

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

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

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

КРАЙНЮКОВА НІНА ВАСИЛІВНА

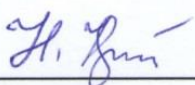
УДК 539.216; 539.22; 548.5.01; 537.533.73

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

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико–математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Н.В. Крайнюкова

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Крайнюкова Н.В. Кріогенні наноструктури у відкритій та обмеженій геометрії: вплив нанорозміру на структурні властивості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 Національної академії наук 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 впливу 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. Для досягнення мети дисертаційної роботи і вирішення поставлених в дисертаційній роботі завдань було розроблено та застосовано комплекс нових методик проведення і аналізу експерименту, а також запропоновано нові теоретичні підходи, що дало змогу отримати принципово нові результати стосовно формування, перетворень і поведінки нанокластерних систем.

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

Перший розділ «Структура нанокластерів затверділих газів» присвячено теоретичному і експериментальному дослідженню структур ізольованих нанокластерів атомарних і молекулярних кріокристалів. 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 $N \sim 2000$ атомів (а не ГЦК кластерів, як вважалось раніше). Був суттєво розширений інтервал розмірів порівняно з попередніми теоретичними дослідженнями, який, як правило, не перевищував 10^4 атомів. Було показано, що отримані макроскопічні зразки (об'ємом декілька см^3) нанокластерів благородних газів (розміром 5–6 нм) методам впорскування домішко–гелієвих сумішей у надплинний гелій складаються зі слабо взаємодіючих нанокластерів з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри та декаедри. Вперше в послідовність атомарних нанокластерів в залежності від розміру введено оптимізовані ГЦУ кластери. Це дало змогу встановити, що при розмірах $N \sim 10^5$ атомів переважною стає саме ГЦУ структура у відповідності з прямими теоретичними передбаченнями, які дискутувалися на протязі кількох десятиліть (а не ГЦК, як вважалось раніше). Експериментальне підтвердження цього передбачення представлено у розділі 2.

Було встановлено, що головним фактором при формуванні нанокластерів є вимога мінімального значення поверхневої енергії. Дослідження релаксації поверхневих структур азоту і окису вуглецю показали дуже низьку імовірність формування великих кластерів азоту з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри і декаедри, що підтверджується відомими експериментами, у яких найбільші ікосаедри мають розміри лише 150–200 молекул, а декаедри взагалі не формуються.

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 ОЦК, ГЦУ і ГЦК структурами з метою знайти найбільш вірогідні механізми відповідних перетворень, застосовуючи два типи парних потенціалів Леннарда–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. Представлено короткий огляд можливості формування «динамічних» кластерів у твердому гелії.

Перехід від ГЦК фрагментів у декаедрах (по суті від ГЦК) до ГЦУ при зростанні кластерів, теоретично передбачений автором дисертації і розглянутий у розділі 1, було також підтверджено у експериментальному рентгенівському дослідженні еволюції макроскопічних ансамблів нанокластерів аргону, стабілізованих у надплинному гелії при подальшому зростанні кластерів за межами рідкого гелію. Показано, що структура таких кластерів перетворюється з ГЦК на ГЦУ у низькому вакуумі з формуванням проміжної орторомбічної структури, передбаченої теоретично, завдяки виділенню накопиченої енергії на поверхнях нанокластерів. У запропонованому оригінальному теоретичному підході, який базується на вивченні квазігармонічної нестабільності кристалів інертних елементів Ne, Ar, Kr та Xe та їх поверхонь, з'ясовано причини і механізми, які призводять до перетворень у системах атомарних нанокластерів, які є неможливими у масивних кристалах через великі потенціальні бар'єри, які перешкоджають перетворенням. У цьому дослідженні виявлено, що на поверхні цих кристалів нестабільність виникає при температурах, які складають 0,71, 0,76, 0,77 і 0,78 відповідно від об'ємних температур нестабільності, що призводить до конгломерації нанокристалів, завдяки чому виділяються енергії, достатні для перетворень.

У експериментальному дослідженні кластерів суттєво квантового об'єкту, дейтерію, занурених в надплинний гелій, виявлено, що при температурах,

близьких до λ точки, найменші кластери з числом молекул $N < 300$ втрачають свою стабільність, а кластери розміром меншим за 100 молекул є нестабільними навіть у основному стані. Виявлений ефект пояснюється великими нульовими коливаннями молекул дейтерію.

У експериментах з нанокластерними низькотемпературними конденсатами N_2O на підкладці виявлено формування найбільш енергетично вигідної і впорядкованої по асиметричних кінцях лінійних молекул структури, яку ідентифіковано 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 усунуті у нанокластерних системах. При вивченні низькотемпературних конденсатів закису азоту (N_2O) з асиметричними молекулами знайдено два принципово різні типи аморфних станів, один є подібним до замороженої рідини, а другий є полікластерною формацією, що можуть бути передбаченими і цілеспрямовано створеними у таких або подібних об'єктах.

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 роль 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.

Завдяки імплементованій низькотемпературній версії дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) з оригінальною геометрією зйомки вперше

отримано повний образ квазідвовимірної оберненої поверхневої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних до монокристалічних поверхонь і модульованих за товщиною, що враховує внески глибших шарів відносно поверхні. Знайдено ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні незбуреного кристала STO в інтервалі температур 5–300 К, який посилюється при зниженні температури.

Вивчено можливості формування наноструктур на поверхнях монокристалічних перовскітів, зокрема таких, як регулярні ступені на поверхні. Це є важливим для створення керованої нанорозмірної архітектури подібних об'єктів з метою їх подальшого використання, наприклад, у мікроелектроніці і комп'ютерній техніці.

Четвертий розділ «Карбонові стільники: особливості формування та структура» присвячено вперше синтезованій автором дисертації вуглецевій стільниковій структурі з низькою густиною, у якій стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену. Цю структуру було отримано з графіту, сублімованого у вакуумі, при протіканні електричного струму через стоншені стрижні графіту. 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. Проведений аналіз показав додатково, що є можливим симбіоз з нанотрубками на границях структури, щоб закрити некомпенсовані зв'язки.

У розглянутій вуглецевій наноструктурі, так званих карбонових стільниках, нанорозмір пор або каналів залежить від умов приготування стільників, зокрема існує критичне значення температури сублімації $T_{\text{субл}}$ (залежить від струму), вище якого з'являється значний внесок склоподібного вуглецю і помітно ущільнюється стільникова структура. Розмір каналів відіграє важливу роль як для властивостей таких об'єктів, перш за все сорбційних, так і для їх багатобічних 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

багатьох інших. У розділі 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. Знайдено і застосовано методики насичення нової коміркової вуглецевої структури – карбонових стільників рекордними кількостями важких інертних газів Ar, Kr і Xe, що становить 4 – 7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці. Рівні поглинання у стільниках є приблизно удвічі вище тих, які навіть теоретично можуть очікуватися у нанотрубках, якщо увесь внутрішній простір буде заповненим. Але навіть цього рівня досить важко досягти на практиці тому, що кінці нанотрубок є здебільшого закриті.

Методика полягає у насиченні коміркових матриць з твердотільних станів у ансамблях конденсованих кристалітів на плівці з карбонових стільників при температурі, близькій до сублимації відповідної речовини у вакуумі. Побудовано реалістичні моделі заповнення карбонових стільників інертними газами. При вивченні сорбції, а також подальшої десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників виявлено двоступеневий характер десорбції, який пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких і широких каналах. Також встановлено, що завдяки сильному зв'язуванню зі стінками каналів десорбція CO₂ 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.

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 the specialty 01.04.07 – solid state physics. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to establishing the correlations 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 to the study of the geometric–spatial constraints influence on the characteristics of solidified gas and perovskite surfaces. It is shown that this correlation has a significant effect on the behavior of nanoscale formations depending on the type of interatomic interaction, in many cases fundamentally different from the properties of bulk crystals. To attain the goal of the dissertation and to solve the tasks formulated in the dissertation, a set of new methods of performing and analyzing the experiment was developed and applied, as well as the new theoretical approaches, which allowed to obtain fundamentally new results regarding the formation, transformations and behavior of nanocluster systems, were proposed.

The general **introduction** substantiates the relevance of the research topic, formulates the purpose and objectives of the research, summarizes the main results, considers their scientific novelty and practical significance, as well as determines the personal contribution of the dissertator. The information on approbation of the results obtained in the dissertation, at scientific conferences and symposiums, mainly international, is given. Data on the structure and scope of the dissertation are presented.

The first section "Structure of solidified gas nanoclusters" is devoted to the theoretical and experimental study of the structures of isolated nanoclusters of atomic and molecular cryocrystals. The complete sequence of the most energetically favorable structures of atomic nanoclusters in a wide size range from 13 to $\sim 10^5$

atoms is reproduced, in which the advantage of decahedra over icosahedra at cluster sizes of $N \sim 2000$ atoms is shown (rather than FCC accepted earlier). The size range was significantly expanded compared to previous studies, which usually did not exceed 10^4 atoms. It was shown that the obtained macroscopic samples (volume several cm^3) of noble gas nanoclusters (size 5–6 nm) by injection of impurity–helium mixtures in superfluid helium consist of weakly interacting nanoclusters with fivefold symmetry axes, such as icosahedra and decahedra. Since for the first time in the sequence of atomic nanoclusters, depending on the size, optimized HCP clusters were introduced, it was possible to establish that at $N \sim 10^5$ atoms the HCP structure becomes predominant in accordance with direct theoretical predictions discussed over several decades (but not FCC, as previously thought). Experimental confirmation of this prediction is presented in Section 2.

Since it was found that the main factor in the formation of nanoclusters is the requirement of the minimum value of surface energy, the relaxation of surface structures of nitrogen and carbon monoxide was investigated, which showed a very low probability of forming large nitrogen clusters with axes of fivefold symmetry, such as icosahedra and decahedra. This was confirmed by known experiments, in which the largest icosahedra are only 150–200 molecules in size, and decahedra are not formed at all.

The second section "Phase transformations and equilibrium structures in ensembles of solidified gas nanocrystals" is devoted to the consideration of structural transformations in clusters depending on the degree of relaxation of structures to the most energetically favorable configurations and temperature, as well as to the peculiarities of equilibrium structures formation if clusters are not isolated. Transitions between BCC, HCP and FCC structures are considered in order to find the most probable mechanisms of the corresponding transformations, using two types of pair potentials – Lennard–Jones and Aziz. In the study of relaxation changes in the initial BCC clusters by the gradient decay method with respect to the potential energy, it was found that the BCC–HCP transition begins on the cluster surface and extends to the cluster center. An intermediate orthorhombic structure was found

between the initial BCC and the final HCP. A brief overview of the possibility of forming "dynamic" clusters in solid helium is presented.

The transition from FCC fragments in decahedra (essentially from FCC) to HCP during cluster growth, theoretically predicted by the author of the dissertation and considered in Section 1, was also confirmed in an experimental X-ray study of the evolution of macroscopic ensembles of argon nanocluster stabilized in superfluid helium but further grown up outside liquid helium. It is shown that the structure of such clusters is transformed from FCC to HCP in low vacuum with the formation of an intermediate orthorhombic structure, predicted theoretically due to the release of accumulated energy on the surfaces of nanoclusters. Due to the proposed original theoretical approach based on the study of quasiharmonic instability of crystals of inert elements Ne, Ar, Kr and Xe and their surfaces, the causes and mechanisms leading to transformations in atomic nanocluster systems were established, that are impossible in massive crystals due to large potential barriers to transformations. In this study, it was found that instability occurs on the surface of these crystals at temperatures that are 0.71, 0.76, 0.77 and 0.78, respectively, of the bulk temperatures of instability, that leads to the fusion of nanocrystals, thereby releasing the energy, sufficient for transformations.

In an experimental study of clusters of essentially quantum object deuterium immersed in superfluid helium, it was found that at temperatures close to the λ point, the smallest clusters with the number of molecules $N < 300$ lose their stability, and clusters smaller than 100 molecules are unstable even in the ground state. The revealed effect is explained by large zero oscillations of deuterium molecules.

Experiments with nanocluster low-temperature N_2O condensates on the substrate revealed the formation of the most energetically favorable and ordered by the asymmetric ends of linear molecules structure identified as $P2_13$, the energetic advantage of which was predicted theoretically, but was not observed in bulk samples due to large barriers that can be eliminated in nanocluster systems. In the study of 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 that can be predicted and purposefully created in such or similar objects.

The third section "Surface effects in solidified gases and model perovskite strontium titanate" is devoted to a comparative analysis of surface relaxation in objects with different interatomic interactions, namely in inert gas crystals, molecular crystals, and in the known model perovskite SrTiO_3 (or abbreviated STO) depending on the temperature, because the surface behavior is also decisive when considering any nanostructured objects.

It is shown that static relaxation on the surfaces of crystals of inert elements leads to the expansion of the first surface plane outwards, and taking into account zero oscillations only intensifies this effect. Thermal expansion in this case is more intense than in volume. For molecular crystals N_2 and CO , the situation is different from solidified inert gases, because the relaxation of the lattice does not cause the expansion of the surfaces (100) and (100) outward.

Owing to the implemented low-temperature version of reflection high-energy electron diffraction (RHEED) with the original survey geometry, the complete image of a quasi-two-dimensional inverse surface lattice in the form of rods perpendicular to monocrystalline surfaces and modulated owing to the contribution of a few subsurface layers is obtained for the first time. The effect of contraction of the crystal lattice parallel to the surface of the undisturbed STO crystal in the temperature range 5–300 K, which is enhanced by decreasing temperature, is found.

The possibilities of forming nanostructures on the surfaces of single-crystal perovskites, such as regular steps on the surface, have been studied. This is important for the creation of a controlled nanoscale architecture of such objects for their further use, for example, in microelectronics and computer technology.

The fourth section "Carbon honeycombs: features of formation and structure" is devoted to the first synthesized by the author of the dissertation carbon honeycomb structure with low density, which was obtained from vacuum-sublimated graphite by electric current flow through thinned graphite rods, in which the walls between channels are formed only from single-layer graphene. This structure is based mainly

on the most stable carbon configuration sp^2 , but it has been shown in the theory to have interatomic sp^3 bonds along the junction lines between the channels. In addition, the analysis showed that symbiosis with nanotubes at the boundaries of the structure is possible to close uncompensated bonds.

In the considered carbon nanostructure, so-called carbon honeycomb, the nanosize of pores or channels depends on the conditions of preparation, in particular there is a critical value of sublimation temperature T_{subl} (depends on current), above which there is a significant contribution of glassy carbon, that significantly compacts the cell structure. The size of the channels plays an important role both for the properties of such objects, especially sorption, and for their anticipated applications, for example, in fuel cells, as molecular sieves, for creating composites, mechanical energy absorbers, energy storage devices such as Li (Na) batteries, supercapacitors, and more. The section provides a brief overview of a large number of theoretical works, which consider a wide range of unique properties of carbon honeycomb – mechanical, electrophysical, magnetic, sorption and others.

The fifth section "Sorption of atomic and molecular species in carbon honeycomb structures" is devoted to the study of the sorption capacity of carbon honeycomb. Methods have been found and applied to saturate the new cellular carbon structure – carbon cells with record amounts of heavier inert gases Ar, Kr and Xe, which is 4–7 percent of the number of carbon atoms in the matrix. The absorption levels in the cells are about twice higher as compared with that can even theoretically be expected in nanotubes if the entire internal space is filled. But even such levels are difficult to achieve in practice because the ends of nanotubes are mostly closed.

The technique consists in saturation of honeycomb matrices from solid states in ensembles of condensed crystallites on a film of carbon honeycomb at a temperature close to sublimation of relevant substances in vacuum. Realistic models of filling carbon cells with inert gases are constructed. The study of sorption, as well as subsequent desorption of carbon dioxide from carbon cells revealed a two-stage nature of desorption, which is associated with different interactions of molecules with the matrix in narrow and wide channels. It has also been found that due to the strong

bonding to the channel walls, the desorption of CO₂ from the cellular structure is not completed even at a temperature about three times higher than the sublimation temperature from flat substrates in vacuum.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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 (1–4).
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 (1–4).
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 (1–6).
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 (1–5).

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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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.–P2.20.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	8
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	14
ЗМІСТ	20
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	23
ВСТУП.....	24
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРІВ ЗАТВЕРДІЛИХ ГАЗІВ	40
1.1. Вступ.....	40
1.2. Вільно сформовані ізольовані кластери інертних елементів.....	42
1.2.1. Теорія атомних ізольованих наноструктур	42
1.2.2. Експериментальні спостереження БЗЧ і монокристалічних кластерів у газових струменях.....	64
1.2.3. Металеві квазікристалічні кластери у вільній формі та на підкладці (порівняння).....	71
1.2.4. Кластери, інжектвані у надплинний гелій.....	79
1.3. Молекулярні кластери	95
1.3.1. Теоретичний прогноз структури молекулярних кластерів.....	96
1.3.2. Експериментальні дані про спостереження молекулярних кластерів (огляд).....	103
1.4. Висновки до Розділу 1	107
РОЗДІЛ 2. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА РІВНОВАЖНІ СТРУКТУРИ В АНСАМБЛЯХ НАНОКРИСТАЛІВ ЗАТВЕРДІЛИХ ГАЗІВ	110
2.1. Вступ.....	110
2.2. Структурні перетворення у кластерах інертних елементів	111
2.2.1. Механізм перетворення кластерів ОЦК у кластери ГЦУ	111
2.2.2. «Динамічні» наноструктури у твердому гелії.....	118
2.2.3. Переходи між ОЦК, ГЦК і ГЦУ наноструктурами	122

2.2.4. Перехід ГЦК–ГЦУ у кластерах аргону.....	135
2.2.5. Стабільність ГЦК структури в залежності від температури	148
2.3. Втрата стабільності кластерів дейтерію у надплинному гелії	158
2.4. Особливості отримання рівноважних структур та квазіаморфних станів у конденсатах молекулярного закису азоту	167
2.4.1. Загальні відомості про кристалічний закис азоту.....	169
2.4.2. Діаграма аморфно–кристалічних станів конденсатів закису азоту	171
2.4.3. Формування «істинно» рівноважної структури $P2_13$ при $T < 11$ К.....	180
2.4.4. Чи спостерігаються інші впорядковані по кінцях лінійних молекул структури?	183
2.4.5. Рівноважна структура N_2O вище 42 К	184
2.5. Висновки до Розділу 2	190
РОЗДІЛ 3. ПОВЕРХНЕВІ ЕФЕКТИ У ЗАТВЕРДІЛИХ ГАЗАХ ТА	193
МОДЕЛЬНОМУ ПЕРОВСКІТІ ТИТАНАТІ СТРОНЦІЮ.....	193
3.1. Вступ.....	193
3.2. Поверхнева релаксація у затверділих інертних газах та молекулярних кристалах	193
3.3. Дослідження наноструктурованих монокристалічних поверхонь титанату стронцію	196
3.3.1. Об’ємна та поверхнева структури $SrTiO_3$	199
3.3.2. Дифракція швидких електронів на відбиття як метод вивчення поверхневої структури монокристалів від 5 К до 300 К.....	203
3.3.3. Геометрія зйомки та специфіка отриманих зображень.....	206
3.3.4. Ефект стиснення кристалічної решітки титанату стронцію у площині поверхні (001)	211
3.3.5. Залежність параметрів поверхневої решітки від температури	214
3.3.6. Наноструктури на поверхні титанату стронцію	217
3.3.7. Перспективи застосування та рекомендації.....	220
3.4. Висновки до Розділу 3	224
РОЗДІЛ 4. КАРБОНОВІ СТІЛЬНИКИ: ОСОБЛИВОСТІ.....	227

ФОРМУВАННЯ ТА СТРУКТУРА.....	227
4.1. Вступ.....	227
4.2. Процедура приготування карбонових стільників	231
4.3. Аналіз структури карбонових стільників	236
4.4. Вплив умов приготування на характеристики карбонових стільників	244
4.5. Прогноз властивостей і застосувань карбонових стільників та деяких інших нанопористих матеріалів на основі графену.....	252
4.6. Висновки до Розділу 4	259
РОЗДІЛ 5. СОРБЦІЯ АТОМНИХ ТА МОЛЕКУЛЯРНИХ РЕЧОВИН.....	260
У ВУГЛЕЦЕВИХ КОМІРКОВИХ СТРУКТУРАХ	260
5.1. Вступ.....	260
5.2. Процедура і механізм насичення газами карбонових стільників.....	264
5.3. Температурна еволюція сорбованих інертних газів у матриці карбонових стільників	265
5.4. Сорбція і десорбція двоокису вуглецю CO ₂ в карбонових стільниках.....	276
5.6. Висновки до Розділу 5	287
ВИСНОВКИ.....	289
ПОДЯКИ	293
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	294
ДОДАТОК А.....	326

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- БЗЧ – багаторазово здвійниковані частинки
- ico – ікосаедри, або ікосаедри Маккея
- dec – декаедри
- hico – гексагональні ікосаедри, або ікосаедри анти–Маккея
- RGS – rare gas solids (затверділі благородні гази)
- EKK – електростатична квадруполь–квадрупольна (взаємодія)
- STO – титанат стронцію або SrTiO_3
- AFD – антиферодисторсійний або антисегнетодинсторсійний (фазовий перехід)
- RHEED – дифракція швидких електронів на відбиття (Reflection High Energy Electron Diffraction)
- THEED – трансмісійна дифракція високоенергетичних електронів (Transmission High Energy Electron Diffraction)
- CH – Карбонові стільники (carbon honeycomb)
- ESR – Електронний спіновий резонанс (electron–spin resonance)

ВСТУП

Актуальність теми. На протязі кількох десятиліть дослідження наноструктурованих об'єктів таких, як вільно сформовані кластери різноманітних речовин, кераміки, повністю або частково впорядковані наносистеми, наприклад, такі, які застосовуються у вигляді плівок у мікроелектроніці і багатьох функціональних пристроях, 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, які вперше синтезовано 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'язано 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 створенням 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, коли ми переходимо 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 або галактичному просторі так званий космічний пил побудовано саме з таких матеріалів, що впливає як на астрономічні спостереження, так і можливості освоєння космічного простору. У випадку нанопористих матеріалів хімічно нейтральні гази є також ідеальними інтеркалянтами для вивчення сорбційних властивостей пористих середовищ, оскільки відповідний аналіз можна зробити не інвазійно, тобто без будь-якого руйнування об'єкту, який вивчається. Тому вивченню кластерів затверділих газів як у вільному стані, так і у сорбованому у карбонових стільниках, присвячено значну увагу у дисертації.

Карбонові стільники є новим нанопористим вуглецевим матеріалом, вперше синтезованим автором дисертації, а також першою тривимірною комірковою структурою, яка є водночас і рекордно легкою, і ємною для насичення різними речовинами, 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, оборотно сорбційними властивостями, останнє є важливим, наприклад, для створення паливних елементів.

На відміну від керамік з їх багатофункціональними можливостями, але побудованих 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 обумовлено необхідністю фундаментального всебічного розуміння базисних принципів побудови нанооб'єктів, впливу їх структури на фізичні і хімічні властивості матеріалів, які створюються на основі наноконпонент, зокрема у карбонових стільниках, де формуються специфічні наноконпозити. Важливими є також базисні засади можливих перетворень у системах, побудованих з нанорозмірних формувань, в залежності від впливу навколишнього середовища, а також умови стабілізації чи, навпаки, керованої дестабілізації окремих структурних реалізацій для пошуку нових фізичних станів або властивостей матеріалів, які побудовано з наноконпонент. 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 обумовлено 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 Національної академії наук України (м. Харків) в межах

тематичних планів інституту та згідно з відомчими тематичними програмами Міністерства освіти та науки України та Національної академії наук України:

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

«Квантові ефекти в кріокристалах» (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 кріокристалів» (№ 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 дослідити 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 методику сорбційного поглинання газів у таких стільниках. Також було імплементовано низькотемпературну версію дифракції швидких електронів на відбиття, яка дала змогу вперше отримати у експерименті повну проєкцію 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 кристала $SrTiO_3$ 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 комітками 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. У нинішній час важко уявити або знайти науковий напрямок або галузь промисловості, де б не розглядалися або не застосовувалися різні наноструктуровані об'єкти, зокрема у фізиці твердого тіла. Тому фундаментальне всебічне розуміння базисних принципів побудови таких об'єктів, впливу структури на фізичні і хімічні властивості матеріалів, які створюються на основі нанокомпонент, зокрема у карбонових стільниках, вперше синтезованих автором дисертації, базисних засад можливих перетворень у системах, побудованих з нанорозмірних формувань, має принципово важливе значення як для вивчення таких об'єктів, так і для їх багатобічного використання. У одній дисертації неможливо охопити весь спектр вищевказаних можливостей створення і застосування наноструктур, тому метою цієї дисертації було продемонструвати різноманітні напрямки і проблеми, які витікають з нанорозмірності об'єктів з різною міжатомною взаємодією та з різним геометрично–просторовим розподілом матеріалу та сформулювати базисні принципи і засади формування і потенційного використання розглянутих і подібних наноструктур.

У даній роботі розроблено комплексні методи, як експериментальні, так і теоретичні, для вивчення кластерів, нанорозмірних формувань і поверхонь монокристалів (перовскітів), майже ідеальних або спеціально створених або оброблених для багатоцільового використання при вирішенні наукових проблем та застосувань.

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. Те ж стосується і методики створення об'ємних кількостей нанокластерів при інжекції розбавлених сумішей у надплинний гелій, яка є універсальною для багатьох хімічних різновидів. Вивчення кластерів з початково накопиченою поверхневою енергією у їх

ансамблях при підвищенні температури і частковому сплавленні вздовж поверхонь 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 є важливими 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 є подібним до замороженої рідини, а другий є полікластерною формацією, остання стабілізується завдяки великим бар'єрам, що відмежовують різні метастабільні стани у сусідніх нанодоменах. Такі формації можуть бути передбаченими і цілеспрямовано створеними 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.

Взагалі перовскітоподібні оксиди утворюють клас електронних матеріалів, який охоплює широкий спектр електричних властивостей, таких як надпровідність, п'єзоелектрика, сегнетоелектрика та феромагнетизм. Але прогнозування та реалізація цих властивостей залежить в значній мірі від структури цих об'єктів, особливо за умови використання їх у вигляді нанорозмірних зразків або у найбільш поширеному їх застосуванні у якості підкладок для нанесення мікроелектронних елементів. У цих випадках вирішальну роль відіграють поверхні цих матеріалів, тому багатобічне вивчення властивостей поверхонь перовскітів ABO_3 , зокрема STO, є надзвичайно важливим.

Об'ємний STO демонструє надзвичайно високу статичну діелектричну константу при кімнатній температурі (~ 300 K), яка збільшується приблизно в 10^2 рази при 4 K. Однак фононна мода, яка відповідає за цю сегнетоелектричну поведінку, не конденсується навіть при найнижчій досягнутій температурі через квантові коливання, що робить STO так званим зародковим сегнетоелектриком з критичною температурою $T_c \sim 32$ K. Тим не менш, було показано, що сегнетоелектрична фаза може бути індукованою поверхневими ефектами. Хоча STO є зародковим сегнетоелектриком у об'ємі, але, як показано у багатьох теоретичних і експериментальних дослідженнях, він може стати сегнетоелектриком у вигляді напружених надтонких плівок з великим внеском поверхні. Поверхні перовскітів є основою для багатьох частин у сучасних мікроелектронних пристроях, зокрема на основі надпровідних елементів, властивості яких суттєво залежать від специфічної структури поверхні та в значній мірі відрізняються від об'ємних. Тому розуміння та контроль поверхневих властивостей перовскітів є дуже важливим для багатьох застосувань.

Сегнетоелектричні матеріали широко використовуються в об'ємних конденсаторах і перетворювачах. В параелектричному стані вони мають одну з найбільших діелектричних постійних. Це робить їх привабливими для застосувань у пристроях, у яких є необхідним недовготривале зберігання заряду. Вони також використовуються для роз'єднання конденсаторів в системах розподілу електроенергії. У сегнетоелектричному стані, тобто нижче температури сегнетоелектричного переходу, здатність до переорієнтації спонтанної поляризації робить можливим їх використання як енергонезалежних елементів пам'яті.

Отримання інформації щодо STO є необхідним для досягнення комплексного експериментального та теоретичного детального розуміння структурних та інших властивостей атомно гладких та наноструктурованих поверхонь перовскітів ABO_3 з метою підвищення ефективності їх використання в мікроелектроніці та каталізі, особливо при знижених температурах.

Тверді коміркові матеріали можна знайти скрізь, і вони є основою всіх форм життя на Землі: деревини та інші частини рослин, живі тканини тощо. Тому їх штучне виробництво має вирішальне значення для підтримки людського суспільства у багатьох цільових (включаючи медичні) аспектах. Коміркові матеріали також мають численні промислові застосування, починаючи від мікроелектроніки і закінчуючи накопиченням енергії, каталізом тощо. Карбонові стільники, які вперше синтезовано автором дисертації, мають дуже широкий спектр потенційних застосувань, які вже обговорювались 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 або суперконденсаторів, різноманітні композити з матрицями з таких стільників, тощо. Можна також очікувати на їх унікальні електрофізичні і навіть магнітні властивості. У підрозділі 4.5 представлено короткий огляд теоретичних прогнозів стосовно властивостей і потенційних застосувань карбонових стільників з відповідними посиланнями. Також у дисертації додатково описано можливості їх практичного застосування.

Таким чином, дисертаційну роботу в цілому присвячено пошуку і формулюванню основних принципів побудови наноструктурованих об'єктів, впливу нанорозмірної структури на фізичні і деякі хімічні властивості матеріалів, які створюються на основі нанокомпонент, зокрема у карбонових стільниках, з'ясуванню базисних засад можливих перетворень у системах, які формуються з нанорозмірних частин і є відмінними від об'ємних переходів, включаючи ті, які відбуваються на наноструктурованих поверхнях. Всебічне розуміння принципів побудови наноструктурних об'єктів і механізмів перетворення у системах, сформованих з нанокомпонент, має принципово важливе значення як для вивчення таких об'єктів, зокрема у фізиці твердого тіла, так і для їх багатобічного використання.

Особистий внесок здобувача. За темою дисертації опубліковано 23 статті, з них 9 статей [1, 2, 3, 6, 7, 9, 10, 19, 20] без співавторів. Частину публікацій, які

складають зміст дисертації, виконано у співавторстві. У всіх наведених роботах [1–38] здобувач або формулював задачу особисто, або брав безпосередню участь у постановці задачі, плануванні і проведенні експериментів. Він 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 дисертації самостійно. Експерименти з дифракції швидких електронів на відбиття від монокристалічних поверхонь, які представлено в роботах [15–17, 36–38], виконано спільно з співавторами В.В. Буцьким або В.О. Гамалієм, а їх аналіз виконано дисертантом самостійно за винятком робіт [15, 36], де В.О. Гамалій приймав участь у аналізі. Трансмисійні електронномікроскопічні дослідження, описані у роботі [18], виконано співавтором Є.М. Зубарєвим, але приготування зразків досліджуваних вуглецевих стільників, низькотемпературні дифракційні експерименти з сорбції газів та аналіз цього експерименту проведено дисертантом самостійно. Експерименти на синхротронному джерелі рентгенівського випромінювання (Брукхевен, США), які описано в роботах [4, 11, 24–26], проведено співавторами – групою Нобелівського Лауреата Девіда Лі. Дисертантом був виконаний 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 обчислення у роботах [2, 4, 6, 11], які використано 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 і 9 таблиць. Додаток А (список публікацій здобувача) займає 5 сторінок. Обсяг основної частини – 269 сторінок. Повний обсяг – 330 сторінок.

РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРІВ ЗАТВЕРДІЛИХ ГАЗІВ

1.1. Вступ

Дослідження наноструктурованих станів різних речовин та їх властивостей пов'язано з важливими їх застосуваннями у різних галузях науки і промисловості, таких як хімія каталіза, матеріалознавство, фізична електроніка, мікроелектроніка, оптика та інших. Типовими для наноструктур є розміри у діапазоні від декількох ангстрем до сотень ангстрем, коли внески поверхневих і об'ємних атомів у вільну енергію частинок стають порівнянними. Тому саме властивості поверхонь у більшості випадків відіграють визначальну роль у формуванні структури нанооб'єктів і спостереженні різних ефектів, пов'язаних з нанорозмірністю. Затверділі гази є відомими модельними речовинами, розгляд яких є важливим першим кроком для формулювання багатьох принципів побудови твердого стану взагалі і зокрема у нанорозмірному діапазоні. Слід також відзначити, що з затверділих газів сформовано багато космічних об'єктів таких, як деякі планети, їх супутники, метеорити і космічний пил.

Відома проблема конкуренції ГЦК/ГЦУ [39–41], яка дискутується на протязі кількох десятиліть, може бути сформульована як протиріччя між чітким теоретичним прогнозуванням формування гексагональної щільноупакованої структури (ГЦУ) у кристалах благородних газів (неону, аргону, криптону, ксенону) та очевидним експериментальним фактом спостереження абсолютно домінуючої гранецентрованої кубічної (ГЦК) структури. На цю проблему часто посилаються як на «проблему твердих інертних газів (RGS)» або як на «проблему кристалічної структури у RGS» [39, 41]. Несподіване рішення цієї проблеми було знайдено у наших експериментальних дослідженнях ансамблів наноструктурованих кластерів, до якого ми повернемося у Розділі 2, але у цьому розділі важливо звернути увагу на той факт, що у об'ємному кристалі мова йдеться про різницю у енергіях міжатомної взаємодії між ГЦК і ГЦУ, що становить лише 0,01 %. Але попри таку малу різницю стабільна

відтворюваність ГЦК структури у експериментальних спостереженнях здається вражаючою.

Протягом більше ніж 50 років багаторазово здвійниковані частинки (БЗЧ) [42], такі як ікосаедри (ico) і декаедри (dec) з осями симетрії п'ятого порядку (що складаються з кристалічних повних або усічених ГЦК тетраедрів, з'єднаних між собою через площини двійників) спостерігалися в експериментах з мікроскопії та дифракції. Їх перевага при малих розмірах кристалів, що з'являється на ранніх стадіях росту, є обумовленою мінімумом поверхневої енергії, який реалізується у таких кристалах завдяки виходу на поверхню найбільш щільних площин (111) в ico та (111) і (100) в dec, завдяки чому енергетична перевага таких структур становить декілька процентів. Вихід менш щільних площин є неможливим в силу специфічної просторової геометрії таких частинок. Для більших розмірів або на пізніх стадіях росту деформації, які виникають навколо п'ятикратних осей симетрії, роблять ці структури теоретично енергетично не вигідними. Оскільки принциповим для формування БЗЧ є наявність осей п'ятого порядку, неможливих у масивних кристалах з трансляційною симетрією, які у багатьох випадках можуть вважатися теоретично необмеженими, такі нанокристали часто називають також квазікристалічними або не кристалографічними. Важливо підкреслити, що БЗЧ можуть з'являтися лише в принципово обмеженій геометрії, коли розмір (нано)об'єкта лімітовано експериментальними умовами при зростанні кристалів. Це обмеження, зокрема, досягається у вільних кластерах в експериментах з адіабатичним розширенням газів завдяки порівняно невеликій кількості атомів у кластерах [43–50], також у процесах росту на підкладках при відносно високих пересиченнях [42, 51, 52]. Воно очікуються також в домішково–гелієвих твердих речовинах, які утворюються впорскуванням частинок домішок у надплинний ^4He [4, 11, 24–26, 53–55], а також в деяких адсорбатах, вирощених всередині нанопористих матеріалів [15–17, 56–60]. У підрозділі 1.2 показано, що розгляд класичної конкуренції ГЦК/ГЦУ [39–41] у поєднанні із структурами, які залежать від розміру, породжує нове розуміння

основної проблеми. Як зазначалося у роботах [1–3, 61], невелика енергетична перевага структури ГЦУ по відношенню до ГЦК стає несуттєвою, коли створюється поверхня і поверхневі атоми відіграють важливу роль у енергетиці нанокластерів.

1.2. Вільно сформовані ізольовані кластери інертних елементів

У цьому підрозділі представлено результати обчислень енергетики БЗЧ, таких як ікосаедри і декаедри з осями симетрії п'ятого порядку, а також ГЦК та ГЦУ нанокристалів в інтервалі розмірів від 13 до ~ 45000 атомів [1–3], які екстраполюються до 10^5 атомів [3]. Їх було виконано із застосуванням парних потенціалів Леннарда–Джонса. Ми суттєво розширили інтервал розмірів порівняно з попередніми дослідженнями, який, як правило, не перевищував 10000 атомів, та включили у глобальний енергетичний аналіз оптимізовані за формою ГЦУ кластери, які не розглядалися раніше у відношенні до нанорозмірних формувань інертних газів, що породило нове розуміння основної проблеми ГЦК/ГЦУ [1–3]. Теоретичний розгляд проводиться у два етапи, на першому етапі верхньою межею розмірів були 35000 атомів [1], а на другому – 45000 атомів з екстраполяцією до 10^5 атомів [3] і з урахуванням результатів роботи [1]. У підрозділі також пропонується порівняння з кількома іншими моделями та обговорюються експериментальні спостереження, у яких показано, що ізольовані нанокластери благородних газів, тобто кластери неону, аргону, криптону, отримані методом впорскування домішко–гелієвих сумішей у надплинний гелій, є квазікристалами з осями симетрії п'ятого порядку, тобто ікосаедрами та декаедрами.

1.2.1. Теорія атомних ізольованих наноструктур

Ми розглянули [1] поверхневу і загальну енергію кластерів в послідовності кристалітів $ico - dec - ГЦК - ГЦУ$ (див. Рис. 1.1) для аналізу можливих залежних від розміру трансформацій. Було включено оптимізовані за формою кластери ГЦК та ГЦУ (енергетика останніх не розглядалася раніше у

запропонованій послідовності) у енергетичний аналіз, що мало вирішальне значення в запропонованому дослідженні. Енергетичні переваги БЗЧ впливають з вимоги мінімальної поверхневої енергії, яка визначає процеси росту у обмеженій геометрії. У вищезазначеній послідовності від першого до останнього елементу зростає поверхнева енергія малих частинок, яка залежить від виходу на поверхню певних кристалографічних площин. Тільки на поверхнях ікосаедрів реалізуються виключно найвигідніші з точки зору енергетики площини (111) (поверхневі атоми мають у цій площині 9 найближчих сусідів). На поверхнях декаедрів домінують площини (111) з меншим додаванням площин (100) (з 8 найближчими сусідами), які співіснують. Площини (111) і (100) присутні на поверхнях ГЦК кластерів у порівняних частинах. Суміш гексагональних (001) та (111) (в середньому 8,5 найближчих сусідів) площин представлено на оптимізованих поверхнях ГЦУ кластерів.

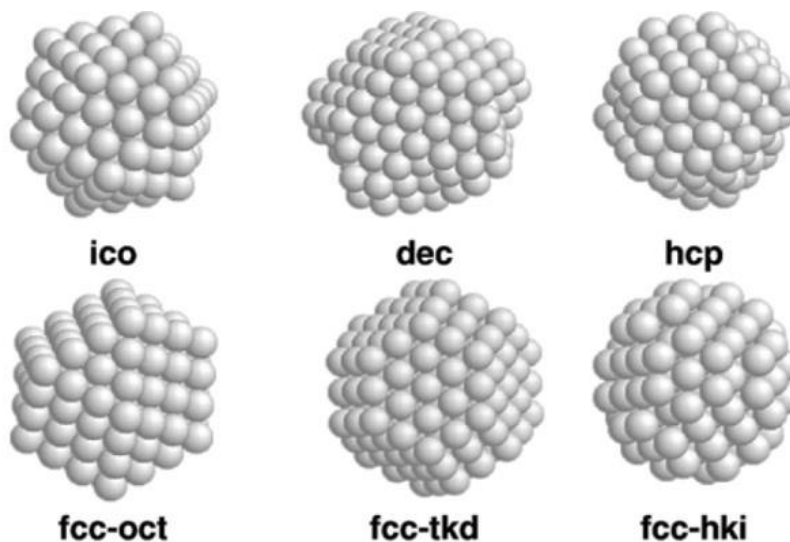


Рис. 1.1. Приклади кластерів, які сформовано з трьох оболонок: ікосаедр Маккея [62] (ico, 147 атомів), декаедр Маркса [63] (dec, 212 атомів), ГЦУ [64] (hcp, 153 атомів) і ГЦК кластери у формі октаедрів (fcc–oct, 147 атомів), tkd (201 атомів), hki (135 атомів).

Було розглянуто багатошарові ікосаедри Маккея [62] (з 13, 55, 147, 309, 561... атомами), декаедри Маркса [63] (з 13, 75, 212, 434, 766, 1228... атомів); додатково ми включили проміжні декаедри з низькою енергією з 18, 39 і 146

атомами. Багатошарові кубоктаедри, які збігаються в послідовності розмірів з кластерами ікосаедрів та ГЩУ у формі усіченої біпіраміди з 13, 57, 153, 323, 587... атомами [64] також було включено у аналіз. Кубоктаедри (fcc–oct), як було показано раніше Раулем та ін. [61], не є найбільш енергетично вигідними формами кластерів ГЦК. Tetrakaidekahedra (tkd) і hexakaicosahedra (hki) (див. Рис. 1.1), як було виявлено, мають істотно вищі енергії зв'язку. Дійсно кластери tkd – це усічені (куб)октаедри (див. також [65]), поверхня яких складається з восьми (111) граней (правильних гексагонів) та шести квадратних граней (100). Відносний внесок (111) граней до (100) граней збільшено у цих кластерах порівняно зі звичними октаедрами (fcc–oct). Квадратні і гексагональні ребра мають однакову довжину. Нкі можна отримати з tkd за допомогою видалення одного додаткового шару з усіх (100) граней, а також одного ряду атомів на всіх ребрах між сусідніми гранями (111). Розглянуто центровані tkd (з 1289, 4033, 9201, 17561, 29881 і 46929 атомами) і hki (з 1103, 3679, 8631, 16727, 28735 і 45423 атоми) з різницею в три оболонки у розмірі між сусідніми кластерами у цих послідовностях. Незначні покращення форм кластерів ГЩУ з енергетичної точки зору були досягнуті для розмірів кластерів $N > 900$ атомів, якщо видалити останній базисний шар (001), або якщо зменшити розміри на два шари вздовж нормалі до базисних площин і отримати усічені кластери ГЩУ, позначені в подальшому аналізі як hcp*. За допомогою такої процедури можна збільшити відносний внесок найбільш вигідних граней (001) відносно інших граней.

На Рис. 1.2 (а) результати розрахунків втрат енергії для поверхневих атомів (порівняно з енергією об'ємних атомів), що базуються на підрахунку енергій пар атомів, які взаємодіють у наближенні найближчих сусідів, представлено в залежності від $N^{1/3}$ (N – загальна кількість атомів у кластері). Розглянуто як атоми поверхні всі такі атоми, які мають неповний набір найближчих сусідів на поверхні (тобто з числом найближчих сусідів меншим за 12). Усі числові результати виражаються у одиницях енергії димеру і не залежать від величин параметрів парного потенціалу.

Очевидно, що втрати на поверхнях ікосаедрів є мінімальними; результати розрахунків для декаедрів, tkd та hki (які конкурують з dec), кластерів hcp та кубоктаедрів шикуються по порядку, який очікувався, з урахуванням виходу на поверхню площин, що описано вище. Спостерігається інтригуюча конкуренція між dec, tkd та hki. Очевидно, що hki мають меншу відносну кількість поверхневих атомів N_s , ніж tkd (Рис. 1.2 (b)), оскільки tkd є незначно менш сферичними багатогранниками, ніж hki. Атоми на поверхні tkd є оточеними (в середньому) більшою кількістю найближчих сусідів, що призводить до менших втрат енергії поверхневих атомів в цих кластерах порівняно з hki (Рис. 1.2 (a)). Як буде видно з подальшого аналізу, як поверхневі, так і об'ємні релаксації з урахуванням наступних після найближчих сусідів змінять конкуренцію знову на користь hki. Вище значення $N \sim 10000$ атомів hki, tkd та dec є дуже близькими один до одного за значеннями середньої енергії поверхневих атомів.

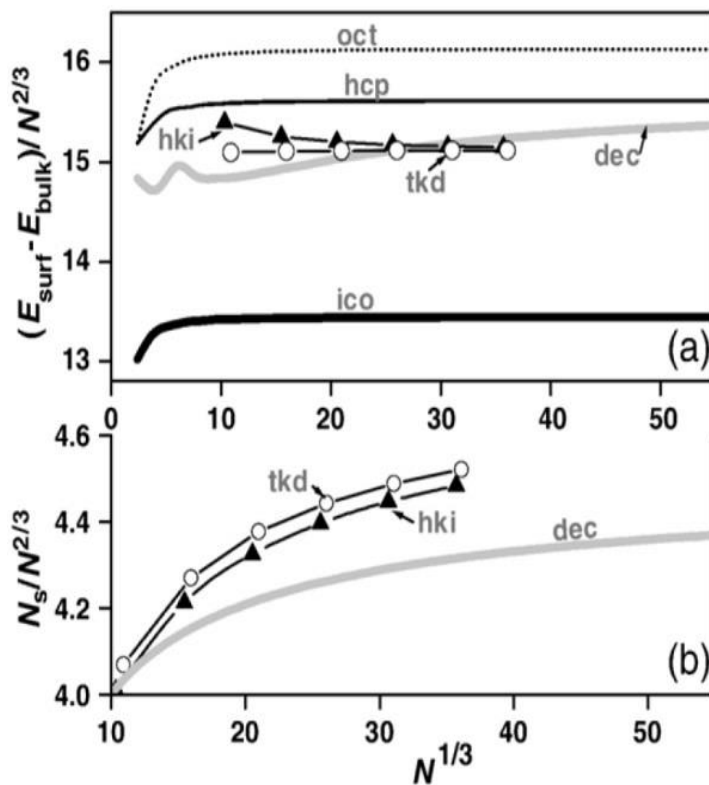


Рис. 1.2. Втрати поверхневої енергії (E_{surf}) відносно енергії у об'ємі (E_{bulk}) у наближенні найближчих сусідів для ікосаедрів (чорна суцільна лінія), декаедрів (сіра суцільна лінія), hcp (чорна тонка суцільна лінія) та ГЦК кластерів у трьох формах: oct (пунктир), tkd (лінія з колами) і hki (лінія з трикутниками) (a). Відносна кількість поверхневих атомів N_s в dec (сіра лінія), tkd (лінія з колами) і hki (лінія з трикутниками) (b).

Втрати енергії поверхневих атомів (виражені приблизно на одиницю площі поверхні) майже не залежать від розмірів кластерів, але для великих розмірів кристалітів деформації, які виникають навколо осей симетрії п'ятого порядку, як відомо [63, 66], є причиною втрати енергетичної переваги БЗЧ. Ці деформації виникають через кутову невідповідність (див. верхню вставку на Рис. 1.3) між двійниками, які утворюють області з симетрією п'ятого порядку та відповідними площинами ідеальних тетраедрів. Енергія деформації зростає з розміром кластера і приблизно пропорційна загальній кількості осей симетрії п'ятого порядку в кластерах.

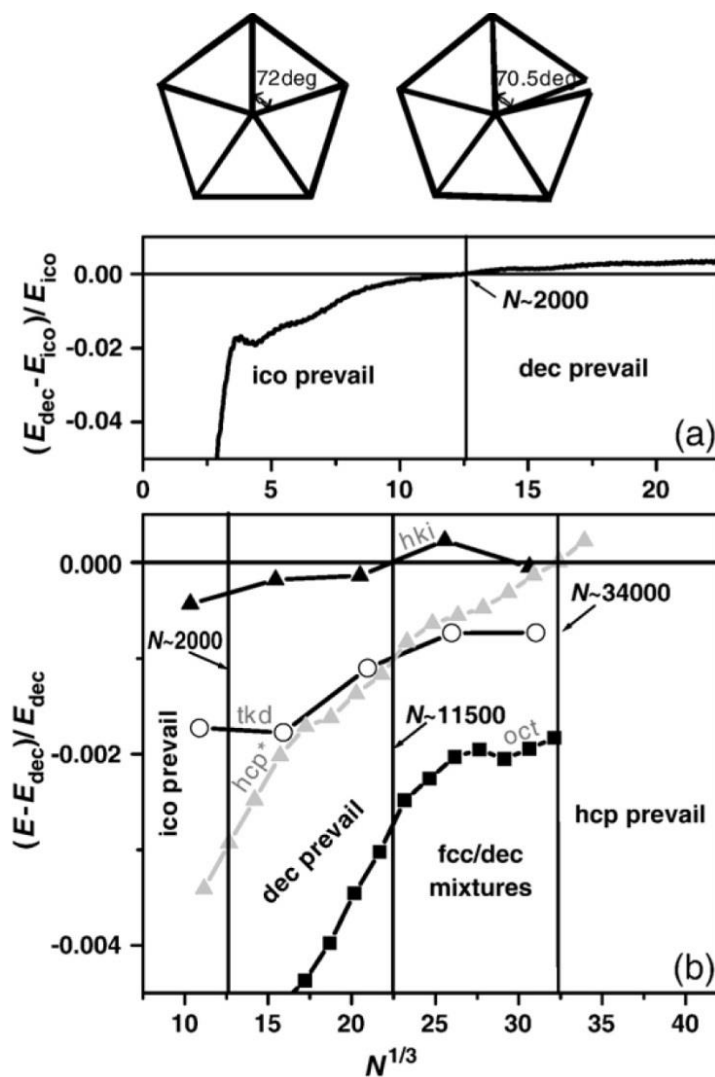


Рис. 1.3. Відносні відмінності загальної енергії кластерів між oct (лінія з квадратами), hcp (сіра лінія з трикутниками), tkd (лінія з колами), hki (чорна лінія з трикутниками) та декаедрами (b). Верхня вставка показує невідповідність кута між двійниками в області симетрії 5-го порядку та відповідними площинами в ідеальних тетраедрах.

Дійсно ікосаедри, які є найвигіднішими структурами з точки зору поверхневої енергії для найменших розмірів кластерів, містять шість осей

симетрії п'ятого порядку і, як правило, втрачають енергетичну перевагу вже при не досить великих розмірах. Декаедри є менш вигідними з точки зору поверхневої енергії, ніж ікосаедри, але їх структура містить лише одну вісь симетрії п'ятого порядку, що, як і очікується, робить їх переважними у набагато ширшому інтервалі розмірів, ніж це було для ікосаедрів. Ідеальні кластери ГЦУ та ГЦК не містять областей деформації, і перевага однієї структури над іншою є пов'язаною головним чином з виходом на поверхню специфічних поверхневих площин.

Таким чином, ми можемо передбачити залежні від розміру перетворення в запропонованій структурній послідовності на основі прозорих фізичних аргументів, які є загальними для різних більш–менш вдосконалених парних потенціалів. Щоб оцінити критичні розміри стабільних ікосаедрів та декаедрів, обчислення загальної енергії проводились за допомогою потенціалу Леннарда–Джонса (LJ) (6–12) для цих кластерів, а також для ГЦУ та різних формувань ГЦК до кількості заповнених оболонок $n = 22$ (у найбільшому декаедрі кількість атомів дорівнювала $N = 42620$). Кластери вільно релаксували методом градієнтного спаду енергії взаємодії, застосовуючи радіус відсічення $5r_0$ (r_0 – відстань до найближчого сусіда) до мінімуму енергії [65, 67–69]. Щоб порівняти енергії кластерів з фіксованими дискретними розмірами, які відповідають повністю заповненим верхнім оболонкам для різних структур, що є принципово важливим для енергетики кластерів, було застосовано інтерполяцію загальної енергії $E = f(N)$.

На Рис. 1.3 відносні різниці енергій $(E_{\text{dec}} - E_{\text{ico}})/E_{\text{ico}}$ та $(E - E_{\text{dec}})/E_{\text{dec}}$ відображаються як функції розміру кластера; E_{dec} і E_{ico} – енергії зв'язку для dec та ico відповідно, тоді як енергії E обчислюються для кубоктаедрів, hki та tkd, а також для кластерів hcp*. Ці рисунки демонструють, що для розмірів кластерів N від мінімального до $N \sim 2000$ атомів енергія зв'язку є найвищою для ікосаедрів, з чим добре узгоджується знайдена раніше [61] величина розміру кластеру у точці перетворення $N = 1600$. В інтервалі розмірів від 2000 до ~ 11500 атомів переважають декаедри. У подальшому діапазоні розмірів нами

виявлено, що hki і dec чергуються, бо перевага одного над іншим змінюється вздовж інтервалу від $N \sim 11500$ до ~ 34000 атомів вочевидь тому, що кластери мають досить складні форми і дуже близькі за енергією, чутливі до взаємних співвідношень вершин, ребер і атомів на гранях в залежності від кількості оболонок. Знайдено, що навіть більш складні усічені декаедри (pentakaitetrahedra [61]) з 20 додатковими (110) гранями або більш глибоким вирізом з виходом поверхонь (111) для більших N [65] можуть додатково стабілізувати декаедричну симетрію. В області більших N здається, що структура ГЦУ може бути більш вигідною при $N \sim 34000$ атомів. Як це буде показано у подальшому розгляді, ГЦУ структури дійсно стають переважними, але для значно більших розмірів тому, що стають можливими додаткові переваги для кластерів dec та hcr , які по-різному оптимізовано.

Таким чином, маємо зауважити, що ікосаедри і декаедри (з осями симетрії п'ятого порядку), які складаються з частин, які по суті є фрагментами ГЦК, досить часто спостерігаються в дифракційних експериментах, але оскільки відповідні дифракційні картини візуально є схожими на ті, які отримуються від дисперсних ГЦК кристалів (до точного аналізу), то вони інтерпретуються не завжди коректно. У роботі [65] наведено типові дифрактограми для різних типів кластерів. А ГЦУ кластери, дифракційні картини від яких суттєво відрізняються від тих, які отримуються для ГЦК кристалів, можуть досягти своєї енергетичної переваги лише для дуже великих розмірів, оскільки для багатьох потенціалів, включаючи потенціал LJ, ГЦУ структура має бути переважною при достатньо великих розмірах кристалів з відмінністю від ГЦК лише у 0,01 % [39].

Наші розрахунки зведено на Рис. 1.4 для того, щоб чітко показати в одному масштабі відмінності між структурами. На цьому рисунку ми показуємо відношення $\Delta E \times N^{1/3} / E_{min*}$, де $\Delta E = (E - E_{min*})$. Енергії зв'язку E є розрахованими значеннями для ico , dec , hcr , hcr^* , oct та hki , а E_{min*} – енергії найбільш вигідних структур у відповідних інтервалах розміру, тобто між $N = 13$ і $N \sim 2000$ атомів ми використовуємо енергії ікосаедрів у якості E_{min*} , між $N \sim 2000$

та $N \sim 34000$ атомами застосовано енергії декаедрів Маркса як E_{\min}^* (через дуже малу різницю між dec і hki), і вище $N \sim 34000$ E_{\min}^* дорівнює енергії hcp*.

