

Электроннография двухкомпонентных кластеров Ar–Kr: особенности нуклеации, механизмов роста и структурных состояний

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 7 апреля 2006 г.

Впервые проведено электроннографическое исследование структуры и процессов роста кластеров, формирующихся в адиабатически расширяющихся сверхзвуковых струях газовых смесей инертных газов. Исследованы смеси Ar–Kr, содержавшие 0,1, 0,5, 2,5 и 20% атомов Kr. Температура газовых смесей на входе в сопло T_0 составляла 100 и 120 К, давление P_0 варьировали от 0,15 до 2,5 атм. В результате проведенных экспериментов получен ряд данных, раскрывающих картину кластерообразования в газовых смесях Ar–Kr. Установлено, что механизмы формирования кластеров существенно зависят от концентрации примесного криптона и температуры газовой смеси на входе в сопло. Прослежена эволюция характера кластерообразования от гомо- до гетерогенного. Впервые выявлена интенсификация процесса роста кластеров инертных газов примесью и обнаружена концентрационная зависимость перехода от процесса формирования твердых растворов к образованию кластеров только примесного криптона.

Вперше проведено електроннографічне дослідження структури та процесів росту кластерів, які сформовані у надзвукових струменях газових сумішей інертних газів, при адиабатичному розширенні. Досліджено суміші Ar–Kr, які містили 0,1, 0,5, 2,5 та 20% атомів Kr. Температура газових сумішей на вході у сопло T_0 складала 100 та 120 К, тиск P_0 змінювали від 0,15 до 2,5 атм. В результаті проведених експериментів отримано дані, які розкривають картину кластероутворення у газових сумішах Ar–Kr. Встановлено, що механізми формування кластерів суттєво залежать від концентрації домішкового криптону та температури газової суміші на вході у сопло. Спостережено еволюцію кластероутворення від гомо- до гетерогенного. Вперше виявлено інтенсифікацію процесу росту кластерів інертних газів домішкою та встановлено концентраційну залежність переходу від процесу формування твердих розчинів до утворення кластерів лише домішкового криптону.

PACS: 61.41.+w, 81.10.Aj

Ключевые слова: смешанные кластеры, механизмы роста, структура, гомогенное и гетерогенное зародышеобразование, сверхзвуковая струя.

Введение

Изучение процессов образования и роста кластеров представляет значительный интерес для решения фундаментальных проблем, связанных с гомо- и гетерогенной нуклеацией, механизмами формирования структур в последовательности малые кластеры — массивные образцы и кинетикой структурных превращений. Специфическую значимость имеют

кластеры инертных газов. Интерес к этим объектам обусловлен относительно простыми межатомными силами взаимодействия, носящими ван-дер-ваальсовый характер, что позволяет использовать ван-дер-ваальсовые кластеры для критической проверки теоретических представлений о переходе от изолированных атомов к макросистеме.

Исследованию структуры и структурночувствительных свойств кластеров чистых инертных газов,

формирующихся в результате гомогенной нуклеации, посвящено значительное количество работ (см., например, [1–4]), тогда как смешанные кластеры этих веществ до настоящего времени остаются малоизученными. Указанное обстоятельство в значительной мере обусловлено сложностью приготовления таких агрегаций. В литературе описаны два способа получения смешанных кластеров [5,6]. В первом из них кластерный пучок атомов сорта А проходит через объем, заполненный газом В, либо сталкивается в вакууме с молекулярным пучком атомов сорта В. В обоих случаях атомы (молекулы) В сорбируются на поверхности кластеров А. Недостатком описанного способа является то, что с его помощью невозможно исследовать гетероатомную нуклеацию и, кроме того, изменять в широких пределах состав исследуемых агрегаций. Во втором методе формирование смешанных кластеров происходит в газовой смеси заданного состава, адиабатически расширяющейся в сверхзвуковом сопле при истечении ее в вакуум. Указанный метод использовали, например, в электронографических исследованиях кластеров $\text{Ar}-\text{N}_2$ малого размера [7], а также в фотоэлектронной и оптической спектроскопии кластеров $\text{Ar}-\text{Kr}$ [8,9].

Когда энергии взаимодействия атомов А–А и В–В заметно отличаются, формирование смешанных кластеров в сверхзвуковых струях газовых смесей не является очевидным. В этом случае кластерный пучок может состоять из кластеров чистых компонентов. Кроме того, даже в случае формирования смешанных кластеров остается неясным вопрос – является ли агрегация твердым раствором или в ней происходит расслоение на отдельные компоненты.

Задача настоящей работы состояла в изучении особенностей формирования кластеров в газовой смеси $\text{Ar}-\text{Kr}$, адиабатически расширяющейся в вакуум через сверхзвуковое сопло. Концентрация криптона в смеси варьировалась от малых (0,1% ат.) до больших (20% ат.) значений.

Для смесей инертных газов процессы формирования кластеров и их структура исследовались структурным (электронографическим) методом впервые.

В эксперименте получен ряд новых результатов, раскрывающих достаточно необычную и сложную картину кластерообразования в газовой смеси $\text{Ar}-\text{Kr}$. Как оказалось, процессы формирования и роста кластеров существенно зависят от концентрации примесного криптона и температуры газовой смеси на входе в сопло. В работе прослежена эволюция характера кластерообразования от гомо- до гетероатомного, впервые выявлена интенсификация

процесса роста кластеров примесью и обнаружена концентрационная зависимость перехода от формирования твердых растворов к образованию кластеров только примесного компонента.

