08

# К вопросу о плавлении наночастиц фрактальной формы (на примере системы Si–Ge)

© А.В. Шишулин,<sup>1</sup> В.Б. Федосеев,<sup>1</sup> А.В. Шишулина<sup>2,3</sup>

 <sup>1</sup> Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, 603137 Нижний Новгород, Россия
 <sup>2</sup> Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, 606026 Дзержинск, Россия
 <sup>3</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603137 Нижний Новгород, Россия е-mail: Chichouline\_Alex@live.ru
 Поступило в Редакцию 9 марта 2019 г.
 В окончательной редакции 9 марта 2019 г.

Принято к публикации 18 марта 2019 г

Методами равновесной химической термодинамики смоделировано влияние формы на фазовые равновесия в двухфазной области между температурами ликвидуса и солидуса на примере наночастиц системы Si-Ge. Форма и объем частицы задавались величинами ее эффективного радиуса и фрактальной размерности, зависимость фрактальной размерности сосуществующих фаз от температуры учтена в рамках простой геометрической модели. Показано, что уменьшение объема и "усложение" формы частицы (уменьшение фрактальной размерности) сопровождаются сжатием температурного интервала области гетерогенности, изменениями температур фазовых переходов и равновесных составов сосуществующих фаз. При этом характер зависимости состава жидкой фазы от объема и формы частицы зависит от температуры, что объясняется реализацией различных механизмов понижения поверхностной энергии.

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

DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48069.88-19

### Введение

Использование объемных нанокристаллических материалов является одним из основных подходов к созданию высокоэффективных и коммерчески доступных термоэлектрических преобразователей энергии и приборов на их основе [1]. Наноструктурирование позволяет достичь высоких величин термоэлектрической эффективности путем выборочной модификации транспортных свойств материала (в частности, уменьшения фононной составляющей коэффициента теплопроводности за счет создания множества рассеивающих тепловые фононы межфазных границ [2,3]), а также в силу ряда других факторов [4-6]. При этом снижение теплопроводности решетки является возможным при сохранении значения иных параметров (электрической проводимости и коэффициента Зеебека) [2,7], от которых зависит величина термоэлектрической добротности [1].

В области высоких температур одним из наиболее эффективных термоэлектрических материалов являются сплавы системы Si-Ge [1]. Согласно имеющимся данным [8,9], наиболее низкие величины фононного вклада и полного коэффициента теплопроводности достигаются в структурах, содержащих от 20 at.% Ge, которые (в отличие от ряда других термоэлектрических систем [6]) термодинамически устойчивы при комнатной и бо́льших температурах [10,11]. Также сплавы системы Si-Ge обладают широкой запрещенной зоной с возможностью плавного ее изменения, устойчивостью к высоким температурам и рядом других свойств [12], что обеспечивает данным материалам крайне широкую область применения (например, радиоизотопные термоэлектрические генераторы космических модулей ("Вояджер 2" и др.) [1]).

При получении современных функциональных материалов высокое значение приобрели методы порошковой металлургии и аддитивных технологий [13], в частности, электроимпульсное плазменное спекание (SPS) [7], селективное лазерное сплавление (SLM) [14,15] и ряд других. Современные физические и химические методы синтеза наноразмерных частиц (см., например, [16-18], а также обзор [19] и ссылки в нем) позволяют получать порошки с характерным размером 100 nm и менее. Теплофизические свойства и фазовые превращения (к примеру, переход "твердое тело-жидкость") в системе Si-Ge в макроскопическом состоянии детально описаны [10,11,20], однако рассмотрение фазовых равновесий в наноразмерных объектах (например, частицах нанопорошка или каплях расплава при SLM) требует учета ряда специфических особенностей [21-23].

