

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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

2. ТЕОРИЯ НАНОСИСТЕМ

УДК 544.1

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ПОВЕДЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ-ПЛАТИНА

Л.П. Арефьева¹, И.Г. Шебзухова²

¹ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»
344000, Россия, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»,

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Ludmilochka529@mail.ru, Irina.Shebzukhova@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.243

Аннотация: Проведен расчет температур плавления и кристаллизации и построена фазовая диаграмма металлических частиц системы $Pd-Pt$ размером 10 нм. Поверхностная и межфазная энергии, их температурные и размерные зависимости оценивались модифицированным электронно-статистическим методом. Установлено, что вид фазовой диаграммы для наночастиц $Pd-Pt$ имеет существенные отличия от диаграммы объемных фаз, включая гистерезис плавления-кристаллизации.

Ключевые слова: размерные эффекты, температура плавления, температура кристаллизации, фазовая диаграмма, гистерезис плавления-кристаллизации, бинарные наночастицы, система палладий-платина.

В последние 15-20 лет наблюдается развитие методов получения металлических наночастиц, основанных на воздействиях различной природы [1]. Описание поведения любой системы должно включать в себя фазовый анализ. Для дальнейшего развития технологий получения, оптимизации физических, химических и эксплуатационных свойств наночастиц и наноструктурированных материалов необходимо построение и использование фазовых диаграмм бинарных систем.

Зависимость температуры фазового перехода (температур плавления, кристаллизации, тройной точки, эвтектического превращения) от размера и формы частиц является известным фактом, имеющим экспериментальное подтверждение [2-5]. Однако, проведенный анализ литературы показал, что вопрос построения и анализ поведения фазовых диаграмм бинарных наносистем остается мало исследованным.

Сложившаяся ситуация, как отмечено в работе [6], связана в первую очередь с существованием гистерезиса плавления-кристаллизации металлических наночастиц [5, 7-10], который необходимо учитывать и при построении диаграмм наночастиц бинарных металлических сплавов. Существует работы [11, 12], в которых предлагается методика расчета фазовых диаграмм, но в них не учитывается гистерезис температур плавления-кристаллизации. В работе [5] проведено экспериментальное

построение фазовых диаграмм бинарных систем разных типов и показано, что при переходе из массивного в наноразмерное состояние вид диаграммы может изменяться, что сопровождается понижением температур фазовых переходов и изменением положения линий предельной растворимости компонентов.

Целью данной работы являлось построить фазовую диаграмму для наночастиц бинарного сплава с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях.

Объектом исследования выбрана система палладий-платина, так как свойства данных металлов хорошо исследованы, их фазовая диаграмма имеет простой вид типа «сигара» [13]. Также эта система достаточно широко применяется в электронике и некоторых других отраслях.

Мы выбрали две модели плавления наночастицы в соответствие с работой [14]: гомогенное плавление и плавление, начинающееся с поверхности, при котором образуется структура жидкая оболочка – твердое ядро (наногетерогенное).

Палладий и платина образуют непрерывный ряд твердых растворов [13], поэтому в расчетах принималось, что физические параметры сплавов подчиняются правилу Вегарда.

Для расчета температуры плавления твердых частиц и частиц, покрытых скин-слоем толщиной δ , мы использовали приведенные в [15] выражения:

$$T_m(r) = T_m \left(1 - \frac{2}{\rho_s L r} \left[\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] \right), \quad (1)$$

$$T_m(r) = T_m \left(1 - \frac{2}{\rho_s L} \left[\frac{\sigma_{sl}}{r - \delta} + \frac{\sigma_l}{r} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right] \right), \quad (2)$$

$$T_m(r) = T_m \left(1 + \frac{(2/r)(\sigma_l(v_l - v_s) - (5/3)v_s\sigma_{sl})}{L - \frac{2T_m}{r} \left[(v_l - v_s) \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) - (5/3)v_s \left(\left(\frac{d\sigma_s}{dT} \right) - \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) \right) \right]} \right). \quad (3)$$

Здесь T_m – температура плавления массивного тела, L – теплота плавления, σ_l и σ_s – поверхностные натяжения жидкой и твердой фаз, σ_{sl} – межфазное натяжение, ρ_l и ρ_s – плотности жидкой и твердой фаз, v_l и v_s – удельные объемы жидкой и твердой фаз соответственно.

