

УДК 544.015.4, 54-165.2, 538.911, 536.713, 536.717

Краткое сообщение

**Особенности фазовых равновесий «жидкость – твердое тело» в
наночастицах системы Si_x-Ge_{1-x} при различном взаимном
расположении фаз**

А.В. Шишулин^{1,2}, А.В. Шишулина³, А.В. Купцов³

¹ФГБОУ ВО «Российская Академия народного хозяйства и государственной службы
при Президенте Российской Федерации»

119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 82

²Pleiades Publ. Ltd

117342, Россия, Москва, ул. Бутлерова, 176

³ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева»

603155, Россия, Нижегородская обл., Нижний Новгород, ул. Минина, 24

chichouline_alex@live.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437

Аннотация: Использование объемных нанокристаллических материалов, полученных с использованием твердо- и жидкофазных технологий порошковой металлургии, является одним из основных подходов к созданию высокоэффективных и коммерчески доступных термоэлектрических преобразователей энергии. Одним из наиболее эффективных термоэлектрических материалов в области высоких температур являются наноструктурированные сплавы системы Si_x-Ge_{1-x} . В рамках термодинамического подхода смоделированы особенности равновесного фазового состава наночастиц Si_x-Ge_{1-x} с различной долей Si со структурой core-shell между температурами ликвидуса и солидуса. Показано, что температурные зависимости равновесного состава сосуществующих твердой и жидкой фаз в области гетерогенности существенно зависят от взаимного расположения этих фаз в core-shell-структуре. Результаты дополнены рассмотрением эффекта исходного состава, состоящего в зависимости не только объемной доли сосуществующих фаз, но и их состава, от доли Si в исходной частице. Продемонстрирован «гистерезисный эффект». Представлена термодинамическая интерпретация полученных результатов на основе трех механизмов понижения свободной энергии системы.

Ключевые слова: наночастицы, твердые растворы, химическая термодинамика, ликвидус, солидус, структура core-shell, германий, кремний.

1. Введение

Актуальным направлением современных «зеленой» энергетики и энергосберегающих технологий является развитие методов утилизации бросового тепла, один из которых заключается в создании высокоэффективных термоэлектрических материалов [1, 2]. Наноструктурирование представляет собой наиболее распространенный подход, позволяющий сочетать коммерческую доступность термоэлектриков и высокие значения их термоэлектрической эффективности (путем выборочной модификации транспортных свойств материала, а также ряда других факторов [3,4]). В области высоких температур одним из наиболее эффективных термоэлектрических материалов являются сплавы системы Si_x-Ge_{1-x} [5, 6], в которых низкие

величины фононной составляющей и полного коэффициента теплопроводности достигаются в фазах, термодинамически устойчивых при эксплуатационных температурах [6, 7]. Также «визитной карточкой» сплавов данной системы являются радиационная и высокотемпературная устойчивость, широкая запрещенная зона с возможностью плавного ее изменения, отсутствие цитотоксичности, наличие отработанных методов получения и др., обеспечивающие данным материалам крайне широкую область применения.

При получении современных наноструктурированных функциональных материалов значительную роль играют современные методы порошковой металлургии, в частности электроимпульсное плазменное спекание (SPS – spark plasma sintering) [6, 7], и жидкофазные технологии, например, селективное лазерное сплавление (SLM – selective laser melting) [8,9]. Фазовые равновесия и превращения в сплавах системы $Si_x - Ge_{1-x}$ в макроскопическом состоянии детально изучены [10], однако рассмотрение фазовых равновесий в наноразмерных объектах (например, каплях расплава при SLM) осложняется целым рядом характерных особенностей, включающих зависимость положения ликвидуса и солидуса, состава и объемной доли жидкой и твердой фаз, температурного интервала области гетерогенности от объема и формы наночастиц, а также множества других факторов [11-13]. Такие особенности могут быть рассмотрены в рамках молекулярно-динамического [14, 15], термодинамического [3, 13] и ряда других подходов [16], при этом применимость термодинамических методов при анализе фазовых равновесий в наноразмерных структурах детально рассмотрена в [17]. Для наночастиц системы $Si_x - Ge_{1-x}$ зависимость температур фазовых переходов и равновесных составов сосуществующих фаз от размера и формы наночастицы получены в [18-20] с учетом целого ряда факторов, не рассмотренных в более ранних оценках [21, 22]. Для описания нерегулярной морфологии реальных наночастиц предложены подходы на основе методов фрактальной геометрии [3, 4, 18, 23-25] (и некоторые другие [26]), при этом учтено непрерывное изменение фрактальной размерности наночастицы на различных стадиях плавления. Настоящая работа является продолжением цикла [18-20], ниже проанализирован ранее не рассматривавшийся характерный для наноструктурированных систем эффект, связанный с существенными отличиями равновесного фазового состава системы при различном взаимном расположении фаз.