В случае фазового перехода "твердое тело-жидкость" в наноразмерных системах данные особенности проявляются как зависимость характерных температур фазовых переходов (ликвидуса, солидуса), состава и объема сосуществующих жидкой и твердой фаз от размера системы [9,21,24-28], ее формы [27,28] и ряда других факторов [29,30]. Уменьшение объема наночастицы приводит к изменению положения точек ликвидуса и солидуса [9,21,24-28,30], а также сужению температурного интервала, соответствующего гетерогенному состоянию [26,30]. В [30] показано, что температуры ликвидуса и солидуса, равновесные составы и объемы твердой и жидкой фаз также зависят и от исходного состава частицы, и фазовые равновесия в наносистемах различного исходного состава не могут быть описаны единой фазовой диаграммой (при более ранних оценках [11,21,24-28] данный эффект не был рассмотрен, а оценки влияния формы [27,28] и ряд других включали рассмотрение лишь наночастиц в форме простых платоновых и архимедовых тел). При анализе зависимости фазовых равновесий от формы наночастицы при плавлении представляется удобным адаптировать подходы, предложенные в [6,31,32] для частиц с фазовыми превращениями в твердом состоянии, где для задания формы использовались различные варианты безразмерных параметров [31-34] или методы фрактальной геометрии, позволяющие описывать широкий спектр реальных частиц сложной нерегулярной формы [6,32,34].

# Модель фазового превращения "твердое тело—жидкость" в наночастице бинарного сплава фрактальной формы

Объектами моделирования являются наночастицы системы Si-Ge разнообразных форм эквиатомного состава. Объем частицы задается величиной эффективного диаметра  $d_{\text{eff}}$  — диаметра сферы, чей объем равен объему рассматриваемой частицы. Предполагается, что при фазовом равновесии выше температуры солидуса в такой частице образуется единичное твердое сферическое включение (*core*-фаза), окруженное слоем расплава (*shell*-фазой). В закрытой двухкомпонентной системе с *core*-*shell*-конфигурацией объем частицы, суммарное количество вещества в системе *n*, число молей каждого из компонентов  $n_i$  и концентрации  $x_{ij}$  компонентов *i* в фазах *j* связаны условиями сохранения вещества

$$\frac{1}{6}\pi d_{\text{eff}}^3 = \sum_j V_j, \quad n_1 = n_2 = 0.5n, \quad n_i = n_{ic} + n_{is},$$
$$V_j = \sum_i n_{ij} V_{ij}(T), \quad x_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{1j} + n_{2j}}, \tag{1}$$

где i = 1, 2; индексам 1 и 2 отвечают Si и Ge соответственно; j = c, s; индексам c и s соответствуют твердая *core-* и жидкая *shell-*фазы;  $V_j$  — объем фазы j;  $n_{ij}$  и  $V_{ij}(T)$  — число молей компонента i в фазе j и в общем случае зависящие от температуры T мольные объемы компонентов i в *core* (j = c) и *shell* (j = s) фазах. Зависимость от температуры мольных объемов чистых Si и Ge в твердом состоянии (тепловое расширение) описывается функциями

 $V_{1c} = 11.989 \exp(2.280 \cdot 10^{-5} (T - 293)),$ 

 $V_{2c} = 13.648 \exp(1.725 \cdot 10^{-5}(T-293))$  (в сm<sup>3</sup>/mol) [35]. Для расплавов чистых Si и Ge:  $V_{1s} = 11.100 \text{ cm}^3/\text{mol.}$ ,  $V_{2s} = 12.966 \text{ cm}^3/\text{mol.}$  [35].

Аналогично [6,31,33] для описания морфологии реальных частиц сложной неправильной формы воспользуемся методами фрактальной геометрии [36]. В рамках данного подхода форма частиц характеризуется величиной фрактальной размерности D, задающей связь площади поверхности и объема  $A_s = CV^{2/D}$ , где C — численный коэффициент, согласующий размерности и полагаемый численно равным  $4\pi$  в дальнейших расчетах. Для простых геометрических структур D = 3.00, для структур со сложной морфологией, примеры которых приведены на рис. 1, a, фрактальная размерность D < 3.00 и может не являться целым числом.

