

## Электронография ГЦК–ГПУ перехода в кластерах аргона при изменении их размера

А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: danylchenko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 11 июля 2008 г.

Впервые на свободных кластерах, сформировавшихся в сверхзвуковых струях аргона, прослежен переход от ГЦК к смешанной ГЦК–ГПУ структуре в зависимости от размера кластеров. Установлено, что ГПУ рефлексы появляются и их интенсивность резко усиливается при линейном размере агрегаций около 110 Å. Дальнейшее увеличение размера кластеров сопровождается ослаблением ГПУ рефлексов. Переходу предшествует особое структурное состояние кластеров, когда имеется значительное количество хаотически расположенных плотноупакованных атомных слоев. В массивных образцах твердого аргона такой переход ранее наблюдался при сжатии до давления примерно 50 ГПа. В кластерах, где столь высокое давление не достигается, появление неупорядоченной плотноупакованной структуры с последующим возникновением ГПУ доменов обусловлено, по-видимому, механизмами роста агрегаций в сверхзвуковых струях.

Вперше на вільних кластерах, що сформувалися в надзвукових струменях аргону, простежено перехід від ГЦК до змішаної ГЦК–ГІЦП структури залежно від розміру кластерів. Встановлено, що ГІЦП рефлекси з'являються і їхня інтенсивність різко підвищується при лінійному розмірі агрегацій близько 110 Å. Подальше збільшення розміру кластерів супроводжується ослабленням ГІЦП рефлексів. Переходу передує особливий структурний стан кластерів, коли є значна кількість хаотично розташованих щільнопакованих атомних шарів. У масивних зразках твердого аргону такий перехід раніше спостерігався при стисненні до тиску приблизно 50 ГПа. У кластерах, де настільки високий тиск не досягається, появлення неупорядкованої щільнопакованої структури з наступним виникненням ГІЦП доменів обумовлена, мабуть, механізмами росту агрегацій у надзвукових струменях.

PACS: 61.46.Bc Структура кластеров;  
81.10.Aj Теория и модели роста кристаллов; физика роста кристаллов, морфология кристаллов, ориентация.

Ключевые слова: кластеры аргона, ГЦК и ГПУ структуры, плотноупакованные атомные слои.

### Введение

Как известно, при нормальных условиях в массивных образцах отвердевших инертных газов равновесной является гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура. Присутствие метастабильной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазы обнаруживается только в отдельных случаях при специальных условиях приготовления неравновесных образцов [1,2].

Много лет проблема конкуренции и сосуществования ГЦК и ГПУ фаз («ГЦК–ГПУ дилемма» по определению Ваала [3]) остается одной из центральных в физике криокристаллов. Последние 10 лет огромный

теоретический и экспериментальный интерес к этому вопросу стимулировали результаты экспериментов с сильно сжатыми инертными газами Xe, Kr, Ar [4–11]. В этих экспериментах, по-видимому, впервые удалось проследить ГЦК–ГПУ переход, а также переход от ГЦК к смешанной ГЦК–ГПУ структуре при непрерывном изменении одного из термодинамических параметров, в данном случае давления. Рефлексы на рентгенограммах от ГПУ структуры были зафиксированы для давлений, начиная с 3, 3,2 и 49,6 ГПа в случае ксенона, криптона и аргона соответственно. В ксеноне при дальнейшем повышении давления на-

блюдалось сосуществование ГПУ и ГЦК структур, и только при 70 ГПа образец полностью переходил в ГПУ фазу. В твердом аргоне полный переход в ГПУ фазу не наблюдался даже при 114 ГПа [7], а по результатам работы [12] — вплоть до 1000 ГПа. Механизм появления ГПУ структуры и проблема сосуществования ГПУ и ГЦК фаз остаются еще дискуссионными.

Для свободных кластеров инертных газов переход ГЦК–ГПУ при непрерывном изменении одного из параметров системы не исследовался. Ранее мы наблюдали в крупных свободных кластерах аргона наряду с ГЦК следы ГПУ структуры [13]. В настоящей работе впервые был прослежен переход от ГЦК к смешанной ГЦК–ГПУ структуре в зависимости от размера кластеров аргона. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что формированию ГПУ структуры предшествует возникновение в кластере областей хаотического расположения плотноупакованных слоев атомов (по определению Ваала, *rcp-random close-packed atoms* [14], или *disorder in the atomic stacking layers* [5]). Полученный нами вывод, что достаточно неожиданно, совпадает с объяснением ГЦК–ГПУ перехода для сильно сжатых инертных газов [11], хотя в свободных кластерах лапласово давление заметно ниже даже 1 ГПа.

