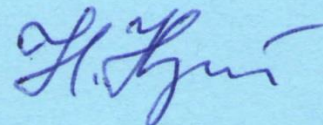


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. ВЕРКІНА**

КРАЙНІЮКОВА Ніна Василівна



УДК 539.216; 539.22; 548.5.01; 537.533.73

**КРІОГЕННІ НАНОСТРУКТУРИ У ВІДКРИТІЙ ТА ОБМЕЖЕНІЙ
ГЕОМЕТРІЇ: ВПЛИВ НАНОРОЗМІРУ НА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі структурних досліджень твердих тіл при низьких температурах та відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико–технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

Офіційні опоненти:

доктор фізико–математичних наук, професор,
член–кореспондент НАН України
Притула Ігор Михайлович,
Інститут монокристалів НАН України, м. Харків,
директор;

доктор фізико–математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович,
Національний технічний університет «ХПІ»
МОН України, м. Харків,
завідувач кафедри фізики металів та
напівпровідників;

доктор фізико–математичних наук, професор
Бойко Юрій Іванович,
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна МОН України, м. Харків,
заступник завідувача кафедри фізики кристалів.

Захист відбудеться « 11 » травня 2021 року о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико–технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико–технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України (61103, м. Харків, пр. Науки, 47).

Автореферат розісланий « 07 » квітня 2021 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03
кандидат фізико–математичних наук



О. І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На протязі кількох десятиліть дослідження наноструктурованих об'єктів таких, як вільно сформовані кластери з різноманітних речовин, кераміки, повністю або частково впорядковані наносистеми, наприклад, такі, які застосовуються у вигляді плівок у мікроелектроніці і багатьох функціональних приборах, сорбовані у пористих матеріалах речовини та їх багатобічне використання входять до категорії найактуальніших тем сучасної фізики твердого тіла. Геометрично–просторова обмеженість нанооб'єктів у поєднанні з різними типами міжатомної взаємодії як всередині нанооб'єктів так і з зовнішнім середовищем створюють широкий спектр нових властивостей, принципово відмінних від об'ємної поведінки окремих компонент наносистем. Просторова обмеженість реалізується за допомогою як поверхонь, так і границь між однотипними доменами або компонентами, які утворюються або з різних речовин, або різних фаз одного матеріалу, а також за допомогою стінок у пористих матеріалах, якими є карбонові стільники, вперше синтезовані автором дисертації. Тому вивчення поверхонь та границь розділу нанокомпонент є принципово важливим для розуміння багатьох властивостей таких об'єктів та їх цільового створення як для наукових досліджень, так і для багатьох застосувань.

Оскільки властивості будь–яких твердотільних об'єктів, у тому числі нанорозмірних, передусім тісно пов'язані зі структурою і структурними перетвореннями у них, то саме вивченню структур нанооб'єктів та перетворень між наноструктурами, зокрема з метою їх цілеспрямованого створення, і присвячено основну частину цієї дисертаційної роботи. І якщо структури переважної більшості масивних кристалів загалом вже досить добре вивчено, то пошук і аналіз структурних особливостей нанооб'єктів відкриває практично безмежне поле як для наукових досліджень, так і для багатобічних застосувань, у тому числі високотехнологічних, оскільки принципово можливим стає цілеспрямоване створення наноструктур з керованими властивостями у нанорозмірному діапазоні.

Затверділі гази є відомими модельними об'єктами, які створюють унікальну перспективу перевірки дуже широкого класу моделей і концепцій, у тому числі стосовно наноструктур, завдяки відносній простоті міжатомної взаємодії і можливості застосування парних потенціалів. Вони також дають змогу зробити перші кроки у напрямку досягнення кращого розуміння змін у поведінці нанооб'єктів, коли міжатомна взаємодія ускладнюється, наприклад, при переході від більш простих атомарних нанокластерів, побудованих з інертних газів, до більш складних молекулярних об'єктів. Нанокластери затверділих газів можуть бути цікавими і самі по собі, оскільки, як відомо, багато космічних об'єктів таких, як деякі планети, їх супутники і відповідно атмосфера навколо них, астероїди, а також дуже розповсюджений у міжпланетному чи галактичному просторі так званий космічний пил побудовано саме з таких матеріалів, що впливає як на астрономічні спостереження, так і можливості освоєння космічного простору. Тому вивченню кластерів затверділих газів як у вільному стані, так і у сорбованому у карбонових стільниках, присвячено значну увагу у дисертації. У випадку нанопористих матеріалів хімічно нейтральні гази є також ідеальними інтеркалянтами для вивчення

структури і сорбційних властивостей пористих середовищ, оскільки відповідний аналіз може бути зроблений не інвазійно, тобто без будь-якого руйнування об'єкту, який вивчається.

Карбонові стільники є новим нанопористим вуглецевим матеріалом, вперше синтезованим автором дисертації, а також першою синтезованою тривимірною комірковою структурою, яка є водночас і рекордно легкою, і ємною для насичення різними матеріалами, оскільки стінки комірок сформовано лише з одного шару графену. Це дає можливість створення дуже широкого спектру різних композитів з унікальними механічними, каталітичними, оптичними, електрофізичними, магнітними, зворотно сорбційними властивостями, останнє є важливим, наприклад, для побудови паливних елементів.

На відміну від керамік з їх багатofункціональними можливостями, що складаються з неупорядкованих елементів, наноструктуровані поверхні перовскітів, один з яких – монокристалічний титанат стронцію досліджується у цій роботі, створюють можливості побудови впорядкованої і керованої архітектури у нанорозмірному діапазоні для застосування у мікроелектроніці, ємних накопичувачах інформації, сенсорах і перемикачах, тощо.

Актуальність представленої роботи обумовлена необхідністю фундаментального всебічного розуміння базисних принципів побудови нанооб'єктів, впливу їх структури на фізичні і хімічні властивості матеріалів, які створюються на основі нанокомпонент, зокрема у карбонових стільниках, де формуються специфічні нанокомпозити. Важливими є також базисні засади можливих перетворень у системах, побудованих з нанорозмірних формувань, в залежності від впливу навколишнього середовища, а також умови стабілізації або, навпаки, керованої дестабілізації окремих структурних реалізацій для пошуку нових фізичних станів або властивостей матеріалів, які створюються на основі нанокомпонент. Розв'язання таких проблем має принципово важливе значення не тільки для вивчення нанооб'єктів, а і для їх багатобічного застосування, наприклад, у якості будівельних наноблоків у високотехнологічних пристроях для електроніки, оптики, (нано)медицини, тощо, з керованою архітектурою, з використанням, наприклад, впорядкованих наноструктур на поверхнях монокристалів типу перовскітів.

Таким чином, актуальність дисертаційної роботи обумовлена важливістю проблеми формулювання основних принципів побудови наноструктурованих об'єктів та станів з прогнозованими властивостями та необхідністю експериментальної перевірки цих принципів і властивостей з метою подальшого цілеспрямованого створення і використання наноструктур як для наукових цілей, так і для багатобічних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано у відділі структурних досліджень твердих тіл при низьких температурах та відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України в межах тематичних планів інституту та згідно з відомчими тематичними програмами Національної академії наук України:

«Безладдя у кріо кристалах» (номер державної реєстрації 0196U002950, термін виконання 1996–2000 рр.);

«Квантові ефекти в криюкрсталах» (номер державної реєстрації 0100U006273, термін виконання 2001–2003 рр.);

«Низькотемпературна динаміка простих молекулярних твердих тіл» (номер державної реєстрації 0104U003038, термін виконання 2004–2006 рр.);

«Молекулярні тверді тіла і наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U000941, термін виконання 2007 р.);

«Кооперативні та розмірні ефекти у наноструктурах з ван-дер-ваальсовими і водними зв'язками» (№ державної реєстрації 0107U000950, термін виконання 2008–2011 рр.);

«Структура і низькотемпературні фізичні властивості молекулярних кристалів і вуглецевих наносистем» (№ державної реєстрації 0112U002634, термін виконання 2012–2016 рр.);

«Низькотемпературні властивості насичуваних вуглецевих наносистем, домішкових молекулярних твердих тіл та криюкрсталив» (№ державної реєстрації 0117U002293, термін виконання 2017–2021 рр.)

та в рамках конкурсних проєктів:

«RHEED study of perovskite surfaces» (грант Міжнародного наукового фонду (МНФ) U9P000 та грант U9P200 зі спільного фонду Уряду України та МНФ, термін виконання 1996–1998 рр.);

«Clusters of solidified gases» (у співпраці з Університетом Твенте (Нідерланди) грант НАТО PST-CLG974849, термін виконання 1999–2001 рр.);

«Низькотемпературні характеристики та ab initio розрахунки аномальної поведінки структурних, люмінесцентних та провідних властивостей поверхонь перовскітів ABO_3 » (спільний науково-дослідний проєкт з латвійським університетом (Рига, Латвія), договори з Міністерством освіти та науки України № М/51–2019 та № М/22–2020, номери державної реєстрації 0119U101820 та 0120U103279 відповідно, термін виконання 2019–2020 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Метою* дисертації є встановлення взаємозв'язку між розмірами наноструктурованих об'єктів та їх властивостями: структурою, фазовими станами і перетвореннями у атомних та молекулярних наносистемах, особливостями формування і сорбційними спроможностями карбонових стільників, а також вивчення впливу геометрично-просторової обмеженості на характеристики поверхонь затверділих газів і перовскітів.

Мета роботи та поточний стан проблем, які вивчалися, визначили наступні конкретні *завдання досліджень*, які були виконані:

- Відтворити повну теоретичну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів у широкому діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів та експериментально дослідити і проаналізувати відповідність теоретичного передбачення послідовності структур атомарних нанокластерів у експериментально досяжних інтервалах розмірів.
- Встановити структурні особливості поверхонь молекулярних кристалів з нецентральною взаємодією та їх вплив на структуру тривимірних нанокластерів, а також провести порівняння з відомими експериментальними даними.

- Вивчити механізми перетворень між ОЦК, ГЦК і ГЦУ структурами і розглянути можливість формування проміжних фаз у таких перетвореннях, а також вивчити теоретично у рамках квазігармонічного наближення проблему поверхневої стабільності затверділих інертних газів.
- Дослідити еволюцію макроскопічних ансамблів нанокластерів аргону, сформованих у надплинному гелії, за межами гелієвого середовища рентгенівським методом з використанням моделювання структур.
- Провести експериментальне дослідження нанокластерів істотно квантового об'єкту дейтерію, зануреного у надплинний гелій, методом нейтронної дифракції з використанням відповідних структурних моделей.
- Методом THEED знайти і вивчити умови, специфічні для нанокластерних систем, для реалізації найбільш енергетично вигідних структур у закису азоту (N_2O) з сильною нецентральною взаємодією асиметричних молекул, теоретично передбачених, але не спостережених у масивних кристалах.
- Провести порівняльний аналіз методами THEED і RHEED структурної релаксації на поверхнях атомарних і молекулярних затверділих газів, а також модельного перовскіту $SrTiO_3$ з метою встановлення впливу на характер релаксації типу міжатомної взаємодії.
- Провести пошук і проаналізувати можливості отримання пористих вуглецевих структур.
- Використовуючи метод THEED, дослідити сорбційні спроможності нових отриманих пористих вуглецевих структур, використовуючи інертні гази Ar, Kr, Xe та CO_2 у якості інтеркалянтів.

Об'єктом дослідження є процеси і механізми формування наноструктур затверділих газів, вільних або на підкладці, пористих стільникових структур вуглецю, вперше синтезованих автором дисертації, та наноструктур газів, які сорбовані у таких карбонових стільниках, а також наноструктурні особливості поверхонь як затверділих газів, так і монокристалічного перовскіту титанату стронцію.

Предметом дослідження є вплив нанорозмірності на структуру кріокластерів, специфічність формування рівноважних фаз та переходів між фазами у ансамблях нанокластерів, на структуру карбонових стільників і процеси сорбції газів у них, а також вплив геометрично–просторової обмеженості на властивості поверхонь затверділих газів та перовскітів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених в дисертаційній роботі завдань було розроблено та застосовано ряд нових експериментальних методів та теоретичних підходів. Автором дисертації вперше запропоновано метод синтезу вуглецевих стільників і методика сорбційного поглинання газів у таких стільниках. Також було імплементовано низькотемпературну версію дифракції швидких електронів на відбиття, яка дала змогу вперше отримати у експерименті повну проекцію квазідвовимірної поверхневої оберненої решітки від атомно–гладких монокристалічних зразків. Автором дисертації у співавторстві з голландським вченим Б.В. ван де Ваалем вперше запропоновано метод аналізу структур квазікристалічних кластерів з осями симетрії п'ятого порядку з урахуванням

розподілу кластерів за розмірами і впливу розміру на структуру кластерів. Дисертантом також розроблено квазігармонічний підхід у обчисленні поверхневої і об'ємної енергії, релаксації і стабільності кристалів затверділих інертних елементів в залежності від температури. Основними експериментальними методами для вивчення структури були дифракція швидких електронів на проходження (THEED) через тонкі зразки або на відбиття (RHEED) від атомно-гладких монокристалічних поверхонь, які було застосовано з використанням оригінального гелієвого кріостату, створеного автором дисертації, у ФТІНТ ім. Веркіна НАН України (Харків, Україна), та метод рентгенівського синхротронного опромінювання кластерів, стабілізованих у надплинному гелії (у Брукхевені, США). Експерименти з вивчення кластерів дейтерію проводилися на нейтронному джерелі (Гренобль, Франція). Структура вуглецевих стільників додатково визначалась методом трансмісійної високороздільної електронної мікроскопії (ТЕМ) у НТУ «ХП» (Харків, Україна).

Наукова новизна отриманих результатів. Абсолютна більшість результатів, які наводяться в дисертаційній роботі, є оригінальною і новою. Головні результати дисертації наведено нижче:

1. Вперше відтворено повну теоретичну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів в широкому діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів, в якій показано перевагу декаедрів над ікосаедрами при розмірах кластерів N більших ніж ~ 2000 атомів (*а не ГЦК кластерів, як вважалося раніше*). Експериментально підтверджено, що структура нанокластерів благородних газів розміром 5 – 6 нм, стабілізованих у надплинному гелії, відповідає теоретичному передбаченню формування нанокластерів з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри та декаедри у відповідних інтервалах розмірів.

2. Вперше в послідовність атомарних нанокластерів в залежності від розміру введено оптимізовані ГЦУ кластери, що дало змогу теоретично встановити, що при розмірах кластерів $N \sim 10^5$ атомів переважною стає саме ГЦУ структура у відповідності з прямими теоретичними передбаченнями (*а не ГЦК, як вважалося раніше*). Вперше експериментально показано, що при еволюції макроскопічних ансамблів попередньо ізольованих нанокластерів аргону, при їх подальшому сплавленні, структура кластерів аргону перетворюється з ГЦК на ГЦУ у низькому вакуумі (*а не лише при великих тисках, як вважалося раніше*).

3. Вперше експериментально виявлено, що кластери суттєво квантового об'єкту дейтерію з числом молекул $N < 300$, занурені в надплинний гелій, втрачають свою стабільність при температурах, близьких до λ точки, а найменші кластери розміром меншим ніж 100 молекул є нестабільними навіть у основному стані. Виявлений ефект пояснюється великими нульовими коливаннями молекул дейтерію.

4. Вперше досліджено релаксацію поверхневих структур азоту і окису вуглецю в залежності від відстаней між площинами на поверхні, яка показала дуже низьку імовірність формування великих кластерів азоту з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри і декаедри. Цей висновок підтверджується відомими експериментами, у яких найбільші ікосаедри з азоту мають розміри лише 150–200 молекул, а декаедри взагалі не формуються.

5. Вперше вдалося реалізувати у експериментах з нанокластерними низькотемпературними конденсатами N_2O на підкладці формування найбільш

енергетично вигідної і впорядкованої по асиметричних кінцях лінійних молекул структури, яка ідентифікована як $P2_13$, енергетичну вигідність якої було передбачено теоретично, але вона не спостерігалася у об'ємних зразках через великі потенціальні бар'єри, які можуть бути усунені у нанокластерних системах.

6. Вперше знайдено два принципово різні типи аморфних станів у низькотемпературних конденсатах закису азоту N_2O з асиметричними молекулами, один з яких є подібним до замороженої рідини, а другий є полікластерною формацією.

7. Вперше отримано у експерименті RHEED повний образ квазідвовимірної оберненої поверхневої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних до монокристалічних поверхонь і модульованих за товщиною. Ця розробка дозволила вперше виявити ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні у першій площині незбуреного кристалу $SrTiO_3$ в інтервалі температур 5 – 300 К, який посилюється при зниженні температури.

8. Вперше синтезовано вуглецеву стільникову структуру з низькою густиною, отриману з сублімованого у вакуумі графіту, у якій стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену. Ця структура базується у основному на найбільш стабільній конфігурації вуглецю sp^2 , але, як показано теоретично, має міжатомні зв'язки sp^3 вздовж ліній з'єднання між каналами.