Таким образом, геометрические характеристики *core*-*shell*-структуры описываются уравнениями

$$A_c = C V_c^{2/D(T)}, \quad A_s = C \left(\frac{\pi d_{\text{eff}}^3}{6}\right)^{2/D(T)},$$
 (2)

где  $A_c$  и  $A_s$  — площади поверхностей *core-* и *shell-*фаз. В общем случае сосуществующие при плавлении фазы имеют различную фрактальную размерность (индекс *j* у D(T) в уравнении (2) опущен), которая изменяется с температурой. Фрактальную размерность, которую имеет полностью твердая частица при температуре солидуса, в дальнейшем будем обозначать  $D_0$ .

Критерием равновесного состояния системы является минимум функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела:

$$g = (n_{1c} + n_{2c})G_c(x_{1c}, T) + (n_{1s} + n_{1s})G_s(x_{1s}, T) + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_c,$$
(3)

где  $\sigma_x, \sigma_{cs}$  — поверхностные энергии на внешней (*-shell*) и на внутренней (*core-shell*) границах раздела;  $G_c(x_{1c}, T)$  и  $G_s(x_{1s}, T)$  — функции Гиббса системы Si-Ge для жидких и твердых растворов соответственно.

Как показано в [10], система Si-Ge в жидком и твердом состояниях может быть описана в рамках модели регулярного раствора:

$$G_{s}(x_{1s}, T) = RT(x_{1s}\ln x_{1s} + (1 - x_{1s})\ln(1 - x_{1s})) + \Omega_{s}(r_{s})x_{1s}(1 - x_{1s}),$$

$$G_{s}(x_{1c}, T) = RT(x_{1c}\ln x_{1c} + (1 - x_{1c})\ln(1 - x_{1c})) + \Omega_{c}(r_{c})x_{1c}(1 - x_{1c}) + x_{1c}\frac{\Delta_{m}H_{1}(r_{c})}{r_{c}}(T - T_{m1}(r_{c}))$$

$$+ (1 - x_{1c}) \frac{\Delta_m H_2(r_c)}{T_{m2}(r_c)} (T - T_{m2}(r_c)), \qquad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная,  $\Omega_f(r_f)$  — параметры модели реального раствора для жидкой и



**Рис. 1.** *а* — примеры фрактальных структур с различными *D*; *b* — фазовые равновесия в наночастицах системы Si–Ge различного диаметра. Фрагмент фазовой диаграммы для системы макроскопического размера приведен штрихом, точкой на оси показан исходный состав твердых частиц.

твердой фаз, зависящие от характерного размера фаз (радиуса *core*-фазы  $r_c$  и вводимой по аналогии с эффективным диаметром частицы эффективной толщины слоя расплава, образующего *shell*-фазу,  $r_s$ ). Размеры  $r_c$  и  $r_s$  могут быть получены несложным геометрическим расчетом из системы (1),  $\Delta_m H_i(r_c)$  и  $T_{mi}(r_c)$  зависящие от радиуса *core*-фазы энтальпии и температуры плавления чистых Si и Ge. Параметры модели реального раствора  $\Omega_f(r_f)$ , энтальпии и температуры плавления  $\Delta_m H_i(r_c)$  и  $T_{mi}(r_c)$ , а также энтропии плавления  $\Delta_m S_i(r_c) = \Delta_m H_i(r_c)/T_{mi}(r_c)$  в случае наносистем являются размерно-зависимыми; учет этих зависимостей ниже производится в рамках модели Лианга-Лью-Чжанга [21], приводящей к следующим простым аналитическим соотношениям:

$$\Delta_m S_i(r_c) = \Delta_m S_{i\infty} \left( 1 - (r_c/a_i - 1)^{-1} \right),$$
  

$$T_{mi}(r_c) = T_{mi\infty} \exp\left(-2\Delta_m S_{i\infty}/3R(r_c/a_i - 1)\right),$$
  

$$\Omega_f(r_f) = \Omega_{f\infty} (1 - 2a_2/r_f),$$
(5)

