

Электроннографическое исследование механизма формирования кристаллической структуры кластеров азота

С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Е. А. Бондаренко,
Э. Т. Верховцева, В. В. Еременко

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

Статья поступила в редакцию 26 декабря 1997 г., после переработки 28 января 1998 г.

Проведено электроннографическое исследование структуры кластеров азота в широком диапазоне их средних размеров \bar{N} . Установлено, что с ростом \bar{N} происходит трансформация структуры кластеров в последовательности: квазикристалл (икосаэдр) \rightarrow α -фаза N_2 (кубическая) с дефектами упаковки \rightarrow β -фаза N_2 гексагональная плотноупакованная (ГПУ). Формирование кубической фазы из икосаэдрической происходит по механизму, характерному для инертных газов, тогда как $\alpha \rightarrow \beta$ -переход обусловлен повышением температуры кластеров с увеличением их размеров.

Проведено електроннографічне дослідження структури кластерів азоту в широкому діапазоні середніх розмірів \bar{N} . Встановлено, що з зростанням \bar{N} відбувається трансформація структури кластерів в послідовності: квазикристал (ікосаедр) \rightarrow α -фаза N_2 (кубічна) з дефектами пакування \rightarrow β -фаза N_2 гексагональна щільноупакована (ГЩП). Формування кубічної фази з ікосаедрічної відбувається по механізму, характерному для інертних газів, тоді як $\alpha \rightarrow \beta$ -перехід обумовлено підвищенням температури кластерів із збільшенням їх розмірів.

PACS: 36.40.+c, 61.46.+w

Введение

В настоящее время реализация квазикристаллической (икосаэдрической) структуры в малых кластерах многих веществ не вызывает сомнений. Однако механизм трансформации квазикристаллических образований в структуру, характерную для массива, остается неясным. Поэтому особого внимания заслуживают теоретические исследования [1,2], в которых показана значимость кинетических процессов при формировании кристаллической структуры инертных газов. Согласно представлениям, развитым в цитируемых работах, коалесценция или взаимное прорастание икосаэдрических кластеров, создает области ГЦК структуры с дефектами упаковки, которые обеспечивают в дальнейшем быстрый и бездефектный рост кристаллической фазы. Предложенный механизм роста подтвержден электроннографическими

исследованиями кластерных пучков инертных газов [3,4].

Настоящая работа посвящена исследованию формирования кристаллической фазы в кластерах азота. Предполагается, что механизм формирования кристаллической фазы в кластерах азота является подобным механизму, имеющему место в кластерах инертных газов. Это связано с близостью формы молекулы N_2 к сферической и достаточно слабой нецентральной составляющей межмолекулярного взаимодействия частиц.

Следует отметить, что структура кластеров N_2 уже исследовалась в [5,6]. Однако механизм формирования кристаллической фазы в этих работах не был прослежен. Кроме того, не была выяснена причина формирования в кластерах с $\bar{N} = 4000$ [5] низкотемпературной кубической

фазы, а в кластерах с $\bar{N} \geq 8000$ [6] – высокотемпературной ГПУ фазы.

Эксперимент

Исследования проводились на установке, состоявшей из генератора сверхзвукового кластерного пучка и электронографа высокоэнергетичных электронов. Описание установки и геометрия эксперимента приведены в [6]. Для создания сверхзвукового кластерного пучка использовалось коническое сопло с диаметром критического сечения 0,34 мм, углом раствора конуса $8,6^\circ$ и отношением площадей выходного сечения к критическому 36,7. Средний размер кластеров \bar{N} варьировался изменением давления газа P_0 на входе в сопло при его постоянной температуре $T_0 = (120 \pm 2)$ К. Величина P_0 изменялась от 0,1 до 0,8 МПа. Характеристический размер кластеров δ ($\delta \sim \bar{N}^{1/3}$) определялся по уширению дифракционных максимумов с учетом (в случае кубической фазы) уширения, обусловленного дефектами упаковки (ДУ). Методика определения δ для ГЦК структуры подробно описана в [3,4]. Температура кристаллических кластеров азота определялась из экспериментально полученных величин параметров решетки и литературных данных о коэффициенте линейного расширения азота [7]. Регистрация дифракционных картин осуществлялась как электрометрическим, так и фотографическим методами. В большинстве случаев предпочтение отдавалось первому. Фотографическая регистрация применялась только для максимально точного определения положений дифракционных максимумов. В этом случае диаметры дифракционных колец D измерялись с помощью прецизионного оптического компаратора ИЗА-2 (цена деления 1 мкм). Диаметр каждого кольца измерялся не менее 10 раз, что позволяло осуществлять статистическую обработку полученных данных. В результате относительная погрешность определения межплоскостного расстояния d в зависимости от размеров кристаллических кластеров составляла от $4 \cdot 10^{-2}\%$ до $8 \cdot 10^{-2}\%$.

