

Нанорозмірні квазібінарні евтектичні системи і їх характерні параметри

Д. А. Закарян*, А. В. Хачатрян

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
03142, Київ, Україна, вул. Кржижановського, 3
*E-mail: Zakarian.d.a@gmail.com

Представлено методику оцінки характерних параметрів (концентрації і температури в точці евтектики) квазібінарних боридних евтектичних систем в залежності від розміру матеріалу. Запропоновано метод для оцінки впливу зовнішньої поверхні на внутрішній стан електрон-іонної системи для наночастинок. Визначено енергію взаємодії представницьких елементів компонентів (LaB_6 , MeB_2), які входять до складу композита, в залежності від розміру нанопластины. Обчислено і аналітично представлено характерні параметри евтектики квазібінарних борид-боридних систем. У разі переходу від об'ємних матеріалів до наноматеріалів зменшується температура плавлення евтектики, змінюється і концентраційне співвідношення компонентів.

Ключові слова: енергія електрон-іонної системи, метод псевдопотенціалу, наносистема, енергія поверхні нанопластины, концентрація і температура плавлення в точці евтектики.

Вступ

Вважається, що поверхнева енергія наночастинки відіграє основну роль у зміні її фізико-механічних властивостей. У масивних зразків частка поверхневої енергії мала в порівнянні з об'ємною, тому нею можна знехтувати, а для досить малих частинок значення цих енергій порівнянні.

У разі переходу від об'ємних кристалів до нанокристалів в першу чергу необхідно оцінити розмір вкладу зовнішньої поверхні нанокристалів в порівнянні з об'ємною часткою. Наявність зовнішньої поверхні приводить до збільшення повної енергії електрон-іонної системи кристалів. Для оцінки енергії зовнішніх поверхонь використовуємо модельні нанопластины.

У попередніх наших роботах були розроблені методи, які дозволяють обчислити енергії взаємодії атомних площин в матеріалах з ГПУ ґратками [1], а також для матеріалів з кубічною алмазоподібною структурою [2]. Метод був узагальнений для шаруватих матеріалів (діхалькогенідів при інтеркаляції воднем) [3]. Розроблено також метод для обліку впливу розмірного фактора на фізичні властивості наночастинок з алмазоподібною структурою [4].

Мета даної роботи — визначити характерні параметри (концентрацію і температуру плавлення в точці евтектики) з перших принципів для квазібінарних наносистем. Для досягнення мети необхідно поетапно вирішення наступних завдань:

1) врахувати вплив зовнішніх поверхонь на енергетичні стани електрон-іонної системи в наноматеріалах;

2) визначити розмірну залежність характерних параметрів з перших принципів квазібінарних систем.

Теорія

Якщо система знаходиться під дією постійного атмосферного тиску, то використовується термодинамічна функція $F = U - T S$ (U — внутрішня енергія; T — температура; S — ентропія). Величина F називається вільна енергія Гельмгольца, яка визначає рівноважні термодинамічні характеристики системи в залежності від об'єму (об'ємна частка або концентрація компонентів, фаз) і температури.

Для обчислення внутрішньої енергії використовуємо метод апіорного псевдопотенціалу. Енергія двокомпонентної ($A-B$) системи розраховується за формулою

$$U = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C) U_{AB}, \quad (1)$$

де U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} — відповідно енергії взаємодії між елементами $A-A$ ($\text{LaB}_6-\text{LaB}_6$), $B-B$ ($\text{MeB}_2-\text{MeB}_2$), $A-B$ ($\text{LaB}_6-\text{MeB}_2$), які визначаються за допомогою методу псевдопотенціалу [5].

Вільну енергію можна представити у вигляді

$$F = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + C(1-C) U_{AB} + \frac{1}{N} k T S_{AB} - T [C S_A + (1-C) S_B]. \quad (2)$$

Тут C — концентрація компонента A ; k — постійна Больцмана; S_A і S_B — ентропії компонентів; S_{AB} — ентропія змішання; N — повне число представницьких елементів в системі.

