

Структура смешанных кластеров, сформировавшихся в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar–N₂

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 14 июня 2007 г., после переработки 16 июля 2007 г.

Проведено электронографическое исследование свободных от подложки кластеров, сформированных из наноклапель в расширяющихся сверхзвуковых струях газовых смесей Ar–N₂. Средний характеристический линейный размер кластеров изменялся от 20 до 200 Å, а температура кластеров составляла 40 К. Содержание газовых смесей охватывало весь концентрационный интервал. В результате проведенных исследований обнаружен эффект обогащения смешанных кластеров Ar–N₂ аргоном и предложен метод определения абсолютной концентрации компонентов в кластерах. Впервые установлена структура кластеров в зависимости от их размера и концентрации компонентов. Полученная диаграмма структурных состояний сопоставляется с литературными данными для массивных образцов, выращенных из жидкости. Обнаружена трансформация ГЦК в ГПУ структуру при увеличении размера кластеров, а также ГПУ в ГПУ + ГЦК при увеличении концентрации аргона, что не наблюдалось в массивных образцах. В кластерах взаимные превращения этих структур происходят без изменения межатомных расстояний.

Проведено електронографічне дослідження вільних від підкладки кластерів, що сформувалися з нанокраплин у надзвукових струменях, що розширюються, газових сумішей Ar–N₂. Середній характеристичний лінійний розмір кластерів змінювався від 20 до 200 Å, а температура кластерів дорівнювала 40 К. Склад газових сумішей охоплював увесь концентраційний інтервал. У результаті проведених досліджень виявлено ефект збагачення змішаних кластерів Ar–N₂ аргоном та запропоновано метод визначення абсолютної концентрації компонентів у кластерах. Вперше встановлено структуру кластерів в залежності від їх розміру та концентрації компонентів. Одержана діаграма структурних станів порівнюється з літературними даними для масивних зразків, що вирощено з рідини. Виявлено трансформацію ГЦК у ГЦП структуру при збільшенні розміру кластерів, а також ГЦП у ГЦП + ГЦК при збільшенні концентрації аргону, що не спостерігалось у масивних зразках. У кластерах взаємні перетворення цих структур відбуваються без зміни міжатомних відстаней.

PACS: 61.46.–w Наномасштабные материалы (включая фуллерены) и наночастицы;
81.10.Fq Рост из расплавов; зонная плавка и очистка.

Ключевые слова: смешанные кластеры, сверхзвуковая струя, твердый раствор, обогащение.

1. Введение

Общеизвестно, что структура и свойства кластеров могут существенно отличаться от свойств и структуры массивных образцов. В значительной мере это обстоятельство обусловлено возросшей ролью флуктуаций в кластерах, изменившимся соотношением внутренних и поверхностных сил, а также вкладом энтропийного члена.

Одной из главных причин интереса к кластерам является возможность управлять физическими и химическими свойствами этих объектов с помощью изменения их размера. Гораздо больше степеней свободы для управления свойствами имеют смешанные агрегации, содержащие более одного элемента, в которых в отличие от гомогенных кластеров можно, помимо размера, варьировать также состав и распределение компонентов. Особое место в нанофизике

занимают ван-дер-ваальсовы кластеры. Речь идет о кластерах с преобладанием в межчастичном взаимодействии ван-дер-ваальсовых сил сцепления. К таким веществам относятся отвердевшие инертные газы и простейшие молекулярные кристаллы типа N_2 . Относительная простота ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия позволяет использовать указанные вещества в качестве модельных объектов для критической проверки теоретических представлений и расчетов.

Существуют два метода продуцирования смешанных кластеров [1,2]. В первом из них предварительно созданный пучок гомогенных кластеров одного вещества обогащается атомами (молекулами) другого, проходя через буферный газ или сталкиваясь в вакууме с молекулярным пучком допируемого компонента [1]. Существенный недостаток этого метода в том, что он позволяет создавать кластеры лишь с малой концентрацией допируемого вещества и, кроме того, значительно ограничивает размеры исследуемых агрегаций. Указанного недостатка лишен второй метод [2], в котором гетерогенные кластеры непосредственно создаются в адиабатически расширяющихся струях газовых смесей исходных компонентов.