Методика эксперимента

Исследования проводились на установке, основными элементами которой являлись стандартный электронограф ЭМР-100М, генератор сверхзвукового кластерного пучка и охлаждаемый жидким водородом криогенный конденсационный насос для откачки газовой струи. Сверхзвуковая газовая струя создавалась при помощи конического сопла, имеющего конфузорную и диффузорную части, с диаметром критического сечения 0,34 мм и отношением площадей входного сечения к критическому, равным 36,7. Детальное описание установки дано в работе [10]. Устройство генератора сверхзвукового кластерного пучка подробно описано в [11].

При неизменной геометрии сопла размер кластеров N (число атомов в кластере) и плотность их потока возрастают с увеличением давления P_0 и уменьшением температуры газа T_0 на входе в сопло [12]:

$$N \sim (P_0 T_0^{\gamma/1-\gamma})^\alpha, \quad (1)$$

где $\gamma = C_P/C_V$ – отношение удельных теплоемкостей; показатель степени $\alpha = 1,5-2,1$ по различным экспериментальным данным для инертных газов. Средний размер кластеров N изменялся путем варьирования P_0 вплоть до 2,5 атм включительно при двух фиксированных начальных температурах T_0 , равных 100 и 120 К. Выбор температур определялся ожидаемыми эффектами, связанными с возможными изменениями механизмов кластерообразования.

Средний линейный характеристический размер кристаллических кластеров δ (Å) определяли с помощью известного соотношения Селякова–Шеррера (СШ) по уширению дифракционных максимумов с учетом их дополнительного размытия, обусловленного дефектами кристаллической решетки. Как показала статистическая обработка результатов измерений, относительная погрешность определения δ составляла около $\pm 10\%$ для кластеров малых размеров ($\delta \leq 60$ Å) и уменьшалась до $\pm 5\%$ для кластеров большего размера. Заметим, что для кластеров сферической формы с ГЦК структурой связь между δ и средним числом атомов в кластере определяется равенством $\delta = a(3N/2\pi)^{1/3}$, где a – параметр кристаллической решетки кластера. Для нахождения величины a использовалось хорошо известное в электронографии соотношение

$d_{hkl} = 2L\lambda/D_{hkl}$, где h, k, l – индексы отражающих плоскостей, d_{hkl} – соответствующее межплоскостное расстояние (в случае ГЦК структуры $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$); D_{hkl} – диаметр соответствующего дифракционного кольца; $2L\lambda$ – приборная константа электронографа (L – расстояние от зоны дифракции до устройства, регистрирующего дифракционную картину; λ – длина электронной волны). В зависимости от степени размытия дифракционных максимумов, обусловленной размером кластеров, относительная погрешность определения a составляла $\pm (0,1-0,3)\%$.

С целью получения большего набора данных за один эксперимент осуществляли фотографическую регистрацию дифракционных картин. Полученные электронограммы сканировались с разрешением 600 точек/дюйм и обрабатывались на компьютере. Из полученных дифракционных картин по методике, описанной в [13], вычитали фон, обусловленный некогерентной и газовой составляющими рассеянных электронов.

Приготовление газовых смесей осуществляли на автономной установке, герметично соединявшейся с баллонами, наполненными Ar и Kr с суммарным содержанием примесей не более $10^{-3}\%$. Конструкция установки включала откачной агрегат с криоловушками, а также систему образцовых манометров и мановакуумметров. Концентрациюготавливаемых смесей определяли по парциальному давлению компонентов. Надежность указанного способа определения концентрации была проверена химическим анализом состава ряда произвольно выбранных смесей.

Результаты и их обсуждение

Кластеризация газовых смесей Ar–Kr при малых концентрациях криптона

Рассмотрим вначале результаты экспериментов, проводившихся при концентрациях криптона в газовой смеси 0,1 и 0,5% атомов Kr. Согласно нашим наблюдениям, в этом случае, как при $T_0 = 100$ К, так и при $T_0 = 120$ К, имеет место сходство дифракционных картин от кластеров, сформировавшихся в струе чистого аргона и в струях газовых смесей. Совпадение положений и относительных интенсивностей дифракционных максимумов свидетельствует об идентичности атомных структур указанных объектов.

Однако полное соответствие дифракционных картин от кластеров смесей и чистого аргона наблюдалось только тогда, когда температура газовой смеси на входе в сопло составляла 120 К. В этом случае при заданном значении P_0 совпадали не только положения и интенсивности дифракционных пиков, но и их полуширины. Последнее свидетельствует об одинаковых размерах кластеров смесей и чистого аргона. Это наглядно иллюстрирует рис. 1, на котором представлена полученная из эксперимента зависимость характеристического линейного размера кластеров δ от P_0 при 120 К. Как видно на рисунке, все экспериментальные точки для смесей и чистого Ar хорошо укладываются на кривую $\delta[\text{Å}] = CP_0^{0,6}$, где константа $C = 62 \text{ Å}/\text{атм}^{0,6}$. Полученная степенная зависимость линейного размера кластеров от давления с показателем 0,6 (параметр $\alpha = 1,8$, см. формулу (1)) хорошо согласуется с зависимостью, полученной в экспериментальной работе [10] для чистого аргона, а также с теорией «соответствующих струй» Хагены [12], описывающей кластерообразование в сверхзвуковых струях чистых газов. Заметим, что, по данным оптической и фотоэлектронной спектроскопии, кластеры, сформированные при $T_0 \approx (200-300)$ К в газовой смеси аргона с малой (вплоть до 0,001 ат.%) концентрацией криптона, содержат незначительное количество атомов Kr в виде кора [8,9]*. Поэтому не исключено, что и при $T_0 = 120$ К атомы (молекулы) Kr образуют