Температуру кристаллизации рассчитывали по формуле [16-18]:

$$T_c(r) = T_m(r) \left(1 - \frac{v_s}{L\delta} [\sigma_s(r) - \sigma_l(r)] \right). \quad (4)$$

Для получения координат линий ликвидуса и солидуса

макроскопических сплавов экспериментальная диаграмма [13] оцифровывалась в программе Origin.

Размер твердой частицы при гомогенном плавлении выбирался равным 8 нм. При наногетерогенном плавлении толщина скин-слоя фиксировалась на 2 нм, соответственно размер твердого ядра выбирался 8 нм. Изменение формы частицы при плавлении в наших расчетах не учитывалось. В (1)-(3) и (4) использовались значения поверхностных энергий твердой частицы и расплава и межфазного натяжения с учетом их размерных и температурных зависимостей, полученных модифицированным электронно-статистическим методом [19-21]. Для оценки указанных величин использовались параметры системы соответствующие диаграмме состояния, т.е. концентрации жидкой и твердой фаз определялись по правилу отрезков. При вычислениях мы учитывали размерную зависимость плотности частицы и расплава с помощью фактора разрыхления, обратно пропорционального размеру частицы.

На рис. 1 приведены экспериментальная диаграмма макроскопической системы $Pd-Pt$ [12] и полученные нами по (1-4) линии температур фазовых переходов бинарных наночастиц $Pd-Pt$, которые можно считать аналогами линий ликвидуса и солидуса диаграммы объемных фаз.

Наблюдается значительное снижение температур фазовых переходов для наночастиц во всем интервале концентраций. В частности, для палладия T_m уменьшается на 9,5, 13,6 и 18,4 % при расчетах по (1), (2) и (3) соответственно, для платины – на 17,7, 18,4 и 24,9 %. Значения $T_m(r)$ по величине согласуются с результатами молекулярно-динамического моделирования [22]. Температуры плавления и кристаллизации чистых компонентов при заданном размере системы не совпадают ($T_c(r) < T_m(r)$), $\Delta T(Pd) \approx 3,5$ К, $\Delta T(Pt) \approx 6$ К), что согласуется с данными работ, посвященных гистерезису плавления [5, 7-10].

Как видно из рис. 1, изменяется не только положение линий фазовых превращений на диаграмме, но и ее форма. Однако, вид диаграммы остается прежним – с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. На ней есть три области – расплав, твердые растворы и двухфазная область сосуществования жидкой и твердой фаз. Последнюю следует интерпретировать как область выраженного предплавления [6], то есть процесса образования наногетерогенной системы типа ядро-оболочка.

Расчеты показывают, что для наночастиц уменьшается разница между температурами плавления (кристаллизации) чистых компонентов.

Для объемных металлов он составляет 214 К, для наночастиц при расчетах по (1), (2) и (3) 45,6 К (43,0 К), 87,9 К (85,2 К) и 44,0 К (41,7 К) соответственно, что можно считать расширением области существования расплава (без учета изменения температур испарения и сублимации).