Однако механизм формирования кластеров во втором случае до настоящего времени практически не изучен. Его моделирование усложнено участием в процессе многих явлений, происходящих как при расширении двухкомпонентной газовой смеси, так и в ходе бинарной нуклеации. Кроме того, мало изучены структурные состояния смешанных кластеров.

Ранее нами были проведены исследования структурных состояний процессов кластерообразования и роста агрегаций, а также особенностей фазового равновесия в бинарных кластерах, сформировавшихся в адиабатически расширяющихся струях смесей тяжелых инертных газов $Ar-Kr$ и $Ar-Xe$ [3,4]. В этих системах энергии взаимодействия атомов $Ar-Ar$ по сравнению с $Kr-Kr$ и $Xe-Xe$ значительно отличались друг от друга. Для этих кластеров был обнаружен ряд специфических эффектов, включая гетероядерную интенсификацию процесса роста агрегаций, обогащение кластеров компонентом с большей энергией связи, а также эффект фазового расслоения в $Ar-Xe$ кластерах.

Задача настоящей работы состояла в изучении особенностей структурных состояний и связанных с ними переходов в смешанных кластерах $Ar-N_2$ в широкой области концентраций и размеров. Следует отметить, что структура кластеров $Ar-N_2$ с более близкими значениями энергий межчастичного взаи-

модействия исходных компонентов, чем в случае систем $Ar-Kr$ и $Ar-Xe$, ранее исследовалась в работах [5,6]. Однако в работе [5] были выполнены масс-спектрометрические измерения лишь для концентрации 9% Ar в газовой смеси с целью установления возможности получения смешанных кластеров в сверхзвуковых струях. В работе [6] электронографическим методом исследовали политетраэдрическую структуру $Ar-N_2$ кластеров, при этом их размер не превышал 100 атомов/кластер ($\approx 15 \text{ \AA}$), а концентрационный интервал ограничивался 30% Ar . В настоящей работе объектом исследований являлись кластеры, средний характеристический линейный размер которых варьировался от 20 до 200 \AA .*

Состав газовых смесей, использовавшихся для получения бинарных кластеров, охватывал весь концентрационный интервал с шагом 5–10 ат.%, включая чистые компоненты.

В результате проведенных электронографических исследований определена структура кластеров, ее изменения как от размера агрегаций, так и концентрации компонентов. Обнаружена зависимость от состава газовой смеси степени обогащения кластеров аргоном. Впервые показано, что в смешанных кластерах $Ar-N_2$ имеет место неограниченная растворимость компонентов, сопровождающаяся переходами $ГЦК \leftrightarrow ГПУ$ без изменения, в отличие от массивных образцов, межатомных расстояний. Полученная картина структурных состояний сопоставляется в широком интервале концентраций с литературными данными для массивных образцов.

2. Методика эксперимента

Исследования проводили на свободных от подложки кластерах, сформировавшихся в изоэнтропийно расширяющихся сверхзвуковых струях газовых смесей $Ar-N_2$. Основными составляющими экспериментальной установки были: стандартный электронограф ЭМР-100М, генератор сверхзвукового кластерного пучка и охлаждаемый жидким водородом криогенный конденсационный насос для откачки газовой струи. Детальное описание установки представлено в работе [7]. Устройство генератора сверхзвукового кластерного пучка дано в [8].

При фиксированной геометрии сопла средний размер кластеров возрастает с увеличением давления P_0 и уменьшением температуры газа T_0 на входе в сопло [9]. В нашем случае, из соображения удобства, измене-

* Для частиц размером более 100 \AA число атомов в объеме заметно превышает число поверхностных атомов, и такие частицы корректнее называть мелкокристаллическими агрегациями. Тем не менее для простоты изложения результатов, как это принято в научных публикациях, мы будем использовать термин «кластер».

ние среднего размера кластеров осуществлялось при постоянной $T_0 = 100$ К путем варьирования P_0 до 5 атм.

Средний линейный характеристический размер кристаллических кластеров δ (Å) определяли с помощью известного соотношения Селякова–Шеррера по размытию дифракционных максимумов с учетом дополнительного уширения, обусловленного дефектами упаковки. Согласно статистической обработке результатов измерений, относительная погрешность определения δ не превышала $\pm 10\%$. Температура кластеров в зоне дифракции составляла ≈ 40 К, ее определяли путем сравнения измеренных решеточных параметров с известной из литературы их температурной зависимостью. Совпадение температур гомогенных кластеров Ar и N₂ позволило считать, что такую же температуру имеют смешанные кластеры.