2. Постановка задачи, результаты и обсуждение

Объектом моделирования являются наночастицы сферической формы с различной долей Si , имеющие в твердом состоянии при

комнатной температуре диаметр 40 нм. Предполагается, что, как и в [18-20], в гетерогенном состоянии в частице реализуется структура core-shell, при этом отдельно рассматриваются случаи, когда shell-фаза находится в жидком, а core-фаза – в твердом состоянии (плавление наночастицы), и наоборот (отвердевание с поверхности). Равновесный фазовый состав системы находится минимизацией функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела (основные уравнения используемой авторами модели приведены, например, в [20]), при этом система $Si-Ge$ в твердом и жидком состояниях, как показано в [10], может быть описана в рамках модели регулярного раствора. Параметры модели, температурные зависимости удельных поверхностных энергий чистых Si и Ge в обоих состояниях, температурные зависимости их молярных объемов с учетом скачка объема при плавлении приведены в [18, 20]; поверхностные энергии твердых и жидких растворов $Si-Ge$ получены в линейном приближении (см. [18-20] и ссылки там); энергии границы «твердое тело – расплав» рассчитываются с помощью уравнения Жирифалко-Гуда в упрощенном виде [18-20] (вычислительный эксперимент с использованием технически более сложных расчетных моделей, например, уравнения Батлера, не привел к заметному изменению полученных закономерностей).

Зависимости составов жидкой и твердой фаз для наночастиц с жидкой и твердой оболочками, содержащих различную долю кремния x , от температуры представлены на рис. 1. Пунктирная линия на всех графиках соответствует составам соответствующих макроразмерных фаз. Координаты точек обрыва кривых с маркерами по вертикальной оси отвечают температуре, выше которой наночастица находится полностью в жидком состоянии (обрыв сверху), и температуре, ниже которой частица полностью твердая (нижний обрыв).

Как видно из рис. 1 и отмечалось ранее [18-20], уменьшение размера наночастицы приводит к существенному «сжатию» области температур, в которой частица находится в гетерогенном состоянии: при этом в состоянии с твердой shell-фазой, имеющей большую поверхностную энергию, сужение области гетерогенности является более ярко выраженным: для частиц диаметром 40 нм, содержащих 25, 50 и 75 ат.% Si , с твердой оболочкой интервалы между температурами ликвидуса и солидуса составляют ~100, ~95 и ~15 К против ~125, ~120 и ~40 К для частиц того же размера и состава с жидкой shell-фазой. В первую очередь, «сжатие» области гетерогенности достигается за счет понижения температуры ликвидуса, которая для частиц с твердой shell-фазой ниже, чем для частиц с жидкой оболочкой, при любом составе частицы из рассмотренных. Для наночастиц с 25 ат.% Si температура солидуса несколько ниже в случае, когда shell-фаза твердая; для наночастиц с 50 и

75 ат.% Si температуры солидуса почти не отличаются в обоих случаях.

