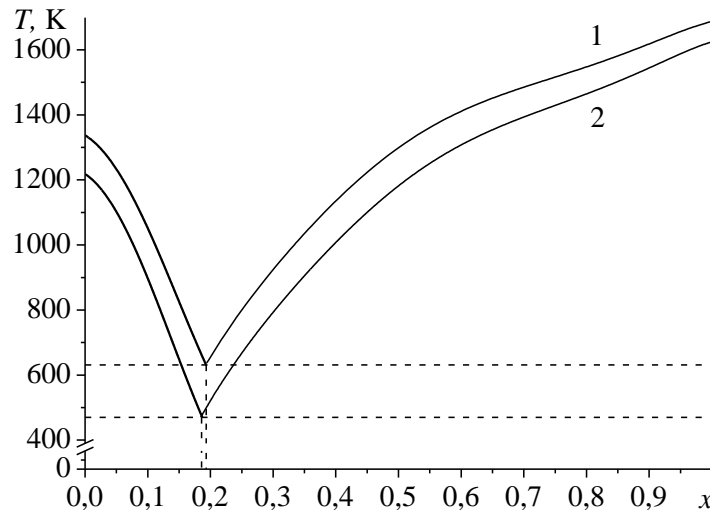


Рис. 4. Сравнение фазовых диаграмм для объемного сплава *Au* – *Si* (кривая 1 отвечает линии ликвидуса) и для наночастиц радиуса $r = 5$ нм (линия ликвидуса представлена кривой 2), полученных с использованием термодинамического моделирования.

4. Обсуждение результатов

В целом наши результаты термодинамического моделирования

согласуются с МД результатами (рис. 2): по сравнению с макроскопической фазовой диаграммой [7] эвтектическая температура уменьшается примерно на 200 К, а значение x_e незначительно смещается в сторону меньших значений x . Следует, правда, отметить, что МД результаты относятся к наночастицам $Au-Si$ радиуса $r=2$ нм, что обуславливается техническими трудностями, связанными с МД моделированием более крупных объектов. Вместе с тем, по мнению авторов работ [3, 4], CALPHAD не следует применять, по крайней мере без учета размерной зависимости поверхностного натяжения, к наночастицам радиуса $r < 5$ нм. Этим и обуславливается выбор значения $r=5$ нм как для наших термодинамических расчетов, так и для расчетов в работах [2, 3]. В [4] рассматриваются частицы того же диапазона размеров, но несколько большего радиуса $r=7$ нм. Как уже отмечалось выше, результаты работ [2, 3] свидетельствуют о незначительном (не более 10 К) уменьшении T_e , а сдвиг x_e в сторону меньших значений x в работе [2] вообще не выявлен. Таким образом, в большой степени наши результаты согласуются с термодинамическими результатами работы [4], хотя в ней использовался иной алгоритм нахождения энергии Гиббса. Столь заметные изменения в фазовой диаграмме наночастиц по сравнению с объемным сплавом $Au-Si$, выявленные в данной работе, следует учитывать при рассмотрении закономерностей и механизмов процессов в наносистемах $Au-Si$, включая процесс получения нанокристаллов Si . Следует также отметить, что в [4] вместо соотношения (2) для $G_L^{(s)}$ использовано соотношение

$$G_L^{(s)} = 3\sigma_L V_L / r \quad (4)$$

с другим числовым множителем. С одной стороны, обоснование формулы (4) в [4] вполне логично и обсуждалось ранее в работе [16]. С другой стороны, правая часть соотношения (2) отвечает произведению молярного объема на капиллярное давление, что также вполне адекватно вкладу в энергию Гиббса, отвечающему произведению давления на объем. Соответственно, на данный момент, мы не сочли необходимым изменять схему учета поверхностной энергии, предложенную в работах [2, 3].