Результаты и обсуждения

Диаметры дифракционных колец и соответствующие межплоскостные расстояния для β - и α -фаз азота даны в табл. 1 и 2. На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы, иллюстрирующие изменение дифракционной

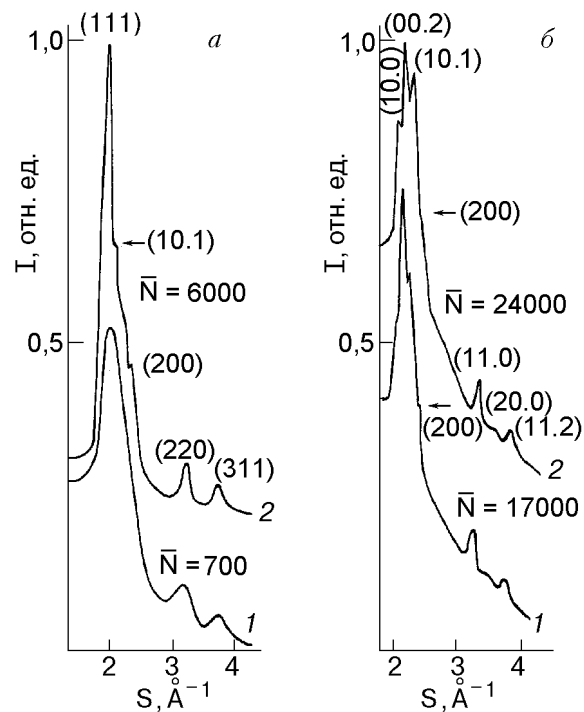


Рис. 1. Дифрактограммы кластеров азота разного среднего размера \bar{N} . Для удобства рассмотрения кривые смещены друг относительно друга по вертикали. $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – вектор дифракции. (θ брегговский угол) (а) – дифрактограммы кластеров с относительно малым \bar{N} . Кривая 1 ($\bar{N} = 700$ молекул/кластер) соответствует икосаэдрической структуре; кривая 2 ($\bar{N} = 6000$ молекул/кластер) – кубической низкотемпературной α -фазе азота. Стрелкой обозначены следы пика высокотемпературной β -фазы. (б) – дифрактограммы кластеров относительно больших размеров. Кривые 1 ($\bar{N} = 17000$ молекул/кластер) и 2 ($\bar{N} = 24000$ молекул/кластер) соответствуют высокотемпературной β -фазе. Стрелками обозначены следы пика кубической α -фазы.

картины с размером кластеров. Для удобства рассмотрения кривые смещены друг относительно друга по вертикали. В случае крупных кластеров (рис. 1, б кривая 2, табл. 1, $P_0 = 0,6$ МПа, $\bar{N} = 24000$) положения дифракционных максимумов соответствуют ГПУ структуре высокотемпературной фазы азота. Однако наблюдается некоторая аномалия в распределении интенсивности дифрагированных пучков. А именно, высота пика (00.2) необычно большая, а на спадающей ветви максимума (10.1) намечается изгиб в области расположения пика (200) кубической фазы α -N₂. Отмеченные особенности объясняются достаточно широкой функцией распределения кластеров по размерам и присутствием в пучке наряду с кластерами β -фазы азота небольшого количества кластеров α -фазы. Наиболее интенсивный максимум α -фазы

Таблица 1

Межплоскостные расстояния β -фазы азота ($P_0 = 0,6$ МПа, $T_0 = 120$ К). $2L\lambda = 64,128$ мм $\cdot \text{Å}$ – постоянная прибора (L – расстояние от образца до фотопластинки в мм, λ – длина волны электрона)

D, мм	$d_{hkl}, \text{Å}$	(hk.l)
18,30(1)	3,504	(10.0)
19,41(5)	3,303	(00.2)
20,72(0)	3,095	(10.1)
31,69(9)	2,023	(11.0)
36,60(3)	1,752	(20.0)
37,17(6)	1,725	(11.2)

$$a = (4,046 \pm 0,005)\text{Å}, c = (6,606 \pm 0,005)\text{Å}, c/a = 1,633 \pm 0,003$$