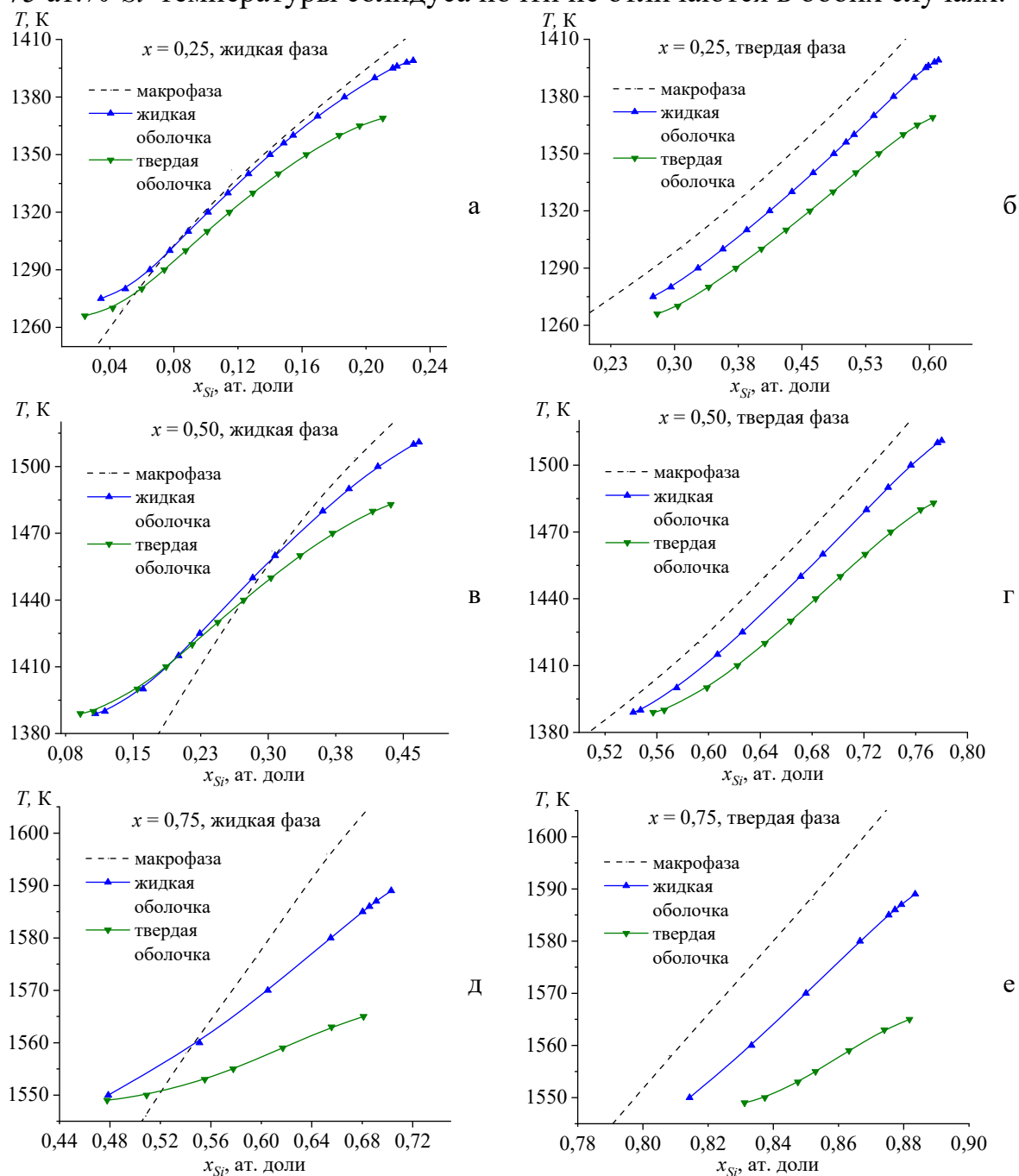


Рис. 1. Температурные зависимости составов жидкой (слева) и твердой (справа) фаз (в ат. долях Si) для наночастиц диаметром 40 нм, содержащих различную долю Si (x), для случаев жидкой и твердой shell-фазы. Нижний и верхний обрывы кривых соответствуют температурам солидуса и ликвидуса соответственно для наночастиц данного диаметра и состава. Состав соответствующих макроразмерных фаз приведен пунктиром.