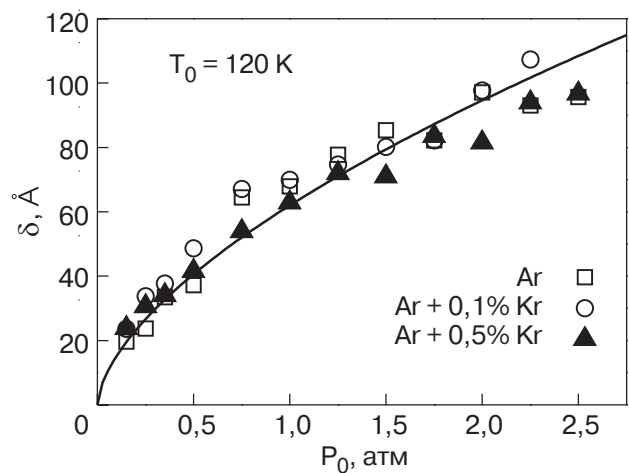


Рис. 1. Зависимость характеристического линейного размера кластеров при конденсации чистого Ar и газовых смесей с 0,1 и 0,5 ат.% Kr от давления на входе в сопло P_0 . Сплошной линией показана зависимость $\delta(P_0)$ согласно теории «соответствующих струй» (см. текст).

* В условиях термодинамического равновесия тяжелые инертные атомы с большей энергией связи стремятся образовать кор в центре смешанного кластера [14].

кор кластеров, который, однако, не является фактором, влияющим на конечный размер агрегаций.

С понижением температуры T_0 до 100 К размеры кластеров кардинально изменяются. При фиксированном значении P_0 полуширина дифракционных пиков кластеров, сформировавшихся в газовых смесях, становится заметно меньше полуширины соответствующих пиков для чистого аргона. Различие в полуширинах пиков возрастает с увеличением содержания примеси от 0,1 до 0,5% атомов Кр. Этот эффект наглядно иллюстрирует рис. 2, на котором приведены участки дифрактограмм, соответствующие кластерам чистого аргона и агрегациям с примесью криптона. Все три дифракционные картины получены от кластерных пучков, сформировавшихся при $T_0 = 100$ К и $P_0 = 1,5$ атм. Как видно на дифрактограммах, введение примеси приводит к уменьшению полуширины пиков. Эффект особенно заметен при рассмотрении пика (220), который не перекрывается с другими дифракционными максимумами.

На рис. 3 представлены значения характеристических линейных размеров кластеров, рассчитан-

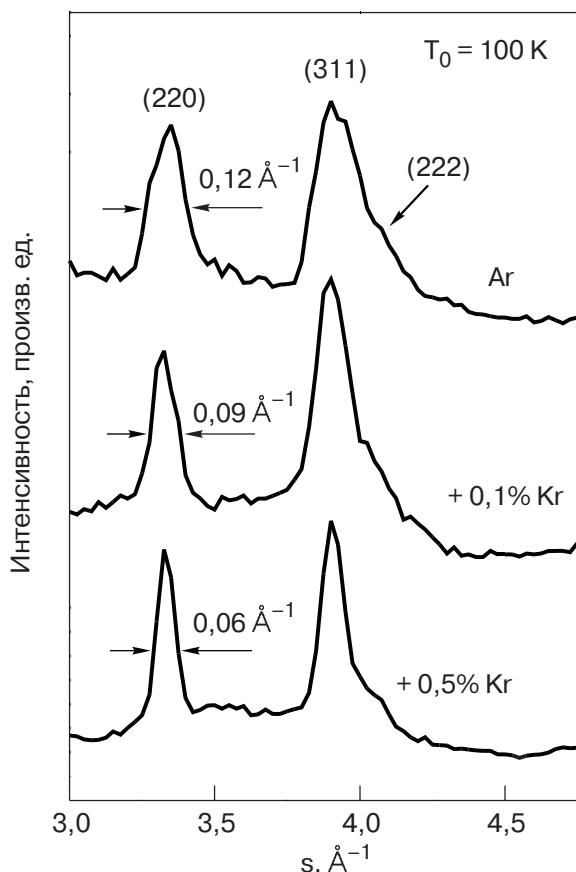


Рис. 2. Дифрактограммы, соответствующие кластерам чистого аргона и агрегациям, сформировавшимся в газовых смесях при различных концентрациях Кр. $P_0 = 1,5$ атм.