Для установления областей существования твердых растворов, а также концентрационных составов кластеров определяли среднее расстояние между ближайшими атомами z . Поскольку в кластерах реализовывались гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) решетки, z определяли для каждой из них. В случае кубической структуры $z = a_0/2^{0,5}$, тогда как для ГПУ — $z = a$, где a_0 и a — решеточные параметры ГЦК и ГПУ структур соответственно. Для нахождения решеточных параметров использовали хорошо известные в структурном анализе соотношения: $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a_0^2$ (ГЦК структура) и $1/d_{hkl}^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$ (ГПУ структура). Здесь h, k, l — индексы отражающих плоскостей; c — второй параметр ГПУ решетки; d_{hkl} — соответствующее межплоскостное расстояние. Величину d_{hkl} определяли экспериментально с использованием известного в электронографии соотношения: $d_{hkl} = 2L\lambda/D_{hkl}$, где D_{hkl} — диаметр соответствующего дифракционного кольца; $2L\lambda$ — приборная константа электронографа (L — расстояние от зоны дифракции до фотопластинки; λ — длина электронной волны). В зависимости от размытия дифракционных максимумов, обусловленного размером кластеров, относительная погрешность определения решеточных параметров составляла $\pm (0,1-0,3)\%$.

В работе проведена фотографическая регистрация дифракционных картин. Полученные электронограммы сканировали с разрешением 600 точек/дюйм и обрабатывали на компьютере. Из полученных денситограмм по методике [10] вычитали фон, обусловленный

некогерентной и газовой составляющими рассеянных электронов.

Приготовление газовых смесей выполняли на автономной установке, вакуумноплотно соединявшейся с баллонами, наполненными Ar и N₂ с суммарным содержанием примесей не более $10^{-3}\%$. Концентрациюготавливаемых смесей в атомарных процентах, определяли по парциальному давлению компонентов. Точность указанного способа определения концентраций проверяли химическим анализом состава ряда произвольно выбранных смесей.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Эффект обогащения

Анализ полученных электронограмм позволил установить ряд характерных особенностей. Основной из них являлось то, что дифракционные картины от кластерных пучков для всех концентраций газовых смесей представляли собой совокупность дифракционных максимумов, относящихся к единой рассеивающей субстанции — бинарному раствору замещения Ar–N₂, а не к отдельно существующим областям Ar и N₂. Последний случай мог бы реализоваться в отдельных кластерах или при фазовом расслоении на компоненты в одном смешанном кластере.

На рис. 1 представлена полученная в результате обработки электронограмм зависимость межатомного расстояния z от концентрации аргона в газовой смеси $C(\text{Ar})^{\text{gas}}\%$, измеренная в интервале давлений от 2 до 5,25 атм*. «Усы» на рис. 1 отражают разброс данных, характерный для всех кривых, полученных при $P_0 > P_0^* = 1,5$ атм. Как видно на рисунке, все экспериментальные точки хорошо ложатся на одну плавную кривую. Это еще раз указывает на то, что кластерные пучки состоят не из гомогенных кластеров аргона и азота, а из смешанных агрегаций. Кроме того, сформировавшиеся кластеры — это твердые растворы Ar–N₂, а не механическая смесь чистых компонентов или растворов на их основе. В противном случае мы наблюдали бы две разные кривые, начинающиеся со стороны чистых компонентов.

Как будет видно ниже, с увеличением давления реализуется ГПУ или ГПУ + ГЦК структуры. Следовательно, независимость измеренной кривой от давления указывает на то, что межатомные расстояния идентичны в обеих структурах, т.е. имеет место неограниченная растворимость компонентов во всей

* Заметим, что результаты наших измерений при $P_0 < 1,5$ атм обнаружили зависимость растворимости от P_0 . Этот интересный эффект в настоящей работе мы рассматривать не будем. Отметим лишь, что для построения графика использовали межатомные расстояния, полученные при P_0 больше некоторого критического $P_0^* \approx 1,5$ атм ($N \approx (2-3) \cdot 10^4$ атомов/кластер), выше которого z не зависит от P_0 , т.е. концентрация твердого раствора остается постоянной.