Таблица 2

Межплоскостные расстояния α -фазы азота ($P_0 = 0,3$ МПа, $T_0 = 120$ К). $2L\lambda = 64,128$ мм $\cdot \text{Å}$

D, мм	$d_{hkl}, \text{Å}$	(hkl)
19,51(6)	3,286	(111)
22,53(3)	2,846	(200)
31,87(3)	2,012	(220)
37,37(1)	1,716	(311)
39,03(1)	1,643	(222)

$$a = (5,691 \pm 0,005)\text{Å}$$

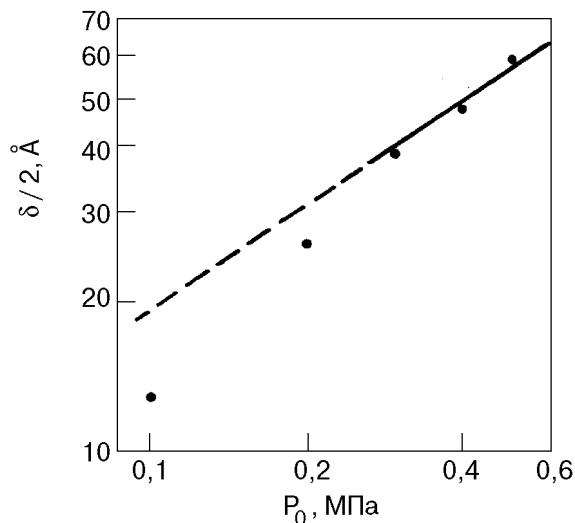


Рис. 2. Зависимость радиуса кластера $\delta/2$ от давления газа P_0 на входе в сопло при постоянной температуре $T_0 = 120$ К. Прямая соответствует зависимости $\delta \sim P_0^{0,67}$ [8] и результатам наших наблюдений [6].

(111) совпадает с пиком (00.2) β -фазы. Прецизионные измерения диаметров колец D на электронограммах и соответствующие расчеты дают следующие значения параметров решетки β -фазы: $a = (4,046 \pm 0,005)$ Å, $c = (6,606 \pm 0,005)$ Å, $c/a = 1,633 \pm 0,003$. Полученные величины соответствуют температуре кластеров $T = (38 \pm 3)$ К.

С уменьшением среднего размера кластеров высота пиков ГПУ фазы уменьшается, а кубической увеличивается (см. кривую 1 на рис. 1, б и 2 на рис. 1, а, а также табл. 2). Проведенный анализ положения дифракционных максимумов в интервале размеров $\bar{N} = (3\ 000 - 15\ 000)$ молекул/кластер позволил установить наличие в кубической фазе ДУ деформационного типа. Заметим, что температура кластеров кубической фазы для $\bar{N} = 9\ 000$ молекул/кластер составляет (35 ± 3) К. Последующее уменьшение \bar{N} приводит к исчезновению пика (200) кубической фазы и аномально большому уширению остальных максимумов (см. кривую 1 на рис. 1, а).

Для установления зависимости плотности ДУ ρ в кластерах кубической фазы от их характеристического размера вначале определялся средний размер кластеров при разных давлениях P_0 . Результаты представлены на рис. 2, по оси ординат в логарифмическом масштабе отложены значения $\delta/2$, а по оси абсцисс – P_0 . Как видно из графика, для всех давлений больших 0,25 МПа (но при которых пики кубической фазы идентифицируются еще достаточно четко) значения δ ложатся на прямую, соответствующую зависимости $\delta \sim P_0^{0,67}$. Полученная зависимость достаточно хорошо согласуется с теорией «соответствующих» струй [8] и результатами наших предыдущих наблюдений [6]. То обстоятельство, что при $P_0 < 0,25$ МПа значение δ не соответствует указанной закономерности, коррелирует с

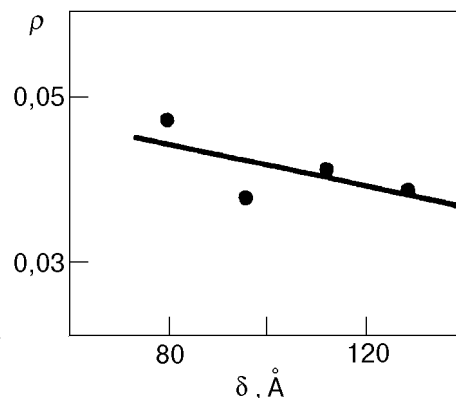


Рис. 3. Зависимость плотности дефектов упаковки ρ в кубической фазе азота от характеристического размера

данными работы [6], согласно которым при малых давлениях происходит более быстрое уширение пиков. В соответствии с расчетами интерференционной функции, выполненными авторами работы [9], указанный эффект свидетельствует о присутствии в пучке преобладающего количества кластеров с квазикристаллической (икосаэдрической) структурой.

