

А. С. Шірінян<sup>1</sup>, Ю. Білогородський<sup>2</sup>, В. А. Макара<sup>1,3</sup>

## Розмірно-залежна петля двофазних станів ізольованої Cu-Ni наночастинки

<sup>1</sup>Навчально-науковий центр «Фізико-хімічне матеріалознавство» Київського університету імені Тараса Шевченка та Національної академії наук України, фізичний факультет, проспект Академіка Глушкова 2, корпус 1, Київ, 03680, Україна, [aramshirinyan@ukr.net](mailto:aramshirinyan@ukr.net)

<sup>2</sup>Черкаський обласний центр еколого-натуралістичної творчості, Мала Академія Наук, вул. Смілянська, 132, Черкаси, 18029, Україна

<sup>3</sup>Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, проспект Академіка Глушкова 2, корпус 1, Київ, 03680, Україна

Наведено загальні термодинамічні міркування про фазову діаграму для багатокомпонентних наносистем, що зазнають фазового перетворення типу рідина → тверде тіло з концентраційним виснаженням. Для нанорозмірної ізольованої наночастинки Cu-Ni радіуса 30 нм розраховано і побудовано розмірно-залежну «петлю» проміжних двофазних станів для кристалізації. Підтверджено зсув критичних точок фазового перетворення в наночастинці.

**Ключові слова:** термодинамічне наближення, наночастинка Cu-Ni, кристалізація, криві фазових рівноваг, розмірний ефект, виснаження, петля двофазних станів.

*Стаття постуила до редакції 16.04.2013; прийнята до друку 15.06.2013.*

### Вступ

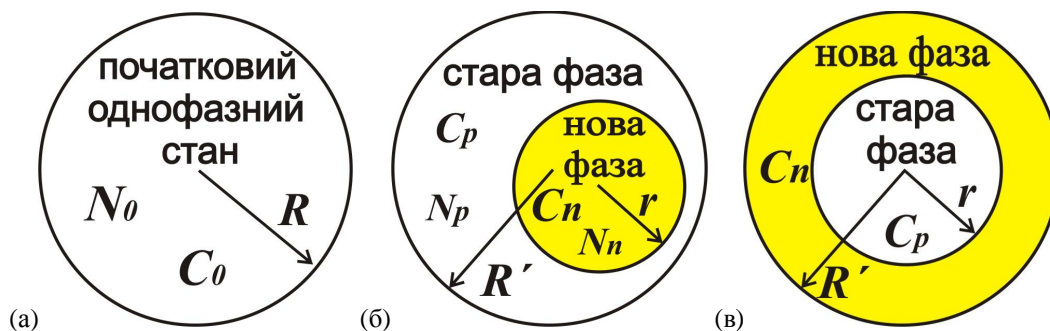
Поява «аномальних» фаз у нанорозмірних системах з енергетичних міркувань зазвичай пов'язують зі зміною умов фазової рівноваги – із розмірним ефектом, що враховує поверхневу енергію фаз. Однак фазовий перехід першого роду супроводжується утворенням зародків нової фази, що здебільшого не розглядається. Як показано А.І. Русановим, для пароутворення, яке відбувається в скінчених системах зі зміною густини, урахування зародкоутворення може істотно змінити термодинаміку фазового перетворення [1-2]. Остаточного вирішення питання для твердих багатокомпонентних наносистем дотепер не знайдено. Актуальним є вдосконалення теорії Д. Гіббса (J. W. Gibbs) утворення нових фаз для твердих наносистем, що супроводжується зміною складу для узгодження з новими експериментальними результатами, описом відмінностей властивостей об'ємних матеріалів і наноматеріалів, нанофазових діаграм багатокомпонентних сплавів.

Дослідження виявляють, що криві фазових рівноваг на діаграмах стану для наносистем є не лише зміщеними [3-5], але також і розщепленими [6-8], що потребує перегляду таких основних понять, як фазова діаграма, крива розчинності тощо [9-10].

У попередній праці авторів було з'ясовано, що

криві розчинності на фазових діаграмах багатокомпонентних конденсованих наносистем, що зазнають фазового перетворення із зміною складу, на відміну від кривих розчинності масивних тіл, не відповідають умові термодинамічної рівноваги й показують лише початок і завершення фазового перетворення [9-10]. Причиною такої властивості у термодинаміці багатокомпонентних наносистем є так званий ефект «виснаження» хімічного компонента під час перетворення в скінчених ізольованих об'ємах, який умовно можна також назвати «хімічним голодуванням» за аналогією з «кисневим голодуванням» в медицині, коли має місце нестача кисню у дихальному середовищі [11]. Врахування «виснаження» в нанодисперсних системах приводить до нових результатів в термодинаміці і кінетиці фазових перетворень першого роду [12]. У презентованій праці ми врахуємо «виснаження» для побудови фазової діаграми у випадку кристалізації ізольованої наночастинки сплаву Cu-Ni.