В существенной степени, описанные выше различия температур ликвидуса и солидуса для наночастиц при плавлении и кристаллизации соответствуют т.н. «гистерезисному эффекту», который ранее был

продемонстрирован на примере другой системы авторами работ [27, 28], где ряд закономерностей, описанных нами ниже и в [18-20], не рассматривались.

Рис. 1 отражает также одну из основных особенностей фазовых превращений в многокомпонентных структурах малого объема: в отличие от систем макроскопического размера, где при заданной температуре равновесный состав сосуществующих фаз не зависит от исходного состава системы, определяющего в соответствии с «правилом рычага» лишь объемную долю сосуществующих фаз; в структурах малого объема и состав, и доля фаз являются функциями исходного состава системы. Например, твердая core-фаза при $T = 1390$ К содержит $\sim 54,7$ ат.% Si и $\sim 58,2$ ат.% Si при $x = 0,50$. При той же температуре жидкая shell-фаза содержит 11,8 ат.% Si при $x = 0,25$ и $\sim 20,5$ ат.% Si при $x = 0,50$. Ранее подобный эффект был продемонстрирован нами при жидкофазном расслаивании каплях малого объема ряда систем органического происхождения [29], а также при твердофазном расслаивании в наночастицах [30]. Для всех трех рассмотренных составов твердая фаза наночастицы содержит больше Si, чем соответствующая твердая макроразмерная фаза. В свою очередь характер отклонений состава жидкой фазы от макроскопических значений зависит от температуры для любого исходного состава частиц. Вблизи температуры солидуса жидкая нанофаза содержит меньшую долю Si, чем жидкая макроразмерная фаза при той же температуре, в то время как вблизи температуры ликвидуса – наоборот. Соответственно, при любом исходном составе частицы существует такая температура, при которой состав жидкой наноразмерной фазы не отличается от состава соответствующей макрофазы. Для наночастицы с твердой shell-фазой подобная температура ниже, чем для наночастицы с жидкой оболочкой. При любой температуре внутри области гетерогенности наночастицам с твердой shell-фазой отвечают большие отклонения составов и жидкой, и твердой фаз от макроскопических значений.

Описанные закономерности являются следствием понижения системой свободной энергии, что, как показано нами в [3, 12, 13, 18-20, 29, 30], реализуется посредством трех возможных механизмов (volume-controlled segregation, surface energy-controlled segregation и suppression в терминологии работ [20, 31]). Как отмечалось ранее [18, 20], сужение температурного интервала области гетерогенности связано со стремлением наносистемы (где энергетический вклад межфазных границ очень высок) к понижению свободной энергии путем сохранения гомогенного состояния без образования внутренних границ раздела (при этом в более высокоэнергетическом состоянии с твердой shell-фазой область

гетерогенности сокращается более существенно). При этом система в гетерогенном состоянии может понизить свободную энергию как путем повышения концентрации компонента с бóльшим молярным объемом (в данном случае – Ge) в shell-фазе (или количества вещества, образующего shell-фазу) и увеличения объемной доли shell-фазы (уменьшения протяженности внутренней (core-shell) границы раздела), так и путем повышения концентрации компонента с меньшей поверхностной энергией на границе с внешней средой (также Ge) в shell-фазе (и уменьшения энергетического вклада внутренней границы раздела: энергетический вклад внутренней границы существенно ниже [18, 20]). При температурах вблизи солидуса реализация обоих механизмов происходит одновременно (с уменьшением размера частицы растет как доля Ge в shell-фазе, так и ее объемная доля). Вблизи ликвидуса, в свою очередь, понижение свободной энергии происходит преимущественно путем роста объемной доли shell-фазы, что компенсирует некоторое падение доли Ge в ней (реализация двух различных механизмов в гетерогенном состоянии может быть дополнительно проиллюстрирована зависимостями состава жидкой фазы от диаметра частицы для случая $x = 0,50$ при различных температурах, которые приведены на рис. 2 в [18]). При температурах, отвечающих точкам пересечения кривых для составов жидких наноразмерных и макроскопических фаз, происходит смена механизма, при данных температурах два механизма «компенсируют» друг друга, и составы нано- и макрофаз одинаковы (существование такого рода точек также зафиксировано при моделировании расслаивания ряда водно-органических растворов [32] и олигомерных фракций полимеров [26] в каплях малого объема). При этом зависимости составов фаз от температуры (см. рис. 1) и размера частицы [18] остаются монотонными при любой доле Si (в отличие, например, от случаев, описанных в [26, 29, 32], где конкуренция между механизмами понижения свободной энергии приводила к более сложному характеру подобных зависимостей с экстремумами [32] или «сепаратрисой» [26]).