5. Заключение

Таким образом, как атомистическое, так и термодинамическое моделирование свидетельствуют об изменении вида фазовой диаграммы при переходе от объемного сплава $Au-Si$ к бинарным наночастицам. В частности, термодинамическое моделирование предсказывает заметный сдвиг фазовой диаграммы в сторону меньших температур (примерно на 200 К) и незначительное смещение в сторону меньших значений мольной доли Si . Атомистическое моделирование наночастиц радиуса $r=2$ нм

свидетельствует о таком же по порядку величины уменьшении эвтектической температуры, но более заметном уменьшении x_e до значения $x_e \approx 0,1$ вместо $x_e^{(\infty)} = 0,2$. Вместе с тем, точки фазовой диаграммы, полученные методом МД, характеризуется большим разбросом, а правая часть фазовой диаграммы ($x > x_e$) гораздо заметнее отличается от диаграммы объемной фазы, чем диаграмма, полученная с использованием термодинамического моделирования. Пока причины такого расхождения остаются не ясными. Возможно, это связано с не вполне равновесным характером состояний, представленных точками на рис. 2. В дальнейшем мы планируем осуществить МД моделирование наночастиц $Au-Si$ большего размера, что, возможно, приведет к более регулярному поведению фазовой диаграммы и лучшему согласию МД результатов с результатами термодинамического моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-43-690001) и Минобрнауки РФ в рамках конкурса научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (проект № 2019-0126).

Библиографический список:

1. **Жуховицкий, А.А.** Физическая химия // А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
2. **Tanaka, T.** Thermodynamic evaluation of binary phase diagrams in small particle systems / T. Tanaka, S. Hara // Zeitschrift für Metallkunde. – 2001. – V. 92. – I. 5. – P. 467-472.
3. **Hourlier, D.** $Au-Si$ and $Au-Ge$ phases diagrams for nanosystems / D. Hourlier, P. Perrot // Materials Science Forum. – 2010. – V. 653. – P. 77-85.
4. **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. 21. – P. 9868-9877.
5. CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). – Режим доступа: [www.url: http://www.calphad.org](http://www.calphad.org). – 30.09.2019.
6. **Schmidt, V.** Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties / V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gosele // Advanced Materials. – 2009. – V. 21. – I. 25-26. – P. 2681-2702.
7. **Okamoto, H.** The $Au-Si$ (gold-silicon) system / H. Okamoto, T.B. Massalki // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1983. – V. 4. – I. 2. – P. 190-198.
8. **Талызин, И.В.** Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц кремния / И.В. Талызин, М.В. Самсонов, С.А. Васильев и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 618-627.
9. **Талызин, И.В.** Размерная зависимость температуры плавления наночастиц кремния: молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование / И.В. Талызин, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь, В.В. Дронников // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – Вып. 7. – С. 964-970.

10. **Stillinger, F.H.** Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F.H. Stillinger, T.A. Weber // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. – I. 8. – P. 5262-5271.
11. **Starikov, S.V.** Atomistic simulation of *Si–Au* melt crystallization with novel interatomic potential / S.V. Starikov, N.Yu. Lopanitsyna, D.E. Smirnova, S.V. Makarov // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 142. – P. 303–311.
12. **Самсонов, В.М.** О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов // *Журнал технической физики*. – 2016. – Т. 86. – Вып. 6. – С. 149-152.
13. **Самсонов, В.М.** О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2016. – Т. 103. – Вып. 2. – С. 100-105.
14. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // *Металлы*. – 2012. – №2. – С. 48-54.
15. **Naidich, Y.V.** The wettability of silicon carbide by *Au–Si* alloys / Y.V. Naidich, V. Zhuravlev, N. Krasovskaya // *Materials Science and Engineering*. – 1998. – V. 245. – I. 2. – P. 293-299.
16. **Картай, 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.