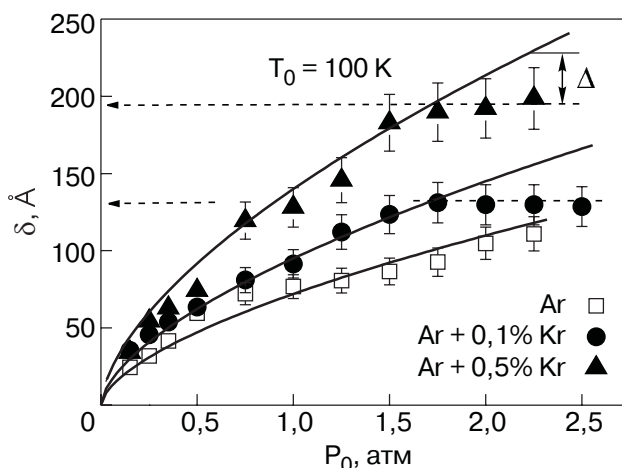


Рис. 3. Зависимость характеристического линейного размера кластеров, сформировавшихся в газовых смесях и чистом аргоне, от давления P_0 . Пунктиром выделена область кластеров, состоящих из нескольких областей когерентного рассеяния; Δ — различие между экспериментальными значениями δ и теоретической зависимостью $\delta = C_i P_0^{0.6}$.

ные по полуширине пиков, в зависимости от давления P_0 . Как видно из графиков, экспериментальные точки хорошо согласуются с зависимостью $\delta[\text{Å}] = C_i P_0^{0.6}$, где C_i — константа, численное значение которой возрастает с увеличением содержания криптона в газовой смеси от $C_1 = 76 \text{ Å}/\text{атм}^{0.6}$ для чистого аргона до $C_2 = 96 \text{ Å}/\text{атм}^{0.6}$ для 0,1% и $C_3 = 141 \text{ Å}/\text{атм}^{0.6}$ для 0,5% атомов Кр. Таким образом, константа $C \sim (T^{\gamma/1-\gamma})^{\alpha/3}$ (см. (1)) оказывается зависящей не только от T_0 , но и от концентрации примеси в газовой смеси. Наличие примеси действует аналогично снижению температуры на входе в сопло, увеличивая размер агрегаций при одинаковых значениях P_0 . Важно отметить, что электронографически не обнаружено существование крупного криптонового кора или образование Ar—Kr раствора при значительном изменении размеров кластеров. Это свидетельствует о малости кора, количество атомов в котором относительно общего числа частиц в кластере не превышает 1%. Такая оценка вытекает из чувствительности электронографического метода фазового анализа.

Как следует из рассмотрения рис. 3, линейный размер кластеров при наличии примеси может увеличиться почти в два раза, т.е. объем агрегаций возрастает почти на порядок величины. Таким образом, при 100 К небольшое количество примеси приводит к значительной интенсификации процесса роста кластера. Можно утверждать, что это весьма необычный эффект, поскольку размер кластера в случае гомогенного зародышеобразования в сверхзвуковой струе определяется для данной геометрии

сопла только температурой T_0 и давлением P_0 (см. (1)). В нашем эксперименте T_0 и P_0 постоянны, но размер кластера при введении примеси существенно увеличивается.

Сопоставление приведенного результата с индифферентностью размеров агрегаций к малым добавкам криптона при $T_0 = 120$ К дает основание предполагать существенное различие механизмов кластеризации Ag при 120 и 100 К. Мы провели специальные расчеты с целью определить расстояние l от критического сечения сопла до начала конденсации газов. В расчетах использовали хорошо разработанную теорию течения газа в сверхзвуковых соплах, изложенную, например, в монографии Лойцянского [15]. Расстояние l определялось по точке пересечения равновесной кривой зависимости насыщенного пара над жидкой каплей $P = f(T)$ с кривой зависимости давления от температуры при расширении газа в сопле $\tilde{P} = f(\tilde{T})^*$. В расчетах использованы указанные ранее рабочие параметры сопла.

На рис. 4 представлены зависимости $P_0(l)$ для $T_0 = 120$ К при конденсации Ag (кривая 1) и Kr при содержании его в смеси 0,5% (кривая 2) и 0,1% (кривая 3). Как видно на рисунке, для всей области давлений P_0 в смеси должна происходить сначала конденсация аргона, а потом криптона. Мы не исключаем возможности, что на микроскопическом уровне конденсация Ag может происходить на агрегациях из нескольких атомов Kr, количество которых в адиабатически расширяющейся струе может быть избыточным. Нельзя также исключить, что Kr может конденсироваться на ранее образовавшуюся аргоновую каплю, с последующей его диффузией в центр агрегации. Но любой из этих процессов не приводит к интенсификации роста кластеров Ag.

Иная картина наблюдается при $T_0 = 100$ К. Как показывает расчет, конденсация Kr при этой температуре может происходить до критического сечения сопла и, следовательно, в сверхзвуковую струю могут поступать сформировавшиеся наночастицы криптона. В этом случае весьма вероятно конденсация аргона на таких зародышевых центрах, т.е., другими словами, возможна реализация гетерогенной (безбарьерной [18]) кластеризации. В итоге, как показывают наши эксперименты (см. рис. 3), это приводит к существенной интенсификации роста кластеров Ag.