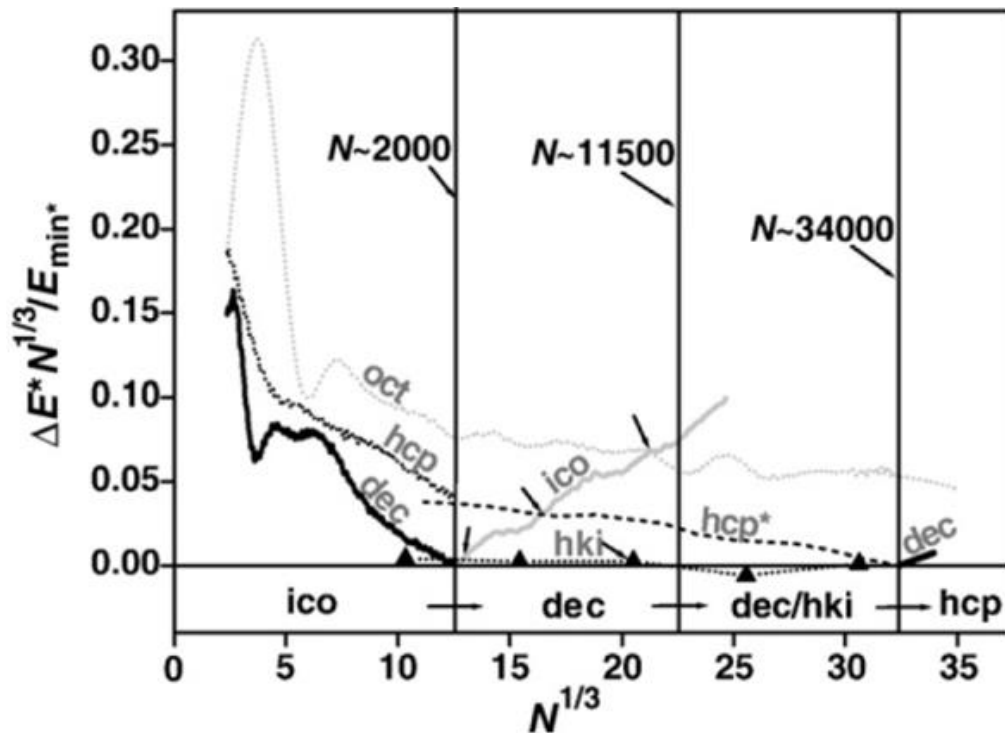


Рис. 1.4. Підсумок втрат енергій зв'язку для октаедрів (сіра пунктирна лінія), ГЦУ (чорна пунктирна лінія), hcp* (чорна штрихова лінія), dec (чорна суцільна лінія), ico (сіра суцільна лінія), hki (пунктирна лінія з трикутниками) відносно мінімальної енергії E_{\min}^* для найбільш вигідних структур: ico для $N < 2000$ атомів, dec для $2000 < N < 34000$ атомів і спрогнозованої hcp* вище $N \sim 34000$ атомів, що буде детальніше розглянуто далі у тексті.

Можна зробити висновок на основі проведеного порівняння, що якщо виключити з аналізу декаедри, що є взагалі необґрунтованим, але як це раніше було запропоновано в [61, 69–71], то, згідно з розрахунками, перетворення залежно від розміру між ico та hki можуть «відбутися» (див. Рис. 1.4) при $N \sim 2150$ (що близько до аналогічного $N \sim 2100$ у [61]), між ico та hcp при $N \sim 4500$ та між ico та oct при $N \sim 9600$ (невелику різницю з даною роботою можна пов'язати з використанням інтерпольованих енергій між дискретними значеннями). Стрілками на Рис. 1.4 показано ці «переходи». Порівнюючи такі

перетворення з нашим аналізом, який описано вище, можна зробити висновок, що ці «перетворення» є дещо штучними.

Типи та параметри застосованих потенціалів можуть впливати на абсолютні значення всіх відповідних енергій, але якщо розглядати відносні значення, то вони залежать в основному від конкуренції між поверхнею та енергією деформації (суттєво різною для ісо та дес кластерів), а точки перетворення можуть лише трохи зміститися. Навіть у металах виявлено фазовий перехід ісо – дес [70], який відбувається при $N \sim 2300$ атомів, що дуже добре узгоджується і з нашими розрахунками. Набагато впливовішими ніж параметри застосованих потенціалів є реальні експериментальні умови.

Історично першими БЗЧ були ікосаедри, їх було знайдено Маккеєм і названо його ім'ям [62]. Ікосаедри складаються з майже ідеальних тетраедрів, в яких атомні базисні шари йдуть один за одним, утворюючи ГЦК-подібні послідовності. Значно пізніше було запропоновано структуру, у якій один атомний шар, подібний до ГЦУ, розташовано на поверхневих площинах (111) досконалих ікосаедрів. З цієї причини цей тип кластерів з додатковим ГЦУ шаром було названо гексагональним ісо (або hісо). Інші автори називали їх по-різному: face-capping [72], анти-Маккей [73] або просто двійниковий поверхневий шар [44]. Такі кластери було розглянуто раніше теоретично для дуже малих розмірів ($N < 150$ атомів) [72, 73], і вони вважалися попередником поліікосаедрів [43, 44, 49] на ранніх стадіях росту кластерів в експериментах з адіабатичного розширення газових струменів. У підрозділі 1.2.4 буде розглянуто інший тип експерименту, де такі кластери теж спостерігалися.

У цьому підрозділі розглянуто енергетику hісо в широкому інтервалі розмірів відносно найбільш вигідних структур таким же чином, як це зроблено для інших структур, описаних вище, тобто розглядаються енергії ікосаедрів у якості E_{\min} у інтервалі розмірів від 13 до ~ 2000 атомів та енергії декаедрів як E_{\min} для більших розмірів (див. Рис. 1.5).

У верхній вставці Рис. 1.5 показано два приклади hісо без вершинних атомів (hісо) і подібний кластер з атомами у вершинах (hісоV). Першу

структуру (hico) утворено з двох оболонок 55-атомного ікосаедра додаванням трьох атомів в ГЦУ-подібні позиції на кожній з 20 граней, що призводить до формування кластеру з 115 атомів. Другу структуру (hicoV) було отримано на основі hico з додатковими 12 атомами у вершинах, тобто розміщеними в крайніх точках осей симетрії п'ятого порядку. Ці структури було ідентифіковано як такі, що є менш енергетично вигідними, ніж кластери ico або dec, при цьому hico мають енергетичну перевагу щодо hicoV. Різниця між ico, dec та hico є мінімальною поблизу точки розмірно залежного перетворення, тобто близько $N \sim 2000$ атомів.

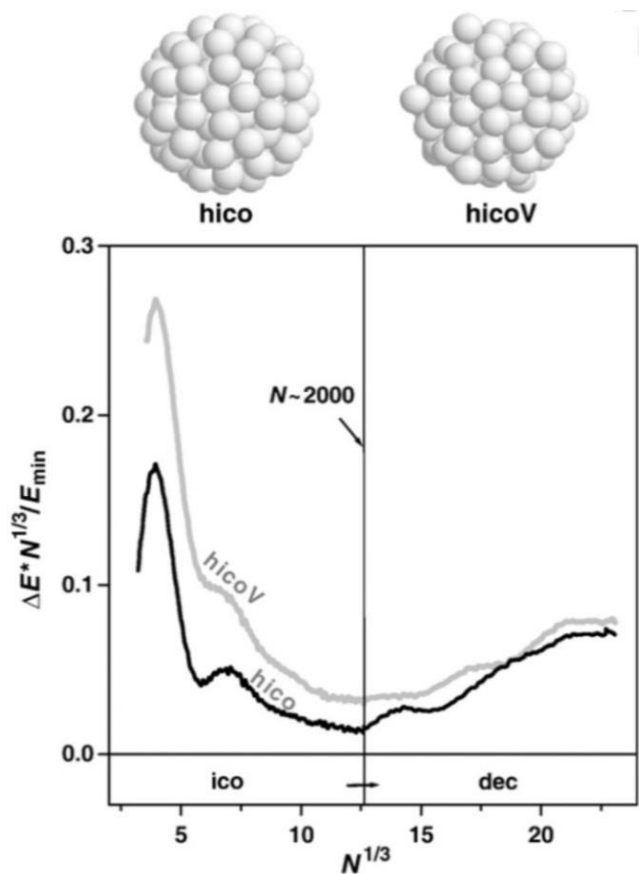


Рис. 1.5. Втрати енергій зв'язку в гексагональних ікосаедрах з вершинами (hicoV, сіра лінія) і без них (hico, чорна лінія) відносно E_{\min} для ico ($N < 2000$ атомів) і dec ($N > 2000$ атомів). У верхній вставці показано приклади hico ($N = 115$ атомів) та hicoV ($N = 127$ атомів).

Декаедричні кластери було запропоновано пізніше, ніж ікосаедри, вперше у п'ятикутній формі в 1965 р. Беглі [74] (pentagon, див. Рис. 1.6) і кілька років потому в 1969 р. Іно запропонував декаедри у більш звичному тепер вигляді [75]. Ми розглянули енергії обох цих форм відносно ікосаедрів Маккея [62] та декаедрів Маркса [63]. В декаедрах Іно всі грані (100) були квадратними. Було

показано, що обидва типи декаедрів п'ятикутні та декаедри Іно також є менш вигідними з енергетичної точки зору порівняно з ікосаедрами та декаедрами Маркса. Цей факт було також підтверджено раніше Хові та Марксом [66]. У їх роботі було розглянуто енергетику БЗЧ, яка досліджувалася за допомогою теорії пружності, і оцінювався загальний енергетичний баланс між БЗЧ та монокристалом. Було розглянуто значні втрати енергії на еластичну дисторсію поверхні та використання різних моделей огранювання. Результати цього аналізу вказують на те, що ікосаедричні БЗЧ є стабільнішими, ніж монокристали, для невеликих розмірів лише при відповідній огранці кластерів, а декаедричні БЗЧ є реальними посередниками між ними.

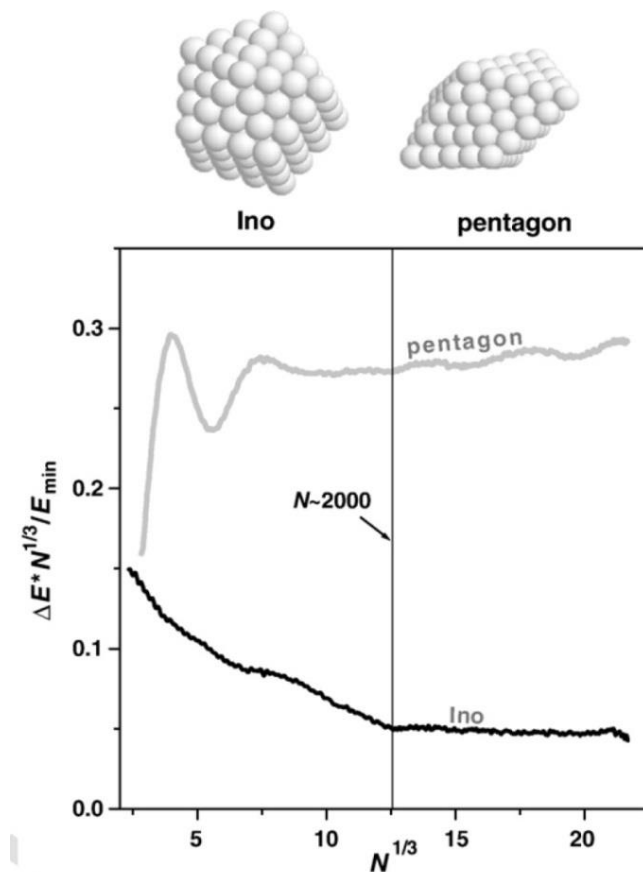


Рис. 1.6. Втрати енергій зв'язку в декаедрах Іно [75] та пентагоні [74] відносно E_{\min} для ісо ($N < 2000$ атомів) і дес ($N > 2000$ атомів). Верхня вставка показує приклади декаедрів Іно (три оболонки, $N = 147$ атомів) та п'ятикутних декаедрів ($N = 105$ атомів).

Як продемонстровано вище, вимога мінімальної поверхневої енергії накладає суттєві обмеження на можливості формування різних структур в обмеженій геометрії і неминуче веде до утворення БЗЧ і переходів між структурами, які залежать від розміру [1–3, 42, 61, 76]. Розмірно залежні

структури ісо стають не вигідними для $N \sim 2300$ атомів, а для більших розмірів переважають декаедри. У [1] передбачено, що дес можуть втратити свою перевагу при збільшенні розмірів вище ~ 30000 атомів, хоча розширення діапазону розмірів, розглянуте далі, покаже, що загальна картина є більш складною.

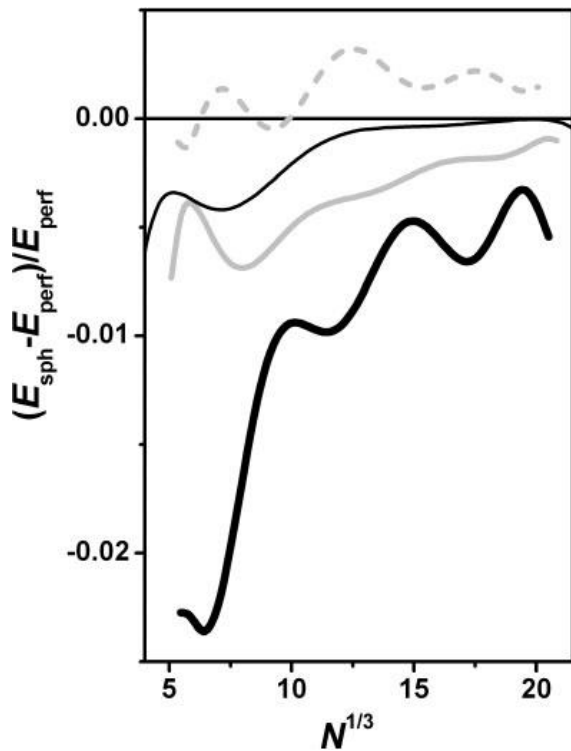


Рис. 1.7. Відмінності енергій зв'язку у сферичних частинках різного розміру (E_{sph}), вирізаних з досконалих багат шарових кластерів, відносно їх енергій (E_{perf}), а саме з ідеальних ікосаедрів (товста чорна суцільна лінія), декаедрів (світло-сіра суцільна лінія), гексагональних кластерів (тонка чорна суцільна лінія) і кубоктаедрів (сіра штрихова лінія).

Таким чином, ікосаедри та декаедри втрачають свою перевагу внаслідок деформацій, які виникають навколо осей симетрії п'ятого порядку, які конкурують з поверхневою енергією. Логічним є питання, чи насправді БЗЧ і оптимізовані форми ГЦК і ГЦУ кластерів є більш вигідними з точки зору енергетики, ніж сферичні кластери з мінімальною площею поверхні?

Такі обчислення було виконано у роботі [2], і на Рис. 1.7 представлено відносні відмінності в енергіях зв'язку між сферичними кластерами різного розміру і БЗЧ та оптимізованими ГЦК і ГЦУ кластерами. Отримані результати вказують на те, що сферичні кластери, вирізані з ідеальних ікосаедрів, декаедрів, ГЦУ кластерів і кубоктаедрів, можуть бути переважними у енергії зв'язку лише для відносно ідеальних багатооболонкових кубоктаедрів не

найменшого розміру. Але цей випадок не охоплює усіх можливостей формування ГЦК кластерів, включаючи ті, що краще оптимізовано, і не змінює загальну картину можливих розмірно-залежних перетворень, які розглянуто вище. Ікосаедри, декаедри і оптимізовані ГЦУ кластери є безсумнівно більш вигідними, ніж довільно вирізані з таких кристалів сферичні кластери.

Таким чином вивчення кластерів сферичної форми [2], яке розглянуто вище, показало, що оптимізовані форми структур з повністю заповненими оболонками (за винятком октаедрів), є більш вигідними з енергетичної точки зору. Цей факт пояснюється суттєвим зменшенням числа сусідів для більшості атомів на поверхні сферичних кластерів, довільно вирізаних з великих кластерів.

Оскільки попередні висновки, які зроблено у роботі [1], щодо можливості отримати ГЦУ кластери при збільшенні розмірів кластерів вище $N \sim 30000$ атомів, мали гіпотетичний характер, було зроблено спробу [3] розширити інтервал розмірів і виконати більш детальні обчислення структур кластерів з більшим числом атомів і деякими додатковими удосконаленнями форм ГЦК і ГЦУ кластерів. Далі представлено продовження попередньої роботи [1] із застосуванням енергій оптимізованих ГЦУ кластерів у якості точок відліку [3]. Такі кластери порівнюються з різними декаедрами (особливо з їх формами, найнижчими з точки зору потенціальної енергії), а також проаналізовано роль форми кластерів, які утворюються в процесі росту в реальному експерименті.

Оскільки було показано в наших та інших дослідженнях [1, 61, 71], що найвигідніші з точки зору поверхневої енергії ікосаедри втрачають енергетичну перевагу на користь декаедрів при розмірах кластерів $N \sim 2000$ атомів, то далі у роботі [3] аналізуються кластери більших розмірів. З огляду на важливість отримання мінімальної поверхневої енергії для знаходження залежних від розміру перетворень, були також узяті до уваги результати обчислень [2], у яких показано, що сферичні кластери, вирізані з ікосаедрів, декаедрів, гексагональних та кубічних кластерів у довільний спосіб, є менш вигідними з точки зору потенціальної енергії, ніж кластери ідеальної форми. Цей факт

приписується зменшенню кількості найближчих сусідів на поверхні довільно вирізаного кластера порівняно з кластерами ідеальних форм із заповненими оболонками. Тим не менше, як ми побачимо в подальшому аналізі, певні атоми, що не довільно, а цілеспрямовано виріzano з кластерів по ребрах і вершинах, створюють суттєві енергетичні переваги в процедурі оптимізації форми кластера. І у такій селективній процедурі кластери дійсно стають більш сферичними.

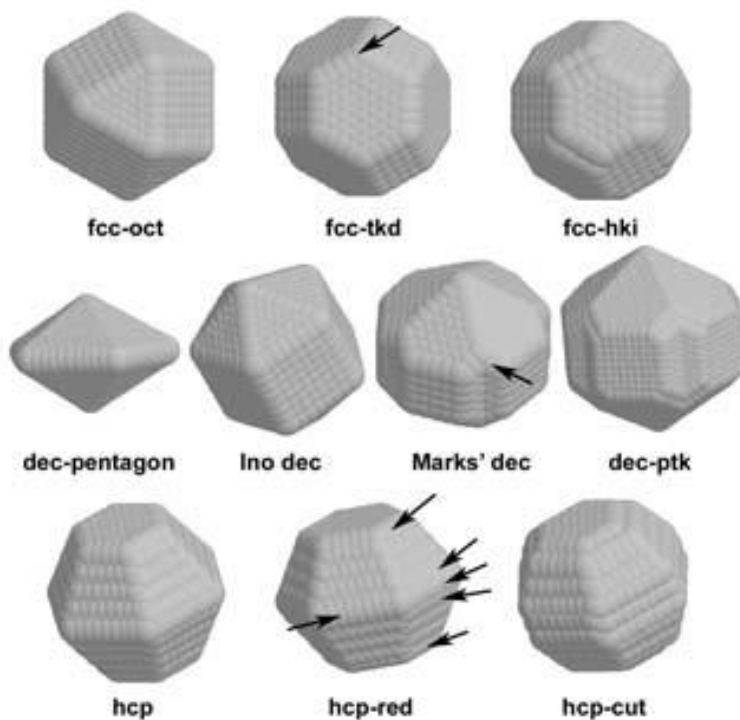


Рис. 1.8. Структурні моделі для кластерів. У верхньому ряду представлено різні форми ГЦК кластерів: (куб)октаедри (fcc–oct), fcc–tkd та fcc–hki. У другому ряду показано декаедри. Нижній рядок демонструє еволюцію ГЦУ кластерів у напрямку їх найбільш оптимізованої форми hcp–cut. Стрілки позначають видалені краї в найбільш вигідній формі. Залежна від форми кластеру потенціальна енергія знижується зліва направо для всіх структурних типів.

Кубоктаедри (oct) (Рис. 1.8, верхній ряд), як було раніше доведено [61, 65], не є найбільш вигідною формою кластерів ГЦК. Дві інші форми ГЦК – частинок, які названо авторами [61] tkd (tetraikadecahedra) та hki (hexakaiicosahedra), мають нижчі потенціальні енергії, найнижча для hki. Кластери tkd є усіченими (куб)октаедрами з квадратними та шестикутними

гранями і ребрами рівної довжини. Щоб створити hki , потрібно видалити один ряд атомів на всіх $(111)/(111)$ ребрах tkd . Декаедри було вперше представлено у п'ятикутній формі [74] (Рис. 1.8, другий ряд). Пізніше їх було вдосконалено Іно [75] та Марксом [63], які поступово зменшили їх потенціальні енергії. На кожному кроці видалені атоми згладжували гострі краї. У декаедрах, додаткові бокові грані (111) (з найбільш вигідними площинами) різної глибини було запропоновано Марксом.

Варто зазначити, що додатково за допомогою такої процедури зменшуються напруження, які виникають внаслідок деформацій навколо осей симетрії п'ятого порядку. Декаедри Маркса описуються цілочисельним триплетом $[m, n, s]$, де m і n числа атомів на сторонах прямокутних (100) граней, $s + 1$ є кількістю атомів на ребрах між боковими та верхніми (або нижніми) гранями (111) . Розрахунки Раульта [61] та Клівленда [70] показали, що квадратні грані (100) з $m = n$ атомів є найкращим вибором з точки зору енергетики.

Найкращу форму декаедрів, яка отримала назву ptk (pentakaitetrahedra [61]), було отримано за допомогою видалення одного ряду $s + 1$ атомів з 20 граней (110) . У нашій попередній роботі [1], яку розглянуто вище, багат шарові гексагональні кластери (усічена біпіраміда [64]), вперше було включено у енергетичний аналіз. Покращення потенціальних енергій досягаються таким же чином, як і для інших структур. Першим кроком було видалення крайніх базисних площин, що збільшило співвідношення між кількістю атомів на найбільш сприятливих базисних площинах (001) і бокових гексагональних гранях (111) (на Рис. 1.8 $hcr-red$ означає усічену hcr). Наступне, набагато важливіше, вдосконалення в даній роботі було зроблено за допомогою видалення всіх країв навколо базисних граней і центральних ребер в гексагональній усіченій біпіраміді (один ряд уздовж трьох центральних країв та три ряди вздовж інших трьох країв, як показано у нижньому ряду на Рис. 1.8). Останнє перетворює $hcr-red$ у $hcr-cut$. У подальшому аналізі ми розглядаємо лише більш вигідні форми: $fsc-tkd$, $fsc-hki$ (обидві є центрованими, тобто з

центральному атомом у кластері), декаедри Маркса і ptk , а також hcr кластери у їх багатосаровій (hcr) та найкращим чином оптимізованих ($hcr-cut$) формах.

Обчислення енергій проводилося наступним чином. Кластери вільно релаксували з використанням потенціалу Леннарда–Джонса та методу градієнтного зниження потенціалу до мінімуму енергії із застосуванням радіуса відсічення $5r_0$ (r_0 – відстань між найближчими сусідами) таким же чином, як це було зроблено раніше [1, 45, 65]. Всі значення енергії виражаються через одиниці енергії зв'язку (позитивні) атомної пари. Рауль та ін. [61] показали, що обчислені потенціальні енергії (на 1 атом) демонструють залежність від розміру кластерів, яка є дуже близькою до лінійної, якщо аргументом є функція $N^{-1/3}$. Ми цим скористались для порівняння обчислених дискретних енергій для різних структур та оптимізованих кластерів ГЦУ ($hcr-cut$), які згідно зі сподіваннями [1] мали бути найбільш вигідними утвореннями при $N \rightarrow \infty$. Таким чином, ми порівняли дискретні значення потенціальних енергій, обчислених для $fcc-tkd$, $fcc-hki$, декаедрів Маркса та ptk , а також для кластерів hcr , з лінійно екстрапольованою потенціальною енергією (на 1 атом) структури $hcr-cut$, яку далі називаємо E_{min} .

На Рис. 1.9 (а) показано E_{min} як функцію розміру кластера; E_{min} наближається до об'ємного значення $-8,610$ при $N \rightarrow \infty$. Розрахунки відносних енергій $(E_{min} - E)N^{1/3}/E_{min}$ в залежності від $N^{-1/3}$ показано на Рис. 1.9 (б).

Представлення відносних енергій еквівалентно вираженню цих енергій приблизно на одиницю площі поверхні. Позитивні значення цього співвідношення відповідають структурам, які є менш вигідними ніж $hcr-cut$ і навпаки. Вздовж всього інтервалу розмірів, що вивчалися, $hcr-cut$ є безумовно набагато більш вигідними у порівнянні з багатосаровими кластерами hcr і частково оптимізованими $fcc-tkd$. Виявилось, що найбільш вигідні кластери ГЦК, які названо hki , можуть успішно конкурувати лише з найпростішими декаедрами Маркса з $s = 2$ у дуже короткому інтервалі розмірів від $N \sim 10000$ атомів до $N \sim 14000$ атомів.

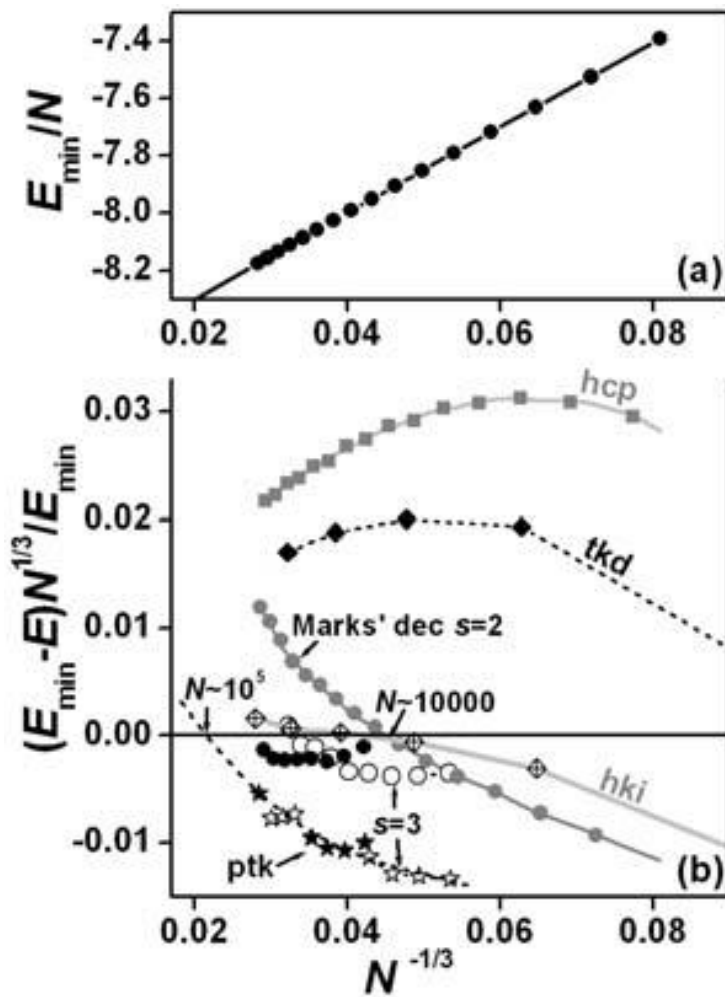


Рис. 1.9. Залежність від розміру потенціальної енергії E_{\min} (на 1 atom) для найбільш вигідної форми кластерів ГЦУ (hcp-cut) (а). Відносна різниця у потенціальних енергіях E для декількох типів кластерів: багатощарових кластерів hcp (квадрати), fcc-tkd (суцільні ромби), fcc-hki (ромби з хрестами), декаедрів Маркса (кола) та ptk декаедрів (зірки) до найбільш оптимізованої структури hcp (б). Декаедри з парними та непарними s показано суцільними або відкритими знаками відповідно, щоб візуально відокремити їх один від одного.

Конкуренція двох типів монокристалів: того, який є по суті прийнятою і найкращим чином оптимізованою формою ГЦК структури, яка називається hki [61], і hcp-cut кластерів, які вперше введено у розгляд у роботі [3] автора дисертації, показала перевагу ГЦУ над ГЦК для розмірів більших за $N \sim 14000$ атомів. Декаедри Маркса з $s = 2$ втрачають свою перевагу порівняно з усіченими hcp-cut кластерами при $N \sim 11000$ атомів, для $s = 3$ при $N \sim 27000$ атомів і з $s = 4$ при $N \sim 47000$ атомів. Але декаедри в їх найкращим чином оптимізованій формі (ptk) відповідно до наших оцінок можуть успішно конкурувати з монокристалами і зберегти свою енергетичну перевагу для набагато більших розмірів, ніж розглянуто у прямих (не екстрапольованих) розрахунках у роботі [3]. Передбачення переваги монокристалічної структури

порівняно з БЗЧ, зроблене Раулем та ін. [61], коли розміри кластерів досягають $\sim 10^5$ атомів, є дуже близьким до нашої оцінки верхньої межі енергетичної стабільності частинок з осями симетрії п'ятого порядку, але відповідною монокристалічною структурою у наших розрахунках є ГЩУ згідно з обчисленнями, зробленими у [1, 3], а не очікувана раніше в [61] fcc-hk1 структура.

Загальна картина була б неповною, якби ми не враховували реальні експериментальні умови, які накладають численні поправки на ідеальні послідовності найбільш вигідних структур з «магічними» числами, властивими певним інтервалам розмірів. Під «магічними» числами маються на увазі дискретні значення розмірів кластерів з заповненими зовнішніми шарами. Дійсно, замість дискретних розмірів кластерів, які відповідають найбільш вигідним конфігураціям із завершеними оболонками, фактично ми завжди повинні очікувати певних відхилень або проміжних розмірів скоріше, ніж точного збігу з дискретним набором в теоретичних моделях.

Цей аргумент має зростаючу актуальність з огляду на загальний характер процедури оптимізації форми. У цій процедурі ми вирізаємо гострі краї і вершини одна за одною, щоб досягти оптимальної форми з точки зору енергетики. Але в процесах реального росту ті самі атоми можуть бути доданими, що призведе до можливих стрибків або осциляцій між структурами, що належать до різних структурних типів або навіть симетрій, якщо атоми в початкових кластерах знаходяться в достатньо рухливих станах. Слід підкреслити, що осциляції в нашому контексті не означають перетворень між кластерами, які вже сформовано. Ми припускаємо, що спочатку дуже мобільні до кристалізації кластери мають різну кількість атомів, яка не зовсім відповідає найкращим конфігураціям, і ці числа відхиляються в реальних експериментах. Ці відхилення можуть бути причиною, наприклад, енергетично не вигідного неповного заповнення зовнішніх оболонок, що може призвести до більш сприятливого формування fcc-cut для деяких проміжних розмірів замість

кластерів з незаповненими оболонками. Існує багато можливих комбінацій. Давайте розглянемо принаймні два простих приклади.

Декаедри Маркса з різною глибиною входження площин (111) у бокові грані є більш-менш вигідними залежно від розмірів кластерів [65] (див. також Рис. 1.10).

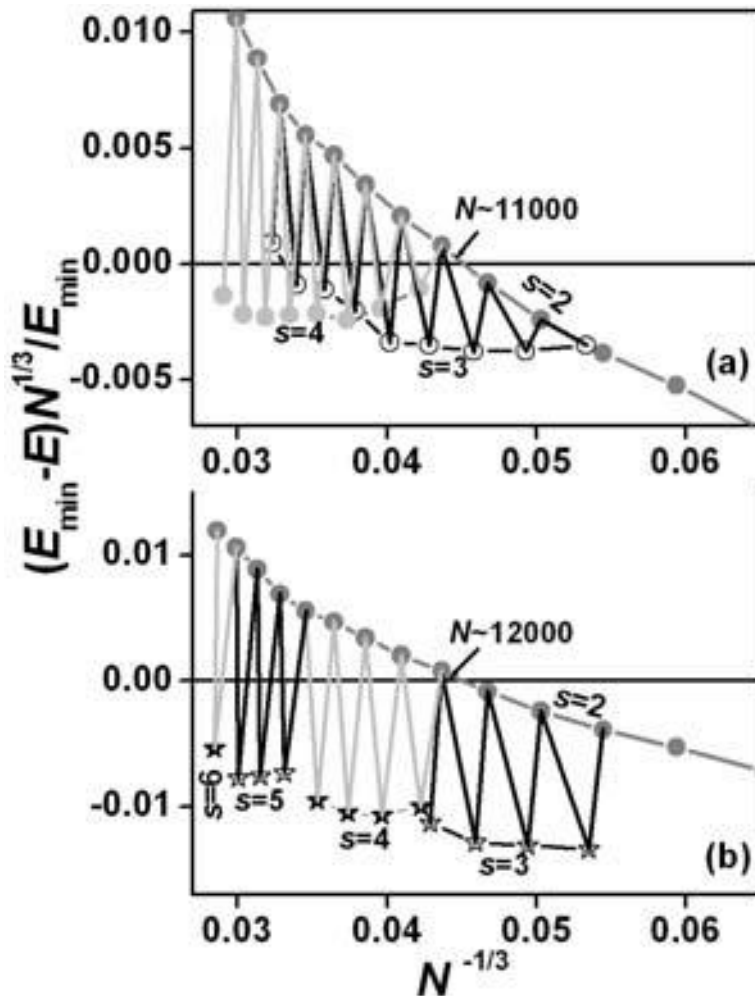


Рис. 1.10. Індуковані формою і ростом кластерів осциляції між структурами. Декаедри Маркса «осцилюють» між різними s під час процесу росту (а). Аналогічно для найпростіших декаедрів Маркса та ptk (b).

Але в реальному процесі росту утворення нової оболонки може розпочатися саме всередині такого входження, бо в цьому випадку найглибші атоми у цій області мають максимальну кількість найближчих сусідів (10) і, отже, найнижчі потенціальні енергії порівняно з усіма іншими поверхневими атомами. Таким чином, під час кристалізації, яка починається в кластерах з різними N , структури, які спостерігаються, можуть осцилювати між різними s . Це призводить до чергування не тільки між різними типами декаедрів, але

також може спричинити появу невеликої частки hcr-cut кластерів для розмірів понад $N \sim 11000$ атомів (це відповідає позитивним значенням співвідношення $(E_{\min} - E)N^{1/3}/E_{\min}$ на Рис. 1.10). При більших початкових розмірах N ця частка може збільшуватися внаслідок більших осциляцій, а також внаслідок зменшення переваги декаедрів.

Дуже подібна ситуація може бути реалізованою, якщо порівняти найкращим чином оптимізовану форму декаедрів rtk з найпростішими декаедрами Маркса. Краї та вершини, видалені в процесі оптимізації форми, можуть з'явитися знову при формуванні наступних оболонок. Отримані осциляції є більшими порівняно з попереднім випадком і можуть також бути причиною помітної частки кластерів hcr-cut у експерименті, починаючи з $N \sim 12000$ атомів. Але впритул до дуже великих розмірів $\sim 10^5$ атомів, rtk декаедри з завершеними зовнішніми оболонками є, вочевидь, домінуючими, оскільки їх потенціальні енергії найнижчі.

Тут слід підкреслити, що ми не очікуємо структурних перетворень між різними симетріями, оскільки існують дуже великі бар'єри, які розділяють такі структури [1]; передбачувані осциляції можуть виникнути виключно через злегка різні початкові розміри, і з цієї причини структури, отримані саме під час кристалізації, належать до різних симетрій. Наші висновки у значній мірі корелюють із спостереженнями за великими популяціями кластерів ГЩУ в інтервалі розмірів $20000-10^5$ атомів за допомогою дифракції електронів в експериментах з розширення газу [45, 50], хоча такі кластери не були домінуючими. З огляду на аналіз, запропонований в цій дисертаційній роботі, ГЩУ кластери мають бути змішаними з декаедрами, які переважають у цьому розмірному інтервалі.

Порівняно з іншими дослідженнями, в роботі [3] ми ввели найкращу з точки зору потенціальної енергії форму ГЩУ кластерів (hcr-cut) та порівняли її з оптимізованими за формою частинками ГЦК та декаедрами. Показано також, що в конкуренції лише між монокристаллами ГЦК і ГЩУ, оптимізовані fcc-hki можуть переважати лише нижче $N \sim 14000$ у розмірах кластерів. Але в цьому

діапазоні декаедри є майже абсолютно домінуючими. У діапазоні розмірів понад $N \sim 14000$ атомів, оптимізовані hcp-cut стають більш вигідними по відношенню до всіх відомих ГЦК форм.

БЗЧ можна розглядати як компроміс між ГЦК та ГЦУ, оскільки вони містять фрагменти ГЦК, які з'єднуються між собою через двійникові границі, та всі атоми вздовж двійників мають оточення, подібне до ГЦУ. Порівнюючи потенціальні енергії декаедрів та найкращої форми ГЦУ (hcp-cut), ми бачимо, що декаедри Маркса втрачають свою перевагу в залежності від глибини входження площин (111) у бокові грані при $N \sim 11000$ для $s = 2$, при $N \sim 27000$ для $s = 3$ і при $N \sim 47000$ атомів для $s = 4$, і практично ці типи ідеально сформованих декаедрів навряд чи можуть бути енергетично вигідними вище $N \sim 50000$ атомів. Декаедри rtk, які є помітно краще оптимізованими, можуть зберегти свою перевагу порівняно з монокристаліями до $N \sim 10^5$ атомів відповідно до попередньої оцінки [61]. Нами виявлено, що монокристалічна ГЦУ структура (у формі hcp-cut), яка очікується для дуже великих розмірів, чітко відповідає загальновідомому теоретичному прогнозу [39], зробленому для твердих благородних газів. Можна очікувати, що різні потенціали, а також застосування інших радіусів відсікання у взаємодії можуть лише трохи змістити позиції точок перетворення, залежних від розміру (див. [1]), оскільки ці точки не нав'язуються абсолютними значеннями енергії, а визначаються відносними енергіями. Таким чином, ми знову бачимо [1, 3], що розгляд «проблеми твердих благородних газів» разом із структурами, які залежать від розміру, може усунути попереднє протиріччя, тобто БЗЧ, які містять ГЦК-фрагменти з'являються при менших розмірах, тоді як ГЦУ є найбільш вигідною структурою при великих розмірах і в об'ємі у повній згоді з теоріями, розробленими для об'ємних кристалів.

Реальні експериментальні умови, властиві різним процесам росту, можуть нав'язувати «осциляції» між структурами або навіть типами симетрії. Це може пояснити значну популяцію ГЦУ-подібних кластерів (що тим не менше не є домінуючими), які спостерігалися в експериментах з розширення газу двома

експериментальними групами [45, 50] незалежно. Зараз здається очевидним, що в інтервалі розмірів $\sim 17000 - 10^5$ атомів декаедри можуть змішуватися з гексагональними кластерами в їх найкращим чином оптимізованих формах і частка останніх може зростати поступово із ростом середнього розміру кластера. Але аналіз, зроблений авторами робіт [45, 50] і розглянутий далі, був дуже далеким від таких висновків.

Підсумовуючи розгляд структури атомарних кріокластерів, треба сказати, що для кластерів інертних елементів розміром N від мінімального до $N \sim 2000$ атомів енергія зв'язку найвища для ікосаедрів. Було чисельно проаналізовано енергетику більших і великих БЗЧ, таких як декаедри з осями симетрії п'ятого порядку, ГЦК та ГЦУ кластерів розміром від 2000 до ~ 45000 атомів. Кластери вільно релаксували методом градієнтного спаду сумарного потенціалу Леннарда–Джонса до мінімуму потенціальної енергії. Суттєве збільшення розміру порівняно з попередніми дослідженнями та додаткова оптимізація форми кластерів ГЦУ і ГЦК, а також усічених декаедрів, як з'ясовано, має велике значення в аналізі потенціальної енергії. Було підтверджено, що найбільш оптимізовані декаедри є найбільш сприятливими структурами від 2000 до $\sim 10^5$ атомів. Тільки в короткому інтервалі розмірів, вище $N \sim 10000$ атомів, найкращим чином оптимізовані ГЦК–кластери та найпростіші декаедри Маркса можуть чергуватися, тоді як вище $N \sim 14000$ атомів доведено, що оптимізована за формою структура hcp стає більш сприятливою порівняно з частинками ГЦК оптимізованої структури. Залежно від форм та розмірів, можуть чергуватися декаедричні та ГЦУ кластери в широкому інтервалі розмірів вище $N \sim 14000$ атомів, і відповідно є імовірним, що у цьому діапазоні утворюються змішані групи кластерів, що належать до обох симетрій. Нарешті, 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 інших роботах прогнозувався перехід до ГЦК симетрії при саме цих 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.

1.2.2. Експериментальні спостереження БЗЧ і монокристалічних кластерів у газових струменях

Далі запропоновано порівняння результатів, отриманих автором дисертації, з існуючими роботами на аналогічну тему. На початок досліджень, які описано у роботах [1–3] і присвячено відтворенню повної послідовності найбільш енергетично вигідних структур ізольованих атомарних кластерів в залежності від їх розміру, вже існували роботи [43–45, 49, 50, 61, 66–69, 77, 78], у яких подібна проблема розглядалася як експериментально, так і теоретично. І досить часто експеримент поєднувався з теоретичними розрахунками, тому чітко провести границю між теоретичними і експериментальними роботами досить важко. Слід підкреслити, що у цьому розгляді мова йде саме про атомарні кластери з взаємодією між атомами, яка може успішно описуватися за допомогою парних потенціалів. Що стосується молекулярних кріокластерів, то взаємодія між молекулами є набагато складнішою, ніж міжатомна, і молекулярні кластери, сформовані з «найпростіших» лінійних молекул, буде розглянуто у підрозділі 1.3.

У відношенні теоретичного розгляду структури атомарних кластерів інертних газів найбільш послідовною і повною є мабуть попередня робота французьких авторів [61]. І хоча розмір кластерів був обмежений аналізом структур лише у інтервалі від 500 до 6000 атомів, саме у цій роботі зроблено важливі кроки у напрямку оптимізації форми декаедричних і ГЦК кластерів. Така оптимізація є принципово важливим елементом у теоретичному розгляді переваг тих або інших структурних конфігурацій. Деякі важливі принципи оптимізації і термінологію, яка використовувалася у теоретичних обчисленнях автора цієї дисертації [1–3], взято саме з цієї роботи. У цій роботі представлено ряд моделей, вільно релаксованих за допомогою потенціалу Леннарда–Джонса,

в діапазоні розмірів $500 < N < 6000$ атомів. Розглядаються зовнішня форма та потенціальна енергія міжатомної взаємодії декількох ікосаедричних, декаедричних та кристалічних (ГЦК) моделей. Виходячи з вимоги стабільності кластерів, в цьому дослідженні в якості базової вимоги вводиться огранювання поверхонь моделей, яке не враховувалось у попередніх розрахунках релаксації розглянутих структур. Результати підтвердили стабільність ікосаедричної структури в моделях малого розміру та стабільність ГЦК структури у моделях великого розміру. Останнє є суттєво відмінним від результатів автора дисертації, у роботах якого [1, 3] запропоновано введення ГЦУ структур для великих кластерів, що було підтверджено у експериментах за участю дисертанта, розглянутих у підрозділі 2.2.4. В роботі [61] також встановлено стійкість декаедричної структури у великому діапазоні розмірів, $1600 < N < 10^5$ атомів. Але на жаль, цей результат не був врахований пізніше у роботах [44, 69] та інших при аналізі експериментальних даних, отриманих від кластерів інертних газів. І у роботі [61] також зовсім не розглядалися ГЦУ кластери.

Історично розвиток цього цікавого наукового напрямку, тобто розробки методів отримання і встановлення структури вільних (тобто не приєднаних до підкладки) атомарних кріокластерів був розпочатий ще у 70–ті роки минулого сторіччя саме цією французькою групою. Вільність кластерів є дуже важливою умовою спостереження найбільш рівноважних структур. Їм вдалося, застосовуючи високоенергетичну електронну дифракцію, зафіксувати у експерименті появу надзвичайно малих твердих скупчень атомів аргону, тобто кластерів, утворених завдяки однорідній нуклеації (тобто зародкуванню) в газових струменях, які розширювалися при застосуванні систем сопел [77]. Кластери, які містили менше, ніж 1000 атомів, давали якісні картини дифракції Дебая–Шерера (тобто системи кілець) в умовах, що суттєво, вільних від будь-якої взаємодії з підкладками. Висока чіткість дифракційних картин, навіть під великими кутами, дала змогу ідентифікувати частинки як такі, які мають ефективну ГЦК структуру. Однак у всіх експериментах спостерігалися аномально великий пік (111) і практична відсутність піку (200), що було

інтерпретовано як можливість появи некристалічних структур, виявлених на ранніх стадіях росту кластерів.

Знадобилося кілька років, щоб досягти кращого розуміння фізики процесів, які спостерігалися у перших роботах. Принципово важливим параметром з огляду на розміри кластерів, які можна було отримати у струменях, був тиск на вході у сопло, і варіювання тиску дало змогу систематизувати спостереження некристалічних кластерів на протязі близько 10 років. Було встановлено [43] також методом електронної дифракції, що найменші кластери аргону містять близько 20 атомів, але їх частка у пучках є досить низькою порівняно з мономерами. При збільшенні тиску спостерігалися кластери розміром до приблизно 50 атомів, і вони мали однакову некристалічну структуру. У поєднанні з теоретичним розглядом методом молекулярної динаміки спостережена структура виявилася ідентичною структурі твердих тіл, які з'являються при охолодженні крапель рідини, у якій атоми взаємодіють через потенціал Леннарда–Джонса. Виявилось, що такі структури складаються з ікосаедрів з 13 атомів, або приєднаних один до одного, або взаємно проникаючих один в одного, і такі структури було названо поліікосаедричними (PIC). Порівняння теоретичної та експериментальної дифракційних функцій дало змогу оцінити температури кластерів (~ 27 K) та частку мономерів у пучку. За таких умов кластери виявилися досить стійкими. Наступні дослідження [44] показали, що при збільшенні тиску на вході у сопло у струменях, які вільно розширювалися, з'являються багаточарові ікосаедричні структури у більших кластерах аргону, які вже містили приблизно до 750 атомів. Структуру, яка мала б бути наступною за розміром, було ідентифіковано як просто ГЦК. Слід зазначити у цьому місті, і це є дуже важливим моментом, що пряме порівняння результатів цього експерименту (а також деяких наступних) з картинами для декаедричних структур не було застосовано, хоча і у роботі [61], і у роботах автора дисертації [1, 3] було показано, що саме декаедричні кластери домінують у цьому розмірному діапазоні. І навіть у теоретичному дослідженні [69] порівнювалися енергії

зв'язку лише ікосаедричної і ГЦК структур для розмірів кластерів ~ 3000 атомів, тобто було проаналізовано лише можливість переходу від ікосаедричних до ГЦК кластерів, а декаедрична структура навіть не розглядалася. Натомість було запропоновано декілька видів [67, 78] сильно дефектних кластерів з багаторазово здвійникованим ядром з осями симетрії п'ятого порядку. Таке ядро було оточене оболонками з дефектами, які, на думку автора цих статей, повинні були стимулювати зростання тривимірної ГЦК структури і перешкодити росту ГЦУ кристалу, розгляд можливості появи якого вважався недоречним. Але, згідно з обчисленнями, виконаними у роботах автора дисертації [1, 3], саме декаедри є наступними при збільшенні розмірів кластерів, і саме декаедри залишаються найбільш енергетично вигідною структурою аж до розмірів кластерів $\sim 10^5$ атомів. Ця невідповідність у розгляді розмірно залежних послідовностей структур у експериментальній роботі [44] привела до по суті штучно створеної і дещо парадоксальної ситуації при подальшому розвитку цього напрямку досліджень (див. далі).

Значно пізніше у 1990–ті роки були розпочаті аналогічні дослідження у Харкові (у ФТІНТ НАН України) у групі, створеній Е.Т. Верховцевою і С.І. Коваленком [79]. У перших роботах результати експериментів з електронної дифракції на кластерах інертних газів були інтерпретовані як спостереження значної кількості дефектів пакування. Але згодом [49] у електронно–дифракційних дослідженнях структури вільних кластерів Ar в інтервалі середніх розмірів $N \approx 600 - 1500$ атомів/кластер було зафіксовано існування поліікосаедричної фази у досить великих кластерах інертних газів з $N \approx 600 - 800$ атомів/кластер, що знаходиться у протиріччі з результатами французької групи [43]. Стверджується також, що зі збільшенням числа атомів у кластері понад $N \approx 800$ перехід до багат шарової ікосаедричної фази відбувається в досить вузькому інтервалі розмірів.

У роботах цієї групи значна увага приділялась вивченню динаміки атомів у кластерах [80, 81], а саме вивченню середньоквадратичних зміщень атомів у результаті теплового руху. Було показано, що при зменшенні розмірів кластерів

від 20000 атомів до приблизно 4000 атомів, знайдені значення амплітуд теплових коливань досить добре можуть бути описаними через зростаючий внесок вільної поверхні кластерів. Але для розмірів, менших за 4000 атомів, експериментальні значення зміщень виявилися суттєво вищими за розраховані теоретично. Як можливий варіант пояснення такої поведінки було запропоновано далі розглянути внески ребер та вершин у кластерах.

Повертаючись до неврахування декаедрів у експериментальних роботах, як критично важливого учасника у послідовності розмірно залежних структур у кластерах інертних газів у широкому інтервалі розмірів, важливо відзначити наступне. Саме припущення, що вже при розмірах кластерів у декілька тисяч атомів має місце перехід від ікосаедрів відразу до об'ємної ГЦК структури, минаючи декаедри, привело до низки взаємопов'язаних наслідків і протиріч, які на той час так і не було розв'язано [68]. У роботі [45], виконаній французькою групою, було експериментально спостережено кластери аргону у досить широкому інтервалі розмірів $10^3 < N < 10^5$. Але, на відміну від очікувань, структура великих кластерів аргону не відповідала об'ємній кристалічній структурі ГЦК. Швидше вони містили суміш ГЦК, ГЦУ та випадкові щільно упаковані області, без суттєвої переваги ГЦК. Інтерпретацію спостережуваних дифракційних картин було проведено на основі моделювання великих вільних кластерів аргону за допомогою структурних моделей, які містили у собі чисельні дефекти пакування. Тим не менш автори [45] мусили зазначити, по-перше, що нові дифракційні картини мають особливості, які раніше не було виявлено в експериментах з меншими кластерами, а, по-друге, що ці особливості можна однозначно віднести до тенденції до формування ГЦУ, а не ГЦК структури, у великих кластерах аргону. Декілька років потому подібні експерименти було проведено і у харківській групі [50]. Як і раніше, було застосовано електронно-дифракційну методику для вивчення структури кластерів, утворених в надзвуковому струмені аргону, який розширювався. Було надійно виявлено утворення значного внеску саме структури ГЦУ зі збільшенням розміру кластерів. Спостереження проводилися для розмірів

кластерів в діапазоні від 1×10^3 до 8×10^4 атомів/кластер. Вже для середніх розмірів, більших ніж $N \sim 1 \times 10^4$ атомів/кластер, спостерігалася поява чітких піків ГЩУ фази на додаток до домінуючих для цих розмірів ГЦК піків. Інтенсивність ГЩУ піків зростала із збільшенням розміру кластера, і для $N \approx 8 \times 10^4$ атомів/кластер цілу групу піків (110), (101), (103) та (202), які є характерними лише для ГЩУ фази, було чітко зареєстровано на додаток до ГЦК піків. Слід відзначити у цьому місці, що, по-перше, у великих декаедричних кластерах теж спостерігаються досить чіткі піки, які є характерними для ГЦК структури [65], оскільки декаедри складаються з ГЦК фрагментів, але спеціальним чином укладених. А також слід відмітити, по-друге, що автором дисертації було встановлено [3], що саме декаедричні кластери мають передувати ГЩУ структурі у розмірно-залежній послідовності структур при збільшенні розміру. У наступній роботі [82] харківської групи додатково показано, що відбиття ГЦК стають слабшими, коли розмір кластера збільшується вище значення ~ 110 Å. Переходу передуює особливий структурний стан кластерів, у якому є значна кількість випадково розташованих тісно упакованих атомних шарів, тобто дефектів пакування. Підводячи підсумок цього розгляду, маємо підкреслити, що у проведених експериментах [45, 50, 82] було зафіксовано лише тенденцію до збільшення внеску ГЩУ структури у картини дифракції, що теж важливо, але не було спостережено домінуючу ГЩУ структуру навіть у великих кластерах. Також не було розроблено будь-яких теоретичних засад, які б пояснювали появу ГЩУ структури, як це зроблено у роботі [3]. Хоча в цілому ситуація виглядає досить парадоксальною, оскільки детальний розгляд багатьох типів структур (окрім ГЩУ), включаючи декаедри, та відповідних дифракційних функцій принаймні до розмірів $N \sim 8000$ атомів [65] було вже зроблено за декілька років до експериментальних робіт [45, 50].

У роботі [65] аналізуються різні структурні моделі для твердих кластерів аргону з більш ніж 500 атомами, які було запропоновано раніше на основі розгляду енергетики кластерів. Дифракційні функції у цій роботі було

розраховано для різноманітних структур і розмірів, і вони порівнюються з спостережуваними електронно–дифракційними картинами, отриманими французькою групою. Оскільки нерозщеплення першого дифракційного піку для цих моделей до $N \sim 3000$ атомів свідчило, на думку автора [65], про відсутність декаєдрів, а інші особливості відображали зростаючу частку об'ємної ГЦК структури (при такому розмірі не вигідною), в роботі [65] було запропоновано послабити енергетичні критерії і розглянути вплив інших факторів, зокрема швидкості росту. На жаль при цьому суміші незалежних ікосаедричних, декаедричних та інших кластерів, які мали б з'явитися у відповідних інтервалах розмірів, враховуючи природний розподіл кластерів за розмірами, автором роботи [65] (а також у інших публікаціях) не розглядалися до публікації роботи [5], виконаної спільно з дисертантом. Далі у роботі [65] було розглянуто ГЦК кластери з дефектами, які отримано з досконалих ГЦК кристалітів шляхом введення принаймні двох дефектів пакування, які перетинаються. Розраховані дифракційні функції, на думку автора, «задовільно» узгоджувалися із спостережуваними дифракційними функціями для $N \sim 600$ та $N \sim 3000$ атомів. Автором роботи [65] було запропоновано також механізм росту, який може пояснити зникнення багатооболонкових ікосаєдрів та появу (дефектних) ГЦК кластерів при $N \sim 500$ без структурного переходу.

На жаль французька група припинила свою діяльність досить давно, наприкінці 1990–х років, але група з Харкова (ФТІНТ НАН України) продовжує свою діяльність донині.

Можна сподіватися, що представлені у цьому підрозділі результати обчислень мають суттєве значення як свого роду основа, до якої можуть бути додані інші взаємодії, а також ефекти, пов'язані з температурою, залежно від реальної експериментальної ситуації.

1.2.3. Металеві квазікристалічні кластери у вільній формі та на підкладці (порівняння)

Окрім робіт, розглянутих вище, в яких вивчалися вільні кластери інертних газів, існують інші роботи, у яких також досліджено формування вільних кластерів, але металевих [46–48]. Такі кластери створювалися завдяки агрегації атомів Ag і Cu у газовому середовищі. В роботах [46, 48] вільні від підкладки нанометрові частинки міді в молекулярному пучку інертного газу–носія вивчали за допомогою тех дифракції електронів. Експериментальні умови дозволяли забезпечити повільне зростання кластерів, близьке до термодинамічної рівноваги. Спостерігалось чітке розділення ГЦК та ікосаедричних частинок у розподілі за розмірами, а саме ікосаедри було виявлено при малих розмірах кластерів, тоді як ГЦК частинки мали розміри близько 3,8 нм або більші, що було передбачено для міді за допомогою моделювання методами молекулярної динаміки. На відміну від робіт, присвячених кластерам інертних газів, які було розглянуто вище, у роботах з кластерами срібла [47] та міді [48] був проведений більш детальний аналіз розмірно–залежної послідовності структур, у якому вже були зроблені спроби включити і розглянути декаедричні кластери у відповідних інтервалах розмірів. У роботі [48] відмічаються труднощі у проведенні прецизійного аналізу. Хоча аналіз залежності структур від відносних розмірів можна було б зробити і для декаедрів, і для ГЦК частинок, але результати у цьому випадку були не дуже надійними, оскільки декаедри набагато складніше відрізнити від ГЦК частинок за допомогою дифракційних методів порівняно з ікосаедрами, використовуючи лише застосоване візуальне порівняння. У роботах [4, 5] автором дисертації було запропоновано більш прецизійне порівняння, яке дало змогу чітко відрізнити кластери з різною симетрією, включаючи декаедричну. А у роботі [48] лише висловлено думку про те, що труднощі ідентифікації декаедрів пов'язано з тим фактом, що декаедри з'являються у найбільшій кількості у проміжній за розмірами області стабільності між ікосаедрами та (знову) ГЦК кластерами. У роботі [47] структура кластерів срібла досліджувалася як

функція температури випаровування срібла та молекулярної маси інертного газу – носія у джерелі частинок. Збільшення температури випаровування призводило до збільшення, як вважалося, утворення кластерів ГЦК у пучку без суттєвої зміни розміру частинок. Спостерігалися досить великі кластери (до 11 нм у діаметрі), які мали як ікосаедричну, так і ГЦК структури, що вважалося очікуваним для ГЦК частинок, але не для ікосаедричних. Існування великих ікосаедрів пояснювалося утворенням метастабільних структур, вирощених в умовах, в яких домінують кінетичні фактори. Крім того, ці великі ікосаедри демонстрували виражену специфічну релаксацію, яка вказувала на те, що вони піддаються значним внутрішнім напруженням. Ця деформація адаптувалася за рахунок деформації решітки, а не за рахунок виникнення дефектів. Порівняно з кластерами на підкладці, які розглянуто нижче у цьому підрозділі, і у яких внаслідок деформації з'являються дефекти, деформаційна адаптація у вільних кластерах є протилежною. Висновки, отримані за допомогою дифракції електронів, було підтверджено методом трансмісійної електронної мікроскопії, зробленої на зразках, взятих з пучка (див. Рис. 1.11 (d) далі). У цих роботах молекулярно–динамічне моделювання надало додаткову інформацію про атомну динаміку та теплове розширення, тобто зміну міжатомних відстаней, які порівнювалися з експериментальними даними, а також надало інформацію про температуру частинок.

