Физика низких температур, 1996, т. 22, № 4, с. 455–457

Краткие сообщения

Переход N_2O из аморфной в кристаллическую фазу

Н. В. Крайнюкова, М. А. Стржемечный

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail:strzhemechny@ilt.kharkov.ua

А. С. Дробышев

Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахстан, 480012, г. Алма-Ата, Толе би, 96
E-mail:asdrob@ictp.alma-ata.su

Статья поступила в редакцию 2 ноября 1995 г., после переработки 13 ноября 1995 г.

Проведены электронографические трансмиссионные исследования пленок N_2O, выращенных при температурах 11–18 K и медленно нагреваемых до 45 K. Структурные данные настоящего сообщения позволяют идентифицировать обнаруженное ранее [1] резкое изменение формы внутримолекулярных полос отражения пленок N_2O как кристаллизационную трансформацию, при которой аморфная компонента (существование которой при низких температурах представляет собой аномалию, среди криокристаллов характерную только для N_2O [2]) теряет метаустойчивость вблизи 39–42 K и в результате быстрой кристаллизации трансформируется в *Pa3* структуру.

Проведено електронографічні трансмісійні дослідження плівок N_2O, вирощених при температурах 11–18 K та повільно нагрітих до 45 K. Структурні дані цього повідомлення дозволяють ідентифікувати виявлену раніше [1] різку зміну форми внутрішньомолекулярних смуг відбиття плівок N_2O як кристалізаційну трансформацію, при якій аморфна компонента (існування якої при низьких температурах є аномалією, серед кріокристалів характерною тільки для N_2O [2]) утрачає метастійкість поблизу 39–42 K і в результаті швидкої кристалізації трансформується в *Pa3* структуру.

В пленках закиси азота, осажденных на холодные ($T_d < 30$ K) подложки, обнаружен ряд аномалий [1–4], не проявляющихся в конденсированных пленках других криокристаллов, в том числе и в CO_2, который является симметричным аналогом закиси азота. Уникальным является свойство N_2O образовывать аморфную или смешанную (с аморфной компонентой) фазы [2]. Столь необычное поведение естественно связать с асимметрией молекулы N_2O, однако природа этой связи пока не выяснена. Целью настоящего исследования было установить, существует ли корреляция между резкими изменениями в поглощательной способности [1] и особенностями поведения структурных характеристик пленок N_2O.

Структурные исследования проводились методом электронной трансмиссионной дифракции в электронографе ЭМР-100, оснащенном специальным гелиевым криостатом, при ускоряющем напряжении 50 кэВ. Эффективная толщина δ пленок, определяемая как количество вещества, осажденного на единичную площадь, изменялась от 40 до 550 Å. Температура конденсации T_d варьировалась в разных экспериментах от 11 до 18 K. Для таких пленок N_2O было обнаружено [1] резкое изменение формы линии оптического поглощения при 40 K в процессе нагрева. Начальное структурное состояние образцов зависело от их предыстории или от «точки» на фазовой плоскости (T_d, δ) [2].

В [2] показано, что при конденсации закиси азота на алюминиевую подложку при $T_d < 30$ K формируется аморфная фаза либо в «чистом» виде (при малых δ), либо в смеси с поликристаллической компонентой (при увеличении эффективной толщины). Устойчивость и время жизни аморфной фазы зависели от δ, T_d и теплоотвода от образца как в процессе конденсации, так и при последующей структурной релаксации пленки. В настоящей работе сконденсированные образцы подвергались нагреву до 45 K со скоростью 1 K/мин с фиксацией промежуточных электронограмм. Для всех исследуемых толщин было обнаружено резкое изменение структурного состояния криоконденсатов в