**Об'єктом дослідження** є кристалізація в ізольованій наночастинці. **Предметом дослідження** є положення кривих двофазних рівноваг на діаграмах стану залежно від розміру, температури, складу. **Мета дослідження** полягає у тому, щоб для нанорозмірної частинки Cu-Ni розрахувати криві рівноважних станів для проміжних двофазних зон



**Рис. 1.** Зображення наночастинки зі складом  $C_0$  до фазового перетворення (а) і тієї самої частинки після утворення твердого зародка нової фази (б, в):  $C_p$  – склад старої фази після переходу,  $C_n$  – склад новонародженої фази,  $r$  – розмір зародка нової фази (б) і радіус старої фази (в),  $R$  і  $R'$  – радіус наночастинки перед утворенням нової фази і після, відповідно.  $N_0$  і  $N_n$  – число атомів у початковій і новій фазах, відповідно;  $N_p$  – число атомів у фазі, що оточує зародок після перетворення.

кристалізації і побудувати відповідну фазову діаграму.

Статтю побудовано таким чином: в другому розділі розглянуто загальні міркування стосовно ефекту виснаження у термодинаміці фазового перетворення в двокомпонентних наномасштабних сплавах, в третьому розділі розраховано фазову діаграму наночастинки Cu-Ni фіксованого початкового складу для випадку кристалізації.

## I. Загальні термодинамічні міркування утворення зародка в наночастинці

Припустимо, що ізольована рідка наночастинка початкового радіусу  $R$  і складу  $C_0$  (атомна концентрація другого компоненту) охолоджується в двофазну зону. За таких умов спостерігаємо фазовий перехід від однофазового стану до двофазного, де одною фазою є твердий зародок нової фази атомного складу  $C_n$ , а іншою є стара рідка фаза зміненого складу  $C_p$ . Надалі початкова фаза після перетворення буде називатися також «старою» фазою, а нову

сформовану фазу називатимемо «новою».

Існують різні геометричні можливості формування зародка нової твердої фази, що проілюстровано на рисунку 1. Вони характеризуються різними вільними енергіями Гіббса, завдяки енергії поверхневих вкладів зародка і самої частинки.

**Базова система співвідношень.** Урахування ефекту «виснаження» базується на законі збереження речовини під час перетворення і перерозподілу хімічних елементів в наночастинці:

$$n C_0 \mathcal{N}_0 = n_1 C_n \mathcal{N}_n + n C_p \mathcal{N}' - V_n, \quad (1,а)$$

або для кількості атомів –

$$C_0 \mathcal{N}_0 = C_n \mathcal{N}_n + C_p \mathcal{N}_p, \quad N_0 = N_n + N_p. \quad (1,б)$$

Тут  $V_n$  – об'єм твердого зародка нової фази,  $n$ ,  $n_1$  – кількість атомів в одиниці об'єму для старої і нової фаз,  $V'$  – об'єм частинки після утворення нової фази,  $N_n$  – кількість атомів нової фази,  $N_p$  – кількість атомів старої фази після утворення зародка. Початковому об'єму  $V_0$  частинки відповідає кількість атомів  $N_0$ .

Для наступного термодинамічного аналізу врахуємо всі вищезазначені аспекти – виснаження (1), конфігурацію перетворення (рис. 1, а-в) і енергетичний стимул перетворення. Зміна потенціалу Гіббса наносистеми  $DG$  запишеться:

$$DG(V_n, C_n) = n_1 \cdot V_n \cdot Dg_n(C_n, T) + n \cdot (V' - V_n) \cdot Dg_p(C_p, T) - n \cdot V_0 \cdot Dg_0(C_0, T) + DA, \quad (2)$$

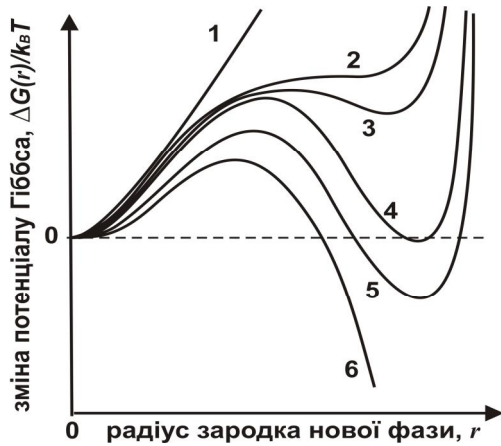
Тут  $Dg_n(C_n, T)$  – термодинамічний стимул (енергія Гіббса на атом) в новій фазі,  $Dg_p(C_p, T)$  – енергія Гіббса на атом в старій рідкій фазі після зародкоутворення,  $Dg_0(C_0, T)$  – густина потенціалу Гіббса (енергія на атом) в початковій рідкій фазі до перетворення,  $DA$  – зміна поверхневої енергії наносистеми внаслідок утворення нової фази.