З іншого боку як експериментальні результати, які наведено вище, так і теоретичний розгляд металевих кластерів [70], також довели універсальність загальних висновків стосовно формування різних структур у атомарних кластерах менших розмірів. У роботі [70] досліджується енергетика кластерів нікелю в широкому діапазоні розмірів. Знайдено оптимальні структурні конфігурації, які відповідають мінімальній енергії для монокристалічних кластерів. Також досліджено БЗЧ, такі як ікосаедри та декаедри Іно і Маркса, з розмірами частинок від 142 до понад 5000 атомів. Як і в більшості попередніх досліджень з використанням потенціалів взаємодії Леннарда–Джонса, було показано, що ікосаедричні кластери є переважними для найменших розмірів

частинок, а декаедри Маркса для середніх розмірів. Але відповідно до висновків роботи [70] дуже великі кластери згідно з експериментальними даними мають бути монокристалічними кубічними (ГЦК) багатогранниками. Перехід до стабільних монокристалічних кластерів нікелю за теоретичним прогнозом має відбутися для розмірів кластерів близько 17000 атомів.

Повідомлялись численні експериментальні факти спостереження ікосаедрів [41–52] для розмірів кластерів нижче 2000 – 3000 атомів та декаедрів більших розмірів як у вільній формі, так і на підкладці, що добре узгоджується з обчисленнями енергії, представленими у попередніх підрозділах. У деяких випадках ікосаедри спостерігаються і до більших розмірів, оскільки зміна симетрії у кластері, який є повільно сформованим у результаті росту, починаючи від малого зерна у центрі, є неможливою з кинетичних причин. На Рис. 1.11 наведено декілька прикладів з Енциклопедії по нанотехнологіям і відповідним структурам [42] та один (для порівняння) з роботи [47], які показують, що такі частинки є досить розповсюдженим явищем для широкого класу матеріалів. Автор Х. Хофмейстер розділу “Fivefold Twinned Nanoparticles” у цій Енциклопедії на протязі кількох десятиліть проводив дослідження як методів отримання таких частинок на підкладці, так і їх структури методами електронної мікроскопії і електронної дифракції.

Декаедричні частинки родію, які показано на Рис. 1.11 (а), вирощено за допомогою осадження парів речовини на підкладку NaCl. Варто відмітити, що дифракційна картина від цього об’єкту має рівно десять відбиттів, рівномірно розташованих по двом колам на відстанях від центру, які відповідають кристалічним площинам (111) і (200) відповідно, що є типовим для осей симетрії п’ятого порядку. У германієвій БЗЧ (Рис. 1.11 (b)) виявлено формування гвинтової дислокації у одному з п’яти тетраедрів навколо осі п’ятого порядку. Асиметричний декаедр срібла, показаний на Рис. 1.11 (c), теж отримано методом вакуумного осадження, але на оксид алюмінію. Дифракційна картина від селективної зони, де знаходиться зерно Ni, отримане електрохімічним осадженням і орієнтоване вздовж нормалі до Рис. 11 (e),

показує, що такий перпендикуляр є також віссю симетрії п'ятого порядку. На Рис. 11 (f) показано декаедричну частинку Pd, отриману при осадженні пари паладію на підкладку KI. І ікосаедричну частинку срібла вирощено також методом осадження пари, але на підкладці AgBr (Рис. 1.11 (g)). Для порівняння на Рис. 11.1 (d) додано TEM знімок від декаедричної частинки срібла, отриманої у вільній формі методом агрегації у атмосфері гелію [47] і осадженої на підкладку для TEM зйомки.

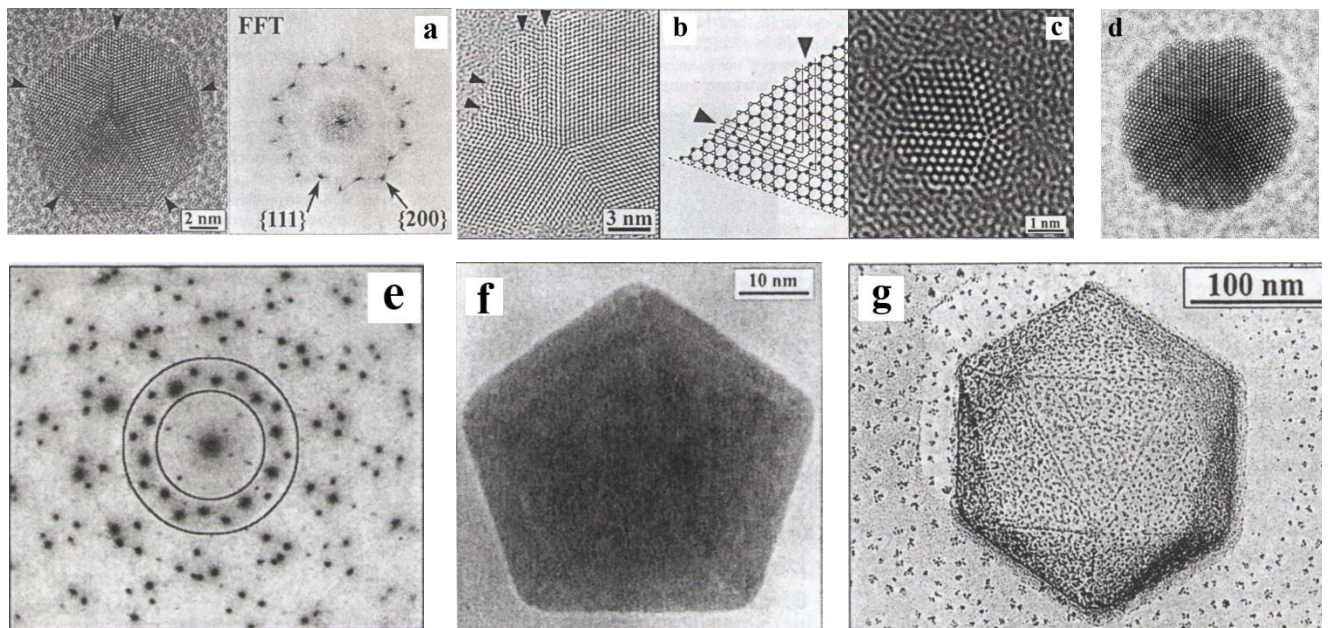


Рис. 1.11. Експериментальні спостереження нанокластерів широкого класу матеріалів з осями симетрії п'ятого порядку [42, 47]: (a) декаедрична частинка родію з віссю симетрії 5-го порядку, орієнтованій нормально до площини рисунку та відповідна картина дифракції [42]; (b) БЗЧ германію з дефектами пакування у одному з елементів частинки, показаних стрілками [42]; (c) асиметрична декаедрична БЗЧ срібла [42]; (d) вільно сформований у атмосфері Не декаедр срібла, осаджений на підкладку [47]; (e) селективно вибрана зона дифракції декаедричного зерна (з п'ятикратною симетрією) нікелю [42]; (f) декаедрична частинка паладію [42]; (g) ікосаедрична частинка срібла [42].

Наведені ілюстрації вказують на досить широке розповсюдження БЗЧ з двійниками навколо осей симетрії п'ятого порядку і важливість розробки контрольованих методів їх отримання. Вони також підтверджують той факт, що розгляд енергетики частинок такого типу, який було представлено у підрозділі 1.2.1, по-перше, є досить універсальним, а, по-друге, поява відповідних структур не обмежується лише затверділими атомними газами. Тобто, 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.

І хоча важко зробити якісь певні прогнози щодо кластерів, вирощених на підкладках, мінімальні поверхневі енергії є також дуже важливими в цих експериментах та численні факти спостереження БЗЧ повідомляються і у цьому випадку (Рис. 1.11) [42, 51, 52]. Але асиметричне замерзання внаслідок відводу тепла через підкладки, взаємодія з підкладками, неповнота атомів у кластерах часто створюють невідповідні локальні умови, в результаті чого формуються двійники та деякі фрагменти кластерів, які неможливо трансформувати з огляду на метастабільність до більш сприятливих структур, і досить часто формуються головним чином політетраедричні частинки лише з ознаками осей з п'ятикратною симетрією [42, 52, 91].

Електронна мікроскопія і електронна дифракція (як і дифракція взагалі) є базовими методами для визначення будь-яких структур. Хоча ці два методи лише доповнюють один одного. Якщо електронна мікроскопія дає змогу візуалізувати структури, «прозорі» для електронів, то за допомогою дифракції (електронної, рентгенівської, нейтронографічної) може бути проведено більш детальне вивчення структури і прецизійно виміряно всі структурні параметри, що є неможливим при використанні лише електронної мікроскопії. Більш того, детальний аналіз інтенсивностей дифракції дає практично повний набір міжатомних відстаней у межах періодичних комірок. У випадку аналізу наноструктур існують додаткові методи, які дають змогу вивчати взаємні

розташування атомів в межах всього кластеру, навіть якщо у такому кластері важко реалізувати періодичність повною мірою.

Численні експериментальні факти спостережень БЗЧ розглянуто і узагальнено у чудових книгах та оглядах [41, 42, 51, 52, 64]. У цій частині дисертації зроблено спробу окреслити коротко експериментальні умови, які підходять для частини таких експериментів, а також об'єктивні труднощі, які виникають.

Одна дуже важлива складність полягає у тому, що всі розглянуті структури, насправді є деякими видами комбінацій ГЦК– та ГЦУ–подібних послідовностей шарів із незначним відхиленням в локальних енергіях, але з більшими різницями між загальними енергіями серед структур (враховуючи вихід на поверхню різних площин) та набагато більшими бар'єрами, які перешкоджають перетворенням між різними симетріями. Це призводить до попереднього висновку, що всі структури швидше метастабільні, ніж нестабільні в інтервалах розмірів, де інші структури енергетично переважають; отже ці структури, які сформовано у якийсь момент, можуть рости і зберігатися у інших інтервалах розмірів на практиці нескінченно тривалий час [66], поки не буде застосована радикальна процедура така, як, наприклад, попереднє повне або часткове розплавлення [11, 51, 83–86]. В межах чотирьох базових симетрій *ico*, *dec*, ГЦК та ГЦУ структурні зміни в залежності від розміру здається можна легко здійснити шляхом додавання або видалення деякої кількості атомів у зовнішніх шарах, як це розглянуто у попередньому підрозділі. Але переходам між кластерами, які належать до різних симетрій і вже є сформованими, перешкоджають кінетичні причини, тобто значні бар'єри, які перешкоджають таким перетворенням. Це призводить, наприклад, до того, що БЗЧ спостерігали в електронномікроскопічних експериментах [42, 52] при значно більших розмірах, ніж очікувані точки перетворення у розмірних залежностях, а внутрішні деформації у великих БЗЧ релаксують в кутових зазорах або дислокаціях замість пружних деформацій [66]. Широке обговорення недифузійних флуктуацій та переходів між структурами, передбаченими

теоретично та спостереженими в експериментах, здійснено у вичерпних оглядах Маркса [51, 63]; підкреслюється роль розмірів, температури, електронно–променевого нагріву зразків у мікроскопічних експериментах, ефективного плавлення з подальшою перекристалізацією в іншу структуру. Метастабільність може бути причиною деяких «неправильних» теоретичних моделей, застосованих у розрахунках релаксації, або тих, які використовуються у обчисленнях методом молекулярної динаміки, якщо початкове атомне впорядкування є неправильним. У таких випадках атомні локації є далекими від позицій, які відповідають найбільш вигідним структурам, оскільки система часто релаксує до сусіднього мінімуму потенціальної енергії, але не до абсолютного мінімуму. Хоча іноді ці моделі можуть наблизитися до реальності, якщо вона також відрізняється від ідеальної.

Іншими словами, можливість експериментального спостереження описаних вище ефектів розміру слід розглядати з урахуванням метастабільності. Існує щонайменше три фактори, які впливають на процеси росту та відповідну енергетику. Перший – це повний «комплект» атомів у кластерах на початку кристалізації. Для того, щоб розраховувати на формування найвигіднішої структури, яка утворюється, необхідно мати всі атоми в кластерах до кристалізації; інакше у випадку неповноти може сформуватися інша структура. Другим фактором є необхідність досить високої рухливості атомів до і під час процесу кристалізації. Якщо рух атомів з будь–якої причини утруднений (низькі температури, важкі атоми тощо), ми можемо спостерігати в деяких частинах кластеру локальні метастабільні фрагменти, які запобігають формуванню структури, найбільш вигідної енергетично. Нарешті, третім фактором є вимога високої кореляції між атомами в кластері під час кристалізації. Це легше досягається у невеликих кластерах (на коротших відстанях), тоді як у великих формаціях локальні умови зростання можуть бути більш домінуючими, ніж вимога глобального мінімуму енергії. Таким чином, слід припустити, що спостереження залежних від розміру ефектів більш вірогідне для легших атомів і вищих температур, а також для менших розмірів

та «укомплектованих» (до кристалізації) кластерів, наприклад, як це може очікуватися для вільних кластерів у газових струменях до кристалізації, яка починається від їх (квазі)рідкого стану.

Складніше спостерігати за структурами, які передбачаються для великих кластерів. Застосовуючи вдосконалені методики одержання вільних кластерів у газових струменях, які розширюються, автори [45, 50] спостерігали різні включення ГЩУ для середніх розмірів кристалітів аргону від ~ 20000 до 80000 – 100000 атомів (що є також близьким до прогнозів появи кластерів ГЩУ, зроблених автором дисертації), хоча структура ГЩУ була вочевидь не домінуючою через значну популяцію інших кластерів, які додавали свій внесок у дифракційні картини, які спостерігалися.

В газових струменях вільні кластери (найбільш підходящі для моделей, які розглянуто у попередніх підрозділах) можна охолодити за рахунок випаровування атомів з їх поверхонь, коли «фронт» кристалізації направлено від поверхні кластеру до його центру, якщо кластери утворюються спочатку у формі рідких крапель. Інші можливі сценарії утворення вільних кластерів в експериментах з розширення газу через додавання атомів до твердого ядра або через зіткнення між кластерами здаються і малоімовірними, і не надто підходящими для ідеальної послідовності найбільш вигідних структур.

У нанопорах [56–60, 90] кластери утворюються або з рідини, або з газу, які замерзають шар за шаром від стінок пор. Локальні умови росту є дуже близькими до кристалізації «всередину» початкових крапель рідини в газових струменях та домішково–гелієвих експериментах, про які піде мова у наступному підрозділі. Але в порах сильна взаємодія зі стінками пор може змінити розмірно залежну послідовність очікуваних структур. Короткий огляд цих робіт представлено у розділі 5.

Загальна картина була б неповною, якщо не згадати роботи, у яких кластери важчих елементів формувалися всередині рідких кластерів гелію, тобто були вкриті оболонкою з атомів гелію [87–89]. У таких дослідженнях з'ясовується також стан (твердий або рідкий) гелієвої оболонки, яка покриває

тверде кластерне ядро [87]. До того ж такий розгляд і такий спосіб створення кластерів відкривають деякі додаткові експериментальні можливості, наприклад, для вивчення ефекту надплинності у моношарі гелію [87] або впливу іонізації на властивості таких комплексів [89]. Розгляд такої можливості є зокрема важливим для з'ясування механізму формування кластерів, які впорскуються у надплинний гелій, про які піде мова у наступному підрозділі, оскільки найбільш вірогідною є поява кластерів вже у газовій фазі гелію до занурення у надплинний гелій.

1.2.4. Кластери, інжектвані у надплинний гелій

Як вже відзначалося у попередніх підрозділах, нанометрові частинки (нанокластери) часто мають фізичні та хімічні властивості, які дуже відрізняються від об'ємних кристалів [92]. Їх унікальні електронні, магнітні, каталітичні та інші властивості мають суттєве значення як з наукової точки зору, так і для надійного виробництва великих обсягів нанокластерів. І, як розглянуто вище, було розроблено багато методів для кластерного виробництва, в т.ч. надзвукове розширення газового струменя [43], методика агрегації металевих кластерів у газовому середовищі [46] та методи «вологої хімії» [92]. Тоді як хімічні методи добре працюють для багатьох атомних і молекулярних видів та розмірів кластерів, вони є специфічно орієнтованими на утворення хімічних сполук та є непридатними для багатьох систем. Техніка надзвукового розширення ефективна для багатьох видів, які можуть формувати газову фазу у експериментальних умовах, що застосовуються, починаючи від благородних газів і закінчуючи металами. Що важливо, вона дає змогу досліджувати саме ізольовані кластери. Однак низькі концентрації кластерів, отриманих за допомогою цього методу, роблять застосування багатьох експериментальних методів, які характеризують такі об'єкти, неможливим. До того ж важко контролювати навколишнє середовище таких кластерів. Зокрема, температура кластера може бути неконтрольованою або погано визначеною кількісно [93].

Перелічені вище проблеми і недоліки можуть бути усунені при застосуванні методики створення об'ємних кількостей нанокластерів при інжекції розбавлених сумішей різних речовин з газоподібним гелієм у надплинний гелій, про яку мова піде у цьому підрозділі. Але розуміння того, що саме кластери у нанорозмірному діапазоні утворюються шляхом впорскування газу в надплинний гелій [53–55], з'явилося не відразу.

Спосіб виробництва наноструктурованих матеріалів шляхом впорскування струменя газоподібного гелію, який містить розбавлену кількість іншого хімічного виду в надплинний гелій, відомий з 1970–х років [94]. Цей метод згодом отримав назву – техніка інжекції домішково–гелієвих сумішей газів (IHGIT). Відзначалось, що техніка IHGIT є прекрасним методом отримання нанокластерів домішок, які утворюють м'які, пористі макроскопічні структури всередині рідкого гелію. Великі зразки (декілька см³) були отримані із благородних газів, N₂, D₂ та багатьох інших видів. Густини домішок у цих зразках, занурених в надплинний гелій, як правило, знаходяться між 0,1% – 2% густини об'ємного домішкового матеріалу, а деякі зразки стабільні навіть при підвищених температурах поза рідким гелієм [95]. Початковою метою цих досліджень було створення середовища, у якому можна було б стабілізувати фрагменти молекул H₂, D₂, N₂ та деяких інших, тобто отримати H, D, N і т. п., які б могли залишатися якомога довше у такому ізольованому стані завдяки низьким температурам і нейтральним матрицям з інертних елементів або молекул. Атомарні фрагменти створювалися завдяки високочастотному розряду, якому піддавалися газові суміші безпосередньо перед впорскуванням у низькотемпературну камеру. Такі системи з атомарними фрагментами є потужними накопичувачами енергії, оскільки їх можлива рекомбінація супроводжується значними виділеннями тепла. Але рекомбінація стає можливою лише при зближенні атомів до відстаней, близьких до міжатомних, у відповідних молекулах. Вивченню можливостей дифузії, яка була б контрольованою завдяки відповідному вибору матриць і інтервалів температур, було присвячено значну кількість експериментальних робіт.

У іншій роботі [95] теж було отримано та досліджено подібну тверду метастабільну фазу, яка була розглянута вже як система важких домішок Ne, Ar, Kr, Xe, N та N₂, які були введені у надплинний гелій у газовому пучку за допомогою відповідної експериментальної техніки. Такі домішки були ніби «склеєні» між собою, незважаючи на гелієві ван-дер-ваальсові покриття, які оточують важкі домішки. Згідно з наведеним аналізом такі покриття поляризуються. У цій фазі виміряно склад елементів, і з'ясовано, що для всіх домішкових інертних газів «тверді» зразки виявилися більш ніж на 90% заповненими атомами гелію і залишались стабільними до $T \approx 8$ К. Був розроблений кластерний підхід до теоретичного аналізу модельних структур Ne–Ne₁₂, який дозволив зробити припущення, що основною фізичною причиною утворення метастабільної фази є радикальні зміни у поведінці атомів квантового гелію. Мається на увазі сильне пригнічення амплітуд радіальних нульових коливань атомів гелію, які формують оболонку з цих атомів, і яка знаходиться в області дисперсійних ван-дер-ваальсових сил тяжіння центральної домішкової частинки.

Детальному розгляду процесів формування кластерів (але не структури) присвячено роботу [96], у якій описано дослідження оптичної емісії інжектваного азотно-гелієвого газу, який початково піддавався високочастотному розряду, а потім був введений в надплинний гелій поблизу 1,5 К. Аналіз атомних та молекулярних переходів Вегарда – Каплана чітко вказував на те, що випромінюючі види речовини вбудовано всередині кластерів азоту. У роботі робиться припущення, що формування кластерів є найбільш ефективним у кратерах, які утворюються на поверхні рідкого гелію. Модельні розрахунки, засновані на класичній моделі бульбашок та теорії функціоналу густини, дозволили припустити, що в експериментальних умовах лише кластери, які складаються з понад 1000 молекул, мають достатню кінетичну енергію для того, щоб усередині рідкого гелію відбувалося стабільне формування кластерних агрегацій зі збереженням порожнин між кластерами. Отримані результати також дозволяють припустити, що утворення домішко-

гелієвих твердих речовин є наслідком інтенсивної кластеризації вже в газовому струмені. Важливим було з'ясування механізмів, яким чином кластери, які знаходяться на невеликих відстанях один від одного, тобто практично контактують, можуть тим не менш зберегти відокремленість один від одного.

У роботі [53] мабуть вперше вивчалася структура «твердих» мезопористих інертних газів разом з тепловими властивостями за допомогою синхротронної рентгенівської дифракції. Матеріали теж готували шляхом впорскування струменя гелію, який містив розбавлену кількість інертних атомів та молекул (Ne, Kr, N₂), у надплинний гелій. Характерний розмір складових будівельних блоків було виміряно методами структурного аналізу досить вірно, і він становив $\sim 60 \text{ \AA}$, а щільність $\geq 10^{20}$ домішкових атомів на 1 см^3 . Тверді речовини Kr і N₂ виявилися зовні стабільними за межами рідкого Ne до температури вище 10 K. Відзначено, що такі матеріали можуть знайти різні застосування як новий тип пористого середовища для фундаментальної фізики, а також у кластерній фізиці, матричній ізоляційній спектроскопії та каталізі низькотемпературних хімічних реакцій. У роботі [54] теж використовувався метод дифракції рентгенівських променів, який вже був поєднаний з ультразвуковими вимірюваннями для вивчення структури мезопористих домішково – гелієвих (impurity–helium: Im – He) твердих речовин, які утворювалися після введення домішкових частинок (D₂, Ne, N₂, Kr) в об'єм надплинного ⁴He. Спостереження проводилися за кластерами домішок розміром близько 50 \AA та щільністю $\sim 10^{20}$ домішок/см³ за допомогою дифракції рентгенівських променів. Наявність широкого розподілу розмірів пор (від 80 до 8600 \AA) у твердих речовинах Im – He було виявлено за допомогою ультразвуку та розсіяння рентгенівських променів під невеликим кутом. У цій роботі вже з'ясовано як рентгенівським, так і ультразвуковим методами, що, попри збереження зовнішнього виду і форми зразків вище температури переходу $T_\lambda = 2,17 \text{ K}$ до надплинного стану у рідкому гелії та за межами рідкого гелію, відбуваються незворотні структурні зміни, коли зразки нагріваються.

Цей ефект пояснювався агрегацією малих кластерів, спричиненою термічно активованою дифузією, та їх частковим сплавленням. У цій роботі, як і у деяких інших, було відзначено, що фундаментальний інтерес до властивостей таких унікальних пористих середовищ, які вивчено в цій і подібних роботах, пов'язується з можливістю зберігання вільних радикалів та досліджень низькотемпературних хімічних реакцій методом матричної ізоляційної спектроскопії. Найбільш цікавими і вагомими мабуть були дослідження дифузії окремих атомів у напрямку їх подальшого об'єднання, тобто рекомбінації. І таким дослідженням присвячено роботу [55], у якій тверді домішково–гелієві речовини, які утворюються шляхом впорскування атомів і молекул дейтерію в надплинний ^4He , вивчались методами рентгенівської дифракції та електронно–спінового резонансу (ESR). Розщеплення дейтерію на атоми було отримано завдяки високочастотному розряду безпосередньо перед впорскуванням у камеру з надплинним гелієм. Вимірювання рентгенівської дифракції показали, що ці тверді речовини є високопористими гелеподібними структурами (див. Рис. 2.19 у підрозділі 2.3 далі для прикладу), які складаються з кластерів D_2 з характерним розміром кластерів 90 Å. Щільності молекул D_2 у зразках становили $7 \times 10^{20} - 3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Кожен з кластерів D_2 частково або повністю був оточеним тонкими шарами адсорбованого гелію, які відігравали важливу роль у запобіганні коалесценції кластерів у більші кристаліти твердого D_2 . Використовуючи ESR, було виявлено, що середні концентрації атомів D порядку $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ можуть бути досягнутими в таких зразках. Вимірювання спектроскопічних параметрів основного стану та часу релаксації атомарного дейтерію показали, що атоми D знаходяться в кластерах D_2 . Об'єднані рентгенівські та ESR дані продемонстрували, що в цих експериментах можуть бути отримані локальні концентрації атомів D, які досягають $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Вивчені в цій роботі високопористі наноструктури дейтерію є перспективними не лише для вирішення задач, які було окреслено вище, але і для отримання високих концентрацій ультрахолодних нейтронів та для значної ядерної поляризації молекул D_2 методом "грубої сили" при низьких температурах. Тема

отримання ультрахолодних нейтронів на той час була і новою, і актуальною. Ця актуальність зберіглася і донині. Кілька років потому з'явилася ще одна робота [97], головною метою якої вже було цілеспрямоване вивчення нового методу отримання ультрахолодних нейтронів високої щільності. Запропонований спосіб полягав в охолодженні дуже холодних нейтронів внаслідок їх численних зіткнень з надхолодними наночастинками з низькоадсорбуючих матеріалів (важка вода, дейтерій), інжектованих у надплинний гелій, до температури цих частинок. Зіткнення відбувалися під час дифузійного руху нейтронів через макроскопічно великий ансамбль наночастинок у вигляді високопористого домішкового гелю в надплинному He-II. У цій експериментальній програмі вивчалось розповсюдження та малокутове розсіювання холодних нейтронів у макроскопічних зразках гелю, охолодженого до 1,6 К. Отримані результати виглядали дуже обнадійливими: розрахункові характерні розміри домішкових кластерів становили $3 \leq d \leq 150$ нм для підготовленого зразка дейтерієвого гелю та $d \leq 15$ нм для зразків важкого водного гелю (D_2O).

Підводячи підсумок попереднього розгляду, маємо зазначити, що перші структурні дослідження цих матеріалів було проведено лише в 1990-х роках [53]. На основі обмежених даних, які було отримано, було запропоновано, що зразки мають пористу аерогелеподібну структуру, з типовим розміром фрагментів 3–9 нм (залежно від складу зразків та умов приготування) і з широким розподілом відстаней між фрагментами, які ототожнювались з розмірами пор, які з'являються завдяки тривимірності таких конгломератів [54]. У кінцевому рахунку від таких відстаней залежала також щільність матеріалу, який отримувався і досліджувався. На початку структурних досліджень найбільш детально був проведений аналіз зразків Ne [53, 54]. Результати описувалися моделлю, в якій типовим Ne фрагментом був кластер із щільною структурою, яка містить двійники та деформаційні дефекти пакування. Як це стане зрозумілим з подальшого викладення, кластери такого типу є досить нефізичними і відповідно не реалістичними. Порівняльний аналіз структури таких кластерів, а також більш фізично обґрунтованих структур,

запропонованих автором дисертації, які було розглянуто у попередньому підрозділі, наведено далі.

Отже модель з дефектами пакування мала суттєві недоліки. Тому важливою частиною нових досліджень за участю автора дисертації було з'ясування фізичних процесів і механізмів, які ведуть до формування найбільш енергетично вигідних структур відповідно до умов росту кластерів. Наночастинки домішок, які з'являються у струмені охолодженого гелію із рідких крапель і потім потрапляють у надплинний гелій, формуючи зразки для досліджень, як стало зрозуміло [4], мають іншу структуру.

У цьому випадку слід враховувати відносно слабку взаємодію з атомами гелію, який створює додаткову зовнішню оболонку для досліджуваних кластерів, що має бути узятो до уваги для відповідних виправлень моделей, описаних у підрозділі 1.2.1. Деякі попередні експериментальні дослідження на таких кластерах, а також ті, які було зроблено за участю дисертанта, будуть розглянуті більш детально далі.

Слід підкреслити, що на час проведення експериментів, які було описано вище, загальне уявлення про структуру об'єктів, які вивчалися, було досить невизначеним. Лише у роботі [4] за участю автора цієї дисертації був проведений детальний аналіз рентгенівських (синхротронних) даних від зразків так званого мезопористого матеріалу, який отримувався при інжекції домішково–гелієвих сумішей у надплинний гелій. На той час вже з'явилися роботи [1, 3], описані у підрозділі 1.2.1. Таким чином, стало добре відомо, що невеликі кластери благородних газів у вільному стані утворюються лише як БЗЧ з п'ятикратними осями симетрії [1, 3]. БЗЧ сформовано з кристалічних фрагментів ГЦК, які з'єднано двійниками. Було вже також відомо, що БЗЧ благородних газів спостерігались у надзвукових струменях [43] та в експериментах з агрегації кластерів металів у газовому середовищі [46]. Обчислення енергій зв'язку кластерів послідовно показують, що БЗЧ мають більш високі енергії зв'язку, ніж ГЦК та ГЦУ частинки для розмірів кластерів $N < 10^4$ атомів [1, 3, 61, 65].

Ікосаедричні (ico) кластери є найбільш стабільними для $N < 2000$ атомів, тоді як декаедричні (dec) частинки є абсолютно переважними для великих розмірів, принаймні до $N \sim 10000$ атомів. Типовий розмір кластерів у зразках, отриманих методом INGIT, становить 3 – 9 нм. Тому як експериментальні дані [43], так і приведені розрахунки свідчать про те, що в охолоджуваному гелієвому струмені під час підготовки зразка в таких експериментах повинні формуватися ікосаедричні та декаедричні БЗЧ. Потенціал притягнення гелію до поверхонь інжекттованих речовин (60 К для атома He на поверхні Ne, вище для Ar та Kr) є великим [87]. На відміну від кластерів домішок, які утворюються в краплях гелію [88, 89], такі кластери утворюються і термічно стабілізуються в газовій фазі [96]. Принаймні один шар He покриває їх, коли вони потрапляють в рідину, і енергія, необхідна для зміщення цих шарів, запобігає злипанню кластерів при низьких температурах [95]. Таким чином, слід було очікувати, що більшість кластерів збережуть свою початкову структуру в зразках, які вивчалися за участю автора дисертації у роботах [4, 11].

На Рис. 1.12 (а) показано відносні втрати енергії зв'язку для важливих типів БЗЧ, які обговорюються в літературі, а також для оптимізованої форми ГЦК (fcc-hki, або hexakaicosahedra) [61] та ГЦУ кластерів відносно найбільш енергетично вигідних структур з метою застосування відповідних структур у аналізі рентгенівських даних від інжекттованих у надплинний гелій кластерів різних речовин. Результати обчислень для щільноупакованих частинок з дефектами пакування (dfcc), які використовувалися раніше [53], а також у цій роботі для порівняння, також показано. Усі розрахунки було виконано для вільної релаксації кластерів з використанням парного потенціалу Леннарда–Джонса, як це докладно описано в [1].

У роботі [4] зразки Ar та Kr було підготовлено методом INGIT на апараті, описаному у посиланні [53]. Зразки об'ємом декілька см³ були отримані і зберігалися в рідкому гелії при $T = 1,5$ К. Рентгеновські дифракційні вимірювання проводилися на пучку лінії X21 у Національному Синхротронному Джерелі Випромінювання (Брукхевен, США). Енергія

рентгенівських променів становила 12 кеВ. Було використано стандартні $\theta-2\theta$ сканування для збору даних. До кожного сканування було застосовано корекцію поляризації рентгенівських променів.

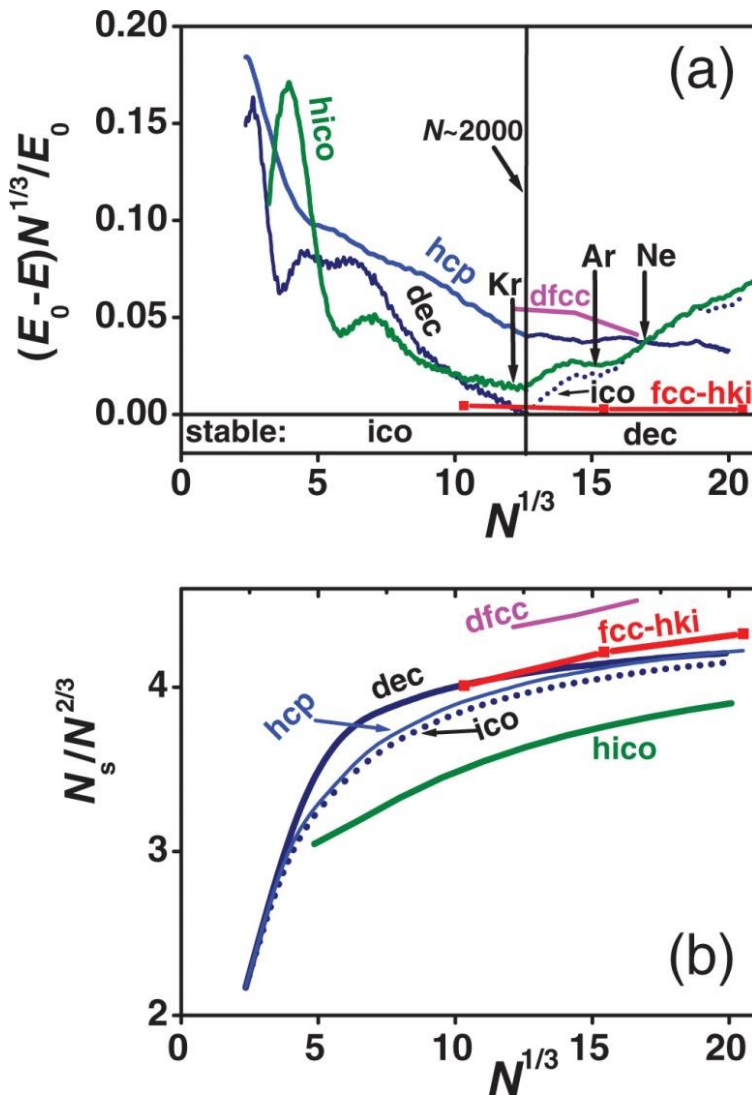


Рис. 1.12. (а) Нормалізовані втрати енергії зв'язку ікосаедра (ico), гексагонального вбудованого ікосаедру (hico), декаедру (dec), оптимізованого за формою ГЦК кластеру (fcc-hki), щільно упакованих частинок з дефектами пакування (dfcc) та ГЦУ кластерів відносно енергії найбільш стабільної структури E_0 (ico для $N < 2000$, dec для $N > 2000$) в залежності від розміру кластера $N^{1/3}$. Показано стрілками середні розміри кластерів, які вивчалися в цих експериментах. (б) число атомів на поверхні кластеру N_s , поділене на $N^{2/3}$.

Таким чином, у роботах [4, 24–26], які виконувалися за участю автора дисертації, представлено дослідження рентгенівського розсіювання на Ag і Kr кластерних зразках. Дані було отримано в діапазоні векторів розсіювання до $Q_{\max} = 5,2 \text{ \AA}^{-1}$, що значно перевищує відповідний діапазон у попередніх роботах ($Q_{\max} = 3,4 \text{ \AA}^{-1}$) [53, 54]. Покращений аналіз даних (Рис. 1.13) у розширеному

діапазоні показує, що зразки складаються з БЗЧ, переважно ікосаедричної форми з п'ятикратною симетрією. Також виявлено, що моделі БЗЧ забезпечують найкращий опис раніше опублікованих [53] даних для обмеженого діапазону Q для Ne зразків. Таким чином, вперше було показано, що в нових експериментах об'ємні кількості ізольованих нанокластерів типу БЗЧ стабілізувалися в рідкому гелії.

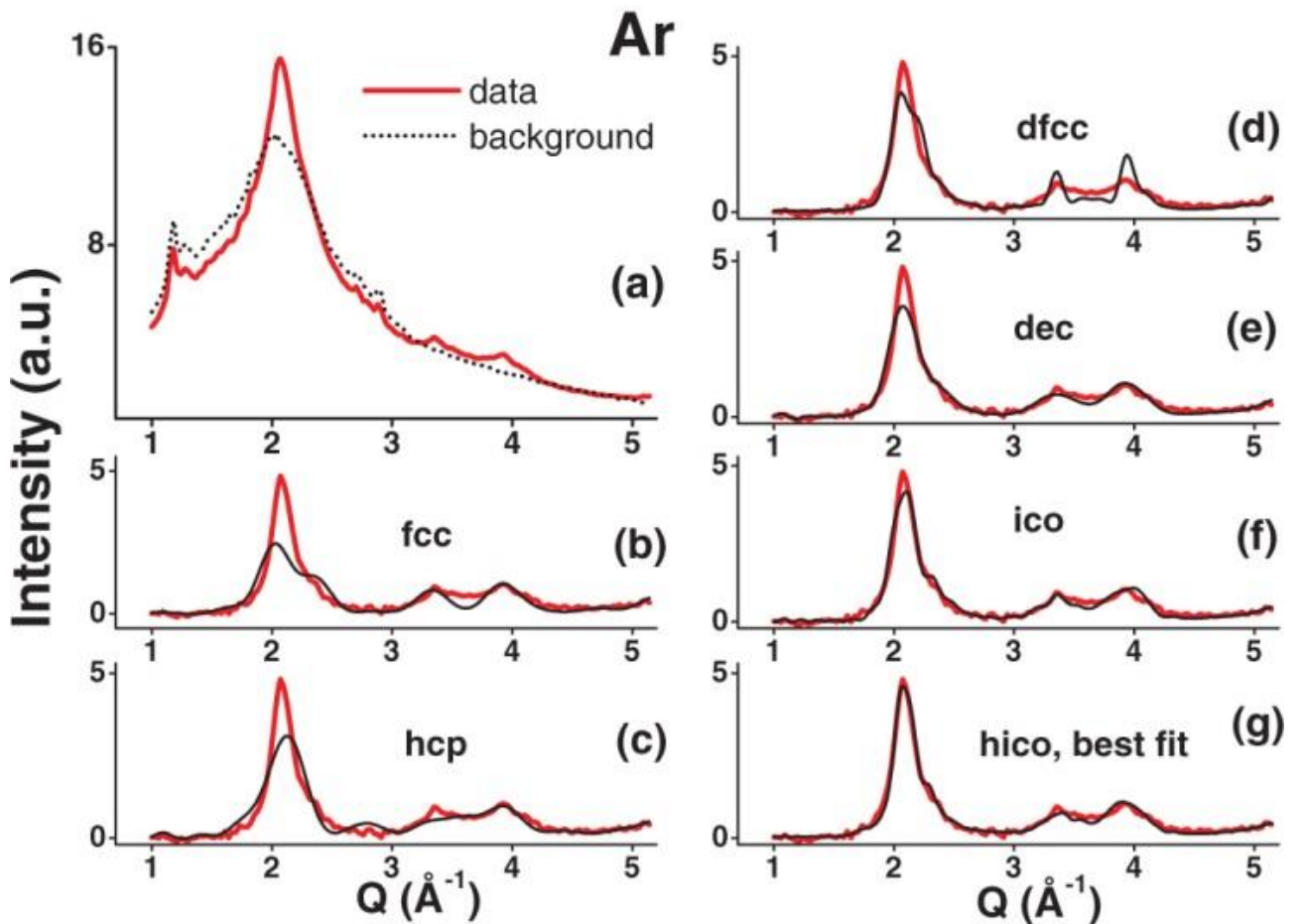


Рис. 1.13. Картини рентгенівської дифракції для зразка Ar (a). Сигнал від аргону із фоном, який віднімається (червоні), і найкращі модельні розрахунки (чорні лінії) для ГЦК (fcc, b), ГЦУ (hcp, c), dfcc (d), dec (e), ico (f) та hico (g).

Розглянемо більш детально отримані результати, які ведуть до відповідних висновків. На Рис. 1.13 (a) показано дифракційну картину для зразку Ar. Картину від «фону», тобто від комірки для зразка, заповненої лише рідким гелієм, також показано. Для отримання сигналу від конденсованого зразка

благородного газу дані було скориговано на поглинання у зразку, та фонові скани віднімались. В подальшому показано скани з відніманням фону.

Для аналізу дифракційних картин від нанокластерів (а пізніше також широкого класу наносистем) був розроблений метод аналізу дифракційних зображень, вперше застосований в роботі [5] і детально описаний нижче. І хоча метод здається прозорим і відносно не складним, до того моменту і співавтором роботи [5] Б.В. ван де Ваалем, і французькою групою [43, 44], яка вивчала кластери, сформовані у надзвукових струменях, методом електронної дифракції, аналіз даних проводився лише шляхом візуального порівняння експериментальних дифрактограм з використанням або однієї моделі ідеального кластера, або серії однотипних моделей з різними розмірами кластерів. Також неодноразово застосовувалися для порівняння окремі кластери з багатьма дефектами [41, 45]. У всіх цих випадках дифрактограми від кластерів у струменях, які у дійсності природно розподілені за розмірами та структурами, лише візуально порівнювались з дифрактограмою від одного вибраного модельного кластера. Але з моменту появи роботи [5] ситуація змінилась, і усі наступні дані у наших дослідженнях оброблялися саме так, як описано нижче.

Для визначення атомної структури наших зразків було виконано обчислення дифракційних картин для декількох параметризованих структурних моделей, які описано нижче. Загальна обчислена рентгенівська інтенсивність I_{calc} була зваженою сумою інтенсивностей $I_{\text{calc},N}(Q)$ від конкретних кластерів, які використовуються у моделях, тобто $I_{\text{calc}} = \sum w_N I_{\text{calc},N}$; та інтенсивність (у перерахунку на 1 атом) від кожного індивідуального кластеру була обчислена за допомогою рівняння Дебая [98]

$$I_{\text{calc},N}(Q) = \frac{1}{N} f^2(Q) e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \sum_{m>n} \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} + S_{\text{incoh}}(Q), \quad (1.1)$$

де Q – вектор розсіювання, f – атомний фактор розсіювання, S_{incoh} фактор некогерентного розсіювання, r_{mn} це відстань між атомами n і m , та N це число

атомів у кластері. Підсумування було зроблено по всіх парах m, n у кластері і було нормалізоване, тобто застосовувалась вимога $\sum w_N = 1$. Середньоквадратичні зміщення $\langle u^2 \rangle$ у факторі Дебая–Валлера дорівнювали їх значенням у об'ємі відповідної речовини. Структурні моделі, які використовуються при обчисленнях, представляли собою суміші незалежних кластерів певних типів (ico, dec та ін.) різних розмірів. Параметри моделей (типи кластерів і розміри, а також частка атомів w_N у кожному кластері) були визначені за допомогою процедури мінімізації фактору достовірності R

$$R = \sum |I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}| / (I_{\text{exp}} + I_{\text{calc}}), \quad (1.2)$$

де I_{exp} – виміряна інтенсивність рентгенівського випромінювання. Існує важлива відмінність застосування фактору достовірності для порівняння експериментальних і обчислених інтенсивностей дифракції у випадку наноструктур порівняно з об'ємними кристалами. Якщо для полі- і монокристалів зазвичай порівнюються інтегральні інтенсивності дифракції з дискретного набору піків дифракції у відповідних інтервалах вектору розсіювання, то для наноструктур підсумовується різниця експериментальних і обчислених інтенсивностей вздовж всього досліджуваного інтервалу Q з малим кроком по Q . Це є принципово важливим, оскільки картини дифракції від специфічних наноструктур містять у собі багато деталей, які не зустрічаються або не є типовими для більш чи менш великих кристалів, і ці деталі часто не співпадають з регулярними дифракційними піками. Останнє зауваження є досить суттєвим для того, щоб уникнути нефізичних висновків, які, наприклад, були зроблені у роботі [44] стосовно прямого переходу від ікосаедрів відразу до ГЦК структури при збільшенні розміру кластерів. Методологію підгонки детально описано в [5], і вона також використовується у наступних розділах для інших об'єктів. Швидка конвергенція між експериментальними і обчисленими інтенсивностями та висока відтворюваність результатів досягалися, коли кількість кластерів у підгонці не перевищувала певної межі, пов'язаної з

діапазоном Q експериментальних даних. У відповідності до висновків роботи [5], були використані лише чотири різні розміри і типи кластерів для фінального опису експериментальних інтенсивностей для Ar та Kr, та три для Ne. На початковому етапі підгонки всі параметри (включаючи тип кластера) змінювались, щоб отримати найкращу відповідність. Моделі, обмежені до одного кластерного типу (ico, dec тощо), також було розглянуто, але лише для порівняння результатів, які можуть бути отримані для різних типів кластерів.

Почнемо з аналізу даних для Ar (Рис. 1.13). Було розглянуто пробні моделі, які включають різні типи кластерів: (i) ідеальні ГЦУ і ГЦК, (ii) частинки dfcc, подібні до таких, які обговорювались у попередній роботі [53, 54] та (iii) БЗЧ, включаючи ico, dec, а також гексагональні ікосаедри (hico). Частинки hico отримували з ідеального ico шляхом додавання ГЦУ-подібного шару над усіма (111) гранями ікосаедру [1]. Вони також відомі як частинки анти-Маккея [73], і їх більш детально розглянуто у підрозділі 1.2.1. Моделі, які складаються з кластерів з повними оболонками виявилися достатніми для аналізу даних, і всі такі кластери для $N < 10^4$ було розглянуто. Побудова цих моделей була досить прямолінійною, за винятком кластерів dfcc, які мають додаткові ступені свободи у побудові кластеру. Що стосується dfcc, ми дотримувались методології [53, 54] для порівняння і розглянули сферичні кластери в інтервалі між 1700 і 4700 атомами, у які було додано до семи випадковим чином розподілених паралельних дефектів пакування або двійникового, або деформаційного типу. Взаємопов'язані ікосаедричні пари [43] також розглядалися, але до покращення якості підгонки вони не привели порівняно з застосуванням одного типу БЗЧ. У послідовності покращення збігу теоретичних і експериментальних інтенсивностей дифракції найкращими для опису експерименту виявилися кластери із середньою кількістю атомів 173 (ГЦК), 160 (ГЦУ), 345 (dec), 2726 (dfcc), 1556 (ico) та 3437 (hico); фактори достовірності R становили 0,190, 0,140, 0,134, 0,095, 0,079 і 0,065 відповідно. Для dfcc, найкращі результати були досягнуті для кластерів з сімома дефектами, причому дві третини кластерів містили двійники.

Отримані результати показано на Рис. 1.13 (b) – (g). Моделі з найменшою кількістю атомів (hcp (ГЦУ), fcc (ГЦК) та dec) погано відтворюють дані і є відповідно по суті штучними і далекими від реальності. Завдяки розширеному діапазону Q у наших експериментах, ми також можемо переконливо виключити модель dfcc, яку раніше використовували для опису дифракційних картин від зразків благородних газів, отриманих методом INGIT [53, 54]. Моделі ico значно краще підходять для даних ($R = 0,079$), а моделі hico (Рис. 1.13 (g)) забезпечують найкращу відповідність з $R = 0,065$. Розраховані атомні частки w_N для найкращих моделей наведено в Табл. 1.1. Таким чином, ми робимо висновок, що зразки Ar переважно складаються з кластерів hico з середньою кількістю атомів $N \approx 3500$ (та діаметром 6,2 нм).

Таблиця 1.1. Частка атомів w_N в межах кожного розміру кластерів для кращих структурних моделей і зразків Ar, Kr та Ne.

Ar (hico)		Kr (hico)		Ne (hico+dec*)	
N	w_N	N	w_N	N	w_N
1975	0,24	861	0,24	3769	0,40
2777	0,24	1343	0,24	4971	0,30
3769	0,24	1975	0,24	6188*	0,30*
4971	0,28	2777	0,28		

У таких системах, створених методом INGIT, очікується досить широкий розподіл розмірів кластерів у зразках. Як показано в роботі [5], необхідно проводити вимірювання у досить великому діапазоні вектору розсіювання Q , щоб визначити дійсну функцію розподілу кластерів за розміром. За допомогою доступних даних можна лише оцінити ширину розподілу за розміром, припускаючи певну форму w_N . Ніякої фізичної моделі, яка передбачає цю форму, наразі немає, і тому цей метод може дати лише досить приблизні результати. Припускаючи гаусову форму w_N та підганяючи всі інші параметри,

відтворено розподіл за розмірами для кластерів, які відповідають моделі hico, при цьому повна ширина розподілу приблизно дорівнює середньому розміру кластеру, який становив $N \approx 2790$. Останній результат дає змогу оцінити систематичність помилки для середнього розміру кластера як 0,5 нм.

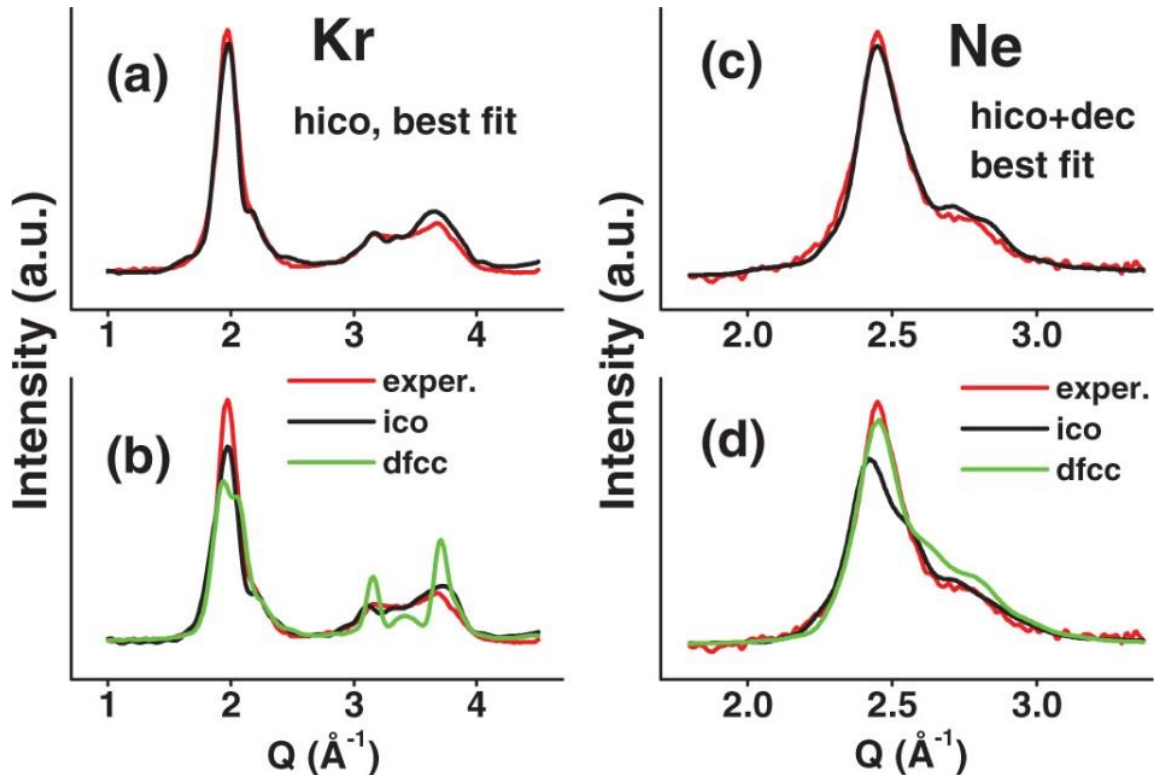


Рис. 1.14. Рентгенівський сигнал (червоний) та найкращі модельні обчислення для різних структурних моделей (чорний, зелений) для зразків Kr (a), (b) та Ne (c), (d). Дані для Ne наведено з роботи [53].

Аналіз даних Kr та Ne призводить до тих же самих основних висновків. Головні результати цього аналізу показано на Рис. 1.14 та у Таблиці 1.1. Зразки складаються теж переважно з кластерів hico. Система кластерів Ne містить додаткову частку декаедричних частинок відносно більшого розміру (як і передбачається у теорії [1, 3]). Було встановлено середні розміри кластерів $N = 1780$ (5,4 нм) і $N = 4850$ (5,9 нм) для зразків Kr та Ne відповідно. Наступні «найкращі» структурні моделі – ікосаедри для Kr (в середньому $N = 708$) і дефектні ГЦК кластери (dfcc) для Ne (в середньому $N = 4609$, 90% двійників)

помітно гірше відповідали експериментальним даним. Отримані фактори достовірності R для найкращої підгонки становили (перші значення у послідовностях) $R_{Kr} = 0,073; 0,093; 0,149$ та $R_{Ne} = 0,049; 0,080; 0,079$, а для використаних ісо та dfcc моделей – це два наступні значення вище, відповідно.

Дані Рис. 1.13 та Рис. 1.14 наочно демонструють, що розширений діапазон Q наших вимірювань має вирішальне значення для аналізу. У той час, як дані розширеного діапазону переконливо виключають модель dfcc для зразків Ar та Kr, ця модель, як видається, забезпечує можливий опис даних для Ne з обмеженим діапазоном Q (Рис. 1.14) при його використанні в попередній роботі [53, 54]. Але ми наголошуємо, що моделі ісо+dec (обидві БЗЧ) забезпечують значно кращий опис експерименту, ніж модель dfcc, навіть для обмеженого інтервалу даних для Ne. Визначено середню густину зразків благородних газів шляхом рентгенівських вимірювань поглинання, і було знайдено такі значення $3,1 \times 10^{19}$, $4,8 \times 10^{19}$ і $4,8 \times 10^{20}$ атомів/см³ для зразків Kr, Ar та Ne відповідно. Ці густини, від 0,1% (Kr) до 1% (Ne) від об'ємної густини матеріалу, відносяться до щойно приготовлених зразків. Набагато більшу густину можна легко отримати механічним стисненням зразків.