9. Вперше встановлено, що насичення нової коміркової вуглецевої структури – карбонових стільників навіть важчими інертними газами Kr і Xe при температурі, близькій до їх сублімації в вакуумі, є рекордно високим і становить 4–7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці.

10. Вперше виявлено двоступеневий характер десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників, що пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких і широких каналах, а також встановлено, що завдяки сильному зв'язуванню зі стінками каналів десорбція CO_2 зі стільникової структури не завершується навіть при температурі майже втричі вищій, ніж температура сублімації з плоских підкладок у вакуумі.

Практичне значення одержаних результатів. Теоретичні висновки стосовно формування структур з осями симетрії п'ятого порядку таких, як ікосаедри і декаедри, є справедливими для великого класу одноатомних речовин, які мають у об'ємі щільноупаковані структури, і можуть бути до них застосовані, як і методика створення об'ємних кількостей нанокластерів при інжекції розбавлених сумішей у надплинний гелій. Вивчення процесів часткового сплавлення кластерів з початково накопиченою поверхневою енергією у їх ансамблях при підвищенні температури може зробити керованим створення нових матеріалів, значно легших порівняно з масивними кристалами і одночасно все ще поверхнево активних. Це є можливим, оскільки при з'єднанні наночастинок мають залишитися вільними канали у агрегаціях. Такі агрегації важливі для застосувань у медицині для створення ліків, які легко розчинюються у організмі або відповідних рідинах, або для створення матеріалів, легших і стійкіших порівняно з їх масивними аналогами, або у каталізі чи побутовій хімії.

При вивченні низькотемпературних конденсатів закису азоту знайдено два принципово різні типи аморфних станів, один подібний до замороженої рідини, а

другий є полікластерною формацією, остання стабілізується завдяки великим бар'єрам щодо переверотів молекул, які відмежовують різні метастабільні стани у сусідніх нанодоменах. Такі формації можуть бути передбаченими і цілеспрямовано створюватися у подібних об'єктах, наприклад, у кераміках.

Розгляд впорядкованих нанокластерних формувань на монокристалічних поверхнях перовскітів вказує на можливість створення регулярних доменів, наприклад, сегнетоелектричних, для застосувань у мікроелектроніці або у блоках пам'яті, коли потрібна керована архітектура у нанорозмірному діапазоні.

Карбонові стільники, вперше синтезовані автором дисертації, мають дуже широкий спектр потенційних застосувань, які вже передбачено у великій кількості статей, присвячених цьому об'єкту: накопичення водню у паливних елементах, молекулярні сита, поглиначі механічної енергії, накопичувачі енергії у вигляді Li(Na) батарей чи суперконденсаторів, різноманітні композити з матрицями з таких стільників, тощо. Передбачено також унікальні електрофізичні і навіть магнітні властивості.

Особистий внесок здобувача. За темою дисертації опубліковано 23 статті, з них 9 статей [1, 2, 3, 6, 7, 9, 10, 19, 20] без співавторів. Частина публікацій, які складають зміст дисертації, виконано у співавторстві, але в усіх наведених роботах [1–38] здобувач або формулював задачу особисто, або брав безпосередню участь у постановці задачі, плануванні і проведенні експериментів, відігравав вирішальну роль у обробці їх результатів і інтерпретації експериментальних даних, написанні статей та виконав усі обчислення у теоретичних роботах без співавторів.

Експерименти з дифракції швидких електронів на проходження, включно з підготовкою експериментальних зразків, результати яких представлено в роботах [2, 5, 6, 13, 14, 18–22, 28–34], та їх аналіз виконано автором самотійно. Експерименти з дифракції швидких електронів на відбиття від монокристалічних поверхонь, представлені в роботах [15–17, 36–38], виконано спільно зі співавторами В.В. Буцьким або В.О. Гамалієм, а їх аналіз виконано дисертантом самотійно за винятком робіт [15, 36], де В.О. Гамалій приймав участь у аналізі. Трансмисійні електронномікроскопічні дослідження, описані у роботі [18], виконано співавтором Є.М. Зубаревим, але приготування зразків досліджуваних вуглецевих стільників, низькотемпературні дифракційні експерименти з сорбції газів та аналіз цього експерименту проведено дисертантом самотійно. Експерименти на синхротронному джерелі рентгенівського випромінювання (Брукхевен, США), які описано в роботах [4, 11, 24–26], проведено співавторами – групою Нобелівського Лауреата Девіда Лі. Дисертантом виконано аналіз дифракційних даних, отриманих у цих експериментах, який мав вирішальне значення для формулювання висновків цих робіт. Проведений аналіз передбачав моделювання квазікристалічних кластерів для порівняння з експериментальними спостереженнями з використанням методики, розробленої у співавторстві [5] з голландським вченим Б.В. ван де Ваалем. Те ж стосується і експериментів, описаних у роботі [12] і проведених на нейтронному джерелі (Гренобль, Франція) співавторами В.Б. Єфімовим і Л.П. Межовим–Дегліним; у цій роботі автор дисертації провела аналіз даних з відповідним моделюванням, який теж мав вирішальне значення для формулювання висновків роботи. Спектроскопічні дослідження у роботі [14] виконано співавтором з Алмати

А.С. Дробишевим. А спектроскопічне раманівське вивчення поверхонь титанату стронцію у роботі [15] здійснено співавтором О.В. Песчанським. Суто теоретичні роботи [1, 3, 7–10, 27], а також теоретичні розрахунки у роботах [2, 4, 6, 11], які використані у поєднанні з експериментом, було проведено чисельним методом або аналітично автором дисертації самостійно. У роботі [21] дисертантом написано розділи 1–5, а співавторами розділ 6. Обговорення результатів досліджень проводилося спільно зі співавторами робіт.

У даній дисертації автором сформульовано та обґрунтовано всі висновки, узагальнення та положення усіх розділів дисертації. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів роботи. Результати роботи були представлені на багатьох вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, у тому числі:

- 21st International Conference on Low Temperature Physics (Czech Republic, Prague, August 8–14, 1996);
- 6-th International Symposium on Trends and New Applications of Thin Films (TATF'98) (Germany, Regensburg, March 6-11, 1998);
- 9-th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (Switzerland, Lausanne, September 1-5, 1998);
- 4-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2002) (Germany, Freising, October 27-31, 2002);
- European Vacuum Conference, 2nd Annual Conference of the German Vacuum Society (EVC 2003) (Germany, Berlin, June 23-26, 2003);
- 24-th International Conference on Low Temperature Physics (USA, Orlando, Florida, August 10-17, 2005);
- 13-th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (Sweden, Göteborg, July 23-28, 2006);
- MAR07 Meeting of The American Physical Society (USA, Denver, Colorado, March 5–9, 2007);
- 8-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2010) (Russia, Chernogolovka, July 26-31, 2010);
- 9-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2012) (Ukraine, Odessa, September 2-8, 2012);
- 11-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2016) (Finland, Turku, August 18-24, 2016);
- 12-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2018) (August 26-31, 2018, Poland, Wrocław/ Wojanów);
- European Material Research Society (EMRS) 2019 Fall Meeting (Poland, Warsaw, September 16-19, 2019);
- International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low Temperature Physics (CMLTP'2020) (Ukraine, Kharkiv, June 8-14, 2020);
- Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2020) (Lithuania, Vilnius, November 23-26, 2020).

Всі результати, викладені в дисертації, доповідалися і обговорювалися на наукових семінарах ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАН України.

Публікації. Результати досліджень опубліковано у 23 статтях у провідних рецензованих вітчизняних і іноземних журналах [1–23], з них 9 статей без співавторів, і в 15 тезах доповідей на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях [24–38].

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 322 найменування. Дисертація містить 81 рисунок и 9 таблиць. Додаток А (список публікацій здобувача) займає 5 сторінок. Обсяг основної частини – 269 сторінок. Повний обсяг – 330 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В **анотації** стисло сформульовано мотивацію роботи, представлено короткий опис розділів дисертації, перелічено основні результати дослідження та відзначено їх наукову новизну та практичне значення, а також додано список публікацій здобувача за темою дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету і завдання дослідження, які вирішувались, підсумовано головні результати, розглянуто їх наукову новизну та практичне значення, а також визначено особистий внесок дисертанта. Наведено інформацію про апробацію результатів, які були отримані у дисертаційній роботі, на наукових конференціях та симпозіумах, переважно міжнародних. Представлено дані про структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації «Структура нанокластерів затверділих газів» присвячено теоретичному і експериментальному дослідженню структур нанокластерів атомарних і молекулярних кріоцисталів з метою відтворити повну теоретичну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів у широкому діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів, вивчити можливість появи подібних структур у молекулярних системах та провести порівняння з експериментальними даними. Вказаний аналіз має універсальне значення не тільки для затверділих газів, але і для багатьох речовин, які мають у твердому стані щільноупаковані структури.

У цьому розділі представлено результати розрахунків енергетики атомарних багаторазово здвійникованих частинок (БЗЧ), таких як ікосаедри (ісо) і декаедри (dec) з осями симетрії п'ятого порядку, а також гранецентрованих кубічних (ГЦК) та гексагональних щільноупакованих (ГЦУ) нанокристалів (Рис. 1) в інтервалі розмірів від 13 до ~ 45000 атомів, обчислення були виконані із застосуванням парних потенціалів Леннард–Джонса. Ці дані екстрапольовано до 10^5 атомів. Був суттєво розширений інтервал розмірів порівняно з попередніми дослідженнями, який, як правило, не перевищував 10^4 атомів. Включено до розгляду оптимізовані за формою ГЦУ кластери у глобальний енергетичний аналіз, які не вивчалися раніше у відношенні до нанорозмірних формувань інертних газів, що породило нове розуміння основної проблеми ГЦК/ГЦУ. Ця проблема може бути сформульована як протиріччя між чітким теоретичним прогнозуванням формування ГЦУ у важких кристалах благородних газів (неону, аргону, криптону, ксенону) та очевидним експериментальним фактом спостереження абсолютно домінуючої ГЦК структури.

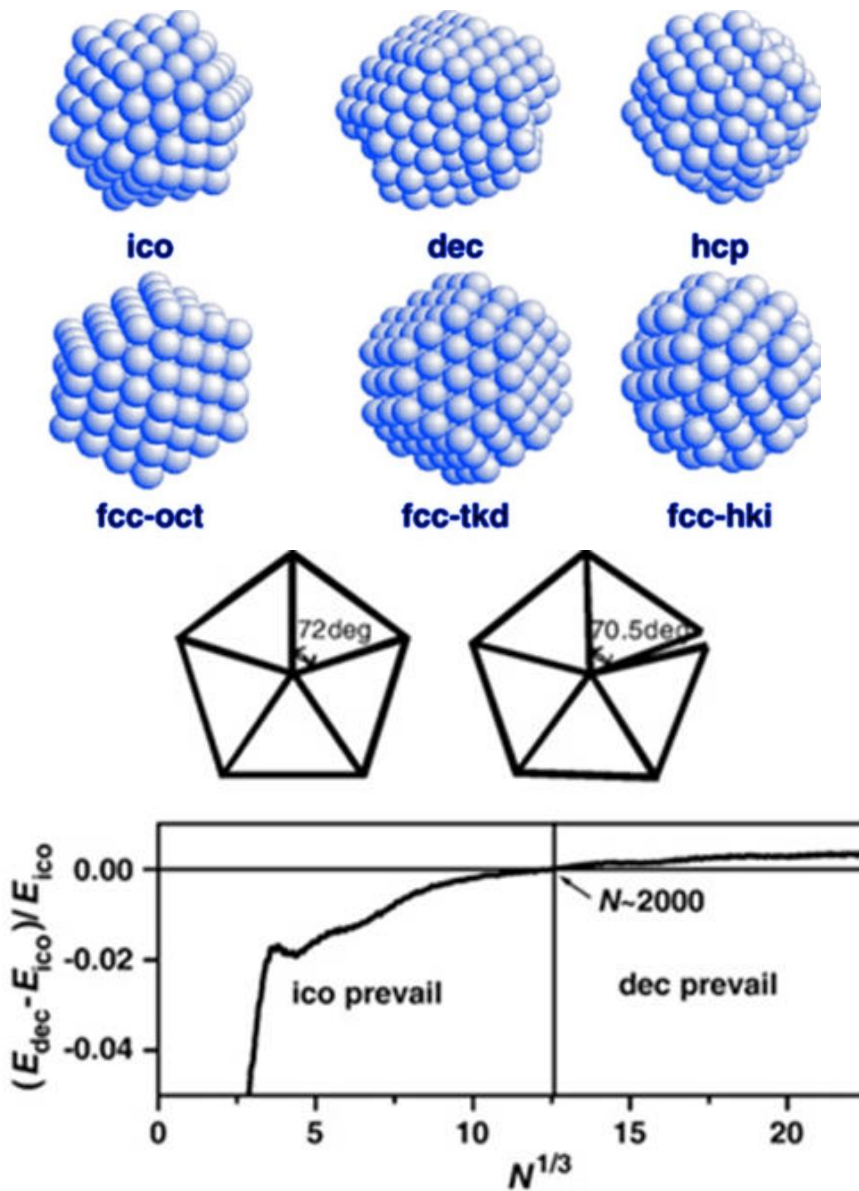


Рис. 1. Приклади кластерів, які сформовано з трьох оболонок: ікосаедр Маккея (ico), декаедр Маркса (dec), ГЦУ (hcp) і ГЦК кластери у різних формах (oct, tkd, hki) (зверху). Невідповідність кута між двійниками в області симетрії 5-го порядку та відповідними площинами в ідеальних тетраедрах, що є причиною виникнення деформацій у БЗЧ, та відносні відмінності загальної енергії кластерів між ікосаедрами та декаедрами в залежності від розміру N (знизу).

Енергетичні переваги БЗЧ впливають з вимоги мінімальної поверхневої енергії, яка визначає процеси росту у обмеженій геометрії. У послідовності ico – dec – ГЦУ зростає поверхнева енергія малих частинок, яка залежить від виходу на поверхню певних кристалографічних площин. Тільки на поверхнях ікосаедрів реалізовано виключно найвигідніші з точки зору енергетики площини (111) (поверхневі атоми мають у цій площині 9 найближчих сусідів). На поверхнях декаедра домінують (111) площини з меншим додаванням площин (100) (з 8 найближчими сусідами), які співіснують. Але деформації, які виникають навколо осей симетрії п'ятого порядку (див. Рис. 1), і зростають з розміром кластера, роблять такі структури не вигідними для великих N . В розрахунках розглянуто різні способи оптимізації форми кластерів, зокрема проведено порівняння зі сферичними частинками, а також вплив на енергетику кластерів експериментальних умов таких, наприклад, як заповненість зовнішніх оболонок кластерів, що впливає на спостереження певних структур. Відзначено також, що різні структури формуються лише на стадії росту кластерів, а структурних перетворень між різними симетріями у ізольованих кластерах не відбуваються, оскільки існують великі бар'єри, які розділяють такі структури. Верхню межу стабільних БЗЧ було оцінено близько $N \sim$

10^5 атомів, тоді як для більших розмірів лише кластери ГЦУ є найбільш енергетично вигідними. Цей результат є принципово новим, оскільки у попередніх роботах прогнозувався перехід до ГЦК симетрії при розмірах $N \sim 10^5$ атомів. БЗЧ складаються з фрагментів ГЦК і часто приписуються ГЦК структурі через їх візуальну схожість у дифракційних експериментах, що призводить до певної плутанини.

Розглянуті закономірності формування різних структур кластерів було вивчено у експериментах на нанокристалічних зразках затверділих газів Ne, Ar, Kr, отриманих методом впорскування дуже розбавлених сумішей цих речовин з гелієм у надплинний гелій, використовуючи синхротронне рентгенівське випромінювання у Брукхевені, США. Таке середовище дозволило стабілізувати кластери досліджуваних речовин, які формуються спочатку у холодному газоподібному гелії у вигляді крапель рідини, а потім швидко замерзають, зберігаючи майже сферичну форму.