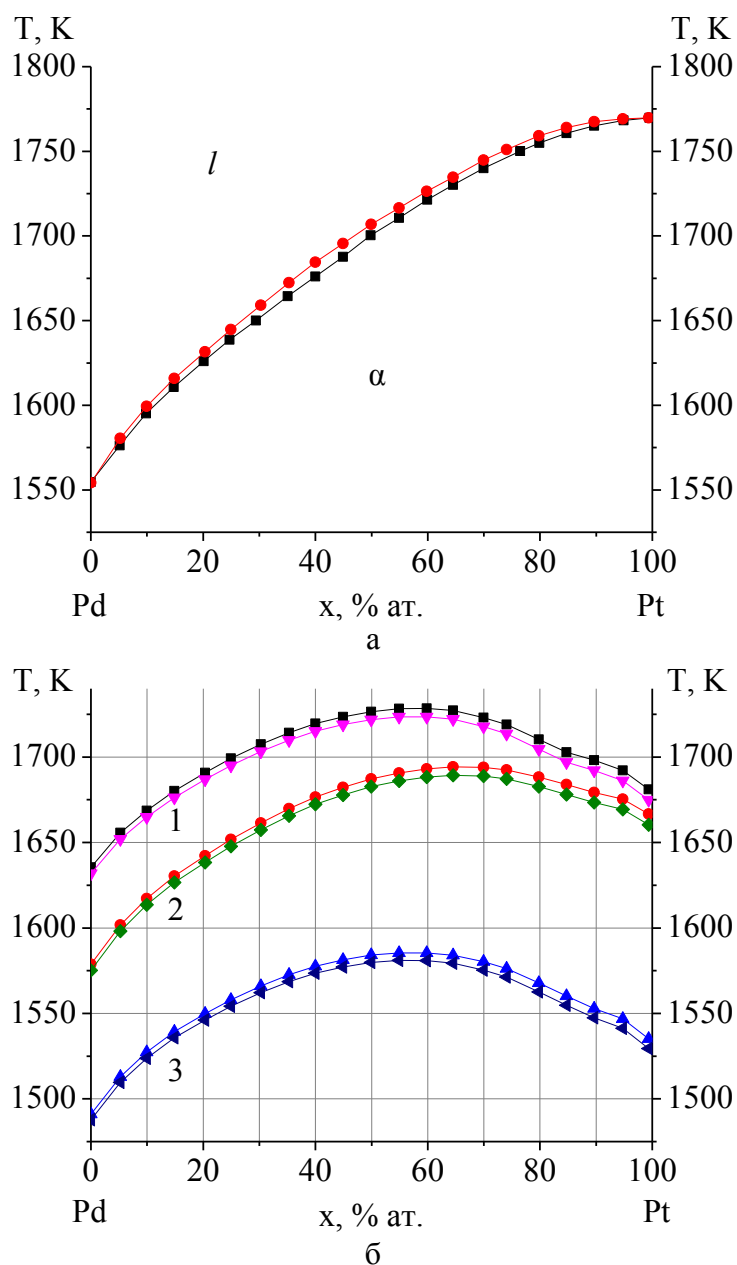


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы палладий-платина: а – экспериментальная диаграмма [13], где α – твердый раствор $Pd-Pt$, l – расплав $Pd-Pt$, б – расчеты температур плавления и кристаллизации наночастиц: 1 – по выражениям (1) и (4), 2 – по выражениям (2) и (4), 3 – по выражениям (3) и (4).

Линии фазовых превращений 1 (см. рис. 1 б) имеют плавный максимум в интервале от 55 до 60 % Pt , линии 2 – от 60 до 70 % Pt . Максимумы линий 3 лежат в интервалах 50 – 65 % Pt для процесса

кристаллизации и 55–60 % *Pt* для процесса плавления.

Сужается температурный интервал ΔT между условными линиями ликвидуса и солидуса. Например, для концентрации компонентов расплава 60 % *Pd*–40 % *Pt* разница $\Delta T = 8,5 \text{ К}$ для объемного сплава и 4,4 К, 4,3 К и 4,1 К (формулы (1), (2), (3) и (4) соответственно) для наночастиц.

Значения $T_m(r)$ значительно отличаются друг от друга. Однако, в «платиновой» части наблюдается сближение значений $T_m(r)$, полученных по (1) и (2). При этом максимум на кривых 1 и 3 (см. рис. 1 б) более выражен, то есть лежит в меньшем интервале концентраций и разница между $T_m(r)$ и максимальной температурой больше, чем на кривых 2. Значения $T_m(r)$ платины, полученные по (3) и (4) с учетом величин температурных коэффициентов межфазных характеристик, лучше согласуются с результатами работы [22].

Наличие максимума на линиях ликвидуса и солидуса можно объяснить тем, что мы использовали макроскопическую величину удельной теплоты плавления металлов. Учет размерной зависимости данной величины приведет к улучшению согласия формы фазовой диаграммы наночастиц с объемной диаграммой. С другой стороны, размерные зависимости поверхностной и межфазной энергий платины более выражены, чем палладия. В таком случае, появление максимума на кривых закономерно. Также соотношение между $T_m(r)$ и $T_c(r)$ сплавов может измениться при учете процессов адсорбции в обеих фазах.

