

Электроннографическое исследование структурных превращений в свободных кластерах аргона

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 23 июля 2003 г., после переработки 3 сентября 2003 г.

С помощью электроннографической методики исследована структура кластеров, сформировавшихся в изоэнтропийно расширяющейся сверхзвуковой струе аргона. Впервые надежно зафиксировано образование ГПУ фазы при увеличении размера кластеров. Наблюдения осуществляли в диапазоне средних размеров кластеров \bar{N} от $1 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^4$ атомов/кластер. Проведен анализ формы дифракционных максимумов. Установлено, что в случае $\bar{N} \leq 2 \cdot 10^3$ атомов/кластер, когда кластеры являются икосаэдрическими, профили дифракционных пиков хорошо аппроксимируются функцией Лоренца. Для ГЦК кластеров с $\bar{N} \geq 3 \cdot 10^3$ атомов/кластер лучшей аппроксимацией является стандартная функция Гаусса. В случае $\bar{N} \geq 1 \cdot 10^4$ атомов/кластер наряду с ГЦК пиками обнаружены максимумы ГПУ фазы. При увеличении размера кластеров интенсивность ГПУ пиков растет и для $\bar{N} \approx 8 \cdot 10^4$ атомов/кластер, кроме ГЦК пиков, отчетливо регистрируются максимумы (100), (101), (103), (202), характерные только для ГПУ фазы. Предложен возможный механизм формирования ГПУ структуры в кластерах Ar.

За допомогою електроннографічної методики досліджено структуру кластерів, сформованих в надзвуковому струмені аргону, який ізоентропійно розширюється. Вперше надійно зафіксовано утворення ГЩП фази при збільшенні розміру кластерів. Спостереження здійснювали у діапазоні середніх розмірів кластерів \bar{N} від $1 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^4$ атомів/кластер. Проведено аналіз форми дифракційних максимумів. Встановлено, що у випадку $\bar{N} \leq 2 \cdot 10^3$ атомів/кластер, коли кластери є ікосаедричними, профілі дифракційних піків добре апроксимуються функцією Лоренца. Для ГЦК кластерів з $\bar{N} \geq 3 \cdot 10^3$ атомів/кластер кращою апроксимацією є стандартна функція Гаусса. У випадку $\bar{N} \geq 1 \cdot 10^4$ атомів/кластер поряд з ГЦК піками виявлено максимуми ГЩП фази. При збільшенні розміру кластерів інтенсивність ГЩП піків зростає і для $\bar{N} \approx 8 \cdot 10^4$ атомів/кластер, окрім ГЦК піків, чітко реєструються максимуми (100), (101), (103), (202), характерні тільки для ГЩП фази. Запропоновано можливий механізм формування ГЩП структури в кластерах Ar.

PACS: 61.46+w, 81.10.Aj

Проблема реализации ГПУ—ГЦК структуры в отвердевших инертных газах возникла достаточно давно. Суть ее состоит в следующем. Согласно результатам рентгенографических исследований, инертные газы (за исключением гелия) в объемных образцах кристаллизуются в ГЦК решетку. Этот опытный факт не тривиален, поскольку расчет в приближении парного взаимодействия атомов (достаточно хорошо работающего для описания термодинамических свойств атомарных кристаллов) предсказывает стабильность ГПУ структуры [1].

Следует, однако, отметить, что в случае малых частиц, когда вклад поверхностной энергии становится сопоставимым с объемной составляющей свободной энергии системы, в принципе, возможно образование ГПУ структуры. Обусловлено это тем обстоятельством, что, согласно теоретическим представлениям [2], переход от ГЦК к ГПУ укладке атомов приводит к некоторому снижению поверхностной энергии на гранях, перпендикулярных грани (111), в результате увеличения плотности поверхностных атомов. Поэтому возникновение ГПУ фазы

в тонких пленках и малых атомных агрегациях инертных газов давно представлялось достаточно вероятным, но требовало экспериментальной проверки. Наблюдения, проведенные ранее на высокодисперсных конденсированных пленках Ag, Kг, Хе и Ne [3–5], показали, что их нагрев до предсублимационных температур (составляющих примерно $1/3$ температуры плавления) всегда сопровождается интенсивной рекристаллизацией. В результате указанного процесса формируются достаточно крупные кристаллиты не только с ГЦК, но и с ГПУ структурой.

