

О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора Bi-Sb

© Шишулин^{1*+} Александр Владимирович, Федосеев² Виктор Борисович
и Шишулина³ Анна Владимировна

¹ Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. ул. Тропинина, 49. г. Нижний Новгород, 603950. Россия. Тел.: (930)816-63-28. E-mail: AlexSjjsjulin@gmail.com

² Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. ул. Тропинина, 49. г. Нижний Новгород, 603950. Россия. E-mail: VBFedoseev@yandex.ru

³ Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета им Р.Е. Алексеева. ул. Гайдара, 49. г. Дзержинск, 606206. Россия. E-mail: AnnaChichoulina@gmail.com

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: наноматериалы, фазовые превращения, фазовая диаграмма, размерный эффект, поверхностная энергия.

Аннотация

При рассмотрении фазовых превращений в системах малого объема необходимо принимать во внимание ряд характерных особенностей. Они связаны с тем, что в микро- и наноразмерных системах вклад энергии межфазных границ раздела становится сопоставимой с полной энергией. В работе методами равновесной химической термодинамики исследовано влияние внешней среды на фазовые равновесия в наночастицах бинарного расслаивающегося раствора с верхней критической температурой растворения (ВКТР), имеющих конфигурацию «ядро-включение» («*core-shell*»), в которой одна из фаз не касается внешней границы системы. Для данной конфигурации возможно два термодинамически устойчивых состояния, отличающиеся тем, какой из твердых растворов находится в положении *core*-фазы. В макроскопической системе вклад поверхностной энергии пренебрежимо мал и свободная энергия обеих состояний одинакова. Для систем с нанометровыми размерами состояние, у которого поверхностная энергия выше, становится метастабильным. Каждому из состояний соответствует своя собственная фазовая диаграмма, отличающаяся от диаграммы для макросистемы положением характеристических точек и формой и положением характеристических линий. Внешняя среда определялась величиной удельной поверхностной энергии на внешней границе системы. Установлено, что изменение внешней для системы среды приводит к изменению равновесного состава всех сосуществующих фаз и ВКТР, причем ВКТР может как повышаться, так и понижаться в зависимости от того, какой из твердых растворов образует внешнюю (*shell*-) фазу. Фазовая диаграмма наноразмерной системы зависит от среды, в которой система находится, что представляет интерес для многих сфер применения нанотехнологии.