Система співвідношень (1-2) є базовою для дослідження термодинаміки фазового перетворення в наночастинці і показує, що  $DG$  є функцією двох змінних: складу  $C_n$  і об'єму нової фази  $V_n$  (чи розміру

$r$ ). Якщо обрати моделі термодинамічного стимулу утворення нової фази, а саме концентраційну і температурну залежності потенціалів  $Dg_n(C_n, T)$ ,  $Dg_p(C_p, T)$  і  $Dg_0(C_0, T)$ , то можна дослідити фазові перетворення в різних наближеннях і для різних реальних наносистем.

Заслуговує на увагу той факт, що вираз (2) враховує відразу чотири важливих чинники: перший – зовнішня поверхня наночастинки, другий – енергія атомів всередині наноматеріалу, третій – поверхня зародка нової фази, четвертий – ефект виснаження,

обумовлений багатоконцентністю і перерозподілом концентрації. Вплив перших двох чинників є добре відомим і не може розглядатися з позицій новизни дослідження. Вплив останніх двох факторів – зародкоутворення й ефекту виснаження – на термодинаміку фазового перетворення першого роду в металевих системах залишався поза увагою і тому є новим актуальним дослідженням. Для того, щоб виокремити останній чинник і показати дію саме ефекту виснаження на термодинаміку перетворення доцільно розглянути випадки, коли фазове перетворення відбувається без змін зовнішньої поверхневої енергії частинки. Такі випадки можуть реалізовуватися, якщо зародкоутворення відбувається всередині наночастинки (рис. 1б) і пов'язано не стільки з Лапласовим тиском зовнішньої поверхні, скільки з суттєвим впливом виснаження на термодинаміку перетворення в



**Рис. 2.** Узагальнені якісні залежності зміни потенціалу Гіббса наносистеми  $DG(r)$  від радіусу зародка нової фази  $r$  для різних  $T$  за постійних інших параметрів; для різних  $R$  за постійних інших параметрів; для різних  $C_0$  за постійних інших параметрів.  $k_B$  – стала Больцмана. Крива 6 – крива за класичною теорією Гіббса, яка враховує поверхневі вклади і не враховує виснаження.

скінчених наносистемах. Типову залежність (2) для зміни потенціалу Гіббса системи  $DG(r)$  у разі утворення зародка в наночастинці показано на рис. 2.

Порівняння кривих 2-5 на рис. 2 і класичної кривої за теорією Гіббса (крива 6 на рис. 2) показує, що врахування ефекту виснаження приводить до модифікації теорії, згідно з якою можливе існування немонотонних залежностей  $DG(r)$  [1-2, 6-8]. Якщо за теорією Гіббса критерієм перетворення є лише подолання енергетичного бар'єру перетворення, то згідно приведені модифікації цього не достатньо. Якщо нова конфігурація буде менш вигідною, ніж початкова, і новий стан виявиться метастабільним, то подолання бар'єру не гарантує фазове перетворення (наприклад, крива 3 на рис. 2). Саме тому стає необхідним формулювання додаткового критерію фазового переходу згідно з наведеною модифікацією.

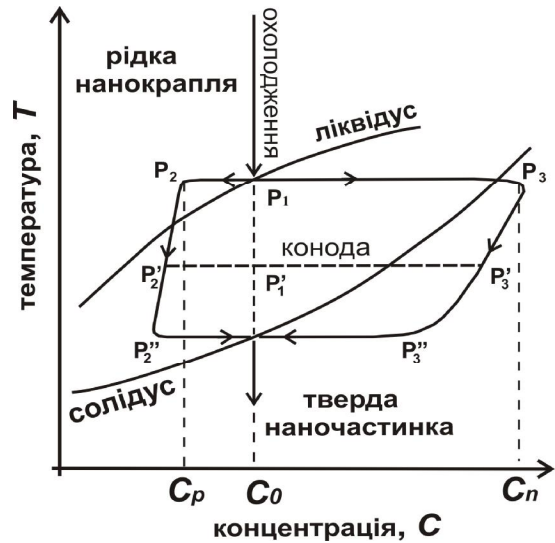
**Термодинамічний критерій фазового**

**перетворення - критерій розділення.** Умова того, що зміна енергії Гіббса повної системи для нової (двофазної) конфігурації (рис. 1, б-в) менша, ніж для початкової (однофазної) конфігурації (рис. 1, а), береється як критерій фазового перетворення. Цей критерій далі називатимемо критерієм фазового перетворення [6-8]. Він збігається з умовою:

$$DG(r)=0, \frac{dDG(r)}{dr}=0, \frac{d^2DG(r)}{dr^2}>0. \quad (3)$$

Таким чином, теорія утворення нової фази в обмежених системах приводить до існування критичного об'єму або розміру системи (який не є критичним розміром зародка). Для об'ємів, менших за критичний об'єм наносистеми, вільна енергія Гіббса  $DG(r)$  системи монотонно зростає (крива 1 на рис. 2). Для об'ємів, більших за критичний об'єм наносистеми, вільна енергія Гіббса системи  $DG(r)$  набуває класичної форми з одним максимумом, рівним величині бар'єру утворення зародка, і мінімумом, що відповідає двофазному стану (криві 3-5 на рис. 2). Звичайно, у такому разі існують проміжні ситуації з метастабільним мінімумом енергії Гіббса, що лежить вище, ніж мінімум у початковому стані (крива 3 на рис. 2). Критерію фазового перетворення відповідає умова, коли існує немонотонність енергії Гіббса з максимумом і нульовим другим мінімумом (випадок 4 на рис. 2).

Якщо виконати термодинамічний розрахунок енергій фазового перетворення  $\Delta G(r)$  для всіх температур і рівноважних станів, визначених згідно



**Рис. 3.** Представлення на діаграмі станів  $T$ - $C$  кристалізації рідкої наночастинки за фіксованих розміру  $R$  і початкового складу  $C_0$ . Проміжні стани двофазної рівноваги показано чотирикутною петлею  $P_2P_3P_3''P_2''$ , яка відповідає концентрації  $C_0$ .

критерію фазового перетворення, то на температурно-концентраційній діаграмі  $T$ - $C$  (рис. 3) виявляються петлеподібні роздвоєні криві проміжних двофазних станів (далі просто як «петля»). Якщо, наприклад, починати з повністю рідкої наночастинки й зменшувати значення  $T$  в енергії перетворення (2),

то спостерігається кристалізація (рис. 3). Відповідна критична температура (і склад у початковій фазі) указує на появу твердої частини в наночастинці (точка  $P_1$  на рис. 3). Нову двофазну конфігурацію рідина-тверде тіло показано на рис. 3: точка  $P_3$  – для нової фази складу  $C_n$  і точка  $P_2$  – для старої фази зміненого складу  $C_p$ . Якщо й надалі зменшувати  $T$ , то за температуру завершення кристалізації можна взяти таке значення  $T$ , при якому двофазна наночастинка повністю перетвориться в тверду наночастинку. Інтервал температури між цими двома подіями визначає діапазон температур  $T$ , в якому тверда й рідка частини в цій наночастинці співіснують у рівновазі (рис. 1, б-в).

Заслуговує на увагу те, що самі криві розчинності, ліквідус і солідус, в наносистемах є зміщеними відносно масивного випадку (зазвичай відповідають меншим температурам переходу). По-друге, розрахунки виявляють, що оптимальний склад нової твердої фази  $C_n$  в точці  $P_3$  не сягає солідуса (рис. 3), тобто криві ліквідуса й солідуса в наносистемах вказують лише на початок і кінець плавлення й кристалізації, але не на проміжні стани двофазної рівноваги (чотирикутна петля  $P_2P_3P_3''P_2''$  на рис. 3). Коноди  $P_2P_3$ ,  $P_2'P_3'$  і  $P_2''P_3''$  для температур в двофазній зоні відповідають правилу важелів:  $(N_0 - N_n) \cdot (C_0 - C_p) = N_n \cdot (C_n - C_p)$ .

Подібні міркування можна навести для випадку плавлення початково твердої наночастинки з самого початку до кінця плавлення [6-10], від низької температури до високих значень  $T$ .

Одержана петля і форма петлі є рисами саме певного розміру наночастинки (фактично, числа атомів у системі), її форми і визначеного початкового складу  $C_0$ . При різних початкових умовах (різних  $C_0$ ) петлі плавлення (та/або петлі кристалізації) будуть різними. До того ж, петлі плавлення й кристалізації за однакових фіксованих значень  $C_0$  і  $R$  також можуть бути різними внаслідок різних механізмів зародкоутворення (рис. 1) і різних залежностей енергетичного бар'єра зародкоутворення від складів і розмірів (рис. 2). Форма петлі плавлення може бути аналогічною до форми петлі кристалізації лише якщо конфігурація двофазної наносистеми є такою самою, як і протягом процесу охолодження під час кристалізації.