Библиографический список:

1. **Оленин, А.Ю.** Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2011. – Т. 80 – № 7. – С. 635-662. DOI: 10.1070/RC2011v080n07ABEH004201.
2. **Lai, S.L.** Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Rammanath, L.H. Allen // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 1. – P. 99-102. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.99.
3. **Федоров, А.В.** Описание плавления наноразмерных образцов алюминия / А.В. Федоров, А.В. Шульгин, С.А. Лаврук // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 94-100. DOI: 10.15372/FGV20160409.
4. **Цюй, Я.Д.** Размерные зависимости энергии когезии, температуры плавления и температуры Дебая сферических металлических частиц / Я.Д. Цюй, С.Л. Лян, С.Ц. Кун, В.Ц. Чжан // Физика металлов и металловедения. – 2017. – Т. 188. – № 6. – С. 558-564. DOI: 10.7868/S0015323017060109 .
5. **Афтандилянц, Е.Г.** Фазовые превращения в наночастицах, полученных электроискровой обработкой металлических гранул / Е.Г. Афтандилянц, К.Г. Лопатько, Я.В. Зауличный, М.В. Карпец, А.А. Щерецкий // Электрические контакты и электроды. Серия: Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия. – Киев:

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 2014. – С. 112-128.

6. **Самсонов, В.М.** О проблеме фазовой диаграммы для бинарных металлических наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель, А.Ю. Картошкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 330-336.

7. **Chizhik, S.P.** Size affects at a crystal-liquid phase transition / S.P. Chizhik, N.T. Gladkikh, L.K. Grigor`eva, R.N. Kuklin, V.I. Larin // Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1985. – V. 61. – № 5. – P. 1015-1021.

8. **Валов, П.М.** Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах *CuCl* в стекле / П.М. Валов, В.И. Лейман // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – №2. – С. 310-318.

9. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров никеля и золота / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло, С.А. Васильев // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 4. – С. 641-647. DOI: 10.7868/S002347611404016X.

10. **Талызин, И.В.** Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04: защищена 03.04.19: утв. 31.07.19 / Талызин Игорь Владимирович. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 148 с.

11. **Tanaka, T.** Prediction of phase diagrams in nano-size binary alloys / T. Tanaka // Materials Science Forum. – 2010. – V. 653. – P. 55-75. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.653.55.

12. **Шебзухова, М.А.** Фазовая диаграмма состояния и межфазные характеристики в бинарной наносистеме / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – № 1. – С. 180-186. DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45307.099.

13. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. – Книга 1. – 872 с.

14. **Чернышев, А.П.** Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 13.03.15 / Чернышев Альфред Петрович. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. – 304 с.

15. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – №10. – С. 1448-1450.

16. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 88-94.

17. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

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

19. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия на границе металлический кристалл-расплав / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – Вып. 7. – С. 1270-1276. DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46108.010.
20. **Арефьева, Л.П.** Размерная зависимость межфазной энергии кристаллов переходных металлов на границе со слоем расплава конечной толщины / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. – 2018. – Т. 9. – № 3. – С. 3-8. DOI: 10.18127/j22250999-201803-01.
21. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия граней металлических нанокристаллов на границе со слоем расплава конечной толщины / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 62-65.
22. **Васильев, С.А.** Молекулярно-динамическое моделирование процессов плавления и кристаллизации в нанокластерах *Pt* и *Al* / С.А. Васильев, М.В. Кужлев, А.Н. Бабуркин, В.М. Самсонов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 39-42.