### Эксперимент

Методика получения свободных кластеров инертных газов и электронографического исследования их структуры достаточно подробно описана в работах [13, 15]. Укажем лишь основные особенности эксперимента. Давление  $p_0$  и температура  $T_0$  на входе в сверхзвуковое сопло изменились в интервале от 0,1 до 0,5 МПа и от 160 до 100 К, что позволяло варьировать средний размер кластеров аргона  $\bar{N}$  от  $2 \cdot 10^3$  до  $2,25 \cdot 10^5$  атомов/кластер. Поскольку кластеры были кристаллическими, их размер определяли с помощью известного в структурном анализе соотношения Селякова–Шеррера, а в случае многодоменных кластеров — по методике, предложенной в работе [16]. Ошибка определения числа атомов в кластере составляла около 30%. Плотность дефектов упаковки (ДУ) деформационного типа, представляющих собой элементы ГПУ структуры,  $\alpha = n_{pd}/n_0$ , где  $n_{pd}$  — число дефектных плоскостей, а  $n_0$  — общее число плотноупакованных плоскостей в кластере, определяли для агрегаций с  $\bar{N} \leq 2,5 \cdot 10^4$  атомов/кластер по смещению дифракционных максимумов (111) и (220) относительно их положения в бездефектной структуре. Температура кластеров аргона в зоне дифракции составляла  $\approx 40$  К, ее находили по измеренному параметру решетки и зависимости его величины от температуры. Дифракционные картины регистрировались в области значений

вектора дифракции вплоть до  $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$ . Для снижения вклада газовой составляющей фона в дифракционную картину в ряде экспериментов сразу за соплом устанавливали скиммер, который отсекал периферийную часть сверхзвуковой струи.

### Результаты

На рис. 1 представлен участок дифрактограммы для кластеров с  $\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$  атомов/кластер. В этом случае присутствует только ГЦК структура. На рис. 2 приведены участки дифрактограмм от кластеров с  $\bar{N} \approx 1,2 \cdot 10^5$  атомов/кластер и  $\bar{N} \approx 8 \cdot 10^4$  атомов/кластер, когда наблюдается сосуществование ГЦК и ГПУ структур, причем для данных на рис. 2, а дифрактограмма получена без использования скиммера, а на рис. 2, б — с использованием скиммера. В случае  $\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$  атомов/кластер наблюдаются ГЦК пики (111) и (200). Для кластеров большего размера помимо этих ГЦК-пиков наблюдаются ГПУ рефлексы (100), (101), а также пик (002), совпадающий с ГЦК максимумом (111) и тем самым усиливающий пик (111). Как видно на рис. 2, использование скиммера позволяет более четко разделить ГЦК и ГПУ пики.

На рис. 3 представлены величины отношений  $R = I_{hkl}^{hcp} / I_{hkl}^{fcc}$  интенсивностей ГПУ пиков (100) и (101) к ГЦК пику (200) в зависимости от размера кластеров. Как известно, интенсивность дифрагированных лучей пропорциональна объему рассеивающего вещества, поэтому приведенные на рисунке зависимости отражают относительное изменение объемов ГПУ и ГЦК областей при увеличении размера класте-

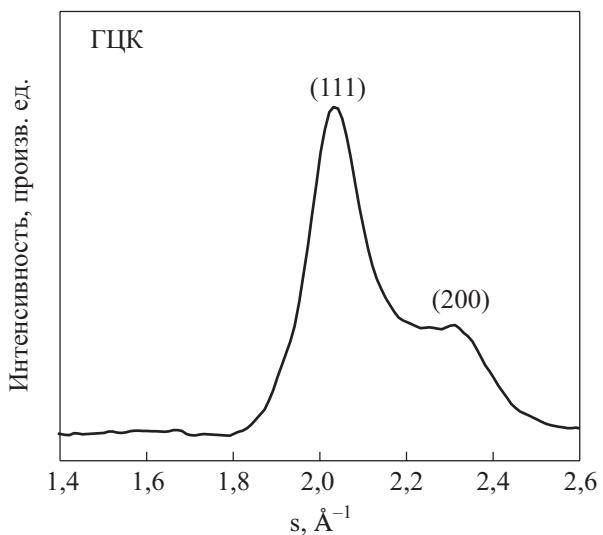


Рис. 1. Дифрактограмма от свободных ГЦК кластеров аргона со средним числом атомов в агрегации  $\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$  атомов/кластер. Индексы отражающих плоскостей приведены вблизи соответствующих максимумов,  $s$  — дифракционный вектор.