© Н. В. Крайнюкова, М. А. Стржемечный, А. С. Дробышев, 1996

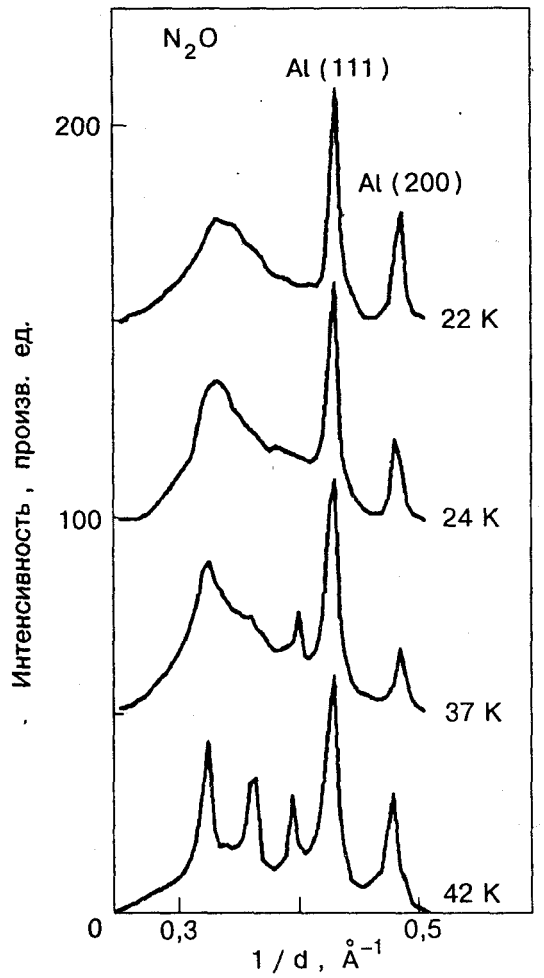

Рис. 1. Эволюция профиля дифрактограмм от пленки N_2O (эффективная толщина 130 Å), осажденной при 11,5 K на алюминиевую подложку, при нагревании со скоростью 1 K/мин.

районе температур 39–42 K. В случае образцов, которые осаждались в относительно устойчивую «чистую» аморфную фазу (при использовании алюминиевых подложек с хорошим теплоотводом), при 39–40 K наблюдался спонтанный переход аморфного конденсата в кристаллическую фазу с размерами зерен поликристалла 80–100 Å (рис. 1). Для более толстых образцов, которые наряду с кристаллической содержали высокодисперсную (см. [2]) и аморфную компоненты, был обнаружен резкий переход последних в поликристаллическое состояние, в котором распределение интенсивностей на дифрактограммах приближалось к характерному для $Pa3$ кристалла. Следует отметить, что при кристаллизации «чистых» аморфных образцов распределение интенсивностей отличается от типичного для $Pa3$ структуры (в частности, аномально усилен пик (200)), что является следствием и проявлением текстурированности

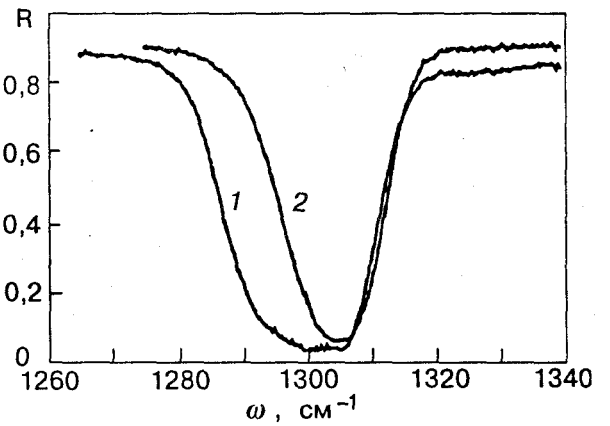

Рис. 2. Изменение формы полосы отражения конденсата N_2O, соответствующей внутримолекулярному валентному колебанию, с температурой T, K: 28 (*1*); 50 (*2*). Толщина пленки 1650 Å, температура осаждения 16 K.