Представленные на рис. 3 зависимости обнаруживают еще одну особенность. Она состоит в том,

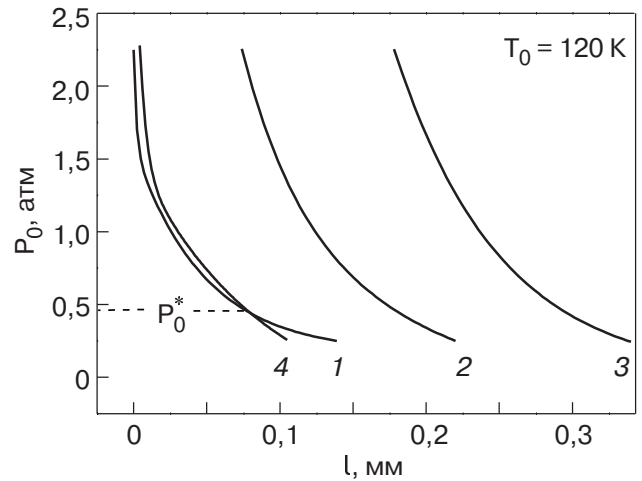


Рис. 4. Зависимость рассчитанных значений расстояния от критического сечения сопла до начала конденсации газов l от давлений P_0 для различных концентраций криптона. Кривая 1 – чистый аргон; 2 – Kr в смеси Ag + 0,5% атомов Kr; 3 – Kr в смеси Ag + 0,1% атомов Kr; 4 – Kr в смеси Ag + 2,5% атомов Kr.

что при $P_0 > 1,75$ атм размер больших кластеров, определявшийся по уширению дифракционных пиков, заметно меньше значений, предсказываемых зависимостью $\delta[\text{Å}] = C_i P_0^{0,6}$, которая хорошо выполняется для кластеров малого и среднего размеров при $P_0 < 1,75$ атм. Область больших размеров выделена на рис. 3 пунктирными линиями. Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом. Как известно, соотношение СШ позволяет определять только средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), который совпадает с размером наночастицы лишь в случае ее монокристалличности. Поэтому отклонение экспериментальных величин δ в меньшую сторону от значений, задаваемых упомянутой зависимостью, свидетельствует о поликристалличности крупных агрегаций. Отношение ожидаемого объема кластера $V \sim (\delta + \Delta)^3$ (величина Δ указана на рисунке) к полученному из эксперимента δ^3 составляет около 3, т.е. крупные агрегации могут состоять из двух–трех по разному ориентированных ОКР (кристаллитов). Дополнительным подтверждением поликристалличности крупных кластеров служит присутствие на дифрактограммах агрегаций с $N \sim 10^4 - 10^5$ атомов/кластер наряду с интенсивными ГЦК максимумами более слабых пиков ГПУ структуры [13].

* На начальном этапе формирования кластеров агрегации находятся в жидкообразном состоянии, а затем в процессе остывания внутри сопла переходят в твердотельное состояние [16,17].

Кластеризация газовой смеси Ar–Kr при средних концентрациях криптона

Рассмотрим результаты эксперимента, позволяющие определить структуру кластеров и механизм их формирования в газовой смеси Ar + 2,5% атомов Kr при $T_0 = 120 \text{ K}$. Как видно из рассчитанных для этих условий зависимостей l от P_0 (см. рис. 4, кривая 4), криптон должен конденсироваться несколько позже аргона, и картина аналогична той, которая наблюдалась при $T_0 = 120 \text{ K}$ и малых концентрациях криптона. Исключение составляет область давлений, меньших $P_0 = 0,44 \text{ атм}$. При этих давлениях криптон конденсируется раньше аргона и, следовательно, возможно поступление агрегаций сконденсировавшегося криптона в сверхзвуковую струю аргона, т.е. ситуация близка к случаю малых концентраций Kr при $T_0 = 100 \text{ K}$.

На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость характеристического линейного размера кластеров δ от давления P_0 при $T_0 = 120 \text{ K}$ для чистого аргона и для газовой смеси Ar + 2,5% атомов Kr. В области $P_0 > P_0^* \approx 0,6 \text{ атм}$ различия в δ не наблюдается, тогда как при $P_0 < P_0^*$ имеет место тенденция превышения значений δ для смеси над величинами, характерными для чистого аргона. Это наблюдение подтверждает предположение о возможной интенсификации роста кластеров агрегациями криптона в данной области давлений.

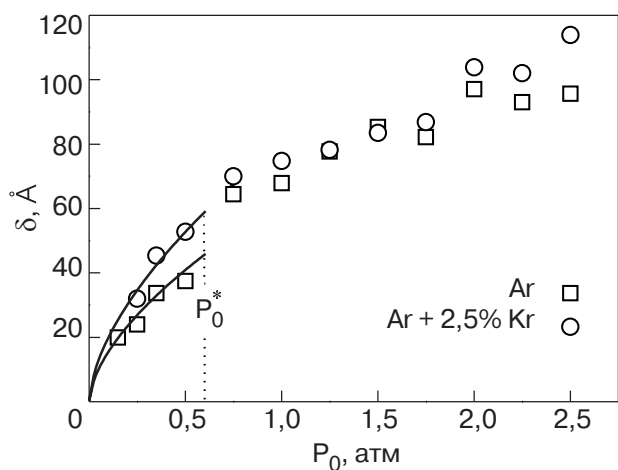


Рис. 5. Экспериментальная зависимость характеристического линейного размера кластеров от давления P_0 при $T_0 = 120 \text{ K}$ для чистого Ar и газовой смеси Ar + 2,5% атомов Kr. При $P_0 < P_0^*$ наблюдается интенсификация роста кластеров.