Ентропію можна визначити через енергії теплових коливань атомів або молекул за умови постійного об'єму матеріалу. Середню енергію теплових коливань атомів знаходимо по рівнянню

$$U_T = \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k T) - 1}. \quad (3)$$

Визначаємо теплоємність C_Ω (за умови постійного об'єму) через енергію коливань ґратки (ω — частота коливань атомів):

$$C_\Omega = \frac{k(\hbar \omega / k T)^2 \exp(\hbar \omega / k T)}{(\exp(\hbar \omega / k T) - 1)^2}. \quad (4)$$

Ентропію компонентів розраховуємо із співвідношення

$$dS = C_\Omega dT. \quad (5)$$

Тут доречно використовувати модель Ейнштейна, згідно з якою атоми в кристалічній ґратці коливаються з однаковою частотою, значення яких пропорційне жорсткості матеріалу. Тобто частота коливань визначається через силові постійні, які представляють другі похідні енергії взаємодії представницьких елементів по параметру ґратки:

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{2M}, \quad (6)$$

де $\alpha = \frac{\partial^2 U_{ij}}{\partial c^2}$ за умови $c = c_0$ представляє силову постійну; M — маса молекули; $U_{i,i}$ — енергія міжмолекулярної взаємодії (U_{AA} — для

компонента A і U_{BB} — для компонента B); c — параметр ґратки, а c_0 — його значення в рівноважному стані кристала. Після підстановки виразу ентропії компонентів S_A , S_B і S_{AB} в (2) термодинамічний потенціал для досліджуваних сплавів в системі $A—B$ можна представити у вигляді

$$F = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + C(1-C) U_{AB} - kT [C \ln C - (1-C) \ln(1-C)] - \left[\frac{\hbar \omega_A}{\exp(\hbar \omega_A / kT) - 1} + (1-C) \frac{\hbar \omega_B}{\exp(\hbar \omega_B / kT) - 1} \right], \quad (7)$$

де ω_A та ω_B — частота коливань молекул компонентів A і B .

Обчислення характерних параметрів

Склад сплавів в системі $A—B$, а також температуру в точці евтектики визначаємо з умови екстремуму термодинамічного потенціалу (7) по концентрації і температурі

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial T} = 0. \quad (8)$$

З (8) виходить система алгебраїчних рівнянь з двома невідомими (C і T).

Енергії U_{AA} , U_{BB} обчислюються за стандартною методикою [5, 6], для обчислення U_{AB} необхідно ввести поняття “віртуальної комірки” по лінії стикування границь двох компонентів. У першому наближенні “віртуальній комірі” можна приписати об’єм $\Omega_{AB} = C\Omega_A + (1-C)\Omega_B$ з рівними концентраціями компонентів $C = 0,5$ (Ω_A, Ω_B — об’єми елементарних комірок компонентів). Якщо приписати “віртуальній комірі” кубічну структуру, то можна записати

$$\Omega_{AB} = A^3; \quad A = (0,5(a_0^3 + a^2 c \sqrt{3}))^{1/3}. \quad (9)$$

Процедура обчислення U_{AB} буде такою ж, як U_{AA} , U_{BB} .

Підставив значення параметрів U_{AA} , U_{BB} і ентропій S_A , S_B та вирішив систему рівнянь (8), отримуємо концентрацію C_E і температуру T_E в точці евтектики для об’ємних матеріалів. Для зменшення похибки розрахунків, коли визначаємо об’єм, “віртуальній комірі” приписуємо значення концентрації $C = C_E$, де C_E — концентрація евтектики, отримана для значень об’єму “віртуальної комірки” (9). Після повторного етапу обчислення виходить, що “точніше” об’єм “віртуальної комірки” визначається з співвідношення

$$\Omega_{AB} = a_v^3; \quad a_v = \left[(C_E a_0^3 + (1-C_E) a^2 c \sqrt{3}) \right]^{1/3}. \quad (10)$$

Енергія зовнішньої поверхні та її вплив на внутрішні стани електрон-іонної системи кристалів

Для оцінки енергії нанокристалів, котрі не мають щільноупакованих атомних площин, використовуємо методику усереднення для розрахунку енергії кристалів, які мають щільноупаковані атомні площини, тільки з тією різницею, що усереднення енергії здійснюється по двох сусідніх комітках, а не по атомних площинах.

В ідеальному випадку (нескінченний по трьох координатних осях зразок матеріалу) енергія, яка припадає на одну елементарну комірку,

дорівнює Φ_0 . Розглянемо напівнескінченний зразок, у якого вільна поверхня збігається з базисною площиною пластини.

Вважаємо, що зовнішні поверхні наночастинок мають енергію $-\Phi_1 / 2$ (поверхня наночастинки має позитивну енергію), де Φ_1 — енергія електрон-іонної системи, яка припадає на базисну площину в елементарній комірці.