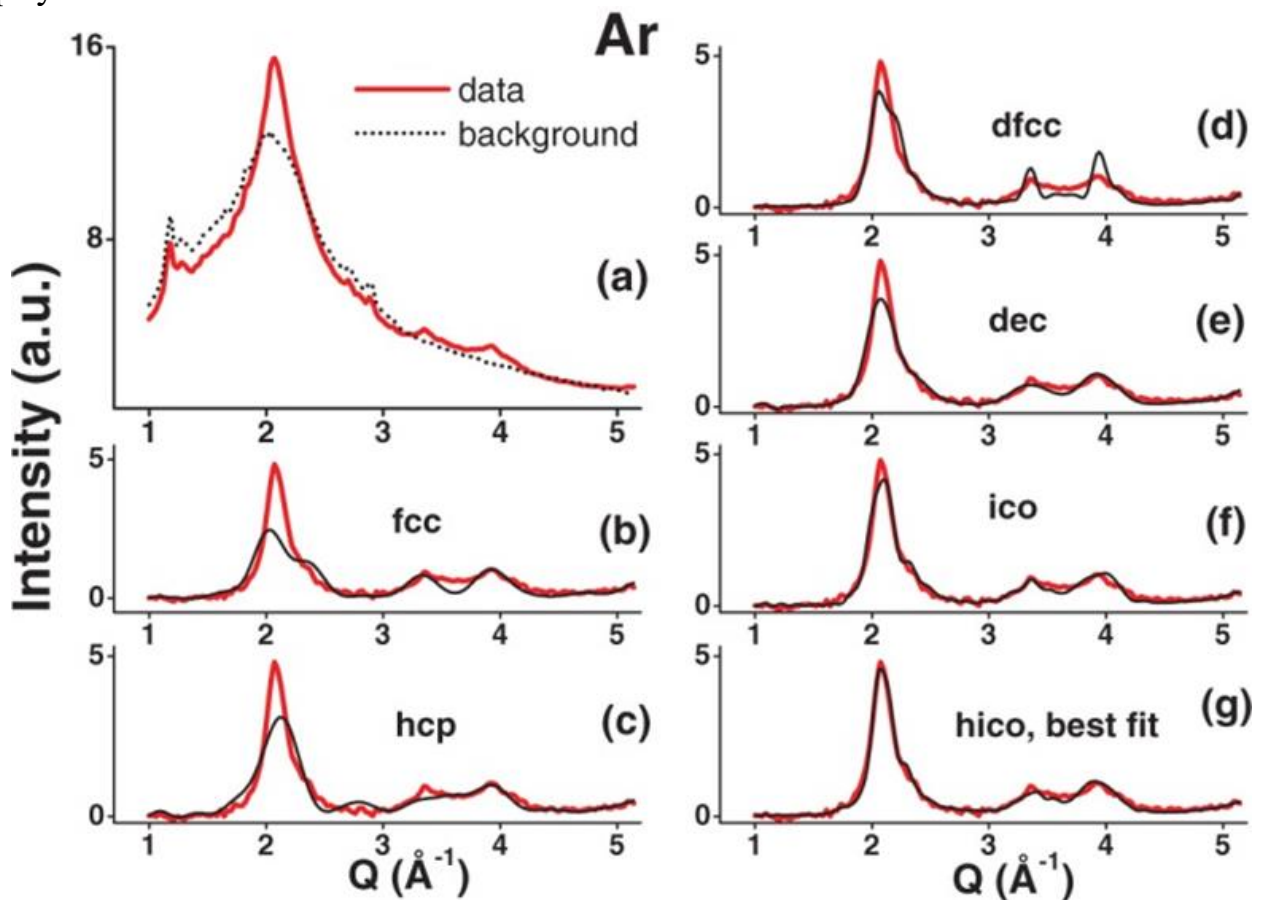


Рис. 2. Картини рентгенівської дифракції для зразка Ar (a). Сигнал від аргону із фоном, який віднімається (червоні лінії), і найкращі модельні розрахунки (чорні лінії) для ГЦК (b), ГЦУ (c), dfcc (d), dec (e), ico (f) та hico (g).

Для визначення атомної структури зразків були виконані розрахунки дифракційних картин для декількох параметризованих структурних моделей, які порівнювалися з експериментом за допомогою спеціальної процедури підгонки з застосуванням фактору достовірності (Рис. 2). Було розглянуто пробні моделі, які містять у собі різні типи кластерів: (i) ідеальні ГЦУ і ГЦК, (ii) частинки dfcc, які є

по суті ГЦК з багатьма дефектами пакування та (iii) БЗЧ, які включають ісо, дес, а також гексагональні ікосаедри (hісо). Частинки hісо отримуються з ідеальних ісо шляхом додавання ГЩУ–подібного шару над усіма гранями (111) ікосаедру, що робить ікосаедри більш сферичними; вони також відомі як частинки анти–Маккея (стосовно процедури підгонки див. розділ 4).

Найкращої відповідності експерименту і розрахунків було досягнуто саме для кластерів hісо з осями симетрії п'ятого порядку і розміром $N \sim 3500$ атомів, близьким до передбаченого теорією, які отримуються у об'ємній кількості у добре контрольованому середовищі. Різні хімічні види, в тому числі стабільні зовні рідкого гелію, можуть бути використані для підготовки подібних зразків. Це відкриває нові можливості для створення і фундаментального дослідження наночастинок.

Було встановлено, що головним фактором при формуванні нанокластерів інертних газів є вимога мінімального значення поверхневої енергії, що досягається за рахунок переважного виходу на поверхню найбільш вигідної площини (111) порівняно з менш щільною (100). Тому при розгляді найпростіших молекулярних кластерів N_2 і CO саме цю вимогу було розглянуто спочатку теоретично для з'ясування особливостей структур кластерів цих об'єктів, а потім результат порівнювався з результатами експерименту. Кристали азоту і окису вуглецю у об'ємі формують так звану решітку *Pa3*, яка є кубічною з 4 молекулами на елементарну комірку та з осями молекул, орієнтованими вздовж чотирьох просторових діагоналей куба зі стороною a . До публікації результатів автора дисертації в літературі було невідомо про роботи, у яких розглядалася б поведінка молекул поблизу поверхні подібних кристалів, тобто коли міжмолекулярна взаємодія не є ізотропною, а залежить як від відстаней між молекулами, так і від їх взаємної орієнтації. В найпростіших молекулярних кристалах типу N_2 ізотропний внесок в міжмолекулярну взаємодію визначається таким же чином, як для сферично симетричних молекул, а анізотропний – дисперсійними та валентними силами, а також електростатичною мультиполь–мультипольною взаємодією. В кристалах, які було розглянуто в даній роботі, основну роль відіграє електростатична квадруполь–квадрупольна взаємодія (ЕКК). Порівняльний розгляд енергій взаємодії на двох поверхнях (111) і (100) в залежності від відстаней між площинами на поверхні показав, що внаслідок кутової релаксації осей молекул енергетична перевага (111) значно зменшується порівняно з (100) на поверхнях CO , а на поверхні N_2 різниця практично зникає (Рис. 3). Цей результат ставить під сумнів можливість формування кластерів з осями симетрії п'ятого порядку у кластерах азоту, які завдячують своєю появою у кластерах інертних газів саме енергетичній перевазі площини (111) порівняно з площиною (100).

Порівняння теоретичних висновків стосовно поведінки поверхонь кристалів типу N_2 з результатами відомих експериментів на кластерах азоту і двоокису вуглецю, сформованих у газових струменях, показав, що монокристалічні (близькі до *Pa3*) нанокластери цих речовин з'являються вже для розмірів 150–200 молекул у випадку N_2 і для розмірів 30 – 40 молекул для CO_2 , у якому нецентральна взаємодія є набагато сильнішою порівняно з азотом. Поява ікосаедрів є можливою лише для малих розмірів, для яких «поверхні» у кристалографічному сенсі навряд чи можуть

бути розглянутими. Декаедричні кластери взагалі не знайдено у експерименті. Ці спостереження підтверджують теоретичний висновок, зроблений автором дисертації, щодо неможливості формування великих кластерів азоту з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри і декаедри.

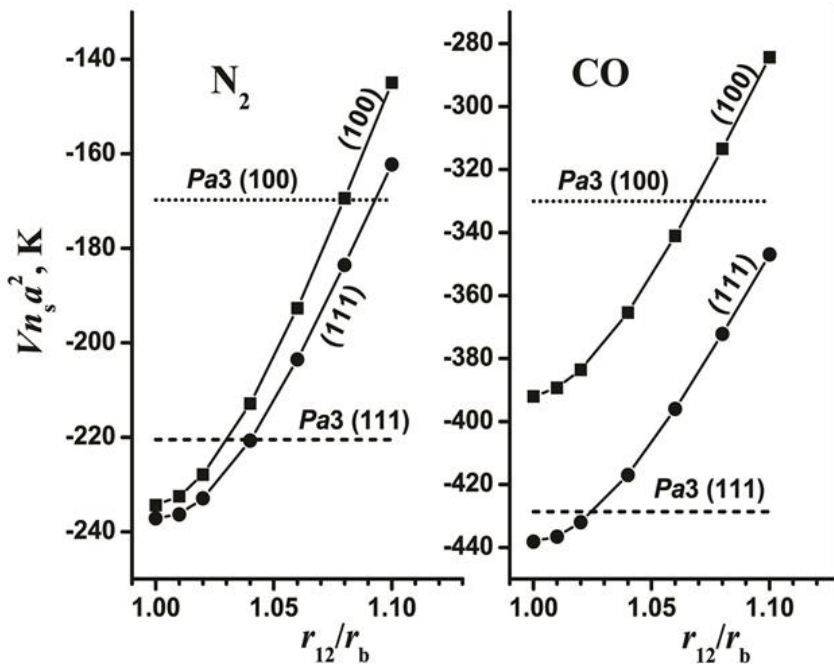


Рис. 3. Залежності енергій взаємодії між молекулами V_{111} і V_{100} , помножені на густину молекул на поверхні n_s і a^2 , від зміни відстаней між першими двома площинами r_{12} відносно об'ємного значення r_b на поверхнях (111) і (100) кристалів N_2 і CO , які порівнюються з даними для незбуреної поверхні $Pa3$ кристалу.

Другий розділ «Фазові перетворення та рівноважні структури в ансамблях нанокристалів затверділих газів» присвячено розгляду структурних перетворень у кластерах в залежності від ступеню релаксації структур до найбільш енергетично вигідних конфігурацій та температури, а також особливостям формування найбільш рівноважних структур у нанокластерних системах, коли кластери вже не є ізольованими. Розглядаються переходи між об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК), ГЦУ і ГЦК структурами з метою найти найбільш вірогідні механізми відповідних перетворень, застосовуючи два типи парних потенціалів Леннард–Джонса і Азіза. При дослідженні релаксаційних змін у початкових ОЦК кластерах методом градієнтного спаду потенціальної енергії було знайдено, що перехід ОЦК–ГЦУ починається на поверхні кластера і поширюється до центру кластера. Між початковою ОЦК та кінцевою ГЦУ було знайдено проміжну орторомбічну структуру, яка утворює специфічні області з делокалізованими атомами, що може сприяти структурному перетворенню. Представлено короткий огляд можливості формування «динамічних» кластерів у твердому гелії. Аналізується вплив дисторсії решітки на процеси релаксації. Що стосується механізму можливого ГЦК – ГЦУ перетворення, то продемонстровано, застосовуючи потенціал Азіза, що існують значні бар'єри для такого перетворення. Також показано, що відома схема ковзання (тобто моноклінна) вздовж базисних площин є вірогідною лише при декомпресії у той час, коли при зростаючому тиску більш ймовірною є альтернативна можливість, коли ОЦК, деформована орторомбічним способом, є третім проміжним учасником в такій трансформації.

У цьому розділі вперше продемонстровано, що у ансамблях кластерів навіть важчих інертних елементів насправді може бути експериментально реалізованим перехід ГЦК–ГЦУ, та проаналізовано експериментальні умови, причини і механізми такого перетворення. У той час, коли різниця енергій між ГЦК і ГЦУ є незначною, енергетичний бар'єр для трансформації від ГЦК до ГЦУ є великим. Тому під час росту кластерів потрібно забезпечити достатньо енергії для подолання бар'єрів та реалізувати найбільш енергетично вигідні конфігурації.

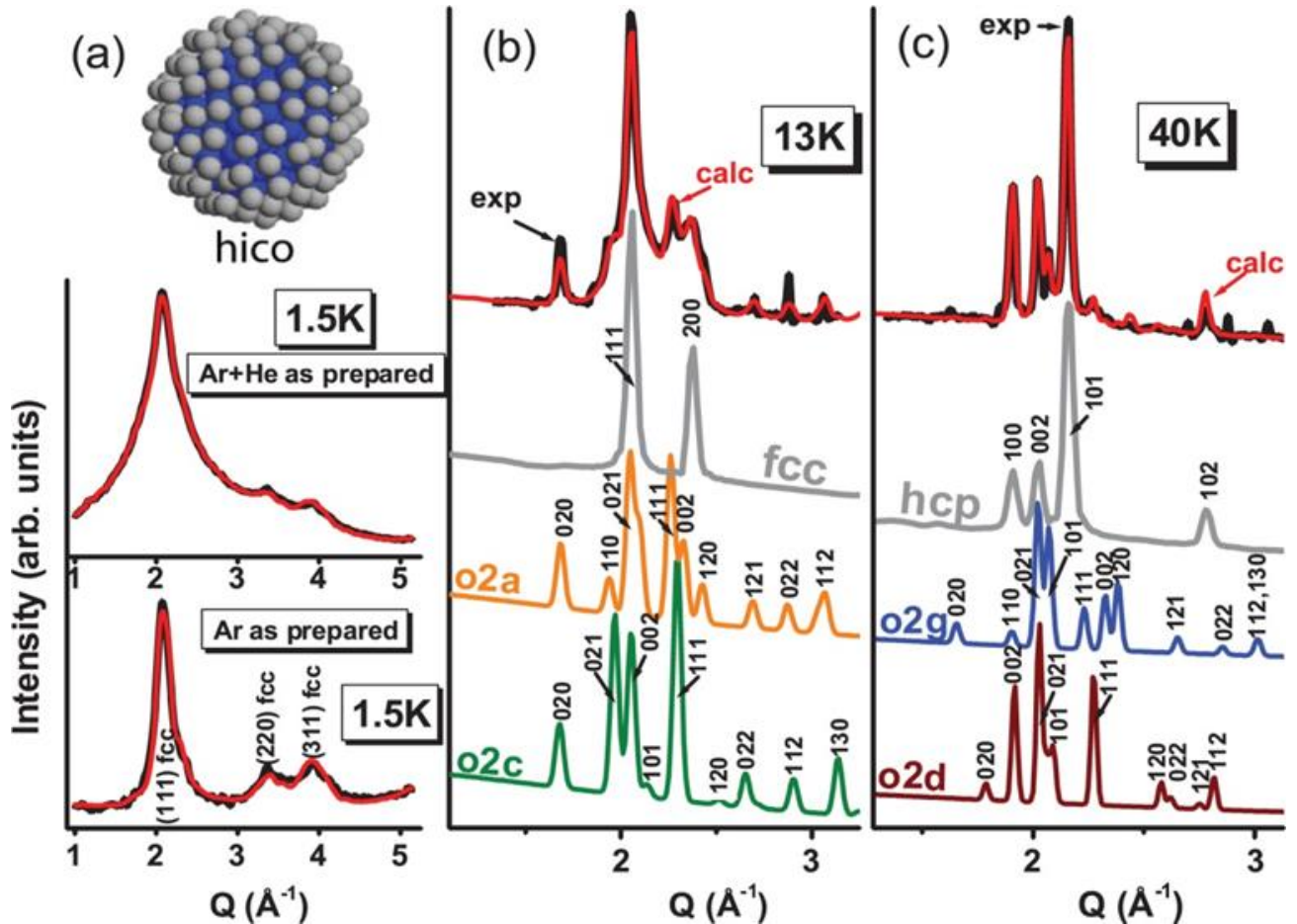


Рис. 4. Експериментальні (чорним) та розрахункові (червоним) рентгенівські дифракційні картини для нанокластерів Ar. (а) Щойно приготвлених у рідкому гелії (посередині), з віднятим сигналом від рідкого гелію (знизу), для $T = 1,5$ К. Зразок складається з гексагональних ікосаедричних кластерів (зверху). (b) та (c): При нагріванні до $T = 13$ К, а потім до $T = 40$ К. Підгонка (червоним) за допомогою змішаних ГЦК–подібних, ГЦУ (лише для $T = 40$ К), а також проміжних ($P2_12_12_1$) орторомбічних структур. Дві найнижчі криві показують картини дифракції для орторомбічних проміжних структур. Розраховані картини для ідеальних кластерів ГЦК та ГЦУ атомів показано сірим. Усі піки індексуються відповідно до наведеної кристалграфічної симетрії. Для $T = 40$ К у картині розсіювання чітко домінує сигнал від ГЦУ структури. При нагріванні вище $T = 40$ К, зразок руйнувався і випаровувався з комірки.

Представляються результати (Рис. 4) вивчення поведінки макроскопічних ансамблів початково слабо взаємодіючих нанокластерів аргону, які інжектують у надплинний гелій, на променевій лінії X21 на Національному Синхротронному

Джерелі Світла (Брукхевен, США), використовуючи рентгенівське випромінювання 12 кеВ та стандартне θ - 2θ сканування в низькому вакуумі при підвищенні температури. Для експериментів при $T > 4,2$ К, рідкий гелій випаровували з комірки для зразків, і зразок утримували в потоці газоподібного гелію при контрольованій температурі у низькому вакуумі. Результати цих вимірювань показано на Рис. 4. Коли температура збільшується до 13 К, піки Брегга загострюються, відображаючи зростання кластерів, і з'являються додаткові піки. Деякі з них не можна віднести ні до ГЦК, ні до ГЦУ структури, що означає наявність проміжних структур. Однак для $T = 40$ К спостерігалася дифракційна картина, типова для ГЦУ структури, лише з невеликими відмінностями. Ці результати чітко показують, що в міру зростання кластерів більшість з них перетворюються з частинок, які складаються з ГЦК фрагментів, у ГЦУ структуру. Кластери при цьому в середньому зростають до $N \sim 65000$ атомів, що відповідає теоретичному передбаченню, запропонованому автором дисертації і розглянутому у розділі 1, яке є відмінним від попередніх висновків про перехід до ГЦК структури. При нагріванні вище $T = 40$ К, зразок руйнувався і випаровувався з комірки. Пошук можливих механізмів переходу привів до виявлення нової проміжної орторомбічної структури (Рис. 5).