Однако для пленок, конденсированных на подложку, на результаты наблюдений влияет целый ряд плохо контролируемых факторов, к которым следует отнести высокую вероятность закалки в образце неравновесного состояния, загрязнение исследуемого объекта примесями остаточных газов, а также взаимодействие осаждаемых частиц с атомами подложки. Для исследования размерных эффектов корректней использовать свободные от подложки кластеры, сформированные в сверхзвуковой струе газа, истекающей в вакуум. Указанные объекты лишены перечисленных выше недостатков, характерных для конденсированных пленок.

В ряде экспериментальных работ [6–8] изучены зависимости структуры кластеров Ag от их размера, однако надежные доказательства ГЦК–ГПУ превращений не были получены. Дело в том, что объектом исследований были атомные агрегации сравнительно небольших размеров, содержавшие от нескольких десятков до $(2-3) \cdot 10^3$ атомов/кластер. В результате сопоставления наблюдавшихся дифракционных картин с интерференционными функциями, построенными с помощью машинного моделирования, авторы установили следующее. Малые кластеры, средний размер которых \bar{N} не превышает 10^2 атомов/кластер, обладают аморфной или поликосаэдрической структурой. В случае, когда 10^2 атомов/кластер $< \bar{N} \leq 2 \cdot 10^3$ атомов/кластер, реализуется многослойная икосаэдрическая упаковка атомов. Согласно электроннографическим данным [8], кластеры Ag со средним размером, превышающим $3 \cdot 10^3$ атомов/кластер, имеют ГЦК структуру с дефектами упаковки, плотность которых уменьшается с увеличением \bar{N} . Путем машинного моделирования дифракционной картины авторы работы [9] пришли к выводу, что одной из возможных причин плохого разрешения в кристаллических кластерах ГЦК пиков (111) и (200) могло быть присутствие в них, наряду с ГЦК, весьма малых, хаотически ориентированных областей с ГПУ структурой. Однако эксперимент, который однозначно подтвердил бы

присутствие в кластерах аргона ГПУ фазы, не был осуществлен.

Задачей настоящей электроннографической работы является изучение структуры свободных кластеров Ag в широком диапазоне их средних размеров, с целью обнаружения в них гексагональной плотноупакованной фазы. Это потребовало качественно нового подхода к проведению экспериментов и обработке полученных данных.

Методика эксперимента

Исследование структуры кластеров проведено на установке, состоявшей из генератора сверхзвукового кластерного пучка и электроннографа ЭМР-100М. Для откачки газа сверхзвуковой струи использовали конденсационный насос с жидким водородом. Подробное описание установки дано в работе [10]. Здесь отметим только наиболее существенные моменты, касающиеся эксперимента.

Для создания сверхзвуковой струи газа применяли коническое сопло с диаметром критического сечения 0,34 мм, углом раствора конуса $8,6^\circ$ и отношением площадей выходного сечения к критическому Маха на выходе сопла $M_{out} = 8,0$. Область пересечения кластерного пучка с электронным была удалена от среза сопла на 110 мм. На этом расстоянии процессы охлаждения газа уже завершены [11], и кластеры находятся в равновесном состоянии. Давление газа на входе в сопло P_0 можно было изменять от 0 до 0,6 МПа, а температуру T_0 — от 120 К до комнатной.

При истечении газа в вакуум через сопло происходит трансформация тепловой энергии хаотического движения молекул в кинетическую энергию направленного движения сверхзвукового потока. В результате изоэнтропийного расширения струи температура газа снижается и происходит его превращение в пересыщенный пар, а следовательно, создаются условия для гомогенного зародышеобразования, возникновения и роста кластеров конденсированной фазы.

Поскольку имеет место изоэнтропийное расширение газа, состояние струи определяется уравнением адиабаты:

$$P_0 T_0^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const} , \quad (1)$$

где $\gamma = C_P/C_V$ — отношение удельных теплоемкостей газа при постоянных давлении и объеме соответственно. В случае идеального газа $C_V = i/2 R$, а $C_P = C_V + R$, где i — число степеней свободы молекулы газа, а R — универсальная газовая постоянная.

ная. Для одноатомного газа, каким является аргон, $i = 3$.