где  $\Delta_m$ ,  $S_{i\infty}$ ,  $T_{mi\infty}$  — энтропии и температуры плавления для чистых Si и Ge в макроскопическом состоянии,  $\Omega_{f\infty}$  — параметры модели регулярного раствора для твердой и жидкой фаз в макроскопическом состоянии,  $a_i$  — характерный для кристаллической структуры чистого вещества размер, в настоящих расчетах полагаемый равным 6 атомным радиусам [21]. В соответствии с замечанием из [21], в расчетах параметров модели регулярного раствора использовался атомный радиус Si — больший, чем у Ge. Для чистого Si:  $T_{m1\infty} = 1693$  K,  $\Delta_m S_{1\infty} = 29.41$  J/(mol·K),  $a_1 = 132$  pm; для чистого Ge:  $T_{m2\infty} = 1210$  K,  $\Delta_m S_{1\infty} = 20.57$  J/(mol·K),  $a_2 = 122.5$  pm.  $\Omega_{c\infty} = 3500$  J/mol,  $\Omega_{l\infty} = 6500$  J/mol [10].

Температурные зависимости поверхностных энергий чистых Si и Ge на границе раздела с внешней средой рассчитываются в линейном приближении [35]: для расплавов:  $\sigma_1^{LV} = 0.865 - 1.3 \cdot 10^{-4} (T - 1637)$ ,  $\sigma_2^{LV} = 0.587 - 1.05 \cdot 10^{-4} (T - 1211.5)$ ; для веществ в твердом состоянии:  $\sigma_1^{SV} = 1.081 - 1.3 \cdot 10^{-4} (T - 1637)$ ,  $\sigma_2^{SV} = 0.737 - 1.05 \cdot 10^{-4} (T - 1211.5)$  (в J/m<sup>2</sup>). Поверхностные энергии растворов Si–Ge в жидком состоянии на границе раздела "расплав-внешняя среда" как функция состава  $\sigma^{LV}(x)$  получены авторами [20]. Полученная зависимость близка к линейной и, так же как и зависимость поверхностной энергии твердых растворов на границе "твердое тело-внешняя среда"  $\sigma^{SV}(x)$  [26,30,35] аппроксимируется выражениями вида

$$\sigma^{LV}(x) = \sigma_1^{LV} x + \sigma_2^{LV} (1 - x),$$
  
$$\sigma^{SV}(x) = \sigma_1^{SV} x + \sigma_2^{SV} (1 - x),$$
 (6)

где x — доля Si. Поверхностные энергии на границе "твердое тело-расплав" получаются из уравнения Жирифалко-Гуда [37] в том виде, в котором оно использовано в [38]:  $\sigma^{SL} = \sigma^{SV} - \sigma^{LV}$ .

# Результаты моделирования и обсуждение. Случай $D_0 = 3.00$

Зависимость фазовых равновесий от диаметра частицы и температуры для наночастиц эквиатомного состава сферической конфигурации ( $D_0 = 3.00$ ), полученная минимизацией функции Гиббса (1)–(6), проиллюстрирована рис. 1, b. Уменьшение размера сопровождается снижением температуры ликвидуса (минимальной температуры, при которой термодинамическому равновесию соответствует полностью жидкое состояние частицы; верхние горизонтальные отрезки на рис. 1, b) и "сжатием" области температур, при которых частица находится в гетерогенном состоянии. При этом температура солидуса (максимальная температура, при которой



**Рис. 2.** Зависимость равновесного состава жидкой фазы от диаметра сферической частицы: a — при T = 1400 K; b — при T = 1500 K. Штриховой линией показан состав расплава в системе макроскопического размера.



**Рис. 3.** Иллюстрация к модели зависимости фрактальной размерности фаз от температуры (7) при плавлении наночастицы.

частица существует в термодинамическом равновесии, оставаясь полностью твердой; нижние горизонтальные отрезки на рис. 1) в рассмотренном интервале размеров весьма слабо чувствительна к изменению диаметра наночастицы.