3. Заключение

Описанные закономерности (включая учет морфологии наночастиц [18]) могут быть обобщены путем перехода к ансамблям «полиморфологических» наночастиц, характеризующихся равновесными функциями распределения по размерам и форме. Примеры подобных функций распределения, полученных совместным применением методов статистической термодинамики, теории разбиений и асимптотической оценки для формулы Харди-Рамануджана-Радемахера, приведены в [4, 31, 33, 34] вместе с примерами расчетов средних характеристик ансамблей

наночастиц на основе функций распределения и оценками изменения средних характеристик при вариации термодинамических условий, в которых находится дисперсная система. Подобные расчеты дополняются различными методами экспериментального определения фрактальной размерности наночастиц на основе микроскопических данных [25, 31, 35, 36]. Совместное использование данных методик позволяет оценить не только средние значения температур фазовых переходов и равновесных составов наночастиц, но и величину их дисперсии в ансамбле.

А.В. Шишулин выражает благодарность участникам семинара «Квантовые и нейроморфные технологии» (физический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 22 мая 2024 г.) за интересные вопросы и дискуссию.

Библиографический список:

1. Thermoelectric handbook: macro to nano / Ed. by D.M. Rowe. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 1014 p. DOI: 10.1201/9781420038903.
2. **d'Angelo, M.** Thermoelectric materials and applications: a review / M. d'Angelo, C. Galassi, N. Lecis // *Energies*. – 2023. – V. 16. – I. 17. – Art. no. 6409. – 50 p. DOI: 10.3390/en16176409.
3. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // *Springer Proceedings in Complexity*; ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Cham: Springer, 2022. – P. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
4. **Shishulin, A.V.** Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles // A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // *Eurasian Physical Technical Journal*. – 2022. – V. 19. – I. 3(41). – P. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
5. **Basu, R.** High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: a comprehensive review / R. Basu, A. Singh // *Materials Today Proceedings*. – 2021. – V. 21. – Art. no. 100468. – 26 p. DOI: 10.1016/j.mtphys.2021.100468.
6. **Дорохин, М.В.** Легирование термоэлектрических материалов на основе твердых растворов SiGe в процессе их синтеза методом электроимпульсного плазменного спекания / М.В. Дорохин, П.Б. Демина, И.В. Ерофеева и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2019. – Т. 53. – Вып. 9. – С. 1182-1188. DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48121.04.
7. **Дорохин, М.В.** Формирование мелкодисперсного термоэлектрика $Si_{1-x}Ge_x$ при электроимпульсном плазменном спекании / М.В. Дорохин, М.С. Болдин, Е.А. Ускова и др. // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91. – Вып. 12. – С. 1975-1983. DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51763.152-21.
8. **Körner, C.** Mesoscopic simulation of selective beam melting processes / C. Körner, E. Attar, P. Heintl // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2011. – V. 211. – I. 6. – P. 987-987. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.12.016.
9. **Wu, Y.** Modeling the selective laser melting-based additive manufacturing of thermoelectric powders / Y. Wu, K. Sun, S. Yu, L. Zuo // *Additive Manufacturing*. – 2021. – V. 37. – Art. no. 101666. – 37 p. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101666.
10. **Olesinski, R.W.** The Ge-Si(germanium-silicon) system / R.W. Olesinski, J. Abbaschian // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1984. – V. 5. – I. 2. – P. 180-183. DOI: 10.1007/BF02868957.
11. **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.
12. **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. – №1. – С. 16-20. DOI: 10.1134/S0002337X19010135.
13. **Шишулин, А.В.** Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем: дисс. ... канд. хим. наук: 1.4.4: защищена 18.05.2023; утв. 14.11.2023 / Шишулин Александр Владимирович. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского, 2023. – 126 с.

14. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессе плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.

15. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.

16. **Магомедов, М.Н.** Изменение термодинамических свойств твердого раствора Si-Ge при уменьшении размера нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – Вып. 11. – С. 2169-2177. DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48424.484.

17. **Самсонов, В.М.** Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – Вып. 8. – С. 1133-1137.

18. **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. DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48069.88-19.

19. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268.

20. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.

21. **Bajaj, S.** Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams / S. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arróyave et al. // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – I. 24. – P. 9868-9877. DOI: 10.1039/C5NR01535A.

22. **Bonham, B.** Thermal stability and optical properties of Si-Ge nanoparticles / B. Bonham, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – I. 24. – Art no. 245702. – 26 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aa726b.

23. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380.

24. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.

25. **Анофриев, В.А.** К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности / В.А. Анофриев, А.В. Низенко, Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264.

26. **Шишулин, А.В.** Полимерные растворы в порах деформируемых матриц: фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 358-364. DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48917.292-19.

27. **Shirinyan, A.** Two-phase equilibrium states in individual Cu-Ninanoparticles: size, depletion and hysteresis effects / A. Shirinyan // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 1811-1820. DOI: 10.3762/bjnano.6.185.

28. **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. DOI: 10.1007/s10853-017-1697-y.

29. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.V. Shishulina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.

30. **Шишулин, А.В.** Влияние исходного состава на фазовые равновесия при твердофазном расслаивании в наночастицах бинарных сплавов (на примере системы W-Cr) / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299.

31. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2023. – V. 20. – I. 4(46). – P. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.

32. 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. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.
33. Федосеев, В.Б. О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 39-45. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50270.159-20.
34. Федосеев, В.Б. Поправка к статье «О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы» / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // *Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 92. – Вып. 4. – С. 643-644. DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52255.pravka.
35. Федосеева, Е.Н. Взаимодействие хитозана и бензойной кислоты в растворах и пленках / Е.Н. Федосеева, В.Б. Федосеев // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 1900-1907.
36. Li, J. An improved box-counting method for image fractal dimension estimation / J. Li, Q. Du, C. Sun // *Pattern Recognition*. – 2009. – V. 42. – I. 11. – P. 4260-4269. DOI: 10.1016/j.patcog.2009.03.001.