Обычно в экспериментах приходится варьировать два параметра P_0 и T_0 . Используя соотношение (1), можно ограничиться одним параметром — эквивалентным давлением P_{eq} . В этом случае значения \bar{N} , соответствующие различным P_0 и T_0 , необходимо отнести к одной температуре. В настоящей работе все наблюдения были отнесены к $T_0 = 200$ К, поэтому выражение для эквивалентного давления имеет вид $P_{\text{eq}} = P_0(T_0/200)^{\gamma/(1-\gamma)}$. Следует отметить, что при расчете P_{eq} использовали величину показателя степени $\gamma/(1-\gamma) = -2,29$, ранее экспериментально установленную для Ag авторами масс-спектрометрической работы [12]. (Это значение по абсолютной величине несколько меньше величины $-2,5$, характерной для идеального газа.) В дальнейшем все полученные дифракционные картины были соотнесены к эквивалентным давлениям с показателем степени $-2,29$.

Величина кластеров, плотность их потока и распределение по размеру задаются температурой T_0 , давлением P_0 , параметрами сопла, а также термодинамическими свойствами газа. При неизменной геометрии сопла размер кластеров данного газа и плотность их потока возрастают с увеличением P_0 и уменьшением T_0 [12]. Температура кластеров зависит от сорта атомов и для сверхзвуковой струи аргона составляет около 38 К [10]. Средний линейный характеристический размер кластеров в приближении их сферической формы $\delta = a \sqrt[3]{3\bar{N}/2\pi}$ (где a — параметр решетки кристаллического аргона, \bar{N} — среднее число атомов в кластере) определяли следующим образом.

Для кластеров с числом $\bar{N} \geq 1 \cdot 10^3$ атомов/кластер величину δ находили с точностью не хуже 10% по полному уширению дифракционных максимумов с помощью соотношения Селякова–Шеррера [13]. Корректность применения соотношения Селякова–Шеррера для кристаллических кластеров с ГЦК структурой и $\bar{N} > 10^3$ атомов/кластер подтверждена расчетами, выполненными авторами работы [14]. Кроме того, в [8] проведено сопоставление значений δ , измеренных независимыми методами: электронографическим с применением уравнения Селякова–Шеррера и электронной микроскопии. Измерения осуществляли на островковых пленках золота, полученных термическим испарением Au в высоком вакууме с осаждением на аморфную угольную пленку-подложку. Оба независимых метода дали хорошо согласующиеся значения δ . Расхождение составляло менее 10%.

В случае кластеров с $\bar{N} \leq 3 \cdot 10^3$ атомов/кластер величину δ находили с использованием следующей

методики. В работе [10] электронографическим методом показано, что для инертных газов в диапазоне \bar{N} от $1 \cdot 10^4$ до 10^3 атомов/кластер хорошо выполняется зависимость $\bar{N} = \kappa P_0^{1,83}$ при $T_0 = \text{const}$. Отметим, что масс-спектрометрическая методика для сверхзвуковых струй инертных газов [15] показала выполнение этого соотношения даже для кластеров с $\bar{N} = 10^2$ – 10^3 атомов/кластер. Поэтому, определив параметр κ для больших кластеров, можно, задавая P_0 , т.е. P_{eq} , устанавливать \bar{N} для малых кластеров.

В работе с целью получения большего набора данных за один эксперимент осуществляли фотографическую регистрацию дифракционной картины. Для этого использовали фотопластинки для ядерных исследований с широкой областью линейной зависимости почернения S от действия (дозы) $Q = I\tau$, где I — интенсивность электронного пучка, а τ — время экспозиции. Полученные электрограммы сканировались на микрофотометре с шагом сканирования 50 мкм. Цифровые значения S обрабатывали на компьютере для построения денситометрических кривых и выделения фоновой составляющей дифракционных картин, обусловленной некогерентным рассеянием электронов, а также их рассеянием на атомарном газе, присутствующем в струе. Для выделения фоновой кривой на различных участках денситограммы брали точки, удаленные от дифракционных максимумов, и через них проводили аппроксимирующую кривую, которая достаточно хорошо описывалась суммой двух экспонент $A \exp(-S/r)$ с разными параметрами A и r .

Денситограмма без выделения фона представлена на рисунке 1,а. На рисунке 1,б показана серия денситограмм для разных эквивалентных давлений (разных значений \bar{N}) после выделения фона.