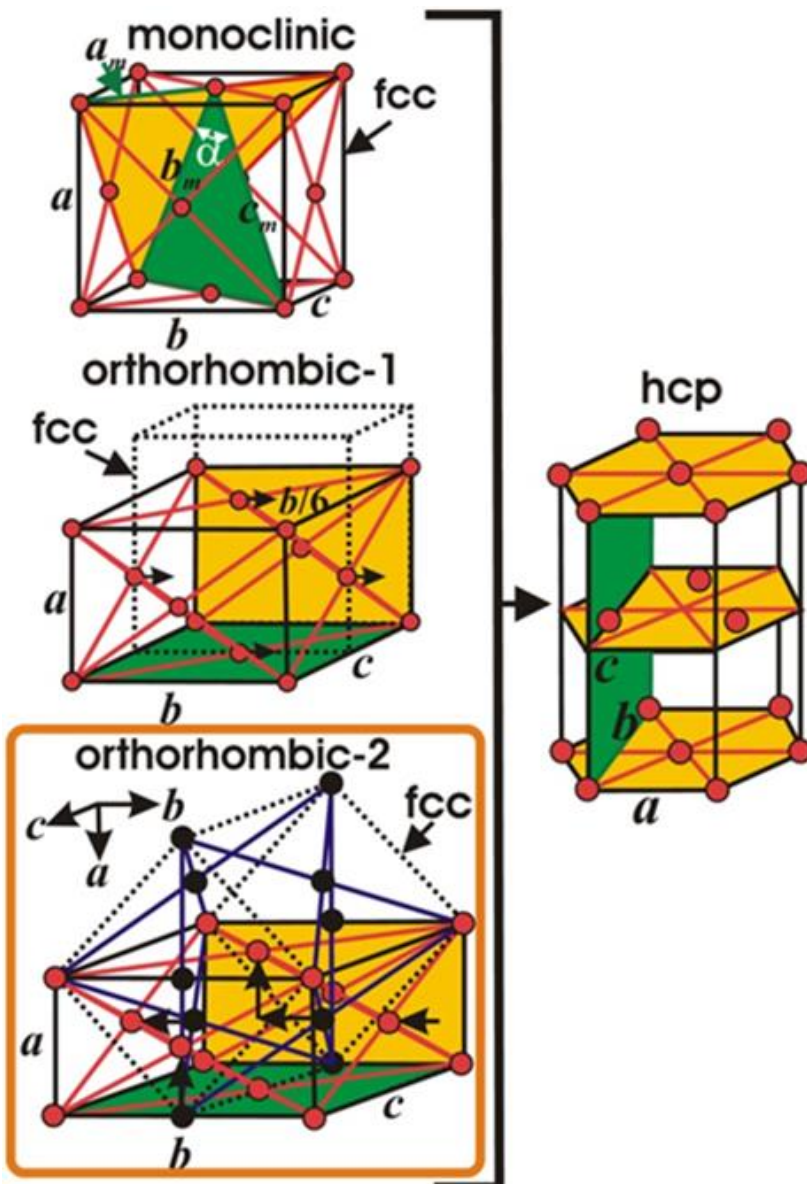


Рис. 5. Модельні схеми перетворення ГЦК структури у ГЦУ. Базисні трикутні щільноупаковані площини позначено жовтим, а площини bc – зеленим. По мірі трансформації ГЦК-структури в ГЦУ, атоми зміщуються, як показано чорними стрілками. В моноклінній схемі, кут α змінюється від $70,5^\circ$ до 90° , і параметри решітки a_m , b_m та c_m стають a , b та c у ГЦУ решітці в орторомбічному представленні (показано праворуч). У орторомбічних схемах осі елементарних комірок також перетворюються на орторомбічні a , b та c ГЦУ решітки. Тільки нова орторомбічна схема orthorhombic-2 ($o2-P2_12_12_1$) успішно описує експериментальні дифракційні картини, показані на Рис. 4.

Оскільки з'ясовано, що з одного боку існують великі бар'єри між ГЦК і ГЦУ структурами, але з іншого боку такий перехід дійсно було вперше спостережено за участю автора дисертації і саме у ансамблях кластерів при їх частковому сплавленні, то цікавою може бути відповідь на питання про походження додаткової енергії, необхідної для такого перетворення. У цьому розділі також розглянуто теоретичне передбачення автора дисертації про поверхневе плавлення кристалів інертних газів, яке, згідно з розрахунками, настає при температурах 0,71; 0,76; 0,77 і 0,78 від об'ємних температур плавлення для кристалів Ne, Ar, Kr та Xe відповідно. При сплавленні кластерів виділяється енергія, необхідна для перетворення.

У розділі також розглянуто проблему стабільності кластерів дейтерію, принципово квантового об'єкту, яка вивчалася методом нейтронної дифракції за допомогою малокутового розсіювання на спектрометрі D22 нейтронного джерела у Греноблі (Франція) за участю автора дисертації. Кластери D₂ початково були теж занурені і стабілізовані у надплинному гелії і повільно нагрівалися, наближаючись до λ точки. Виявлено поступовий розпад кластерів розміром меншим за $N \sim 300$ молекул, який супроводжувався появою великої кількості поодиноких вільних молекул, а кластери розміром $N \leq 100$ молекул взагалі не були знайдені. Спостережені ефекти пояснюються великими нульовими коливаннями молекул у кластерах, що перешкоджає стабілізації кластерів.

При попередньому розгляді найбільш енергетично вигідних, а також рівноважних структур, які формуються у кластерах та кристалах інертних газів, з'ясовано, що існують певні обмеження щодо можливості спостереження у експерименті таких структур. Це пов'язано, перш за все, з існуванням значних енергетичних бар'єрів, які з'являються на стадії формування таких об'єктів, через певні умови росту кластерів чи кристалів. У цьому розділі наведено ще один приклад того, яким чином давно існуюча і нерозв'язана проблема може бути вирішеною саме у кластерних ансамблях закису азоту N₂O, який осаджується на низькотемпературну підкладку. Кристали закису азоту складаються з лінійних, але несиметричних молекул, і нецентральна взаємодія відіграє вирішальну роль у формуванні твердих станів цього об'єкту. Це проявляється зокрема у зміні симетрії кристалу, наприклад, при переорієнтації кінців молекули, що у свою чергу пов'язується зі значними енергетичними бар'єрами. Ці обставини створюють умови для формування широкого спектру аморфних і кристалічних станів і структур, які після додаткового вивчення відповідних механізмів можуть бути передбаченими і цілеспрямовано створеними (Рис. 6). Для закису азоту ми знайшли два типи аморфних станів, один у зоні 1, який схожий на заморожену рідину, а другий у зоні 3, який відповідає полікластерній формації з різних доменів з ближнім порядком, у яких реалізуються різні стани, близькі за енергіями, але з різною орієнтацією молекул. Така аморфна структура стабілізується завдяки великим бар'єрам, які перешкоджають переворотам молекул. До робіт автора дисертації пошук передбаченої впорядкованої по кінцях молекул структури P2₁3 у масивних кристалах не був успішним, незважаючи на значні зусилля у цьому напрямку, саме з причини наявності значних бар'єрів, які перешкоджають цьому перетворенню. У дисертації розглянуто процеси, реалізовані автором дисертації, які зробили можливим спостереження впорядкованих по кінцях молекул структур при осадженні

газових потоків нижче температури передбаченого переходу і правильному виборі співвідношення між виділеннями енергії у процесі конденсації і відведенням тепла. На Рис. 6 такі структури з'являються у зоні 5, де спостерігається потужна текстура з площиною (100) паралельно підкладці.

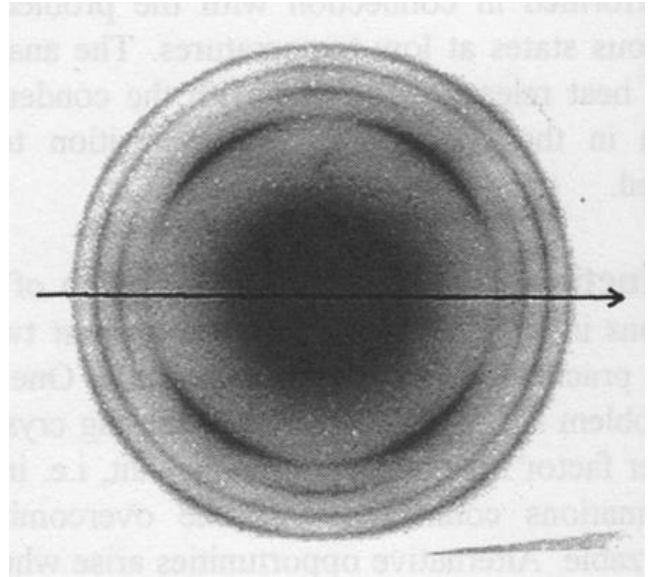
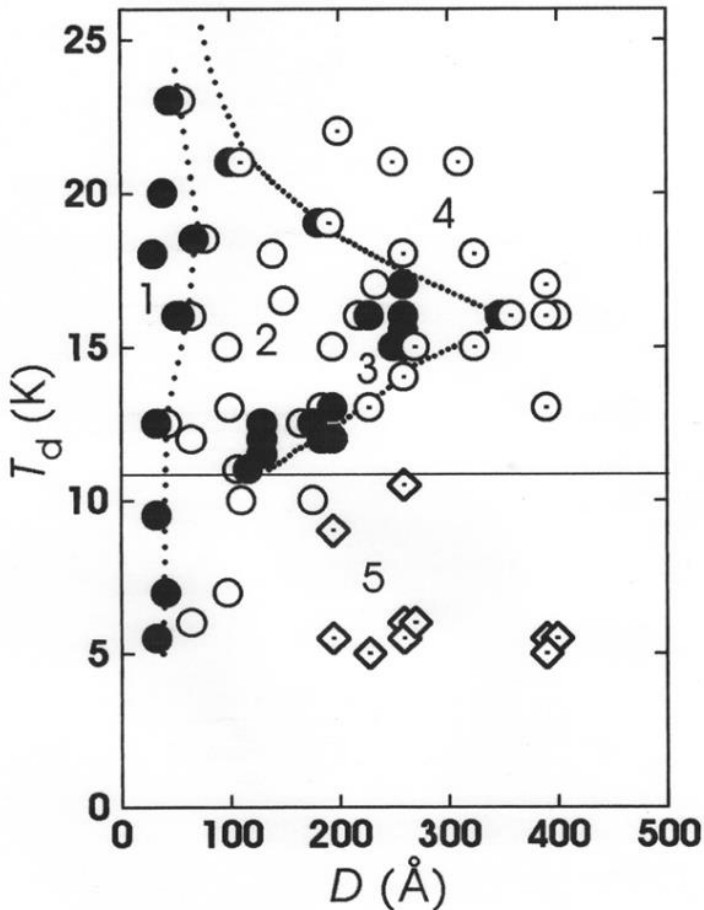


Рис. 6. Діаграма аморфно – кристалічних станів у конденсатах закису азоту N_2O , на якій зафіксовано стан зразків відразу після осадження газу N_2O при відповідній температурі підкладки T_d (зліва). Області, які відповідають різним станам, позначено цифрами: 1 та 3 (суцільні кола) – аморфні стани, 2 (відкриті кола) – це кристалічні стани, 4 (кола з крапкою) – змішані стани, тобто кристалічні з домішкою аморфного компонента, 5 (ромби з крапкою) – це кристалічні стани з потужною текстурою [001] (дифракційна картина справа).

Третій розділ «Поверхневі ефекти у затверділих газах та модельному перовскіті титанаті стронцію» присвячено порівняльному аналізу поверхневої релаксації у об'єктах з різною міжатомною взаємодією, а саме у кристалах інертних газів, у молекулярних кристалах, а також у відомому модельному перовскіті $SrTiO_3$ (або скорочено STO) в залежності від температури, оскільки поведінка поверхні є визначальною при розгляді будь-яких наноструктурованих об'єктів.

Показано, що статична релаксація на поверхнях кристалів інертних елементів призводить до розширення першої поверхневої площини назовні, а врахування нульових коливань тільки посилює цей ефект. Теплове розширення у цьому випадку є більш інтенсивним, ніж у об'ємі. Для молекулярних кристалів N_2 і CO ситуація є

відмінною від затверділих інертних газів, оскільки релаксація решітки не спричиняє розширення поверхонь (100) і (100) назовні (див. Рис. 3).

Цікавим було порівняння цих результатів з результатами досліджень на іншому об'єкті – перовскіті STO, який теж вивчався дисертантом, і міжатомна взаємодія у якому є принципово відмінною від затверділих газів. Додатковою мотивацією цього дослідження було те, що широкий спектр електричних властивостей окислів перовскітів ABO_3 , пов'язаних саме зі змінами міжатомних відстаней на поверхні, був досліджений протягом десятиліть, оскільки ці властивості використовуються при розробці різних функціональних пристроїв. Поверхнева релаксація перовскітоподібних структур взагалі призводить до взаємних зміщень аніонів та катіонів і, як наслідок, до сегнетоелектрики на поверхні, а також до зрушень поверхневих шарів в цілому.

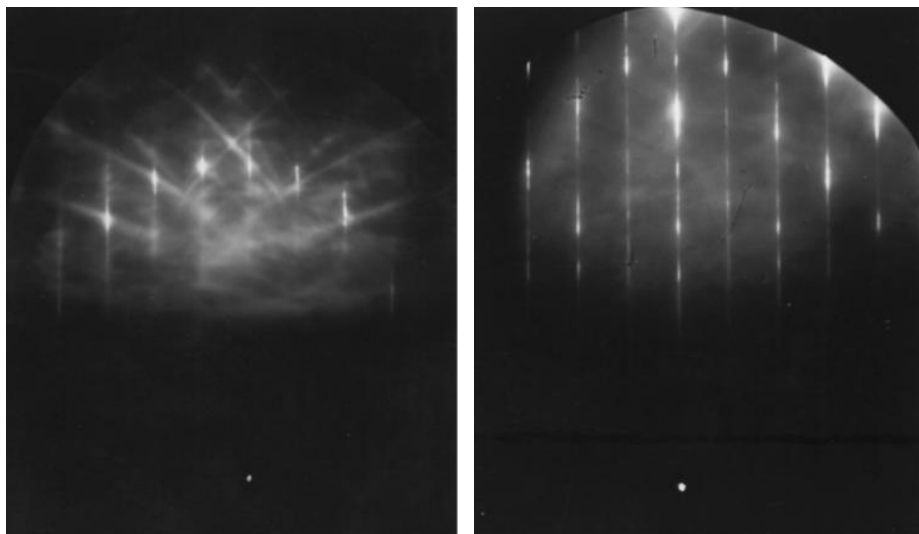


Рис. 7. Дифракційні картини, отримані при 6 К у традиційній схемі з фіксованим кутом падіння електронів на поверхню (001) STO (зліва) та у новій схемі з безперервною зміною протягом зйомки кута падіння електронів на поверхню (001) (справа) та азимутальній орієнтації зразка [100].

Для таких досліджень автором дисертації імплементовано низькотемпературну версію дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) з оригінальною геометрією зйомки, яка дозволила вперше отримати у експерименті повний образ квазидвовимірної оберненої поверхневої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних монокристалічним поверхням і модульованих за товщиною, що враховує малий внесок глибших шарів відносно поверхні (Рис. 7). Відстані між найближчими стрижнями приблизно обернено пропорційні відстаням між площинами, перпендикулярними поверхні (на Рис. 7 такі відстані приблизно дорівнюють $1/a$, де a – параметр кубічної решітки).

Це дало змогу знайти новий ефект стиснення кристалу STO у першій площині поверхні, який раніше не спостерігався (Рис. 8). Для найменших Θ ймовірність проникнення електронів до другого або третього шарів є майже неможливою, оскільки атоми мають кінцеві розміри, які призводять до того, що проникнення електронів екранується за рахунок розсіювання вже у першій поверхневій площині. Тому при самих малих кутах падіння електронів можливі виміри лише для першої поверхневої площини a_1 .

Для визначення температурної залежності поверхневих параметрів і відповідно поверхневого теплового розширення вимірювання, подібні до тих, які показано на Рис. 8, було проведено у широкому інтервалі температур. Виявилось, що така залежність є досить складною через декілька структурних перетворень, які

спостерігаються на поверхні, а прецизійні вимірювання параметрів є дуже чутливими до таких перетворень (Рис. 9). Тому для визначення істинного теплового розширення на поверхні було враховано лише точки для незбуреної кристалічної решітки (зелені кола на Рис. 9).