образцов, усиливающейся при понижении T_d. Ось текстуры [100] перпендикулярна подложке. Формирование такого типа текстуры связано с двумя обстоятельствами. С одной стороны, по-видимому, в образцах, в которых аморфная фаза реализуется в «чистом» виде, кристаллизация начинается с поверхности пленки параллельно плоскости подложке (а не с границы раздела кристалл — аморфная фаза, как это может происходить при больших δ). С другой стороны, формирование кристаллической структуры, в которой в полной мере реализуется наиболее выгодная с точки зрения анизотропного квадруполь-квадрупольного взаимодействия T-образная конфигурация, возможно только на грани (100) $Pa3$ (или $P2_13$) кристалла [5], в результате чего именно с этой грани стартует кристаллизация и оказывается параллельной подложке.

Хорошо известно, что поля случайных неоднородных напряжений и двухмерные дефекты (например, дефекты упаковки) влияют на ширину дифракционных линий и могут вызывать их смещение. Детальный численный расчет этих эффектов выполнен в основном для одноатомных веществ. Нам не известны соответствующие расчеты для ориентационно упорядоченных сред. Последнее обстоятельство не позволяет провести количественный анализ изменения морфологических параметров N_2O в точке их резкого изменения (T = 40 K). Тем не менее можно сделать определенные качественные выводы, проследив за характером изменения формы линии поглощения, соответствующей симметричному колебанию молекул [1] (рис. 2). При низких температурах линия валентного асимметричного колебания, матрично сдвинутая на 25 $см^{-1}$, заметно

асимметрична (высокочастотный край круче). При увеличении температуры выше «точки перехода» $T \simeq 40$ К линия сужается и становится практически симметричной только за счет низкочастотного крыла. Указанные метаморфозы можно объяснить следующим образом. Оптическая линия формируется в результате поглощения молекулами, находящимися в различном кристаллическом окружении. Разумно полагать, что регулярные позиции молекул в *Pa*3 фазе соответствуют наиболее плотному взаимному расположению молекул, в то время как поглощающая молекула, находящаяся в аморфной области, более удалена от соседей, что соответствует смягчению собственных колебаний. При исчезновении большей части аморфной компоненты исчезают (или сильно уменьшаются) те вклады в поглощение, которые соответствуют ситуациям с нерегулярным расположением соседей. Высокоэнергетический край полосы поглощения не должен претерпевать сильных изменений, что и наблюдается в оптическом эксперименте. Аналогичные по характеру изменения происходят и с другими полосами внутримолекулярных колебаний [1].

Таким образом, нами обнаружено, что частично или полностью аморфные (что зависит от предыстории образца и его толщины) состояния в пленках закиси азота становятся абсолютно нестабильными в районе 37–42 К и быстро преобразуются в структуру *Pa*3.

Авторы благодарят Е. В. Савченко за обсуждение полученных результатов и полезные замечания.

1. А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы, С. Л. Максимов, Е. А. Самышкин, *ФНТ* **20**, 600 (1994).
2. Н. В. Крайнюкова, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **21**, 1254 (1995).
3. S. I. Kovalenko, E. I. Indan, A. A. Khudoteplaya, and I. N. Krupskii, *Phys. Status Solidi* **A24**, 481 (1974).
4. Д. Н. Гарипоглы, А. С. Дробышев, *ФНТ* **16**, 936 (1990).
5. Н. В. Крайнюкова, *ФНТ* **15**, 620 (1989).

Transformation from the amorphous to crystalline state in solid N_2O

N. V. Krainyukova, M. A. Strzhemechny, and A. S. Drobyshev

Transmission electron diffraction studies were carried out on N_2O films grown at temperatures 11–18 K and subsequently slowly warmed up to 45 K. The structure data obtained made it possible to identify the reported earlier [1] abrupt changes of the reflectivity bands at the intramolecular frequencies of N_2O above 40 K as a crystallization transformation in which the amorphous component (whose very existence is an anomaly, characteristic only of N_2O among all the cryocrystals [2]) looses its stability and undergoes a fast crystallization forming the *Pa*3 structure.