Запись дифракционных картин обычно ограничивалась значениями вектора дифракции, $s \approx 6 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, где θ — угол Брэгга, λ — длина электронной волны).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,б приведена серия дифракционных картин, соответствующая эквивалентным давлениям на входе в сопло, $P_{\text{eq}} = 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$ МПа. Средний размер кластеров, отвечающий этим давлениям, соответственно составляет: (1,35; 2,3; 4,8; 8,8; 22,5) $\cdot 10^3$ атомов/кластер.

Как ранее установлено [7], в случае $\bar{N} \leq (2-3) \cdot 10^3$ атомов/кластер в кластерных пучках аргона, а также в свободных кластерах металла, преобладают атомные агрегации с икосаэдрической структурой. Это утверждение основано на достаточно хорошем соответствии положений максимумов экспериментальных дифракционных картин и их

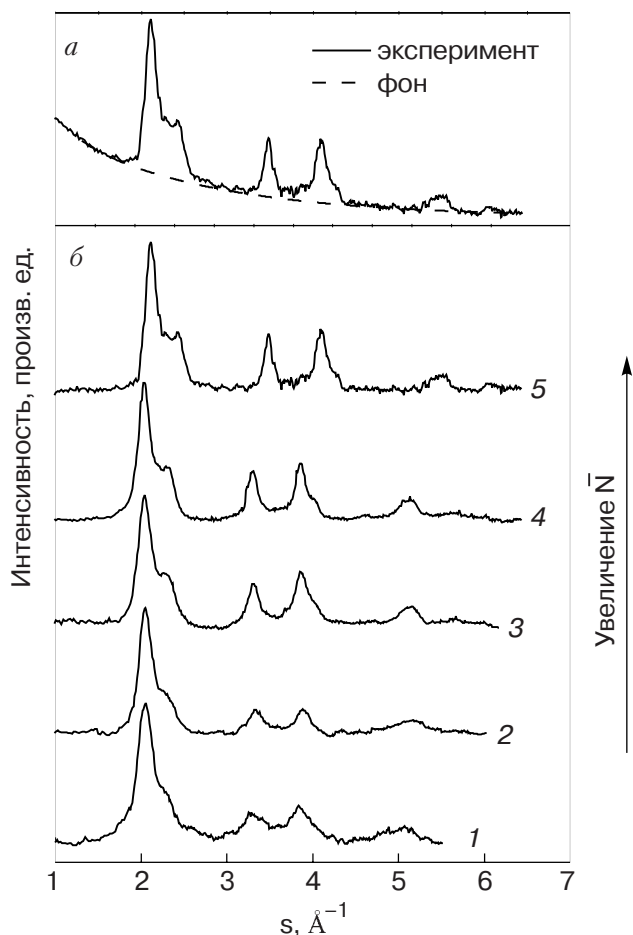


Рис. 1. Денситограмма для свободных кластеров аргона с $\bar{N} \approx 22,5 \cdot 10^3$ атомов/кластер ($P_{\text{eq}} = 0,7$ МПа). Пунктиром показана фоновая составляющая дифракционной картины (а). Дифракционные картины после вычитания фона от кластерных пучков с различным \bar{N} , 10^3 атомов/кластер: 1,35 ($P_{\text{eq}} = 0,15$ МПа) (1); 2,3 ($P_{\text{eq}} = 0,2$ МПа) (2); 4,8 ($P_{\text{eq}} = 0,3$ МПа) (3); 8,2 ($P_{\text{eq}} = 0,4$ МПа) (4); 22,5 ($P_{\text{eq}} = 0,7$ МПа) (5) (б).

относительных интенсивностей с модельными интерференционными функциями, рассчитанными для икосаэдрических образований разных размеров. В пользу икосаэдрической структуры малых кластеров свидетельствует более быстрое, чем это следует из соотношения Селякова–Шеррера, уширение дифракционных максимумов с уменьшением линейных размеров атомных агрегаций, а также не свойственная для ГЦК структуры малая величина отношения $H_{(311)}/H_{(111)}$ [16], где $H_{(311)}$ и $H_{(111)}$ – высоты максимумов, расположенных в области ГЦК пиков (311) и (111) соответственно. Было определено, что кластеры, средний размер которых превышает указанный выше предел, обладают ГЦК структурой с дефектами упаковки, плотность которых уменьшается с ростом \bar{N} [8].