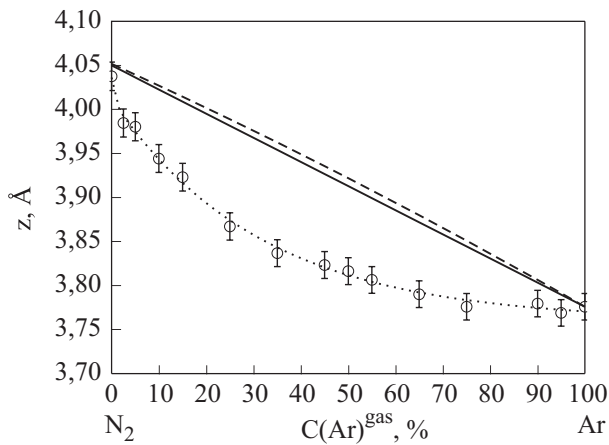


Рис. 1. Зависимость ближайшего межатомного расстояния z в кластерах от концентрации Ar в исходной газовой смеси Ar–N₂. Экспериментальные значения z , полученные по данным электронографии для области давлений 2–5,25 атм (○); значения z , рассчитанные в соответствии с правилом Вегарда (—); зависимость z в соответствии с моделью Пригожина (---). Мелкая пунктирная кривая проведена для лучшего визуального восприятия экспериментальных точек.

области экспериментальных параметров. Иными словами, при переходе ГЦК↔ГПУ система не распадается на два твердых раствора, как это происходит в массивных образцах [11,12].

Для зависимости, представленной на рис. 1, характерна еще одна особенность, состоящая в том, что экспериментальная кривая лежит гораздо ниже сплошной прямой, проведенной согласно известному правилу Вегарда, если считать концентрацию Ar в кластере такой же, как в газе. Отметим, что по электронографическим [13,14], а также рентгеновским [12] данным, относящимся, соответственно, к конденсированным пленкам и массивным образцам, концентрационная зависимость межатомного расстояния твердых растворов Ar–N₂ во всех случаях достаточно хорошо описывается «моделью среднего потенциала» Пригожина [15]. Значения z по Пригожину для растворов всех концентраций весьма близки к вегардовским, несколько превышая последние (см. рис. 1). Таким образом, результаты наших наблюдений дают основания утверждать о несоответствии между концентрационными составами кластеров и соответствующих газовых смесей.

Истинное содержание компонентов в кластерах нами устанавливалось путем переноса экспериментальных точек параллельно абсциссе на вегардовскую прямую. На рис. 2,а представлена полученная указанным способом зависимость процентного содержания аргона в кластерах от его концентрации в газовых смесях. Как видно на графике, количество аргона в кластерах всегда превосходит его содержание в газо-