Представлені результати теорії мають універсальний характер. Можна очікувати адекватність теоретичних результатів експерименту у випадку речовин, властивості яких суттєво залежать

від складу та розміру. В останніх експериментах за допомогою просвічувального електронного мікроскопа було виявлено, що ізольовані наночастинки сплавів Pb-Bi мають петлеподібну роздвоєну діаграму та розмірно-залежну поведінку під час плавлення [13]. Автори дали посилання на наші роботи і пояснили читачу, що отриманий ними результат співпадає з результатами і висновками, представленими в наших працях [9-10] і показаними тут на рис. 3.

У наступному ми наведемо аналіз для наночастинок сплаву Cu-Ni за допомогою термодинамічного розрахунку петлі кристалізації.

## II. Розмірно-залежна петля двофазних станів ізольованої Cu-Ni наночастинки

Якщо починати за високої температури від рідкої наночастинки Cu-Ni початкового складу  $C_0$  і зменшувати  $T$ , то відбувається кристалізація. Перехід рідина→рідина+тверде тіло може мати основні геометричні конфігурації (рис. 1):

i) коли тверда частина з'являється в оболонці частинки. У цьому випадку після переходу твердий прошарок покриває залишок частинки з рідини (рис. 1, в).

ii) коли тверда частина з'являється в середині наночастинки. У цьому випадку після переходу тверду частину покрито оболонкою з рідини (рис. 1, б).

У термодинамічному сенсі систему Cu-Ni можна описати за допомогою моделі регулярного розчину як для твердого стану, так і для рідкого. Енергію Гіббса наносистеми можна задати двома частинами: об'ємним термодинамічним внеском і поверхневою енергією.

**Об'ємні термодинамічні потенціали – модель розчинів.** Нехай  $Dg(C, T)$  – густина потенціалу Гіббса (енергія на атом) утворення розчину певного складу  $C$ . Можна написати для рідини  $Dg_L(C, T)$  і для твердого тіла  $Dg_S(C, T)$ , відповідно. При температурі  $T$  переходу рідина→тверде тіло різницю в густині потенціалу Гіббса можна виразити ентальпією плавлення, ентропією і температурою плавлення. У моделі регулярного розчину для системи нікель-мідь можна позначити концентраційну залежність об'ємних рушійних сил  $Dg_S(C, T)$  і  $Dg_L(C, T)$  так [12]:

$$Dg_S(C, T) = C^x(1 - C)^y Dh_S + k^* T^x \{ C^x \ln(C) + (1 - C)^y \ln(1 - C) \} + p \{ (1 - C)^x w_A^S(T) + C^x w_B^S(T) \}, \quad (4, a)$$

$$Dg_L(C, T) = C^x(1 - C)^y Dh_L + k^* T^x \{ C^x \ln(C) + (1 - C)^y \ln(1 - C) \} + p \{ (1 - C)^x w_A^L(T) + C^x w_B^L(T) \} + C^x Dh_{m,B}^x (T_{m,B} - T) / T_{m,B} + (1 - C)^y Dh_{m,A}^y (T_{m,A} - T) / T_{m,A}. \quad (4, б)$$

Тут  $Dh_{m,B}$ ,  $T_{m,B}$ ,  $Dh_{m,A}$  і  $T_{m,A}$  – ентальпія й температура плавлення для атомів сорту А (Cu) і В (Ni), відповідно. Значення  $Dh_S$  – енергія змішування, або ентальпія формування твердого

розчину,  $Dh_L$  – ентальпія формування рідкого розчину,  $w_A^S(T)$ ,  $w_B^S(T)$ ,  $w_A^L(T)$  and  $w_B^L(T)$  – атомні об'єми А (Cu) і В (Ni) у твердих і рідких станах, відповідно, як функції температури  $T$ . Надалі індекси

L і S відповідають рідині й твердому стану, відповідно.

**Поверхневі термодинамічні потенціали.** Визначатимемо концентраційну залежність функції поверхневої енергії  $^s(C)$  твердого тіла й рідини:

$$^s_L(C) = C^{sL} + (1-C)^{sL_A}, \quad (5,а)$$

$$^s_S(C) = C^{sS} + (1-C)^{sS_A} \quad (5,б)$$

**Міжфазна поверхнева енергія.** Питому поверхневу енергію між двома фазами з різними концентраціями  $C_1$  і  $C_2$  візьмемо як різницю між питомими поверхневими енергіями фаз  $^s_S(C)$  і  $^s_L(C)$ . Так, у випадку міжфазної границі рідина-тверде тіло можна написати:

$$^s_{SL}(C_1, C_2) = ^s_{LS}(C_1, C_2) = \hat{\mu}^s_S(C_1) - ^s_L(C_2) \hat{\epsilon}, \quad (6)$$

Звернемо увагу, що в нашому випадку системи Cu-Ni умова механічної рівноваги залежить від факту, що  $^s_S(C_1)$  більше ніж  $^s_L(C_1)$  для будь-якого значення  $C$  і  $^s_{SL} = ^s_S(C_1) - ^s_L(C_2)$ .