Вплив зовнішньої поверхні на внутрішні стани іонів і електронів оцінено нами за допомогою усереднення енергії сусідніх елементарних комірок.

Для визначення енергії елементарної комірки за наявності вільної поверхні пропонується наступне усереднення по двох сусідніх комітках.

Нехай для комірок I і II енергія в нульовому порядку дорівнює Φ_0 , а вільна поверхня має енергію $-\frac{1}{2}\Phi_1$. Визначимо енергію першої комірки як середнє арифметичне:

$$\Phi_I = \frac{1}{2}(\Phi_0 + \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2}) = \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2^2}. \quad (11)$$

Для комірки II енергію розраховуємо з уточненого значення енергії комірки I:

$$\Phi_{II} = \frac{1}{2}(\Phi_I + \Phi_0) = \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2^3}, \quad (12)$$

а для i -ї комірки —

$$\Phi_i = \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2^{i+1}}. \quad (13)$$

Таким чином, отримано розподіл поверхневої енергії по комітках в залежності від відстані від зовнішньої поверхні (неявно вираженої в номері елементарної комірки).

Якщо об'єкт має обмежений розмір по просторовій осі z , то треба враховувати і вплив енергії 2-ї вільної поверхні. Нехай ця поверхня має енергію $-\frac{\Phi_2}{2}$. У підсумку отримуємо для i -ї елементарної комірки

$$\Phi_i = \Phi_0 - \Phi_1 \frac{1}{2^{i+1}} - \Phi_2 \frac{1}{2^{j+2-i}} - \frac{1}{j \cdot 2^{j+1}}(\Phi_1 + \Phi_2), \quad (14)$$

де j — число елементарних комірок в наночастинці по осі z . Вважаючи, що $\Phi_1 = \Phi_2 = K\Phi_0$, отримуємо

$$\Phi_i = \Phi_0 - K\Phi_0 \frac{1}{2^{i+1}} - K\Phi_0 \frac{1}{2^{j+2-i}} - K \frac{1}{j \cdot 2^j} \Phi_0. \quad (15)$$

Коефіцієнт K залежить від параметрів елементарної комірки матеріалу.

Останній доданок в (15) забезпечує закон збереження повної енергії системи за умови обмеженого числа елементарних комірок по осі z .

Для визначення середнього значення енергії нанопластини підсумовуємо (15) за всіма елементарними комітками по осі z і ділимо на число елементарних комірок j . У підсумку отримуємо для нанопластини з нескінченною базисною площиною

$$\bar{\Phi} \approx \Phi_0 \left(1 - \frac{K}{j}\right). \quad (16)$$

Число шарів $j = d/c$, де d — товщина нанопластины; c — параметр елементарної комірки у напрямку осі z (для кубічного LaB_6 — параметр ґратки a_0 , для MeB_2 — c).

У разі нанокристалів LaB_6 , MeB_2 енергію зовнішньої поверхні можна визначити зі значення повної енергії електрон-іонної системи елементарної комірки. Розподіляємо повну енергію електрон-іонної системи, що припадає на одну елементарну комірку, рівномірно по гранях. Для MeB_2 повна площа граней буде

$$S_B = 4ac + 2a^2\sqrt{3}.$$

Тоді по зовнішній поверхні комірки маємо щільність енергії

$$\rho_B = U_{BB} / (4ac + 2a^2\sqrt{3}). \quad (17)$$

Тут U_{BB} — енергія електрон-іонної системи однієї комірки MeB_2 ; a і c — параметри гексагональної ґратки. Поверхнева енергія, яка припадає на базисні площини, буде

$$\Phi_B = S_B \rho = a^2\sqrt{3}\rho.$$

У разі кристалів з кубічною структурою (LaB_6) повна площа граней буде $6a_0^2$, тоді енергія, яка припадає до площі однієї грані, буде

$$\Phi_A = S_A \rho = a_0^2 \rho, \quad \rho_A = U_{AA} / (6a_0^2).$$

Енергію елементарної комірки і коефіцієнт K для LaB_6 , MeB_2 і “віртуального кристала” розрахуємо наступним чином:

$$\Phi_{0A} = U_{AA}, \quad K_{AA} = 1/6 \quad (\text{LaB}_6), \quad (18)$$

$$\Phi_{0B} = U_{BB}, \quad K_{BB} = a^2\sqrt{3} / (4ac + 2a^2\sqrt{3}) \quad (\text{MeB}_2). \quad (19)$$

$$\Phi_{0AB} = U_{AB}, \quad K_{AB} = 1/6. \quad (20)$$

В результаті отримуємо енергії по комірках в залежності від відстані зовнішньої поверхні (неявно вираженої в номері комірки). В результаті для середнього значення енергії електрон-іонної системи нанопластины товщиною d отримуємо

$$\bar{\Phi}_{p,i} = \Phi_{0,i} (1 - K_i c / d); \quad i = A; B; AB. \quad (21)$$