Згода між експериментальними даними на Рис. 1.13 і 1.14 та розрахунками є досить переконливою. Тому ми робимо висновок, що наші зразки складаються із слабо взаємодіючих ісо та dec кластерів, стабілізованих у гелієвому середовищі. Спостережений перехід від майже ікосаедричних до декаедричних кластерів зі збільшенням N узгоджується із загальними особливостями даних у надзвукових пучках [43] та з модельними розрахунками для вільних кластерів [1, 61, 65]. Однак навряд чи можна стверджувати, що структури у наших зразках абсолютно точно збігаються зі структурами вільних кластерів у надзвукових пучках, як і з теоретичними прогнозами Рис. 1.12 (а). Показово, що наші зразки складаються переважно з кластерів ісо, тоді як розрахунки на Рис. 1.12 (а) вказують, що ікосаедричні кластери для Kr та декаедри (dec) для Ar та Ne є структурами з найменшою енергією для розмірів

кластерів, які знайдено у наших експериментах. Кінетика утворення кластерів, взаємодія з гелієвим середовищем, теплові та нульові коливання повинні бути включені в майбутні розрахунки для побудови більш реалістичних моделей для таких зразків [51]. Спостереженням, потенційно корисним для майбутньої роботи, є той факт, що кластери нісо мають найменшу нормалізовану частку поверхневих атомів, а тому є найбільш сферичними кластерами із всіх розглянутих тут БЗЧ (див. Рис. 1.13 (b)). Це може свідчити про те, що наші кластери формуються спочатку у холодному газоподібному гелії у вигляді крапель рідини, а потім швидко замерзають [96], зберігаючи їх майже сферичну форму.

Підсумовуючи, можна стверджувати, що методом домішково–гелієвого впорскування газу, запропонованим у цій роботі, можна виробляти макроскопічно великі кількості слабо взаємодіючих нанокластерів благородних газів і стабілізувати їх у рідкому гелії. Отримані кластери є частинками з п'ятикратною симетрією. Таким чином нам вдалося створити експериментальні зразки нанокластерів у об'ємній кількості у добре контрольованому середовищі, що можуть бути використані для широкого спектру експериментів, у яких у свою чергу можуть бути отримані різнобічні характеристики таких об'єктів. Різні хімічні види, в тому числі стабільні зовні рідкого гелію, можуть бути використані для підготовки зразків. Це відкриває нові можливості для фундаментального дослідження наночастинок. Наприклад, температурно залежна еволюція структури подібних кластерів благородних газів, яка розглядається у Розділі 2, виявилася принципово важливою для досліджень добре відомої «проблеми кристалічної структури» (конкуренції ГЦК проти ГЦУ) у затверділих благородних газах [39].

1.3. Молекулярні кластери

У попередньому Підрозділі 1.2 ми знайшли фактори, які є визначальними при формуванні нанокластерів інертних газів, а саме мінімальне значення поверхневої енергії, яке має досягатися у кластері з його специфічною

структурою, та оптимальне геометрично–просторове взаємне розташування структурних елементів у кластері. Тому при розгляді найпростіших молекулярних кластерів N_2 і CO будемо слідувати тій же схемі і розглянемо особливості формування поверхонь молекулярних кристалів азоту і окису вуглецю [6].

1.3.1. Теоретичний прогноз структури молекулярних кластерів

Кристали азоту і окису вуглецю у об'ємі формують кубічну решітку $Pa\bar{3}$ з 4 молекулами на елементарну комірку та з осями молекул, орієнтованими вздовж чотирьох просторових діагоналей куба зі стороною a [99]. До публікації статті [6] автора дисертації в літературі були невідомі роботи, у яких розглядалася б поведінка молекул поблизу поверхні подібних кристалів, коли міжмолекулярна взаємодія не є ізотропною, а залежить як від відстаней між молекулами, так і від їх взаємної орієнтації. Деякі попередні припущення можна було б зробити, базуючись на аналізі об'ємних характеристик таких кристалів [99] та на результатах вивчення сорбованих шарів молекул [100]. 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 [99]. В кристалах, які були розглянуті в роботі [6], основну роль відіграє електростатична квадруполь–квадрупольна взаємодія (ЕКК), яка збільшує енергію зв'язку молекул у кристалі і залежить від відстані R між молекулами як R^{-5} . У приповерхневій області зменшення числа сусідів молекул природно спричиняє послаблення не тільки ізотропної, але і анізотропної взаємодії, що приводить до зміни міжмолекулярних відстаней і амплітуди як трансляційних, так і лібраційних коливань молекул відносно їх об'ємних значень.

У двовимірних сорбованих на графіті моношарах N_2 при невеликих ступенях покриття формується орієнтаційно впорядкована структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$, так звана herringbone (ялинкова) (Рис. 1.15(a)) [100]. В моношарах CO

така структура є метастабільною, що пов'язується з асиметрією молекул CO. При достатньому ущільненні шарів формується неспіврозмірна з графітом орієнтаційно впорядкована структура pinwheels (Рис. 1.15(б)) [100]. Оскільки проєкція структури pinwheels на площину поверхні співпадає з проєкцією молекул на площину (111) у $P\alpha 3$ кристалі, а проєкція першої ялинкової структури є досить близькою до проєкції молекул на площину (100) того ж кристалу, природним було розглянути саме такі можливості для поверхневої релаксації, припускаючи, що існує певна перехідна область, де структура $P\alpha 3$ трансформується у відповідну поверхневу структуру. А оскільки відомо, що саме ці поверхні (111) і (100) є найбільш вигідними з енергетичної точки зору, саме на цих поверхнях і було розглянуто релаксацію.

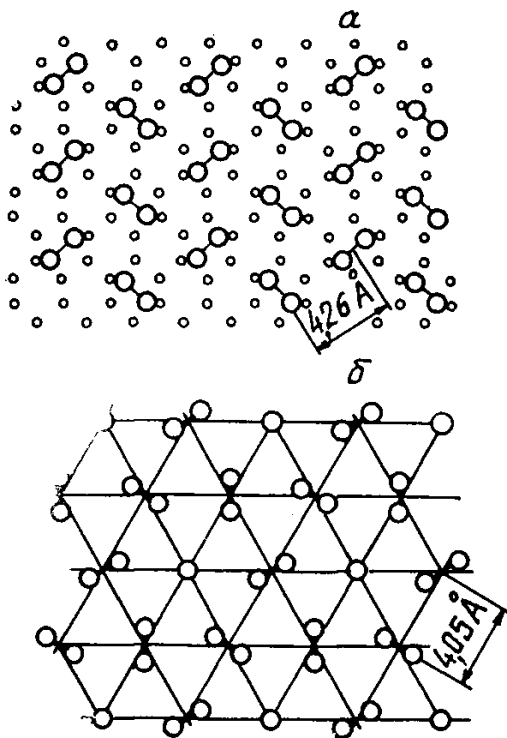


Рис. 1.15. Двовимірні структури, які формуються в моношарах N_2 і CO , які сорбуються на графіті [100]:

а – ялинкова структура (маленькими колами позначено атоми графітової підкладки);

б – структура pinwheels.

І в двовимірній решітці pinwheels, і на поверхні (111) $P\alpha 3$ кристалу одну з чотирьох молекул у двовимірній комірці (якщо вважати поверхневі шари $P\alpha 3$ кристалу двовимірними) орієнтовано перпендикулярно до площини решітки, а три інші молекули розташовано або строго у площині двовимірної решітки, або орієнтовано під кутом $\alpha \approx 19,5^\circ$ відносно площини поверхні $P\alpha 3$ кристалу.

Останні три молекули повернуто одна відносно іншої таким чином, що у проєкції на площину кут між двома сусідніми молекулами становить 60° . В силу цих спостережень у роботі [6] розглянуто саме релаксацію кута α між осями молекул і площиною (111).

При менш щільному заповненні площини молекулами, як це реалізується у поверхневій площині (100) $Pa3$ кристалу, є природним припустити, як було відзначено вище, реалізацію структури, схожої на ялинкову. У ялинковій структурі взаємні орієнтації молекул є взагалі дуже близькими до найбільш вигідної з точки зору ЕКК взаємодії Т-подібної конфігурації. Більш того, якщо на поверхні графіту під впливом цієї підкладки існує відхилення у 30° від Т-конфігурації між двома сусідніми молекулами, то на поверхні (100) таку конфігурацію можна реалізувати майже ідеально, якщо молекули будуть орієнтовані у площині поверхні. У об'ємі кристалу $Pa3$ молекули у площині (100) відхиляються від неї на досить великий кут $\beta \approx 35,3^\circ$.

Щоб з'ясувати, що відбувається на поверхні, тобто якою насправді є поверхнева релаксація кутів α і β , були виконані обчислення повної енергії взаємодії молекул у решітці з урахуванням усіх важливих компонент [99]

$$V = \sum (V_{qq} + V_d + V_r), \quad (1.3)$$

що включає в собі ЕКК взаємодію V_{qq} , анізотропне дисперсійне притягання V_d і валентне відштовхування V_r ; підсумування проводилося з урахуванням найближчих сусідів в решітці. У цій задачі передбачалося, що кути α і β можуть змінюватися не тільки у першій поверхневій площині, але і у другій, третій та четвертій. Таким чином визначалися рівноважні значення цих кутів, які відповідають мінімуму V . Складові формули (1.3) мають такий вигляд [99]

$$V_{qq} = \frac{3}{4} \frac{Q^2}{R^5} F_1; \quad (1.4)$$

$$V_d = -4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \frac{1 - kF_2 - k^2F_3}{[1 + (d_l/R)^2 F_2]^3}; \quad (1.5)$$

$$V_r = \frac{4A}{R^{12}} \left\{ 1 + 6 \left(\frac{d}{R}\right)^2 \left[F_4 + 14 \left(\frac{d}{R}\right)^2 F_5 \right] \right\}; \quad (1.6)$$

де Q – квадрупольний момент молекули, ε і σ – параметри молекулярного потенціалу Леннарда–Джонса; d_l – полумпіричний параметр у дисперсійній взаємодії, який дорівнює відстані між рознесеними віртуальними диполями і ототожнюється з між'ядерною відстанню у молекулі, k – параметр анізотропії поляризованості, A – параметр валентної взаємодії, $2d$ – ефективна відстань між силовими центрами у валентній взаємодії, R – відстань між найближчими сусідами у решітці;

$$F_1 = 35 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\gamma\delta} n^\alpha n^\beta n^\gamma n^\delta - 20 \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\beta\gamma} n^\alpha n^\gamma + 2 \sum_{\alpha\beta} Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\alpha\beta}; \quad (1.7)$$

$$F_2 = -\frac{3}{2} \sum_{\alpha\beta} (Q_1^{\alpha\beta} + Q_2^{\alpha\beta}) n^\alpha n^\beta \quad (1.8)$$

(у $Pa3$ кристалі $F_2=0$);

$$F_3 = \frac{3}{2} \left[-9 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\gamma\delta} n^\alpha n^\beta n^\gamma n^\delta + 6 \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_1^{\alpha\gamma} Q_2^{\beta\gamma} n^\alpha n^\beta - \sum_{\alpha\beta} Q_1^{\alpha\beta} Q_2^{\alpha\beta} \right]; \quad (1.9)$$

$$F_4 = \frac{2}{3} (11 - 14F_2); \quad (1.10)$$

$$F_5 = 1 - 16[(\omega_1 \mathbf{n})^2 + (\omega_2 \mathbf{n})^2] + 144(\omega_1 \mathbf{n})^2 (\omega_2 \mathbf{n})^2 + (\omega_1 \omega_2)^2 - 32(\omega_1 \mathbf{n})(\omega_2 \mathbf{n})(\omega_1 \omega_2) + 24[(\omega_1 \mathbf{n})^4 + (\omega_2 \mathbf{n})^4]. \quad (1.11)$$

Тут ω_1 і ω_2 одиничні вектори, спрямовані вздовж осей молекул; їх орієнтація залежить від кутів α і β , \mathbf{n} – одиничний вектор, спрямований вздовж лінії, яка з'єднує центри молекул, а $Q^{\alpha\beta} = \omega^\alpha \omega^\beta - 1/3 \delta_{\alpha\beta}$ – безрозмірний квадрупольний момент.

Задача знаходження α_i і β_i (i – номер площини від поверхні) вирішувалася самоузгодженим методом, і відповідні дані наведено у Таблиці 1.2.

Як видно з таблиці, кути між осями молекул та поверхневими площинами зменшуються при наближенні до обох поверхонь (111) і (100) відносно їх значень у об'ємі кристалів. Більш того на поверхні (100) молекули приймають повністю горизонтальні положення, що відповідає реалізації найбільш вигідної T-подібної конфігурації з огляду на ЕКК взаємодію.

Таблиця 1.2. Релаксаційні кути на поверхнях кристалів N_2 і CO між осями молекул та поверхневими площинами, які отримано в [6] самоузгодженим методом обчислення поверхневої релаксації шляхом варіювання параметрів анізотропних потенціалів міжмолекулярної взаємодії.

N_2		CO		
i	Площина (111)	Площина (100)	Площина (111)	Площина (100)
	α_i , град	β_i , град	α_i , град	β_i , град
1	11,29	0	14,81	0
2	18,53	14,55	18,92	16,52
3	19,19	24,75	19,23	27,62
4	19,31	30,41	19,27	33,53
	19,47*	35,26*	19,47*	35,26*

Примітка * – об'ємні значення кутів

Розглянута поверхнева релаксація пов'язується також з певними співвідношеннями з точки зору енергетики поверхні, що є важливим для з'ясування наслідків, які можуть очікуватися для формування певних структур у кластерах, побудованих з лінійних молекул N_2 і CO . Дійсно, як було показано у підрозділі 1.2, саме вихід на поверхню певних площин з типовими для цих площин енергіями взаємодії атомів з сусідами, має вирішальне значення для впорядкування атомів у кластерах в цілому.

Застосовуючи метод обчислень, описаний вище, були розраховані енергії молекул V_{111} і V_{100} на поверхнях (111) і (100) для обох кристалів N_2 і CO для двох випадків, коли релаксація має місце, а також коли молекули знаходяться у тих же позиціях і є орієнтованими, як в об'ємі $Pa3$. Більш того, ми проаналізували можливість зміни міжплощинних відстаней на відповідних поверхнях.

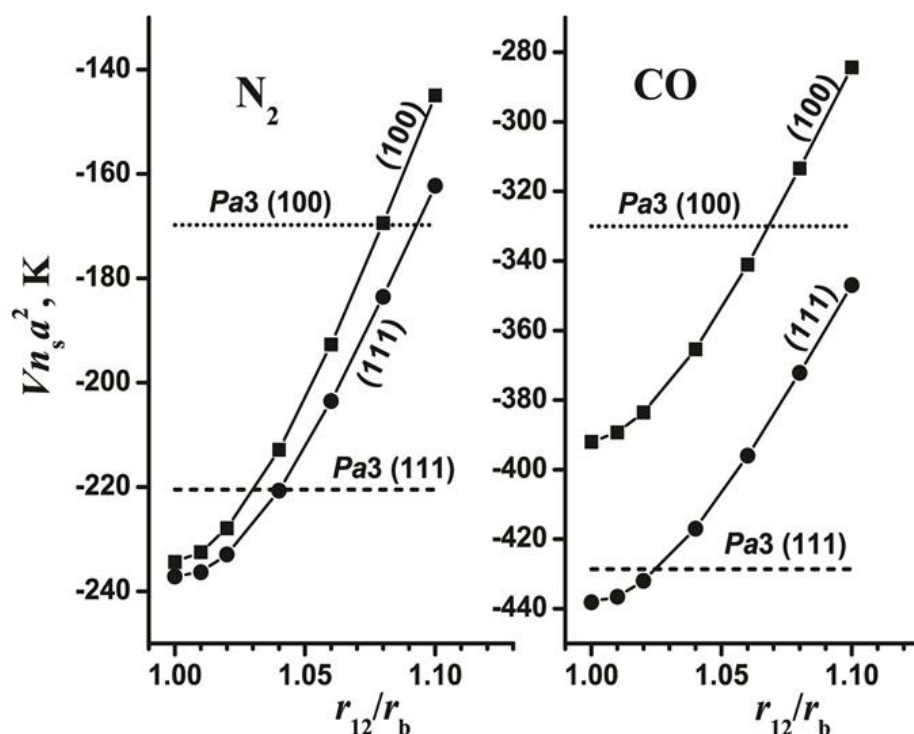


Рис. 1.16. Потенціали V_{111} і V_{100} , помножені на густину молекул на поверхні n_s і a^2 , в залежності від зміни відстаней між першими двома площинами на поверхнях (111) і (100) кристалів N_2 і CO , в порівнянні з даними для незбуреної поверхні $Pa3$ кристалу.

На Рис. 1.16 показано дані для V_{111} і V_{100} , помножені на густину молекул n_s на відповідних поверхнях, щоб зв'язати енергетичні співвідношення для двох поверхонь (111) і (100). Ця густина у свою чергу залежить від поверхневої площини (111) або (100) і дорівнює $n_{111} = 4/\sqrt{3}a^2$ або $n_{100} = 2/a^2$ відповідно, де a параметр об'ємної кубічної решітки, рівний $5,649 \text{ \AA}$ і $5,647 \text{ \AA}$ для кристалів N_2 і CO відповідно. Відстані між найближчими до поверхні площинами r_{12} варіюються відносно об'ємної величини r_b .

Результати обчислень поверхневої енергії представлено також у Табл. 1.3 у вигляді різниці $E_s = n_s(U^V - U^S)$ між енергіями зв'язку молекул U^V у об'ємі незбуреного кристалу $Pa3$ та енергією зв'язку U^S на поверхнях (111) або (100), помноженої на густину молекул n_s на відповідних поверхнях. Для порівняння також додаються обчислення для поверхонь (111) або (100) незбуреного $Pa3$ кристалу без урахування релаксації. Зменшення поверхневої енергії природно відповідає тенденції до формування більш енергетично вигідних конфігурацій.

Таблиця 1.3. Поверхневі енергії $E_s = n_s(U^V - U^S)$, обчислені для поверхонь (111) і (100), які зазнали релаксаційних змін при мінімізації загальної енергії взаємодії молекул на відповідних поверхнях [6]. Для порівняння наведено дані* для поверхні незбуреного $Pa3$ кристалу без урахування релаксації.

N ₂				CO		
r_{12}/r_V	$E_s^{111}a^2, K$	$E_s^{100}a^2, K$	$(E_s^{111} - E_s^{100})a^2, K$	$E_s^{111}a^2, K$	$E_s^{100}a^2, K$	$(E_s^{111} - E_s^{100})a^2, K$
1	56,97	20,33	36,63	133,51	102,93	30,58
1,01	57,77	22,21	35,56	134,99	105,65	29,34
1,02	61,14	26,77	34,37	139,47	111,41	28,06
1,04	73,36	41,79	31,57	154,67	129,51	25,16
1,06	90,58	61,99	28,59	175,52	153,95	21,57
1,08	110,61	85,27	25,34	199,35	181,63	17,72
1,10	131,83	109,75	22,08	224,59	210,63	13,96
<i>Pa3</i> *	73,73	84,83	-11,10	143,33	164,99	-21,66

Примітка * – значення на поверхні незбуреного $Pa3$ кристалу.

Отримані результати дають відповіді відразу на декілька питань. По-перше, як і у випадку кластерів і поверхонь інертних елементів, площина (111) (див. Рис. 1.16) є більш вигідною з точки зору виходу на поверхню порівняно з площиною (100). Але в цих молекулярних кристалах порівняно з благородними

газами перевага площини (111) суттєво зменшується порівняно з площиною (100) завдяки поверхневій релаксації орієнтацій молекул. Більш того, вірогідність виходу на поверхню площин (111) і (100) в кристалах N_2 стає майже однаковою, що ставить під сумнів можливість формування кластерів азоту з осями симетрії п'ятого порядку, які завдячують своєю появою у кластерах інертних газів саме енергетичній перевазі площини (111) порівняно з площиною (100). По-друге, поверхнева релаксація сильно ускладнює коректну інтерпретацію дифракційних даних для кластерів, які є по суті єдиним прямим джерелом інформації про структуру кластерів. Причиною ускладнень є неминучий перерозподіл інтенсивностей дифракції і поява додаткових дифракційних максимумів, пов'язаних з релаксаційною зміною орієнтацій молекул, що призводить до зміни локальної симетрії [6].

1.3.2. Експериментальні дані про спостереження молекулярних кластерів (огляд)

У підрозділі 1.2 було розглянуто кластери інертних газів, які сформовано при впорскуванні газових сумішей гелію з більш важкими благородними газами у надплинний гелій, а також такі, які формуються при адіабатичному розширенні газових струменів у вакуумі. Детальне порівняння дифрактограм, отриманих у експерименті, з дифракційними функціями, обчисленими для широкого класу модельних кластерних структур показало безсумнівну перевагу кластерів з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри і декаедри, для найменших і середніх кластерів.

Молекулярні кластери є вочевидь системами набагато складнішими. Чи можливо зробити такі ж або подібні незаперечні висновки стосовно молекулярних кластерів з огляду на те, що інтерпретація даних для таких кластерів потребує досить складних модельних обчислень?

Розгляд структури кластерів як інертних газів, так і молекулярних систем має досить довгу історію. Наведемо декілька найбільш характерних прикладів стосовно молекулярних кластерів.

Вільні молекулярні кластери переважно вивчалися методом дифракції швидких електронів у газових струменях, які адіабатично розширюються. Результати експерименту, як правило, порівнювалися з чисельним моделюванням, тобто обчисленими модельними функціями дифракції.

У випадку двохатомних молекул, таких як N_2 , пряме порівняння з моделями Ag не виявило близької подібності між кластерними структурами [101, 102]. По-перше, це пов'язано з орієнтаційним порядком у кристалах типу N_2 , який призводить до появи додаткових дифракційних піків. По-друге, для самих малих кластерів відмінності мають вочевидь досить складну природу. Невеликі кластери з декількома десятками молекул мають аморфну структуру, а саме поліікосаедричну, яка для кластерів, що мають приблизно більше 100 молекул, трансформується у ікосаедричну. Навіть якщо аморфну структуру малих кластерів добре встановлено, точність модельної інтерференційної функції від кластерів є недостатньою для повного збігу з експериментальними кривими. По-третє, на відміну від інертних газів вже для відносно невеликих кластерів азоту у декілька сотень молекул найкращий збіг експериментальних і модельних кривих досягається для монокристалічних модельних кластерів, близьких до $Pa3$ структури, яка спостерігається у об'ємі азоту. На відміну від дифракційних картин для ідеального $Pa3$ у випадку кластерів азоту виявлено нерозділені піки (111) і (200) навіть для досить великих кластерів у той час, коли обчислені дифракційні функції чітко демонструють розділення цих піків. Це спостереження може свідчити або про помилки пакування, які досить важко реалізувати в молекулярному кристалі типу N_2 , або про порушення ідеального орієнтаційного порядку, тобто кластери, які спостерігались у експерименті, не є ідеальними монокристалічними фрагментами. Додатковим аргументом для цього висновку є спостереження специфічних особливостей піків (220) і (311). Якщо позиції цих піків загалом відповідають кубічній фазі, тобто вони є правильно розташованими у відповідних місцях, вони є помітно зміщеними щодо позицій у кубічній фазі. Перехід між ікосаедричною і кубічною структурами передбачено вже для розмірів кластерів 150–200 молекул. Проте у

експерименті спостерігається не чіткий перехід від ікосаедричної до кристалічної кубічної структури, а відбувається поступове зростання фракції кубічної фази. Цей ефект пояснюється досить широким розподілом за розмірами кластерів.

Застосовуючи раманівську спектроскопію, Бек зі співавторами [103] спостерігали заморожування рідких азотних крапель, що привело до формування високотемпературних кластерів, які відповідають гексагональній β фазі азоту. У випадку досить великих кластерів розміром $1,5 \times 10^4$ молекул Коваленко зі співавторами [104] зуміли виявити α - β перехід між кубічною та гексагональною фазами N_2 . Поява гексагональної β фази азоту є природною з точки зору структурних перетворень в залежності від температури в твердому азоті.

Відомо, що об'ємний CO_2 , як і азот, формує кристали з кубічною симетрією $Pa\bar{3}$ з чотирма молекулами на елементарну комірку, які орієнтовано вздовж чотирьох діагоналей куба. Така структура була ідентифікована для розмірів кластерів $N > 100$ молекул [105, 106]. Для менших розмірів кластерів діоксиду вуглецю спостерігався перехід від ікосаедричних кластерів до кристалічних, типових для об'ємних кристалів. Крім того, у CO_2 розмірну точку структурного перетворення зміщено у бік помітно менших розмірів [107]. У цій роботі вивчались кластери розміром рівним або меншим за 100 молекул методом електронної дифракції від кластерів, які сформувалися у струменях газоподібного CO_2 , який адіабатично розширювався. Ці експерименти супроводжувались молекулярно-динамічними розрахунками. Розмірно залежне структурне перетворення для найменших кластерів було ідентифіковане методом молекулярної динаміки. Кластерні моделі з $N = 25$ і $N = 32$ атомів були описані детально, оскільки вони являли собою межі структурної трансформації. Вище $N = 32$ домінантною була кристалічна фаза, а нижче $N = 25$ чітко ікосаедрична. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними спостереженнями, але у експерименті важко чітко встановити розмірну точку

перетворення з огляду на досить широкий розподіл кластерів за розміром. Був встановлений критичний розмір для такого переходу $N \approx 30$ атомів.

Порівнюючи ці результати з даними для кластерів азоту, можна зробити висновок, що в кластерах CO_2 з більш сильною нецентральною взаємодією, ніж у N_2 , ікосаедри можуть бути сформовані лише для утворень менших за 30 атомів. При більших розмірах домінуючою є кристалічна структура.

Важливим висновком з огляду експериментальних робіт, виконаних на кластерах молекулярних кристалів, є встановлення факту, що (полі)ікосаедричні кластери азоту можуть з'явитися лише для дуже малих формувань, які не перевищують у розмірі приблизно 150 молекул у азоті і 30 молекул у CO_2 , у той час, як декаедричні кластери в експериментах взагалі не спостерігалися. А вже для розмірів кластерів 150–200 молекул для азоту і 30–40 молекул для CO_2 з'являється структура, дуже близька до об'ємної монокристалічної фази. Цей результат корелює з теоретичним передбаченням, яке розглядалося у попередньому підрозділі, про зближення енергій молекул, які релаксують на поверхнях (111) і (100). Дійсно, енергетичну перевагу БЗЧ таких, як ікосаедри і декаедри, у атомних кластерах зумовлено суттєво нижчими енергіями взаємодії молекул перш за все на поверхні (111) та в меншій мірі на (100). А якщо перевага є дуже малою, практично відсутньою, то є неминучою поява деформацій навколо осей симетрії п'ятого порядку, властивих таким кластерам, що зводить нанівець ймовірність появи таких кластерів. Лише у кластерах у декілька десятків молекул передбачалася поява структур, подібних до (полі)ікосаедричних, хоча достовірно визначити деталі цих структур у експерименті досить важко. Але в таких малих кластерах навряд чи можна очікувати формування поверхонь у звичайному сенсі взагалі.

Ще одною важливою кореляцією з наведеними у підрозділі 1.3.1 теоретичними розрахунками є також спостереження у експерименті помітного зміщення позицій піків монокристалічної кубічної фази та нероздільність піків (111) і (200) у порівнянні з розрахунками для ідеального монокристалу. Такі відхилення можна мабуть пояснити, якщо врахувати релаксацію орієнтацій

молекул поблизу поверхонь, яку отримано у теоретичних розрахунках, яка неминуче накладає свій відбиток на розподіл інтенсивностей та позиції піків на дифракційних картинах.

1.4. Висновки до Розділу 1

1. Вперше відтворено повну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів у широкому діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів, для чого було чисельно проаналізовано енергетику БЗЧ, таких як ікосаедри і декаедри з осями симетрії п'ятого порядку, а також ГЦК та ГЦУ кластерів. Показано, що для кріокластерів інертних елементів розміром N від мінімального до $N \sim 2000$ атомів енергія взаємодії є мінімальною для ікосаедрів. Найбільш сприятливими структурами в діапазоні від 2000 до $\sim 10^5$ атомів є оптимізовані декаедри з певними особливостями у різних інтервалах розмірів. В короткому інтервалі розмірів між $N \sim 10000$ і $N \sim 14000$ атомів можуть чергуватися найкращим чином оптимізовані ГЦК-кластери та найпростіші декаедри Маркса. Вище $N \sim 14000$ атомів оптимізована за формою структура ГЦУ стає більш вигідною і може чергуватися з декаедричними кластерами в широкому інтервалі розмірів вище $N \sim 14000$ атомів залежно від форм та розмірів. Це корелює з відомими експериментальними спостереженнями змішаних груп кластерів, які належать до обох симетрій. Чергування можуть бути пов'язані також з некомплектністю кластерів, тобто неповним заповненням їх зовнішніх поверхонь. Верхня межа стабільних БЗЧ згідно оцінкам становить близько $N \sim 10^5$ атомів, тоді як для більших розмірів лише кластери ГЦУ є найбільш енергетично вигідними. Це є принципово новим результатом, оскільки раніше вважалось, що для дуже великих розмірів має відбутися перехід до ГЦК симетрії. Розгляд сферичних кластерів довільної форми довів їх енергетичну невідповідність відносно найкращим чином оптимізованих структур.

2. Застосування висновків пункту 1 до добре відомої «проблеми твердих благородних газів», яка формулюється як суперечність між теоретичним прогнозуванням ГЦУ структури у важких кристалах благородних газів і домінуючим експериментальним спостереженням ГЦК структур, призводить до висновку, що протиріччя в дійсності може не існувати. Розгляд ГЦУ кластерів, вперше включених у розгляд у роботах автора дисертації, та оптимізованих декаедрів показує, що достатньо великі і найбільш вигідні для своїх розмірів декаедри, які сформовано з фрагментів ГЦК, мають перетворитися лише при подальшому збільшенні розмірів до $\sim 10^5$ атомів на ГЦУ структури, як і передбачає теорія, але реальні умови формування структур настільки великих розмірів не дають змоги їх отримати у переважній більшості спостережень.

3. Вперше було показано, що макроскопічні зразки (об'ємом декілька см^3 , атомна густина 10^{19} – 10^{20} см^{-3}) нанокластерів благородних газів (розміром 5 – 6 нм), отримані методом впорскування домішко–гелієвих сумішей у надплинний гелій, складаються зі слабо взаємодіючих нанокластерів з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри та декаедри. Ці результати зокрема відкривають нові можливості для фундаментального дослідження нанокластерів благородних газів та інших матеріалів у добре контрольованих середовищах експериментальними методами, які вимагають об'ємних зразків.

4. Вперше було досліджено релаксацію поверхневих структур азоту і окису вуглецю в залежності від відстаней між поверхневими площинами, у яких міжмолекулярна взаємодія не є ізотропною, а залежить як від відстаней між молекулами, так і від їх взаємної орієнтації з урахуванням усіх важливих компонент таких, як електростатична квадруполь–квадрупольна (ЕКК) взаємодія, анізотропне дисперсійне притягання і валентне відштовхування. Релаксаційні зміни орієнтацій молекул у приповерхневій зоні при виході на поверхню азоту та окису вуглецю площин (111) і (100) показали, що кути між осями молекул та поверхневими площинами зменшуються при наближенні до обох поверхонь (111) і (100) відносно їх значень у об'ємі кристалів, а на поверхні (100) молекули приймають повністю горизонтальні положення, що

відповідає реалізації найбільш вигідної Т-подібної конфігурації з огляду на ЕКК взаємодію. Така поверхнева релаксація N_2 і CO сильно ускладнює коректну інтерпретацію дифракційних даних для кластерів, які є по суті єдиним прямим джерелом інформації про їх структуру.

5. Розраховані енергії міжмолекулярної взаємодії на поверхні азоту і окису вуглецю показують, що вірогідність виходу на поверхню площин (111) і (100) в кристалах типу N_2 стає майже однаковою, що ставить під сумнів можливість формування кластерів N_2 і CO з осями симетрії п'ятого порядку, що завдячують своєю появою у інертних газах саме суттєвій енергетичній перевазі площини (111) порівняно з площиною (100).

6. Порівняння теоретичних висновків стосовно поведінки поверхонь кристалів типу N_2 з результатами 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 30 – 40 молекул для CO_2 , де 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 розглянуті. Декаедричні кластери взагалі не знайдено у експерименті. Ці спостереження підтверджують теоретичний висновок щодо неможливості формування БЗЧ розміром більшим ніж ~ 200 молекул у нанокластерах N_2 .

7. Відхилення піків електронної дифракції від кластерів N_2 і CO_2 , що спостерігалися у експериментах, як за величиною, так і по положенню відрізняються від картин, які очікуються для ідеальної $Pa3$ структури, і також підтримують висновок теоретичного розгляду про вплив поверхневої релаксації кутів на дифракцію від таких кластерів, згаданий у п. 4.

РОЗДІЛ 2. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА РІВНОВАЖНІ СТРУКТУРИ В АНСАМБЛЯХ НАНОКРИСТАЛІВ ЗАТВЕРДІЛИХ ГАЗІВ

2.1. Вступ

У Розділі 1 було проаналізовано структури ізольованих атомних і молекулярних кластерів в залежності від розміру кластерів і впливу поверхневих властивостей на ці структури. У цьому розділі розглядаються структурні перетворення у кластерах в залежності від ступеню релаксації структур до найбільш енергетично вигідних конфігурацій та температури, а також особливості формування найбільш рівноважних структур у нанокластерних системах.

Найбільш цікавими з точки зору актуальності досліджень і важливості для застосувань є дві проблеми, які розглядаються і вирішуються. Першу представлено у підрозділі 2.2.4, де показано, що ікосаедричні кластери, стабільні в надплинному гелії, перетворюються у майже чисту ГЦУ структуру за межами рідкого гелію при підвищенні температури і суттєво зростаючи у розмірі. Цей ефект показує, по-перше, що саме виділення поверхневої енергії може призвести до фазових перетворень, які заборонено у масивних кристалах через великі потенціальні бар'єри, які перешкоджають перетворенню. А по-друге, вивчення таких процесів може зробити керованими створення агрегатів з нанокластерів, тобто нових матеріалів, значно легших порівняно з масивними кристалами і одночасно все ще поверхнево активних. Це є можливим, тому що при з'єднанні наночастинок можуть залишитися вільні канали у агрегаціях, просторовий розподіл і об'єм яких можна зробити керованим, дослідивши цей ефект для кожної конкретної речовини. Такі агрегації є важливими для застосувань у медицині для створення ліків таких, що, наприклад, легко розчиняються у організмі або відповідних рідинах, або для створення матеріалів, легших і стійкіших порівняно з їх масивними аналогами, або у каталізі чи у побутовій хімії.

2.2. Структурні перетворення у кластерах інертних елементів

У підрозділі 1.2.1 було наведено дані про структури атомних кластерів інертних елементів, що утворюються в залежності від розміру початкових нанокластерних формувань, тобто від кількості атомів у такій системі. Цей підрозділ присвячено розгляду структурної релаксації до найбільш енергетично вигідних конфігурацій у атомних кластерах від найбільш поширених об'ємно-центрованої кубічної (ОЦК) і ГЦК до ГЦУ в залежності від часу та температури.

2.2.1. Механізм перетворення кластерів ОЦК у кластери ГЦУ

Інтерес до механізму переходу від ОЦК до ГЦУ структури, розглянутий у роботі [7] автора дисертації, початково був значною мірою мотивований яскравим спостереженням [108, 109], яке спочатку приписувалося так званому ефекту «надтвердості» («supersolidity»), який давно передбачався та очікувався [109–111] у квантових кристалах, таких як гелій та можливо водень. Незвичні ефекти спостерігалися також в безпосередній близькості від перехідної лінії ОЦК–ГЦУ на фазовій $P - T$ діаграмі. У значній кількості експериментів, проведених зі зразками гелію, приготовленими в умовах рівноваги, або з відпаленими зразками, було знайдено суттєве зменшення спостережуваного ефекту [112], який початково пов'язувався із «надтвердістю», або навіть його повне зникнення [113–116]. Альтернативно дисперсні або гранульовані об'єкти, а також зразки, приготовлені в пористих матрицях, демонстрували численні ефекти, які імовірно могли бути пов'язаними зі спостережуваним ефектом [108, 109, 114, 115, 117]. Короткому розгляду таких ефектів присвячено наступний підрозділ 2.2.2.

Самостійною мотивацією роботи [7] було також існування загального припущення, що фаза ОЦК поблизу лінії плавлення є завжди переважною відносно інших щільноупакованих структур для широкого класу речовин [118–120]. Це припущення може зокрема розглядатися відносно фазової діаграми гелію (див. підрозділ 2.2.3). У роботі [118], наприклад, підкреслюється, що

навіть дуже загальні міркування щодо симетрії однозначно сприяють кристалічній структурі ОЦК поблизу лінії плавлення. Це узгоджується із спостереженнями, що майже всі метали, які знаходяться в лівій частині періодичної таблиці, мають ОЦК структуру при високій температурі, і що навіть там, де інші структури є більш стійкими, перша фаза, яка зароджується при швидкому охолодженні, може бути ОЦК. Продовжуючи цю дискусію, у роботі [119] розглядається спінодальна точка, пов'язана з переходом рідина–тверде тіло. Автори цієї роботи показують, що у рідині сферично симетричних частинок ОЦК фаза є єдиною структурою з огляду на симетрію, яка утворює правильну тривимірну решітку. В рамках теорії функціоналу густини у цій роботі показано, що на спінодалі рідина–тверде тіло насправді можливі інші тверді структури, серед них є і структура ГЦК. Тим не менше, ОЦК структура є особливою, оскільки, незалежно від деталей взаємодії, вільна енергія нестабільної ОЦК фази, близької до спінодалі, завжди нижча, ніж у інших твердоподібних структур. Автори проілюстрували, що остаточну стабільну кристалічну фазу, яка виявилася ГЦК, неможливо отримати, починаючи прямо зі спінодальної точки, мінуючи ОЦК. До такого ж висновку прийшли автори [120]. Їх комп'ютерне дослідження імітувало бар'єр зародження кристалів та структуру кристалічних ядер у системі атомів зі взаємодією Леннарда–Джонса при помірному переохолодженні. Розглянуто, як стабільну, ГЦК структуру, яка з'являється по мірі зростання ядра до критичного розміру. Але інтерфейс критичного ядра зберігає високий ступінь упорядкування, подібного до ОЦК.

Додатковий інтерес до ОЦК–ГЦУ переходу пов'язано також з припущенням, що ОЦК фаза може бути причетною якоюсь мірою до можливості реалізації ГЦК–ГЦУ переходу, наприклад, у якості проміжної фази, яка може очікуватися у багатьох кристалах, зокрема у важких затверділих інертних газах. Таку можливість буде розглянуто у підрозділі 2.2.4.

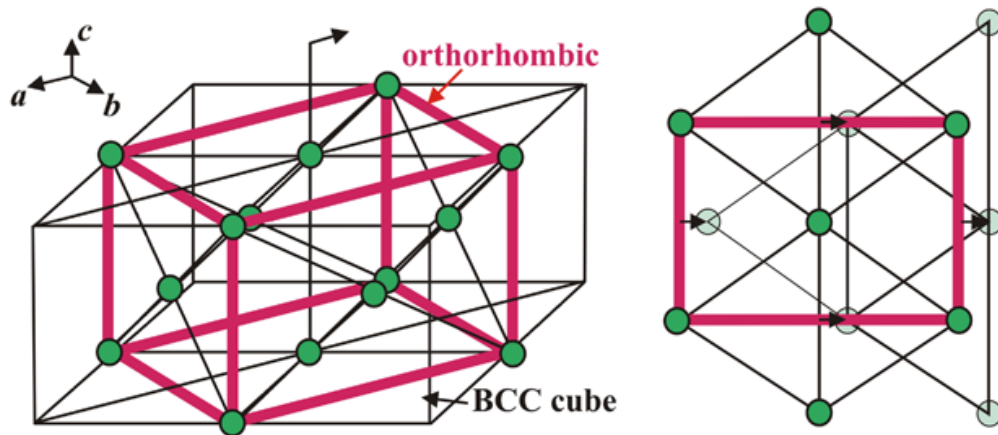


Рис. 2.1. Загальний вигляд ВСС–НСР перетворення з проєкцією площини (110) ОЦК решітки справа. Зміщення кожної другої площини (110) на свої позиції в ГЦУ решітці позначено стрілками. Показано проміжну орторомбічну комірку з орієнтаціями параметрів решітки a , b і c .

Загально визнано, що трансформація ОЦК – ГЦУ є мартенситною і відбувається у спосіб, показаний на Рис. 2.1, тобто кожна друга площина (110) початкової ОЦК решітки зміщується у напрямку $[110]$ за допомогою ковзання площини, і одночасно параметри решітки змінюються відповідно до елементарної комірці ГЦУ. Отже передбачається, що площини (110) перетворюються на базисні площини структури ГЦУ. Як ми побачимо далі, ця проста схема не підтримується у нашому аналізі, хоча початкова і остаточна структури, схоже, відповідають такому сценарію. Ми розглядаємо орторомбічну комірку (Рис. 2.1), яка видається корисною для розгляду і співпадає з ОЦК на початку та ГЦУ наприкінці трансформації. Походження переходу нав'язується тим фактом, що структура ОЦК, як відомо, є менш вигідною у порівнянні зі щільноупакованими структурами, такими як ГЦУ і ГЦК з точки зору потенціальної енергії взаємодії. Насправді загальну потенціальну енергію (на 1 атом) для парного потенціалу Леннарда–Джонса можна виразити як $U(R) = \alpha R^{-12} - \beta R^{-6}$. Тут α і β – ґраткові суми, які визначено для нескінченних кристалів і вони дорівнюють $\alpha = 12,132$ або $9,114$ і $\beta = 14,454$ або $12,253$ для решіток ГЦУ або ОЦК відповідно, R є відстань між

найближчими сусідами [121]. У мінімумі $U(R_0) = -\beta^2/4\alpha$. Звідси енергетична перевага об'ємної структури ГЦУ щодо ОЦК становить $\sim 4,5\%$. Наш аналіз проводився на основі вільної релаксації початкових кластерів ОЦК методом градієнтного спаду потенціалу взаємодії атомів до більш енергетично вигідних структур, припускаючи взаємодію Леннарда–Джонса між парами атомів. Енергія та відстані виражаються через рівноважні значення для димеру. У процедурі релаксації [41] всі атоми зміщувалися незалежно і одночасно на один крок, рівний $\sim 0,5\%$ від відстані до найближчого сусіда, і до позицій, найбільш вигідних за енергією. Загальна кількість кроків, яку визнано необхідною для досягнення найбільш стабільних конфігурацій, варіювалася від 100 до декількох тисяч, залежно від розміру та форми кластеру. Ураховуючи той факт, що кожна наступна подія не може відбутися до попереднього кроку, ми проводимо приблизну аналогію між кількістю кроків і часом.

Розглядаються асиметричні кластери з протилежними паралельними поверхневими площинами (110), (211) та (332) початкової решітки ВСС для трьох різних розмірів із числом атомів $N_1 = 1425$, $N_2 = 2835$ і $N_3 = 5850$. У подальшому обговоренні всі значення, пов'язані з цими кластерами, позначено індексами 1, 2 та 3 відповідно. Замість очікуваного механізму ковзання, перетворення починається на поверхні кластерів по краях і поширюється до центрів кластерів. Зміни ініціюються не на найбільш щільноупакованих (110) площинах, а на більш рихлих поверхнях (332) та (211) (Рис. 2.2).

Час релаксації є істотно меншим для менших асиметричних кластерів, тобто для N_1 перетворення закінчується за 196 кроків, для N_2 за 348 кроків та для N_3 за 595 кроків. Сценарій суттєво відрізняється для симетричної форми, оскільки в цьому випадку перетворення починається в декількох еквівалентних точках на поверхні, що провокує багатодоменні структури через різну орієнтацію доменів. Межі доменів та численні паралельні та пересічні площинні дефекти, швидше нестабільні, еволюціонують у часі і утворюють мережу, що призводить до млявого характеру відповідного перетворення.

Наприклад, для кластерів з 1620 атомами (див. Рис. 2.2) релаксація не закінчується навіть через 3000 кроків.

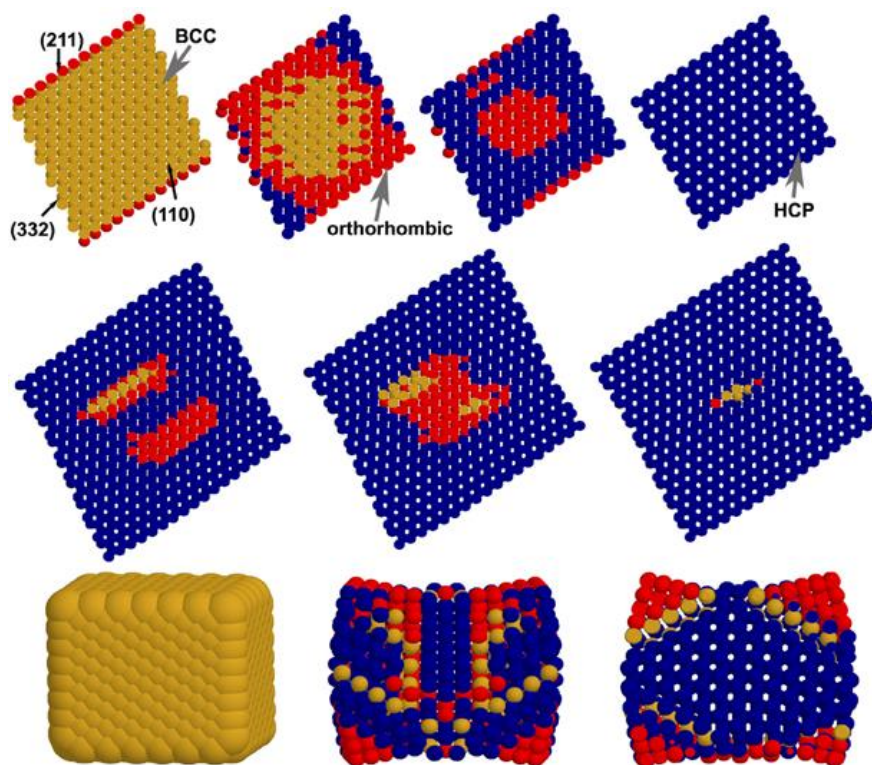


Рис. 2.2. Еволюція (зліва направо) асиметричних кластерів з $N_2 = 2835$ та $N_3 = 5850$ атомів (верхній і середній ряди, відповідно) і симетричної форми з 1620 атомами (нижній ряд). Для $N_3 = 5850$ атомів, ми показуємо останні етапи перетворення; перші кроки є подібними до тих, які спостерігалися в меншому кластері з $N_2 = 2835$. Початкова ОЦК, проміжна орторомбічна та кінцева ГЦУ структури позначено жовтим, червоним і синім кольорами, відповідно.

Це спостереження корелює з експериментами на твердому гелії при охолодженні [122, 123]. У деяких конкретних випадках спостерігається невелике додавання включень ГЦК, що можливо завдячує специфічній і залежній від форми енергії малого кластера [1, 3, 41, 61]. Параметри решітки змінюються нелінійно і не є монотонними під час трансформації (Рис. 2.3).

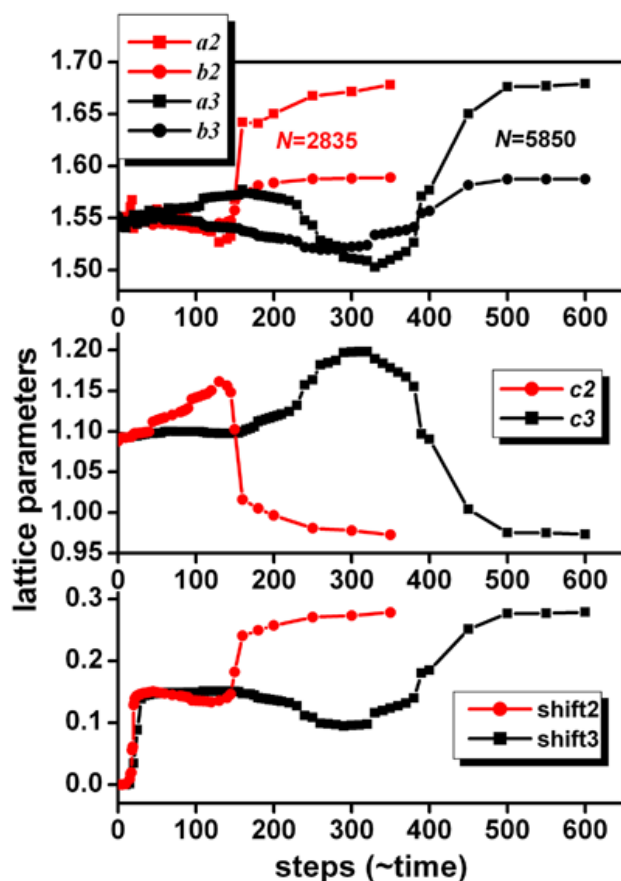


Рис. 2.3. Ґраткові параметри a , b і c , а також зрушення атомів у центральній площині (110) початкової ОЦК решітки до своїх позицій в решітці ГЦУ в центрі кластерів з $N_2 = 2835$ і $N_3 = 5850$ атомів як функції кількості кроків. У вставках показано графічні позначення параметрів.

Середня загальна енергія кластерів поступово знижується під час релаксації (Рис. 2.4 (а)), і ніякі бар'єри не долаються спільно цілою системою атомів у кластерах. Вірогідно, що існує якась термодинамічна передумова перетворень, коли система взаємодіючих атомів перерозподіляє спільну енергію у кластері для того, щоб досягти глобального мінімуму енергії. Але кожен конкретний атом стикається з бар'єром у точці, де у його найближчому оточенні змінюється число атомів з 8 до 12 (Рис. 2.4 (а)). Усі атоми досягають своїх бар'єрів на різних етапах, так що система в цілому в будь-який момент не долає ніяких бар'єрів.

Щоб знайти можливу відповідь на запитання: «Чому структура ОЦК реалізується і спостерігається у гелії, якщо вона не вигідна з точки зору потенціальної енергії?», ми розглянемо енергетичні профілі або потенціальні ями, в яких відбувається рух атомів. У якості прикладу розглянуто одне з найпростіших переміщень атомів у найближчих щільноупакованих площинах (110) початкової ОЦК решітки у напрямку [110], та порівнюється ширина

відповідної ями із середньоквадратичними зміщеннями атомів (подвійна проєкція) $\langle u \rangle = (3\hbar^2/mk\theta)^{1/2}$. Тут m , k і θ – атомна маса, постійна Больцмана і температура Дебая відповідно.

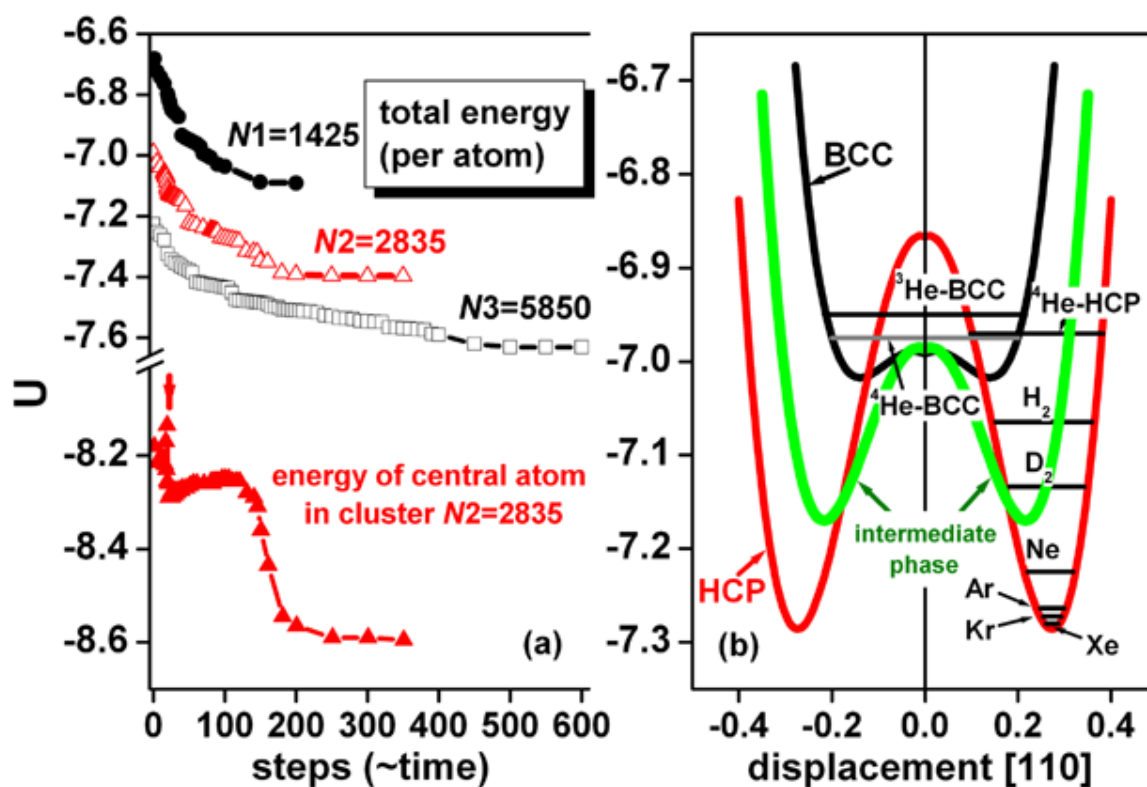


Рис. 2.4. Загальна енергія кластерів (на 1 атом) для різних розмірів кластерів та енергія центрального атома в кластері з $N_2 = 2835$ атомами (а). Потенціальні профілі для атомних зміщень у напрямку $[110]$ в найщільніших площинах (110) початкової ОЦК решітки показано порівняно з розрахованим середньоквадратичним атомним зміщенням $\langle u \rangle$, представленим у вигляді горизонтальних відрізків для всіх ідентифікованих об'єктів (б).

Що стосується гелію, ми розглядаємо як ГЦУ, так і ОЦК структури [124]. Результати порівняння наведено на Рис. 2.4 (б). Зроблено розрахунки для трьох типів решіток: ОЦК (чорна лінія), ГЦУ (червона лінія) та проміжної фази (зелена лінія) після 175 кроків релаксації. Було знайдено, що для всіх благородних газів, включаючи ^4He у ГЦУ фазі, а також для воднів (H_2 і D_2) середньоквадратичні атомні зміщення співпадають і відповідають ширині

потенціальної ями, властивої кристалу ГЩУ. Однак яма у ГЩУ кристалі неприйнятна для зміщень $\langle u \rangle$ у ^3He та ^4He , розрахованих для ОЦК фази, оскільки ширина ями є вужчою порівняно зі зміщеннями, типовими для гелію в ОЦК решітці (Рис. 2.4 (b)). Іншими словами, якщо зміщення більші за деякі критичні значення, система має перетворитися на решітку ОЦК. Аналіз енергетичних профілів в проміжній фазі показує, що атоми гелію не можуть бути локалізовані ні в (центральної) ОЦК-подібній позиції через очевидний бар'єр (Рис. 2.4 (b)), ані в (зміщеній) ГЩУ-подібній ямі, оскільки ці ями недостатньо глибокі з огляду на великі атомні зміщення, властиві гелію. Це призводить до деякої делокалізації над центральним бар'єром з характерною «довжиною» $\sim R_0/3^{1/2}$ між протилежними стінками ями. Якщо всі атоми в двох найближчих щільноупакованих площинах делокалізовано, ми можемо припустити якийсь «потік» вздовж цих площин по відношенню один до одного. Така делокалізація може бути передбаченою і для воднів у випадку подібного перетворення.

Таким чином ми знайшли, що у кластерах перехід ОЦК-ГЩУ починається на поверхні кластера і поширюється до центру кластера. Між початковою ОЦК та кінцевою ГЩУ було знайдено проміжну орторомбічну структуру, яка утворює специфічні області з делокалізованими атомами. Для з'ясування всіх деталей ОЦК-ГЩУ переходу необхідними є подальші розрахунки, які б враховували також нульовий рух атомів і температурні ефекти.