Поява нової фази пов'язана із зміною атомних густин  $n$  і  $n_l$  матеріалів та розмірів наночастинки в цілому. Щоб врахувати це, потрібно використовувати густини  $n$  і  $n_l$  як функції концентрації й фазового стану [12]:

$$n_S(C) = 1 / \{ (1-C)w_A^S(T) + Cw_B^S(T) \} \quad (7,а)$$

$$n_L(C) = 1 / \{ (1-C)w_A^L(T) + Cw_B^L(T) \} \quad (7,б)$$

Фактично, у разі Cu-Ni сплаву останні рівняння є несуттєвими завдяки дуже невеликій різниці в атомній густині Cu і Ni.

Як наступний крок, розглянемо перетворення бінарної наночастинки Cu-Ni для симетричних випадків формування нової конфігурації. Дослідження термодинамічного критерію кристалізації виявляє, що найбільш імовірним і енергетично вигідним є перетворення у разі формування твердого зародку в середині наночастинки (рис. 1,б).

**Перехід рідка наночастинка® твердий зародок+рідка оболонка** (рис. 1б). У початковому стані вільна енергія Гіббса повністю твердої наночастинки записується як:

$$G_0(C_0, R) = N_0 Dg_L(C_0, T) + s_L(C_0) S_0 \quad (8)$$

У разі сферичної частинки загальна кількість атомів  $N$  і площа поверхні  $S_0$  визначається як  $N_0 = 4\pi n_L(C_0) \cdot R^3 / 3$  і  $S_0 = 4\pi R^2$ , де  $n_L(C_0)$  – атомна густина рідкого розчину Cu-Ni складу  $C_0$ .

Вільна енергія Гіббса наночастинки в новій двофазній конфігурації може бути визначена як:

$$G_{LS}(C_n, r) = N_S Dg_S(C_n, T) + N_L Dg_L(C_p, T) + s_{SL}(C_n, C_p) S_{SL} + s_L(C_p) S_L. \quad (9)$$

Тут  $N_L = 4\pi n_L(C_p) \cdot \{ (R\theta^3 - r^3) \} / 3$ ,  $N_S = 4\pi n_S(C_n) \cdot r^3 / 3$ ,  $S_{SL} = 4\pi r^2$ ,  $S_L = 4\pi (R\theta)^2$ , де  $R\theta$  – радіус наночастинки після фазового перетворення (який може відрізнятись від  $R$  унаслідок різниці атомної густини). Зміна у вільній енергії Гіббса буде визначатись як:

$$DG(C_n, r) = G_{LS}(C_n, r) - G_0(C_0, R). \quad (10)$$

У останньому рівнянні зміна вільної енергії

Гіббса системи є функцією  $C_n$  і  $r$  (радіусу ядра твердої фази).

Закон збереження речовини приводить до системи рівнянь:

$$n_L(C_0) \cdot R^3 = n_L(C_p) \cdot \{ (R\theta^3 - r^3) \} + n_S(C_n) \cdot r^3, \quad (11,а)$$

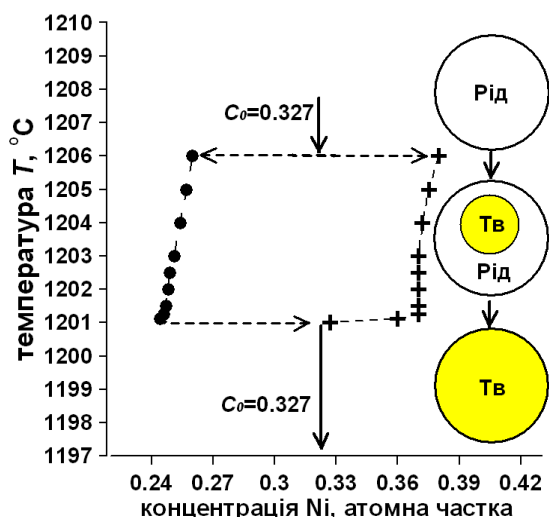
$$C_0 \cdot n_L(C_0) \cdot R^3 = C_p \cdot n_L(C_p) \cdot \{ (R\theta^3 - r^3) \} + C_n \cdot n_S(C_n) \cdot r^3, \quad (11,б)$$