References

1. *Thermoelectric handbook: macro to nano*, ed. by D.M. Rowe. Boca Raton, CRC Press, 2006, 1014 p. DOI: 10.1201/9781420038903.
2. d'Angelo M., Galassi C., Lecis N. Thermoelectric materials and applications: a review, *Energies*, 2023, vol. 16, issue 17, art. no. 6409, 50 p. DOI: 10.3390/en16176409.
3. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance, *Springer Proceedings in Complexity*, ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis, Cham, Springer, 2022, pp. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
4. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2022, vol. 19, issue 3(41), pp. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
5. Basu R., Singh A. High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: a comprehensive review, *Materials Today Proceedings*, 2021, vol. 21, art no. 100468, 26 p. DOI: 10.1016/j.mtphys.2021.100468.
6. Dorokhin M.V., Demina P.B., Erofeeva I.V. et al. In-situ doping of thermoelectric materials based on Si-Ge solid solutions during their synthesis by the spark plasma sintering techniques, *Semiconductors*, 2019, vol. 53, issue 9, pp. 1158-1163. DOI: 10.1134/S1063782619090045.
7. Dorokhin M.V., Boldin M.S., Uskova E.A. et al. Formation of a fine-grained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thermoelectric by spark plasma sintering, *Technical Physics*, 2021, vol. 67, issue 15, pp. 2402-2409. DOI: 10.21883/TP.2022.15.55267.152-21.
8. Körner C., Attar E., Heinel P. Mesoscopic simulation of selective beam melting processes, *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, vol. 211, issue 6, pp. 987-987. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.12.016.
9. Wu Y., Sun K., Yu S., Zuo L. Modeling the selective laser melting-based additive manufacturing of thermoelectric powders, *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 37, art. no. 101666, 37 p. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101666.
10. Olesinski R.W., Abbaschian J. The Ge-Si (germanium-silicon) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, vol. 5, issue 2, pp. 180-183. DOI: 10.1007/BF02868957.
11. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. O vliyaniy vneshney sredy na fazovyye ravnovesiya v sisteme malogo ob'ema na primere raspada tverdogo rastvora Bi-Sb [Environment-dependent phase equilibria in a small-volume system in the case of the decomposition of Bi-Sb solid solutions], *Butlerovskiy soobscheniya [Butlerov Communications]*, 2017, vol. 51, issue 7, pp. 31-37 (In Russian).
12. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Effect of initial composition on the liquid-solid phase transition in Cr-W alloy nanoparticles, *Inorganic Materials*, 2019, vol. 55, issue 1, pp. 14-18. DOI: 10.1134/S0020168519010138.
13. Shishulin A.V. *Termodinamicheskie zakonomernosti vliyaniya na fazovye ravnovesiya sostava i morfologii granits razdela malykh ob'emov binarnykh organicheskikh rasslaivayushchikhsya system* [How do the composition of a binary organic phase-separating system and the morphology of its interface boundaries influence on the phase equilibria: a thermodynamical analysis], Cand. chem. sci. diss.: 1.4.4. Nizhny Novgorod, N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 2023, 126 p. (In Russian).
14. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).

Russian).

15. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v chetyrehkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371 (In Russian).

16. Magomedov M.N. Change in the thermodynamic properties of a Si-Ge solid solution at a decrease of the nanocrystal size, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 11, pp. 2145-2154. DOI: 10.1134/S1063783419110210.

17. Samsonov V.M., Demenkov D.E., Karacharov V.I., Bembel' A.G. Fluctuation approach to the problem of thermodynamics' applicability to nanoparticles, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2011, vol. 75, issue 8, pp. 1073-1077. DOI: 10.3103/S106287381108034X.

18. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. Melting behavior of fractal-shaped nanoparticles (the example of Si-Ge system), *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 9, pp. 1343-1349. DOI: 10.1134/S1063784219090172.

19. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Nekotorye osobennosti vysokotemperaturnykh fazovykh ravnovesij v nanochastitsakh sistemy $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ [Several peculiarities of high-temperature phase equilibria in nanoparticles of the $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ system], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268 (In Russian).

20. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ alloys), *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue 4(38), pp. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.

21. Bajaj S., Haverty M.G., Arróyave R. et al. Phase stability in nanoscale material systems: extension from bulk phase diagrams, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, issue 24, pp. 9868-9877. DOI: 10.1039/C5NR01535A.

22. Bonham B., Guisbiers G. Thermal stability and optical properties of Si-Ge nanoparticles, *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, issue 24, art. no. 245702, 26 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aa726b.

23. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Ravnovensnyj fazovyy sostav i vzaimnaya rastvorimost' komponentov v nanochastitsakh fraktal'noj formy tyazhelogo psevdospilava W-Cr [Equilibrium phase composition and mutual solubility in fractal nanoparticles of the W-Cr heavy pseudo-alloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380 (in Russian).

24. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskih plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography]. Tver: Tver State University Publ., 2019, 168 p. (In Russian).

25. Anofriev V.A., Nizenko A.V., Ivanov D.V., Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu. K problem avtomatizatsii protsessa opredeleniya fraktal'noj razmernosti [To the problem of automation of the process of determination of the fractal dimension], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264. (In Russian).

26. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. Stratifying polymer solutions in micro-sized pores: phase transitions induced by deformation of a porous material, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 3, pp. 340-346. DOI: 10.1134/S1063784220030238.