Розмірна залежність характерних параметрів

Визначив енергію площі однієї грані, отримуємо остаточні формули для енергії взаємодії представницьких елементів з урахуванням розмірного фактора:

Т а б л и ц я 1. Параметри кристалічних ґраток LaB_6 і MeB_2 (в дужках представлено експериментальні дані [7])

Борид	a	c
LaB_6	0,4177 (4,204)	
TiB_2	0,305 (3,03)	0,3242 (3,21)
ZrB_2	0,3185 (3,1687)	0,3486 (3,53)
HfB_2	0,3152 (3,14)	0,3422 (3,454)

$$\bar{U}_{AA} = U_{AA}^0 (1 - K_{AA} d^{-1}); \bar{U}_{BB} = U_{BB}^0 (1 - K_{BB} d^{-1}); \bar{U}_{AB} = U_{AB}^0 (1 - K_{AB} d^{-1}) \quad (22)$$

з коефіцієнтами

$$K_{AA} = a_0/6; K_{BB} = a^2 \sqrt{3} / (4ac + 2a^2 \sqrt{3}); K_{AB} = a_v/6. \quad (23)$$

Метод обчислення евтектичної концентрації і температури для наноматеріалів такий же, як і для об'ємних матеріалів, але з новими значеннями енергії взаємодії між представницькими елементами компонентів (22). У співвідношенні (22) в неявній формі враховано збільшення середньоквадратичного зміщення атомів за малих розмірів і зменшення температури Дебая.

Результати обчислення та обговорення

Обчислення проведено за допомогою методу апіорного псевдопотенціалу. За мінімумом енергії електрон-іонної системи визначаються параметри кристалічних ґраток компонентів, що утворюють евтектичну систему [6]. Обчислені параметри кристалічних ґраток компонентів представлені в табл. 1.

За представленою схемою було обчислено характерні параметри евтектики об'ємних матеріалів (табл. 2). Для обчислення характерних параметрів евтектики уточнюємо розташування кристалічних ґраток двох компонентів. У розрахунках розглядаються евтектичні системи, які отримані за допомогою методу спрямованої кристалізації. Якщо напрямки кристалізації збігаються з віссю z , то для систем $\text{LaB}_6\text{—MeB}_2$ (Me — метали 4—6 груп) напрямок кристалізації буде перпендикулярним до базисних площин MeB_2 і площин (001) LaB_6 .

В роботі обрано евтектичні матеріали у вигляді пластин. За тією ж схемою з новими значеннями енергії (співвідношення (13), (14)) обчислюємо характерні параметри в залежності від товщини нанопластины. Результати розрахунків представлені в табл. 3.

Зменшення розміру композита призводить до зменшення концентраційної частки зміцнюючої фази і температури евтектики. Відносна зміна евтектичної концентрації і температури в залежності від розміру композита має однаковий характер для різних двокомпонентних систем. На основі результатів обчислень (табл. 3) за допомогою апроксимуючої функції виведено співвідношення, що описують залежності концентрації і температури евтектики від розміру пластини двокомпонентних композитів:

$$C_E(d)/C_E^0 = 1 - 0,05 \exp(-0,01d/r_B). \quad (24)$$

$$T_E(d)/T_E^0 = 1 - 0,25 \exp(-0,01d/r_B). \quad (25)$$

Тут $r_B = 0,0529$ нм (боровський радіус); $C_E(d)$, $T_E(d)$ — евтектичні концентрація і температура для композита товщиною d ; а C_E^0 , T_E^0 — відповідні значення для об'ємних композитів.

Співвідношення (24), (25) дають можливість оцінити евтектичну температуру і концентрацію з урахуванням розмірного фактора будь-яких квазібінарних систем. За умови $d = 4$ нм температура плавлення системи Au—Ge евтектичного складу буде $T_E(d) \approx 306$ °C, що добре узгоджується з експериментом [10].