Равновесные составы жидкой и твердой фаз в гетерогенном состоянии отображаются сплошными наклонными кривыми на рис. 1, *b*. Обращает на себя внимание, что зависимость составов фаз от диаметра частицы существенно различна при разных температурах: вблизи температуры ликвидуса уменьшение диаметра частицы приводит к существенному падению доли Si в расплаве (например, при T = 1400 K и d = 100 nm концентрация кремния в жидкой фазе  $\sim 17.3$  at.%; при d = 40 nm —  $\sim 16.1 \, \text{at.\%}$ ; в системе макроскопического размера —  $\sim 19$  at.% (рис. 2, a)), при этом объемная доля жидкой *shell-*фазы растет ( $\sim 14$  и  $\sim 18$  vol.% для частиц диаметром 100 и 40 nm соответственно). При температуре вблизи солидуса большая доля кремния в расплаве соответствует частицам меньшего диаметра (например, при T = 1500 К для частиц с d = 100 nm, d = 40 nm и частицы макроскопического размера — ~ 39.3, ~ 42.2 и  $\sim 38$  at.% соответственно (рис. 2, b), объемная доля жидкой фазы также растет с уменьшением размера частицы (например, с ~ 68 vol.% для частицы диаметром 100 nm до  $\sim$  76 vol.% для частицы с d = 40 nm).

В системах нанометровых размеров, где вклад энергии границ раздела высок, сужение температурного интервала области гетерогенности связано со стремлением системы понизить собственную поверхностную энергию путем перехода в однофазное состояние без образования внутренней межфазной границы. Для системы в гетерогенном состоянии понижение энергии границ возможно путем повышения равновесной концентрации компонента с бо́льшим мольным объемом (Ge) в жидкой фазе и повышения объемной доли жидкой фазы в системе (и уменьшения протяженности внутренней границы раздела), в также путем повышения равновесной доли компонента с меньшей поверхностной энергией на границе с внешней средой (Ge) (и уменьшения энергетического вклада данной границы; поверхностные энергии на границе "расплав-твердое тело" существенно ниже). При температурах вблизи солидуса реализуются все три механизма: растут объемная доля расплава и концентра-



**Рис. 4.** a — фазовые равновесия в наночастицах системы Si-Ge с  $D_0 = 2.80$  и 3.00. Фрагмент фазовой диаграммы для системы макроскопического размера приведен штрихом, точкой на оси показан исходный состав твердых частиц; b — зависимость равновесного состава жидкой фазы от фрактальной размерности фаз  $D_j$  при T = 1400 K. Во всех случаях рассмотрены частицы с  $d_{\text{eff}} = 40$  nm. Для наночастицы с  $D_0 = 2.80$   $T_{\text{cr}} \approx 1492$  K.

ция Ge в жидкой *shell*-фазе. При температурах вблизи ликвидуса понижение вклада границ раздела происходит преимущественно путем более существенного роста объемной доли расплава, компенсирующего некоторое увеличение концентрации Si в расплаве с уменьшением диаметра частицы (величины удельной поверхностной энергии падают с ростом температуры).

# Случай D<sub>0</sub> < 3.00

На начальных стадиях плавления свободных частиц несферической формы следует ожидать существенного изменения формы границ раздела с ростом температуры, приближающейся к сферической. Зависимость фрактальной размерности от температуры учтем в рамках следующей модели: для частицы, имеющей при температуре солидуса  $T_{sol}$  фрактальную размерность  $D_0$ , конфигурация границ раздела становится сферической ( $D_j = 3.00$ ) при температуре, при которой равновесный объем твердой фазы равен объему "вписанного" в частицу с размерность  $D_0$  шара (рис. 3, некоторые геометрические особенности фрактальных структур также даны в [36]). Данную температуру обозначим  $T_{cr}$ , и изменение фрактальной размерности  $D_j$  в интервале  $T_{sol} < T < T_{cr}$  рассмотрим в линейном приближении. Получим

$$D_{j}(T) = \frac{3 - D_{0}}{T_{\rm cr} - T_{\rm sol}} T + \frac{D_{0}(T_{\rm cr} - T_{\rm sol}) - (3 - D_{0})T_{\rm sol}}{T_{\rm cr} - T_{\rm sol}}.$$
(7)

Данная приближенная модель позволяет выявить основные закономерности. Несколько более точные данные об изменении формы при плавлении малых частиц могут быть получены иными методами [39,40] (в этом случае следует ожидать некоторой коррекции величины  $T_{\rm cr}$  в сторону повышения).