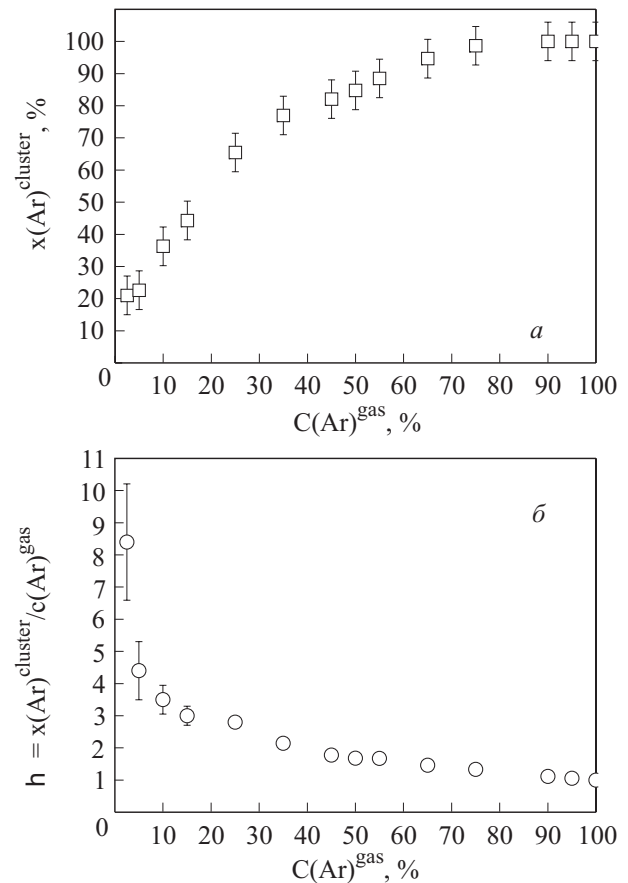


Рис. 2. Зависимость содержания Ar в кластерах от его концентрации в газовых смесях Ar–N₂: процентное содержание Ar в кластерах (а); коэффициент обогащения $\eta = x(\text{Ar})^{\text{cl}}/C(\text{Ar})^{\text{gas}}$ аргоном кластеров (б).

вой фазе. В тех случаях, когда концентрация аргона в исходных газовых смесях превышает 75%, формируются только кластеры практически чистого аргона. Для численной оценки превышения процентного содержания Ar в кластерах мы ввели коэффициент обогащения $\eta = x(\text{Ar})^{\text{cl}}/C(\text{Ar})^{\text{gas}}$, равный отношению концентрации Ar в кластерах к его концентрации в газовых смесях. На рис. 2,б дана зависимость коэффициента η от содержания Ar в газовой фазе. Как следует из данных на графике, обогащение кластеров аргоном резко возрастает по мере уменьшения его количества в газе. Так, при концентрации Ar в газовой смеси 65% — $\eta = 1,5$, для 10% — $\eta = 3,5$ и $\eta = 4,5$, если концентрация составляет 5%. Наши результаты можно сравнить с данными [5], где были проведены масс-спектрометрические измерения для смеси Ar–N₂ с одной концентрацией — 9% Ar. На рис. 5 этой работы видно, что коэффициент обогащения составляет 3,5–3,9, что очень хорошо согласуется с нашими данными. Предложенный нами метод является достаточно простым и надежным для определения абсо-

лотно содержания компонентов в смешанных кластерах в широком интервале их концентраций в газе.

Ранее эффект обогащения мы наблюдали для кластеров Ar-Kr и Ar-Xe, когда энергии парного взаимодействия атомов (т.е. теплота конденсации) Kr-Kr и Xe-Xe в несколько раз отличаются от энергии парного взаимодействия Ar-Ar. В нашем случае величины парного взаимодействия Ar-Ar и N₂-N₂ отличаются только на 27%. Тем не менее при малых C(Ar)^{gas} мы наблюдаем очень большое обогащение, соответствующее величине $\eta = 8-10$. Этот эффект весьма неожиданный и пока не находит окончательного объяснения. Возможно, при малых концентрациях Ar его конденсация стимулируется малыми зародышами N₂.

3.2. Особенности структурных состояний смешанных кластеров

Структура смешанных кластеров, как и однородных, изменяется с изменением их размера. В нашем случае единственным параметром, определяющим изменение размера агрегаций данного состава, являлось давление смеси на входе в сопло P_0 , так как величина $T_0 = 100$ К оставалась постоянной во всех экспериментах. На рис. 3 и 4 представлены в виде диаграммы структурные состояния смешанных кластеров в зависимости от суммарного давления P_0 и концентрационного состава газовой смеси (рис. 3) или кластеров (рис. 4). В последнем случае величину $x(\text{Ar})^{\text{cl}}$ определяли по вышеуказанной методике. Последовательность структурных состояний, реализуемых в гомоген-

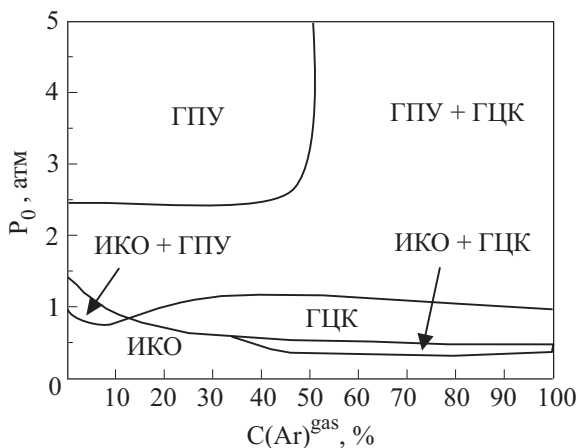


Рис. 3. Диаграмма структурных состояний в смешанных Ar-N₂ кластерах при $T = 40$ К для широкой области суммарных давлений газовой смеси P_0 0,25–5,25 атм и концентрации Ar в исходной газовой смеси. Кривые проведены по экспериментальным данным без их представления. Область давлений ниже 1,5 атм ($N \approx 5 \cdot 10^3$ атомов/кластер) соответствует изменяющемуся значению z , а область больших давлений — постоянному z при изменении давлений.