* Для средних, а также высоких концентраций криптона при $T_0 = 100 \text{ K}$ эксперимент нельзя было проводить из-за конденсации криптона на сопле.

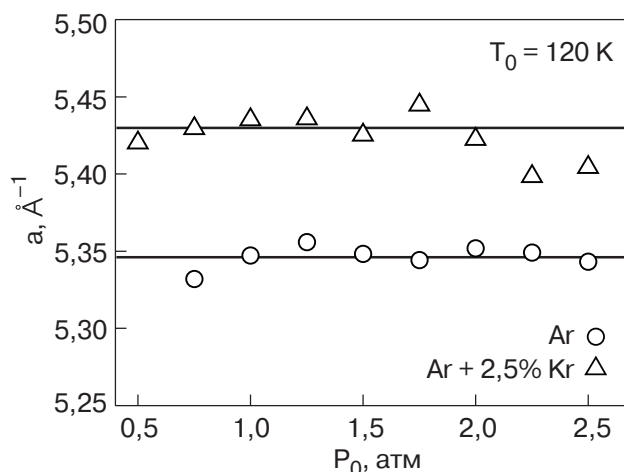


Рис. 6. Полученные при различных давлениях экспериментальные значения параметра решетки a кластеров чистого Ar и газовой смеси Ar + 2,5% атомов Kr.

В дальнейшем был определен параметр решетки a смешанных кластеров. Выполненные измерения однозначно показали превышение параметра решетки кластеров смеси над значением, характерным для чистого аргона. Сказанное наглядно иллюстрирует рис. 6, на котором представлены полученные экспериментально при разных P_0 значения a как для кластеров чистого Ar, так и для агрегаций, сформированных в газовой смеси. Из рисунка следует, что во всей области рассмотренных давлений параметр решетки смешанных кластеров примерно на 2,3% больше, чем для чистого Ar. Этот факт свидетельствует об образовании в газовой смеси кластеров твердого раствора Ar–Kr. Зная величины решеточных параметров аргона, криптона и смеси, легко определить концентрацию Kr в смешанных кластерах. Последняя, как оказалось, составила $\approx 25 \text{ ат.}\%$, что в десять раз больше содержания криптона в газовой смеси. Эффект избыточной концентрации криптона в кластерах, по-видимому, связан с особенностями формирования агрегаций в газовой смеси при данных условиях. Дело в том, что в процессе кластеризации выделяется скрытая теплота конденсации, в результате чего из кластера будут испаряться наиболее «горячие» атомы и, в первую очередь, имеющие меньшую энергию межатомной связи, т.е. атомы аргона. В итоге происходит обогащение растущего кластера тяжелыми атомами криптона.

Образование кластеров твердого раствора не исключает существования в агрегации криптонового

кора, поскольку, как мы уже отмечали, криптон является поверхностно пассивным по отношению к аргону. Однако существование твердого раствора указывает на то, что этот кор должен быть небольшим с размытой (диффузной) границей. Такая граница представляет собой твердый раствор криптона в аргоне, который занимает большую часть объема кластера. Ранее свидетельства диффузной границы в кластерах Ar–Kr при концентрации последнего несколько процентов были получены в работах [8,9].

Таким образом, несмотря на заметное различие в энергиях межатомного взаимодействия Ar–Ar, Kr–Kr, результаты проведенных электроннографических исследований показывают, что даже при средних (несколько процентов) концентрациях Kr в сверхзвуковых струях газовых смесей не происходит отдельной конденсации аргона и криптона, а образуются смешанные кластеры твердого раствора Ar–Kr.

Кластеризация газовой смеси Ar–Kr при высоких концентрациях криптона

Объектом исследования являлись кристаллические кластеры, сформировавшиеся при $T_0 = 120$ K в сверхзвуковой струе газовой смеси Ar–Kr с концентрацией Kr 20 ат.%. Типичная для этого случая дифракционная картина, полученная при $P_0 = 0,6$ атм, приведена на рис. 7. Для сравнения на этом же рисунке приведена денситограмма от чистого криптона. Как видно на рис. 7, дифракционные картины идентичны как по взаимному расположению максимумов, так и по их относительной интенсивности. Единственное отличие состоит в том, что положения дифракционных максимумов в случае смеси смещены на 0,4% в сторону больших значений вектора дифракции s по сравнению с чистым Kr.

Полученный результат, а также отсутствие на электроннограммах признаков кристаллических или аморфных кластеров Ar, дают основания полагать, что в данном случае кластерный пучок содержит только агрегации Kr.