2.2.2. «Динамічні» наноструктури у твердому гелії

У роботі [125] представлено цікаву інтерпретацію початкового розвитку досліджень ефекту «надтвердості» («supersolidity») відомого французького вченого Себастьяна Балібара, дослідження якого зі співавторами, а також Джона Біміша декілька років потому [126, 127] радикально змінили уявлення про цей ефект, який інтенсивно вивчався на протязі перших 10 років після відкриття у 2004 році. Цей ефект і донині залишає багато відкритих запитань з приводу природи багатьох не дуже узгоджених одне з одним спостережень,

отриманих різними авторами. Частково слідуючи схемі, запропонованій Балібаром у [125], у цьому підрозділі розглянуто загальну картину, у якій визначну роль, як з'ясувалося, відіграють саме дуже рухомі кластери твердого гелію, які з цієї причини ми називаємо «динамічними».

У пошуку відповіді на питання, чи можливо, щоб маса текла без в'язкого розсіювання через квантову тверду речовину, або, іншими словами, чи могло б тверде тіло бути «надтвердим» – тобто надплинним і твердим одночасно, проводилися і експериментальні, і теоретичні дослідження.

На початку історії «supersolidity» Е. Кім та М. Чан з Пенсильванського університету [108, 109] провели експерименти з коміркою, заповненою твердим гелієм, яка знаходилася на штоку, який обертався в один бік, а потім в інший, тобто вони зробили крутильний генератор. Генератор мав резонансну частоту, яка залежала від маси комірки з гелієм. Нижче температури близько 100 мК вони спостерігали, що резонансна частота зростала так, ніби частина маси всередині комірки відокремилася від рухомих стінок, і з цього вони припустили, що твердий гелій став, можливо, «надтвердим».

Саме таке явище було передбачене ще в 1960-х роках А. Ф. Андрєєвим, Л. М. Ліфшицем [110] та А. Леггеттом [111]. Вони вважали, що в квантових кристалах існують дуже рухомі вакансії навіть при нульовій температурі, які тунельним чином можуть пересуватися у кристалі і в такий спосіб забезпечити його течію, утворюючи "конденсат Бозе–Ейнштейна", тобто макроскопічну хвилю речовини. Рух вакансій у один бік ототожнювався з рухом речовини у інший. Але пізніше було оцінено [128], що при температурі 100 мК, тобто температурі спостереженого ефекту, завдяки далеко не нульовій енергії вакансій (близько 10 К), концентрація вакансій у ідеальному кристалі є надто малою, щоб спричинити помітне переміщення речовини. Експерименти показали, що якщо «надтвердість» справді існує, вона є пов'язаною з безладом у твердих зразках [113–115]. Цей безлад може з'явитися завдяки дислокаціям, межам зерен або погано кристалізованим областям, які можуть бути рідкими або склоподібними. Цю точку зору було підкріплено теоретичними розробками

[128–131], у яких було показано, що зокрема гвинтові дислокації не є відповідним місцем для появи потрібних вакансій, але на межі зерен можливе зведення енергії вакансій до нуля, так що дефект заповнюється вакансіями, які є рухливими і надплинними, і маса може текти без тертя. У роботі [131] зокрема показано, що гелій у межах між кристалічними зернами у полідоменних структурах має бути надплинним. Показано також, що твердий гелій може містити мережу дефектів, і якщо ці дефекти з'єднано між собою, маса може текти з одного боку кристалу на інший без тертя.

Автором дисертації також було показано [132], що існує проміжна фаза (між ГЦУ і ОЦК), яка є більш енергетично вигідною, ніж ГЦУ при низьких температурах, та, що навіть більш суттєво, для невеликих розмірів кристалітів. Показано, що ця фаза може існувати в широкому діапазоні тиску до 60 бар для кристалітів ^4He розміром близько 3000 атомів. Для більших розмірів (10000 атомів і більше) ця фаза стає нестабільною. У багатодоменних структурах проміжна фаза конкурує з ГЦУ, що може бути причиною як безладу в твердому ^4He , так і формування самих багатодоменних структур.

Але згодом з'явилася інша складність, пов'язана з вимірюванням модуля зсуву кристалів ^4He . Дей і Біміш [126] виявили, що нижче 200 мК, коли кристали здаються «надтвердими», вони стають жорсткішими, а не м'якшими, як можна було очікувати, оскільки передбачалося, що частина маси повинна рухатися всередині відносно іншої частини. Крім того, з'ясувалося, що саме збільшення модуля пружного зсуву нижче 200 мК є дуже правдоподібною причиною збільшення частоти крутильного генератора у перших роботах Кіма і Чана [108, 109], оскільки ці модулі мали таку ж залежність від амплітуди коливань, концентрації домішки ^3He та відпалу, як це спостерігалось в експериментах на крутильних генераторах. Ствердіння могло бути наслідком закріплення дислокацій ізотопними домішками (наприклад, атомами ^3He навіть при дуже малих концентраціях), які ставали мобільними вище 100 мК.

Нарешті у роботі [127] Балібар, Біміш та інші співавтори продемонстрували нові ефекти у ^4He . Зазвичай під дією великих механічних

напружень при високій температурі звичайні кристали можуть безповоротно деформуватися. Це явище, відоме як пластичність, обумовлено рухом дефектів кристалів, таких як дислокації. У роботі [127] виявлено, що за відсутності домішок та майже при нульовій температурі кристали ⁴Не показують гігантську пластичність, яка є анізотропною та оборотною. Прямі вимірювання на орієнтованих монокристалах показали, що їх стійкість до зсуву майже зникає в одному конкретному напрямку, оскільки дислокації вільно ковзають паралельно базисним площинам гексагональної структури. Ця пластичність зникає, як тільки сліди домішок ³Не зв'язуються з дислокаціями, або якщо їх рух гальмується зіткненнями з тепловими фононами.

Підсумовуючи розгляд проблеми «надтвердості», маємо зазначити, що ця проблема набула широкої популярності і нового змісту у 2004 році після експериментальних спостережень неklasичної обертальної інерції (NCRI) Кімом та Чаном [108, 109]. І хоча експерименти С. Балібара і Д. Біміша зі співавторами [126, 127] дійсно показали, що різкий спад періоду осциляцій у крутильних коливаннях комірки, заповненої твердим гелієм, які вивчалися Кімом та Чаном, найбільш вірогідно пов'язано зі зміцненням кристалу при охолодженні, розв'язання всіх проблем, пов'язаних зі спостереженням NCRI, є ще далеким від завершення. Пояснення ефекту через зміцнення кристалу перекреслило початкову точку зору Кіма та Чана про зменшення ефективної маси твердої речовини (гелію) у комірці, яка мала б брати участь у коливаннях. Але спаду періоду коливань комірки на штоку, який, згідно з новою інтерпретацією, є пов'язаним зі зміцненням кристалу гелію, передуює при зниженні температури абсолютно нетипове для більшості кристалів значне пом'якшення пружних констант у виділеному напрямку вздовж базисної площини у кристалі He. Цей напрямок співпадає з напрямком найлегшого ковзання дислокацій. Немає задовільного пояснення також аномаліям у теплоємності зразків твердого гелію [133, 134], які мали місце саме у тих інтервалах температури і тиску, у яких спостерігалися і інші ефекти. І нарешті залишилося відкритим питання про роль дисперсності зразків, яка посилює у

декілька разів всі спостережувані явища. Для рішення цих проблем і пошуку відповідей на сформульовані та можливі інші питання потрібні подальші дослідження.

2.2.3. Переходи між ОЦК, ГЦК і ГЩУ наноструктурами

У підрозділі 2.2.1 розглянуто механізм перетворення ОЦК структури у ГЩУ у кластерах з кількох тисяч атомів. Але залишилося відкритим питання, чи насправді такий перехід є єдиною можливою трансформацією ОЦК кластерів. Для відповіді на це запитання було продовжено пошук нових можливостей трансформації. У роботі [8] був застосований покращений метод градієнтного зниження вільної енергії Гіббса у процесі релаксації кластерів початкових ОЦК з кількома тисячами атомів у кластері, який вже враховував енергію нульових коливань та температурні ефекти. Як і стаття [7], ця робота автора дисертації була опублікована у той час, коли активно вівся пошук пояснення ефектів, пов'язаних зі спостереженнями у крутильно–коливальних експериментах на твердому гелії [108, 109], які трактувалися як свідчення *supersolidity* і були підтверджені у інших роботах, наприклад, [112, 113]. Найбільш популярними інтерпретаціями [114, 115, 129–131] на той час були такі, у яких припускалося, що надпотік відбувається за рахунок тонких рідких плівок уздовж взаємопов'язаних меж зерен у зразках. Деякі суперечливі моменти було знайдено в тому, що це явище спостерігалось також у великих кристалах ^4He [135], а не тільки в дисперсних або гранульованих середовищах.

У [8] був застосований метод градієнтного зниження вільної енергії Гіббса F , який ураховував ефекти, пов'язані з енергією нульових коливань та температурою, і розрахунки велись для кожного досліджуваного кластера. За аналогією з попередньою роботою [7] було розглянуто релаксацію початкових кластерів ОЦК розміром у кілька тисяч атомів. Передбачалося, що атоми взаємодіють з усіма сусідами в кластері, і застосовувався парний потенціал Леннарда–Джонса (LJ). У всіх конкретних малих кроках атоми переміщувалися незалежно і одночасно у напрямку найкрутішого спаду вільної енергії Гіббса F

пропорційно її градієнту. Проведено приблизну аналогію між кількістю кроків і часом, зумовлену фактом, що кожна наступна подія відбувається після попереднього кроку. Розглянемо вільну енергію Гіббса у формі

$$F = \sum \sum \{2\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + 3\Theta/2 + 3T \ln [1 - \exp(-\Theta/T)]\} + PV \quad (2.1)$$

де σ і ε – параметри потенціалу LJ; T , P , V – температура, тиск і об'єм кластера відповідно; Θ – характеристична температура, яка відповідно до нашого підходу розраховується для кожного конкретного атому за аналогією з роботою [10], яка детально розглядається у підрозділі 2.2.5. Подвійне підсумування виконується спочатку по всіх парах атомів (до яких належить вибраний), розділених відстанню r , а потім по усім атомам у кластері. Для розрахунку Θ ми застосували апроксимацію, запропоновану в [136], де використовується температура Дебая Θ_D згідно з апроксимацією $\Theta_D^2 \sim r^{-2} d/dr (r^2 dU/dr)$. U – потенціальна енергія, розрахована для кожного конкретного атома. За аналогією з роботою [10] ми використовували модель Ейнштейна для розрахунків Θ , тобто $\Theta_0 = \langle w \rangle \Theta_D$ і

$$\Theta^2 = \Theta_0^2 \sum \{(x/x_0)^{4/3} (22x - 5)/(22\alpha x_0 - 5\beta)\}. \quad (2.2)$$

Тут $\langle w \rangle$ – нормована фононна частота, усереднена за реальними спектрами, α , β – граткові суми для об'єму з відповідними Θ_0 та x_0 ; $x = (\sigma/r)^6$, підсумування ведеться по всіх парах атомів.

Як було показано раніше [7], коли перетворення починаються в одній або двох еквівалентних точках у початкових ОЦК кластерах без дисторсії, кінцевою структурою є ГЦУ у формі монодоменів (Рис. 2.5). Якщо перетворення ініціюється в декількох еквівалентних точках, кінцеві структури є багатодоменними. Цей результат нав'язується тим фактом, що існує три різні способи вибору початкової орторомбічної структури всередині решітки ОЦК, яка трансформується до кінцевої ГЦУ (Рис. 2.6, див. також Рис. 2.1 для порівняння). Крім того, у кожній орторомбічній структурі можна розглянути два ортогональні напрямки можливих зсувів площин, а також два протилежні

напрямки зсувів найближчих паралельних площин. Ці загальні припущення було підтверджено в прямому моделюванні релаксації (Рис. 2.6).

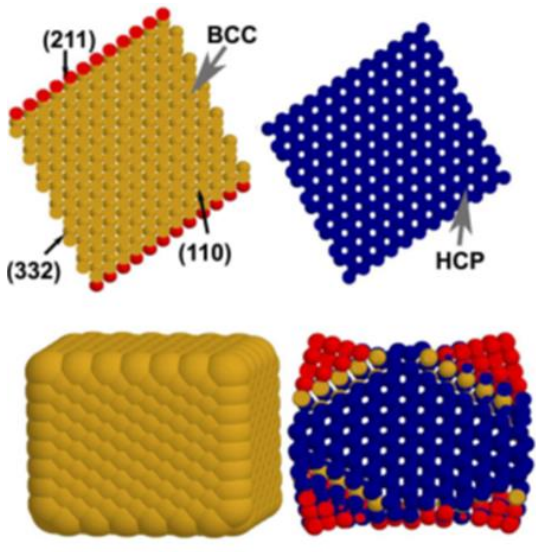


Рис. 2.5. Схема монодомної ОЦК–ГЦУ трансформації (зверху) [7], підтвердженої в моделюванні релаксації анізотропного кластеру (див. початкові та кінцеві кластери зверху). Нижче видно мультидоменну структуру, яка є результатом трансформації симетричного кластеру і є пов'язаною з фактом, що релаксація починається в декількох еквівалентних точках.

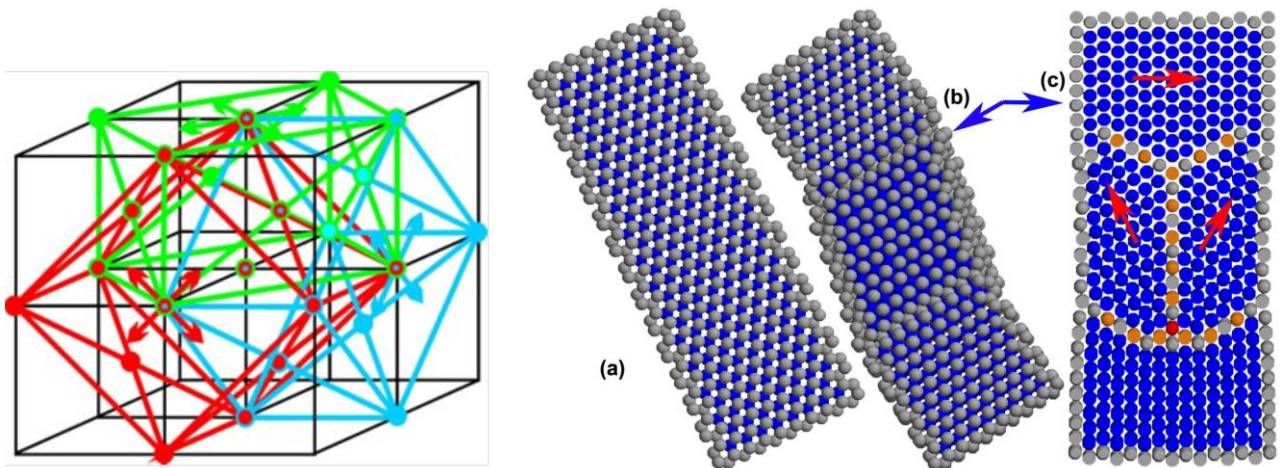


Рис. 2.6. Загальна схема (зліва) для ілюстрації 12 варіантів вибору початкових орторомбічних структур (показано кольорами та стрілками) всередині ОЦК решітки (чорна рамка). Результати (справа) однорідного перетворення в решітку ГЦУ (а) і неоднорідної релаксації, спричиненої незначною початковою дисторсією решітки (b, c) з очевидним 3–кратним вибором орієнтацій. Стрілки у зрізі праворуч є перпендикулярами до базисних площин кінцевої решітки ГЦУ.

Виявлено [7], що параметри решітки в проміжній орторомбічній структурі змінюються нелінійно і не є монотонними під час перетворень. Максимальні зміни параметрів від початкової ОЦК до кінцевої ГЦУ досить великі (до 8% для a та 13% для c , див. Рис. 2.1) і є специфічно орієнтованими у різних доменах, що неминує спричиняє деформації на їх межах. Дисторсії призводять до трансформацій у ГЦК замість ГЦУ із шаруватими доменними структурами (Рис. 2.7). Ймовірність появи FCC зростає при більш високих температурах та для менших розмірів кластерів. Проміжні та багатодоменні структури можуть бути відповідальними за м'який характер перетворень, оскільки домени мають кілька разів перетворюватися між різними структурами та орієнтаціями, щоб досягти рівноваги, що підтверджується експериментами [122, 123, 137].

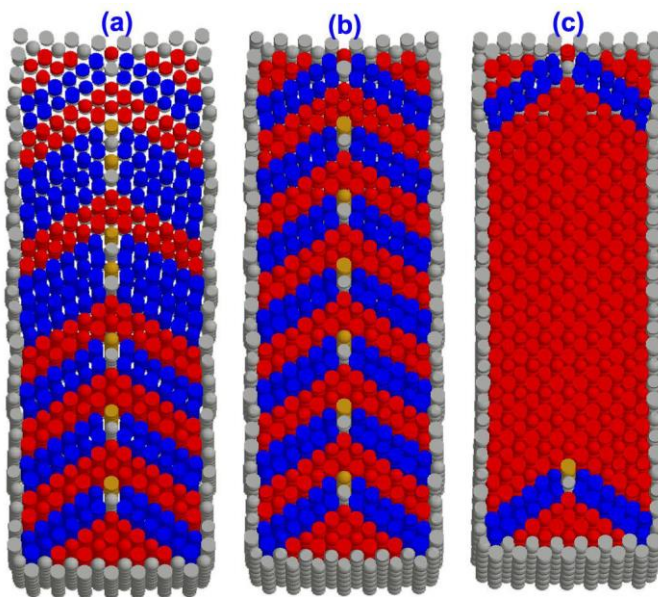


Рис. 2.7. Результати релаксації кластеру ОЦК з початковою дисторсією вздовж осі c (див. Рис. 2.1) 1,10 (а), 1,11 (б), 1,13 (в). Можна побачити шаруваті структури, утворені ГЦК (червоні шари) та ГЦУ (сині шари) доменами.

У оборотному перетворенні ГЦУ–ОЦК лише три орієнтації (замість дванадцяти у випадку ОЦК–ГЦУ) кінцевої (ОЦК) решітки є можливими відносно початкової монокристалічної структури (ГЦУ). Дійсно, початковий монокристаліт ГЦУ може розщеплюватися лише на три домени, які орієнтовано по відношенню один до одного під кутом 120 град з однією спільною площиною, паралельною базисній площині ГЦУ. Тому ймовірність утворення багатодоменних структур суттєво знижується для трансформації

ГЩУ–ОЦК порівняно з ОЦК–ГЩУ, що робить цей перехід асиметричним; цей факт відповідає експериментальним спостереженням [122, 137].

В роботі [122] досліджувалася кінетика структурного фазового переходу ОЦК – ГЩУ в ${}^4\text{He}$ методом прецизійної барометрії в діапазоні тиску 25 – 31 бар і температурному діапазоні 1,25 – 1,90 К. В умовах постійного об'єму реєстрація кінетики змін тиску та температури дала змогу встановити, що процес охолодження супроводжується двоступеневою релаксацією тиску: спочатку експоненціальне зниження тиску відбувається внаслідок термічного скорочення переохолодженої ОЦК фази, а потім сам структурний перехід відбувається дуже швидко. Останнє супроводжується вираженим тепловим ефектом за рахунок виділення тепла фазового переходу. Показано, що зворотний фазовий перехід ГЩУ – ОЦК відбувається в одну стадію (без затримки) і супроводжується поглинанням теплоти переходу. Подібні результати одержано також у роботі [137], у якій прецизійні експерименти під тиском у переохолодженому ОЦК ${}^4\text{He}$ проводилися при охолодженні вздовж ізохори поблизу рівноважної лінії структурного фазового переходу ОЦК–ГЩУ. Встановлено, що перехід від ОЦК до ГЩУ відбувається після значної затримки, яка може становити від декількох секунд до декількох годин, залежно від ступеня переохолодження. Показано також, що зворотний перехід ГЩУ–ОЦК відбувається без будь-якої затримки, тобто цей структурний фазовий перехід є сильно асиметричним. У роботі [123] показано, що при переході від ОЦК до ГЩУ у області, де кристал співіснував з нормальною рідиною, зародки нової фази з'являлися у багатьох місцях усередині початкового кристалу, і кристал розтріскувався на багато зерен.

Таким чином, в запропонованому автором дисертації моделюванні було показано, що формування мультидоменних структур є притаманним для переходу від ОЦК до ГЩУ або ГЦК у багатьох видах зразків, незалежно від того, великі вони чи малі, хоча розміри доменів і, відповідно, внески меж доменів можуть змінюватися залежно від експериментальних умов. Такі

домени зберігаються протягом тривалого часу, що може трактуватися як структурний розлад (принаймні за шкалою довжини видимого світла).

З огляду на двояку можливість трансформації ОЦК кластерів у відповідні ГЦУ або ГЦК формування, було зроблено також припущення, що фаза ОЦК може відігравати важливу роль у фазових перетвореннях взагалі, зокрема між ГЦК і ГЦУ. Аналізу такої можливості присвячено роботи [9, 27], які будуть детально розглянуті далі.

Як прототип початкової або проміжної структури між решітками ГЦУ і ГЦК було розглянуто деформований ОЦК кристал. Обчислено залежності параметрів решітки від температури та тиску для важчих твердих інертних газів Ar, Kr, Xe в квазігармонічному наближенні із застосуванням потенціалів Азіза. Наступним кроком розглянуто вільну релаксацію по-різному деформованих кластерів ОЦК і показано, що два типи (моноклінний та орторомбічний) початкової деформації та її ступінь є рушійною силою для остаточної реалізації ГЦУ замість ГЦК. Показано та проаналізовано можливі енергетичні зв'язки між початковою та кінцевою структурами.

Проблема конкуренції ГЦУ і ГЦК в твердих благородних газах вже згадувалась у цій дисертаційній роботі і має давню історію [39]. Деякі специфічні теорії, які базуються на перших принципах у наближенні локальної густини [138, 139], або теорії збурень у функціоналі густини [140] підтверджують, що структура ГЦК може очікуватися при тиску навколишнього середовища (відповідно до експерименту). У роботі [138] *ab initio* розрахунки показали, що під впливом тиску ГЦК–до–ГЦУ перетворення твердого ксенону відбувається за двома механізмами від 5 до 70 ГПа. Динаміка фазового переходу передбачає повільний ріст числа дефектів пакування при менших тисках (шлях I), який змінюється на шлях, який включає орторомбічне перетворення при більш високих тисках (шлях II). Але досі є не зовсім зрозумілим, чому теорії, засновані на парних потенціалах, таких як потенціал Леннарда – Джонса (LJ), передбачають, що структура ГЦУ є єдиною можливістю, тоді як експериментальні спостереження свідчать на користь

абсолютно домінуючої структури ГЦК. Пошук відповіді, яка стосувалася лише об'ємних кристалів, тривав досить довго. Певний прогрес було досягнуто з урахуванням не тільки двохчастинкової, тобто парної, взаємодії, а і багаточастинкової взаємодії [121, 141]. Альтернативне пояснення такої розбіжності, яке базується на поверхневій енергетиці та виході на поверхню певних площин з найбільшою густиною, було детально розроблено в роботах [1, 3] автора дисертації та у Розділі 1, які показують, що структури з осями симетрії п'ятого порядку, які містять фрагменти ГЦК, є домінуючими до розмірів кластерів 10^5 атомів. Перетворення ГЦК структури у ГЦУ пов'язано з великими бар'єрами, тому ГЦК – подібні структури залишаються домінуючими у спостереженнях. Протягом останніх трьох з половиною десятиліть кілька експериментальних груп спостерігали перехід від структури ГЦК до ГЦУ в твердих інертних газах під високим тиском [142–144]. Ці спостереження зокрема виявили деякі особливості, не характерні для звичайних структурних фазових переходів. Одна з них – млявість таких перетворень, які розтягуються на кілька десятків ГПа, інша – продовження таких переходів до їхнього завершення. У роботі [9] автора дисертації зроблено об'ємні обчислення у відносно широкому діапазоні $P - T$ з метою проведення аналізу деяких важливих тенденцій, застосовуючи більш реалістичний потенціал Азіза, і проаналізовано механізми ГЦК – ГЦУ трансформації. При цьому було розроблено деякі нові ідеї та обговорюються можливості їх експериментального підтвердження.

Добре відомо, що для потенціалу LJ ГЦУ є більш вигідною, ніж ГЦК на $\sim 0,01\%$ [121]. Ми проаналізували [9] те саме з парним потенціалом Азіза:

$$U(R) = \sum_{\infty} [\exp(\alpha - \beta R - \gamma R^2) - f_c(R) \sum_{6,8,10} C_n R^{-n}], \quad (2.3)$$

$$f_c(R) = \begin{cases} \exp[-(r^*/R - 1)^2], & R < r^* \\ 1, & R > r^* \end{cases}, \quad (2.4)$$

де R міжатомна відстань, α , β , γ , C_n і r^* є константами, які можна знайти для Ar, Kr в [144], а для Xe в [145]. Розглянемо вільну енергію (на 1 атом):

$$F = U(r) + F_{\text{kin}} + PV, \quad (2.5)$$

де потенціальна енергія $U(r)$ обчислюється з застосуванням потенціалу Азіза і підсумування ведеться по нескінченному кристалу; P , V і T – це тиск, об'єм (на 1 атом) і температура відповідно і шукаємо мінімум F . Кінетична енергія F_{kin} обчислюється в межах квазігармонічного підходу за аналогією з [10] із застосуванням подібного методу, тобто

$$F_{\text{kin}} = \frac{3\Theta}{2} \int_0^1 \omega \rho(\omega) d\omega + 3T \int_0^1 \ln[1 - \exp(-\frac{\omega\Theta}{T})] \rho(\omega) d\omega. \quad (2.6)$$

У роботі [10] було показано, що формула Дебая може бути успішно замінена для багатьох застосувань наближенням Ейнштейну:

$$F_{\text{kin}} = \frac{3\Theta}{2} + 3T \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right]. \quad (2.7)$$

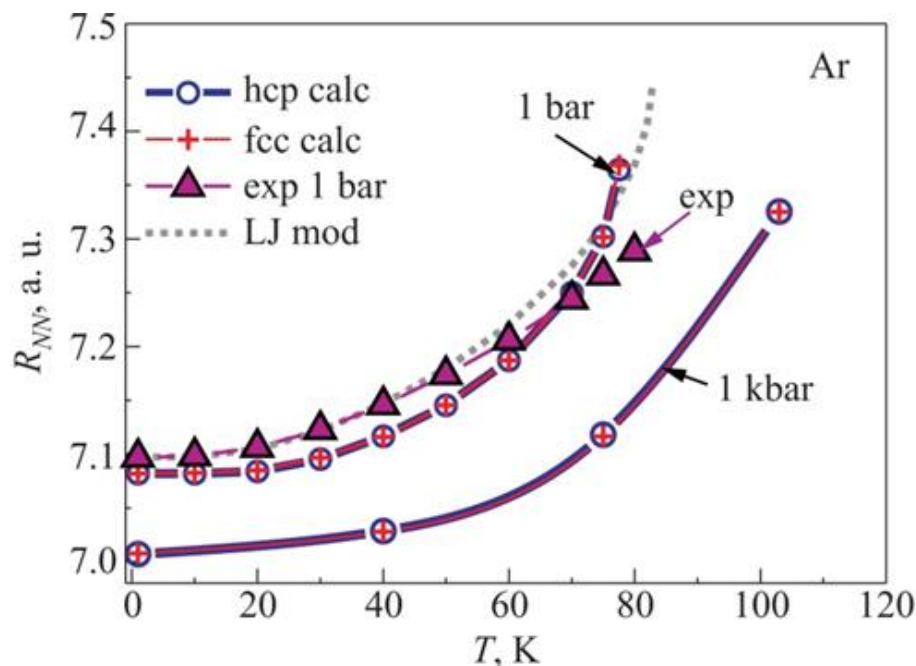


Рис. 2.8. Обчислені температурні залежності [9] відстаней між найближчими сусідами для Ar при 1 бар та відповідні експериментальні криві [99]. На вставці показано ідентифікацію структур. Для порівняння наведено розраховані значення для 1 кбар. Пунктирною лінією показано розрахунок для потенціалу LJ з покращеними параметрами [10].

У якості Θ , як і раніше, використовується величина зі співвідношення

$$\Theta^2 \sim R^{-2} d/dR(R^2 dU/dR), \quad (2.8)$$

тобто Θ розраховується у квазігармонічному наближенні, запропонованому Леннардом–Джонсом і Девонширом [136].

Для обчислень Θ було використано експериментальні значення Θ [99] як відправні точки при тискові навколишнього середовища і T , що наближаються до нуля. Вільна енергія Гіббса F є функцією двох змінних P , T і параметра V ; останній можна легко виразити через відстань між найближчими сусідами R_{NN} для обох решіток ГЦК і ГЦУ.

Можливість застосування запропонованого методу підтверджено доброю відповідністю між обчисленими та експериментальними відстанями між найближчими сусідами в залежності від температури (Рис. 2.8). Ці розрахунки зокрема показали, що потенціал LJ із покращеними параметрами (тобто з урахуванням експериментальних даних [10]) також дає досить хороший збіг з експериментом.

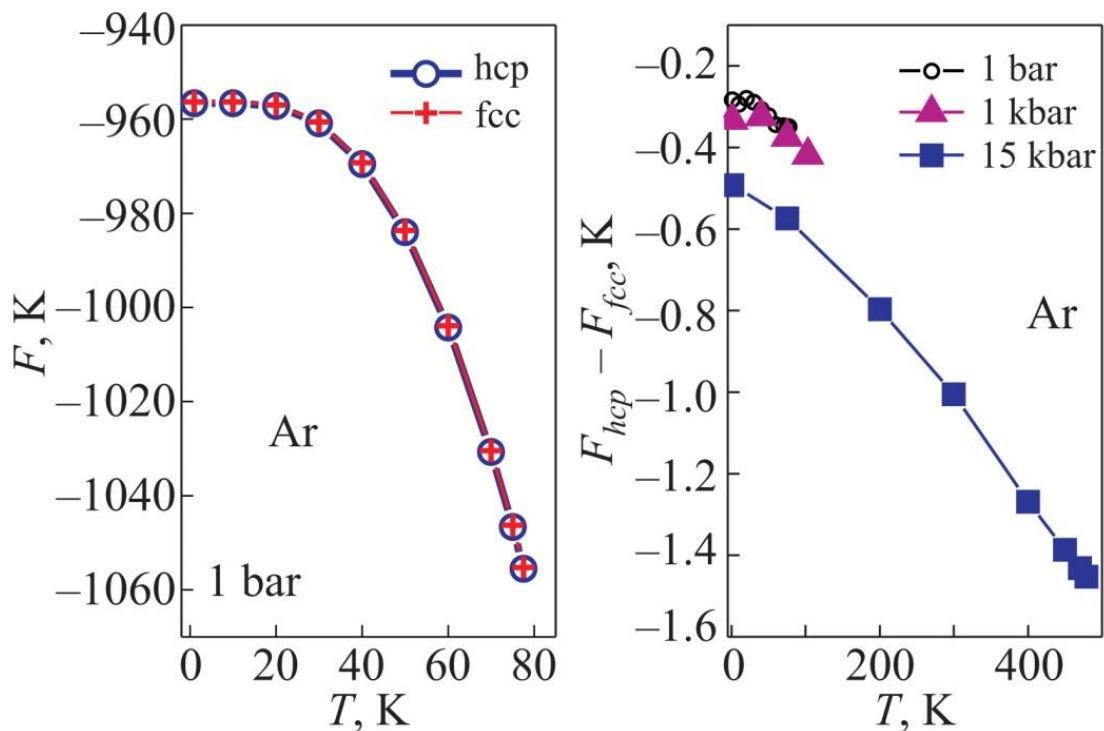


Рис. 2.9. Температурні залежності вільної енергії F і різниці F між ГЦУ і ГЦК (на користь ГЦУ) для Ar. Вставки показують структуру та тиск.

Наступний рисунок (Рис. 2.9) демонструє температурні залежності вільної енергії та різниці F між решітками ГЦУ і ГЦК при різних тисках. Кожна залежність закінчується в точці, де друга похідна вільної енергії щодо міжатомних відстаней досягає нуля, тобто кристал стає нестабільним. Тут слід згадати, що значення Θ при відповідних температурах є все ще позитивними і досить великими. З цих залежностей видно, що різниця між ГЦУ та ГЦК (на користь ГЦУ) не зменшується з температурою, а зростає.

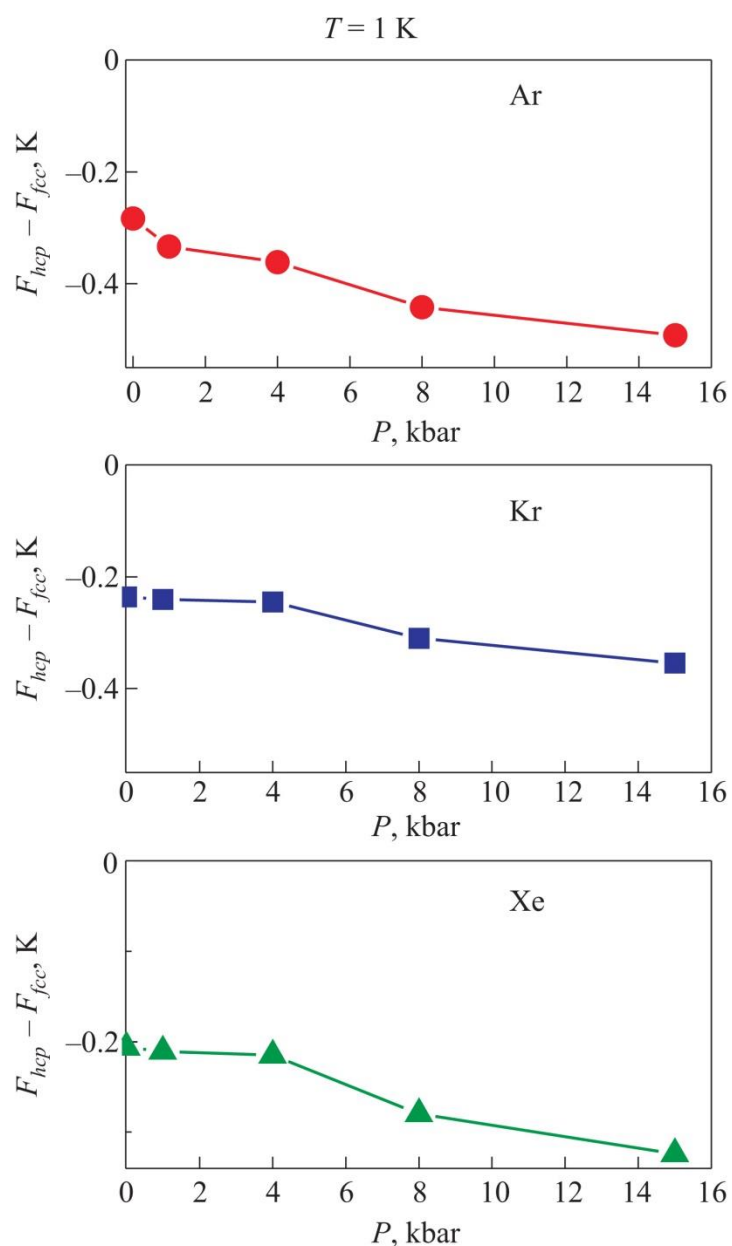


Рис. 2.10. Різниця F між ГЦУ та ГЦК (на користь ГЦУ) як функція тиску для Ar, Kr та Xe.

Подібний ефект спостерігається також при збільшенні тиску (Рис. 2.10) для всіх твердих благородних газів. Ці результати підтверджують зростаючу перевагу ГЩУ при підвищенні тиску, що відповідає експериментальним спостереженням [142–144], але не пояснює спостереження ГЦК при тисковій навколишнього середовища. У розділі 1 теоретично показано, що це може бути обумовлено розмірно залежним ефектом, який вивчався у роботах [1, 3] автора дисертації. Ці обчислення підтвердилися також зокрема в наших дослідженнях залежності від розміру структур, утворених в домішково–гелієвих твердих речовинах [4].

Наступне важливе питання: як побачити ГЦК – ГЩУ перетворення і чи це можливо взагалі при наявності великих бар'єрів? З літератури відомо про вивчення відповідних механізмів в межах наближення локальної густини з перших принципів [138], де було запропоновано два шляхи для пояснення незвичних особливостей, характерних для фазового переходу від ГЦК до ГЩУ. При меншому тиску автори [138] пропонують ковзну схему, але при зростанні P вони припускають, що відповідальною за механізм трансформації може бути проміжна гранецентрована орторомбічна (ГЦО) структура, оскільки за їх розрахунками ця фаза стає більш вигідною, ніж ГЦК при деякому тиску. Як аргумент на користь цієї концепції вони розраховували бар'єри для механізму ковзання і показали, що такі бар'єри значно збільшуються з ростом P . На жаль, вони не розраховували бар'єри для переходу ГЦК–ГЦО, і, як це буде показано нижче, ці бар'єри також суттєво зростають з P .

Раніше ми виявили, що кристаліти ОЦК можуть вільно релаксувати до структури ГЩУ з застосуванням потенціалів LJ та Азізу [7, 8]. У деяких випадках при специфічній деформації було виявлено зростаючий внесок ГЦК фази [8]. Більш конкретно частка компоненти ГЦК в остаточному (після релаксації) кристалі поступово збільшується, якщо розтягнути кристал уздовж осі c (Рис. 2.11, орторомбічна дисторсія). Подібного результату можна досягти, якщо поступово зменшувати кут між a і b від 90° до $70,5^\circ$ (Рис. 2.11, моноклінна дисторсія). Як ми бачимо у нижній частині Рис. 2.11, в обох

випадках кристал після релаксації збагачено дефектами пакування (ДП). Це означає, що в реальному експерименті як орторомбічна, так і моноклінна дисторсія приводять після релаксації до великої кількості ДП, що робить їх майже нерозрізними між собою.

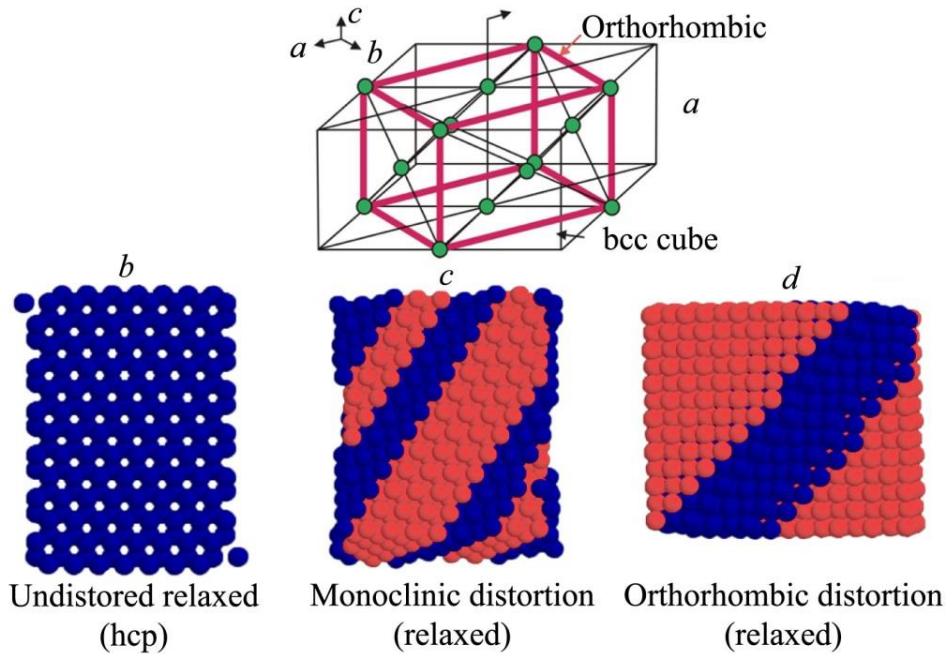


Рис. 2.11. Загальна схема, яка описує оборотність перетворення ГЦК – ОЦК – ГЦУ. Орторомбічну комірку вирізано з 4 кубів ОЦК. Для решітки ГЦУ комірка є прямокутною, c збігається з a_{hcp} , b збігається з c_{hcp} , і кожна друга площина (010) зміщується на $a/6$; для ГЦК решітки $a = b = c = a_{\text{fcc}}$ або ту ж ГЦК решітку можна отримати, якщо зменшити кут між a і b від 90° до $70,5^\circ$ і змінити всі параметри таким чином, щоб площина (010) була базисною площиною (a). Результати вільної релаксації недеформованої ОЦК-решітки (b , кінцева структура ГЦУ) та ОЦК, деформовані моноклінним (c) та орторомбічним (d) способами. Як сині позначено атоми з оточенням, подібним до ГЦУ, а червоні атоми мають ГЦК-подібне оточення.

Було також розраховано бар'єри, які перешкоджають ГЦК – ГЦУ трансформації як для моноклінних, так і для орторомбічних початкових деформацій (Рис. 2.12(a)). Ми бачимо, що для орторомбічної деформації бар'єри

не нижчі, ніж для моноклінної і ростуть з тиском. Цей результат не підтримує головний аргумент у [138] на користь двох шляхів перетворення між структурами ГЦК та ГЦУ при збільшенні тиску, які обговорювалися вище.

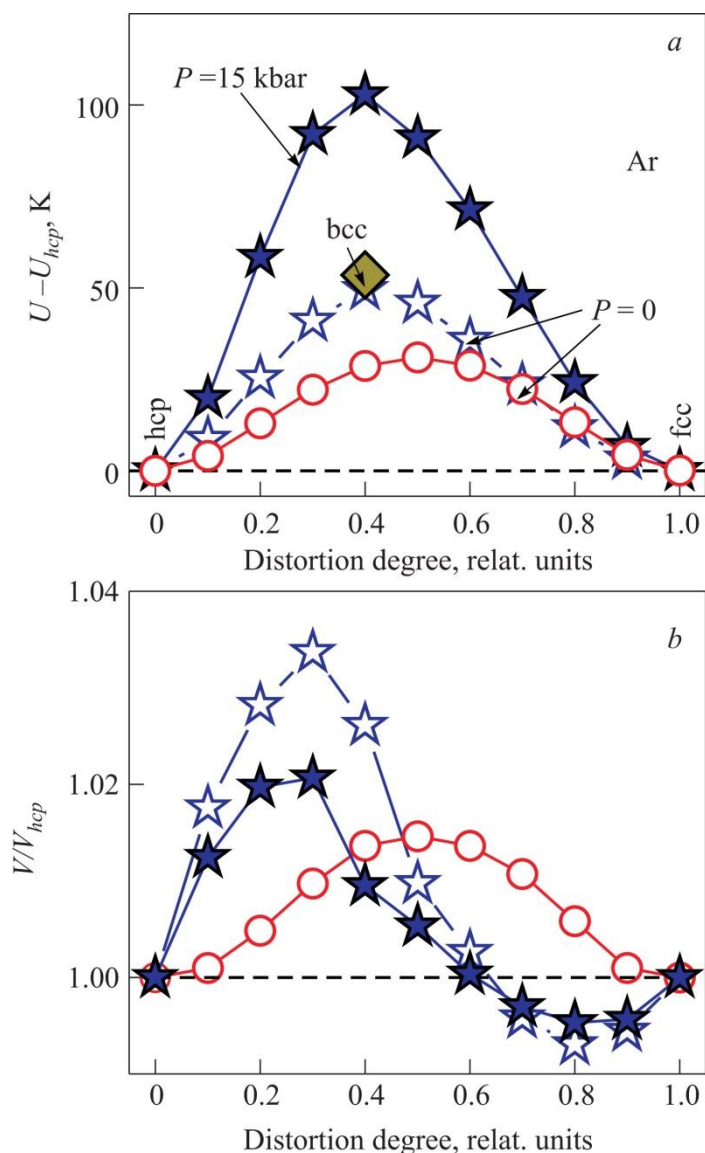


Рис. 2.12. Розраховані бар'єри для моноклінної та орторомбічної деформацій (див. рисунок для ідентифікації). Розрахунок для чистого кристала ОЦК при $P = 0$ показано жовтим ромбом (а). Зміни об'єму показано у нижній частині (b). Орторомбічні деформації позначено суцільними (синіми, $P = 15$ кбар) і відкритими ($P = 0$) зірками, а моноклінні деформації – колами.

Але ще важливішим є інший результат, показаний на Рис. 2.12 (b). Ми проаналізували релаксацію об'єму при обох деформаціях і виявили, що об'єм зростає при моноклінній деформації. Це є передумовою зокрема того, що ініціювання перетворення ГЦК – ГЦУ при зростаючому тиску може призвести до «негативної» стисливості, що неможливо. Тому моноклінна деформація реалістична лише при декомпресії (якщо ГЦК – ГЦУ трансформація

необоротна). На відміну від моноклінної деформації орторомбічна (на шляху від ГЦК) призводить до постійного стиснення решітки зі збільшенням P (що необхідно для спостереження переходу згідно експерименту). Більше того, цей результат може пояснити млявість переходу ГЦК – ГЦУ, оскільки є необхідним додатковий тиск для компенсації зменшення об'єму. Оцінки показують, що в точці мінімуму V/V_{hcp} (Рис. 2.12(b)) при збільшенні тиску, $P\Delta V$ (ΔV негативне) може бути близьким до відповідного бар'єру, що сприяє перетворенню.

Таким чином, з застосуванням потенціалу Азіза до кристалів важчих інертних елементів Ar, Kr, Xe, ми показали, що у конкуренції між ГЦУ і ГЦК зберігається перевага ГЦУ, як і у випадку потенціалу Леннарда–Джонса, причому різниця зростає зі збільшенням температури і тиску в широких діапазонах $P - T$. ГЦК може бути енергетично вигідна для кінцевих відносно невеликих розмірів кластерів, що є важливою причиною домінуючого спостереження ГЦК у твердих інертних газах, як розглядалося у Розділі 1. Що стосується механізму можливого ГЦК – ГЦУ перетворення, ми показали, що відома схема ковзання вздовж базисних площин вірогідна лише при декомпресії у той час, коли при зростаючому тиску нами запропоновано більш ймовірну альтернативну можливість, коли ОЦК, деформована орторомбічним способом, є третім проміжним учасником такої трансформації.

2.2.4. Перехід ГЦК–ГЦУ у кластерах аргону

У цьому підрозділі буде вперше показано, що у ансамблях кластерів важчих інертних елементів насправді може бути експериментально реалізований перехід ГЦК–ГЦУ та аналізуються експериментальні умови, причини і механізм такого перетворення. Представляються результати вивчення поведінки макроскопічних ансамблів початково слабо взаємодіючих нанокластерів аргону, одержані за допомогою методу рентгенівської дифракції в низькому вакуумі при підвищенні температури [11].

Розуміння структурних переходів та прогнозування структури кристалів є одними з ключових завдань фізики твердого тіла та матеріалознавства. Тверді благородні гази (RGS) складаються зі слабо взаємодіючих, майже сферичних атомів з повністю заповненими електронними оболонками. Вони кристалізуються у структури зі щільним пакуванням і є хімічно інертними ізоляторами при тисковій навколишнього середовища. Розуміння фізики цих простих матеріалів є необхідним кроком до розуміння більш складних фаз різних речовин. Класичні (неон та важчі аргон, криптон, ксенон) RGS кристалізуються у ГЦК структури при тисковій навколишнього середовища. У той же час теорія (див. також Розділ 1 і цей розділ вище) прогнозувала для об'ємних кристалів ГЦУ структуру, що приводить до загальновідомої «проблеми структури RGS» [39, 78]. ГЦК і ГЦУ відрізняються своїми схемами формування трикутної щільної упаковки шарів: ABC для ГЦК та ABAB для ГЦУ (A, B і C відносяться до трьох можливих позицій шарів один до одного). Складність проблеми структури RGS випливає з малої енергетичної різниці між цими структурами (близько 0,01% від енергії зв'язування) [39]. У RGS домінують слабкі ван-дер-ваальсові міжатомні взаємодії. Це представляє труднощі для різних *ab initio* розрахунків, виконаних, наприклад, за допомогою теорії функціоналу густини [138–140]. Тому при розгляді затверділих інертних газів використовуються розрахунки на основі потенціалів взаємодії двох і багатьох тіл, включаючи ті, які враховують внески нульових коливань атомів [9, 39, 138–141, 146]. В об'ємному матеріалі та при тисковій навколишнього середовища, структурі ГЦУ завжди надають перевагу порівняно з ГЦК при розрахунках на основі парних взаємодій, навіть після врахування трьох складових [39, 146]. У деяких теоріях нульові коливальні ефекти змінюють ситуацію на користь ГЦК відносно ГЦУ внаслідок зв'язку між гармонічними модами [146]. Експериментально енергетична близькість ГЦК та ГЦУ структур проявляється через епізодичні виявлення останньої, але лише в невеликих кількостях. Приклади включають об'ємні Kr та Xe, вирощені значно нижче температури замерзання [147], високочистий полікристалічний Ar заморожений

від рідини [148] та кластери Ar, отримані в надзвуковому струмені [82]. Наявність фракції ГЩУ пов'язується, як правило, з нерівноважним ростом зразків [82, 147]. Відповідна нестабільність в об'ємних зразках може бути усунутою за допомогою теплових циклів [147] або пластичною деформацією [148].

Для нанокластерів благородних газів, які містять менше, ніж $N \sim 10^5$ атомів, передбачаються різні структури [1–3]. Їх порівняльну енергетику обумовлено великими відмінностями в енергії зв'язку (до декількох відсотків) завдяки внеску поверхні. Як детально розглянуто в Розділі 1, вони складаються з майже ідеальних ГЦК фрагментів, з'єднаних двійниками, які дають початок БЗЧ з п'ятикратною симетрією (при $N > 13$). Це ікосаедричні кластери для розмірів у кілька тисяч атомів і декаедричні для більших розмірів (Рис. 2.13). Прогнози було підтверджено експериментально [4] за участю автора дисертації для $N < 10^4$. Теорії [1, 3] також передбачали, що залежно від форм, розмірів та неповноти зовнішніх оболонок декаедричні, ГЦК та ГЩУ кластери можуть чергуватися вздовж великого інтервалу розмірів і, можливо, утворюють суміші кластерів, які належать до різних симетрій [3, 64, 146]. Для $N > 10^5$ мають стати домінуючими кластери ГЩУ [3], або флуктуації можуть стабілізувати структуру ГЦК [146]. Таким чином, основний стан великих кластерів RGS, як і раніше, залишається важливим відкритим питанням.

Нанокластери інертних газів представляють інтригуючу можливість вивчення проблеми структури RGS шляхом систематичних випробувань прогнозованої залежності структури кластера від його розміру. Підтвердження очікуваної трансформації ГЦК–подібних кластерів (БЗЧ) у більші ГЩУ частинки є особливо важливим, оскільки перехід від ГЦК до ГЩУ ніколи не спостерігався у об'ємних RGS при тиску навколишнього середовища. Нанокластери благородних газів можуть вироблятися в надзвукових струменях [43, 52, 82], пористих середовищах [5], а також шляхом інжекції розбавлених газоподібним гелієм сумішей благородних газів у рідкий гелій [4, 54].

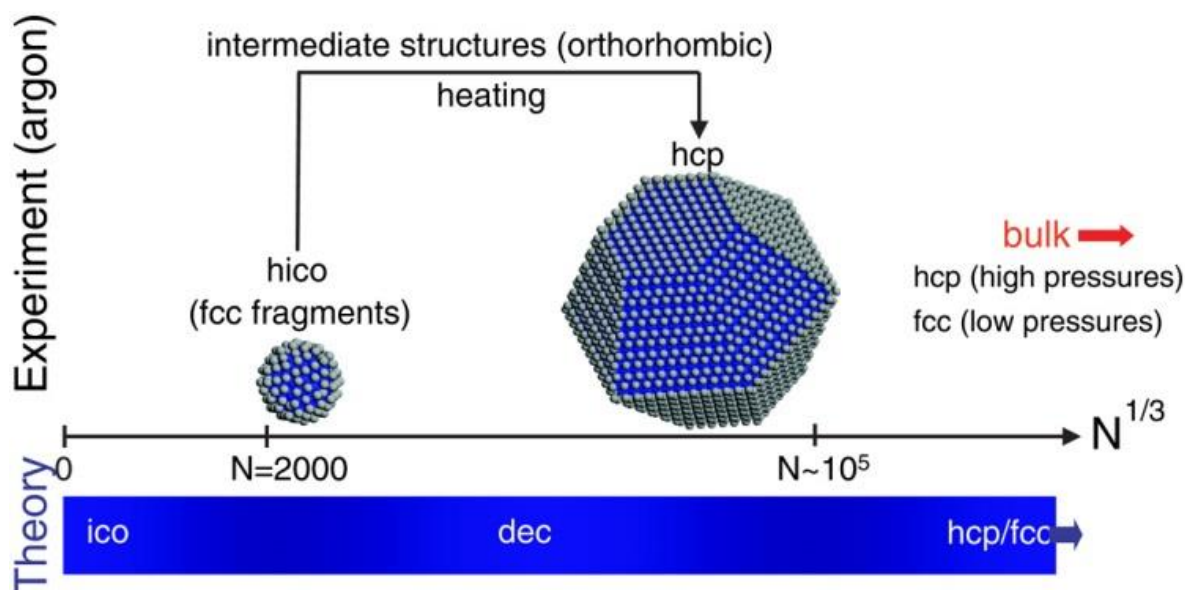


Рис. 2.13. Теоретично передбачені структури класичних твердих благородних газів (знизу) та експериментальні результати для аргону (зверху). Ico та dec стосуються ікосаедричних та декаедричних кластерів, відповідно. Показано, що кластери аргону є ікосаедричними (тобто ГЦК-подібними) для малих розмірів кластерів N і перетворюються на ГЦУ, коли вони ростуть завдяки частковому сплавленню при підвищенні температури. Структура ГЦУ формується для кластерів розміром $N \sim 65000$ атомів, що добре узгоджується з теоретичними прогнозами [1, 3].

На жаль, жоден із існуючих експериментальних методів досі не давав змоги систематично виробляти ізольовані нанокластери інертних елементів в основному стані, в необхідному діапазоні розмірів та у контрольованому середовищі, придатному для структурних досліджень. Що важливо, навіть якщо кластери створено, потрібно ще забезпечити реалізацію структури з найменшою енергією. У той час, коли різниця енергій між ГЦК і ГЦУ є незначною, енергетичний бар'єр для трансформації від ГЦК до ГЦУ [9] є великим. Це підтверджується, наприклад, млявістю індукованого тиском перетворення від ГЦК до ГЦУ [142–144, 149], при якому пропонується залучити вищі за енергією проміжні структури [9, 138]. Таким чином, великі кластери RGS, вирощені повільною агрегацією, можуть мати структуру, не

мінімальну за енергією. Кластери, вирощені в надзвуковому струмені, тобто далеко від рівноважних умов, часто мають структуру не в основному стані, а іноді навіть не може бути встановлена їх температура [93]. Під час росту кластеру потрібно забезпечити достатньо енергії для подолання бар'єрів та реалізувати основний стан. Системі також слід надати достатньо часу для реалізації енергетичного ландшафту, який відповідає мінімуму енергії, і також слід мінімізувати просторові обмеження.

У роботі [11] нанокластери аргону отримувались шляхом інжекції газового струменя гелію з домішкою 1% Ar у надплинний гелій. Цей метод, відомий як домішково – гелієва техніка впорскування газу [94], є придатним не тільки для благородних газів, а також для багатьох інших хімічних видів («домішок»).

Відокремлені кластери ростуть шляхом коалесценції атомів домішок та їх затвердіння та термолізації у парі гелію [96]. Вони стабілізуються в рідкому гелії і залишаються відокремленими або в мінімальному контакті, захищені утворенням міцно прикріплених «пальто» з атомів гелію. Нанокластери утворюють м'які, схожі на аерогелі макроскопічні (декілька см³) структури із типовою середньою густиною від 0,1 до 2% об'ємної густини матеріалу. Для багатьох композицій, включаючи Ar, кластери можуть бути потім стабільними при підвищених температурах поза рідким гелієм [54, 94]. Зі збільшенням температури такі «сухі» кластери ростуть, ймовірно шляхом синтезу внаслідок поступової втрати їх захисних гелієвих покриттів. Середня густина також збільшується, але не перевищує 2 – 3 % від її об'ємного значення. При певній вищій, залежній від речовини температурі, кластери сплавляються у вибухоподібному процесі, утворюючи об'ємні мікрочастинки або випаровуються.