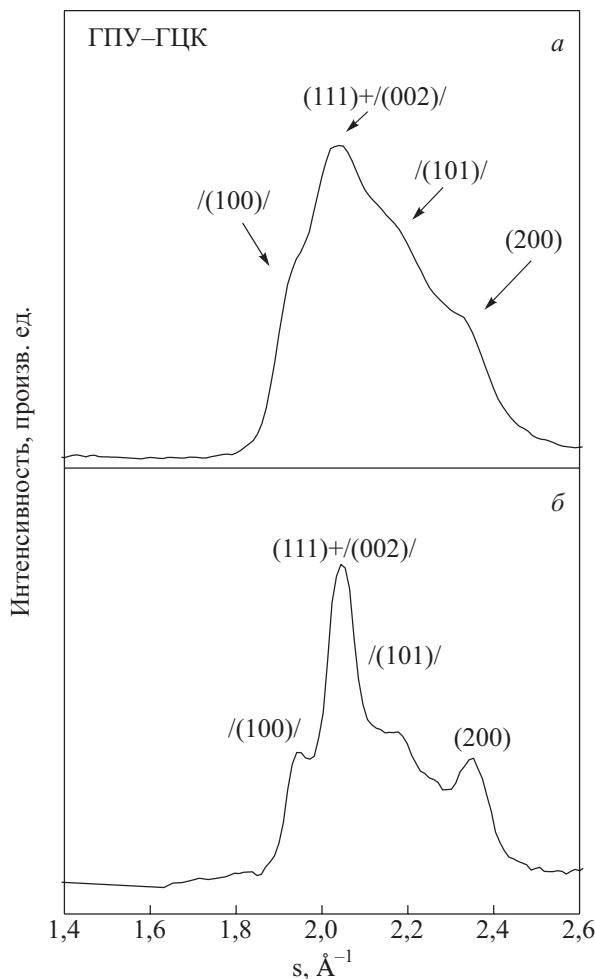


Рис. 2. Дифрактограммы от кластеров аргона со смешанной ГПУ–ГЦК структурой. Для  $\bar{N} \approx 1,2 \cdot 10^5$  атомов/кластер дифрактограмма получена без использования скиммера (а); для  $\bar{N} \approx 8 \cdot 10^4$  атомов/кластер — с использованием скиммера (б). Индексы отражающих плоскостей приведены вблизи соответствующих ГЦК и ГПУ максимумов.

ров\*. Как видно, в области  $\bar{N}$  до  $2,5 \cdot 10^4$  атомов/кластер (линейный размер кластера около 110 Å) ГПУ структура не наблюдается ( $R = 0$ ). При дальнейшем увеличении  $\bar{N}$  появляются ГПУ рефлексы, интенсивность которых резко возрастает, достигая максимума при  $\bar{N}_{\max} \approx 5 \cdot 10^4$  атомов/кластер. Дальнейшее увеличение  $\bar{N}$  вызывает медленное уменьшение  $R$ , однако даже при  $\bar{N} \approx 2,25 \cdot 10^5$  атомов/кластер ГПУ структура присутствует.

Перейдем к краткому обсуждению полученных результатов и остановимся на анализе роли структурного разупорядочения. Обращает на себя внимание тот факт, что ГЦК пик (200) даже в случае отсутствия

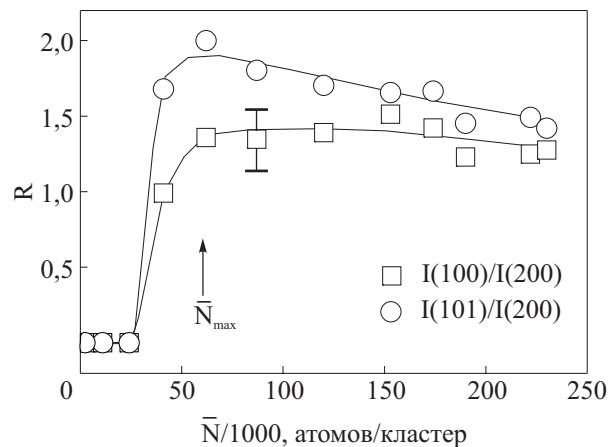


Рис. 3. Отношение интенсивностей  $R$  максимумов ГПУ (100) и (101) к максимуму ГЦК (200) в зависимости от размера кластеров аргона.