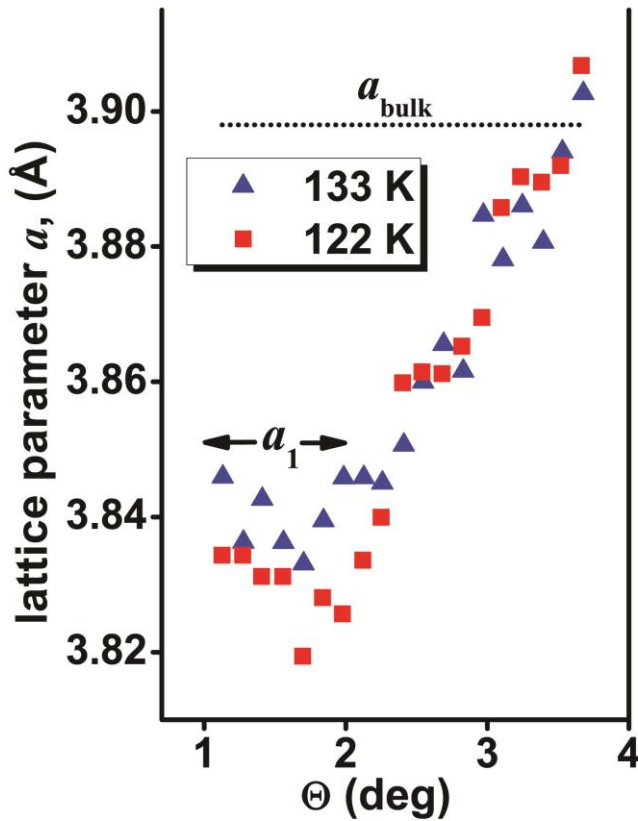


Рис. 8. Залежність параметрів кубічної решітки при $T=122$ К та 133 К від кута падіння електронів на поверхню (001) STO або глибини проникнення електронів у кристал. Значення a_1 для найменших кутів $1 - 2$ град відповідають першій поверхневій площині (001) і є суттєво нижчими за об'ємні значення a_{bulk} .

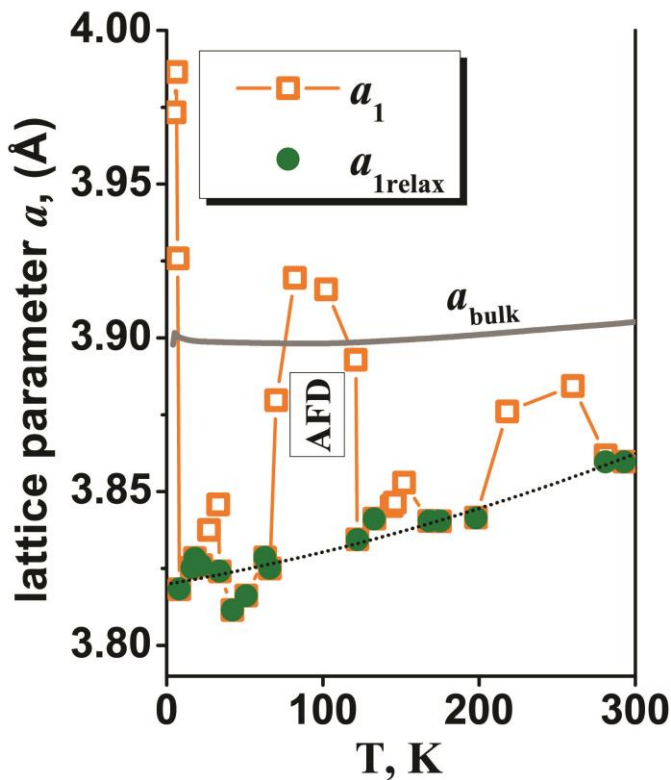


Рис. 9. Залежність параметрів решітки a_1 у першій поверхневій площині, паралельних поверхні (001) STO, від температури. Значення, які відповідають температурним інтервалам, де відсутні структурні перетворення, представлено колами (зеленими), а у зонах структурних перетворень відкритими квадратами (помаранчевими). Верхня крива показує температурну залежність об'ємних параметрів.

У дослідженнях STO було знайдено свідчення антисегнетоїсторсійного (AFD) переходу на поверхні при ~ 105 K від кубічної ($Pm\bar{3}m$) до тетрагональної структури ($D_{4h}^{18} - I4/mcm$) у вигляді додаткових рефлексів з нецілочисельними індексами $(3/2, 1/2)$, які приписуються м'якій AFD фононній моді, пов'язаній з обертаннями центрованих титаном кисневих октаедрів TiO_6 . Але на поверхні цей перехід не є локалізованим за температурою на відміну від об'ємного переходу.

Застосовуючи метод RHEED до поверхонь STO з кутом зрізу $\sim 7^\circ$ між реальною плоскою поверхнею та кристалографічною площиною (001), було виявлено специфічні нові надструктурні особливості з періодичністю, яка відповідає ширині регулярних ступенів на поверхні.

Четвертий розділ «Карбонові стільники: особливості формування та структура» присвячено вперше синтезованій автором дисертації вуглецевій стільниковій структурі з низькою густиною, яка була отримана з сублімованого у вакуумі графіту, у якій стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену. Ця структура базується у основному на найбільш стабільній конфігурації вуглецю sp^2 , але, як показано теоретично, має міжатомні зв'язки sp^3 вздовж ліній з'єднання між каналами. Такі структури мають дуже широкий спектр можливих застосувань, наприклад, у паливних елементах, у якості молекулярних сит, для створення композитів, поглиначів механічної енергії, накопичувачів енергії таких, як Li(Na) батареї, у суперконденсаторах, та багато інших.

Пошук високопористих вуглецевих структур був розпочатий зі спроб отримати вуглецеві форми Schwarzites (шварцити) з негативно викривленими поверхнями, подібними до графену, але у яких частина гексагонів була б замінена п'ятикутниками або семикутниками, що могло б сприяти переходу від двовимірності у графені до тривимірних форм. Згідно з літературними передбаченнями така структура могла б бути реалізованою при використанні дугового розряду між графітовими електродами, варіюючи швидкості осадження вуглецевого матеріалу на підкладку. Але досить тривалі спроби отримати пористий матеріал таким способом не були успішними, оцінки показували, що потрібні зразки з нижчою густиною. Тому після додаткових спроб була розроблена і використана методика, яка полягає у вакуумній сублімації графенових нанорозмірних лоскутів з нагрітих електричним струмом графітових стрижнів у підходящих температурних діапазонах. У такій процедурі у лоскутах зберігаються sp^2 зв'язки у той час, коли міжшарове з'єднання у графіті з ван-дер-ваальсовою взаємодією руйнується. При осадженні на підкладку такі лоскути намагаються закрити некомпенсовані зв'язки на своїх кромках і приєднуються саме кромками до вже існуючих осаджених структур. Це приводить до формування стільникової архітектури, яка створюється зі стінок, які формуються за допомогою лоскутів графену і ліній з'єднання, які з'являються при зіткненні лоскутів з графеном, який вже приєднався до підкладки. Типову схему приготування відповідних зразків представлено на Рис. 10.

У цьому дослідженні електричний струм варіювався між 50 і 90 А, щоб змінювати температуру сублімації і швидкість осадження на підкладку у вигляді монокристалічної або полікристалічної солі (NaCl або KCl). Ці параметри виявилися важливими для формування відповідних структур. Отримані пористі структури досліджувалися методами THEED і TEM. Найнижчі густини досягалися для

найменших токів і швидкостей осадження. Товщина отриманих плівок становила зазвичай 100 – 250 Å.

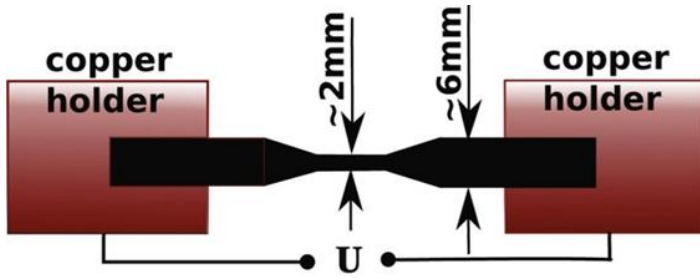


Рис. 10. Схема приготування карбонових стільників. Вуглець випаровувався зі стоншених у центральній частині графітових стрижнів у формі графенових лоскутів при нагріві електричним струмом, а потім осаджувався на підкладку.

Для аналізу структури отриманих плівок було застосовано TEM і THEED методи. У випадку електронографічної дифракції було виконано моделювання широкого класу структур, більшість з яких сформовано з графенових компонент, було додано також фулерени і нанотрубки, а також різного розміру графітові наночастинки. Такі моделі порівнювалися у комплексі з відповідними ймовірностями присутності w_k з експериментальними спостереженнями за допомогою фактору достовірності. Початково цей метод було розроблено для систем нанокластерів на підкладці спільно з голландським вченим Б.В. ван де Ваалем, але метод є досить прозорим, універсальним і придатним для аналізу широкого класу систем наноструктур. Більш детально процедура аналізу інтенсивностей проводилася методом порівняння експериментальних інтенсивностей I_{exp} і обчислених I_{calc}

$$I_{\text{calc}}(S) = \exp(-\langle u^2 \rangle S^2) f^2 \left[\frac{1}{(1-t)} + \sum_k w_k I_{\text{calc},k}(S) \right], \quad (1)$$

де f – атомний фактор розсіювання для електронів, а

$$I_{\text{calc},k}(S) = \left(\frac{2}{N_k} \right) \left[\sum_{m>n} \frac{\sin(Sr_{mn})}{Sr_{mn}} \right]_k \quad (2)$$

відома з структурного аналізу формула Дебаю, у якій r_{mn} є відстанню між парою атомів у структурному фрагменті k . Середньоквадратичні зміщення $\langle u^2 \rangle$ та ймовірності w_k присутності структурного фрагменту k з N_k атомів варіюються, щоб досягти найкращого збігу між розрахованими і експериментальними інтенсивностями за умови, що $\sum w_k = 1$. Параметр t введено для атомів, які не належать до застосованих моделей і дають лише монотонний внесок у інтенсивність. Інтенсивності I_{exp} залежать від хвильового вектору S . У цій процедурі підгонки знаходиться мінімум фактору достовірності

$$R = \frac{\sum_S |I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}|}{\sum_S (I_{\text{exp}} + I_{\text{calc}})}, \quad (3)$$

де підсумування виконується з малим шагом вздовж S .

Було також застосовано аналіз радіальних функцій розподілу густини. За сукупністю отриманої інформації спостережені структури були ідентифіковані як карбонові стільники (Рис. 11). Такі структури формують ціле сімейство. Сторони гексагонів це $a = (2.5 + 1.5n)r_{NN}$ для структури типу зигзаг (zigzag); де $r_{NN} = 1.44 \text{ Å}$ –

відстань між найближчими сусідами у шарі графену та n ціле число. Теоретичний аналіз показав, що є вигідною релаксація sp^2 зв'язків вздовж ліній з'єднання стінок стільників до sp^3 конфігурації (Рис. 11b).

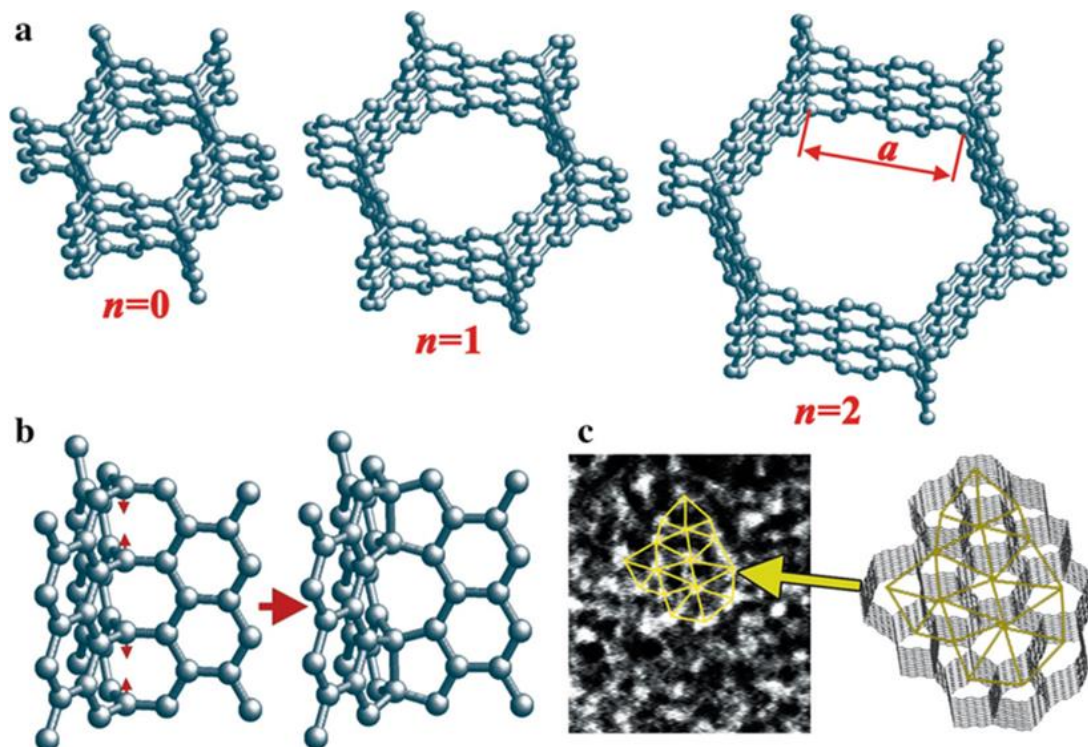


Рис. 11. Регулярні (а) та випадкові (с) структури вуглецевих стільників. Показано теоретичну релаксацію ліній з'єднання стінок стільників (b). Випадкові структури були реконструйовані за допомогою ТЕМ зображень (с).

Проведений аналіз показав додатково, що є можливим симбіоз з нанотрубками на границях структури, щоб закрити некомпенсовані зв'язки (Рис. 12), внесок таких структур складав близько 3 – 4 %. А внесок графітових компонент зазвичай не перевищував 4 – 5 %. Типова густина отриманих структур складала близько $1,5 \text{ г/см}^3$ (для порівняння густина графіту становить $2,26 \text{ г/см}^3$). Найбільш повторюваною була реконструйована структура, подібна до тієї, яку показано на Рис. 11с, а типовою з огляду на густину структура, яку представлено на Рис. 11 з $n = 1$, але не впорядкована.

symbiosis with nanotubes

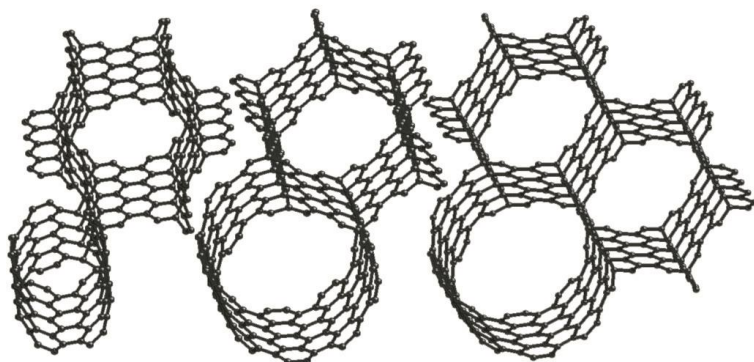


Рис. 12. Симбіоз вуглецевих стільників з нанотрубками на границях структури.

Застосування процедури підгонки з використанням радіальних функцій розподілу густини замість інтенсивностей дифракції дозволило отримати загальні

характеристики зразків, які залежать від умов приготування. Радіальні функції дають змогу знайти середні відстані між близькими сусідами у решітці, а також густини. На Рис. 13 наведено характеристики зразків, які було отримано при використанні і інтенсивностей дифракції, і радіальних функцій розподілу густини. Вони вказують на те, що існує критичне значення температури сублімації $T_{\text{субл}}$ (залежить від струму), вище якого з'являється значний внесок склоподібного вуглецю і помітно ущільнюється стільникова структура.