References

1. **Olenin, A.Yu.** Metal nanoparticles in condensed media: preparation and the bulk and surface structural dynamics / A.Yu. Olenin, G.V. Lisichkin // Russian Chemical Reviews. – 2011. – V. 80. – I. 7. – P. 605-630. DOI: 10.1070/RC2011v080n07ABEH004201.
2. **Lai, S.L.** Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Rammanath, L.H. Allen // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 1. – P. 99-102. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.99.
3. **Fedorov, A.V.** Description of melting of nano-sized aluminum samples / A.V. Fedorov, A.V. Shulgin, S.A. Lavruk // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2016. – V. 52. – I. 4. – P. 457-462. DOI: 10.1134/S0010508216040092.
4. **Qu, Y.D.** Size-dependent cohesive energy, melting temperature, and Debye temperature of spherical metallic nanoparticles / Y.D. Qu, X.L. Liang, X.Q. Kong, W.J. Zhang // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – V. 188. – I. 6. – P. 528-534. DOI: 10.1134/S0031918X17060102.
5. **Aftandilyants, Y.G.** Fazovye prevrashcheniya v nanochastitsakh, poluchennykh ehlektroiskrovoi obrabotkoi metallicheskih granul [Phase transformations in nanoparticles produced by electrospark treatment of metallic granules] / Y.G. Aftandilyants, K.G. Lopatko, Y.V. Zaulichnyy, M.V. Karpets, A.A. Sheretskiy // Electrical Contacts and Electrodes. Series: Composite, layered and gradient materials and coatings. – Kiev: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU, 2014. – P. 112-128. (In Russian).
6. **Samsonov, V.M.** On the problem of the phase diagram for binary metal nanoparticles / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2016. – I. 8. – P. 330-336. (In Russian).
7. **Chizhik, S.P.** Size affects at a crystal-liquid phase transition / S.P. Chizhik, N.T. Gladkikh, L.K. Grigor`eva, R.N. Kuklin, V.I. Larin // Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1985. – V. 61. – № 5. – P. 1015-1021.
8. **Valov, P.M.** Size effects in the exciton energy and first-order phase transitions in *CuCl* nanocrystals in glass / P.M. Valov, V.I. Leiman // Physics of the Solid State. – 1999. – V. 41. – I. 2. – P. 278-285. DOI: 10.1134/1.1130768.
9. **Samsonov, V.M.** Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of

- Ni* and *Au* nanoclusters / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, O.V. Shakulo, S.A. Vasilyev // Crystallography Reports. – 2014. – V. 59. – I. 4. – P. 580-585. DOI: 10.1134/S1063774514040166.
10. **Talyzin, I.V.** Molekulyarno-dinamicheskoe issledovanie termodinamicheskikh i kineticheskikh aspektov plavleniya i kristallizatsii metallicheskih nanochastits [Molecular dynamics study of thermodynamic and kinetic aspects of melting and crystallization of metal nanoparticles]: diss. ... kand. fiz.-mat. nauk: 02.00.04: zashchishchena 03.04.19: utv. 31.07.19 / Talyzin Igor' Vladimirovich. – Tver: Tver State University, 2019. – 148 p. (In Russian).
11. **Tanaka, T.** Prediction of phase diagrams in nano-size binary alloys / T. Tanaka // Materials Science Forum. – 2010. – V. 653. – P. 55-75. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.653.55.
12. **Shebzukhova, M.A.** Phase diagram and interfacial characteristics in a binary system / M.A. Shebzukhova, A.A. Shebzukhov // Physics of the Solid State. – 2018. – V. 60. – I. 1. – P. 183-190. DOI: 10.1134/S1063783418010225.
13. **Lyakishev, N.P.** Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik [State diagrams of binary metal systems: handbook]: In 3 vol. / N.P. Lyakishev, O.A. Bannykh, L.L. Rokhlin i dr.; pod obshchei red. N.P. Lyakisheva. – M.: Mashinostroyeniye, 2001. – V. 3. – Book 1. – 872 p. (In Russian).
14. **Chernyshev, A.P.** Termoaktiviruemye fizicheskie protsessy s razmernymi ehffektami v tverdom tele [Thermoactivated physical processes with size effects in solids]: dis. ... dokt. fiz.-mat. nauk: 01.04.07: zashchishchena 13.03.15 / Chernyshev Al'fred Petrovich. – Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University, 2014. – 304 p. (In Russian).
15. **Sdobnyakov, N.Yu.** On the size dependence of the melting temperature of nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, D.A. Kul'pin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2008. – V. 72. – I. 10. – P. 1371-1373. DOI: 10.3103/S1062873808100183.
16. **Sdobnyakov, N.Yu.** O vzaimosvyazi mezhdu razmernymi zavisimostyami temperatur plavleniya i kristallizatsii dlya metallicheskih nanochastits [On the relationship between the size dependences of the melting and crystallization temperatures for metal nanoparticles] / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, T.Yu. Zikov, A.S. Antonov // Rasplavy. – 2012. – № 5. – P. 88-94. (In Russian).
17. **Sdobnyakov, N.Yu.** Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, S.V. Repchak, V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, D.A. Kul'pin, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – V. 5. – № 3. – P. 508-511. DOI: 10.1134/S1027451011050120.
18. **Sdobnyakov, N.Yu.** Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya [Investigation of thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in melting and crystallization processes: theory and computer modeling: monograph] / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov. – Tver: Tver State University, 2018. – 176 p. (In Russian).
19. **Aref'eva, L.P.** Interfacial free energy at the metallic crystal-melt interface // L.P. Aref'eva, I.G. Shebzukhova // Physics of the Solid State. 2018. – V. 60. – I. 7. – P. 1273-1279. DOI: 10.1134/S1063783418070041.
20. **Aref'eva, L.P.** Razmernaya zavisimost' mezhfaznoi ehnergii kristallov perekhodnykh metallov na granitse so sloem rasplava konechnoi tolshchiny [Size dependence of the interfacial energy of transition metal crystals at the interface with a melt layer of finite