Структура отриманих нанокластерів Ar визначалася за допомогою рентгенівської дифракції. Експерименти було проведено на променевій лінії X21 на Національному Синхротронному Джерелі Випромінювання (Брукхевен, США), використовуючи рентгенівське випромінювання 12 кеВ та стандартне θ - 2θ сканування. Для приведених тут даних (Рис. 2.14) сигнали від порожньої

комірки для зразків віднімали з урахуванням корекції поляризації рентгенівських променів. Нанокластери аргону отримувалися при $T = 1,5$ К з використанням техніки впорскування гелієво – домішкового газу в кріостаті, придатному для експериментів з рентгенівської дифракції, який було описано у роботі [54]. Зразки зберігали в берилієвій ампулі об'ємом 1 см^3 . Для експериментів при $T > 4,2$ К рідкий гелій випаровували із комірки для зразків, і зразок утримували в потоці газоподібного гелію при контрольованій температурі у низькому вакуумі. При нагріванні вище $T = 40$ К, зразок випаровувався з комірки. Результати цих вимірювань показано на Рис. 2.14.

Інтенсивності дифракції на порошкових рентгенограмах I_{exp} порівнювалися з модельними обчисленнями I_{calc} , використовуючи мінімізацію фактору достовірності R , де $R = \sum |I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}| / (I_{\text{exp}} + I_{\text{calc}})$, як це описано в [4, 5]. Аналіз даних при $T = 1,5$ К проводився раніше [4]. Кластери у цьому випадку – це ікосаедричні частинки, покриті по всіх гранях (111) одним шаром атомів в ГЩУ – подібних позиціях. Їх ще називають гексагональними ікосаедрами (hico), або анти – маккеївськими кластерами [73]. Середній розмір таких кластерів відповідав ~ 3500 атомам. Ці кластери складаються з ГЦК фрагментів, і тому дифракційні картини демонструють якісні ознаки, характерні для об'ємного ГЦК кристала, тобто розширені лінії (111), (220) та (311). Відносні інтенсивності цих ліній відрізняються від тих, які є характерними для ідеальної ГЦК структури, з огляду на ікосаедричну структуру кластерів. 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 ГЩУ структури, що означає наявність проміжних структур. Однак для $T = 40$ К спостерігалася дифракційна картина типова для ГЩУ структури, лише з невеликими відмінностями. Ці результати чітко показують, що в міру зростання кластерів більшість з них перетворюється з БЗЧ, які складаються з ГЦК фрагментів, на ГЩУ структуру. Ці висновки схематично узагальнено на Рис. 2.13.

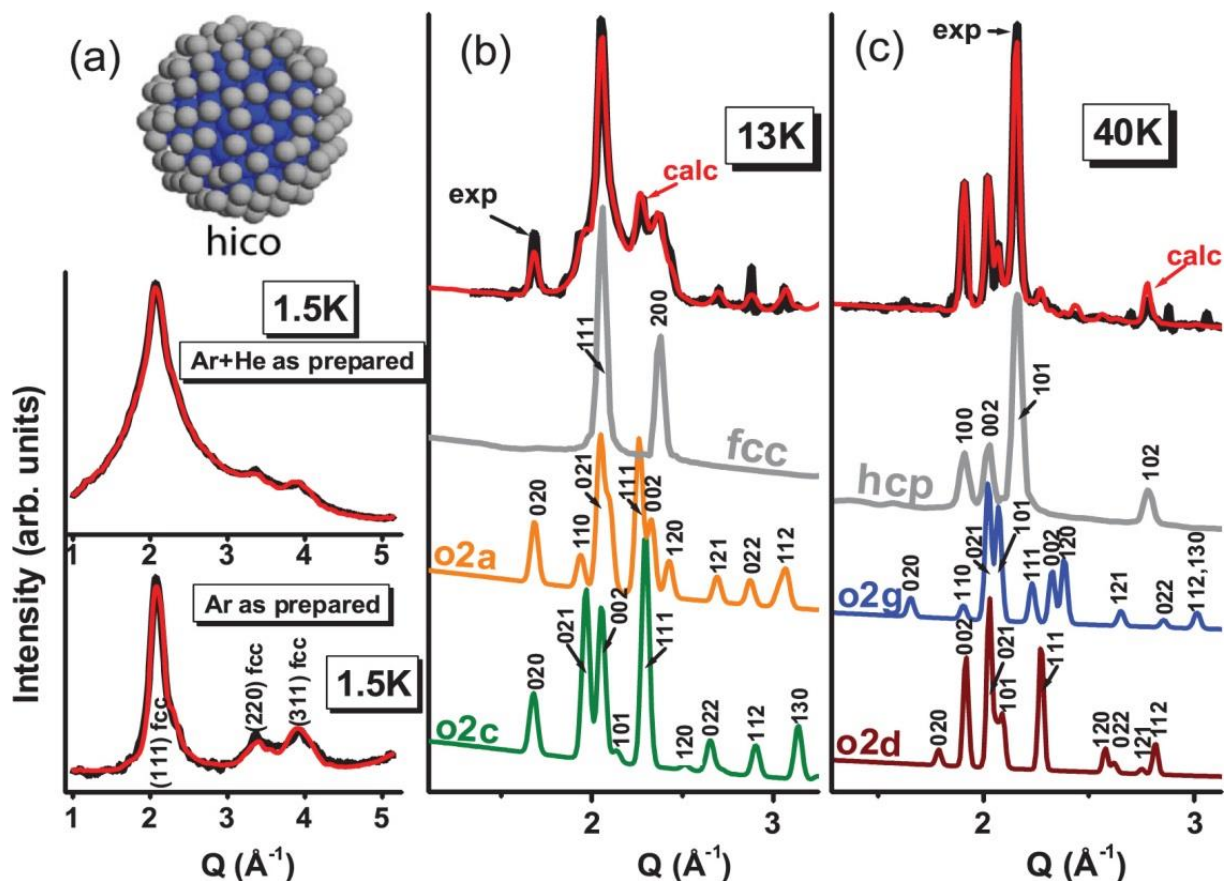


Рис. 2.14. Експериментальні (чорним) та розрахункові (червоним) рентгенівські дифракційні картини для нанокластерів Ar: **(а)** щойно приготовлених у рідкому гелії (посередині), з віднятим сигналом від рідкого гелію (знизу), для $T=1,5$ К. Зразок складається з ікосаедричних кластерів (зверху); **(б)** та **(с)**: при нагріванні до $T=13$ К, а потім до $T=40$ К, відповідно. Підгонка (червоним) за допомогою змішаних ГЦК-подібних, ГЦУ (лише для $T=40$ К), а також проміжних ($P2_12_12_1$ орторомбічних) структур обговорюється в тексті та її результати наведено в Табл. 2.1. Дві найнижчі криві показують репрезентативні картини дифракції для орторомбічних проміжних структур, які не відповідають ні ГЦК, ні ГЦУ структурам. Обчислені картини для ідеальних кластерів ГЦК та ГЦУ ($N \sim 3-4 \times 10^4$) атомів показано сірим. Усі піки індексуються відповідно до наведеної кристалграфічної симетрії. Для $T = 40$ К у картині розсіювання чітко домінує сигнал від ГЦУ структури.

Для кількісного аналізу цих результатів потрібна модель (або моделі) для відповідних проміжних структур. Дві теоретичні схеми перетворення ГЦК в

ГЦУ є доступними в літературі, одна заснована на моноклінній (m), а інша на орторомбічній ($o1$) проміжних структурах (див. Рис. 2.15). В моноклінному механізмі [9, 138], базисна площина початкової ГЦК решітки перетворюється в базисну площину кінцевої ГЦУ структури, а кут α (див. Рис. 2.15) змінюється від $70,5^\circ$ до 90° .

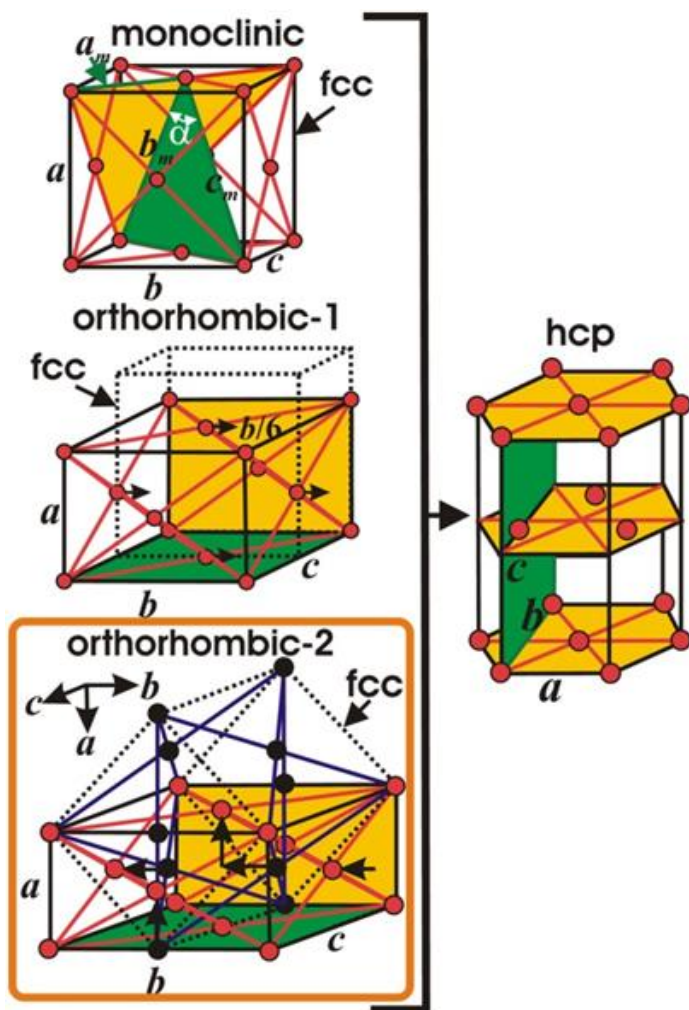


Рис. 2.15. Модельні схеми перетворення ГЦК структури у ГЦУ. Базисні трикутні щільно упаковані площини позначено жовтим, а площини bc – зеленим. По мірі трансформації ГЦК-структури в ГЦУ, атоми зміщуються, як показано чорними стрілками (докладніше див. текст). В моноклінній схемі, кут α змінюється від $70,5^\circ$ 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 успішно описує експериментальні дифракційні картини, показані на Рис. 2.14.

У схемі o1 [9, 138] параметри решітки a , b і c поступово змінюються від 5,31 Å (параметр ГЦК – решітки a_{fcc} Ag при 5 К) до значень $a = a_{hcp}$, $b = 3^{1/2}a_{hcp}$ і $c = c_{hcp}$, що відповідає ГЦУ решітці у орторомбічному представленні. В обох випадках кожна друга площина ab зміщується у напрямку b на $b/6$.

Використовуючи ці моделі, ми обчислили пробні дифракційні картини, варіюючи параметри a , b , c та α у повному діапазоні. Було розглянуто більше 1000 тестових наборів, які відповідають комбінаціям цих картин, і жоден з них не відповідав прийнятно експериментальним результатам. Таким чином, було здійснено пошук нового механізму трансформації. При цьому до вищезазначених тестових структур було застосовано незначні триклінні деформації (5–10%). Кілька деформованих структур дали змогу помітно покращити відповідність даних. Було розглянуто релаксацію таких структур, використовуючи метод градієнтного спаду потенціалу із застосуванням відомого потенціалу Азіза для Ag [150], як описано в посиланнях [7, 8]. Отримані структури вказували на те, що трансформація може відбуватися за допомогою невідомого раніше орторомбічного механізму переходу, який ми позначаємо як orthorhombic-2 (o2). Просторовою групою структури o2 є $P2_12_12_1$; її елементарну комірку показано на Рис. 2.15. У цій комірці 4 атоми розташовано у позиціях $x, z, y; 1/2-x, 1/2+z, -y; 1/2+x, -z, 1/2-y; -x, 1/2-z, 1/2+y$ (z та y переставлено місцями, щоб зберегти послідовність $b > c > a$, загальну для структур, які тут обговорюються). Для початкової ГЦК структури $x = -1/4$, $z = -1/8$, $y = 0$, $a = a_{fcc}/2^{1/2}$, $b = 2^{1/2}a_{fcc}$ і $c = a_{fcc}$. Слід зазначити, що це не зовсім звичайна елементарна комірка ГЦК. Напрямки осей та початок координат є відмінними, як показано на Рис. 2.15. По мірі трансформації ГЦК структури у ГЦУ параметри поступово змінюються на $x = 0$, $z = -1/12$, $y = 0$, а $a = a_{hcp}$, $b = 3^{1/2}a_{hcp}$ та $c = c_{hcp}$. Подібно до o1, орторомбічні осі трансформуються у відповідні осі ГЦУ структури в орторомбічній установці (див. Рис. 2.15).

Проміжна структура o2 відтворює всі додаткові піки Брегга в наших даних. Експериментальні дифракційні картини дуже добре описуються у припущенні, що лише кластери o2, ГЦК структури з декількома дефектами пакування

деформаційного типу (які розглядалися раніше в кластерах RGS [4]), та ГЦУ частинки (лише при $T = 40$ К) є присутніми (див. Рис. 2.14). Початкову підгонку було отримано з використанням моделі o2 для $T = 13$ К та для ГЦУ структури для $T = 40$ К. Потім було додано внески додаткових структур до обчислюваної дифракційної картини для досягнення задовільної згоди з експериментальними даними. Для кластерів, які містять менше ніж 40000 атомів, дифрактограми було обчислено за допомогою рівняння Дебая [98]. Для більших кластерів, інтенсивності піків Брегга розраховували, використовуючи стандартну формулу для нескінченного кристала з піками, розширеними за рахунок ефекту кінцевого розміру частинок. Гаусова функція та формула Селякова–Шерера були застосовані для розгляду розширення піків.

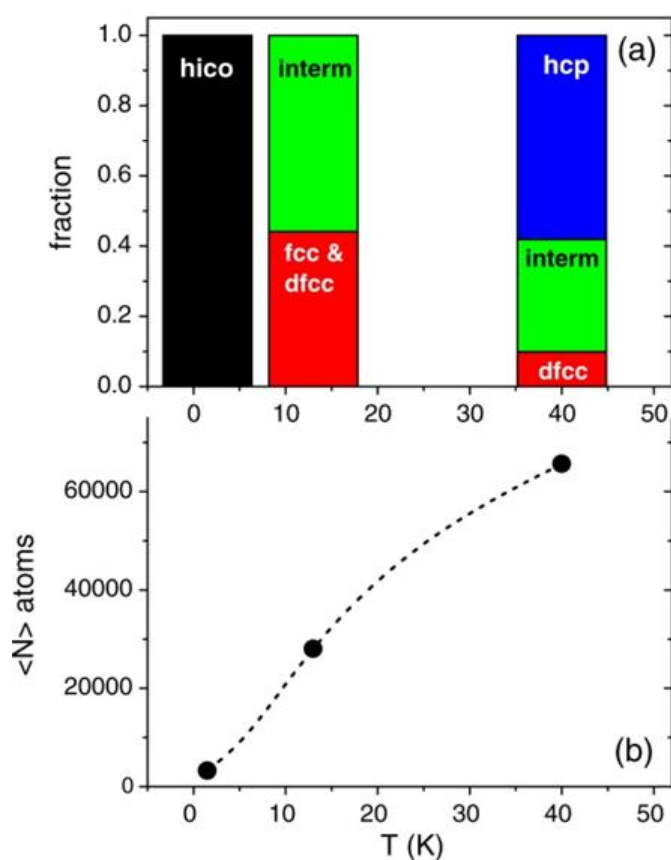


Рис. 2.16. Об'ємні частки кластерних структур (a) та середній розмір кластеру (b) при різних температурах, які отримано з рентгенівських даних. Ікосаедричні (hico) ГЦК-подібні кластери середнього розміру $N \sim 3500$ атомів створюються при $T = 1,5$ К. З підвищенням температури, вони ростуть завдяки частковому сплавленню. Для $T = 13$ К спостерігається суміш частинок ГЦК (деякі з дефектами, dfcc) та орторомбічних проміжних структур. Для $T = 40$ К, кластери в середньому зростають до $N \sim 65000$ атомів, і більшість зразка складається з частинок ГЦУ.

Для підгонки, яку показано на Рис. 2.14, R фактор дорівнював $R = 0,039$ для $T = 13$ К і $R = 0,063$ для $T = 40$ К. Типи структур та середні розміри кластерів показано на Рис. 2.16.

Таблиця 2.1 містить числові параметри решіток та відносний внесок цих структур. Поява декількох структур є природною для наших неоднорідних зразків, вони можуть відповідати станам матеріалу на різних етапах перетворення ГЦК у ГЦУ завдяки відмінностям в локальному виділенні енергії під час синтезу більших кластерів. Зазначимо, що структури з нефізичними параметрами у аналізі відсутні. Тоді, як енергії майже всіх кластерів o_2 (розраховані з використанням потенціалу Азіза [150]) наближаються до енергії плавлення, вони її не перевищують. Така ситуація відповідає стану досліджуваної системи, яка містить багато вільних поверхонь з відповідними поверхневими енергіями, які виділяються локально при сплавленні кластерів.

Розкид об'ємів елементарних комірок (5–10%), приведений у Табл. 2.1, узгоджується з діапазоном тисків, типових для ікосаедричних кластерів. У той час, коли представлені результати не виключають деяких інших невідомих механізмів трансформації від ГЦК до ГЦУ, схема o_2 забезпечує простий і задовільний опис експериментальних даних. Детальне теоретичне дослідження цього нового механізму безумовно представляло б інтерес, особливо в контексті відомого переходу від ГЦК до ГЦУ під тиском у RGS.

Рисунок 2.16 узагальнює результати цього аналізу. Спочатку при інжекції сумішей гелію з аргоном у надплинний гелій створюються ікосаедричні кластери, які містять 3500 атомів. Кластери складаються з фрагментів ГЦК, з'єднаних через двійники. При підвищенні температури від $T = 1,5$ К до 13 К кластери ростуть і система містить як ГЦК–частинки з дефектами пакування, так і проміжні структури, імовірно орторомбічні. При подальшому нагріванні до $T = 40$ К у більшості кластерів ($\sim 60\%$) відбувається повне перетворення у ГЦУ структуру. Середній розмір частинок становить ~ 65000 атомів при цій температурі. Результати, наведені на Рис. 13 (с), показують безсумнівний

перехід до абсолютно домінуючої ГЦУ структури, і вони практично не залежать від конкретної моделі, яка використовується для проміжної структури.

Таблиця 2.1. Параметри структур, які використовуються для підгонки дифракційних даних на Рис. 2.14. Структури o2a–o2h відповідають новій орторомбічній моделі “orthorhombic–2”, представлений в цій дисертації. Структури, позначені fcc*N*, є досконалыми кластерами ГЦК, які містять *N* атомів. Структури dfcc*N* – це кластери ГЦК з дефектами пакування деформаційного типу, див. [4] та [54] для деталей.

структура	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>x</i>	<i>z</i>	$V_{el\ cell}, \text{Å}^3$	Відносний внесок
13 К:							
o2a	3,598	7,461	5,398	–0,110	–0,077	144,9	0,341
o2b	3,532	7,484	5,318	–0,133	–0,077	140,6	0,156
o2c	3,354	7,486	6,115	–0,041	–0,078	153,5	0,062
fcc309	3,755	7,510	5,311	–0,250	–0,125	149,8	0,158
fcc28741	3,755	7,510	5,311	–0,250	–0,125	149,8	0,136
dfcc1787	–	–	–	–	–	149,8	0,147
40 К:							
hcp	3,808	6,595	6,218	0	–0,083	152,99	0,581
o2d	3,380	7,029	6,555	–0,092	–0,097	155,73	0,107
o2e	3,478	7,744	6,208	–0,249	–0,108	167,20	0,060
o2f	3,402	7,810	6,090	0,250	–0,125	161,81	0,057
o2g	3,662	7,591	5,402	–0,170	–0,090	150,17	0,056
o2h	3,530	6,841	6,605	–0,199	–0,111	159,50	0,040
dfcc2983	–	–	–	–	–	152,99	0,070
dfcc1787	–	–	–	–	–	152,99	0,029

Основним результатом цієї роботи є спостереження за трансформацією по суті ГЦК–частинок у ГЦУ кластери при зростанні кластерів від 3500 до 65000

атомів при низькому тиску (по суті, у вакуумі). Це узгоджується з теоретичними передбаченнями робіт [1, 3], і не співпадає з висновками робіт [61, 146], у яких для великих розмірів передбачалась структура ГЦК для великих розмірів. Якщо раніше повідомлялося про співіснування фаз ГЦК–ГЦУ в Kr і Xe, коли вони кристалізуються нижче $0,65 T_f$ (T_f – температура замерзання), то при низькому тискові [147] переходи ГЦК–ГЦУ раніше не спостерігалися в будь-яких RGS. У наших зразках зростання кластерів відбувається шляхом часткового сплавлення частинок при нагріванні. При цьому виділяється значна енергія – кластери розміром 10^4 атомів зберігають близько чверті енергії плавлення на своїй поверхні. Низька густина цієї системи запобігає легкому розсіюванню цієї енергії, що дає змогу більшості частинок, які беруть участь у плавленні, врешті – решт подолати енергетичний бар'єр ГЦК – ГЦУ. У цьому процесі проглядається великий енергетичний ландшафт, і, як спостерігається, можуть утворюватися високоенергетичні проміжні структури у експериментальних вимірах. Зростанню кластерів нічого не перешкоджає в більшості напрямків через низьку густину частинок. Важливо також, що в таких експериментах реалізуються умови, необхідні для досягнення рівноважного стану: достатня кількість енергії є доступною під час зростання кластерів, і відсутні просторові обмеження. Кінетика кристалізації, додаткова енергія, відсутність просторових обмежень є ключовими умовами для зростання і перетворень у RGS. Наші результати показують, що існуюча теорія [1, 3] правильно передбачає структури кластерів RGS, які включають до 10^5 атомів. Поверхнева атомна частка в цих кластерах, як і для менших кластерів, є значною, і існує необхідність дослідження ще більших кластерів, щоб зрозуміти, яку структуру мають мати об'ємні RGS. Такі дослідження мають значний потенціал для досягнення розуміння впливу різних факторів, які є важливими при рості RGS, а також для остаточного вирішення проблеми структури RGS.

Таким чином, у даній роботі було вивчено макроскопічні ансамблі початково слабо взаємодіючих нанокластерів аргону за допомогою

рентгенівської дифракції у низькому вакуумі та при підвищенні температури до 40 K і при зростанні кластерів до розмірів $N \sim 65000$ атомів [11]. Важливим є те, що отримані ізольовані нанокластери інертних елементів початково знаходяться у надплинному гелії, тобто в основному стані на відміну від експериментів з газовими струменями, які розширюються, де температура становить мінімум кілька десятків або навіть сотень градусів. В цій роботі за участю автора дисертації у міру зростання кластерів шляхом часткового сплавлення при нагріванні, їх структура перетворюється з істотно кубічної (ГЦК) до ГЦУ, згідно з теоретичним прогнозом, розглянутим у Розділі 1, оскільки розмір кластера наближається до $\sim 10^5$ атомів. Трансформація включає проміжні орторомбічні фази. Вони вказують на те, що кінетика росту та просторові обмеження можуть грати важливу роль у формуванні ГЦУ – структури об'ємних затверділих благородних газів, що все ще залишається не вивченим до кінця.

2.2.5. Стабільність ГЦК структури в залежності від температури

У попередніх підрозділах з'ясовано, що у реальному експерименті необхідно мати додаткові значні енергії для подолання немалих бар'єрів, які існують при перетворенні ГЦК структури на ГЦУ, і ці енергії виділяються саме при частковому (переважно поверхневому) плавленні просторово розділених кластерів аргону (див. підрозділ 2.2.4), які ущільнюються у процесі перетворення. У цьому підрозділі ми розглянемо теоретичні засади [10], розроблені автором дисертації, які пояснюють походження значних енергій, які є необхідними для перетворень між структурами, які розділяються значними бар'єрами, і можуть виділятися саме у ансамблях нанокластерів. Взаємодія атомів описується потенціалом Леннарда–Джонса, параметри якого було узгоджено з експериментальними даними.

Проблема поверхневого плавлення є вельми важливою і вивчається протягом досить тривалого часу, оскільки є пов'язаною не тільки з властивостями самих поверхонь, а також з поведінкою широкого класу

диспергованих або гранульованих матеріалів. Дійсно такі системи можуть зберігати відокремленість частинок всередині матеріалів лише за умов поверхневої стабільності кожної окремої частинки. І навпаки втрата такої стабільності є важливою для створення при, наприклад, пресуванні високопористих матеріалів з легкою вагою, але зі збереженням, а в деяких випадках покращенням різних механічних, електричних, хімічних, біохімічних та інших важливих властивостей матеріалів. Відомі численні застосування останнього ефекту від порошкової металургії до побутової хімії або при створенні ліків, коли дисперговані матеріали пресуються у формі таблеток або великих гранул з полегшеною розчинністю у організмах, або просто застосовуються у початковому вигляді як порошки.

В роботах [151–153] повідомлялося про експериментальні спостереження поверхневого плавлення у ряді речовин при температурах суттєво нижчих за температуру об'ємного плавлення. Теоретично ця проблема вивчалася в рамках самоузгодженого гармонічного наближення для простого кубічного кристалу [154] і для ГЦК [155]. Обчислення, виконані для поверхні Kr методами молекулярної динаміки [156], показали, що при деякій температурі $T < T_m^V$, суттєво нижчій за температуру плавлення T_m^V у об'ємі, порушується впорядковане розташування атомів на поверхні, і коефіцієнт дифузії наближається до його значення у рідині.

У роботі [10], виконаній автором дисертації, застосовується критерій плавлення, подібний у якійсь мірі (але не аналогічний) до запропонованого у піонерських роботах Герцфельда і Гепперт–Майер [157], а також Борна [158], які також розраховували граничну температуру стабільності об'ємної решітки у квазігармонічному наближенні. Як відомо, рівняння станів твердих тіл виявляють існування мінімуму на залежності тиску P від об'єму V при фіксованій температурі T , який означає розпад кристалу, оскільки при подальшому збільшенні об'єму $(\partial P/\partial V)_T$ стає позитивним, а система нестабільною. У роботі [157] температура мінімуму інтерпретується як точка

плавлення. Знайдені у роботах [157, 158] точки нестабільності дійсно виявилися близькими до температур об'ємного плавлення кристалів, які розглядалися. У роботі [10] автора дисертації похідна від вільної енергії F по об'єму V , а точніше по міжатомній відстані r з урахуванням залежності від r характеристичної температури, прирівнюється до нуля, що відповідає мінімуму F при нульовому тиску. У зв'язку з цим становило інтерес визначити абсолютні значення температур нестабільності на поверхнях реальних кріоцисталів Ne, Ar, Kr та Xe і порівняти їх з об'ємними величинами, отриманими у рамках інших підходів.

Спочатку розглянемо об'ємну задачу. У роботі [10] використовується ізотропна модель кристалу у квазігармонічному наближенні. При розгляді міжатомної взаємодії з застосуванням потенціалу Леннарда–Джонса вільну енергію бездефектного кристалу можна представити у вигляді

$$F = U(\alpha, \beta, r) + F_{\text{vib}} \quad (2.9)$$

або (у розрахунку на 1 атом)

$$F = 2\varepsilon \left[\alpha \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + 3\Theta \left\{ \frac{1}{2} \int_0^1 \omega \rho(\omega) d\omega + \frac{T}{\Theta} \int_0^1 \ln[1 - \exp(-\omega\Theta/T)] \rho(\omega) d\omega \right\}, \quad (2.10)$$

де $U(\alpha, \beta, r)$ – потенціальна енергія взаємодії атомів в кристалі; F_{vib} – коливальна вільна енергія; σ і ε – параметри потенціалу Леннарда–Джонса; r – відстань між найближчими сусідами, яка залежить від температури; Θ – характеристична температура кристалу; α і β – ґраткові суми, α відповідає відштовхуванню, а β притяганню (для атомів у об'ємі ГЦК кристалу $\alpha = 12,132$, $\beta = 14,454$ [121]); $\rho(\omega)$ – густина коливальних станів (частота коливань ω виражається у відносних до максимальної частоти одиницях).

У коливальній частині вільної енергії єдиною величиною, яка залежить від міжатомної відстані, є характеристична температура Θ (це ствердження передбачає, що усі частоти коливань при розширенні змінюються в однакове число разів). Використовуючи експериментальні значення характеристичної температури Θ_0 і рівноважної відстані r_0 між найближчими сусідами при $T = 0$ у

масивному кристалі, а також застосовуючи одну усереднену силову константу, пропорційну другій похідній від $U(\alpha', \beta', r)$ по r , для кристалічної решітки з атомів одного сорту маємо

$$\Theta(r) = \Theta_0 \left\{ \frac{\partial^2 U(\alpha', \beta', r)}{\partial r^2} / \left[\frac{\partial^2 U(\alpha', \beta', r)}{\partial r^2} \right]_{r=r_0} \right\}^{1/2}. \quad (2.11)$$

Тут $\alpha' = 12,059$ і $\beta' = 12,802$ [121] відносяться до показників ступеню r , які дорівнюють відповідно -14 і -8 , оскільки у цей вираз входять другі похідні по r від потенціалу взаємодії, тоді як ступені, які відповідають α і β , дорівнюють -12 і -6 . Пружні константи на поверхні відрізняються від об'ємних в силу різниці у числі сусідів і міжатомних відстанях у приповерхневій області та у об'ємі.

Таким чином,

$$\Theta(r) = \Theta_0 \left(\frac{x}{x_0} \right)^{1/6} \left[\frac{x(26\alpha'x - 7\beta')}{x_0(26\alpha'x_0 - 7\beta')} \right]^{1/2}, \quad (2.12)$$

де введено позначення $x = (\sigma/r)^6$ та $x_0 = (\sigma/r_0)^6$.

Щоб знайти шукані міжатомні відстані при різних температурах, похідна від вільної енергії F по міжатомній відстані r (з урахуванням залежності від r характеристичної температури) прирівнюється до нуля, що відповідає мінімуму F при нульовому тиску. В результаті отримуємо рівняння відносно x , яке зручно представити у вигляді

$$x = \frac{1}{2\alpha} \left\{ \beta - \frac{(7\Theta_0/2\varepsilon)(x/x_0)^{1/6}(13\alpha'x - 2\beta')}{[xx_0(26\alpha'x - 7\beta')(26\alpha'x_0 - 7\beta')]^{1/2}} \right\} \times \left[\frac{1}{2} \int_0^1 \omega \rho(\omega) d\omega + \int_0^1 \frac{\omega \rho(\omega) d\omega}{\exp(\omega\Theta/T) - 1} \right]. \quad (2.13)$$

При $T = 0$ для атомів у об'ємі кристалу $x = x_0$, завдяки чому

$$\frac{\Theta_0}{\varepsilon} = \frac{4x_0(\beta - 2\alpha x_0)(26\alpha'x_0 - 7\beta')}{7(13\alpha'x_0 - 2\beta')} / \int_0^1 \omega \rho(\omega) d\omega. \quad (2.14)$$

Після підстановки цього виразу у попереднє x буде дорівнювати

$$x = \frac{1}{2\alpha} \left\{ \beta - \frac{\zeta f_0 x^{1/6} (13\alpha'x - 2\beta')}{[x(26\alpha'x - 7\beta')]^{1/2}} \right\}, \quad (2.15)$$

де

$$\zeta = 1 + 2 \int_0^1 \frac{\omega \rho(\omega) d\omega}{\exp(\omega \Theta / T) - 1} / \int_0^1 \omega \rho(\omega) d\omega = \frac{f_x}{f_0}; \quad (2.16)$$

$$f_x = \frac{(\beta - 2\alpha x)[x(26\alpha'x - 7\beta')]^{1/2}}{x^{1/6}(13\alpha'x - 2\beta')}, \quad (2.17)$$

а f_0 те ж, що і f_x при $x = x_0$.

При обчисленні ζ було використано реальні спектри інертних газів Ne, Ar, Kr та Xe, відомі з [159], Θ_0 визначалася для максимальних частот тих же спектрів, r_0 – відомі зі структурних робіт [99] відстані між найближчими сусідами при $T = 0$ і параметр σ було знайдено з відповідності рішень для x відомій об'ємній залежності r цих затверділих газів при низьких температурах [99]. На Рис. 2.17 представлено обчислені і експериментальні значення r у об'ємі кристалічного аргону.

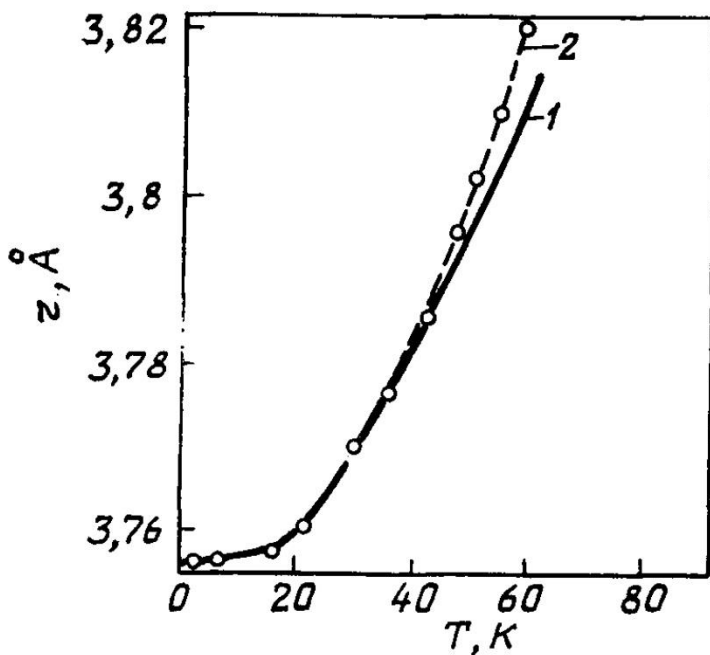


Рис. 2.17. Експериментальна (1) і обчислена (2, штрихова лінія) залежності відстаней між найближчими сусідами в аргоні від температури. Колами позначено залежність для ейнштейнівської моделі.

Значення σ , які отримано і використано у цьому дослідженні, представлено у Табл. 2.2, вони добре узгоджуються з літературними даними [99]. Другий параметр потенціалу ε у основне рівняння для x не входить, але може бути розрахований через Θ_0/ε (див. вище). Значення ε (Табл. 2.2), хоча і відрізняються від відомих для потенціалу Леннарда–Джонса [99], але є

близькими (за винятком неону) до глибини потенціальної ями для більш реалістичних потенціалів [159].

Таблиця 2.2. Параметри потенціалу Леннарда–Джонса, T_{\max} і T_m^V [99] для кристалів Ne, Ar, Kr та Xe.

Кристал	Реальний спектр			Ейнштейнівська модель*			T_m^V , К [99]
	σ , Å	ϵ , К	T_{\max} , К	σ , Å	ϵ , К	T_{\max} , К	
Ne	2,788	53,7	23,2	2,788	50,9	25,1	24,6
Ar	3,405	151,6	79,8	3,405	146,3	83,5	83,8
Kr	3,641	212,0	112,9	3,641	205,1	116,9	116,0
Xe	3,964	306,9	163,5	3,964	297,3	168,2	161,4

*У потенціальній енергії враховано усіх сусідів, а в F_{vib} лише найближчих.

Обчислення показали, що основне рівняння для x (див. вище) може мати рішення лише у обмеженому інтервалі температур від нуля до деякої максимальної величини T_{\max} , причому рішень два: одне відповідає мінімуму вільної енергії і буде розглядатися далі, а друге – максимуму F (розглядаються лише рішення, які відповідають дійсним x і Θ).

Залежність $(\partial^2 F / \partial r^2)_{r=r(T)}$ від температури представлено на Рис. 2.18. Ця величина падає до нуля при $T = T_{\max}$, що відповідає деякому критичному значенню r_{\max} .

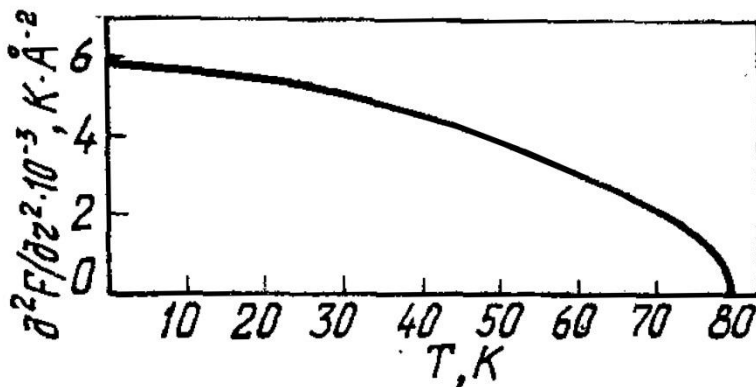


Рис. 2.18. Температурна залежність другої похідної від вільної енергії кристала аргону по міжатомній відстані r .

Виявилось, що значення T_{\max} дуже близькі до відомих [99] температур плавлення T_m^V кристалів, які розглядаються (див. Табл. 2.2).

При наближенні до T_{\max} спостерігається значний спад $\Theta(r)$ (див. вираз вище). Температурний хід відношення цієї величини до її значення при $T = 0$ виявився досить близьким до змін у залежності від температури відносних (до значень при $T = 0$) швидкостей звуку – подовжнього у випадку Ne [160] і поперечного для Ar [161]. Разом з тим отримані у цій роботі температурні зміни характеристичної температури ксенону відносно значення останньої при $T = 0$ суттєво менші за виявлені зміни [162] цієї величини при дослідженні товстих шарів Хе методом дифракції повільних електронів, що можливо пов'язано зі значним послабленням міжатомної взаємодії на поверхні ксенону. Важливо підкреслити, що $\Theta(r)$ при T_{\max} зберігає кінцеве і достатньо велике за абсолютною величиною значення.

Подальші обчислення дали змогу встановити, що застосування замість реальних спектрів ейнштейнівської моделі, як виявилось, лише незначною мірою впливає на результат обчислень. Замість Θ_0 у цьому випадку повинна використовуватись величина $\Theta_0^e = \langle \omega \rangle \Theta_0$, де $\langle \omega \rangle$ – середня по реальному спектру частота коливань (у відносних до максимальної частоти одиницях). На Рис. 2.17 колами позначено розрахунки відстаней між найближчими сусідами у решітці аргону для ейнштейнівської моделі. При цьому величина T_{\max} відрізняється від обчисленої для реального спектру лише на 0,4 К. Крім того, було встановлено, що врахування взаємодії тільки найближчих сусідів у коливальній частині вільної енергії лише незначною мірою впливає на результат обчислень, що здається природним, якщо взяти до уваги малі відхилення ґраткових сум α' і β' від числа найближчих сусідів, рівного 12. У той же час розгляд тільки найближчих сусідів у потенціальній енергії у рамках запропонованого підходу веде до значної невідповідності параметрів потенціалу взаємодії (для Ar у цьому випадку $\varepsilon = 237$ К!) і до суттєво занижених T_{\max} . Крім того, врахування взаємодії тільки найближчих сусідів у

потенціальній енергії приводить до того, що зникають ефекти, пов'язані зі статичною релаксацією кристалічної решітки у приповерхневій області, які відіграють провідну роль у поведінці атомів поблизу поверхні при $T = 0$. При підвищенні температури ці ефекти також дають помітний внесок у поверхневі характеристики, які залежать від температури. Зауважимо, що статична релаксація виникає через те, що притягання діє на значно більших відстанях порівняно з відштовхуванням, і відсутність у розрахунках других і більш далеких сусідів спричиняє послаблення притягання у відповідній області кристалу, а врахування тільки найближчих сусідів виключає можливість виявити цей ефект.

У зв'язку з останніми зауваженнями усі наступні обчислення було виконано в рамках ейнштейнівської моделі, причому в потенціальній енергії враховано взаємодію з усіма сусідами, а в коливальній частині F – лише з найближчими.

Далі розглянемо поверхневу задачу. Згідно з результатами багатьох теоретичних робіт, в кристалах, взаємодія у яких задовільно описується за допомогою парних потенціалів, зміни різних характеристик, включаючи міжатомні відстані у поверхневій області, є найбільш суттєвими у перших двох шарах та між ними. В глибших шарах ці зміни набагато менші. З урахуванням цих обставин у задачі, яка розглядається, припускається, що міжатомні відстані змінюються лише у першому шарі та між першим та другим. Глибше такі відстані вважаються рівними їх об'ємним значенням.

Розглядається поверхнева площина (100) ГЦК кристалу, атоми в якій мають вісім найближчих сусідів, розділених порівну між першою та другою площинами. З огляду на той факт, що міжатомні відстані на поверхні не перевищують 4 % відносно об'єму у всьому температурному інтервалі, у запису потенціальної енергії використовуються ґраткові суми для незбуреної решітки.

З повної потенціальної енергії кристала з поверхнею записуємо лише ту її частину, яка залежить від r_s (у розрахунку на 1 атом):

$$U_S = 2\varepsilon[\alpha_S(\sigma/r_S)^{12} - \beta_S(\sigma/r_S)^6], \quad (2.18)$$

де $\alpha_S = 6.054$; $\beta_S = 6.968$ – поверхневі граткові суми; r_S – відстань між найближчими сусідами на поверхні (вплив поверхні на третій і глибші шари не розглядається).

У коливальній поверхневій вільній енергії F_{vib}^S враховуються лише найближчі сусіди (у розрахунку на 1 атом):

$$F_{\text{vib}}^S = \frac{3}{2}\Theta_1 \left[\frac{1}{2} + \frac{T}{\Theta_1} \ln(1 - e^{-\Theta_1/T}) \right] + \frac{3}{2}\Theta_2 \left[\frac{1}{2} + \frac{T}{\Theta_2} \ln(1 - e^{-\Theta_2/T}) \right], \quad (2.19)$$

де

$$\Theta_1 = \Theta_0 \left(\frac{x_S}{x_0} \right)^{1/6} \left[\frac{2x_S(26x - 7)}{3x_0(26x_0 - 7)} \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

описує коливання атомів першої площини, а

$$\Theta_2 = \Theta_0 \left[\frac{x_S(26x_S - 7)/r_S^2 + 2x(26x - 7)/r^2}{3x_0(26x_0 - 7)/r_0^2} \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

відноситься до коливань у другій площині; $x_S = (\sigma/r_S)^6$, $x = (\sigma/r)^6$.

Мінімізація вільної енергії по r_S (що також відповідає $P = 0$), як і у об'ємному випадку, приводить до рівняння для $r_S(T)$:

$$\frac{\sqrt{2}(\beta_S - 2\alpha_S x_S)[x_S(26x_S - 7)]^{1/2}}{x_S^{1/6} f_0(13x_S - 2)} = 1 + 2 \left(e^{\frac{\Theta_1}{T}} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + 2 \left(e^{\frac{\Theta_2}{T}} - 1 \right)^{-1} \right] \left[1 + 2 \left(\frac{x}{x_S} \right)^{4/3} \frac{(26x - 7)}{(26x_S - 7)} \right]^{-1/2}, \quad (2.22)$$

де r – залежна від температури міжатомна відстань у об'ємі визначається так, як описано для об'ємного випадку. f_0 має те ж значення, що і для об'єму. Спільне рішення останніх трьох рівнянь (2.19) – (2.22) дає змогу встановити залежність $r_S = r_S(T)$, характеристичні температури Θ_1 і Θ_2 та інші величини в рамках ейнштейнівської моделі. В Табл. 2.3 наведено значення релаксації решітки Δ – відносного збільшення міжатомних відстаней на поверхні при $T = 0$. Для Ne, Ar, Kr ці значення відрізняються від статичної релаксації $\Delta_{\text{stat}} = 0,006$, яка є однаковою для усіх кристалів, які розглядаються. Така відмінність є обумовленою впливом нульових коливань. Табл. 2.3 містить також дані про

характеристичні температури Θ_1 , Θ_2 та відстані при $T = 0$ між найближчими сусідами r_s на поверхні (r – відповідні міжатомні відстані у об’ємі [99]).

Як і у об’ємному випадку, (спільне) рішення трьох рівнянь (2.19) – (2.22) існує у обмеженому інтервалі температур до T_{\max}^S , яка виявилася суттєво нижчою за відповідну величину у об’ємі. Абсолютні і відносні (до T_{\max}) значення поверхневої температури нестабільності T_{\max}^S наведено у Табл. 2.3.

Оскільки вільна енергія рідкої фази у цій роботі не розглядалася, то стверджувати однозначно, що температура квазігармонічної нестабільності є ідентичною температурі плавлення, не зовсім коректно. Однак та обставина, що у об’ємному випадку ці температури мало відрізняються одна від іншої, дозволяє сподіватися, що принаймні точки нестабільності і плавлення є дуже близькими. Тому T_{\max}^S може бути практично ототожнена з поверхневою температурою плавлення.

Таблиця 2.3. Поверхневі характеристики кристалів Ne, Ar, Kr та Xe.

Кристал	Δ_{stat}	T = 0						T_{\max}^S	T_{\max}^S/T_{\max}
		Δ	$r_s, \text{Å}$	$r^*, \text{Å}$ [99]	Θ_1, K	Θ_2, K	Θ_0^e, K		
Ne	0,006	0,013	3,197	3,157	36,6	49,6	51,9	17,8	0,71
Ar		0,008	3,785	3,755	48,8	63,0	64,6	63,2	0,76
Kr		0,007	4,019	3,992	36,9	47,2	48,2	90,2	0,77
Xe		0,006	4,364	4,336	31,8	40,6	41,4	131,2	0,78

* Отримано екстраполяцією до $T = 0$

В рамках запропонованого підходу можна також обчислити середньоквадратичні амплітуди зміщень $\langle u^2 \rangle$ атомів від $T = 0$ до T_{\max} . Відношення $\langle u^2 \rangle / r_{\max}$ при температурі нестабільності становило 11 – 13 % у об’ємному випадку та 14 – 15 % для поверхні, що добре узгоджується з критерієм плавлення Ліндемана.

Таким чином, розгляд розширення кристалів Ne, Ar, Kr та Xe в об'ємі і на поверхні методом мінімізації повної вільної енергії Гіббса показав, що нестабільність на поверхні виникає при температурах, які складають 0,71; 0,76; 0,77 і 0,78 відповідно від об'ємних температур їх нестабільності. Ці висновки пов'язано з суттєвою різницею у вільних енергіях на поверхні і у об'ємі. Ця різниця в енергії може бути виділеною при сплавленні кластерів, які формують ансамблі. Тому при досягненні температури поверхневої нестабільності сплавлення значно полегшується, оскільки крім виділеної енергії має місце акомодация кластерів між собою через розплавлені плівки на поверхнях окремих кластерів. Виділена енергія сприяє також перетворенням між структурами, відокремленими значними потенціальними бар'єрами.

2.3. Втрата стабільності кластерів дейтерію у надплинному гелії

У попередніх підрозділах ми детально розглянули структурні особливості формування класичних кластерів затверділих газів, пов'язані з їх енергетикою, а також умови їх структурних трансформацій, спричинених або варіаціями розміру кластерів, або нестабільністю кластерних границь. У першому випадку власне трансформація не відбувається, а йдеться про формування кластерів з різною структурою з початкової мобільної переважно рідкої фази в залежності від числа атомів або молекул у кластері. Це пов'язано з дуже великими бар'єрами, подолання яких є необхідним для перебудови класичних кластерів у звичайному сенсі. У другому випадку дійсно йдеться про трансформацію реальних кластерів (аргону), коли при нагріванні ізольованих і просторово розосереджених кластерів відбувається перехід між ГЦК і ГЦУ, який хоча і пов'язано з бар'єрами, але все ж таки він відбувається завдяки значній енергії, яку було накопичено на поверхні малих кластерів і виділено при їх спонтанному рості. З квантових кристалів досі згадувався лише твердий гелій у зв'язку з ОЦК–ГЦУ переходом, який, як відомо, є притаманним цьому кристалу при підвищених тисках і пов'язаним згідно з нашими оцінками з можливою делокалізацією атомних позицій у проміжній структурі.

У цьому підрозділі ми розглянемо інший квантовий кристал – твердий дейтерій у вигляді матеріалу, диспергованого у нанорозмірному діапазоні, який теж отримувався методом інжекції розбавлених сумішей гелію з домішками дейтерію у надплинний гелій [12].

Техніка інжекції у надплинний гелій струменів газоподібного гелію, розбавленого домішками, відома з 1970-х [94], і є унікальним методом вирішення проблеми створення ізольованих кластерів [4, 53, 54, 95–97, 163]. Відокремлені кластери, як вже описувалося у підрозділі 2.2.4, ростуть завдяки коалесценції домішкових атомів або молекул з подальшим їх затвердінням та термалізацією в парі гелію. При введенні у надплинний гелій вони стабілізуються завдяки низьким температурам, швидкому відведенню тепла через надплинний гелій, а також завдяки покриттю одним або двома шарами атомів гелію, які відокремлюють кластери один від одного [96]. Запропоноване у цьому підрозділі дослідження присвячено вивченню інтригуючих процесів, які спостерігаються при наближенні до λ точки в ансамблях кластерів дейтерію, занурених в надплинний гелій із застосуванням малокутового квазіеластичного нейтронного розсіювання, яке супроводжується точним аналізом дифракційних даних, виконаних автором дисертації.

Експерименти проводились на спектрометрі D22 у Греноблі (Франція), з застосуванням методології підготовки зразків, описаної в [163]. Прослідкуємо коротко за еволюцією інжектваного матеріалу. Середня густина домішок у зразках, вироблених цим методом, зазвичай становить 0,1 – 2 % від густини об'ємного домішкового матеріалу, і, як правило, зразки в цілому зберігають свою форму і виглядають стабільними при підвищеній температурі поза рідким гелієм за винятком деяких матеріалів, подібних до дейтерію, який вивчався у цій роботі. Досліджувалася стабільність відносно підвищення температури домішково–гелієвих зразків, отриманих з наночастинок дейтерію в надплинному гелії в інтервалі температур 1,65 – 2,17 К. Зразки були подібними до гелю і вирощувалися при температурі нижчій, ніж 1,7 К. Схематичний ескіз

експериментального апарату, а також типовий вигляд отриманого зразка показано на Рис. 2.19.

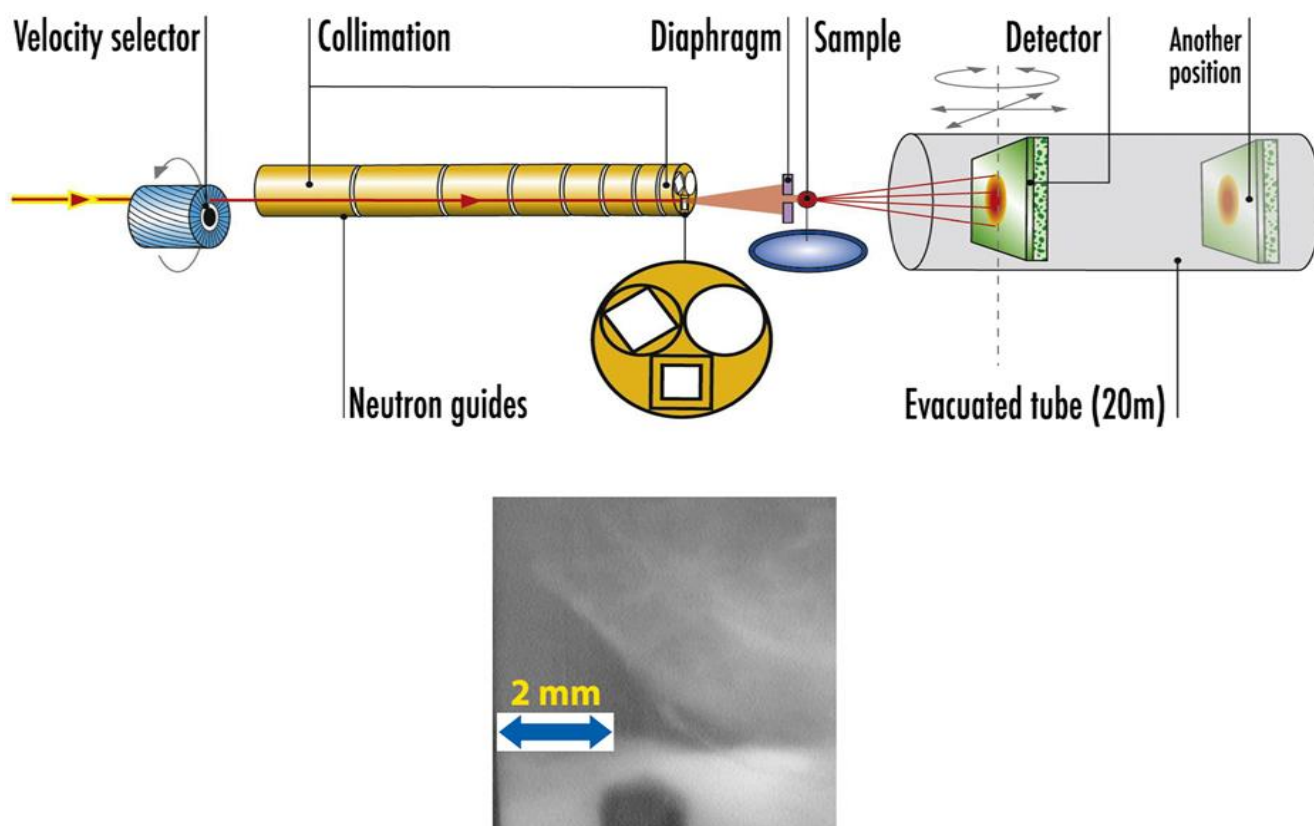


Рис. 2.19. Схематичний ескіз експериментального апарату (зверху) та типовий знімок зразка D_2 (внизу).

Зразки виготовляли з використанням спеціалізованого оптичного кріостату, побудованого саме для приготування зразків такого типу та їх нейтронних досліджень *in situ* [97]. Серед усіх класичних приладів з малими кутами нейтронного розсіювання з постійною довжиною хвилі, D22 має найбільший потік в діапазоні довжин хвиль від 0,45 до 4 нм. D22 має також найбільший за площею мультidetектор (^3He) з усіх малокутових інструментів розсіювання (в межах активної площі 1 м^2) з розміром пікселів $0,8 \times 0,8 \text{ см}^2$. Кожна трубка має мертвий час 2 мксек. Детектор рухається всередині вакуумної трубки шириною 2,5 м і довжиною 20 м, забезпечуючи відстань від зразка до детектора від 1,1 м до 17,6 м. D22 таким чином охоплює загальний

діапазон векторів розсіяння Q від 4×10^{-4} до $0,44 \text{ \AA}^{-1}$. Положення центру пучка нейтронів було на висотах $h = 44, 36, 26, 16, 6$ мм від дна мензурки зі зразком. Розмір нейтронного пучка становив 10×10 мм². Результати дослідження розсіювання нейтронів на зразках D_2 у діапазоні температур від 1,676 до 2,135 К при $h = 6$ мм представлено нижче.

Спостерігалось, що зразки у рідкому гелії можуть існувати у повному досліджуваному діапазоні температур. Якщо екстрагувати зразки над рівнем рідини, залишивши їх лише в парі гелію, зразки починають руйнуватися, якщо температура вища, ніж 1,8 К. Розпад такого зразка супроводжується накопиченням порошку на дні, об'єм якого був на два порядки менше об'єму первинного зразка. Якщо над рівнем рідини витягувалася лише частка зразка, то лише ця частка розпадалася, тоді як інша частина залишалася зовні незмінною. Ці спостереження висвітлюють обмеження щодо формування зразків диспергованих домішок в експериментальній комірці, яка мала діаметр 26 мм. Насправді молекули домішок скупчуються разом у парі вище надплинного HeII; і прозорі (для видимого світла) зразки утворюються на поверхні розділу рідина–пара. Отримана плівка гелю повільно рухається вниз в рідкий He. Якщо вхідний потік газу занадто швидкий, плівка може перекрити всю поверхню над рідиною, різко зменшуючи теплообмін на межі розділу. Тому температура на поверхні рідини стає занадто високою, і гель не може далі утворюватися.