Т а б л и ц я 2. Характерні параметри евтектики (C_E^0 , T_E^0) об'ємних матеріалів і їх експериментальні значення (C_E^0 — концентрація компонента В)

Система	C_E^0 (розрахунок в частках)		C_E^0 (експер.)	T_E^0 , K	
	Атом	Об'єм	Об'єм [8, 9]	Розрахунок	Експер. [8, 9]
LaB ₆ —TiB ₂	0,25	0,1069	0,107	2675	2680
LaB ₆ —ZrB ₂	0,311	0,1622	0,163	2750	2740
LaB ₆ —HfB ₂	0,245	0,1238	0,126	2754	2750

Т а б л и ц я 3. Характерні параметри евтектики в залежності від товщини нанопластин, отримані з перших принципів, для систем LaB₆—TiB₂ та LaB₆—ZrB₂

d, нм	LaB ₆ —TiB ₂		LaB ₆ —ZrB ₂	
	$C_E(d)$	$T_E(d)$, K	$C_E(d)$	$T_E(d)$, K
2	0,2418	2220,65	0,30	2270,36
4	0,244	2365,36	0,303	2418,4
6	0,246	2464,4	0,306	2519,6
8	0,247	2532	0,3076	2588,9
10	0,248	2578,7	0,3086	2636,43
15	0,2495	2640	0,3100	2700

Висновки

За допомогою першопринципних методів розроблено схему обчислення енергії взаємодії представницьких елементів компонентів.

Аналітично отримано залежність енергії взаємодії представницьких елементів від розмірів матеріалів.

Доведено, що зменшення розміру евтектичного композита призводить до помітного зниження температури плавлення в точці евтектики і також до зміни концентраційного співвідношення компонентів.

Отримані аналітичні формули дозволяють оцінити зміну концентрації і температури плавлення в точці евтектики в залежності від товщини нанокompозита.

Список літератури

1. Закарян Д.А., Картузов В.В. Исследование прочностных характеристик титана на основе вычисления энергии взаимодействия между плотно-упакованными атомными плоскостями. *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2003. Вып. 6. С. 59—66.
2. Закарян Д.А., Картузов В.В. Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов, исходя из энергии взаимодействия атомных плоскостей. *Доп. НАНУ*. 2006. № 7. С. 94—99.
3. Закарян Д.А. Ab initio вычисление теоретической прочности диалкогенидов MoS₂ в зависимости от количества интеркалированного водорода. *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2012. Вып. 14. С. 79—82.

4. Закарян Д.А., Картузов В.В. Моделирование влияния масштабного фактора на теоретическую прочность наночастицы с алмазоподобной структурой. *Доп. НАНУ*. 2008. № 2. С. 101—108.
5. Zakarian D., Kartuzov V., Khachatryan A. Quasi-harmonic approximation model in the theory of pseudopotentials. *Report of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. No. 11. P. 10—110.
6. Zakarian D., Kartuzov V., Khachatryan A. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the B_4C — TiB_2 , TiB_2 — SiC , and B_4C — SiC systems. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Springer. 2009. Vol. 48, No. 9—10. P. 588—594.
7. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. *Высокотемпературные бориды*. Москва: Металлургия, 1991. 367 с.
8. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Николаева Е.Е., Хорошилова И.К. Взаимодействие в системе LaB_6 — TiB_2 . *Неорганические материалы*. 1984. Т. 20, № 5. С. 850—851.
9. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Николаева Е.Е., Хорошилова И.К. Взаимодействие в системе LaB_6 — ZrB_2 ; (LaB_6 — HfB_2); (LaB_6 — CrB_2). *Порошковая металлургия*. 1983. № 11. С. 87—90; 1984. № 2. С. 79—81; 1984. № 5. С. 66—68.
10. Сухов Р.В., Миненков А.А., Крышталь А.П. Понижение температуры эвтектики в наноразмерной слоистой пленочной системе Au — Ge . *Вісник ХНУ*. № 915. Серія “Фізика”. 2010. Вип. 14. С. 88—90.