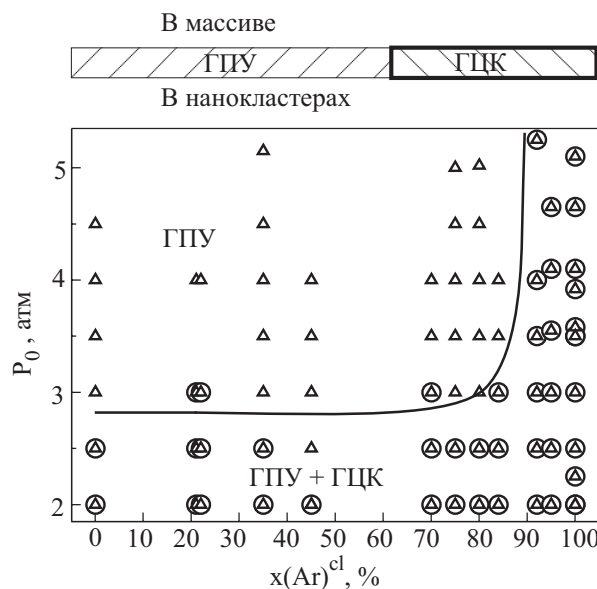


Рис. 4. Диаграмма структурных состояний в смешанных Ar-N₂ кластерах при $T = 40$ К в зависимости от концентрации Ar в кластерах и начальных давлений $P_0 \geq 1,5$ атм: экспериментально установленная ГПУ структура (Δ), ГЦК структура (\circ), сосуществование ГЦК + ГПУ структур (\odot). Сплошная линия разграничивает ГПУ и ГЦК + ГПУ области. В верхней части показан срез при 40 К диаграммы состояния массивных образцов Ar-N₂ по данным [11]. Сплошная линия на рисунке не является границей распада на два твердых раствора (см. текст).

ных кластерах азота и аргона, достаточно подробно описана и проанализирована в работах [16,17]. Здесь лишь напомним, что характерная для малых гомогенных кластеров икосаэдрическая структура (ИКО) преобразуется затем в ГЦК, за которой, в случае N₂, следует ГПУ (см. рис. 3 при $C(\text{Ar})^{\text{gas}} = 0$). В чистых кластерах Ar (см. рис. 3 при $C(\text{Ar})^{\text{gas}} = 100\%$) моно ГЦК структура, следующая после ИКО, наблюдается в достаточно широкой области размеров и только в агрегациях с $N \geq 1 \cdot 10^4$ атомов/кластер ($P_0 > 1$ атм) помимо ГЦК обнаруживаются следы ГПУ структуры. По мере увеличения числа атомов в кластере аргона количественный вклад ГПУ структуры возрастает, однако он всегда остается меньшим вклада ГЦК областей.

На рис. 3 построенные по нашим данным кривые структурных превращений для смешанных кластеров отражают сложную картину таких переходов в зависимости от содержания аргона в исходной газовой смеси. Эта сложность обусловлена тем, что при $P_0 < P_0^* \approx 1,5$ атм ($N \sim 10^4$ атомов/кластер для Ar и $\sim 10^3$ атомов/кластер для N₂), как говорилось выше, концентрация аргона в кластере не является равновесной и изменяется с давлением.

Если построить диаграмму структурных состояний для $P_0 > P_0^*$ (равновесный случай), то она будет иметь вид, представленный на рис. 4. Отметим, что рис. 4 от-

носится к случаю, когда начальная икосаэдрическая многослойная структура кластеров, содержащих несколько сот атомов, уже трансформировалась в кристаллическую. Со стороны азота структурные изменения в смешанных кластерах происходят подобно тому, как это имеет место в гомогенных кластерах N_2 . Так, в агрегациях чистого азота среднего размера $10^3 < N < 10^4$ (в области $P_0 = 2-2,7$ атм) сосуществуют две структуры (ГПУ + ГЦК), тогда как в крупных образованиях ($N > 1 \cdot 10^4$ атомов/кластер) наблюдается одна лишь ГПУ структура. Такой переход имеет место в смешанных кластерах в области $x(\text{Ar})^{\text{cl}} \leq 85\%$ (см. рис. 4). В области $x(\text{Ar})^{\text{cl}} > 85\%$ структурные состояния в смешанных кластерах такие, как и в чистых агрегациях аргона (ГЦК + ГПУ).