27. Shirinyan A. Two-phase equilibrium states in individual Cu-Nanoparticles: size, depletion and hysteresis effects, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, vol. 6, pp. 1811-1820. DOI: 10.3762/bjnano.6.185.

28. Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. Solidification loops in the phase diagrams of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision, *Journal of Materials Science*, 2018, vol. 53, issue 4, pp. 2859-2879. DOI: 10.1007/s10853-017-1697-y.

29. Shishulin A.V., Shishulina A.V. One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2022, vol. 95, issue 6, pp. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.

30. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Vliyanie iskhodnogo sostava na fazovye ravnovesiya pri tverdogaznom rasslaivaniy v nanochastitsakh binarnykh splavov (na primere sistemy W-Cr) [Influence of the initial composition on the phase equilibria in the case of the solid phase separation in binary alloy nanoparticles (exemplifying on the W-Cr system)], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical

and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 299-307. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.299 (In Russian).

31. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: morphology-dependent phase equilibria in tungsten heavy pseudo-alloys, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2023, vol. 20, issue 4(46), pp. 125-132. DOI: 10.31489/2023no4/125-132.

32. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 278, pp. 363-367. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.

33. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. On the size distribution of dispersed fractal particles, *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue 1, pp. 34-40. DOI: 10.1134/S1063784221010072.

34. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. Corrigendum to paper «On the size distribution of dispersed fractal particles», *Technical Physics*, 2022, vol. 67, issue 4, pp. 643-644. DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52255.pravka.

35. Fedoseeva E.N., Fedoseev V.B. Interaction of chitosan with benzoic acid in solution and films, *Polymer Science. Series A*, 2011, vol. 53, issue 11, pp. 1040-1046. DOI: 10.1134/S0965545X1110004X.

36. Li J., Du Q., Sun C. An improved box-counting method for image fractal dimension estimation, *Pattern Recognition*, 2009, vol. 42, issue 11, pp. 4260-4269. DOI: 10.1016/j.patcog.2009.03.001.

Short communication

Peculiarities of «liquid – solid» phase equilibria in $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ nanoparticles for various mutual arrangements of phases

A.V. Shishulin^{1,2}, A.V. Shishulina³, A.V. Kuptsov³

¹*Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration, Moscow, Russia*

²*Pleiades Publ. Ltd, Moscow, Russia*

³*R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.437

Abstract: The application of 3D nanocrystalline materials obtained using the liquid-phase and solid-phase powder metallurgy technologies is one of the basic approaches to designing high-efficiency and low-cost thermoelectric energy converters. Nanostructured alloys of the $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ system represent one of the most efficient high-temperature thermoelectric materials. Features of the equilibrium phase composition of $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ nanoparticles with a core-shell structure and various fractions of Si have been simulated using the thermodynamic approach in the interval between the liquidus and solidus temperatures. It has been demonstrated that the temperature dependences of the equilibrium phase composition of co-existing liquid and solid phases in the heterogeneous region significantly depend on the mutual arrangement of these phases in the core-shell structure. The results are accompanied by analysis of the initial composition effect which consists in the fact that not only the volume fractions of co-existing phases but also their composition depend on the Si fraction of the parent particle. The «hysteresis effect» has been shown. A thermodynamic interpretation of the obtained results has also been given based on three mechanisms of reducing the free energy of the system.

Keywords: nanoparticles, solid solutions, chemical thermodynamics, liquidus, solidus, core-shell structure, germanium, silicon.

Шишулин Александр Владимирович – к.х.н., старший преподаватель, ФГБОУ ВО «Российская Академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации»; технический редактор, Pleiades Publ. Ltd.

Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».

Купцов Алексей Владимирович – студент магистратуры 1 года обучения, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».

Alexander V. Shishulin – Ph. D., Senior Lecturer, Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration; Technical Editor, Pleiades Publ. Ltd.

Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

Alexey V. Kuptsov – 1st year graduate student, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

Поступила в редакцию/received: 20.08.2024; после рецензирования/revised: 19.09.2024; принята/accepted 22.09.2024.