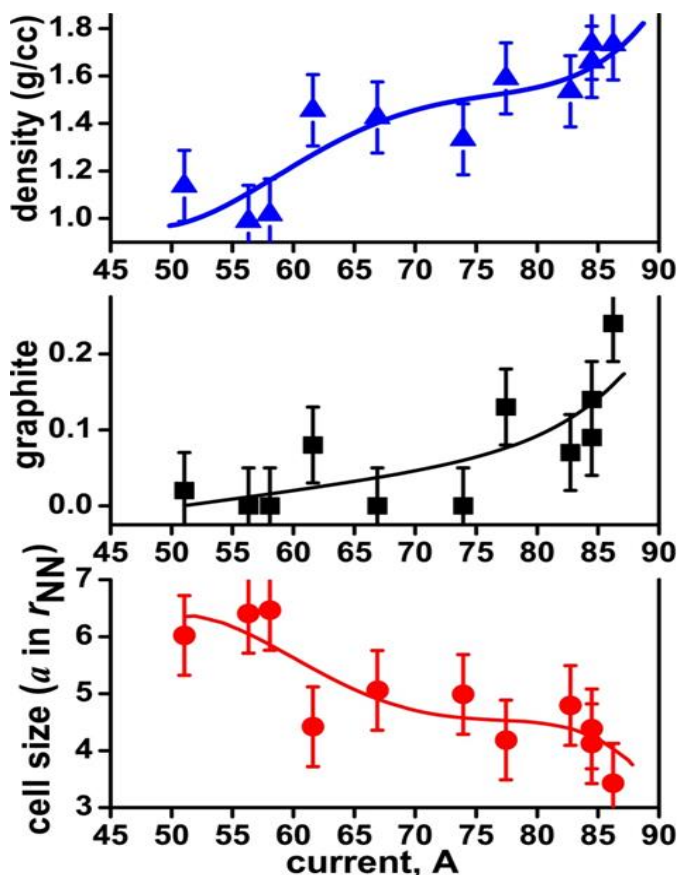


Рис. 13. Густина вуглецевих плівок в залежності від електричного струму, який використовувався для нагріву при їх приготуванні (зверху) порівняно з відповідною залежністю присутності склоподібного графіту (у центрі) та середнього розміру комірки у стільниковій структурі (внизу). У цих експериментах використовувався діаметр центральної частини стрижня $\sim 1,8$ мм. Для порівняння густина графіту $2,26$ г/см³.

Таким чином, запропонована стільникова структура є єдиною серед відомих форм вуглецю, яка відповідає усій сукупності експериментальних спостережень. До таких спостережень відносяться виміряні рівні поглинання, які розглянуто у наступному 5 розділі, густині вуглецевих плівок, знайдені міжатомні відстані та кути між зв'язками. Ця інформація була отримана з аналізу радіальних функцій розподілу густини, з дифракційних профілів при порівнянні з модельними розрахунками і з ТЕМ зображень з виразними особливостями. Ця структура базується на найбільш стабільній конфігурації вуглецю sp^2 з незначним додаванням sp^3 вздовж ліній з'єднання стінок стільників і може розглядатися як 3D-графен. Запропонована стільникова структура є перспективною не тільки як накопичувач газів великої ємності з сильним зв'язуючим ефектом, про що йде мова у розділі 5, але може також демонструвати унікальні властивості (магнітні, електричні та ін.) після наповнення різними речовинами завдяки своїй одновимірності вздовж стільникових осей або як унікальний композит.

У розділі також наводиться короткий огляд великої кількості теоретичних робіт, у яких розглядається широкий спектр унікальних властивостей карбонових стільників – механічних, електрофізичних, магнітних, сорбційних та інших.

П'ятий розділ «Сорбція атомних та молекулярних речовин у вуглецевих коміркових структурах» присвячено дослідженню сорбційних спроможностей вуглецевих стільників. Вперше значні рівні поглинання важчих інертних газів Kr і Xe спостерігались у 2009 році у карбоновій структурі з використанням методики приготування, яку описано у розділі 4. Але на той час структура стільників не була ідентифікована.

Для вивчення сорбції газів у карбонових стільниках важливим був не тільки спосіб приготування самих вуглецевих стільників, а і метод насичення карбонових матриць газами, оскільки, як виявилось згодом, наситити матриці з газової фази при низьких тисках (тобто у низькому вакуумі електроннографа) практично неможливо. У 2009 році вдалося розробити такий метод і він полягає у наступному. Газ конденсували на низькотемпературній підкладці, підготовленій, як описано у розділі 4, тобто підкладці у вигляді вуглецевих стільників, а потім повільно підігрівали до температур, близьких, але нижчих на 3–5 градусів за температуру сублімації T_{subl} у типовому вакуумі експериментальної установки. Потім витримували при цій температурі декілька хвилин, контролюючи картини дифракції.

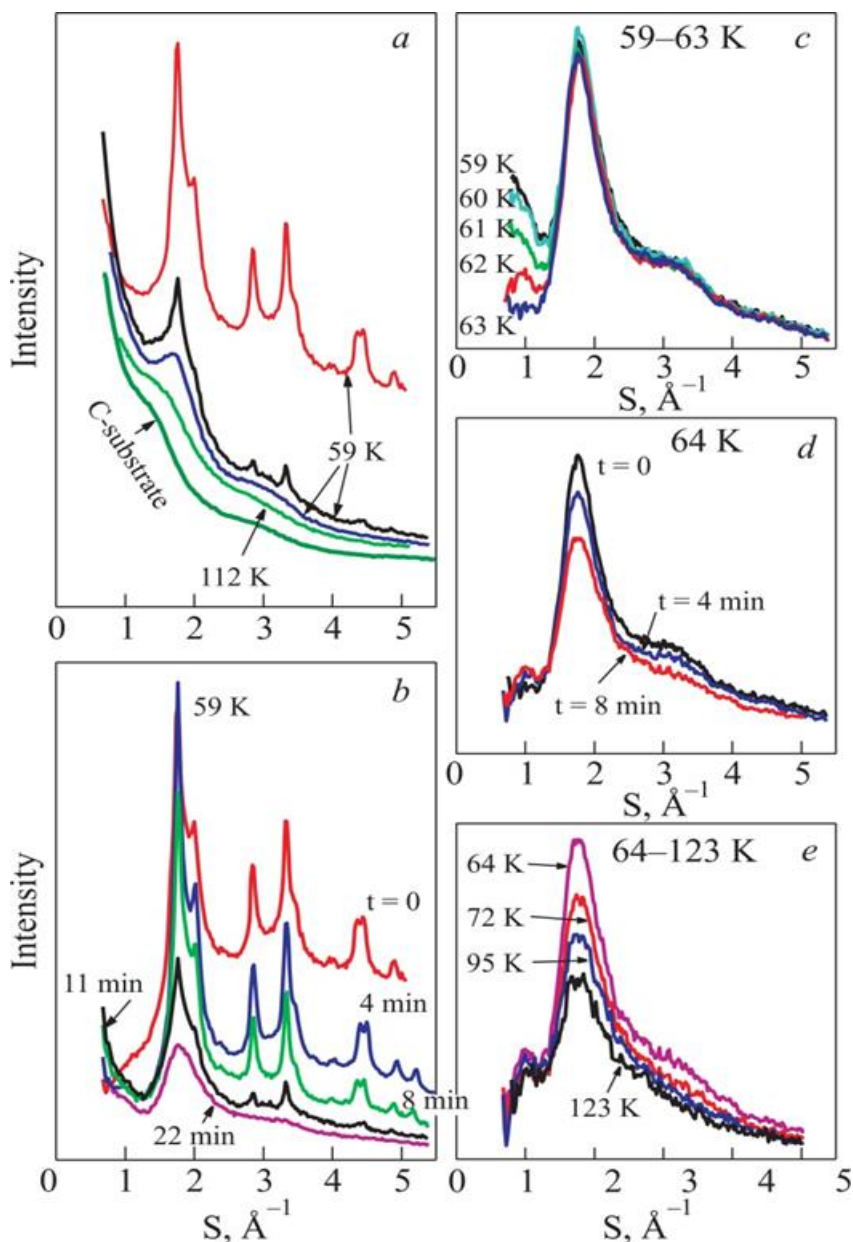


Рис. 14. Температурна та часова (t) еволюція дифракційних зображень від конденсатів Xe на вуглецевій плівці, що показано на рисунку (a). На наступних рисунках (b)–(e) показано дифракційні картини, у яких внесок вуглецевої плівки віднято. Еволюцію від часу помітно лише при температурах 59 і 64 K, при вищих температурах ніякі залежності від часу зміни не спостерігалися.

Поступово піки від полікристалічної фази зникали, але досить сильний залишковий сигнал залишався і був помітним на дифрактограмах, особливо у відносному до підкладки вигляді (див. Рис. 14 для Хе), при температурах значно вищих за типову температуру сублімації Хе у вакуумних умовах цього експерименту. Оцінки насиченості стільників ксеноном продемонстрували високі рівні і становили 9 % при $T = 62$ К і 7 % для 123 К відносно кількості атомів вуглецю у матриці. Подібні експерименти з криптоном і аргоном продемонстрували аналогічну поведінку. Рівні поглинання у стільниках є приблизно удвічі вищими від тих, які навіть теоретично можуть очікуватися у нанотрубках, якщо увесь внутрішній простір буде заповнений. Але навіть цього досить важко досягти на практиці тому, що кінці нанотрубок є здебільшого закриті.

Для побудови реалістичних моделей заповнення карбонових стільників інертними газами були взяті до уваги відомі рівноважні відстані між атомами аргону, криптону або ксенону та шаром графену (або графіту). Враховуючи такі характерні відстані, атоми аргону можуть бути введеними, зокрема, в стільникові канали з $n = 0$, як це показано на Рис. 15 (зліва), але для більших атомів Кр і Хе потрібно мати канали з більшими n . Криптон і ксенон у каналах мають пристосовуватися до рельєфу стінок. На Рис. 15 показано найбільш вірогідні позиції цих газів в матрицях карбонових стільників зростаючого розміру.

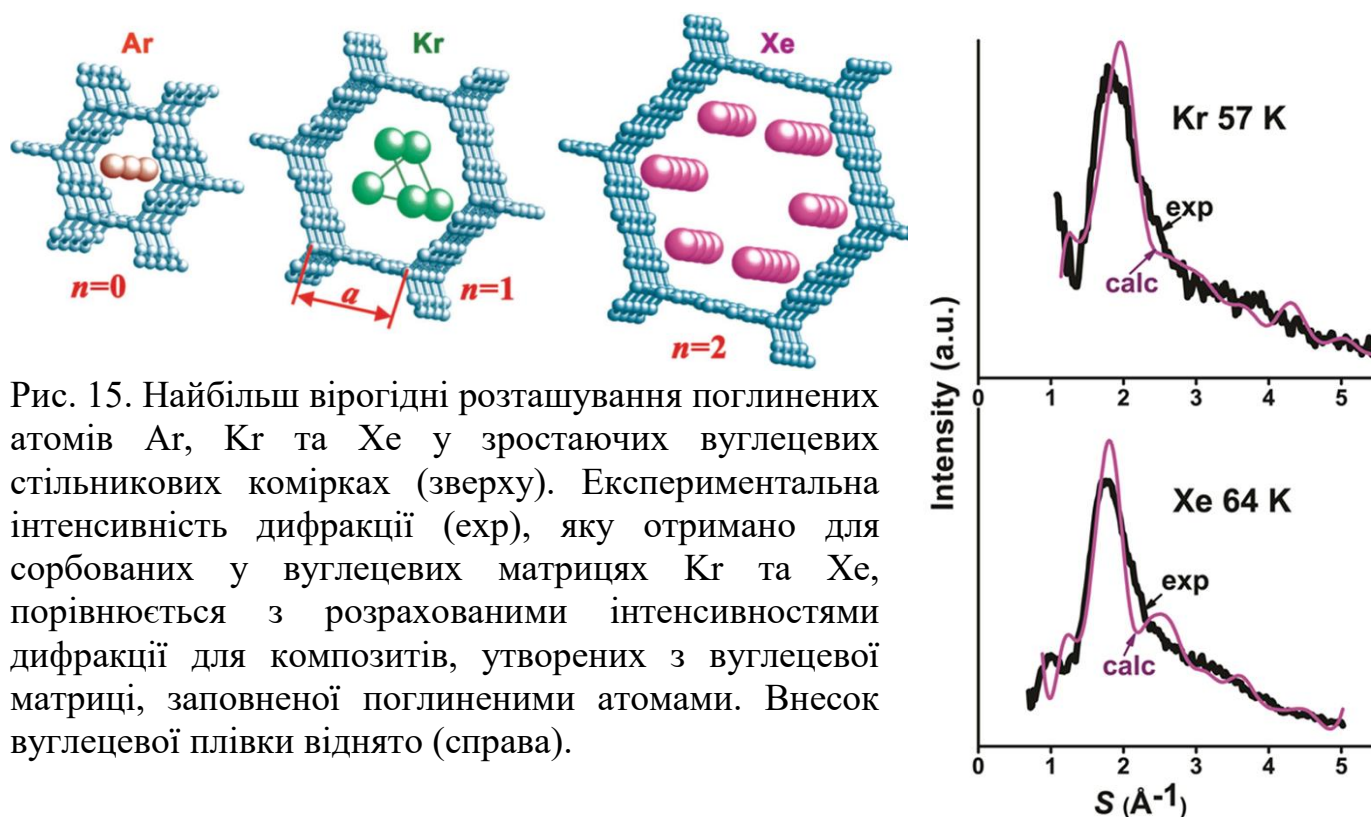


Рис. 15. Найбільш вірогідні розташування поглинених атомів Ar, Kr та Хе у зростаючих вуглецевих стільникових комірках (зверху). Експериментальна інтенсивність дифракції (exp), яку отримано для сорбованих у вуглецевих матрицях Kr та Хе, порівнюється з розрахованими інтенсивностями дифракції для композитів, утворених з вуглецевої матриці, заповненої поглиненими атомами. Внесок вуглецевої плівки віднято (справа).

Інтенсивності дифракції електронів для композитів, утворених вуглецевими матрицями, заповненими атомами Кр та Хе, показано на Рис. 15 з вирахуванням сигналу від вуглецевої підкладки. Тут представлено аналіз, який враховує лише моделі, які показано на Рис. 15, для оцінки їх вірогідності у порівнянні з експериментом. На відміну від одноатомних випадків, описаних у розділі 4, для композитів необхідні більш складні обчислення. Моделювання, яке базується на

композитних структурах, показало значний вміст саме таких структур: 45% та 27% для Kr та Xe у відповідних зростаючих стільникових структурах.

Рівні поглинання в структурах вуглецевих стільників залежать від розмірів комірок. Зокрема, для гелію та водню ми могли б досягти відносної густини поглинених речовин щодо матриці ~ 16 та 8 мас.% відповідно для $n = 3$. Але поглинені He та H_2 навряд чи можуть утримуватися у вуглецевій матриці при досить високих температурах, тому додаткові методи стабілізації є необхідними для легких газів і великих температур. Одне з найважливіших застосувань стільників може бути пов'язаним із використанням водню як палива, якщо стільники наповнити воднем для його зберігання. Потенційно такі стільники можуть зменшити необхідний тиск для зберігання водню і підвищити температуру зберігання.

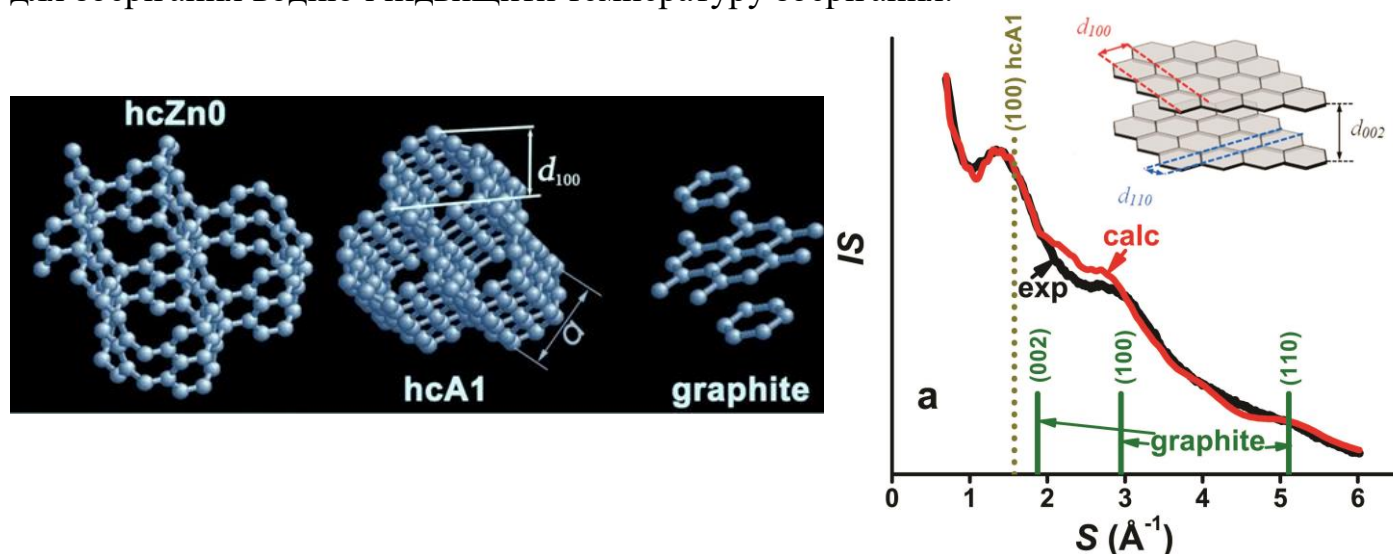


Рис. 16. Найщільніші вуглецеві структури (зліва), отримані з підгонки експериментальних дифрактограм до розрахованих: фрагмент регулярної найщільнішої структури типу зигзаг (zigzag) (hcZn0), найщільніша стільникова структура типу крісло (armchair) (hcA1) (тут a – параметр гексагональної стільникової решітки) і невеликий графітовий фрагмент (Gr), внесок якого у загальну інтенсивність зазвичай не перевищує $\sim 5\%$. У структурі hcA1 відстань d_{100} знаходиться в межах першого найбільшого дифракційного піку, типового для стільникових структур (справа). Наведено також порівняння з графітом.