Експериментальні малокутові дифрактограми представлено на Рис. 2.20. Внески криостата, а також рідкого гелію в сумарному сигналі віднімаються. Незважаючи на великий розкид експериментальних точок всі дані розділяються на дві чіткі групи, тобто при нижчих температурах залежності інтенсивностей дифракції від Q майже збігаються, а при $T > 1,94$ К можна спостерігати сильну тенденцію кривих загинатися вгору з Q при підвищенні температури. Цей факт виявився дуже важливим для точного аналізу, описаного далі і дав змогу знайти цікаві тенденції в поведінці системи.

На Рис. 2.20 показано експериментальні дифрактограми, які записано для діапазону малих кутів в експерименті з розсіювання нейтронів. Вони порівнюються із результатами розрахунків за допомогою процедури підгонки, докладно описаної нижче.

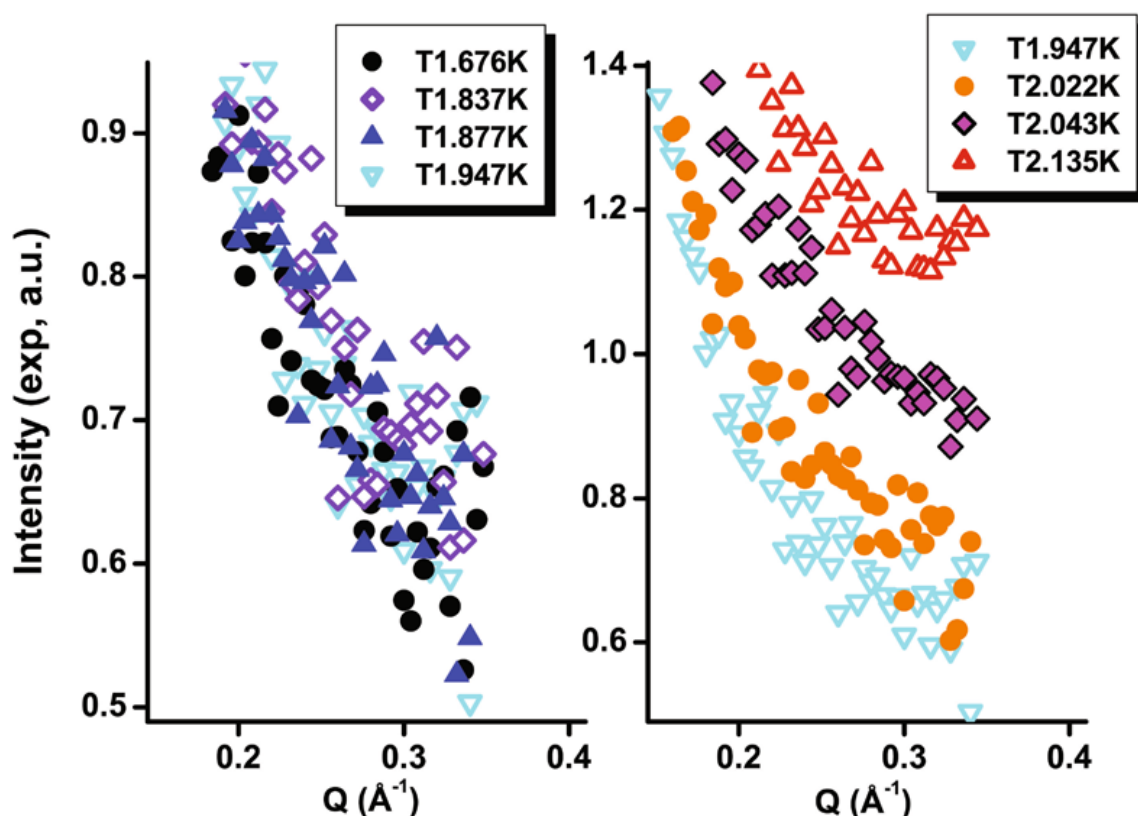


Рис. 2.20. Експериментальні квазіеластичні малокутові дані розсіювання нейтронів, які отримано в залежності від вектору розсіювання Q при різних температурах

Інтенсивність дифракції (на 1 молекулу) для будь-якого кластера, що містить N молекул, розраховується із застосуванням рівняння Дебаю [98]

$$I_N = \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) \left[\frac{1}{1-p} + 2N^{-1} \sum_{k>n} \frac{\sin(QR_{kn})}{QR_{kn}} \right]. \quad (2.23)$$

У цій формулі підсумування ведеться по всіх парах $k > n$ молекул кластера, які розділено відстанню R_{kn} . k і n – номер молекул, Q – вектор розсіювання, для середньоквадратичних зміщень $\langle u^2 \rangle$ молекул ми використовуємо їх об'ємні значення, p – частка молекул, які є вільними, тобто не прив'язаними до

жодного кластера. Експериментальна інтенсивність, яка є суперпозицією інтенсивностей окремих кластерів та одиничних молекул, порівнюється з обчисленою функцією в загальному вигляді

$$I_{\text{calc}} = A \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) \left[\frac{1}{1-p} + 2 \sum_N w_N \left(\sum_{k>n} \frac{\sin(QR_{kn})}{QR_{kn}} \right)_N \right]. \quad (2.24)$$

Підсумування за N означає, що ми розглядаємо всі найбільш імовірні (тобто найбільш енергетично вигідні) кластери з їх специфічними структурами [1, 61] та $\sum_N w_N = 1$, тобто через w_N ми позначаємо частку кожного конкретного кластеру в розсіяній інтенсивності. Тут A , w_N ; p – параметри підгонки, які використовувалися для досягнення найбільшої близькості експериментальної I_{exp} та обчислюваної I_{calc} інтенсивностей. Формально ця процедура була здійснена шляхом мінімізації фактору достовірності

$$R = \frac{\sum_Q |I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}|}{\sum_Q (I_{\text{exp}} + I_{\text{calc}})} \quad (2.25)$$

у той же спосіб, як це робилося раніше [4, 5] відносно усіх параметрів підгонки. Підсумування проводилось за всіма рівновіддаленими значеннями Q з кроком $0,01 \text{ \AA}^{-1}$.

Найбільш вірогідними для найменших розмірів [1, 61] розглядалися ікосаедри (ісо) та так звані гексагональні ікосаедри (hісо) (див. Рис. 2.21). Вони відрізняються один від одного за способом утворення верхнього шару, тобто молекули розміщено в ісо в ГЦК або в hісо в ГЦУ позиціях щодо наступного глибшого шару. Такі структури є найбільш енергетично вигідними для кластерів з розмірами $N \leq 2000$ молекул (див. Розділ 1), і їх було дійсно виявлено при застосуванні подібної експериментальної методики [4]. Для більших розмірів найбільш вигідними є декаедри (dec) (Рис. 2.21) до 10^5 молекул [1, 61]. Перевага таких структур відносно кластерів ГЦК або ГЦУ досягається завдяки специфічному формуванню їх зовнішніх шарів з домінуючими (111) поверхневими площинами, які мають найвищу енергію зв'язку серед інших можливих кристалографічних варіантів. Вищезгадані

кластери ico і dec мають осі симетрії п'ятого порядку із притаманними деформаціями, які виникають навколо цих осей. Такі деформації зростають із розміром, що робить ico і dec невідповідними при деяких критичних значеннях N і призводить до перетворення у залежності від розміру в структури, типові для безкінечних кристалів. Для розрахунків дифрактограм, властивих дуже великим кластерам, які складаються з часток мільйона або більше мільйона молекул ми використовували відповідні екстраполяції.

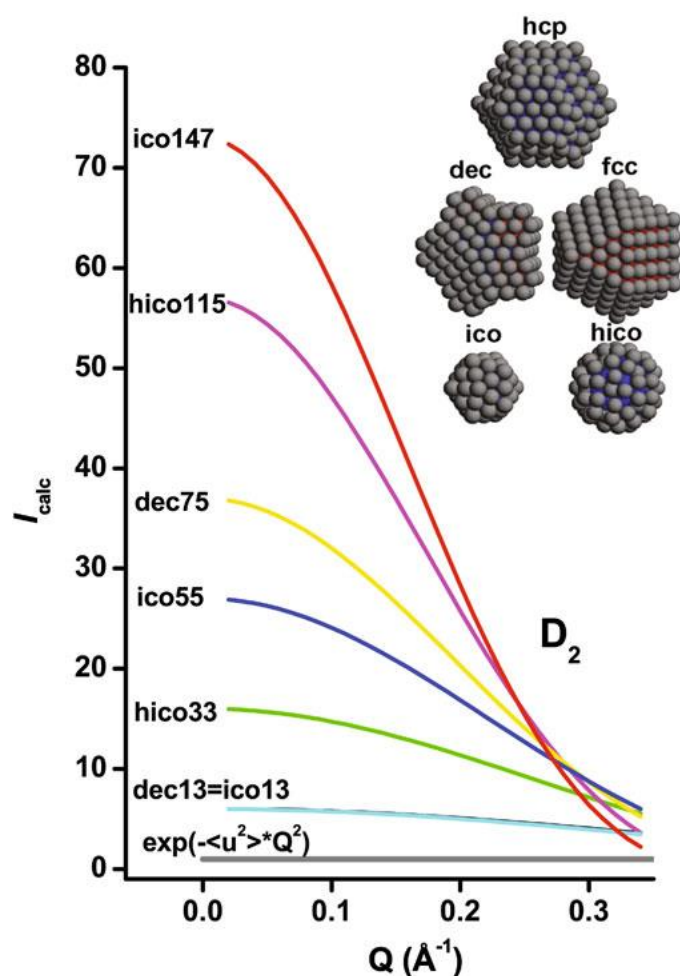


Рис. 2.21. Приклади типових обчислених дифрактограм для найменших кластерів та структур, найбільш енергетично вигідних в залежності від їх розміру. Розміри виражаються числами молекул в кожному конкретному кластері.

Приклади розрахункових дифрактограм для малих кластерів наведено на Рис. 2.21, і можна бачити, що навіть у малокуттовому випадку присутність кластерів з різними структурами та розмірами можна виявити в експерименті через специфічні залежності інтенсивностей від Q . Ми також показуємо на цьому малюнку коефіцієнт Дебая–Валлера як функцію Q (найнижча крива),

який також пов'язано і з доданком у формулі (2.24) (див. вище), відповідальним за внесок p вільних молекул.

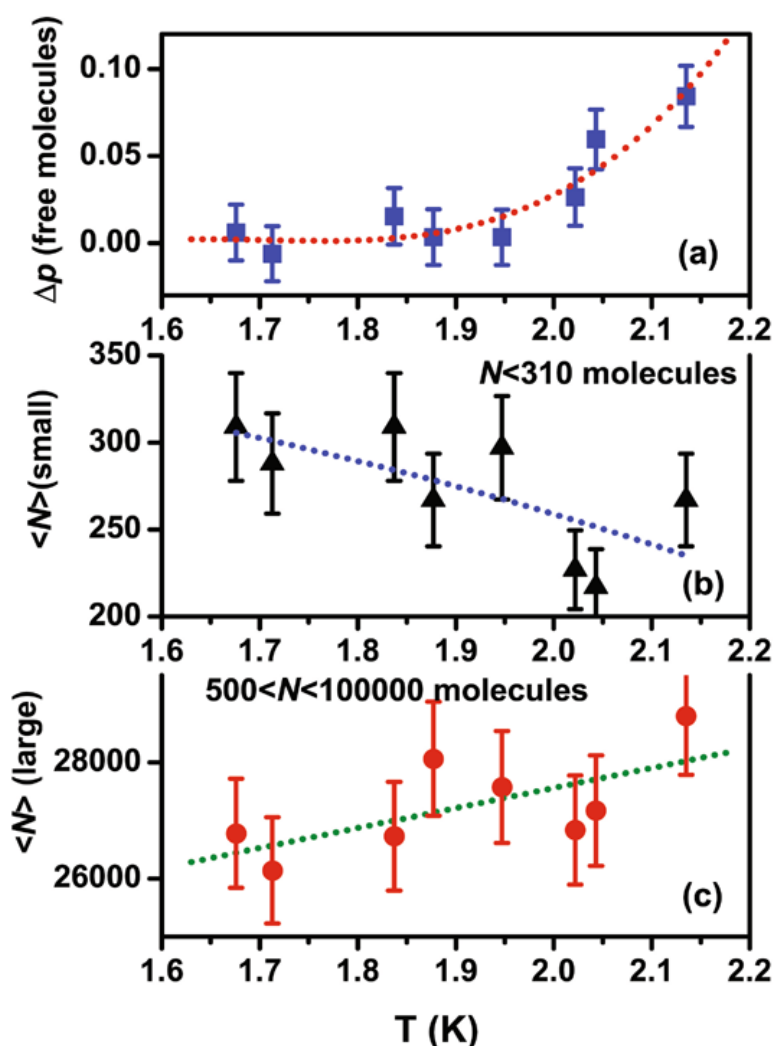


Рис. 2.22. Залежність від T внеску вільних молекул (верхній графік). Зменшення середнього розміру малих кластерів ($N < 310$ молекул) (середній графік). Зростання середніх розмірів великих кластерів ($500 < N < 100000$ молекул) з температурою (нижній графік).

Застосовуючи описаний вище метод, було виявлено розподіл кластерів за розміром для всіх експериментальних дифрактограм. Поряд із внеском дуже великих фрагментів, які містять більше мільйона молекул, ми виявили відтворену популяцію кластерів з $N \leq 100000$ молекул. Кластерів дейтерію з розмірами $N < 100$ молекул не було виявлено; імовірно вони є нестабільними. Температурна поведінка дуже великих кластерів не виявляє ніякої цікавої еволюції і надалі не обговорюється. Наші розрахунки щодо кластерів з $N \leq 100000$ молекул узагальнено на Рис. 2.22. Найцікавішою є поведінка внеску p вільних молекул, який представлено як різницю p порівняно з початковим

станом, коли досліджувались щойно підготовлені зразки (див. верхній графік). Ця залежність виявляє сильну тенденцію до зростання кількості вільних молекул, коли ми наближаємось до λ точки. Зменшення (на $\sim 1/3$) середнього розміру малих кластерів з числом молекул $N < 310$ (середній графік) пояснює появу вільних молекул. Здається імовірним, що завдяки поверхневій нестабільності (див., наприклад, [10]) маленькі кластери, втрачаючи поверхневі молекули, стають нестабільними, досягаючи критичного найменшого розміру ~ 100 молекул (розміри $N < 100$ молекул 'не спостерігаються' в нашому аналізі). Їх розпад призводить до додаткової популяції одиничних молекул, показаної на верхньому графіку. Великі кластери ($500 < N < 100000$ молекул) в середньому трохи виростають (на ~ 7 відсотків) з температурою, очевидно внаслідок коалесценції та адсорбції одиничних молекул на їх поверхнях (нижній графік).

Спостережувані ефекти могли б бути загальним явищем, властивим багатьом іншим видам, якби досліди проводились при температурі щонайменше на кілька градусів вище. Добре відомо, що у вакуумі ($\sim 10^{-6}$ Торр) тонкі плівки дейтерію (що формуються з осаджених частинок з $N > 3000$ молекул) стають нестабільними при $T \geq 6,5$ К. Але ми спостерігали сильні ефекти нестабільності у малих (з $N < 300$ молекул) кластерах при $T \leq 2$ К. Як можливу причину слід згадати присутність надплинного гелію, взаємодія якого з поверхнями малих кластерів дейтерію може призвести до втрати їх стабільності. Також не слід виключати зв'язок цього ефекту з великими нульовими коливаннями молекул дейтерію, які можуть бути причиною нестабільності кластерів розміром меншим за 100 молекул навіть у основному стані та спричиняти розпад кластерів трохи більшого розміру навіть при незначних підвищеннях температури.

Таким чином у цьому дослідженні кластери дейтерію, занурені в надплинний гелій, вивчалися методом малокутового квазіеластичного розсіяння нейтронів. Інтенсивності дифракції демонструють дуже сильну зміну характеру залежності від вектору розсіяння при температурі вище 1,95 К але нижче λ точки. Отримані дані супроводжувалися точним аналізом

інтенсивностей дифракції, виходячи з припущення, що кластери з різними розмірами та структурою, а також окремі молекули можуть давати загальний внесок у дифракційну картину з їх особливими різними відносними вагами. Було виявлено, що невеликі кластери з числом молекул $N < 300$ інтенсивно зменшуються в розмірах і розпадаються при наближенні до λ точки, що є доказом нестабільності найменших кластерів дейтерію при $1,95 < T < 2,17$ К. Цей розпад продукує велику популяцію вільних молекул дейтерію, які утворюються всередині надплинного ^4He нижче λ точки і приєднуються до кластерів більшого розміру, спричиняючи їх зростання. Залишається відкритим питання, чи цей ефект є пов'язаним з нестабільністю кластерів дейтерію таких розмірів завдяки нульовим коливанням у стані, близькому до основного, або є наслідком взаємодії малих кластерів дейтерію із надплинним гелієм. Подальші експерименти, які включатимуть також вимірювання вище λ точки, є необхідними для з'ясування справжньої природи цих явищ, що також потребує теоретичного обґрунтування.

2.4. Особливості отримання рівноважних структур та квазіаморфних станів у конденсатах молекулярного закису азоту

У попередніх підрозділах було розглянуто найбільш енергетично вигідні, а також рівноважні структури, які формуються у кластерах та кристалах інертних газів, і з'ясовано, що існують певні обмеження щодо можливості спостереження у експерименті структур, які відповідають мінімуму енергії і дійсно є рівноважними структурами. Такі проблеми 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 або кристалів. Зокрема перехід між структурами ГЦК і ГЦУ у кристалах дуже важко реалізувати на практиці через великі бар'єри, які утворюються з певних причин на стадії росту і відмежовують ці дві структури. Такою причиною є перевага БЗЧ с осями симетрії п'ятого порядку, які складаються з ГЦК фрагментів, але певним чином з'єднаних один з одним, і тому в експерименті часто

ідентифікуються як просто ГЦК. А ГЦУ має реалізуватися згідно з теоретичним прогнозом лише при розмірах кластерів $\sim 10^5$ атомів, що підтверджено у експерименті на кластерах аргону, початково занурених у надплинний гелій і стабілізованих у такий спосіб. Тільки завдяки великим виділенням енергії, яку накопичено на поверхнях малих кластерів, вдалося отримати практично повністю реалізований ГЦК–ГЦУ перехід у ансамблях попередньо відокремлених кластерів аргону [11]. Походження енергії підтверджено розрахунками автора дисертації поверхневої нестабільності при температурах, значно нижчих за температуру плавлення [10]. Суттєвими висновками цих спостережень є два дуже важливі факти. По–перше, ГЦУ структура є дійсно переважною з енергетичної точки зору для великих кристалів інертних елементів навіть при низькому тиску навколишнього середовища, як і передбачає теорія, незважаючи на довготривалі дебати з цього приводу. А по–друге, значні бар'єри можна подолати лише при наявності у системі значних енергетичних виділень саме під час і за умови формування найбільш енергетично вигідних структур.

Ці висновки повною мірою можна застосувати до іншого об'єкту – кристалічного закису азоту, який складається з лінійних, але асиметричних молекул, розгляду тонких конденсованих плівок якого присвячено цей підрозділ. Цей об'єкт додатково цікавий тим, що нецентральна взаємодія відіграє суттєву або навіть вирішальну роль у формуванні твердих станів цього об'єкту, що проявляється зокрема у зміні симетрії кристалу, наприклад, при переорієнтації кінців молекули [164], що у свою чергу пов'язується зі значними енергетичними бар'єрами. Такі бар'єри у цьому дослідженні запропоновано долати завдяки конденсації газу саме в температурних інтервалах, в яких очікується поява нової фази, яка не може бути спостережена, якщо приготування здійснено за межами відповідного інтервалу через великі бар'єри, необхідні для переорієнтацій молекул. Ці обставини, як буде видно з подальшого викладення, створюють умови для формування широкого спектру аморфних і кристалічних станів і структур, які можуть після додаткового

вивчення відповідних механізмів бути передбаченими і цілеспрямовано створеними.

2.4.1. Загальні відомості про кристалічний закис азоту

Кріокристали – це добре відомі модельні об'єкти та найбільш придатні кандидати для перевірки багатьох загальних (пов'язаних із твердими речовинами) теоретичних або експериментальних задач. В даному розділі дисертації розглянуто кластери закису (оксиду) азоту. Кристал N_2O складається з молекул, які є лінійними, але асиметричними (N–N–O). Протягом досить довгого часу було прийнято вважати [99], що в кристалічному стані N_2O існує лише в орієнтовно впорядкованій фазі $Pa3$ з чотирма підрешітками, молекули в кожній з яких орієнтовано вздовж просторових діагоналей елементарної кубічної комірки.

Теоретичні передбачення [99, 164, 165] стосовно того, що наявність асиметрії молекул в закису азоту та дипольної взаємодії може бути причиною низькотемпературного фазового переходу (приблизно при 11 К), в результаті чого має формуватися додатковий порядок молекул «голова–хвіст» в кристалічній структурі $P2_13$, не підтвердився при дослідженні зразків, приготовлених при значно вищих температурах [166, 167], ніж передбачена точка переходу $T = 11$ К у нову впорядковану фазу $P2_13$ [164, 165]. У випадку якщо кристал N_2O перетворювався з $Pa3$ на $P2_13$, великі молекули N_2O мали б обертатися, змінюючи свою орієнтацію у протилежний бік, долаючи великі потенціальні бар'єри.

Для порівняння слід нагадати, що ніякого кристалічного перетворення не очікувалося і не спостерігалось при низьких температурах у двоокису вуглецю CO_2 , який є майже повним симетричним (O–C–O) аналогом N_2O (відносно розміру молекул, енергії та кристалічних параметрів).

У роботі [164], застосовуючи метод Монте – Карло, автори передбачили перехід не лише до найкращим чином впорядкованої і найнижчої за енергією

взаємодії структури $P2_13$, а знайдено також дві інші структури (див. Табл. 2.4), які теж є впорядкованими за орієнтаціями молекул з однією молекулою інвертованою відносно $P2_13$ решітки (при цьому формується тригональна структура) і двома інвертованими молекулами (у орторомбічній структурі).

Таблиця 2.4. Внутрішні енергії структур N_2O та відповідні молярні об'єми [164] при $T, P = 0$: повністю впорядкованої по кінцях молекул $P2_13$ (1), частково впорядкованих тригональної з однією перевернутою молекулою (2) та орторомбічної з двома перевернутими молекулами (3) та неупорядкованої структури $Pa3$ (4).

Структури	Внутрішня енергія* E (К)	Молярний об'єм v cm^3/mol	Експериментальні значення [165, 168]
1	-2979	27,00	$E = -2917 K$ $V = 27,02 cm^3/mol$
2	-2921	27,01	
3	-2915	26,96	
4	-2912	27,03	

*До значень енергії потрібно додати енергію нульових коливань 1 молекули $\approx 160 K$ [169].

Більш детально про цю роботу [164] можна сказати наступне. У кубічній структурі $P2_13$ прогнозувалося, що центри мас зміщено на $0,098 \text{ \AA}$ від вузлів кубічної решітки, в яких знаходяться молекули, орієнтовані уздовж діагоналей куба. Цей стан має трохи меншу енергію, ніж $Pa3$ структура, що свідчить про те, що спостережувана у багатьох експериментах структура $Pa3$ є лише метастабільним наслідком орієнтаційного розладу, який заморожено з рідини при охолодженні N_2O до твердої фази. Існують два інші структурні стани, з частковим орієнтаційним порядком, і у роботі [164] розглянуто обидва. Їх можна описати відхиленнями від повністю впорядкованої структури $P2_13$. Один стан можна отримати шляхом інвертування будь-якої з чотирьох молекул

елементарної комірки. Він утворює тригональну структуру, яка лише трохи відходить від кубічної. Інша структура визначається шляхом інвертування двох молекул. Отримана таким чином структура є орторомбічною, з максимальною різницею приблизно 0,5 Å між трьома параметрами решітки. Більшість результатів мало відрізняються для різних можливих станів орієнтаційного порядку. Але будь – які відхилення можна чітко визначити.

2.4.2. Діаграма аморфно–кристалічних станів конденсатів закису азоту

У роботах [13, 14, 28–30] було представлено результати дослідження методом трансмісійної дифракції високоенергетичних електронів (THEED–Transmission High Energy Electron Diffraction) нанокластерів і аморфних плівок оксиду азоту (N_2O), які сформовано на охолоджених підкладках всередині гелієвого кріостату, конструкцію якого представлено і детально описано у підрозділі 3.3.2. Це дослідження проводилось з метою з'ясування умов формування рівноважних кристалічних або аморфних станів в осаджених конденсатах N_2O при низьких температурах. Аналіз ґрунтувався на припущенні, що визначальною для реалізації дійсно рівноважних структур є конкуренція виділення тепла, пов'язаного з конденсацією газу на підкладку, і відведення тепла через ту ж підкладку, які відіграють ключову роль у формуванні різних кристалічних або аморфних станів об'єкту, який вивчався. Показано, що ця конкуренція може бути критичною для формування фазової діаграми, яку було побудовано за координатами: температура осадження, товщина конденсату, і її буде детально розглянуто далі. Було спостережено два типи аморфних фаз (та їх стабілізація) і запропоновано механізми росту кристалітів або аморфних фаз, які також детально розглянуто далі.

Теоретично передбачені низькотемпературні фазові переходи в класичних твердих тілах є проблемою, яка тісно стосується можливості реалізації стану «справжньої рівноваги» при низьких температурах. Зазвичай рівновага вважається досягнутою, коли тверді зразки отримуються при температурах, близьких до точки плавлення кристалів. Але при охолодженні переходи до

більш енергетично вигідних структур можуть бути нездійсненними, якщо зміни пов'язано з подоланням потужних енергетичних бар'єрів. Таким чином, у цих випадках на практиці можна спостерігати лише метастабільні структури, які було сформовано при більш високих температурах. Щоб досягти «істинного» стану рівноваги, тобто реалізувати у експерименті найбільш енергетично вигідні структури, було запропоновано ідею, сутність якої полягає у наступному. При кожній певній температурі умови, за яких рівноважна фаза, яка відповідає цій температурі, може бути реалізованою, слід створювати з самого початку, тобто в процесі формування кристалічної фази. Передбачалось, що це можливо в якомусь тонкому експерименті, де використовується конденсація з газу з відповідними енергіями конденсації, які можуть допомогти уникнути небажаних бар'єрів.

Як відзначалося вище, два конкурентні фактори мають вирішальне значення для формування рівноважних станів у такій процедурі підготовки, а саме виділення тепла, пов'язане з конденсацією, та відведення тепла. Дійсно, якщо тепловідведення відбувається досить швидко, навіть якщо виділення тепла є немалими (випадок А), то повинні «замерзати» повністю неупорядковані стани. У цьому випадку система просто не встигає релаксувати до найбільш вигідної кристалічної конфігурації лише тому, що для релаксації потрібен час, як, наприклад, це було описано в підрозділах 2.2.1 і 2.2.3 для атомарних ОЦК кластерів, які перетворювалися на ГЦУ структуру. У цьому аналізі проходження через проміжну орторомбічну структуру лише розтягувало загальний процес перетворення у часі, а у випадку багатодоменного перетворення таке розтягування збільшувалося у декілька разів. В іншому протилежному випадку, якщо виділення тепла відбувається набагато швидше, ніж відведення тепла (випадок В), локальний перегрів провокує утворення станів, які очікуються при більш високих температурах. З цього приводу важливо зауважити, що ступінь перегріву вочевидь залежить від теплопровідності підкладок. Суттєвим є урахування тепловідведення не лише через твердотільну, тобто не сформовану з конденсованого газу підкладку, а

також через шари сконденсованого газу, який вже утворився на підкладці. При цьому чим більшою є товщина конденсату з досить поганою теплопровідністю порівняно з основною твердотільною підкладкою, тим більшого перегріву слід очікувати. Очевидно, має існувати проміжна ситуація С, при якій досягається певний баланс між виділенням і відведенням тепла. Під таким балансом ми, по-перше, розуміємо ситуацію, коли температура об'єкту повністю відповідає тій температурній зоні, у якій має реалізуватися саме низькотемпературна фаза, передбачена теоретичними розрахунками для цього інтервалу температур. А, по-друге, енергії конденсації газу має бути достатньо, щоб забезпечити подолання небажаних бар'єрів, які виникають при необхідності переорієнтацій молекул у напрямку їх найбільш вигідного напрямлення. Передбачалося, що «істинна» рівновага, яка відповідає будь-якій конкретній температурі, може бути досягнутою в цьому проміжному випадку.

Таким чином в експериментах, які було заплановано і виконано, потрібно було проаналізувати роль конкуренції між двома факторами: виділенням тепла та відведенням тепла у формуванні досліджуваних структур. Виділення тепла було пов'язане з осадженням газу, який початково мав кімнатну температуру і впорскувався для конденсації на низькотемпературну підкладку зі швидкістю осадження, яка була постійною і дорівнювала $6,5 \pm 1 \text{ \AA/сек}$. Два канали відводу тепла змінювались. Перший – це зміна основної підкладки з аморфного вуглецю (теплопровідність якої на 3–4 порядки нижча, ніж алюмінію) на Al підкладку, яка використовувалася в основній групі експериментів. Всі плівки підкладок, які застосовувалися для низькотемпературної конденсації N_2O , розміщували на напівпрозору (для пучка електронів) мідну сітку з квадратними отворами (зі стороною квадрату 0,1 мм). Другий канал відводу тепла був пов'язаний з товщиною речовини, яка осаджувалася, оскільки конденсовані шари N_2O (які вже утворилися на підкладці) також беруть участь у процесі теплопередачі. Відведення тепла при конденсації сповільнюється, коли товщина осаду збільшується ще й тому, що теплопровідність N_2O приблизно на 3 порядки менше, ніж у Al. Коли конденсація проводилася на Al підкладку

товщиною 400–500 Å (швидке відведення тепла) повністю невпорядковані аморфні конденсати було отримано майже у всій низькотемпературній області, тобто була реалізована ситуація випадку А. Конденсати, які осаджувалися на аморфні вуглецеві підкладки (повільне відведення тепла), мали переважно структуру $Pd3$, проте з невеликими відхиленнями від характерного розподілу інтенсивностей при деяких температурах, і цей випадок можна попередньо віднести до випадку В. Найбільш відповідне співвідношення між виділенням тепла та відведенням тепла очевидно було досягнуто для зразків, конденсованих на алюмінієву підкладку товщиною близько 120 Å (випадок С), і саме ці результати детально обговорюються і представлено нижче.

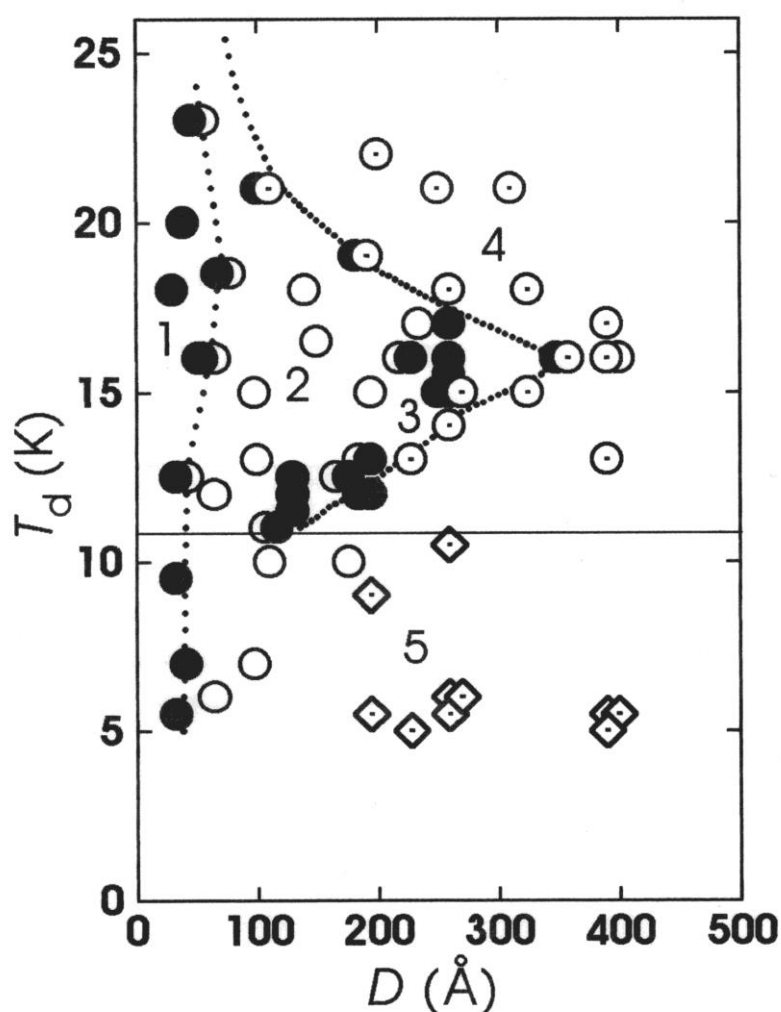


Рис. 2.23. Діаграма аморфно – кристалічних станів у конденсатах закису азоту N_2O . Області, які відповідають різним станам, позначено цифрами: 1 та 3 (суцільні кола) – аморфні стани, 2 (відкриті кола) – кристалічні стани, 4 (кола з крапкою) – змішані стани, тобто кристалічні з незначною домішкою аморфного компонента, тоді як 5 (ромби з крапкою) – це кристалічні стани з потужною текстурою [001] (див. далі Рис. 2.26).

На Рис. 2.23 показано діаграму аморфно–кристалічних станів оксиду азоту в координатах: ефективна товщина D конденсованої речовини та температура осадження T_d . Кожна точка відповідає окремому зразку та вказує на його стан (який визначається з дифракційної картини) відразу після конденсації. Аморфні стани показано у вигляді суцільних кіл, кристалічні стани – це відкриті кола, змішані стани (кристалічні з незначною домішкою аморфного компонента) – кола з крапкою, тоді як ромби з крапкою представляють кристалічні стани з потужною текстурою [001]. Таким чином спостережено щонайменше п'ять областей на діаграмі.

Як зазначалося вище, конденсовані на підкладку тонкі плівки N_2O досліджувалися від 5 до 46 K методом THEED при енергії електронів 50 кЕВ за допомогою гелієвого кріостата. Такі плівки сформовано з досить малих частинок закису азоту у кристалічній або аморфній формі, які можуть бути як частково ізольованими, так і формувати полікластерні конгломерати.

Заслуговує на увагу окремий розгляд аморфних станів і їх еволюція. Область 1 – це область дуже малих товщин, де вплив підкладки є максимальним. Ця область (Рис. 2.23) є відокремленою від області 2, а також область 3 є відокремленою від області 4 пунктирними лініями, форма та характер яких нагадують і мають бути тісно пов'язаними з процесом теплопереносу, оскільки вони є (і повинні бути) подібними до лінії температурної залежності теплопровідності. Враховуючи знайдену у роботі визначальну роль відведення тепла у формуванні аморфних станів, було б цікаво порівняти куполоподібну форму обвідної лінії на діаграмі (Рис. 2.23) з температурною залежністю коефіцієнта теплопровідності у закису азоту (оскільки відведення тепла від кожного наступного шару конденсату здійснюється через вже сформовані шари). Нижче 10 – 15 K, незалежно від стану, має починатися різкий спад теплопровідності, що корелює з низькотемпературним ходом обвідної лінії на Рис. 2.23. Оскільки шари, які формуються, є спочатку аморфними, можна було б сподіватися, що з підвищенням температури коефіцієнт теплопровідності, досягнувши якогось

значення, далі не буде залежати від температури, як це спостерігається для сильно невпорядкованих систем. Це означає, що вище 16 К (температури, при якій ширина існування аморфної фази найбільша) головним фактором, який впливає на форму обвідної лінії на діаграмі, може стати не тільки температурна залежність коефіцієнта теплопровідності, а і термоактивована частота спроб молекули вбудуватися оптимальним чином в стабільну кристалічну конфігурацію, яка відповідає спаду обвідної лінії з ростом T_d . Стабільність і сам факт існування аморфного стану у самих тонких конденсатах можуть бути, очевидно, пов'язаними з взаємодією асиметричних молекул N_2O з підкладкою.

На Рис. 2.24 показано профілі дифрактограм, отримані від зразків з областей 1 – 3 на Рис. 2.23. Було розраховано розміри кластерів $\langle N \rangle$ на основі ширини дифракційних піків, що становлять $\langle N \rangle = 2500 - 3000$ молекул/кластер в області 2; $\langle N \rangle \leq 2000$ в області 1; $\langle N \rangle \geq 3000$ в області 4, тоді як $\langle N \rangle \approx 6000$ в області 5.

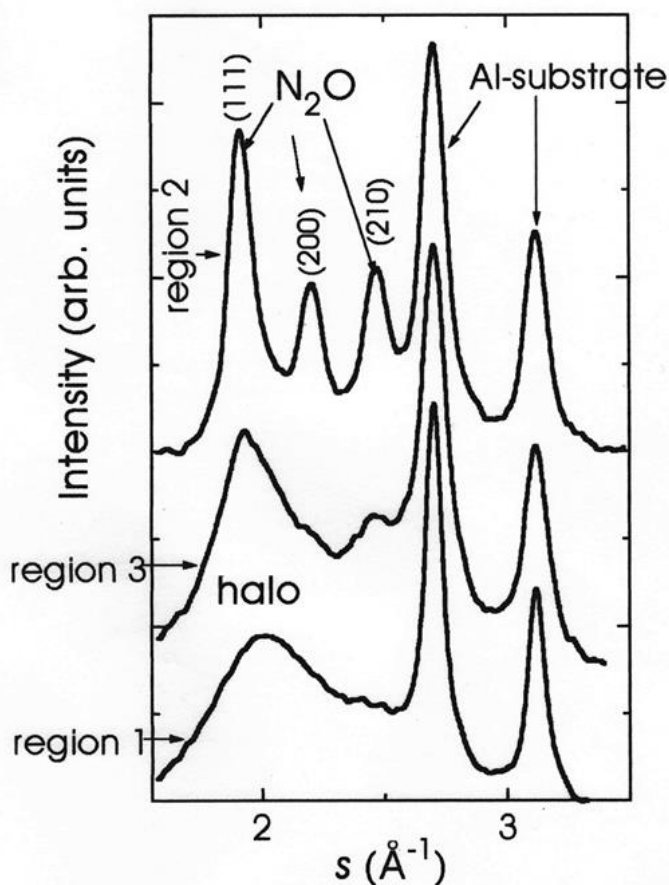


Рис. 2.24. Дифракційні профілі, отримані для зразків, які відповідають областям 1, 2 та 3 на діаграмі, яку представлено на Рис. 2.23. У області 1 формуються аморфні стани, у області 2 – кристалічні, а у області 3 – переважно аморфні, сформовані з високо диспергованих кристалічних компонентів. Показано індекси рефлексів для N_2O та лінії алюмінію.

На Рис. 2.25 показано залежність характерного часу життя t аморфних станів (t – це час після закінчення конденсації, коли аморфні стани спонтанно перетворюються у кристалічний стан) від товщини речовини D для двох зрізів діаграми при $T_d = 12 - 13$ К (суцільні кола) і $T_d = 15 - 17$ К (відкриті кола). Відповідні зміни профілів дифрактограм показано на Рис. 2.24 (зліва) ($T_d = 12$ К, $D = 130$ Å).

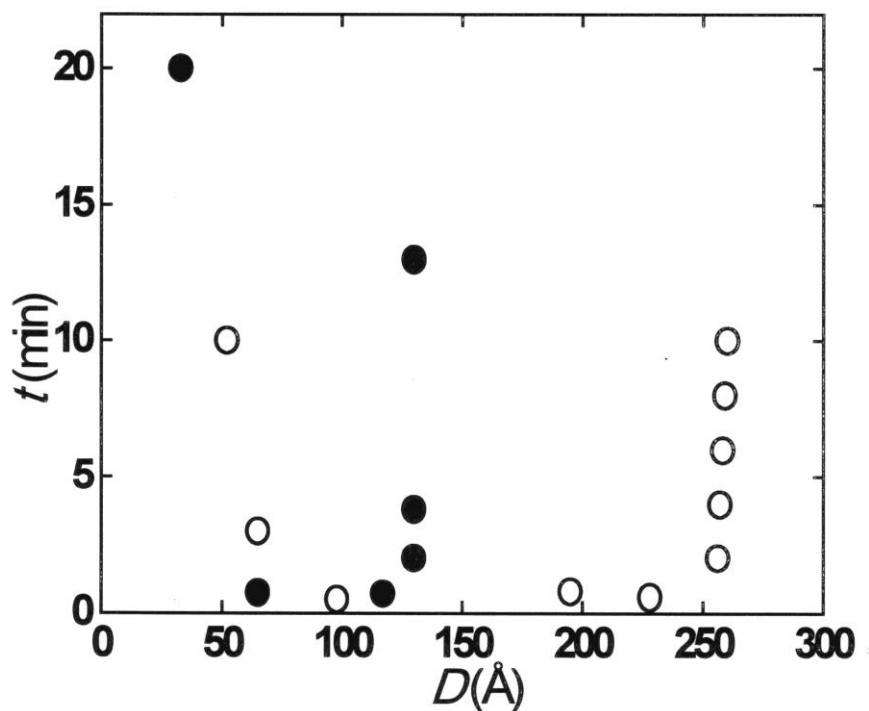


Рис. 2.25. Залежність характерного часу життя t аморфних станів від товщини конденсатів для температур осадження $T_d = 12-13$ К (суцільні кола) і $T_d = 15-17$ К (відкриті кола).

Область 2 можна назвати областю швидкої кристалізації і вона відрізняється від області 1 дуже високою швидкістю процесу кристалізації. У цій області вже при першій після конденсації зйомці було зафіксовано чітку кристалічну фазу, подібну до $Pa3$ без помітних проявів аморфної компоненти.

У області 3, очевидно, формується гетерофазна суміш майже аморфної, але скоріше дуже високодисперсної кристалічної фази. Час переходу у кристалічну фазу у зоні 2 зростає зі збільшенням товщини зразка. Аморфне гало (область 3) трансформується у чіткі піки кристалічної фази через 100 сек після закінчення конденсації (подібні до тих, які з'являються у області 2). Майже всі аморфні

стани (крім найбільш стабільних аморфних фаз в областях 1 і 3) перетворюються на кристалічну фазу (повністю або в основній частині) або за кілька секунд до приблизно однієї години, а також під час нагріву.

В області 4 відразу після конденсації формується полікристал з розмірами кристалітів 30 – 40 Å, та залишається незначний внесок аморфної фази, і її присутність можна помітити на дифракційних картинах. Понад 42 К не виявлено ознак аморфних станів ні структурними, ні оптичними методами у зразках, осаджених при 11 – 16 К і поступово нагрітих вище 42 К [14] (див. Рис. 2.27 далі).

Таким чином, стосовно появи аморфної фази можна зробити наступні висновки [13]:

1. Виявлено існування досить стабільних аморфних станів у конденсатах N_2O , отриманих з газової фази при осадженні на холодну підкладку.
2. Сам факт появи аморфної фази є унікальною властивістю закису азоту, оскільки в експериментах з CO_2 , практично повним аналогом N_2O за виключенням асиметрії молекул, аморфну фазу не виявлено. Формування аморфної фази суттєвим чином залежить від теплопровідності підкладки, на яку здійснюється конденсація. Більш того, як свідчать дані пізнішого дослідження [170, 171], CO_2 має саме у цій зоні теплопровідність на порядок вищу за ту, яка спостерігається у закису азоту. Тобто, якби відбувалися б процеси, які мали привести до безладу у кристалічному двоокису вуглецю, цей безлад був би «замороженим». У цих пізніших роботах чітко вказується на те, що порівняльний аналіз теплопровідності цих двох кристалів свідчить про те, що існує додатковий важливий механізм розсіювання фононів у закису азоту порівняно з CO_2 . І цей механізм пов'язується саме з існуванням безладу у впорядкуванні молекул N_2O по кінцях.
3. Область існування аморфної фази, очевидно, значною мірою визначається двома факторами: теплопровідністю закису азоту і зростаючою з температурою вірогідністю переорієнтації молекул.

4. Енергетична різниця між конфігураціями (ближнім порядком) в аморфній і кристалічній фазі є малою, особливо поблизу границі існування аморфної фази. До такого висновку приводять наступні спостереження. Деякі зразки з цієї області, які мали кристалічний характер при першій зйомці, після наступної зйомки опинялись в аморфному стані, при чому зміщення на сусідню ділянку показувало такий же результат. Природним припущенням у цьому випадку є спонтанний перехід з кристалічного у аморфний стан.
5. Час існування аморфної фази t (Рис. 2.25) сильно залежить від структурного стану конденсату, який визначався його товщиною. У області монофазного аморфного стану ріст товщини приводить до різкого зменшення часу t . А у гетерофазній області 3 (товсті зразки) навпаки, цей час зростає з товщиною конденсатів.

Аналіз дифракційних картин від аморфних фаз (області 1 та 3 на Рис. 2.24) показує, що між цими областями є суттєві відмінності. У області 1 формується фаза лише з короткою довжиною у кореляції впорядкованості молекул, за оцінками близько 2 – 3 координаційних сфер, тоді як у області 3 аналіз розширених, але чітких «піків» дає приблизні розміри частинок близько 20 Å.

Підводячи підсумок розгляду загальної картини формування аморфних фаз, варто виділити найбільш цікаві спостереження. По–перше, існує принципова різниця між аморфною фазою, яка формується у зоні 1, і тією, що з’являється у області 3 на границі між двома кристалічними фазами у зонах 2 і 4. Перший тип аморфної фази найбільш вірогідно є подібним до замороженої рідини і має з’являтися у всіх випадках, коли має місце швидке відведення тепла при конденсації газу на досить холодній низькотемпературній підкладці. Що стосується другої аморфної фази, то природа її появи є складнішою. Принципово важливими здаються наступні факти. По–перше, ця аморфна фаза з’являється між двома кристалічними фазами із областей 2 і 4, а, по–друге, слід враховувати ту обставину, що ці дві зони технічно можуть відповідати різним температурам з типовими для цих температур різними структурами. Аргументом на користь цього висновку служить залежність відводу тепла від

товщини конденсату оскільки при суттєво більших товщинах можливим є перегрів зразку саме за рахунок повільнішого відводу тепла. З урахуванням останнього зауваження слід розглядати цю другу аморфну фазу як полікластерну формацію, у якій найбільш вірогідно конкурують структури, типові для областей 2 і 4.

2.4.3. Формування «істинно» рівноважної структури $P2_13$ при $T < 11$ К

Як відзначалося у попередніх підрозділах, існують досить чіткі теоретичні передбачення [164, 165] стосовно того, що наявність асиметрії молекул закису азоту може бути причиною низькотемпературного фазового переходу (приблизно при 11 К), в результаті чого має формуватися найбільш вигідний з енергетичної точки зору додатковий порядок молекул «голова–хвіст» в кристалічній структурі $P2_13$ (для порівняння див. Табл. 2.4 у підрозділі 2.4.1). Цей прогноз не підтвердився при дослідженні полікристалічних зразків, приготовлених при значно вищих температурах [166, 167], ніж передбачена точка переходу $T = 11$ К у нову впорядковану фазу $P2_13$. І, слідуючи логіці розгляду, запропонованому у цьому підрозділі, таке перетворення навряд чи є можливим, оскільки воно потребує обертань великих молекул N_2O зі змінами орієнтацій у протилежний бік і внаслідок цього подолання величезних потенціальних бар'єрів, якщо кристал N_2O перетворювався б з $Pa3$ на $P2_13$. На початок досліджень, які розглядаються у цьому підрозділі і у роботах [13, 14, 28–30], передбачений кристалічний стан $P2_13$, а також інші дві впорядковані по кінцях структури, зазначені у Табл. 2.4, не спостерігалися ніяким способом.

Як зазначено також у попередніх підрозділах, метою цього нашого дослідження було досягнення «істинної» рівноваги у досліджуваному об'єкті і вивчення структур, які формуються за цих рівноважних умов, за допомогою створення найбільш відповідного співвідношення між виділенням тепла та відведенням тепла в процесі низькотемпературної конденсації. Завдяки цьому, по–перше, встановлюється саме температура, при якій перетворення має відбутися, а, по–друге, енергії конденсації, які виділяються при осадженні

молекул N_2O з газової фази, створюють умови для подолання бар'єрів і для вибору молекулами найбільш вигідних орієнтацій.

На Рис. 2.26 (зліва) показано характерну дифракційну картину для текстурованих $[001]$ зразків з області 5, яку отримано для напрямку електронного пучка, близького до паралельного відносно підкладки, для зразка, осадженого при найнижчій у цьому дослідженні температурі 5 К.

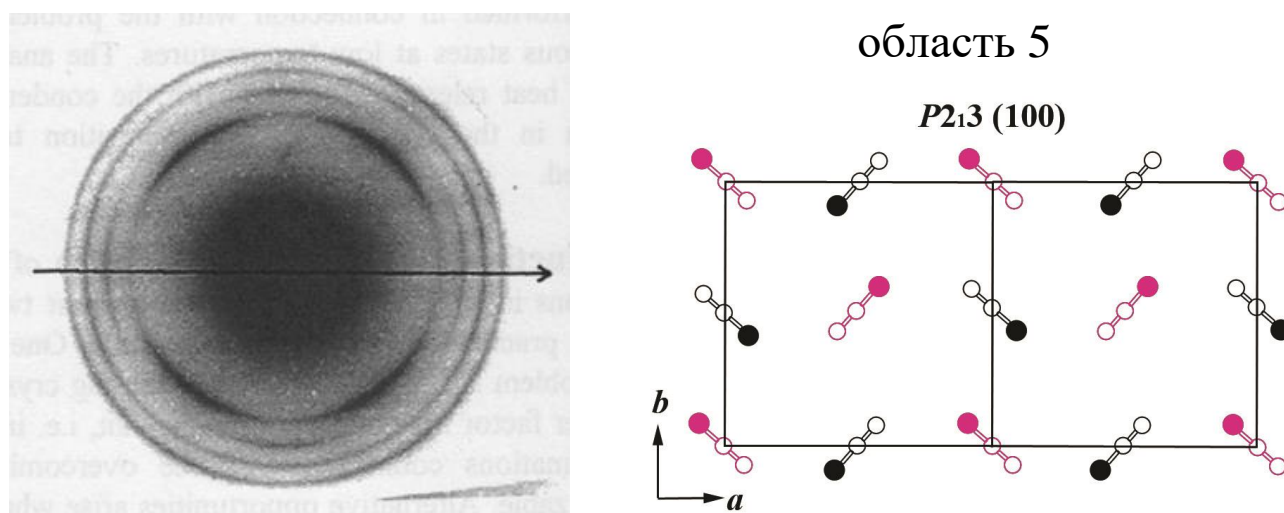


Рис. 2.26. Дифракційна картина від текстурованих зразків N_2O , які формуються у області 5 [29] (зліва) та асиметричність структури після релаксації на поверхні (100) відносно параметрів a і b (справа). Молекули, позначені різними кольорами, належать до різних сусідніх площин на поверхні (100) .

Детальний аналіз дифракційних картин дав змогу зробити висновок про структуру кристалітів N_2O в низькотемпературних областях, яка відрізняється від $Pa3$. Завдяки текстурізації в області 5 вдалося виявити незначні відхилення структури від кубічної. Параметри решітки визначали для двох напрямків, один уздовж осі текстури $[001]$, а один або два інші паралельно площині підкладки.

Було виявлено різницю у значеннях параметрів, і можна було б тлумачити ці спостереження як прояв слабкої орторомбічності у кубічній структурі з максимальними відхиленнями параметрів від усередненого значення – $5,705 \text{ \AA}$ на $0,5 \%$ при $4 - 6 \text{ К}$. Але такі відхилення не були постійними за величиною, і їх

можлива природа ймовірно може бути пов'язаною з тим фактом, що є вірогідним формування T – подібної конфігурації на гранях (001) кристалітів, як показано на Рис. 2.26 (справа) [6]. З формуванням цієї конфігурації також можуть бути пов'язані відхилення експериментальних інтенсивностей дифракції від розрахункових для ідеального кристалу (див. підрозділ 1.3). При подальшому нагріванні до 11 К і вище всі значення відхилень трохи змінювались, але в цілому і текстура, і відхилення від кубічної структури зберігалися до сублімації (приблизно при 86 К). Слід пам'ятати, що ніяких перетворень, пов'язаних з подоланням величезних бар'єрів при переорієнтації молекул, не слід очікувати в цьому об'єкті під час нагрівання.

Але найбільш цікавим є аналіз того, яка саме структура формується у цій зоні. Декілька експериментальних фактів мають бути враховані для того, щоб зробити коректний висновок. По–перше, незважаючи на найнижчі температури у нашому дослідженні, за винятком області 1, де формується аморфна фаза, подібна до замороженої рідини, у всій області нижче 11 К спостерігається лише одна структура з найбільшим у цьому дослідженні середнім розміром кристалітів близько 6000 Å без будь–яких проявів безладу або домішок аморфної компоненти. Цей аргумент може бути посилений новими даними щодо теплопровідності [170, 171], які з'явилися через декілька років після нашого дослідження, яке описується у цій дисертації. Ці дані вказують на те, що теплопровідність закису азоту є досить великою і досягає максимуму саме у цьому інтервалі температур. Це означає, що будь–яка неупорядкованість мала бути замороженою саме у цій зоні. Але цього не відбувається. Більш того і, по–друге, у цій області спостерігаються при конденсації зразки зі значною текстурою, а текстурізація зазвичай вказує саме на те, що формується кристал досить високої якості, близької до тієї, яку можна очікувати у монокристалах. А оскільки саме у цій зоні передбачено появу найбільш енергетично вигідної структури $P2_13$, ми робимо висновок, можливо не зовсім прямий, що найбільш вірогідною у зоні нижче 11 К є саме ця структура. На жаль структурні розбіжності між $P2_13$ і $Pa3$, які б могли бути ідентифіковані дифракційними

методами, є досить малими, щоб приводити такі дані у якості безсумнівного аргументу, хоча на малих кутах на багатьох дифрактограмах спостерігався малий, але відтворюваний пік (100), який може бути асоційованим саме зі структурою $P2_13$.

2.4.4. Чи спостерігаються інші впорядковані по кінцях лінійних молекул структури?

Незначну розбіжність між значеннями параметрів решітки, визначеними для різних кристалографічних індексів (hkl) в області 2 діаграми, яку представлено на Рис. 2.23, можна умовно віднести до можливості формування частково впорядкованої структури з однією інвертованою молекулою, передбаченої теорією [164] (див. також Табл. 2.4). А оскільки збільшення товщини конденсатів у якомусь сенсі є аналогом підвищення температури саме при формуванні структур, які можуть відповідати різним температурам, логічним було б припустити, що у зоні 4 може утворюватися інша структура з впорядкуванням по кінцях молекул, а саме орторомбічна з двома інвертованими молекулами. З огляду на ці два зауваження залишається тільки одна можливість пояснення структурних особливостей аморфної фази у зоні 3. Оскільки ми вже дійшли висновку, що ця аморфна фаза є полікластерною формацією двох конкуруючих структур із зони 2 та зони 4, залишається зробити лише один крок до гіпотетичного (але обґрунтованого) висновку, що такими структурами найбільш вірогідно є тригональна в зоні 2 (з однією інвертованою молекулою) та орторомбічна в зоні 4 (з двома інвертованими молекулами), обидві є впорядкованими по кінцях молекул з незначною, але помітною різницею у енергіях взаємодії, яку передбачає теорія [164].