На рис. 3 приведена зависимость плотности ДУ от характеристического размера кристаллических кластеров низкотемпературной фазы азота. На графике не представлены значения ρ , соответствующие $P_0 \leq 0,2$ МПа и $P_0 > 0,6$ МПа, поскольку в первом случае в пучке присутствуют кластеры преимущественно квазикристаллической (икосаэдрической) структуры, а во втором — высокотемпературной β -фазы азота. Как следует из рисунка, с увеличением размера α -N₂ кластеров, а следовательно, и общего числа плотноупакованных плоскостей n , плотность ДУ монотонно уменьшается. Поскольку $\rho = n_{SF}/n$, где n_{SF} — число дефектов упаковки, наблюдавшаяся закономерность свидетельствует о постоянстве или незначительном изменении n_{SF} в процессе роста кластера.

Как показал расчет, выполненный по формулам (5)–(7) из работы [3], в кластерах α -азота независимо от их размера содержится одинаковое количество дефектов упаковки, равное четырем. Полученный результат свидетельствует о том, что в кластерах азота, как и в инертных газах, ДУ возникают на ранних стадиях формирования α -N₂ структуры. Это количество проходящих через весь кластер пересекающихся ДУ является оптимальным, так как приводит к появлению на всех ограняющих кубооктаэдр плотноупакованных плоскостях по одной незарастающей ступени такого же типа, как и при выходе на поверхность винтовой дислокации. Дальнейший рост кластера не требует возникновения на плотноупакованных гранях новых зародышей, поскольку реализуется за счет захвата вновь поступающих атомов образовавшимися ступенями. При этом не нарушается регулярность в укладке атомов, что

исключает появление новых ДУ. Последнее обстоятельство приводит к тому, что измерявшаяся плотность ДУ по мере роста кластера уменьшается.

Таким образом, проведенные исследования показали, что с увеличением среднего размера кластеров \bar{N} имеет место трансформация структуры кластеров азота в последовательности: квазикристалл (икосаэдр) $\rightarrow \alpha$ -N₂ (кубическая фаза с ДУ) $\rightarrow \beta$ -N₂ (ГПУ) фаза. Формирование кубической фазы азота из икосаэдрической происходит по механизму, характерному для кластеров инертных газов [1–4]. Превращение же $\rightarrow \alpha$ -N₂ в $\rightarrow \beta$ -N₂ фазу, по-видимому, обусловлено увеличением температуры кластеров с размером.

1. B. W. van de Waal, *J. Cryst. Growth* **158**, 153 (1996).
2. B. W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1083 (1996).
3. S. I. Kovalenko, D. D. Solnyshkin, E. T. Verkhovtseva, and V. V. Eremenko, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 309 (1996).
4. С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Е. А. Бондаренко, Э. Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
5. J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, and Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.* **88**, 211 (1984).
6. С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Э. Т. Верховцева, В. В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
7. И. Н. Крупский, А. И. Прохвятилов, А. И. Эренбург, *ФНТ* **1**, 359 (1975).
8. O. F. Hagen and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
9. J. W. Lee and J. D. Stein, *J. Phys. Chem.* **91**, 2450 (1987).

Electron diffraction studies into formation of crystal phases in nitrogen clusters

S. I. Kovalenko, D. D. Solnyshkin,
E. A. Bondarenko, E. T. Verkhovtseva,
and V. V. Eremenko

The structure of N₂ clusters are studied by the electron diffraction method in a wide range of their mean sizes \bar{N} . It is found that as \bar{N} increases the cluster structure transforms in the sequence: quasi-crystal (icosahedron) $\rightarrow \alpha$ -N₂ (cubic) phase (with stacking faults) $\rightarrow \beta$ -N₂ (hcp) phase. The formation of the cubic phase from the icosahedral structure follows the mechanism typical of rare gases. The transition $\alpha \rightarrow \beta$ - is due to the increase in cluster temperature with size.