Нами определены величины параметра решетки кластеров, сформировавшихся в этой смеси и чистом Kr. Результаты представлены на рис. 8. Измерения для смеси выполнены в широком интервале средних размеров кластеров (в широком интервале значений P_0) и дали хорошо согласующиеся между собой значения $a = (5,67(2) \pm 0,005)$ Å. В соответствии с известной для массивных образцов [19] и для островковых пленок [20] зависимостью решеточного параметра Kr от температуры полученная величина соответствует параметру криптона a_{Kr} при $T = 40$ K. Значение параметра решетки кластеров, сформировавшихся в сверхзвуковой струе чистого

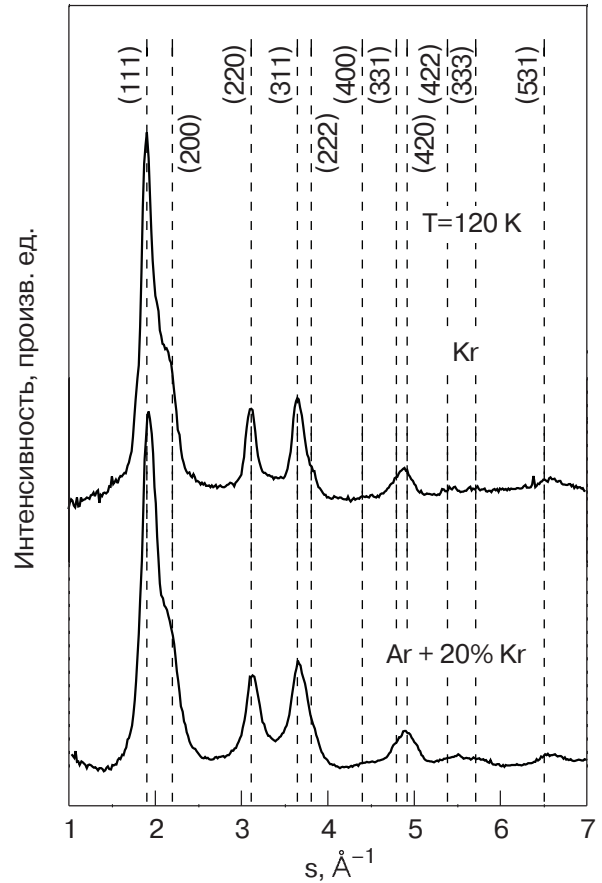


Рис. 7. Дифрактограмма кластеров, сформировавшихся в газовой смеси Ar + 20% атомов Kr, полученная при $P_0 = 0,6$ атм. Для сравнения в верхней части рисунка приведена дифрактограмма от кластеров чистого Kr.

того криптона, на рис. 8 обозначено пунктирной линией. Величина a_{Kr} в этом случае составляет

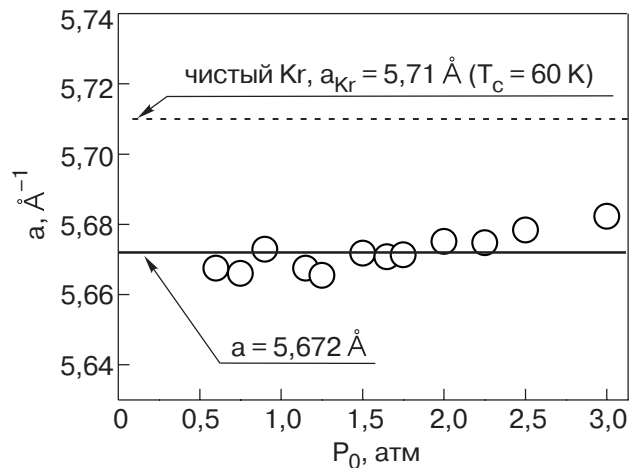


Рис. 8. Результаты определения параметра решетки кластеров, сформировавшихся в газовой смеси Ar + 20% атомов Kr, при различных значениях P_0 и постоянной температуре на входе в сопло $T_0 = 120$ K. Значение параметра решетки кластеров чистого криптона обозначено пунктирной линией.

$(5,710 \pm 0,005) \text{ \AA}$, что соответствует $T = 60 \text{ К}$. Таким образом, температура кластеров криптона, сформировавшихся в смеси, на 20 К ниже температуры агрегаций в чистом криптоне. Снижение температуры кластеров криптона указывает на роль аргона как несущего газа, способствующего из-за лучшей теплопроводности, чем у газообразного криптона, более глубокому охлаждению кластеров. Конденсации аргона в этом случае, по-видимому, препятствует повышение температуры газообразного Ar за счет выделения значительного количества тепла при конденсации криптона.

Следует упомянуть возможную альтернативную причину уменьшения параметра решетки кластеров, сформировавшихся в смеси. Значение $a_{\text{Kr}} = 5,67(2) \text{ \AA}$ могло быть обусловлено, как показывают расчеты, образованием твердого раствора $\text{Kr} + 10\%$ атомов Ar. Однако существуют контраргументы такой альтернативы. Во-первых, аргон поверхностно активен по отношению к криптону, и это затрудняет его диффузию из газовой фазы в объем агрегации. Во-вторых, в случае твердого раствора интенсивности дифракционных максимумов должны заметно снизиться по сравнению с чистым криптоном из-за уменьшения атомного и теплового множителей, входящих в выражение для интенсивности. Однако подобный эффект в экспериментах не наблюдался. Поэтому единственной в данном случае причиной уменьшения параметра решетки следует считать снижение температуры кластеров на 20 К.

Выводы

Впервые проведено электронографическое исследование структуры и механизмов роста кластеров, сформировавшихся в адиабатически расширяющейся сверхзвуковой струе газовых смесей аргон–криптон. Концентрация криптона в смесях составляла 0,1, 0,5, 2,5 и 20 ат.%. Исследования проведены при температурах газовой смеси на входе в сопло 100 и 120 К, давление P_0 варьировали от 0,15 до 2,5 атм.