Зависимость фазовых равновесий в частицах с  $d_{\rm eff} = 40$  nm от фрактальной размерности и температуры проиллюстрирована рис. 4. Уменьшение фрактальной размерности D<sub>0</sub> сопровождается повышением температуры солидуса (рис. 4, а): данный результат, кажущийся противоречащим известным закономерностям об уменьшении температур плавления чистых веществ с усложнением их формы [38], объясним стремлением системы к дополнительному сужению температурного интервала области гетерогенности в случае межфазных границ несферической формы. При температурах вблизи ликвидуса внутренняя и внешняя границы раздела частиц любой фрактальной размерности D<sub>0</sub> имеют сферическую геометрию и одинаковые температуры ликвидуса, сужение области гетерогенности возможно лишь путем повышения температуры солидуса. Аналогичный эффект (повышение солидуса) при уменьшении размера частицы также получен в [26,30], где эффект формы не рассматривался.

Уменьшение фрактальной размерности  $D_0$  ("усложнение" исходной формы наночастицы) также приводит к изменению равновесного состава фаз при температуре вблизи солидуса (рис. 4, *b*): при T = 1410 К жидкая фаза для частиц с  $D_0 = 2.60$ , 2.80, 3.00 содержит ~ 15.1, ~ 17.4 и ~ 18.8 at.% Si соответственно; доля объема, занимаемого твердой фазой для частиц с  $D_0$ , приведенными выше, составляет ~ 74.8, ~ 75.9 и 76.8 vol.% соответственно.

Следует отметить, что подобные закономерности могут несколько нарушаться при рассмотрении "сильно неравноосных" частиц (нанопластин, дендрито- или вискероподобных нанообъектов), в которых даже при температуре вблизи ликвидуса ожидаема несферическая конфигурация межфазных границ; рассмотрение подобных частиц потребовало бы некоторой модификации уравнений (1), (2), (7). Рассмотрение частиц меньшего размера приводит к большим величинам отклонений равновесных составов и объемов фаз и температур фазовых переходов от макроскопических значений, при этом для частиц с  $d_{\rm eff} \leq 10-20\,{\rm nm}$  поверхностные энергии всех межфазных границ становятся функциями размера и формы [41]; для частиц еще меньшего размера применимость термодинамического методов расчета становится дискуссионной [42] и требуется использование иных подходов [43]. При дальнейшем уменьшении объема частицы различие между твердой и жидкой фазами исчезает, и нанообъект находится в "недетерминированном" состоянии [44].

# Заключение и выводы

Проведенный методами равновесной химической термодинамики анализ фазовых равновесий в наночастицах системы Si-Ge в двухфазной области между температурами ликвидуса и солидуса приводит к следующим выводам:

 в частицах нанометрового размера уменьшение объема и "усложнение" формы приводит к сужению температурного интервала области гетерогенности. При этом температура ликвидуса снижается с уменьшением объема наночастицы, а с уменьшением фрактальной размерности выполненные расчеты позволяют ожидать роста температуры солидуса (подобный нетипичный эффект имел место при уменьшении размера частицы и в ряде других двойных систем [26,30]);

2) при различных температурах внутри области геторогенности зависимости равновесного состава сосуществующих фаз от размера и формы наночастицы имеют различный характер, что связано различием механизмов понижения системой собственной поверхностной энергии при температурах вблизи ликвидуса и солидуса.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН, а также при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проекты 18-08-01356-а и 18-43-520034-р\_поволжье\_а).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] *Rowe Ed.M.N.* Thermoelectric handbook macro to nano. Boca-Raton: CRC Press, 2006. 1022 p.