ГПУ рефлексов сильно перекрывает с пиком (111), образуя «изгиб» на его правом плече, см. рис. 1. Указанное обстоятельство прямо свидетельствует [14] о том, что в наших экспериментах ГЦК кластеры содержали области хаотически расположенных плотноупакованных атомных слоев. Об этом же свидетельствуют и наши данные по измерению плотности ДУ, согласно которым в области существования ГЦК кластеров ( $\bar{N} \leq 2,5 \cdot 10^4$  атомов/кластер) плотность ДУ деформационного типа значительно превышает величину, характерную для массивных образцов, и составляет  $\alpha \approx 0,05$ . Области с хаотически расположеннымными плотноупакованными слоями можно также рассматривать как области разупорядоченной ГПУ структуры.

Подчеркнем, что в аргоне, сжатом до 49,6 ГПа, когда начинается переход от ГЦК к смешанной ГЦК–ГПУ структуре, пик (200) также размывается, и это объясняется разупорядочением плотноупакованных слоев [7].

В области сосуществования ГПУ и ГЦК пиков, прежде всего, обращает на себя внимание существенная непараллельность кривых  $I_{(100)}/I_{(200)}$  и  $I_{(101)}/I_{(200)}$  при  $\bar{N} > \bar{N}_{\max}$  от размера кластеров, хотя поведение этих кривых должно было бы демонстрировать одинаковую скорость уменьшения объема ГПУ областей. Мы связываем такой необычный ход зависимостей с весьма тонким эффектом в электронографии, известным для конденсированных пленок [2,17], но, по-видимому, впервые наблюдавшимся в настоящей работе для кластеров. Дело в том, что в ГЦК фазе в результате вторичной дифракции электронов на границах

\* Помимо объема, интенсивность рефлексов зависит также от ряда других сомножителей, различных для ГЦК и ГПУ структур. Поэтому величина  $R$  не отражает абсолютного отношения объемов указанных структур.

двойников, которые можно рассматривать как ДУ ростового типа, возникает дополнительный рефлекс, совпадающий с рефлексом (100) ГПУ структуры [17]. Как следствие, при уменьшении объема ГПУ фазы отражение (100) будет испытывать ослабление в меньшей степени, чем рефлекс (101) при условии, что число таких двойников в ГЦК структуре растет с увеличением размера кластеров.

Таким образом, общая картина появления ГПУ структуры в кластерах аргона представляется нам следующей. Затвердевание малых нанокапель приводит к беспорядку в ГЦК структуре в виде хаотически расположенных плотноупакованных атомных слоев. При некотором размере кластера, превышающем  $2.5 \cdot 10^4$  атомов/кластер, в такой ГЦК структуре сильным беспорядком образуются ГПУ домены. Переход к смешанной ГПУ–ГЦК структуре сопровождается появлением в ГЦК матрице большого числа границ двойников. При дальнейшем увеличении размеров доля ГПУ доменов начинает уменьшаться, а в ГЦК матрице число двойников возрастает.

Сценарий появления ГПУ из разупорядоченной ГЦК структуры предлагался в экспериментах с сжатыми инертными газами\*, а теоретически был обоснован в работе [11]. Отметим, что переход от упорядоченной к неупорядоченной ГЦК структуре требует преодоления при нормальном давлении активационного барьера около 200 К, который с увеличением давления растет [11]. В случае сильно сжатого аргона следы ГПУ фазы появляются около 50 ГПа, когда, по-видимому, этот барьер преодолевается и создаются условия для роста ГПУ доменов. Как показывают наши оценки, лапласово давление в кластерах размером около 50 Å ( $\bar{N} \approx 3 \cdot 10^3$  атомов/кластер) составляет примерно 40 МПа (если воспользоваться величиной поверхностного напряжения твердого аргона, рассчитанной в работе [9]), что намного меньше критических давлений в экспериментах с сильно сжатым аргоном. Можно полагать, что в случае кластеров возникновение разупорядоченной ГЦК структуры происходит благодаря специфике замерзания нанокапель в сверхзвуковых струях. Отметим, что разупорядоченной ГЦК структуре в кластерах предшествует многослойная икосаэдрическая структура [13]. Однако остается невыясненным вопрос, почему в кластерах ГПУ рефлексы появляются именно при размерах около 110 Å \*\*. Тем не менее, исходя из результатов настоящей работы и экспериментов при больших давлениях,

можно говорить о том, что общий принцип формирования ГПУ структуры в инертных газах состоит в реализации тем или иным образом следующей последовательности: упорядоченная ГЦК фаза — ГЦК фаза с сильным беспорядком за счет существования хаотически расположенных плотноупакованных слоев — упорядоченная ГПУ фаза.