References

1. Zakarian D.A., Kartuzov V.V. Doslidzhennia mitsnosti tytanu na osnovi obchyslennia enerhii vzaïemodii mizh plotnoupakovannymi atomnymi ploshchynamy [Investigation of the strength characteristics of titanium on the basis of calculating the interaction energy between close-packed atomic planes]. *Matematychni modeli ta vychislitelnyi eksperyment v materialoznavstvi*. Kyiv: In-t probl. materialovedeniia NAN Ukrainy. 2003. Issue 6. P. 59—66 [in Russian].
2. Zakarian D.A., Kartuzov V.V. Rozrakhunok teoretychnoi mitsnosti almazopodobnykh materialiv, vykhodiachy z enerhii vzaïemodii atomnykh ploshchyn [Calculation of the theoretical strength of diamond-like materials based on the interaction energy of atomic planes] *Dop. NANU*. 2006. No. 7. P. 94—99 [in Russian].
3. Zakarian D.A. Ab initio obchyslennia teoretychnoi mitsnosti dikhalkohenidov MoS_2 v zalezhnosti vid kilkosti interkalovanoho vodniu. [Ab initio calculation of the theoretical strength of MoS_2 dichalcogenides depending on the amount of intercalated hydrogen]. *Matematicheskie modeli i obchysliuvalnyi eksperyment v materialovedenii*. Kyiv: In-t probl. materialovedeniia NAN Ukrainy. 2012. Issue 14. P. 79—82 [in Russian].
4. Zakarian D.A., Kartuzov V.V. Modeliuvannia vplyvu masshtabnoho chynnyka na teoretychnu mitsnist nanochastynky z almazopodobnoi strukturoiu [Modeling the influence of the scale factor on the theoretical strength of a nanoparticle with a diamond-like structure]. *Dop. NANU*. 2008. No. 2. P. 101—108 [in Russian].
5. Zakarian D., Kartuzov V., Khachatryan A. Quasi-harmonic approximation model in the theory of pseudopotentials. *Report of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. No.11. P. 10—110.
6. Zakarian D., Kartuzov V., Khachatryan A. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the B_4C — TiB_2 , TiB_2 — SiC , and B_4C — SiC systems. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Springer. 2009. Vol. 48, No. 9—10. P. 588—594.
7. Serebriakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. *Vysokotemperaturni borydy* [High-temperature borides]. Moscow: Metalurhiia, 1991. 367 p. [in Russian].

8. Ordanian S.S., Paderno Yu.B., Mykolaieva E.E., Khoroshylova I.K. Vzaiemodiia v systemi $\text{LaB}_6\text{—TiB}_2$ [Interaction in the $\text{LaB}_6\text{—TiB}_2$ system]. *Neorhanichni materialy*. 1984. Vol. 20, No. 5. P. 850—851 [in Russian].
9. Ordanian S.S., Paderno Yu.B., Mykolaieva E.E., Khoroshylova I.K. Vzaimodeistvie v systemi $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$; ($\text{LaB}_6\text{—HfB}_2$); ($\text{LaB}_6\text{—CrB}_2$) [Interaction in the $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$, $\text{LaB}_6\text{—HfB}_2$, $\text{LaB}_6\text{—CrB}_2$ systems]. *Poroshkova metalurhiia*. 1983. No. 11. P. 87—90; 1984. No. 2. P. 79—81; 1984. No. 5. P. 66—68 [in Russian].
10. Sukhov R.V., Minenkov A.A., Kryshchal A.P. Znyzhennia temperatury evtektiky v nanorozmirnoi sharuvatoi plivkovii systemi Au—Ge [Decrease in the temperature of the eutectic in the nanoscale layered film system Au—Ge]. *Visnyk KhNU*. No. 915. Seriiia “Fizyka”. 2010. Issue 14. P. 88—90 [in Russian].

Nanosized quasi-binary eutectic systems and their characteristic parameters

D. A. Zakarian, A. V. Khachatryan

A method for accounting for the influence of the outer surface on the internal state of the electron — ion system for nanoparticles is proposed. The estimated interaction energy of the representative elements of the components (LaB_6 , MeB_2) is part of the composite depending on the size of the nanoplate. The characteristic parameters of the eutectic of quasi-binary boride-boride systems are calculated and analytically presented. During the transition of bulk materials to nanomaterials, the melting temperature of the eutectic decreases, and the concentration ratio of the components changes. With the help of first-principle methods the scheme of calculation of energy of interaction of representative elements of components from the first principles is developed. The dependence of the interaction energy of the representative elements on the sizes of the materials is analytically obtained. It is proved that the reduction of the size of the eutectic composite leads to a significant decrease in the melting temperature at the eutectic point, as well as to a change in the concentration ratio of the components. The obtained analytical formulas allow to estimate the change of concentration and melting temperature at the eutectic point depending on the thickness of the nanocomposite.

Keywords: *electron-ion system energy, pseudopotential method, nanosystem, nanoplate surface energy, concentration and melting point at the eutectic point.*