- Zhao H, Freund J.B. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. 02493.
   DOI: 10.1063/1.1835565
- [3] Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пшенай-Северин Д.А. // ФТТ. 2010. Т. 52.
   Вып. 9. С. 1712–1716. [Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatev V.V., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. // Phys. Solid State. 2010. Vol. 52. N 9. P. 1836-1841.]
   DOI: 10.1134/S1063783410090088
- [4] Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Буга С.Г., Кириченко А.Н., Терелкин С.А., Аксененков В.В., Татьянин Е.В., Бланк В.Д. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 590–597.
  [Ovsyannikov D.A., Popov М.Yu., Buga S.G., Kirichenko A.N., Tarelkin S.A., Sksenenkov V.V., Tatyanin E.V., Blank V.D. // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. N 3. P. 605–612.] DOI: 10.1134/S1063783415030208
- [5] Булат Л.П., Новотельнова А.В., Тукманова А.С., Ережеп Д.Е., Освенский В.Б., Сорокин А. И., Пшенай-Северин Д.А., Ашмонтас С. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 484–592. [Bulat L.P., Novotel'nova A.V., Tukmanova A.S., Yerezhep D.E., Osvenskii V.B., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Asmontas S. // Tech. Phys. 2017. Vol. 62. N 4. P. 604–612.] DOI: 10.1134/S1063784217040053
- [6] Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В. // ЖТФ.
   2019. Т. 89. Вып. 4. С. 556–561. [Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. // Tech. Phys. 2019. Vol. 64. N 4.
   P. 512–517.] DOI: 10.1134/S1063784219040200
- [7] Dorokhin M.V., Erofeeva I.V., Kuznetsov Yu.M., Boldin M.S., Boryakov A.V., Popov A.A., Lantsev E.A., Demina P.B., Zdoroveyshchev A.V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. Vol. 9. N 5. P. 622–630.
   DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-5-622-630
- [8] Stoehr H., Klemm W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1954. Vol. 241. P. 305.
- [9] Khatami S.N., Aksamija Z. // Phys. Rev. Appl. 2016. Vol. 6. 014015. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.6.014015
- [10] Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // Bull. Alloy Phase Diag. 1984. Vol. 5. N 2. P. 180–183. DOI: 10.1007/BF02868957
- [11] Bajaj S., Haverty M.G., Arróyave R., Goddard W.A., Shankar S. // Nanoscale. 2015. Vol. 7. 9868. DOI: 10.1039/C5NR01535A
- Haddara Y.M., Ashburn P., Bagnall D.M. Springer handbook of electronic and photonic materials / Ed. by S. Kasap, P. Capper. Springer, 2017. P. 523–541.
   DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9\_22
- [13] Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. // Acta Mater. 2016. Vol. 117. P. 371–392.
   DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.019
- [14] Le Dantec M., Abdulstaar M., Leistner M., Leparoux M., Hoffmann P. Industrializing additive manufacturing proceedings of additive manufacturing in products and applications (AMPA-2017) / Ed. by M. Meboldt, C. Klahn. Springer, 2017. P. 104–116. DOI:10.1007/978-3-319-66866-6\_10
- [15] Zhang D., Lau M., Lu S., Barcikowski S., Gökce B. // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. 40355. DOI: 10.1038/srep40355
- [16] Жабрев В.А., Калинников В.Т., Марголин В.И., Николаев А.И., Тупик В.А. Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов. СПб: Элмор, 2012. 328 с.
- [17] Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А // ЖТФ. 2016.
   Т. 86. Вып. 2. С. 105–109. [Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev А.А. // Тесh. Phys. 2016. Vol. 62. N 2. P. 260–264].
   DOI: 10.1134/S1063784216020262

[18] Пенязьков О.Г., Саверченко В.И., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 8. С. 93– 101. [Penyaz'kov O.G., Saverchenko V.I., Fisenko S.P., Khodyko Yu.A. // Tech. Phys. 2014. Vol. 59. N 3. P. 1196– 1204].