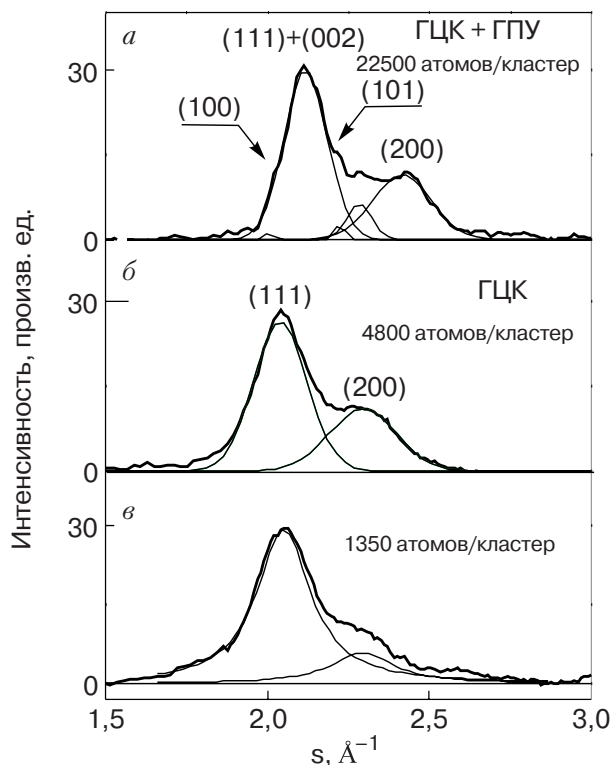


Рис. 2. Участки дифрактограмм для $\bar{N} \approx (1,35; 4,8; 22,5) \cdot 10^3$ атомов/кластер, аппроксимированных сглаженными функциями Гаусса (а,б) и Лоренца (в). Жирные линии – эксперимент; тонкие линии – лоренцевы и гауссовы контуры. Точность совпадения суммарной модельной зависимости с экспериментом 3–5%.

В настоящей работе с помощью машинной обработки результатов эксперимента впервые для кластеров инертных газов осуществлен анализ формы дифракционных пиков. Указанный анализ выполнен для кластерных пучков с $\bar{N} = (1,35; 4,8; 22,5) \cdot 10^3$ атомов/кластер. Полученные результаты в виде трех графиков представлены на рис. 2. Интенсивность на них выражена в произвольных единицах, причем для каждой кривой интенсивность максимума (111) приведена к одному значению.

Нижний график рисунка соответствует кластерам с $\bar{N} = 1,35 \cdot 10^3$ атомов/кластер. Видно, что распределение интенсивности в дифракционных максимумах в случае малых кластеров хорошо (с точностью около 5%) аппроксимируется функцией Лоренца $a\omega/[\omega^2 + 4(s - s_0)^2]$, где s_0 – положение максимума в единицах вектора дифракции. Для наиболее интенсивного максимума параметры контура следующие: $s_0 = 2,0502 \text{ \AA}^{-1}$, $\omega = 0,2011 \text{ \AA}^{-1}$, $a = 5,8715 \text{ \AA}^{-1}$; для второго максимума $s_0 = 2,2928 \text{ \AA}^{-1}$, $\omega = 0,2376 \text{ \AA}^{-1}$, $a = 1,3906 \text{ \AA}^{-1}$. Попытки описать данные эксперимента кривыми Гаусса при сохранении положений максимумов дают значительно худшую (около 20%) точность, причем на «крыльях»

максимумов эта аппроксимация вообще была непригодна. Варьирование параметров гауссовых максимумов (в том числе и их положений) не улучшало ситуацию.

Хорошая аппроксимация экспериментального распределения интенсивности лоренцевой функцией указывает, что отмечал еще А. Гинье [17], на сильные искажения решетки. При этом в кристалле лоренцев профиль дифракционных максимумов наблюдается в случае достаточно сильно неоднородного распределения межатомных расстояний (экспоненциального характера) [17]. Для идеального кристалла хорошей аппроксимацией дифракционных максимумов обычно является гауссова функция.