Полученную нами диаграмму структурных состояний интересно сравнить с фазовой диаграммой для массивных образцов $\text{Ar}-N_2$ при температуре 40 К, соответствовавшей температуре кластеров. Поскольку в нашем случае кластеры формируются из жидких капель, мы проведем сравнение с данными работы [11], где массивные образцы $\text{Ar}-N_2$ также выращивали из жидкой фазы*. В верхней части рис. 4 схематически (штриховыми линиями) показано горизонтальное сечение диаграммы состояния системы $\text{Ar}-N_2$ при $T = 40$ К из работы [11]. В соответствии с этими данными при увеличении концентрации Ar вплоть до 60% сохраняется ГПУ фаза, которая при больших концентрациях трансформируется в ГЦК с образованием межфазной границы и скачкообразным изменением межатомных расстояний. В случае кластеров картина иная. При небольших размерах кластеров ($P_0 = 2-2,5$ атм, несколько тысяч атомов/кластер) во всей области концентраций сосуществуют две структуры ГЦК и ГПУ. Количество последней возрастает с увеличением размера кластеров (увеличением давления). Отметим, что эта двухструктурная область не является зоной расслоения твердых растворов, а представляет собой сосуществование двухструктурных форм одного и того же раствора. Об отсутствии распада системы с появлением межфазной границы свидетельствует равенство значений межатомных расстояний в ГЦК и ГПУ структурах во всем концентрационном интервале при различных давлениях (см. выше и рис. 1). Для больших кластеров ($P_0 = 5$ атм, $N \approx 10^5$ атомов/кластер) мы не обнаружили, характерную для массива, чистую ГЦК структуру, а наблюдали или ГПУ, или ГПУ + ГЦК.

Сосуществование ГЦК и ГПУ структур мы ранее наблюдали в крупных кластерах чистого Ar [17]. Для

массивных образцов аргона ГПУ фаза не характерна и возникает как метастабильная. В результате даже сравнительно небольшие напряжения (пластическая деформация) приводят к ее исчезновению [18]. В свободных кластерах как чистого аргона, так и с N_2 примесью ГПУ фаза является столь устойчивой, что ее следы обнаруживаются после перехода из ГПУ в ГЦК область (см. рис. 4). Для чистого Ar в модели парного взаимодействия ГПУ структура энергетически несколько более предпочтительна, чем ГЦК структура. Устойчивость ГПУ структуры в свободных кластерах можно объяснить отсутствием деформаций (напряжений), обусловленных внешними факторами (подложка, стенки сосуда и т.д.). При этом возникновению ГПУ структуры способствует также следующее обстоятельство. Основным структурным нарушением в объеме свободных кластеров являются дефекты упаковки [19], которые фактически представляют собой зародыши ГПУ структуры. Кроме того, в смешанных кластерах $\text{Ar}-N_2$ добавка азота, для которого при $T = 40$ К стабильной является ГПУ структура, дополнительно способствует стабилизации этой фазы.

4. Выводы

Впервые в широком концентрационном интервале проведено детальное электронографическое исследование структуры смешанных кластеров, сформированных в изоэнтропийно расширяющихся сверхзвуковых струях газовых смесей $\text{Ar}-N_2$. Содержание компонентов в газовых смесях охватывало весь концентрационный интервал, при этом количество аргона в кластерах изменялось от 20 до 100%. Температура кластеров составляла ≈ 40 К.

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. В случае $\text{Ar}-N_2$ кластеров наблюдается эффект сильного обогащения конденсированной фазы аргоном — компонентом с более высокой температурой плавления. Предложен метод определения абсолютной концентрации компонентов в смешанных кластерах и показано, что степень обогащения кластеров одним из компонентов сильно зависит от концентрационного состава газовых смесей и при малых концентрациях аргона может достигать 10.