Використовуючи розв'язок рівнянь (11) для

**Таблиця 1**

Термодинамічні дані для бінарного розчину частинки Cu-Ni

Величина	Система Cu-Ni [12, 14-18]	
	Cu	Ni
Структура	ГЦК	ГЦК
Атомна маса	$63.55 \cdot 10^{-3}$ кг·моль <sup>-1</sup>	$58.71 \cdot 10^{-3}$ кг·моль <sup>-1</sup>
Температура плавлення, $T_m$	$T_{m,B} = 1357$ К	$T_{m,A} = 1726$ К
Атомна густина, $n_S$	$n_A^S = 8.482 \cdot 10^{28}$ м <sup>-3</sup>	$n_B^S = 9.132 \cdot 10^{28}$ м <sup>-3</sup>
Температура Дебая	315 К	375 К
Густина у твердому стані	$8.95 \cdot 10^3$ кг м <sup>-3</sup>	$8.9 \cdot 10^3$ кг м <sup>-3</sup>
$w^S$ ( $w_A^S$ або $w_B^S$ )	$w_A^S = 1/n_A^S$	$w_B^S = 1/n_B^S$
$w^L$ ( $w_A^L$ або $w_B^L$ )	$w_A^L = 1/n_A^L$	$w_B^L = 1/n_B^L$
Густина в рідкому стані	$(9.25 - 9.442 \cdot 10^{-4} \cdot T) 10^3$ кг м <sup>-3</sup>	$(9.8 - 11.599 \cdot 10^{-4} \cdot T) 10^3$ кг м <sup>-3</sup>
Теплота плавлення, $^D h_m$ ( $^D h_{m,B}$ або $^D h_{m,A}$ )	$^D h_{m,A} = 13050$ Дж·моль <sup>-1</sup>	$^D h_{m,B} = 17470$ Дж·моль <sup>-1</sup>
Поверхневий натяг у твердому стані, $^s s$	$^s s_A = 1.350$ Дж·м <sup>-2</sup>	$^s s_B = 1.780$ Дж·м <sup>-2</sup>
Поверхневий натяг у рідкому стані, $^s_L$	$^s_L = 1.285$ Дж·м <sup>-2</sup>	$^s_L = 1.778$ Дж·м <sup>-2</sup>
Розмір частинки, $R$	$R = 30$ нм	
Початковий склад, $C_0$	$C_0 = 0.327$	



**Рис. 4.** Петля кристалізації ізольованої рідкої наночастинки Cu-Ni радіуса  $R = 30$  нм початкового складу  $C_0 = 0,327$ : співіснування рідкої (Рід) і твердої (Тв) фаз у наночастинці для проміжних температур між точкою ліквідусу ( $T = 1206^\circ\text{C}$ ) і точкою солідусу ( $T = 1201^\circ\text{C}$ ) Справа показано конфігурацію наночастинки під час перетворення.

величин  $C_n$  і  $r$ , ми знаходимо  $DG_2(C_n, r)$  як функцію таких величин при фіксованих інших параметрах. Пошук мінімумів залежності (10) дасть змогу визначити оптимальні склад  $C_n$  і розмір  $r$ , що відповідають термодинамічному критерію фазового перетворення в наночастинці Cu-Ni. Повторення такої процедури для різних значень температури дає набір рівноважних станів і значень концентрацій  $C_n$  і  $C_p$ , що відповідають твердому зародку нової фази і рідкій оболонці старої фази. Якщо такі точки показати на температурно-концентраційній діаграмі, то можна побудувати розмірно-залежну діаграму двофазних станів ізольованої Cu-Ni наночастинки для фіксованої початкової концентрації  $C_0$  і радіусу

$R$ . Саме одержання такої діаграми і є метою цього дослідження.

Термодинамічні дані, використані для обчислень в наночастинці Cu-Ni, представлені в таблиці 1.

**Результати розрахунків - розмірно-залежна петля.** Покажемо результати розрахунку переходу рідка наночастинка  $\rightarrow$  твердий зародок + рідка оболонка (рис. 1,б). Дослідження проміжних двофазних станів за допомогою енергії перетворення (10) виявляє для наночастинок Cu-Ni петлю (рис. 4), що підтверджує загальні висновки теорії (рис. 2).

Таким чином, ми вперше наводимо фазову діаграму для кристалізації реальної наносистеми з зміною складу під час фазового перетворення - розмірно-залежну петлю двофазних станів ізольованої Cu-Ni наночастинки, одержану за допомогою термодинамічного наближення.