Модуляция межплоскостных расстояний в малых кластерах в рамках самого общего подхода может быть следствием двух причин, во-первых, влияния поверхности на межатомное взаимодействие и, во-вторых, наличия в кластерах микронапряжений. Однако анализ структурных исследований, проведенный в работе [18], показал, что влияние поверхности практически не распространяется на область кора кластеров. По нашему мнению, более существенным является роль микронапряжений, о чем свидетельствуют работы [7,18]. Действительно, неоднородность межатомных расстояний как в коре кластера, так и на его поверхности, наиболее легко реализуется при возникновении микронапряжений. Возникновение в свободных кластерах микронапряжений возможно лишь тогда, когда атомные агрегации имеют икосаэдрическую структуру. Так, даже для реализации правильной пентагональной бипирамиды из семи атомов, построенной путем двойничкования правильных тетраэдров, необходима упругая деформация для захлопывания зазора в $7,35^\circ$, образующегося между двумя соседними атомами. Увеличение размера икосаэдрического образования сопровождается ростом упругих напряжений, приводящих в конечном итоге к нестабильности структур с осью симметрии пятого порядка. В многослойном релаксированном икосаэдре, когда взаимодействие атомов описывается парным потенциалом Ленард-Джонса, плоские грани (111) идеального икосаэдра искривляются. В этом случае радиальные расстояния между соседними слоями сокращаются по мере приближения к центру кластера, а расстояние между атомами в поверхностных слоях больше, чем в центральных [18].

Средний график на рис. 2 относится к более крупным кластерам с $\bar{N} = 4,8 \cdot 10^3$ атомов/кластер. Как отмечалось выше, кластеры такого размера обладают ГЦК структурой. Проведенный анализ экспериментальных данных, и это следует из графика, показал, что распределение интенсивности дифрак-

ционных максимумов хорошо (с точностью 5%) аппроксимируется стандартной кривой Гаусса $\sqrt{2/\pi} b \times \{\exp - 2(s - s_0)^2 / \omega^2\} / \omega$, где ω – дисперсия контура. Для максимума (111) $s_0 = 2,0396 \text{ \AA}^{-1}$, $\omega = 0,1652 \text{ \AA}^{-1}$, $b = 5,4622 \text{ \AA}^{-1}$, а для максимума (200) параметры равны: $s_0 = 2,2951 \text{ \AA}^{-1}$, $\omega = 0,2056 \text{ \AA}^{-1}$, $b = 2,8283 \text{ \AA}^{-1}$. Обратим внимание, что дисперсионные параметры ω в этом случае несколько меньше, чем для кластеров меньших размеров, дифракционные максимумы которых описываются функциями Лоренца.

Гауссова кривая также хорошо аппроксимирует дифракционные максимумы в случае кластеров с $\bar{N} = 22,5 \cdot 10^3$ атомов/кластер (см. верхний график рис. 2). Представленная на рисунке аппроксимация явилась наиболее оптимальной для минимизации (до 5%) расхождений между экспериментом и модельными кривыми. Наблюдается небольшой сдвиг максимума (200) в сторону больших углов. Кроме того, помимо интенсивных ГЦК максимумов, наблюдаются слабые аномалии в области векторов дифракции, соответствующих дифракционным максимумам (100) и (101) ГПУ фазы. (В ряде случаев между ГПУ пиком (101) и ГЦК (200) наблюдался максимум (см. рис. 2), происхождение которого пока не установлено.) Отмеченные факты позволяют говорить, что полученные от кластеров с $\bar{N} = 22,5 \cdot 10^3$ атомов/кластер дифракционные картины свидетельствуют о присутствии в них наряду с ГЦК небольшого количества следов ГПУ фазы. Эксперименты с более крупными кластерами, которые будут проанализированы ниже, подтвердили это предположение.

Из сказанного следует, что результаты анализа распределения интенсивности дифракционных пиков могут использоваться в качестве еще одного критерия при идентификации структуры кластеров. Сильная модуляция межатомных расстояний обуславливает трансформацию гауссова профиля, характерного для областей с постоянной величиной межатомных расстояний, в лоренцев профиль.