2. В смешанных кластерах $\text{Ar}-N_2$ фиксированного состава изменение размера стимулирует переход ГПУ–ГЦК без изменения межатомных расстояний. Переход между этими структурами принципиально отличается по своему характеру от перехода в массивных

* В работе [12] фазовая диаграмма $\text{Ar}-N_2$ определялась в других условиях. Массивные образцы $\text{Ar}-N_2$ выращивали конденсацией на подложку газовых смесей непосредственно в кристаллическую фазу.

растворах со скачкообразным изменением межатомного расстояния и образованием межфазной границы.

3. В смешанных кластерах Ar–N₂ имеет место неограниченная растворимость компонентов (отсутствует область сосуществования двух твердых растворов).

4. В отличие от массивных растворов в смешанных кластерах размером 10⁴–10⁵ атомов/кластер не наблюдается чистая ГЦК структура. В чистом виде ГЦК структура формируется в кластерах с числом атомов < 10⁴ в результате трансформации икосаэдрической структуры.

5. Характерной особенностью крупных Ar–N₂ кластеров является сосуществование ГЦК и ГПУ структур, причем количество последней возрастает с увеличением размера агрегаций. Такое же сосуществование характерно и для гомогенных кластеров аргона. При концентрации Ar менее 85 ат.%, как и в случае чистого N₂, наблюдается только ГПУ структура, что не характерно для чистых кластеров аргона. При концентрациях более 85%, даже в кластерах с числом атомов 10⁵, реализуется только смесь ГПУ и ГЦК структур. Указанные эффекты отражают особенности зарождения смешанных кластеров, а также их роста из свободных нанок капель в сверхзвуковых струях.

1. T.E. Gough, M. Mengel, P. Rowntree, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **83**, 4958 (1985).
2. 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).
3. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 1551 (2006).
4. А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 385 (2006).
5. E. Fort, F. Pradere, A. De Martino, H. Vach, and M. Châtelet, *Eur. Phys. J.* **D1**, 79 (1998).
6. G. Torchet, M-F. de Faraudy, and J. Loreaux, *J. Mol. Struct.* **485–486**, 261 (1999).
7. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
8. Е.А. Катрунова, А.П. Войтенко, Т.В. Добровольская, В.И. Яременко, Э.Т. Верховцева, *ИТЭ*, №3, 208 (1977).
9. O.F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972); O.F. Hagena, *Surf. Sci.* **106**, 101 (1981).
10. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004).
11. C.S. Barret and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **40**, 107 (1965).
12. Л.Д. Янцевич, А.И. Прохвятилов, И.Н. Крупский, А.С. Барыльник, *ФНТ* **12**, 300 (1986).
13. A.E. Curzon and M.J. Eastell, *J. Phys.* **4**, 689 (1971).
14. С.И. Коваленко, И.Н. Крупский, А.А. Солодовник, *ФНТ* **2**, 781 (1976).
15. I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, Amsterdam, North-Holland (1957).
16. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **31**, 1288 (2005).
17. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **3**, 529 (2005).
18. C.S. Barret and P. Haasen, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964), C.S. Barret and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **41**, 1078 (1964).

Structure of mixed clusters formed in supersonic jets of gas mixtures Ar–N₂

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

The electron diffraction study of substrate-free clusters formed from nanodrops in expanding supersonic jets of gas mixtures Ar–N₂ was carried out. The average characteristic size of the clusters was varied from 20 to 200 Å, the cluster temperature being 40 K. The argon content in the gas mixtures covered the whole concentration range. The experiments displayed the effect of argon enrichment of the mixed clusters Ar–N₂. A method of determining the absolute component concentration in clusters was proposed. For the first time, the structure of clusters was established as a function of their size and component concentration. The obtained diagram of structural states is compared with literature data for bulk samples grown from the liquid phase. It is found that with increase in cluster size there occurs a FCC–HCP transformation while with increase in argon concentration one can observe a HCP–HCP + FCC transformation, not revealed in bulk solutions. The mutual transformations of such structures in clusters occur without any change of interatomic distances.

PACS: **61.46.–w** Nanoscale materials; 81.10.Fq Growth from melts; zone melting and refining .

Keywords: mixed clusters, supersonic jet, solid solution, enrichment.