- thickness] / L.P. Aref'eva, I.G. Shebzukhova // *Nanomaterials and Nanostructures - XXI Century.* – 2018. – V. 9. – № 3. – P. 3-8. DOI: 10.18127/j22250999-201803-01. (In Russian).
21. **Aref'eva, L.P.** Mezhfaznaya ehnergiya granei metallicheskih nanokristallov na granitse so sloem rasplava konechnoi tolshchiny [Interfacial energy of the faces of metal nanocrystals at the interface with a melt layer of finite thickness] / L.P. Aref'eva, I.G. Shebzukhova // *Fundamental problems of radioengineering and device construction.* – 2018. – V. 18. – № 1. – P. 62-65. (In Russian).
22. **Vasilyev, S.A.** Molekulyarno-dinamicheskoe modelirovanie protsessov plavleniya i kristallizatsii v nanoklasterkh *Pt* i *Al* [Molecular dynamics simulation of melting and crystallization processes in nanoclusters *Pt* and *Al*] / S.A. Vasilyev, M.V. Kuzhlev, A.N. Baburkin, V.M. Samsonov // *Fundamental problems of radioengineering and device construction.* – 2016. – V. 16. – № 1. – P. 39-42. (In Russian).

Original paper

**THE INFLUENCE OF SURFACE AND INTERPHASE CHARACTERISTICS ON THE
BEHAVIOR OF THE PHASE DIAGRAM OF NANOPARTICLES OF THE PALLADIUM-
PLATINUM ALLOY**

L.P. Aref'eva¹, I.G. Shebzukhova²

¹*Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia*

²*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.243

Abstract: The melting and crystallization temperatures have been calculated and the phase diagram of *Pd – Pt* metal particles of 10 nm in size has been constructed. The surface and interfacial energies, their temperature and size dependences were estimated by a modified electron-statistical method. It was found that the form of the phase diagram for *Pd – Pt* nanoparticles has significant differences from the diagram of bulk phases, including the melting-crystallization hysteresis.

Keywords: size effects, melting temperature, crystallization temperature, phase diagram, melting-crystallization hysteresis, binary nanoparticles, palladium-platinum system.

Арефьева Людмила Павловна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» ФБГОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Шебзухова Ирина Гусейновна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики ФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Ludmila P. Aref'eva – Ph. D., Docent, Department of Physical and Applied Material Science, Don State Technical University

Irina G. Shebzukhova – Dr. Sc., Professor, Department of Theoretical and Experimental Physics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 15.08.2020; после рецензирования/revised: 5.09.2020; принята/accepted 15.09.2020.