При повышении эквивалентного давления до 1,4 МПа и увеличения среднего размера кластеров до $\bar{N} \approx 8 \cdot 10^4$ атомов/кластер дифракционная картина существенно меняется. Типичная для этого случая денситограмма представлена на рис. 3. Как видно, в этом случае, наряду с совокупностью дифракционных максимумов ГЦК фазы, хорошо регистрируются несовпадающие с ними ГПУ пики (100), (101), (103), а в области, где должен располагаться слабый ГПУ максимум (202), на денситограмме наблюдается небольшая особенность в распределении интенсивности. Увеличение интенсивности ГПУ пиков однозначно указывает на возросший долевой

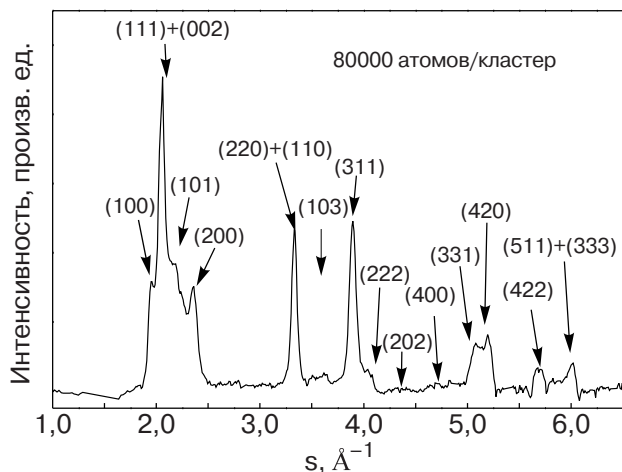


Рис. 3. Дифракционная картина от кластерного пучка аргона с $\bar{N} \approx 8 \cdot 10^4$ атомов/кластер. Отмечены максимумы как ГЦК, так и ГПУ фазы.

вклад ГПУ фазы в кластерах с $\bar{N} \approx 8 \cdot 10^4$ атомов/кластер. Следует отметить, что области ГПУ фазы имеют достаточно большие линейные размеры, о чем свидетельствует сравнительно небольшая ширина ГПУ максимумов.

Полученные результаты дают основание предположить следующий механизм формирования кластеров. На первом этапе у торца сопла, после выхода струи, кластеры находятся в жидком состоянии. Это положение подтверждают результаты работы [19], выполненной на кластерах органических соединений в сверхзвуковой струе. В процессе движения к зоне дифракции и удаления от среза сопла происходит охлаждение жидких капель за счет интенсивного испарения атомов и последующий переход в твердотельное состояние. Малые кластеры охлаждаются быстрее и раньше затвердевают, чем крупные. Поэтому малые кластеры находятся в твердом состоянии непосредственно вблизи сопла. Дальнейший их рост может реализоваться в соответствии с механизмом, включающим коалесценцию икосаэдрических агрегаций с последующей конденсацией атомов газа на образовавшихся в результате коалесценции незарастающих атомных ступенях [20,21]. В результате такого процесса формируются ГЦК кластеры среднего размера с дефектами упаковки. Крупные кластеры охлаждаются медленно, и их кристаллизация заканчивается вдали от торца сопла. Длительность процесса кристаллизации способствует возникновению и росту небольшого числа закритических зародышей как ГЦК, так и ГПУ фазы. В результате в кластерах формируются достаточно большие области как одной, так и другой фазы. Возможность реализации такого сценария подтверждается как результатами наблюдения рек-

ристаллизации на подложке высокодисперсных конденсатов тяжелых инертных газов, так и работой Баррета с сотрудниками [22], в которой авторы отмечают, что на рентгенограммах от недеформированных поликристаллических образцов Ag, выращенных именно из жидкой фазы, наряду с ГЦК присутствуют максимумы ГПУ фазы. Пластическая деформация таких образцов приводит к исчезновению ГПУ пиков. Некоторые теоретические аспекты возникновения ГПУ фазы в кластерах инертных газов освещены в [23].

Выводы

1. Проведенные наблюдения доказали, что в крупных кластерах аргона с числом атомов $\bar{N} \geq 2 \cdot 10^4$ атомов/кластер наряду с ГЦК формируются области ГПУ фазы достаточно больших размеров. Долевой вклад этой фазы растет с увеличением среднего размера кластеров. Полученные данные дают основания говорить, что ГПУ фаза формируется в жидких каплях и не является следствием размерного эффекта, связанного с небольшим размером твердотельного кластера.