DOI: 10.1134/S1063784214080180

- [19] *Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б.* // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 6. С. 3–30.
- [20] Ricci E., Amore S., Giuranno D., Novakovic R., Tuissi A., Sobczak N., Nowak R., Korpala B., Bruzda G. // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. 214704. DOI: 10.1063/1.4879775
- [21] Liang L.H., Liu D., Jiang Q. // Nanotechnology. 2003. Vol. 14.
   P. 438–442. DOI: 10.1088/0957-4484/14/4/306
- [22] Федосеев В.Б., Шишулин А.В., Титаева Е.К., Федосеева Е.Н. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 10. С. 2020–2025.
   [Fedoseev V.B., Shishulin A.V., Titaeva E.K., Fedoseeva E.N. // Phys. Solid State. 2016. Vol. 58. N 10. P. 2095–2100.]
   DOI: 10.1134/S1063783416100152
- [23] Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // Неорг. матер. 2018. Т. 54.
   № 6. С. 574–578. [Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 6. Р. 546–549.]
   DOI: 10.1134/S0020168518050114
- [24] Sopoušek J., Vřešťál J., Pinkas J., Broz P., Buršík J., Styskalik A., Skoda D., Zobak A., Lee J. // Calphad. 2014. Vol. 45. P. 33–39. DOI: 10.1016/j.calphad.2013.11.004
- [25] Jabbareh M.A., Monji F. // Calphad. 2018. Vol. 60. P. 208–213. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.01.004
- [26] Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y. // J. Mater. Sci. 2018.
   Vol. 53. P. 2859–2879. DOI: 10.1007/s10853-017-1697-y
- [27] Guisbiers G., Mendoza-Cruz R., Bazán-Díaz L., Velázquez-Salazar J.J., Mendoza-Pérez R., Robledo-Torres J., Rodriguez-Lopez J.-L., Montejano-Carrizales J.M., Whetten R.L., Yakamán M.J. // ASC Nano. 2015. Vol. 10. P. 188–198. DOI: 10.1021/acsnano.5b05755
- [28] Cui M., Lu H., Jiang H., Cao Z., Meng X. // Sci. Rep. 2017.
   N 7. P. 1–10. DOI: 10.1038/srep41990
- [29] Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В. // Бутлеров. сообщ. 2017. Т. 51. № 7. С. 31–37.
- [30] Шишулин А.В., Федосеев В.Б. // Неорг. матер. 2019. Т. 55.
   № 1. С. 16–20. [Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. N 1. Р. 14–18.]
   DOI: 10.1134/S0002337X19010135
- [31] Федосеев В.Б., Шишулин А.В. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 7. С. 1382–1388. [Fedoseev V.B., Shishulin A.V. // Phys. Solid State. 2018. Vol. 60. N 7. P. 1398–1404]. DOI: 10.1134/S1063783418070120
- Shishulin A.V., Potapov A.A., Fedoseev V.B. Advances in artificial systems for medicine and education II / Ed. by Z. Hu, S. Petoukhov, M. He. Springer, 2020. P. 405–413. DOI: 10.1007/978-3-030-12082-5\_37
- [33] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 86–91. [Magomedov M.N. // Tech. Phys. 2016. Vol. 61. N 5. P. 722– 729.] DOI: 10.1134/S1063784216050145
- [34] Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 278.
   P. 363–367. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050
- [35] Hourlier D., Perrot P. // Mater. Sci. Forum. 2010. Vol. 653.
   P. 77–85. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.653.77
- [36] Федосеев В.Б. // Письма о материалах. 2012. Т. 2. С. 78-83.
- [37] Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // ФТТ.
   2012. Т. 54. Вып. 1. С. 185–193. [Shebzukhova M.A., Shebzukhov Z.A., Shebzukhov A.A. // Phys. Solid State. 2012.
   Vol. 54. N 1. P. 185–193.] DOI: 10.1134/S1063783412010295

- [38] Алымов М.И., Шоршоров М.Х. // Металлы. 1999. № 2. С. 29–31.
- [39] Ferrando R. // J. Nanopart. Res. 2018. Vol. 20. 179. DOI: 10.1007/s11051-018-4267-6
- [40] Ferrando R. // Front. Nanosc. 2016. Vol. 10. P. 13–45. DOI: 10.1016/B978-0-08-100212-4.00002-X
- [41] Aqra F., Ayad A. // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 324. P. 308–313.
   DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.004
- [42] Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 9. С. 1461–1476. [Tovbin Yu.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. Vol. 86. N 9. P. 1356– 1369.] DOI: 10.1134/S0036024412090130
- [43] Magnin Y, Zappelli A., Amara H., Ducastelle F., Bichara C. // Phys. Rev. Lett. 2015. Vol. 115. 205502.
   DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.205502
- [44] *Магомедов М.Н.* // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2013. № 2. С. 28–42.