Для того, щоб оцінити рівні зв'язування газів у карбонових стільниках порівняно з умовами їх приєднання до поверхонь у відкритій геометрії, були проведені дослідження сорбції з подальшою десорбцією двоокису вуглецю в найбільш щільних стільникових структурах, маючи за мету знайти верхню межу зв'язування газу в таких структурах. Була використана методика, яку описано у розділі 4, але з підвищеними електричними струмами між 75 та 85 А. Аналіз дифрактограм від отриманих структур показано на Рис. 16. На рисунку представлено найбільш щільні структурні форми, які додано у аналіз до випадкової структури стільників (Рис. 11с), яка спостерігається практично завжди. Ці структури були використані для аналізу експериментальної інтенсивності на Рис. 16 (справа) відповідно до процедури, описаної у попередньому розділі. Піки графіту (100) і (110) відповідають відстаням всередині графенової площини, тоді як пік (002) –

відстаням між графітовими шарами. Отже два піки (100) і (110) можуть бути спостережені і у карбонових стільниках, оскільки їх стінки сформовані з графенових смужок. Але ніякого піку у позиції (002) графіту не спостерігається. Замість цього на помітно менших кутах дифракції може бути ідентифікований пік, який є близьким до позиції (100) гексагональної стільникової решітки типу крісло (armchair) (hcA1).

Задля сорбції CO_2 загальну процедуру було модифіковано таким чином, щоб конденсація газу відбувалася лише на декілька градусів нижче температури сублімації T_{subl} діоксиду вуглецю. Спостерігалось інтенсивне поглинання вже під час осадження. Полікристалічні піки, які спочатку добре видно, швидко зникають (Рис. 17), а подальша еволюція утворених композитів, тобто молекул CO_2 , поглинених вуглецевими стільниковими матрицями, спостерігається при нагріванні до ~ 230 K як різниця між експериментальною інтенсивністю I від композитів і I_{subs} від стільникової вуглецевої підкладки (Рис. 17). Поглинений газ можна ідентифікувати завдяки широкому, але чітко визначеному піку, пов'язаному з молекулами, захопленими у вуглецевій стільниковій матриці. Наявність піку означає, що молекули не розподіляються випадково у вуглецевих матричних каналах, а утворюють частково впорядковані структури з ближнім порядком.

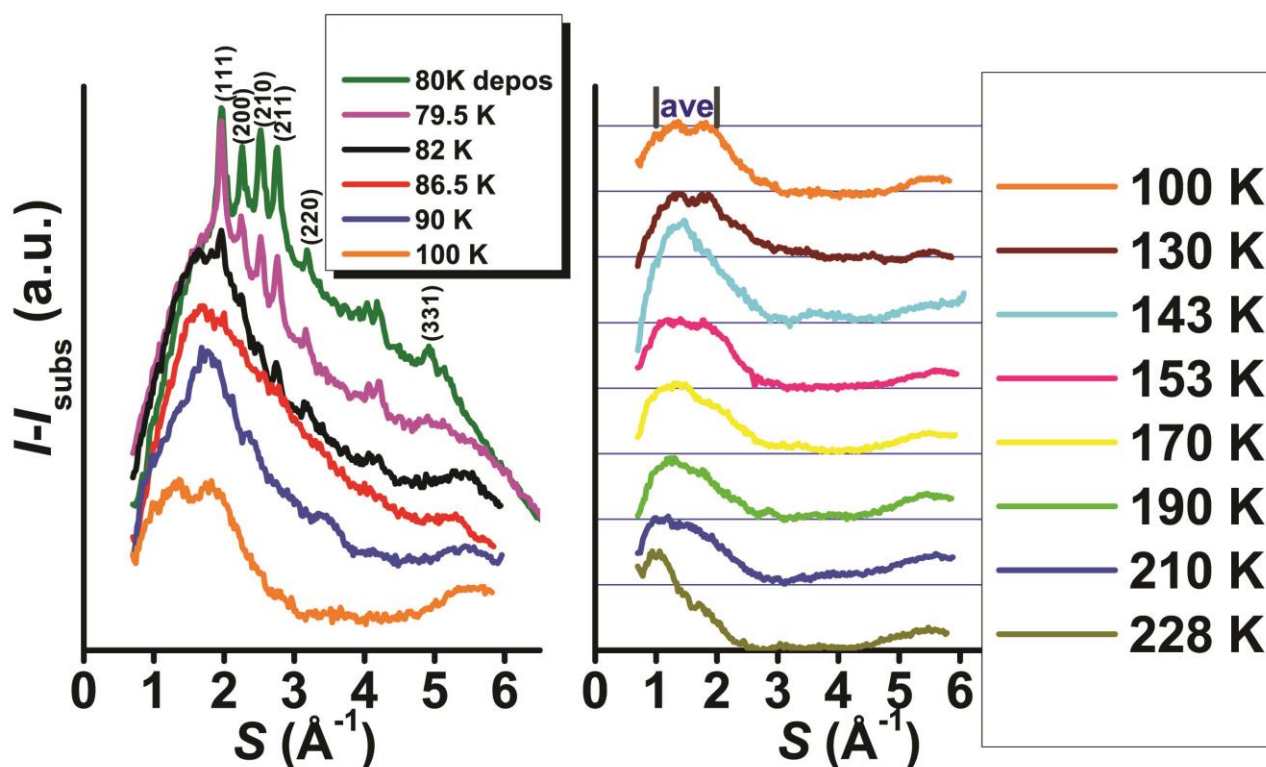


Рис. 17. Різниця між експериментальною інтенсивністю дифракції від композитів, утворених молекулами CO_2 , поглинутими стільниковими матрицями під час осадження двооксиду вуглецю у вакуумі близько до T_{subl} , та сигналом від підкладки. Справа дифрактограми зміщено вздовж вертикалі, щоб зробити деталі видимими. Широкий, але чітко визначений пік приписується молекулам з впорядкуванням на ближніх відстанях, і він зберігається до ~ 230 K, що приблизно втричі вище порівняно з типовою $T_{\text{subl}} \sim 86$ K CO_2 з плоских підкладок.

Щоб простежити кількісно за процесом десорбції, інтенсивності у центральній частині піку усереднюються у однаковому інтервалі S (“ave” на Рис. 17), і відповідний сигнал показано на Рис. 18. Це дало змогу виявити двоступеневий характер десорбції газів, що пов’язується з різним рівнем зв’язування молекул у вузьких та широких каналах стільників.

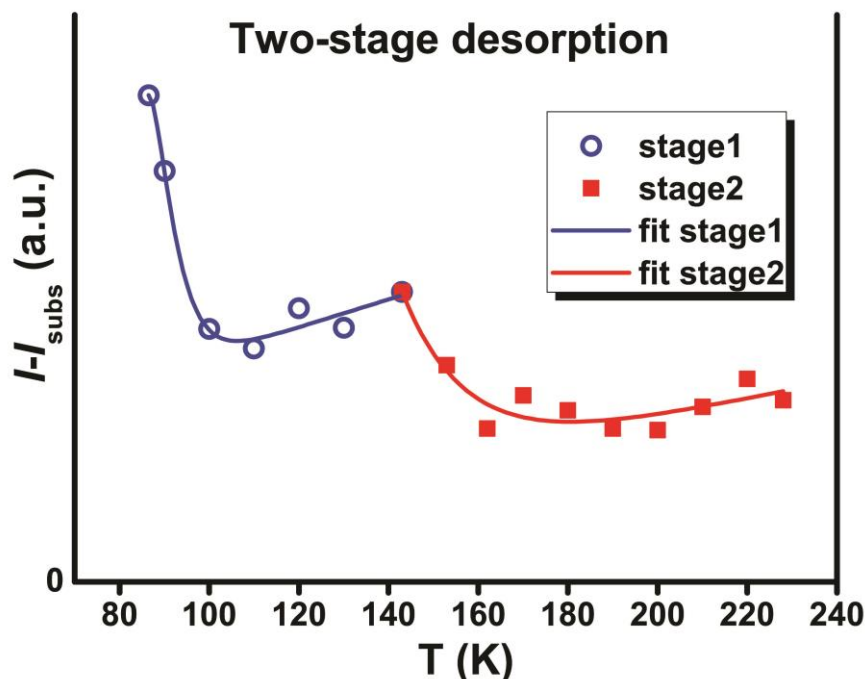


Рис. 18. Залежність перевищення усередненої інтенсивності дифракції від температури відносно сигналу від вуглецевої підкладки. Ця залежність проявляє двоступеневий характер десорбції CO_2 у широкому діапазоні температур до значень T приблизно втричі вищих порівняно з точкою сублімації полікристалічного діоксиду вуглецю в умовах вакууму цього експерименту.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливу проблему фізики твердого тіла, а саме встановлено взаємозв’язок між розмірами наноструктурованих об’єктів та їх властивостями: структурою, фазовими станами і перетвореннями у атомних та молекулярних наносистемах, сорбційними спроможностями карбонових стільників, а також вивчено вплив геометрично–просторової обмеженості на характеристики поверхонь затверділих газів і перовскітів. Показано, що такий взаємозв’язок має суттєвий вплив на поведінку нанорозмірних формувань в залежності від типу міжатомної взаємодії, у багатьох випадках принципово відмінну від властивостей масивних кристалів.

Серед результатів, отриманих в ході виконання роботи, головними і найбільш пріоритетними є наступні:

1. Відтворено повну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів у широкому діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів, в якій показано перевагу декаедрів над ікосаедрами при розмірах кластерів

більших за $N \sim 2000$ атомів (*а не ГЦК кластерів, як вважалося раніше*). Це передбачення було підтверджено експериментально на макроскопічних зразках (об'ємом декілька см^3) нанокластерів благородних газів (розміром 5 – 6 нм), стабілізованих у надплинному гелії, які мали структуру з осями симетрії п'ятого порядку, тобто ікосаедрів та декаедрів.

2. Вперше оптимізовані ГЦУ кластери додано в послідовність атомарних нанокластерів в залежності від розміру, завдяки чому теоретично встановлено, що саме ГЦУ структура стає переважною при розмірах кластерів $N \sim 10^5$ атомів (*а не ГЦК, як вважалося раніше*) у відповідності з прямими теоретичними передбаченнями, що дискутувалося на протязі кількох десятиліть. Вперше експериментально показано, що при еволюції макроскопічних ансамблів нанокластерів аргону, початково стабілізованих у надплинному гелії, при їх подальшому сплавленні, структура кластерів аргону перетворюється з ГЦК на ГЦУ у низькому вакуумі (*а не лише при великих тисках, як вважалося раніше*) з формуванням проміжної орторомбічної структури.

3. Виявлено, що при температурах, близьких до λ точки, малі кластери квантового об'єкту дейтерію з числом молекул $N < 300$, занурені в надплинний гелій, втрачають свою стабільність, а кластери розміром меншим за 100 молекул є нестабільними навіть у основному стані. Спостережений ефект пояснюється великими нульовими коливаннями молекул дейтерію.

4. Досліджено релаксацію поверхневих структур азоту і окису вуглецю в залежності від відстаней між площинами на поверхні та їх енергетика, які показали практичну відсутність переваги поверхневої площини (111) над (100), яка у атомних кристалах забезпечує формування ікосаедрів і декаедрів. Наслідком цього є дуже мала імовірність формування великих кластерів азоту з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри і декаедри, що підтверджується відомими експериментами, у яких найбільші ікосаедри N_2 мають розміри лише 150–200 молекул, а декаедри взагалі не формуються.

5. Вперше вдалося реалізувати у експериментах з нанокластерними конденсатами N_2O на підкладці формування найбільш енергетично вигідної і впорядкованої по асиметричних кінцях лінійних молекул структури, яку ідентифіковано як $P2_13$. Її енергетична вигідність була передбачена теоретично, але вона не спостерігалася у об'ємних зразках через великі потенціальні бар'єри, які можуть бути усунені у нанокластерних системах.

6. Знайдено два принципово різні типи аморфних станів у низькотемпературних конденсатах закису азоту N_2O з асиметричними молекулами, один з яких є подібним до замороженої рідини, а другий є полікластерною формацією, що можуть бути передбаченими і цілеспрямовано створюватися у таких або подібних об'єктах.

7. Імплементовано низькотемпературну версію дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) з оригінальною геометрією зйомки, завдяки якій вперше отримано у експерименті повний образ квазідвовимірної оберненої поверхневої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних монокристалічним поверхням і модульованих за товщиною. Ця розробка дозволила вперше виявити ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні у першій площині

незбуреного кристала STO в інтервалі температур 5 – 300 К, що посилюється при зниженні температури.

8. Вперше синтезовано вуглецеву стільникову структуру з низькою густиною, яку отримано з сублімованого у вакуумі графіту, у якій стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену. Ця структура базується у основному на найбільш стабільній конфігурації вуглецю sp^2 , але, як показано теоретично, має міжатомні зв'язки sp^3 вздовж ліній з'єднання між каналами.

9. Знайдено і вперше застосовано методику насичення нової коміркової вуглецевої структури – карбонових стільників рекордними кількостями навіть важчих інертних газів Kr і Xe, які становлять 4 – 7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці. Методика полягає у насиченні коміркових матриць з твердотільних станів у ансамблях конденсованих кристалітів на плівці з карбонових стільників при температурі, близькій до їх сублімації у вакуумі.

10. При вивченні сорбції, а також подальшої десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників вперше виявлено двоступеневий характер десорбції, який пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких і широких каналах, а також встановлено, що завдяки сильному зв'язуванню зі стінками каналів карбонових стільників десорбція CO_2 з такої вуглецевої структури не завершується навіть при температурі майже втричі вищій, ніж температура сублімації з плоских підкладок у вакуумі.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Krainyukova N.V. 'The crystal structure problem' in noble gas nanoclusters / **N.V. Krainyukova** // Thin Solid Films.-2006.-Vol. 515, № 4.-P. 1658–1663.
2. Krainyukova N.V. Noble gas clusters in carbon nanopores / **N.V. Krainyukova** // Surf. Interface Anal.-2006.-Vol. 38, № 4.-P. 469–472.
3. Krainyukova N.V. The energetics of large Lennard-Jones clusters: transition to the hexagonal close-packed structure / **N.V. Krainyukova** // Eur. Phys. J. D.-2007.-Vol. 43, № 1-3.-P. 45–48.
4. Kiryukhin V. Noble-Gas Nanoclusters with Fivefold Symmetry Stabilized in Superfluid Helium / V. Kiryukhin, E. P. Bernard, V.V. Khmelenko, R. E. Boltnev, **N.V. Krainyukova**, D. M. Lee // Phys. Rev. Lett.-2007.-Vol. 98, № 19.-P. 195506 (4).
5. Krainyukova N.V. Self-selection in size and structure in argon clusters formed on amorphous carbon / **N.V. Krainyukova**, B.W. van de Waal // Thin Solid Films.-2004.-Vol. 459, № 1-2.-P. 169–173.
6. Krainyukova N.V. Orientational ordering of molecules in small crystalline particles of nitrogen and carbon oxide / **N.V. Krainyukova** // Sov. J. Low Temp. Phys.-1989.-Vol. 15, № 6.-P. 349-353.
7. Krainyukova N.V. On the Mechanism of the BCC-HCP Transformations in Small Lennard-Jones Crystals / **N.V. Krainyukova** // J. Low Temp. Phys.-2008.-Vol. 150, № 3.-4.-P. 317-322.