Весьма интересным, с нашей точки зрения, является результат, свидетельствующий о том, что в кластерах большого размера по мере уменьшения объема ГПУ областей в ГЦК матрице возрастает количество двойников. Как известно, наличие большого количества пересекающихся двойников приводит к возникновению незарастающих атомных ступеней роста кристалла [19]. Такие ступени могут работать как спирали роста, обеспечивая возникновение бездефектной ГЦК структуры, характерной для массивных образцов, на что обращал внимание Бааль [20]. По-видимому, в наиболее крупных кластерах мы наблюдали начальный этап формирования такой совершенной ГЦК структуры.

1. C.S. Barrett and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **41**, 1078 (1964).
2. С.И. Коваленко, Н.Н. Багров, *ФНТ* **11**, 2724 (1969).
3. B.W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3263 (1991).
4. A.P. Jephcoat, H.-K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, and C.-S. Zha, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2670 (1987).
5. H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McManan, M. Nicol, and S. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4552 (2001).
6. D. Errandonea, B. Schwager, R. Boehler, and M. Ross, *Phys. Rev.* **B65**, 214110 (2002).
7. D. Errandonea, R. Boehler, S. Japel, M. Mezouar, and L.R. Bensdetti, *Phys. Rev.* **B73**, 092106 (2006).
8. Yu.A. Freiman, A.F. Goncharov, S.M. Tretyak, A. Grechnev, J.S. Tse, D. Errandonea, H.-K. Mao, and R.H. Hemley, *Phys. Rev.* **B78**, 014301 (2008).
9. Б.М. Смирнов, *УФН* **171**, 1291 (2001).
10. Р.С. Берри, Б.М. Смирнов, *УФН* **175**, 367 (2005).
11. E. Kim, M. Nicol, H. Cynn, and C.-S. Yoo, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 035504 (2006).
12. В.А. Аринин, О.Л. Михайлов, М.А. Мочалов, В.Д. Урлин, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 240 (2008).
13. O.G. Danylenko, S.I. Kovalenko, and V.N. Samovarov, *Fiz. Nizk. Temp.* **30**, 166 (2004).
14. B.W. van de Waal, G. Torchet, and M.-F. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 57 (2000).
15. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
16. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 1551 (2006).

\* Хаотическое расположение плотноупакованных атомных слоев наблюдалось также в твердых Ag и Kr, вморженных в пористое стекло [18].

\*\* Отметим, что, согласно нашим данным по динамике формирования кластеров аргона [14], именно вблизи 100 Å кластер перестает быть монокристаллическим и разбивается на домены.

17. D.W. Pashley and M.J. Stowell, *Philos. Mag.* **8**, 1605 (1963).
18. R. Boehler, M. Ross, P. Soderlind, and D.B. Boerker, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5731 (2001).
19. D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, *J. Appl. Phys.* **31**, 1165 (1960).
20. B.W. van de Waal, *J. Cryst. Growth* **158**, 153 (1996).

**Electron diffraction of fcc–hcp transition in argon clusters with changing their sizes**

O.G. Danylychenko, S.I. Kovalenko, and V.N. Samovarov

The fcc-mixed fcc–hcp structure transition was observed for the first time on free clusters formed in argon supersonic jets with changing cluster size. It is found that hcp reflections emerge and their intensities increase sharply at a linear aggregation di-

mension of about 110 Å. Further increase in cluster dimension is followed by attenuation of the hcp reflections. The transition is preceded by a peculiar structural state of clusters where there is a considerable number of random close-packed atomic layers. Such a transition was previously observed in bulk specimens of solid argon on compression up to 50 GPa. In clusters, where such high pressures cannot be reached, the appearance of the disordered close-packed structure followed by the formation of hcp domains is likely to be due to the mechanisms of rise aggregations in supersonic jets.

PACS: 61.46.Bc Structure of clusters;  
81.10.Aj Theory and models of crystal growth; physics of crystal growth, crystal morphology, and orientation.

Keywords: argon clusters, fcc–hcp structure, close-packed atomic layers.