2. В малых кластерах ($\bar{N} \leq 2 \cdot 10^3$ атомов/кластер) реализуется икосаэдрическая структура путем быстрого замораживания атомных агрегаций. Дальнейшее увеличение малых кластеров, по-видимому, происходит за счет их коалесценции и последующей конденсации атомов газа на незарастающие атомные ступени.

3. Обнаружено, что для икосаэдрических кластеров профиль дифракционных максимумов хорошо описывается лоренцевым контуром, а максимумы от ГЦК кластеров имеют гауссов профиль. Качественное изменение профилей дифракционных максимумов обусловлено наличием в икосаэдрических кластерах микронапряжений, органически присутствующих структурам с осью симметрии пятого порядка. Микронапряжения вызывают сильную модуляцию межатомных расстояний, изменяющихся от центра кластера к его поверхности. Такая модуляция обуславливает переход от стандартного гауссова профиля, характерного для кластеров с постоянной величиной межатомных расстояний, к лоренцевому контуру.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В.В. Еременко за поддержку работы.

1. *Physics of Cryocrystals*, V. Manzhelii and Yu. Freiman (eds.), AIP press, American Institute Physics, Woodbury, New York (1996).
2. Ю.Ф. Комник, *ФТТ* **6**, 873 (1964).
3. С.И. Коваленко, Н.Н. Багров, *ФТТ* **11**, 2724 (1969).

4. С.И. Коваленко, Дисс. канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1972).
5. С.И. Коваленко, Э.И. Индан, А.А. Солодовник, И.Н. Крупский, *ФНТ* **1**, 1027 (1975).
6. I. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **78**, 5067 (1983).
7. I. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **84**, 3491 (1986); *Adv. Chem. Phys.* **70**, 45 (1988); D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, and K. Urban, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1196 (1993); K.F. Kelton, G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay, R.W. Nyers, T.J. Rathz, J.R. Rogers, M.B. Robinson, and D.S. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 195504 (2003);
8. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
9. B.W. van de Waal, G. Torchet, and M. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 57 (2000).
10. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
11. J. Koperski, *Phys. Rep.* **369**, №3, 177 (2002).
12. O.F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
13. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ металлов*, Металлургиздат, Москва (1970).
14. J.W. Lee and G.D. Stein, *J. Phys. Chem.* **91**, 2450 (1987).
15. R. Karnboch, M. Yopplen, J. Stapelfeldt, J. Wormer, and T. Moler, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2838 (1993).
16. W. Lee and G.D. Stein, *Surf. Sci.* **156**, 112 (1985).
17. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов*, гл. 13, Физматгиз, Москва (1961).
18. Ю.И. Петров, *Кластеры и малые частицы*, Наука, Москва (1986).
19. L.S. Bartell, *J. Phys. Chem.* **99**, 1080 (1995).
20. B.W. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **98**, 4909 (1993).
21. S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.T. Verkhovtseva, and V.V. Eremenko, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 309 (1996).
22. C.S. Barrett, P. Haosen, and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
23. Э.Т. Верховцева, И.А. Господарев, А.В. Гришаев, С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **29**, 519 (2003).

Electron diffraction study of the structural transitions in free argon clusters

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

The structure of clusters formed in an isentropically expanding supersonic jet of argon is studied by the electron diffraction technique. The formation of a hcp phase with increasing cluster size was detected for the first time on clusters with average dimensions N ranging from $1 \cdot 10^3$ to $8 \cdot 10^4$ atoms per cluster. The profile of the diffraction peaks is analysed. It is found that for $N \leq 2 \cdot 10^3$ atoms per cluster when clusters are icosahedral, the diffraction peak profiles are well fitted by a Lorentzian. For fcc clusters with $N \geq 3 \cdot 10^3$ atoms per cluster, a better approximation is achieved by using a Gaussian. For $N \geq 1 \cdot 10^4$ atoms per cluster, an hcp structure is observed along with the fcc structure. As the cluster size increases, the hcp peaks grow in intensity, and for $N \approx 8 \cdot 10^4$ atoms per cluster in parallel with the fcc peaks, one can observe distinct peaks (100), (101), (103), (202) which are typical of only the hcp phase. A plausible mechanism of the formation of the hcp structure in Ar clusters is proposed.