Можна бачити, що в наночастинці радіусом 30 нм і початкового складу  $C_0 = 0,327$  одержано температуру початку кристалізації  $T = 1206^\circ\text{C}$ , що є значно меншою за температуру кристалізації в макроскопічному сплаві (таблиця 1). По-друге, в точках початку кристалізації концентрації нової і збідненої старої фаз визначаються  $C_n = 0,38$  і  $C_p = 0,26$  відповідно. По-третє, в точці завершення кристалізації при температурі  $T = 1201,13^\circ\text{C}$  концентрації нової і збідненої старої фаз визначаються  $C_n = 0,36$  і  $C_p = 0,244$  відповідно. По-четверте, все одержані результати підтверджують зсув (зменшення) критичних точок фазового перетворення в наночастинці.

**Шірінян А.С.** – доктор фізико-математичних наук, доцент, старший науковий співробітник;  
**Білогородський Ю.С.** - магістр фізики, в. о. начальника лабораторії;  
**Макара В.А.** - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів.

- [1] А. И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления (Химия, Ленинград, 1967).
- [2] H. Ulbricht, J. Schmelzer, R. Mahnke. Thermodynamics of finite systems and kinetics of first-order phase transitions. (BSB Teubner, Leipzig, 1988).
- [3] R. R. Vanfleet, J. M. Mochel, Surface Science 341, 40 (1995).
- [4] K. K. Nanda, S. N. Sahu, S. N. Behera, Physical Review A 66, 013208-1 (2002).
- [5] С. А. Непийко, Физические свойства малых металлических частиц (Наукова думка, Киев, 1985).
- [6] A. Shirinyan, M. Wautelet, Nanotechnology 15, 1720 (2004).
- [7] A. Shirinyan, M. Wautelet, Materials Science and Engineering C 26, 735 (2006).
- [8] A. Shirinyan, A. Gusak, Philosophical Magazine A 84(6), 579 (2004).
- [9] A. Shirinyan, A. Gusak, M. Wautelet, Acta Materialia 53, 5025 (2005).
- [10] A. Shirinyan, A. Gusak, Chapter 13 in the Diffusion-controlled Solid State Reactions in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems: monograph. Editor A. Gusak, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010).
- [11] Гіпоксія або кисневе голодування. – [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://uk.wikipedia.org/wiki/Гіпоксія>. – Назва з екрану.
- [12] A. Shirinyan, M. Wautelet, Y. Belogorodsky, Journal of Physics: Condensed Matter, 18, 2537 (2006).
- [13] W. A. Jesser, R. Z. Shneck, W. W. Gille, Physical Review B 69, 144121 (2004).
- [14] Q. Jiang, H. M. Lu, M. Zhao, Journal of Physics: Condensed Matter 16, 521 (2004).



- [15] М. Н. Магомедов, Физика твердого тела 46(5), 924 (2004).
- [16] CRC Materials Science and Engineering handbook; third edition. Edited by F. J. Shackelford and Associate editor W. Alexander (CRC Press LLC. Inc. Boca Raton, London-New York-Washington-Florida, 2001).
- [17] 1986-1987 CRC handbook of Chemistry and Physics: 67th edition. Edited by R. C. Weast and associate editors M. J. Astle, W. H. Beyer (CRC Press Inc., Florida, 1987).
- [18] К. Дж. Смитлз, Металлы: Справочник. Издание пятое. Перевод с английского под редакцией профессора С. Г. Глазунова (Металлургия, Москва, 1980).

A.S. Shirinyan<sup>1</sup>, Y.S. Bilogrodskyy<sup>2</sup>, V.A. Makara<sup>1,3</sup>

## Size-Dependent Loop of Two-Phase States of the Isolated Cu-Ni Nanoparticle

<sup>1</sup>*“Physical-chemical materials science” center of Kiev Taras Shevchenko National University and National Academy of Sciences of Ukraine, Physics Faculty, Glushkova avenue 2, 03680, Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Cherkasy regional ecological-naturalistic center, Minor Academy of Sciences, Smelianska street, 132, 18029, Cherkasy, Ukraine*

<sup>3</sup>*Department of metals physics, Physics Faculty of Kiev Taras Shevchenko National University, Physics Faculty, Glushkova avenue 2, 03680, Kyiv, Ukraine*

It is discussed the general thermodynamic reasons about a phase diagram for multicomponent nanosystems in which the phase transformation liquid-solid type takes place with concentration depletion. It is calculated and constructed the size-dependent loop of intermediate two-phase states for the crystallization of the isolated nanosized Cu-Ni particle of 30nm radius. The change of critical points of phase transformation is confirmed for a nanoparticle.

**Keywords:** thermodynamic approach, nanoparticle Cu-Ni, crystallization, phase equilibrium curves, size effect, depletion, two-phase loop.