В работе получены следующие основные результаты.

1. В случае смесей, содержащих 0,1 и 0,5% атомов криптона, и $T_0 = 100 \text{ К}$, когда становится возможным поступление в сверхзвуковую область сопла наночастиц сконденсировавшегося криптона, происходит интенсификация роста кластеров Ar на введенных зародышевых центрах. Эффект усиливается с увеличением содержания примеси. При концентрации 0,5% атомов Kr средний размер кластеров (в атомах/кластер) по сравнению с агрегациями, сформировавшимися в струях чистого аргона, увеличивается почти в десять раз. Заметим, что

эффект гетерогенной интенсификации роста кластеров малым содержанием примеси в смеси инертных газов обнаружен впервые.

2. Установлено, что крупные кластеры аргона, рост которых интенсифицирован примесью криптона, могут содержать несколько областей когерентного рассеяния, т.е. представляют собой поликристаллические образования. Для кластеров инертных газов такие агрегации ранее не наблюдались.

3. При повышении содержания криптона в газовой смеси до 2,5 ат.% обнаружено формирование смешанных кластеров Ar–Kr с концентрацией криптона 25 ат.%. Столь значительное превышение содержания криптона по отношению к газовой смеси, по-видимому, обусловлено механизмом формирования агрегаций, когда «горячий» жидкий кластер Ar на первых этапах своего роста обогащается атомами криптона, имеющими большую энергию связи.

4. Выявлено, что при содержании в смеси 20% атомов Kr происходит формирование только кластеров криптона. Неконденсирующийся в этом случае аргон играет роль несущего газа, способствующего интенсивному охлаждению кластеров криптона. Кластеризации аргона, по-видимому, препятствует значительное повышение температуры газообразного аргона, обусловленное выделением скрытой теплоты конденсации криптона.

Авторы выражают благодарность В.Л. Вакуле за помощь в выполнении расчетов, М.Ю. Либину за содействие в обработке экспериментальных данных, а также Ю.С. Доронину за участие в обсуждении результатов.

1. Ю.И. Петров, *Кластеры и малые частицы*, Наука, Москва (1986).
2. I. Farges, M-F. de Faraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **78**, 5067 (1983); I. Farges, M-F. de Faraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **84**, 3491 (1986); I. Farges, M.-F. de Faraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 45 (1988).
3. Б.М. Смирнов, *УФН* **163**, 29 (1993).
4. S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.T. Verkhovtseva, and V.V. Eremenko, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 309 (1996); С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997); S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.A. Bondarenko, and E.T. Verkhovtseva, *J. Cryst. Growth* **191**, 553 (1998); С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **26**, 279 (2000).
5. T.E. Gough, M. Mengel, P. Rowntree, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **83**, 4958 (1985).
6. S.S. Kim and G.D. Stein, *J. Appl. Phys.* **51**, 6419 (1980); E.J. Valente and L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **79**, 2683 (1983).

7. G. Torchet, M-F. de Faraudy, and J. Loreaux, *J. Mol. Struct.* **485–486**, 261 (1999).
8. M. Lundwall, M. Tchapygin, G. Ohrwall, R. Feifel, A. Lindblad, A. Lindgren, S. Sorensen, S. Svensson, and O. Bjorneholm, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 433 (2004).
9. Ю.С. Доронин, Е.А. Бондаренко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 337 (2006).
10. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
11. Е.А. Катрунова, А.П. Войтенко, Т.В. Добровольская, В.И. Яременко, Э.Т. Верховцева, *ПТЭ*, №3, 208 (1977).
12. O.F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972); O.F. Hagena, *Surf. Sci.* **106**, 101 (1981).
13. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004).
14. A.S. Clarke, R. Kapral, and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.* **101**, 2432 (1994).
15. Л.Г. Лойцянский, *Механика жидкости и газа*, Наука, Москва (1987).
16. L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **99**, 1080 (1995).
17. А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, *ЖЭТФ* **125**, 222 (2004).
18. Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин, *УФН* **171**, 345 (2001).
19. *Physics of Cryocrystals*, V. Manzhelii and Yu. Freiman (eds.), AIP Press, American Institute of Physics, Woodbury, New York (1996).
20. С.И. Коваленко, *Дисс. канд. физ.-мат. наук*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1972).

Electron diffraction study of two-component clusters Ar–Kr: the features of nucleation, growth mechanisms, and structural states

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

The structure and the growth process of free clusters formed in adiabatically expanding supersonic jets of Ar–Kr gas mixtures are studied by the electron diffraction technique. The concentrations Kr in the gas mixtures were 0.1, 0.5, 2.5, and 20% at. The temperature of the gas mixtures at the nozzle inlet, T_0 , was 100 and 120 K while the pressure P_0 was varied from 0.15 to 2.5 atm. The experimental data obtained throw light on the pattern of cluster formation in Ar–Kr gas mixtures. The mechanisms of cluster formation are found to depend essentially on Kr concentration and gas mixture temperature at the nozzle inlet. The evolution of cluster formation from homo- to heterogeneous behavior is followed. It was found for the first time that the process of rare-gas cluster growth was intensified by impurity and that the solid solution–cluster formation transition depended only on Kr impurity concentration.

Keywords: mixed clusters, growth mechanisms, structure, homogeneous and heterogeneous nucleation, supersonic jet.