References:

1. **Zhukhovitskij, A.A.** Physical chemistry // A.A. Zhukhovitskij, L.A. Shvartsman. – M.: Metallurgiya, 1987. – 688 p. (In Russian).
2. **Tanaka, T.** Thermodynamic evaluation of binary phase diagrams in small particle systems / T. Tanaka, S. Hara // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 2001. – V. 92. – I. 5. – P. 467-472.
3. **Hourlier, D.** *Au–Si* and *Au–Ge* phases diagrams for nanosystems / D. Hourlier, P. Perrot // *Materials Science Forum*. – 2010. – V. 653. – P. 77-85.
4. **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. 21. – P. 9868-9877.
5. CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). – Access mode: [www.url: http://www.calphad.org](http://www.calphad.org). – 30.09.2019.
6. **Schmidt, V.** Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties / V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gosele // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21. – I. 25-26. – P. 2681-2702.
7. **Okamoto, H.** The *Au–Si* (gold-silicon) system / H. Okamoto, T.B. Massalki // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1983. – V. 4. – I. 2. – P. 190-198
8. **Talyzin, I.V.** Molecular dynamics research of size dependence of the melting temperature of silicon nanoparticles / I.V. Talyzin, M.V. Samsonov, S.A. Vasilyev et al. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2018. – I. 10. – P. 618-627. (In Russian).
9. **Talyzin, I.V.** Size dependence of the melting point of silicon nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulation / I.V. Talyzin, M.V. Samsonov, V.M. Samsonov, M.Yu. Pushkar, V.V. Dronnikov // *Semiconductors*. – 2019. – V. 53. – I. 7. – P. 947-953.
10. **Stillinger, F.H.** Computer simulation of local order in condensed phases of silicon /

- F.H. Stillinger, T.A. Weber // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. – I. 8. – P. 5262-5271.
11. **Starikov, S.V.** Atomistic simulation of *Si–Au* melt crystallization with novel interatomic potential / S.V. Starikov, N.Yu. Lopanitsyna, D.E. Smirnova, S.V. Makarov // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 142. – P. 303–311.
12. **Samsonov, V.M.** On the effect of heating and cooling rates on the melting and crystallization of metal nanoclusters / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, M.V. Samsonov // *Technical Physics*. – 2016. – V. 61. – I. 6. – P. 946-949.
13. **Samsonov, V.M.** On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin, Yu.A. Ryzhkov // *JETP Letters*. – 2016. – V. 103. – I. 2. – P. 94-99.
14. **Sdobnyakov, N.Yu.** Gupta multiparticle potential study of the hysteresis of the melting and solidification of gold nanoclusters / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, V.M. Samsonov, P.V. Komarov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2012. – №. 3. – P. 209-214.
15. **Naidich, Y.V.** The wettability of silicon carbide by *Au–Si* alloys / Y.V. Naidich, V. Zhuravlev, N. Krasovskaya // *Materials Science and Engineering*. – 1998. – V. 245. – I. 2. – P. 293-299.
16. **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.

Original paper

**ON PHASE DIAGRAM OF Au-Si NANOALLOY: MOLECULAR DYNAMICS AND
THERMODYNAMIC SIMULATION**

I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, M.V. Samsonov, V.M. Samsonov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364

Abstract: Phase diagrams for *Au–Si* nanoparticles were constructed by using molecular dynamics and thermodynamic simulation, based on the CALPHAD methodology extended to nanoscale objects. It was established that the eutectic temperature of nanoparticles decreases by about 200 K compared to the bulk eutectic temperature, and the position of the eutectic point slightly shifts to a lower value of the molar fraction of *Si*.

Keywords: *Au–Si nanoalloy, phase diagram, molecular dynamics, thermodynamic simulation, CALPHAD.*

Талызин Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Картошкин Андрей Юрьевич – студент магистратуры физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Васильев Сергей Александрович – младший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Самсонов Максим Владимирович – научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Igor V. Talyzin – Ph. D., Researcher of Management of Scientific Research, Tver State University

Andrey Yu. Kartoshkin – undergraduate student, Physico-technical Faculty, Tver State University

Sergey A. Vasilyev – Junior Researcher of Management of Scientific Research, Tver State University

Maksim V. Samsonov – Researcher, Tver State University

Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 21.09.2019; после рецензирования/reviced: 26.10.2019; принята/accepted 09.11.2019.