8. Krainyukova N. FCC vs HCP transformation of small BCC clusters and asymmetry of the BCC-HCP transition / **N. Krainyukova**, V. Kraynyukov // J. Physics CS.-2009.-Vol. 150, №3.- P. 032047 (4).
9. Krainyukova N.V. Role of distortion in the hcp vs fcc competition in rare-gas solids / **N.V. Krainyukova** // Low Temp. Phys.-2011.-Vol. 37, № 5.-P. 435-438.
10. Krainyukova N.V. On the surface melting in atomic cryocrystals / **N.V. Krainyukova** // Sov. J. Low Temp. Phys.-1988.-Vol. 14, № 6.-P. 340-345.
11. Krainyukova N.V. Observation of the fcc-to-hcp Transition in Ensembles of Argon Nanoclusters / **N.V. Krainyukova**, R. E. Boltnev, E. P. Bernard, V.V. Khmelenko, D. M. Lee, V. Kiryukhin // Phys. Rev. Lett.-2012.-Vol. 109, № 24.-P. 245505 (6).
12. Krainyukova N.V. Instability of Small Deuterium Clusters in Superfluid Helium near the λ Point / **N.V. Krainyukova**, V.B. Efimov, L.P. Mezhov-Deglin // J. Low Temp. Phys.-2013.-Vol. 171, № 5-6.-P. 718-724.
13. Krainyukova N.V. Diagram of amorphous-crystalline states of thin nitrogen monoxide films / **N.V. Krainyukova**, M.A. Strzhemechny // Low Temp. Phys.-1995.-Vol. 21, № 12.-P. 960-962.
14. Krainyukova N.V. Transition from the amorphous to crystalline phase in N_2O / **N.V. Krainyukova**, M.A. Strzhemechny, A.S. Drobyshev // Low Temp. Phys.-1996.-Vol. 22, № 4.-P. 354-355.
15. Krainyukova N.V. Low temperature structural transformations on the (001) surface of $SrTiO_3$ single crystals / **N.V. Krainyukova**, V.O. Hamalii, A.V. Peschanskii, A.I. Popov, E.A. Kotomin// Low Temp. Phys.-2020.-Vol. 46, № 7.-P. 325-330.
16. Krainyukova N.V. Evidence for a low-temperature phase transition on the $SrTiO_3$ (001) surface / **N.V. Krainyukova**, V.V. Butskii // Surf. Sci.-2000.-Vol. 454, № 4.-P. 628-633.
17. Krainyukova N.V. RHEED study of stepped (001) surface of strontium titanate / **N.V. Krainyukova**, V.V. Butskii // Appl. Surf. Sci.-2004.-Vol. 235, № 1-2.-P. 32-37.
18. Krainyukova N.V. Carbon honeycomb high capacity storage for gaseous and liquid species / **N.V. Krainyukova**, E.N. Zubarev // Phys. Rev. Lett.-2016.-Vol. 116, № 5.-P. 055501 (5).
19. Krainyukova N.V. Evidence for high saturation of porous amorphous carbon films by noble gases / **N.V. Krainyukova** // Low Temp. Phys.-2009.-Vol. 35, № 4.-P. 294–298.
20. Krainyukova N.V. Capturing gases in carbon honeycomb / **N.V. Krainyukova** // J. Low Temp. Phys.-2017.-Vol. 187, № 1-2.-P. 90-104.
21. Krainyukova N.V. Absorption of atomic and molecular species in carbon cellular structures / **N.V. Krainyukova**, B. Kuchta, L. Firlej, P. Pfeifer // Low Temp. Phys.-2020.-Vol. 46, № 3.-P. 271–285.
22. Krainyukova N.V. Absorption-desorption of carbon dioxide in carbon honeycombs at elevated temperatures / **N.V. Krainyukova**, Y. Bogdanov, B. Kuchta // Low Temp. Phys.-2019.-Vol. 45, № 3.-P. 325-330.
23. Zhang Z. Nanomechanics of carbon honeycomb cellular structures / Z. Zhang, A. Kutana, Y. Yang, **N.V. Krainyukova**, E.S. Penev, B.I. Yakobson // Carbon.-2017. Vol. 113, № 3.-P. 26-32.
24. Kiryukhin V. Bulk Quantities of Noble Gas Nanoclusters with Five-Fold Symmetry Stabilized in Superfluid Helium / V. Kiryukhin, E.P. Bernard, V.V. Khmelenko, R.E.

- Boltnev, D.M. Lee, **N.V. Krainyukova** // MAR07 Meeting of The American Physical Society, March 5–9, 2007, book of abstracts.-USA, Denver, Colorado, 2007.-P. 774.
25. Kiryukhin V. FCC and HCP close-packed structures of Ar nanoclusters in impurity-helium condensates / V. Kiryukhin, E.P. Bernard, V.V. Khmelenko, R.E. Boltnev, **N.V. Krainyukova**, D.M. Lee // 9-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2012), September 2-8, 2012, book of abstracts.-Ukraine, Odessa, 2012.-P. S-13.
26. Krainyukova N.V. Argon Nanoclusters with Fivefold Symmetry in Supersonic Gas Jets and Superfluid Helium / **N.V. Krainyukova**, R.E. Boltnev, O.G. Danylchenko, V.V. Khmelenko, V. Kiryukhin, O.P. Konotop, D.M. Lee // 11-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2016), August 18-24, 2016, book of abstracts.-Finland, Turku, 2016.-P. 66.
27. Krainyukova N.V. On the role of distortion in the hcp vs fcc competition in rare-gas solids / **N.V. Krainyukova** // 8-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2010), July 26-31, 2010, book of abstracts.- Russia, Chernogolovka, 2010.-P. 96.
28. Krainyukova N.V. Amorphous and Crystalline States in Small Supported Particles of N₂O / **N.V. Krainyukova** // 9-th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, September 1-5, 1998, book of abstracts.- Switzerland, Lausanne, 1998.-P. 10.33.
29. Krainyukova N.V. Amorphous and Crystalline States in Thin Films of N₂O / **N.V. Krainyukova**, M.A. Strzhemechny // 6-th International Symposium on Trends and New Applications of Thin Films (TATF'98), March 6-11, 1998, Proceedings.- Germany, Regensburg, 1998.-P. 419.
30. Krainyukova N.V. Nitrogen monoxide as an unusual glass former / **N.V. Krainyukova**, M.A. Strzhemechny, A.S. Drobyshev // 21st International Conference on Low Temperature Physics, August 8–14, 1996, Proceedings.- Czech Republic, Prague, 1996.-P. 2243.
31. Krainyukova N.V. FCC/HCP competition and “noncrystallographic” structures of argon clusters on substrate / **N.V. Krainyukova** // 4-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2002), October 27-31, 2002, book of abstracts.-Germany, Freising, 2002.-P. A-5.
32. Krainyukova N.V. Noble gas and metal clusters in carbon nanopores: from models to applications / **N.V. Krainyukova**, V.G. Belan // 13-th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, July 23-28, 2006, book of abstracts.- Sweden, Göteborg, 2006.-P. 253.
33. Krainyukova N.V. Structure, Growth Mechanisms and Characterization of Noble Gas Clusters Formed in Multiporous Confinement / **N.V. Krainyukova** // 24-th International Conference on Low Temperature Physics, August 10-17, 2005, Proceedings CP850.- USA, Orlando, Florida, 2005.-P. 390.
34. Kuchta B. Argon Absorption in Carbon Honeycomb / B. Kuchta, A. Martsynovska, **N.V. Krainyukova** // 12-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2018), August 26-31, 2018, book of abstracts.- Poland, Wroclaw/ Wojanów, 2018.-P.16.

35. Diachenko D.G. Two-stage desorption of carbon dioxide from carbon honeycomb matrices / D.G. Diachenko, **N.V. Krainyukova** // International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low Temperature Physics (CMLTP'2020), June 8-14, 2020, Ukraine, Kharkiv, 2020.-P. 98.
36. Gamaliy V.A. Effect of low temperatures upon atomic and electronic properties of nanostructured SrTiO₃ (001) surfaces / V.A. Gamaliy, V.V. Butskii, S. Piskunov, I. Isakovica, A.I. Popov, **N.V. Krainyukova** // European Material Research Society (EMRS) 2019 Fall Meeting, September 16-19, 2019, Full Conference Program.-Poland, Warsaw, 2019.-P. 73.
37. Krainyukova N.V. Incommensurability imposed by the low-temperature phase transition at the (001) surface of SrTiO₃ / **N.V. Krainyukova**, V.V. Butskii // European Vacuum Conference, 2nd Annual Conference of the German Vacuum Society (EVC 2003), June 23-26, 2003, Proceedings.- Germany, Berlin, 2003.-P. 43.
38. Krainyukova N. In-plane lattice parameters and structural transitions on SrTiO₃ (001) surface at low temperatures / **N. Krainyukova**, V. Hamalii, A. Popov, E. Kotomin // Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2020), November 23-26, Lithuania, Vilnius, 2020.-P.2.20.

АНОТАЦІЯ

Крайнюкова Н.В. Кріогенні наноструктури у відкритій та обмеженій геометрії: вплив нанорозміру на структурні властивості. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико–математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико–технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2021 рік.

Дисертацію присвячено встановленню взаємозв'язку між розмірами наноструктурованих об'єктів та їх властивостями: структурою, фазовими станами і перетвореннями у атомних та молекулярних наносистемах, сорбційними спроможностями карбонових стільників, а також вивченню характеристик поверхонь затверділих газів і перовскітів.

У дисертації вперше відтворено повну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів у діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів. Зокрема встановлено, що при розмірах $N \sim 10^5$ атомів формується ГЦУ структура у відповідності з прямими теоретичними передбаченнями, що також підтверджено у рентгенівському дослідженні при сплавленні кластерів аргону. В експериментах на кластерах квантового об'єкту дейтерію, занурених в надплинний гелій, виявлено, що кластери з числом молекул $N < 300$ втрачають свою стабільність навіть нижче λ точки, а кластери розміром меншим за 100 молекул є нестабільними навіть у основному стані.

Досліджена релаксація поверхневих структур азоту і окису вуглецю показала дуже низьку імовірність формування великих кластерів азоту з осями симетрії п'ятого порядку. У експериментах з нанокластерними конденсатами N₂O на підкладці виявлено формування впорядкованої по асиметричних кінцях лінійних молекул структури P2₁3, а також знайдено два різні типи аморфних станів, один є подібним до замороженої рідини, а другий є полікластерною формацією.

У експериментах з дифракції швидких електронів на відбиття вперше отримано повний образ квазідвовимірної оберненої поверхневої решітки. Знайдено ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні незбуреного кристала SrTiO_3 в інтервалі температур 5–300 К, що посилюється при зниженні температури.

Синтезовано нову вуглецеву стільникову структуру з низькою густиною, отриману з сублимованого у вакуумі графіту, у якій стінки між комітками сформовано лише з одного шару графену. Знайдено методики насичення нової коміркової вуглецевої структури – карбонових стільників рекордними кількостями важчих інертних газів Ar, Kr і Xe, які становлять 4 – 7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці. Виявлено двоступеневий характер десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників, який пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких і широких каналах. Встановлено, що завдяки сильному зв'язуванню зі стінками каналів десорбція CO_2 зі стільникової структури не завершується навіть при температурі, майже втричі вищій, ніж температура сублимації з плоских підкладок у вакуумі.

Ключові слова: кріокластери, ікосаедри, декаедри, наноструктури, фазові перетворення, титанат стронцію, дифракція швидких електронів, карбонові стільники, сорбція газів.

АННОТАЦІЯ

Крайнюкова Н.В. Криогенные наноструктуры в открытой и ограниченной геометрии: влияние наноразмера на структурные свойства. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико–математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико–технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2021 год.

Диссертация посвящена установлению взаимосвязи между размерами наноструктурированных объектов и их свойствами: структурой, фазовыми состояниями и преобразованиями в атомных и молекулярных наносистемах, сорбционными способностями углеродных сот, а также изучению характеристик поверхностей отвердевших газов и перовскитов.

В диссертации воссоздана полная последовательность наиболее энергетически выгодных структур атомарных нанокластеров в диапазоне размеров от 13 до $\sim 10^5$ атомов. В частности установлено, что при размерах $N \sim 10^5$ атомов формируется ГПУ структура в соответствии с прямыми теоретическими предсказаниями, что также подтверждено в рентгеновском исследовании при слиянии кластеров аргона. В экспериментах на кластерах квантового объекта дейтерия, погруженных в сверхтекучий гелий, обнаружено, что кластеры с числом молекул $N < 300$ теряют свою устойчивость даже ниже λ точки, а кластеры размером менее 100 молекул нестабильны даже в основном состоянии.

Исследована релаксация поверхностных структур азота и окиси углерода, которая показала очень низкую вероятность формирования больших кластеров азота с осями симметрии пятого порядка. В экспериментах с нанокластерными конденсатами N_2O на подложке обнаружено формирование упорядоченной по асимметричным концам линейных молекул структуры $P2_13$, а также найдены два

различных типа аморфных состояний, один подобен замороженной жидкости, а второй является поликластерным образованием.

В экспериментах по дифракции быстрых электронов на отражение впервые получен полный образ квазидвумерной обратной поверхностной решетки. Найден эффект сжатия кристаллической решетки параллельно поверхности невозмущенного кристалла SrTiO_3 в интервале температур 5 – 300 К, который усиливается при понижении температуры.

Синтезирована новая углеродная сотовая структура с низкой плотностью, полученная при сублимации графита в вакууме, в которой стенки между ячейками сформированы только из одного слоя графена. Найден методика насыщения новой сотовой углеродной структуры – карбоновых сот рекордными количествами тяжелых инертных газов Ar, Kr и Xe, что составляет 4 – 7 процентов от количества атомов углерода в матрице. Обнаружен двухступенчатый характер десорбции двуокиси углерода из углеродных сот, что связывается с разным взаимодействием молекул с матрицей в узких и широких каналах. Установлено, что благодаря сильному связыванию со стенками каналов десорбция CO_2 из сотовой структуры не завершается даже при температуре почти втрое более высокой, чем температура сублимации с плоских подложек в вакууме.

Ключевые слова: криокластеры, икосаэдры, декаэдры, наноструктуры, фазовые превращения, титанат стронция, дифракция высокоэнергетичных электронов, карбоновые соты, сорбция газов.

ABSTRACT

Krainyukova N.V. Cryogenic nanostructures in open and confined geometry: nanosize effect on the structural properties. – Manuscript.

Thesis for the Doctor's degree in physics and mathematics on speciality 01.04.07 – solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to establishing the correlation between the sizes of nanostructured objects and their properties: the structure, phase states and transformations in atomic and molecular nanosystems, sorption capacities of carbon honeycombs, as well as studying the effect of geometrically spatial limitation on the surface characteristics of solidified gases and perovskites. It is shown that this correlation has a significant effect on the behavior of nanoscale formations depending on the type of interatomic interaction. To attain the goal of the work, new methods of performing and analyzing the experiment, as well as the new theoretical approaches, were developed.

The dissertation established for the first time the complete sequence of the most energetically favorable structures of atomic nanoclusters in a wide size range from 13 to $\sim 10^5$ atoms, in which the advantage of decahedra over icosahedra at cluster sizes $N \sim 2000$ atoms was shown. It was demonstrated that the obtained macroscopic samples of noble gas nanoclusters by the methods of impurity–helium mixtures injection into superfluid helium consist of weakly interacting nanoclusters with fivefold symmetry axes, such as icosahedra and decahedra.

Considering the optimized hcp clusters, it was found for the first time that at sizes $N \sim 10^5$ atoms, the hcp structure forms in accordance with direct theoretical predictions. This result is confirmed in the experimental X-ray study of the evolution of macroscopic ensembles of argon nanoclusters stabilized in superfluid helium during cluster growth outside liquid helium. Due to the proposed original theoretical approach based on the study of the quasiharmonic instability of crystals of inert elements Ne, Ar, Kr and Xe and their surfaces, the reasons and mechanisms leading to transformations in systems of atomic nanoclusters that are impossible in bulk crystals have been clarified.

In the experimental study of clusters of a quantum object – deuterium, immersed in superfluid helium, it was found that at temperatures close to the λ point, small clusters with the number of molecules $N < 300$ lose their stability, and clusters less than 100 molecules in size are unstable even in the ground state.

The studied relaxation of the surface structures of nitrogen and carbon monoxide has shown a very low probability of the formation of large nitrogen clusters with fivefold symmetry axes, such as icosahedra and decahedra. This conclusion was confirmed by known experiments. In the low-temperature nanocluster condensates of N_2O on a substrate, the formation of the most energetically favorable structure $P2_13$, which is ordered by the asymmetric ends of linear molecules, was found. When studying low-temperature condensates of nitrous oxide N_2O with asymmetric molecules, two fundamentally different types of amorphous states were found, one is similar to a frozen liquid, and the other is a polycluster formation.

By means of the reflection high-energy electron diffraction (RHEED) method a full image of quasi-two-dimensional surface inverse lattice of strontium titanate in the form of rods perpendicular to single-crystal surfaces and modulated in thickness was obtained for the first time. The effect of contraction of the crystal lattice parallel to the surface of an unexcited $SrTiO_3$ crystal in the temperature range 5 – 300 K was found. This effect increases with lowering temperature.

A new low-density carbon honeycomb structure is synthesized, it is obtained from vacuum sublimated graphite, in which the walls between cells are formed from only one graphene layer. Methods of saturation of a new honeycomb carbon structure – carbon honeycombs with record amounts of sorbed heavy inert gases Ar, Kr and Xe, which are 4–7 percents of the number of carbon atoms in the matrix, have been found and applied. A two – stage character of carbon dioxide desorption from carbon honeycombs was found. It is associated with different interactions of molecules with the matrix in narrow and wide channels. It was found that, due to the strong binding to the channel walls, the desorption of CO_2 from the honeycomb structure is not completed even at temperatures almost three times higher than the temperature of sublimation from flat substrates in vacuum.

Key words: cryoclusters, icosahedra, decahedra, nanostructures, phase transformations, strontium titanate, diffraction of high-energy electrons, carbon honeycomb, gas sorption.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1.9. Тир. 100 прим. Зам. № 232-21.
Підписано до друку 31.03.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ ®
ИЗДАТ 
ТИПОГРАФІЯ
www.stil-izdat.com