Детальний порівняльний аналіз, проведений для чотирьох можливих станів, асоційованих з впорядкованою $P2_13$ або частково впорядкованими структурами [164], тобто з однією (у тригональній структурі) або двома (у орторомбічній структурі) інвертованими молекулами, а також для $Pa3$, зіткнувся з деякими труднощами, пов'язаними з тим, що інтенсивності деяких

пиків помітно відрізнялися від розрахункових значень. Це може бути наслідком властивого безладу при конденсації з газу або також може означати, що структура в невеликих кластерах на підкладці є специфічною і відрізняється від об'ємної, тобто є характерною лише для невеликих кластерів, утворених з лінійних молекул завдяки вірогідному формуванню T – подібної конфігурації на гранях (001) кристалітів [6], яке розглядалося у підрозділі 1.3 (див. ілюстрацію для такого T – подібного впорядкування молекул на Рис. 2.24 справа). Таке впорядкування має помітно впливати на інтенсивності дифракції.

2.4.5. Рівноважна структура N₂O вище 42 К

Нагрівання зразків вище 45 К [14] зі швидкістю 1 К/хв показав, що при температурах 39 – 42 К відбувається різка зміна усіх типів зразків. У випадку зразків, які осаджувалися у відносно стійку аморфну фазу у області 1, при 39 – 40 К спостерігався спонтанний перехід аморфного конденсату в кристалічну фазу з розміром зерен полікристалів 80 – 100 Å (Рис. 2.27). Для більш товстих зразків, які поряд з кристалічною містили також високодисперсну і аморфну компоненти, спостерігався різкий перехід в полікристалічний стан, у якому розподіл інтенсивностей на дифрактограмах наближався до характерного для *Рa3* кристалу. Слід відзначити, що при кристалізації «чистих» аморфних зразків з області 1, розподіл інтенсивностей відрізняється від типового для *Рa3* структури (зокрема посилений пік (200)), що є наслідком і проявом текстури у зразках, яка посилюється при зниженні температури. Вісь текстури є перпендикулярною до підкладки. Формування такого типу текстури пов'язано з двома обставинами. З одного боку, очевидно, у зразках, у яких аморфна фаза реалізується у «чистому» вигляді, кристалізація починається з поверхні зразка паралельно площині підкладки (а не з границі розділу кристал–аморфна фаза, як це очікується для товстих зразків). З іншого боку, формування кристалічної структури, в якій в повній мірі реалізується T – подібна конфігурація, найбільш вигідне з точки зору анізотропної ЕКК взаємодії, є можливим лише на грані

(100) P_{a3} (або $P_{2,3}$) кристала [6], в результаті чого саме з цієї грані стартує кристалізація, і ця грань виявляється паралельною підкладці.

Детальний кількісний аналіз змін морфологічних параметрів N_2O у точці їх різкої зміни близько 42 К є складним, тим не менш можна зробити якісні висновки, прослідкувавши за характером зміни форми лінії поглинання, яка відповідає симетричному коливанню молекул [172] (див. Рис. 2.27).

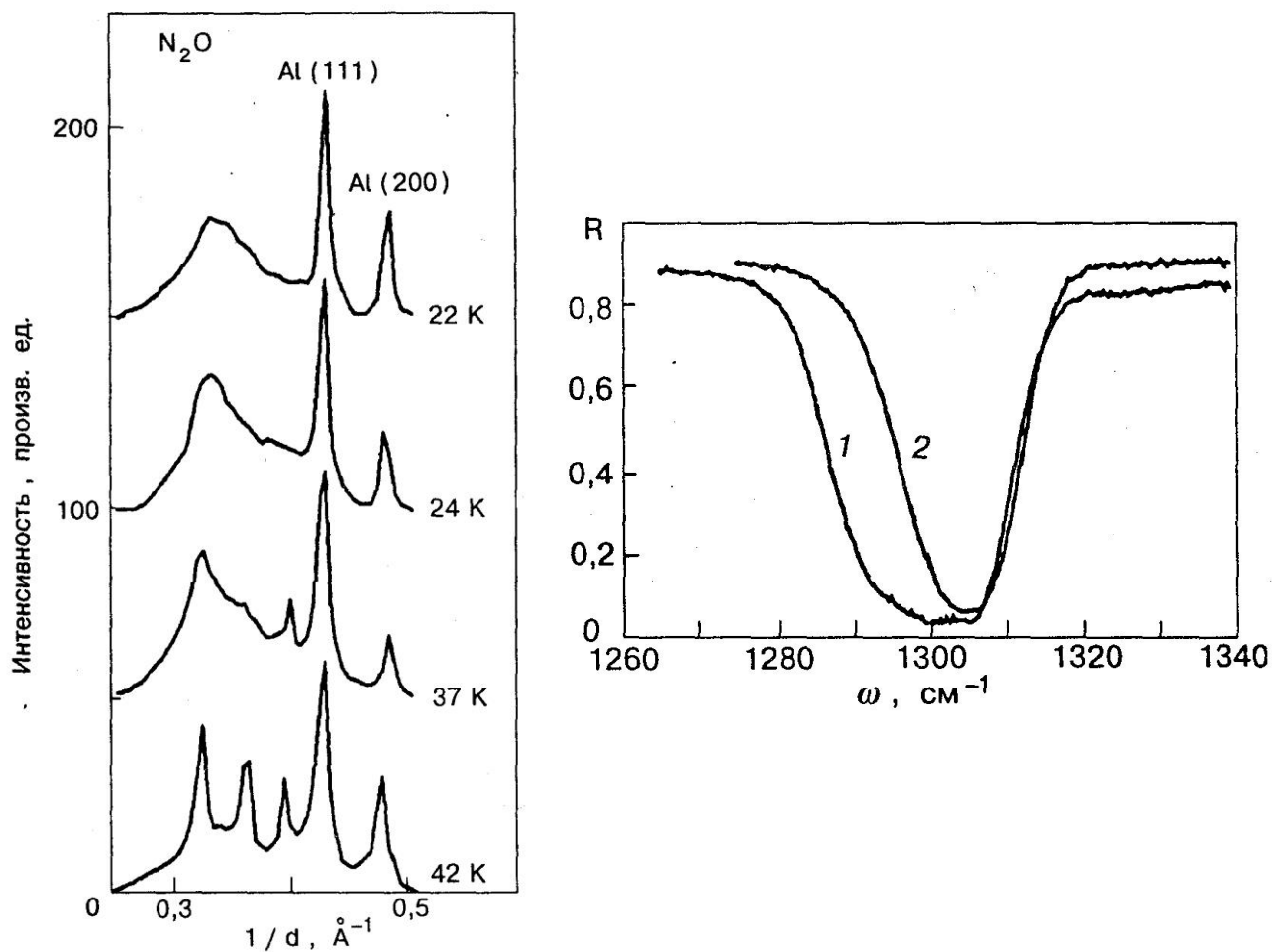


Рис. 2.27. Еволюція дифракційних картин від конденсатів N_2O з ефективною товщиною 130 \AA , осаджених при 11,5 К на Al підкладку, при нагріванні зі швидкістю 1 К/хвил (зліва) і зміна форми смуги поглинання від зразків N_2O товщиною 1650 \AA , осаджених при 16 К, яка відповідає внутрішньомолекулярному валентному коливанню, при підвищенні температури до 28 К (крива 1) і до 50 К (крива 2).

При низьких температурах лінія валентного асиметричного коливання, матрично зміщена на 25 см^{-1} , є помітно асиметричною (високочастотний край крутіший). При збільшенні температури вище «точки переходу» $T \approx 42 \text{ К}$ лінія звужується і стає практично симетричною лише за рахунок низькочастотного крила. Вказані зміни можна пояснити наступним чином. Оптична лінія формується у результаті поглинання молекулами, які знаходяться у різному кристалічному оточенні. Розумно припустити, що регулярні позиції молекул в *Pa3* фазі відповідають найбільш щільному взаємному розташуванню молекул, у той час як поглинаюча молекула, яка знаходиться у області з частковими домішками аморфних компонент, більш віддалена від сусідів, що відповідає пом'якшенню власних коливань. При зникненні більшої частини аморфної компоненти також зникають ті внески у поглинання, які відповідають ситуаціям з нерегулярним розташуванням сусідів. Високоенергетичний край смуги поглинання не має зазнавати сильних змін, що і спостерігається у оптичному експерименті. Аналогічні по характеру зміни відбуваються і з іншими смугами внутрішньомолекулярних коливань [172].

Таким чином, було виявлено, що частково або повністю (залежить від передісторії) аморфні стани у конденсатах закису азоту стають повністю нестабільними у районі $39 - 42 \text{ К}$ і швидко перетворюються на структуру *Pa3*. Цей висновок також вказує на той факт, що скоріш за все впорядковані по кінцях молекул структури є метастабільними вище 42 К .

Підсумовуючи розглянуті вище результати, маємо зазначити, що в області 1 з невеликими товщинами конденсатів (менше 70 \AA) аморфні стани з'являються, імовірно, завдяки швидкому відведенню тепла (конденсовані шари, задіяні в процесі теплопереносу мають тут найменшу товщину). Здається очевидним, що такий тип аморфних станів можна отримати у будь-якій твердій речовині, приготовленій за допомогою досить швидкої процедури заморожування. В області 3, де товщина конденсованої речовини порівняно велика і достатня, щоб спровокувати незначний локальний перегрів при конденсації через уповільнення відведення тепла, формується інший тип

аморфної фази. Очевидно, це є полікластерна наномасштабна суміш аморфної фази та високодисперсної кристалічної фази, яка очікується при більш високих температурах. Здається очевидним, що в областях 1 та 2 ріст кристалічної фази має бути ініційованим з поверхонь невеликих повністю аморфних заморожених частинок (поверхня є найбільш «теплим» місцем при конденсації). Фронт кристалізації поширюється до підкладки внаслідок релаксації структури в малих кластерах, що спричиняє додаткове виділення тепла. Це найбільш придатна процедура для зростання «істинної» рівноважної кристалічної фази, яка відповідає кожній температурі відповідно до конкретної задачі, сформульованої в цій дисертації. В областях 3 і 4 локальний перегрів під час конденсації сприяє появі кристалічних формувань (які мали б з'явитися при більш високих температурах), що призводить до високодисперсної багатокластерності у аморфній фазі у області 3. Тобто у цій області утворюється полікластерна суміш рівноважних кластерів з області 2 та перегрітих з області 4, у обох випадках гіпотетично впорядкованих по кінцях молекул, але по різному у тригональній і орторомбічній фазах (див. Табл. 2.4).

За винятком області 1, аморфні стани (чисті та змішані) можна спостерігати лише при температурі осадження $T_d > 11$ К (передбачувана температурна точка переходу у низькотемпературну фазу N_2O $P_{2,3}$). Нижче 11 К спостерігалася лише кристалічна структура. Немає доказів того, що ця структура може бути більш ніж одного типу, тому найбільш імовірною лишається лише структура $P_{2,3}$. У регіоні 5 кристали з особливою текстурою (вісь текстури [001] є нормальною до підкладки) формуються під час конденсації. Це може бути пов'язано з тим, що найбільш переважна T – конфігурація з огляду на домінуючу у N_2O ЕКК взаємодію формується на поверхні (100). Вище 11 К в області 2, де здається формується «істинна» рівновага, може з'явитися частково модифікована $P_{2,3}$ – подібна тригональна структура з орієнтаційно інвертованою однією молекулою. А у області 4, яка технічно відповідає вищим температурам за рахунок суттєвого перегріву товстих конденсатів зі зниженою теплопровідністю, може з'явитися також орієнтаційно впорядкована

орторомбічна структура з трохи вищою енергією взаємодії з двома інвертованими молекулами. Жодного аморфного або змішаного стану не виявлено вище 42 К відразу після конденсації. Це означає, що очевидно лише повністю кристалічні стани, а саме $Pa3$ без впорядкування по кінцях молекул утворюються при цих температурах при конденсації.

Аналогічні експерименти, проведені на вуглекислому газі CO_2 , не виявили ніяких аморфних станів на алюмінієвій підкладці товщиною 120 Å при будь-яких температурах та товщинах конденсатів впритул до найменшої товщини $D = 45$ Å у проведеному експерименті. Це означає, що в цьому випадку можна спостерігати лише структуру $Pa3$. Очевидно, що для реалізації замороженого аморфного стану (подібного до стану, отриманого для N_2O в області 1) необхідне швидше відведення тепла.

Підсумовуючи сказане, зробимо деякі важливі висновки. Розгляд конденсатів з малих частинок (приготовлених і досліджених саме при температурі конденсації) дає змогу зробити висновок про те, що в області температур нижче 11 К переважає лише структура з додатковим порядком «голова-хвіст» ($P2_13$). Ця структура може бути дещо деформованою до слабкої орторомбічності, що може обумовлюватися впливом T – подібних орієнтацій молекул на поверхнях (001) малих кристалітів на підкладці, що розглянуто у [6] та підрозділі 1.3. У температурному інтервалі вище 11 К впорядковані («голова-хвіст») структурні конфігурації з однією (тригональна структура у зоні 2) і двома (орторомбічна структура у зоні 4) інвертованими молекулами конкурують і сприяють формуванню аморфних станів в області 3.

Було знайдено два типи аморфної фази (та/або стабілізації аморфних станів). Один утворюється в області 1 і схожий на заморожену рідину. Цей стан стабілізується завдяки надзвичайно швидкому відведенню тепла. Цей аморфний тип можна реалізувати в будь-якому класичному твердому тілі. Інша форма з'являється в області 3 внаслідок конкуренції між по-різному впорядкованими по кінцях молекул структурами з однією або двома інвертованими молекулами відносно найбільш впорядкованої структури $P2_13$,

яка є домінуючою при температурах, нижчих за 11 К. Імовірно, що другий аморфний тип є полікластерним у наномасштабі, є слідством конкурентного зародкування [173] і може спостерігатися у випадку, коли щонайменше дві енергетично близькі структурні конфігурації, розділені високим бар'єром, конкурують при достатньо низьких температурах. Границі між нанодоменами двох компонент служать в цьому випадку фактором стабілізації.

Підводячи узагальнюючий підсумок досліджень, які розглянуто у цьому підрозділі, а також у підрозділі 2.2.4, корисним для розуміння відмінності наносистем від масивних кристалів з огляду на можливість формування дійсно рівноважних фаз є розгляд наступних позицій. Спільним у неможливості спостереження у об'ємних зразках кристалів інертних газів і закису азоту дійсно рівноважних фаз є наявність великих бар'єрів, які з'являються на стадії росту кристалів. Відмінними є фактори, які впливають на реалізацію певних структур. У випадку інертних газів критичним є малий розмір початкових кластерів, який нав'язує формування малих ГЦК фрагментів, з яких формуються БЗЧ. У випадку закису азоту критичною є температура, при якій формується кристал. Якщо температура приготування зразка набагато вища за точку переходу від неупорядкованої по кінцях молекул структури $Pa3$ до більш впорядкованої $P2_13$ (тобто вище 42 К), то формується саме $Pa3$. А між ГЦК і ГЦУ, а також між $Pa3$ і $P2_13$ (а також двома проміжними впорядкованими по кінцях молекул структурами) бар'єри є досить великими для подальших переходів при зростанні кластерів інертних газів або при зниженні температури до точки переходу у закису азоту. Саме у наносистемах можна очікувати виділення достатніх енергій для подолання відповідних бар'єрів. Це стає можливим при сплавленні кластерів аргону при досягненні температури поверхневої нестабільності і розміру, необхідного для формування ГЦУ структури, завдяки виділенням поверхневої енергії. А також при формуванні зразків N_2O з газової фази нижче температури структурного переходу саме енергія конденсації при дотриманні «правильного» співвідношення між виділенням і відведенням енергії є критичним фактором, який забезпечує

формування дійсно рівноважної $P2_13$ структури при низьких температурах. Таким чином, саме нанорозмірність забезпечує можливість формування дійсно рівноважних фаз.

2.5. Висновки до Розділу 2

1. Було показано, що структурна релаксація ОЦК кластерів до найвигідніших конфігурацій і перехід до ГЦУ структури починаються з поверхні кластерів і поширюється до центру кластеру. Було виявлено проміжну орторомбічну структуру, в якій у застосуванні до гелію формуються області з делокалізованими атомами, які можуть бути потенційно важливими у зв'язку з надпластичними властивостями гелію.

2. Було встановлено з застосуванням методу градієнтного зниження вільної енергії Гіббса, який враховував енергію нульових коливань та температурні ефекти, що якщо варіювати розміри, форму, температуру та початкову дисторсію ОЦК наноструктур, то утворюються багатодоменні формації, які включають у собі і ГЦУ, і ГЦК структури, відокремлені одна від іншої метастабільними межами доменів, а також формуються метастабільні проміжні структури.

3. З використанням потенціалу Азіза та варіацій температури і тиску, розглянуто можливі механізми ГЦК – ГЦУ перетворення у кристалах важчих інертних елементів Ar, Kr, Xe і показано, що відома моноклінна схема можлива лише при декомпресії, а при зростаючому тиску виявлено більш вірогідну альтернативну можливість, коли ОЦК структура, деформована до виникнення слабкої орторомбічності, бере участь як проміжний учасник в такій трансформації.

4. За допомогою рентгенівської дифракції було вперше вивчено еволюцію макроскопічних ансамблів початково слабо взаємодіючих нанокластерів аргону в основному стані, який досягається завдяки стабілізації кластерів у надплинному гелії. Встановлено, що з підвищенням температури при зростанні кластерів за межами рідкого гелію у результаті часткового сплавлення, їх

структура перетворюється з по суті кубічної (ГЦК) до ГЦУ. Ці дані підтверджують існуючі теоретичні прогнози, вперше сформульовані у роботах [1, 3] та розглянуті у Розділі 1, про те, що оптимізовані БЗЧ, що складаються з ГЦК компонент, втрачають свою енергетичну перевагу порівняно з оптимізованими ГЦУ кластерами при досягненні розмірів кластерів $\sim 10^5$ атомів. Показано, що перехід ГЦК–ГЦУ при підвищених температурах включає проміжні орторомбічні фази. Це співпадає з передбаченням роботи [9], згідно з яким саме орторомбічна фаза має бути проміжною при трансформації від ГЦК до ГЦУ структури. Параметри орторомбічної фази не є фіксованими, а змінюються у процесі перетворення.

5. Було запропоновано оригінальний теоретичний підхід, який дав змогу в рамках простої ізотропної моделі ГЦК кристалу вивчати квазігармонічну нестабільність як об'ємних кристалів твердих інертних газів, так і нестабільність їх щільноупакованих кристалографічних поверхонь. Показано, що у об'ємному випадку нестабільність виникає при температурах, які практично не відрізняються від експериментально визначених температур плавлення кристалів Ne, Ar, Kr та Xe, що підтверджує реалістичність підходу. На поверхні цих кристалів нестабільність виникає при температурах, які складають 0,71; 0,76; 0,77 і 0,78 відповідно від об'ємних температур їх нестабільності. Різниця у температурах плавлення на поверхні і у об'ємі дає змогу більш точно оцінити поверхневу енергію кластерів, яка виділяється при їх сплавленні у ансамблях кластерів. Таке сплавлення значно полегшується при досягненні температури поверхневої нестабільності завдяки кращій акомодатії кластерів один до одного вздовж «розплавленої» поверхні, а надлишок енергії, яка виділяється при сплавленні, полегшує перетворення між структурами, відокремленими значними потенціальними бар'єрами.

6. При експериментальному дослідженні кластерів дейтерію, занурених в надплинний гелій, методом малокутового квазіеластичного розсіяння нейтронів, було виявлено, що при температурах, які наближаються до λ точки, але не перевищують її, найменші кластери з числом молекул $N < 310$ втрачають

свою стабільність. Цей ефект було знайдено завдяки точному аналізу інтенсивностей дифракції, що мало вирішальне значення для висновків цього дослідження. У результаті розпаду малих кластерів утворюється велика популяція вільних молекул, які приєднуються до більших кластерів і призводять таким чином до їх зростання. Виявлений ефект пояснюється можливим впливом великих нульових коливань молекул дейтерію, які можуть бути причиною встановленої нестабільності кластерів розміром меншим за 100 молекул навіть у основному стані та спричинити розпад кластерів трохи більшого розміру з $N < 310$ молекул при незначних підвищеннях температури.

7. Вперше у експериментах з нанокластерними конденсатами N_2O на підкладці вдалося реалізувати формування найбільш енергетично вигідної і впорядкованої по асиметричних кінцях лінійних молекул структуру, яку ідентифіковано як $P2_13$, енергетичну вигідність якої було передбачено теоретично, але вона не спостерігалася раніше через невідповідні умови росту кристалітів і великі потенціальні бар'єри, які перешкождали формуванню найбільш енергетично вигідних впорядкованих конфігурацій.

8. При вивченні низькотемпературних конденсатів закису азоту N_2O з'ясовано умови і механізми формування широкого спектру аморфних і кристалічних станів і структур, зокрема двох принципово різних типів аморфних станів, які можуть після додаткового вивчення бути передбаченими і цілеспрямовано створюватися у таких або подібних об'єктах. Один з цих станів є подібним до замороженої рідини, а другий з'являється на межі між двома конкуруючими структурними модифікаціями (гіпотетично тригональною і орторомбічною), частково впорядкованими по кінцях молекул. Порівняння з поведінкою двоокису вуглецю CO_2 – симетричного аналога закису азоту, у якому не виявлено ні аморфних станів, ні інших структурних аномалій, приводить до висновку, що вирішальну роль у спостережених структурних аномаліях у N_2O і у формуванні аморфних станів цього об'єкту відіграють нецентральна взаємодія між асиметричними молекулами і великі бар'єри, які перешкоджають переорієнтації кінців молекул.

РОЗДІЛ 3. ПОВЕРХНЕВІ ЕФЕКТИ У ЗАТВЕРДІЛИХ ГАЗАХ ТА МОДЕЛЬНОМУ ПЕРОВСКІТІ ТИТАНАТІ СТРОНЦЮ

3.1. Вступ

У попередніх двох розділах було розглянуто наноструктури, сформовані з затверділих газів, а також перетворення між ними, у поведінці яких визначальну роль відіграє поверхня з різною структурою і типами взаємодії між атомами і молекулами. Але розгляд лише таких наноструктур мав би дещо обмежене значення без порівняння з об'єктами з принципово іншим типом взаємодії.

У цьому розділі ми розглядаємо і порівнюємо поведінку атомів або молекул в приповерхній області, яка є визначальною при розгляді будь-яких наноструктурованих об'єктів, у затверділих атомарних і молекулярних газах, а також у відомому модельному перовскіті SrTiO_3 (або скорочено STO) з точки зору рівноважних міжатомних або міжмолекулярних відстаней у поверхневій зоні та їх залежності від температури.

3.2. Поверхнева релаксація у затверділих інертних газах та молекулярних кристалах

У підрозділі 2.2.5 було розглянуто задачу, у якій у рамках квазігармонічного наближення було обчислено температури ґраткової нестабільності для інертних газів Ne, Ar, Kr та Xe та температурні залежності параметрів решітки як у об'ємі цих кристалів $r = r(T)$, так і на поверхні $r_s = r_s(T)$, характеристичні температури для атомних коливань у першому Θ_1 і другому Θ_2 поверхневих шарах та інші величини. В Табл. 3.1 наведено значення релаксації решітки Δ , тобто відносного до об'єму збільшення міжатомних відстаней на поверхні при $T = 0$, характеристичні температури Θ_1 , Θ_2 та відстані між найближчими сусідами r_s на поверхні при $T = 0$ (r – відповідні міжатомні відстані у об'ємі [99]). Для Ne, Ar, Kr значення Δ

відрізняються від статичної релаксації $\Delta_{\text{stat}} = 0,006$, однакової для усіх кристалів, які розглядаються. Відмінність пов'язано з впливом нульових коливань у кристалах Ne, Ar та Kr.

Таблиця 3.1. Поверхневі міжатомні відстані r_s , характеристичні температури у першому Θ_1 та другому Θ_2 шарах поверхні (001), відмінні від значень r та Θ_0^e відповідно у об'ємі кристалів Ne, Ar, Kr та Xe.

Кристал	Δ_{stat}	T = 0					
		Δ	$r_s, \text{Å}$ (поверхня)	$r^*, \text{Å}$ [99]	Θ_1, K (поверхня)	Θ_2, K (поверхня)	Θ_0^e, K (об'єм)
Ne	0,006	0,013	3,197	3,157	36,6	49,6	51,9
Ar		0,008	3,785	3,755	48,8	63,0	64,6
Kr		0,007	4,019	3,992	36,9	47,2	48,2
Xe		0,006	4,364	4,336	31,8	40,6	41,4

* Отримано екстраполяцією до T = 0.

Таким чином, статична релаксація найбільш щільних поверхонь кристалів інертних газів показує розширення цих кристалів назовні. Врахування енергії нульових коливань лише посилює цей ефект розширення.

Експериментальні залежності від температури параметрів решітки у кластерах Ar, Kr та Xe, осаджених на підкладку, вивчалися автором дисертації раніше [174] методом трансмісійної дифракції швидких електронів у електроннографі EMP – 100 з використанням гелієвого кріостату, який буде розглянуто більш детально у наступному підрозділі. У цьому дослідженні встановлено, що у кластерах затверділих газів, які вивчалися, розміром приблизно від 30 до 60 Å при 5 K відносно до об'ємних значень збільшення усереднених по кластерам параметрів решітки становило 0,1 – 0,2 %, і ця різниця збільшувалася з ростом температури, тобто було продемонстровано помітно більші за об'ємні значення коефіцієнти теплового розширення. Ці

результати добре узгоджуються з теоретичним прогнозом, який представлено вище.

На поверхні простих молекулярних кристалів N_2 і CO ситуація є відмінною від затверділих інертних газів. Застосовуючи метод розрахунків, описаний у підрозділі 1.3.1 та [6], було обчислено енергії молекул V_{111} і V_{100} на поверхнях (111) і (100) для обох кристалів N_2 і CO (див. Табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Залежності V_{111} і V_{100} , помножені на густину молекул на поверхні n_s і a^2 , від зміни відстаней між першими двома площинами на поверхнях (111) і (100) кристалів N_2 і CO , які порівнюються з даними для незбуреної поверхні $Pa3$ кристалу. a – це параметр об’ємної кубічної решітки, рівний 5,649 Å і 5,647 Å для кристалів N_2 і CO відповідно. Відстані між найближчими до поверхні площинами r_{12} варіюються відносно об’ємної величини r_b .

N_2			CO	
r_{12}/r_b	$V_{111}n_s a^2$	$V_{100}n_s a^2$	$V_{111}n_s a^2$	$V_{100}n_s a^2$
<i>Pa3</i>	-220,5	-169,8	-428,6	-330,0
1	-237,1	-234,4	-438,0	-392,0
1,01	-236,3	-232,5	-436,5	-389,3
1,02	-232,9	-227,9	-432,1	-383,5
1,04	-220,7	-212,9	-416,9	-365,4
1,06	-203,5	-192,7	-396,0	-341,0
1,08	-183,5	-169,4	-372,2	-313,3
1,1	-162,2	-144,9	-346,9	-284,3

У таблиці 3.2 дані для V_{111} і V_{100} помножено на густину молекул n_s на відповідних поверхнях, щоб зв’язати енергетичні співвідношення для двох поверхонь (111) і (100). Розгляд релаксації орієнтацій молекул при можливій зміні міжплощинних відстаней на відповідних поверхнях показав, що енергії взаємодії молекул лише збільшуються при розширенні кристала назовні.

Таким чином, залежність енергії взаємодії молекул на поверхні азоту і окису вуглецю від можливої зміни міжплощинних відстаней вказує на те, що при достатньо низьких температурах кристалічна поверхня цих кристалів не розширюється назовні, що в свою чергу є протилежним ефектом відносно ситуації, яка складається на поверхнях кристалів інертних газів, де розширення навіть при нульовій температурі складає не менш, ніж 0,6 % [10]. Ситуація на поверхнях азоту і окису вуглецю може змінитися лише за умови врахування лібраційних і трансляційних коливань молекул, вплив яких має посилюватися при підвищенні температури.

Як стане зрозумілим при подальшому розгляді, принципово відмінною є ситуація на поверхні типового перовскіту титанату стронцію.

3.3. Дослідження наноструктурованих монокристалічних поверхонь титанату стронцію

Широкий спектр електричних властивостей окислів перовскітів ABO_3 , таких як сегнетоелектрика [175–177], термоелектрика [178, 179], п'єзоелектрика [180] та надпровідність [181–185], є предметом інтенсивних досліджень протягом останніх десятиліть. На основі цих властивостей розроблено різні функціональні пристрої. Значний технологічний потенціал перовскітів в основному обумовлений їх високою діелектричною проникністю. У параелектричному стані їх можна використовувати в пристроях, де потрібне короткочасне зберігання, зокрема таких як динамічні модулі оперативної пам'яті (DRAM). У сегнетоелектричному стані, тобто нижче температури сегнетоелектричного переходу, здатність до переорієнтації спонтанної поляризації дає можливість використовувати їх як енергонезалежні елементи пам'яті. Можливість використання $SrTiO_3$ (STO) в якості підкладки спонукала кілька досліджень системи STO/Si (001) [186], щоб прокласти шлях, зокрема, до монолітного інтегрування напівпровідників III – V на кремнії завдяки унікальним властивостям гетероінтерфейсів напівпровідник/STO [187]. Розробка подібних пристроїв у мікроелектронній промисловості, як правило,

базується на пошуку нових функціональних можливостей у оксидних тонких плівках та гетероструктурах зі значним внеском поверхні та поверхонь розділу в їх характеристики [188–191]. STO є також важливим оптичним матеріалом, який моделює алмаз, але після допінгу через його змішану провідність використовується у варисторах. Особливо важливими є його поверхні: тонкі плівки STO використовуються у добре контрольованих високотемпературних надпровідних мікрохвильових фільтрах, як підкладки для епітаксійного росту високотемпературних надпровідників та багатьох тонких плівок окислів при каталізі. Більше того, як відомо, STO є лише зародковим сегнетоелектриком у об'ємі, але може стати сегнетоелектриком у вигляді напружених надтонких плівок з великим внеском поверхні [175]. Таким чином, розуміння властивостей поверхонь перовскітів є дуже важливим для багатьох цільових використань та конкретного проектування різних пристроїв.

Властивості поверхонь перовскітів ABO_3 сильно залежать не тільки від їхньої досконалості, але також від реконструкції, дефектів і від полярності, виходу на поверхні різних типів площин (AO або BO_2) та температури завдяки об'ємним та поверхневим фазовим переходам в STO.

STO часто розглядають як модельну сполуку, оскільки він є дуже привабливим не лише для численних технологічних застосувань, а й для фундаментальних досліджень як система, яка поєднує безліч структурних та сегнетоелектричних нестабільностей на межі конкуруючих антиферо-дисторсійних (AFD) та сегнетоелектричних (FE) порядків [176, 188]. STO є параелектриком у об'ємі, але навіть при кімнатній температурі він має дуже високу діелектричну проникність ϵ , яка критично зростає із зниженням температури T і досягає найбільшого значення ~ 23000 нижче 4 K [192]. Прогнозований перехід у сегнетоелектричний стан при $\sim 35,5\text{ K}$ [192, 193] ніколи не спостерігався у недопованому об'ємному STO через великі квантові параелектричні коливання поблизу критичної точки, які є більшими за сегнетоелектричні зміщення і стабілізують параелектричний стан [192, 193, 194]. Таким чином, найбільш видатною особливістю титанату стронцію, оксиду

стронцію та титану, яка виділяє його серед інших перовскітів, є той факт, що він є так званим зародковим або віртуальним сегнетоелектриком, але залишається параелектриком навіть при наближенні до $T = 0$. Це стосується лише недопованих об'ємних зразків STO. У нанорозмірних зразках [186, 193] і на поверхнях [195–202] він виявляє виразну сегнетоелектрику, а також може стати сегнетоелектриком у вигляді напружених надтонких плівок [186, 192]. На жаль, у тонких плівках STO діелектрична проникність має тенденцію до значного зменшення, обмежуючи тим самим їх застосування. Цей ефект розміру є заплутаною проблемою, яку досі не розкрито, незважаючи на багато зусиль, витрачених протягом останніх двох десятиліть [203–205]. Ключовими моментами є сильно ангармонічна динаміка решітки в STO та конкуренція між впорядкуванням AFD та FE [176, 203, 206]. Тому ця проблема вимагає подальших досліджень, щоб уникнути небажаного зменшення діелектричної проникності.

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 [195–197]. Поверхнева сегнетоелектрика може впливати як стимулюючий або навпаки небажаний побічний ефект на різні можливості епітаксійного росту на поверхні STO, який широко застосовується у мікроелектроніці, або може використовуватися прямо у якості своєрідного ключа для оборотних перемикачів локального електричного поля [207–209]. Можливі відхилення від об'ємних положень атомів у поверхневій частині титанату стронцію можуть бути також пов'язаними з обертаннями центрованих титаном кисневих октаедрів навколо осей [001] (Рис. 3.1; для порівняння з об'ємними моделями, див. також [210–212]). Такі обертання виникають, наприклад, в районі відомого фазового переходу в об'ємному SrTiO_3 при 105 К, який пов'язується з м'якою антиферодисторсійною (AFD) фононною модою [210–212].

Об'єктами дослідження у цьому підрозділі є монокристалічні диски титанату стронцію з наноструктурованими поверхнями.

3.3.1. Об'ємна та поверхнева структури SrTiO₃

При кімнатній температурі STO має майже ідеальну кубічну структуру (Рис. 3.1 та Рис. 3.2) і фазовий перехід від кубічної ($Pm\bar{3}m$) до тетрагональної структури ($D_{4h}^{18} - I4/mcm$) відбувається при ~ 105 К [177, 203, 210–212] (Рис. 3.2), що приписується м'якій AFD фононній моді, пов'язаній з обертаннями центрованих титаном кисневих октаедрів TiO₆.

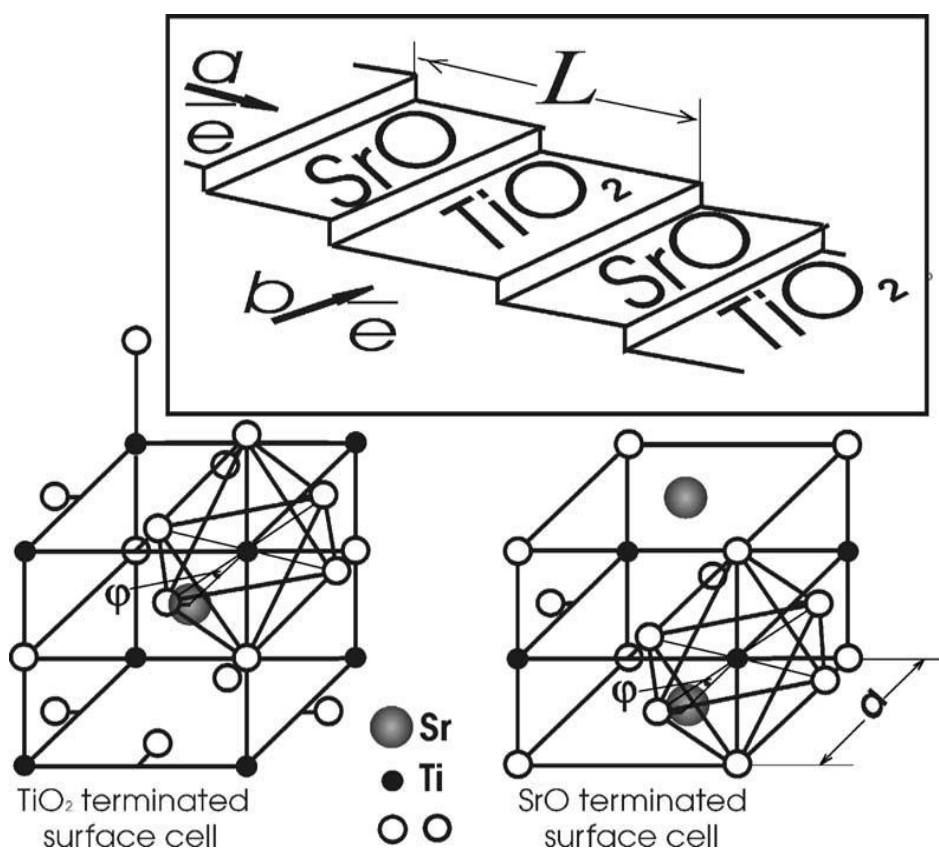


Рис. 3.1 – Атомна структура високотемпературної кубічної фази SrTiO₃. Показано два типи поверхонь (001) STO: TiO₂ (ліворуч) і SrO (праворуч). Обертання кисневих октаедрів TiO₆ на кут ϕ корелюють нижче переходу AFD в об'ємі при ~ 105 К, коли кубічна просторова група 221 ($Pm\bar{3}m$) замінюється на тетрагональну просторову групу 140 ($D_{4h}^{18} - I4/mcm$). На вставці зверху продемонстровано додаткову періодичність L внаслідок значного кута зрізу, який призводить до появи надструктурних рефлексів.

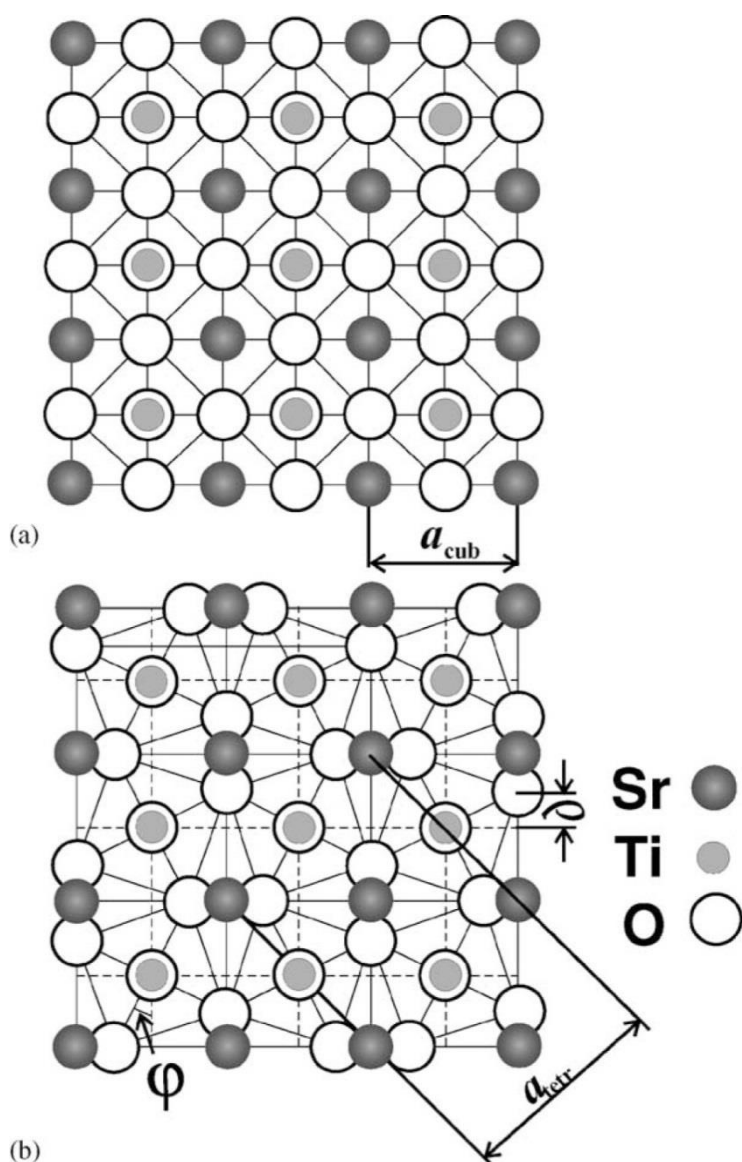


Рис. 3.2. Структури кубічної (a) та тетрагональної (b) фаз. Вісь c перпендикулярна до площини рисунку.

Структуру об'ємного титанату стронцію при кімнатній температурі було загалом визначено як таку, яка є типовою для перовскітів [213] з параметром (псевдо)кубічної решітки 3,905 Å. Однак точні рентгенівські дослідження, проведені на високоякісному монокристалі у поєднанні з оптичними спостереженнями [213], виявили ознаки дуже малих, але відтворюваних відхилень від кубічної структури навіть при кімнатній температурі. Розщеплення дифракційних рефлексів близько 65 і 35 К, а також аномальна поведінка параметра решітки в залежності від температури при $T < 10$ К спочатку були віднесені [213] до додаткових фазових переходів, які пізніше не

було підтверджено, хоча деякі майже однакові аномалії спостерігалися іншими авторами [214, 215].

Відхилення від кубічної решітки, які спостерігалися в рентгенівських експериментах, були дуже малими, тому просторову групу STO нижче 105 К спочатку правильно було визначено лише методом електронного спінового резонансу [210] як ($D_{4h}^{18} - I4/mcm$) з чотирма хімічними формулами на елементарну комірку. Така решітка є тетрагональною. Заслуговує на увагу той факт, що в роботі [210] спостерігався малий, але чіткий кооперативний рух у низькотемпературній фазі нижче 105 К. Перетворення при $T_c \sim 105$ К було визнано типовим переходом другого порядку, пов'язаним з м'якою модою та стимульованими поворотами центрованих титаном кисневих октаедрів (див Рис. 3.2) [16, 198–200, 210–212, 216, 217].

Ідея подібного фазового переходу на поверхні має давню історію [189, 218], але вона була надійно підтверджена, мабуть, вперше, лише в роботі [219] за допомогою еліпсометричних вимірювань на поверхні STO.

Поверхня, дуже потужний дефект, накладає власну симетрію і сильно впливає, зокрема, на орієнтацію кисневих октаедрів в перших шарах, в результаті чого обертання та реконструкція поверхні (і, отже, властивості поверхні) сильно відрізняються від об'ємної поведінки. Визначення повного набору атомних положень на поверхні є складним завданням, і його можна вирішити шляхом аналізу інтенсивностей дифракції електронів з високою енергією як функції кута розсіювання електронів, який запропоновано автором дисертації у рамках квазікінематичного наближення [16], та порівняння експериментальних даних з результатами теоретичних розрахунків [198–200, 212, 216, 217].

У роботі [16] автором дисертації представлено дані про спостереження низькотемпературного AFD переходу на поверхні. Додаткові відбиття з нецілочисельними індексами (3/2, 1/2) (Рис. 3.3) щодо основної кубічної решітки з'явилися лише нижче 100 К [16], тобто в тетрагональній фазі з елементарною коміркою $2^{1/2}a \times 2^{1/2}a \times 2c$ ($a=c$ у кубічній фазі), і вказували на

додаткове впорядкування, вірогідно пов'язане з обертаннями кисневих октаедрів, центрованих титаном. Такі відбиття зникали у азимутальних напрямках вздовж площин ковзання, у яких заборонено будь-які відбиття з непарними індексами. Ця особливість ставала більш інтенсивною після кількох термічних циклів і зберігалася у досить широких температурних інтервалах.

Таким чином, отримано свідчення реалізації низькотемпературного антисегнетоїсторсійного (AFD) фазового перетворення на поверхні у районі $T \sim 105$ K у вигляді додаткових рефлексів на дифракційних картинах, пов'язане зі збільшенням у чотири рази елементарної комірки при переході від високотемпературної кубічної до низькотемпературної тетрагональної структури. На відміну від об'ємного переходу, це перетворення не є чітко фіксованим по температурі, а простягається уздовж температурного інтервалу, що є проявом поступового поширення структурних змін вглиб кристалу.

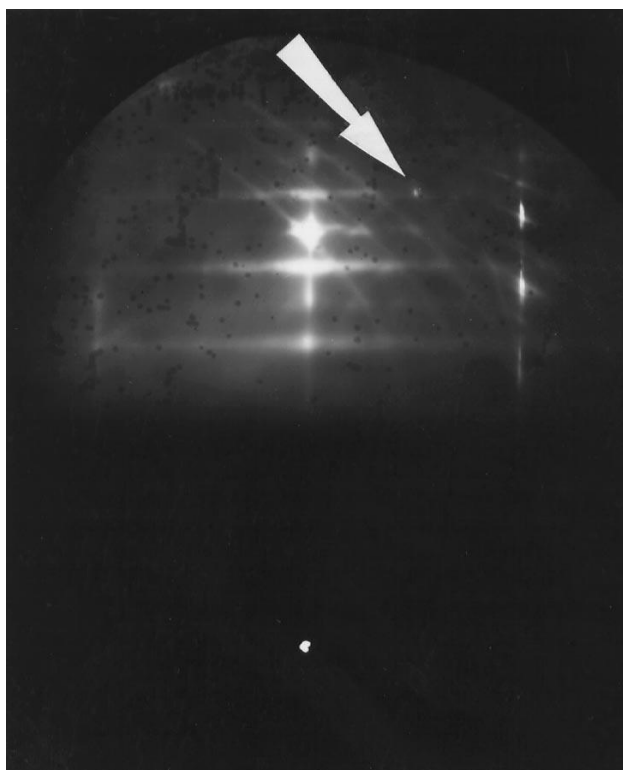


Рис. 3.3. Дифракційна картина від площини (001) STO, яку отримано при 86 K з додатковими рефlekсами $(3/2, 1/2)$, показаними стрілкою у зоні структурного перетворення AFD.

3.3.2. Дифракція швидких електронів на відбиття як метод вивчення поверхневої структури монокристалів від 5 К до 300 К

Автором дисертації було розроблено перспективну методику дослідження структури та динамічних властивостей атомно–гладких та ступінчатих монокристалічних поверхонь методом дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) [15–17], яка у застосуванні до області низьких температур є унікальною. Цей метод використовується у роботі для вивчення наноструктурованих монокристалічних поверхонь STO (001) без допантів у широкому діапазоні температур від кімнатної до температури рідкого гелію та енергії електронів 50 кеВ. Для проведення низькотемпературних досліджень (у інтервалі температур 5 – 300 К) було розроблено оригінальний гелієвий кріостат (Рис. 3.4) та застосовано різні режими зйомки дифракційних зображень (деякі є унікальними) в залежності від поставленої задачі, що описано нижче. Спеціальні низькотемпературні екрани забезпечили потрібний вакуум (кращий, ніж 10^{-9} Торр) і, отже, захистили поверхню від забруднення. Експерименти проводилися на спеціально підготовлених монокристалічних зразках з атомно гладкою поверхнею (Рис. 3.5).

Гелієвий кріостат (Рис. 3.4) було поєднано з електроннографом EMP–100. Високу напругу (50 кеВ), що подається у верхній частині цієї установки, було використано для формування тонкого високоенергетичного електронного зонду, який далі перетинає зразок, який досліджується, у центрі вакуумної колони. Дифракційна картина формується у найнижчій частині колони, а потім записується у вигляді цифрових файлів у комп'ютер або знімається на фотопластини. Таке поєднання дало змогу не лише проводити вимірювання при низьких температурах, але й досягти необхідного вакууму (кращого, ніж 10^{-9} Торр) для захисту поверхонь від «забруднень», тобто від конденсації газів при низьких температурах, які можуть впливати як на якість самого дифракційного зображення, так і на поверхневі характеристики STO. Температура зразків варіювалася за допомогою нагрівача Q та вимірювалася термометром T.

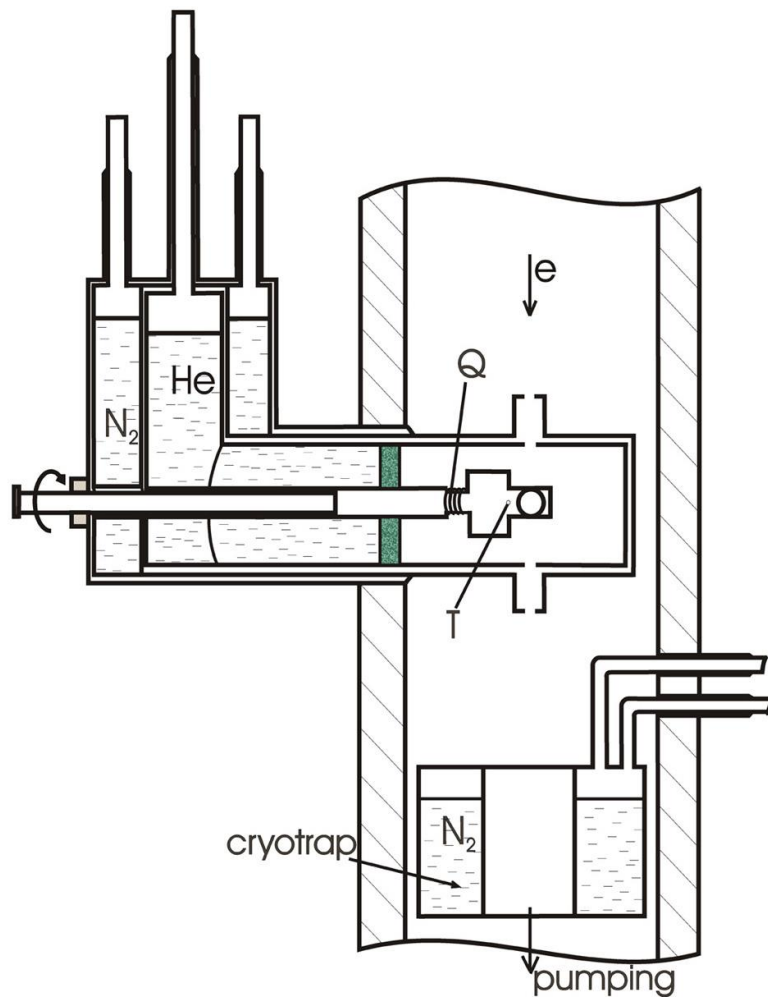


Рис. 3.4. Спеціальний гелієвий кріостат, з'єднаний з колоною електронографа ЕМР – 100, застосований для проведення низькотемпературних досліджень методом дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED).

Низькотемпературна експериментальна комірка спеціальної конфігурації, об'єднана з внутрішнім еталоном (алюмінієва плівка товщиною $\sim 80 \text{ \AA}$), була застосована для того, щоб забезпечити високу прецизійність визначення параметрів решітки. Щілину шириною близько 1 мм було залишено для проходження електронного пучка. Низькотемпературні екрани забезпечували отримання необхідного вакууму (краще, ніж 10^{-9} Торр) і, отже, захищали поверхні від забруднень. Для досягнення кращого вакууму було також додатково застосовано кріогенну ловушку (cryotrap), яку показано на Рис. 3.4 у нижній частині. Таким чином, вдалося вивчати поверхню SrTiO_3 у широкому температурному діапазоні від кімнатної до температури рідкого гелію.



Рис. 3.5. Зразок титанату стронцію з атомно гладкою поверхнею, який використовувався у даній роботі для досліджень методом дифракції швидких електронів на відбиття.

Для експериментів використовували спеціально підготовлені монокристалічні зразки з атомно–гладкою поверхнею (Рис. 3.5). Зразки STO були вирізані з монокристалічного блоку. Такі зразки спочатку хімічно та механічно полірували в декілька етапів. На останньому етапі зразок нагрівали до $\sim 1000^\circ \text{C}$ і відкачували в атмосфері м'яких органічних розчинників до надвисокого вакууму. Для досліджень, які проводяться у цій роботі, існують досить жорсткі вимоги щодо якості зразків та поверхонь, які вивчаються. Дійсно такі поверхні мають бути майже ідеально впорядкованими та атомно гладкими.

За аналогією з результатами [220], де застосовувався подібний спосіб підготовки, у нашому випадку також не виявлено ознак реконструкції, таких як додаткові відбиття тощо, на отриманих дифракційних картинах. Навпаки, дифракційні зображення були досить чіткими і демонстрували тонкі стрижні оберненої решітки. Це означає, що ми працювали з майже ідеальними монокристалічними поверхнями з великими розмірами монокристалічних блоків. Додаткові відбиття з нецілочисельними індексами ($3/2$, $1/2$) (Рис. 3.3) відносно основної кубічної решітки з'явилися лише нижче 100 K [16], тобто в тетрагональній фазі.

Слід зазначити, що STO у об'ємі є типовим ізолятором. Але при розсіюванні електронів лише від поверхневих шарів, як з'ясувалося, не виникає

жодних проблем із зарядженням поверхні. Це спостереження свідчить на користь того, що поверхня кристалу, який є загалом ізолятором, має провідні властивості. Тобто в наших дослідженнях методом дифракції швидких електронів на відбиття було помічено, що принаймні поверхня (001) STO не веде себе як ізолятор, а поводить як досить добрий провідник. Це можливо, лише якщо на поверхні зберігаються деякі некомпенсовані заряди.

3.3.3. Геометрія зйомки та специфіка отриманих зображень

Як це було детально розглянуто в [15–17] у нашому експерименті із застосуванням методу RHEED можна отримати два типи дифракційних картин.

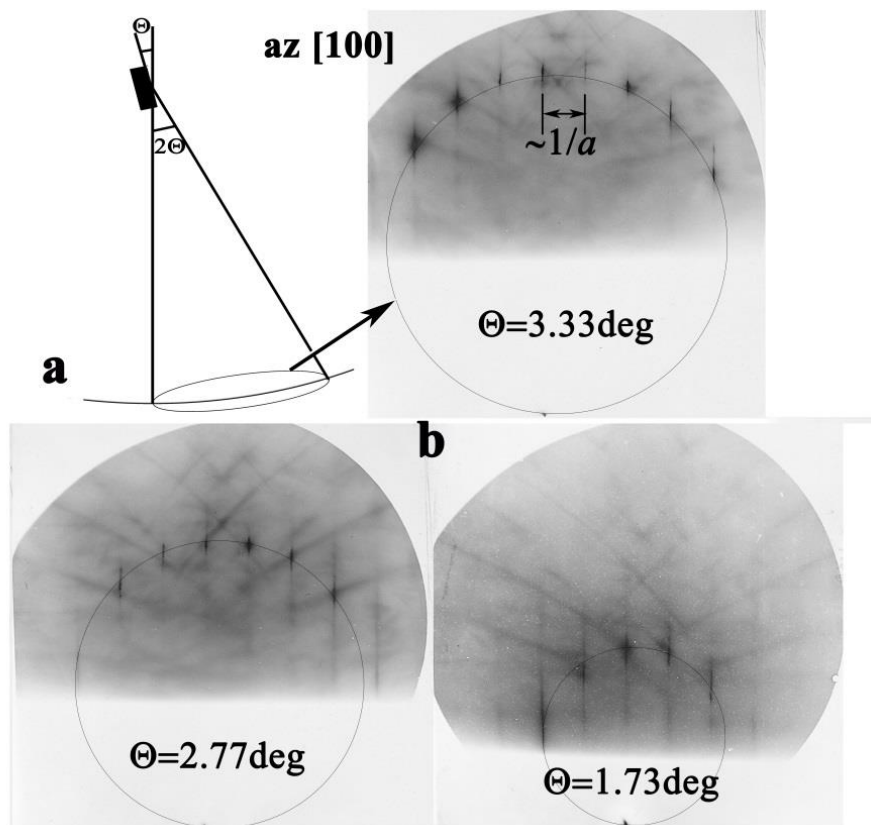


Рис. 3.6. Експериментальна схема дифракційної зйомки у методі дифракції високоенергетичних електронів на відбиття (а) та отримувані дифракційні зображення від поверхні (001) титанату стронцію при фіксованому куті падіння та азимутальній орієнтації зразка [100] (b).

Один є традиційним для цього методу і відповідає фіксованим кутам дифракції, в цьому випадку відбиття розташовано навколо півкола, протилежного нульовій точці у оберненому просторі (Рис. 3.6 та 3.7).

Пучок високоенергетичних (50 кеВ) електронів падає на поверхню (100) титанату стронцію під ковзними дуже малими кутами, що і дає змогу отримати інформацію саме від поверхні, оскільки проникнення електронів у зразок не перевищує у такій геометрії 3 – 4 шарів монокристалічного STO. Глибина проникнення є функцією Θ , тобто варіюючи кут падіння, ми можемо отримувати інформацію або від одного поверхневого шару, або від декількох (але, як з'ясувалося, не більше як від 3 – 4 шарів).

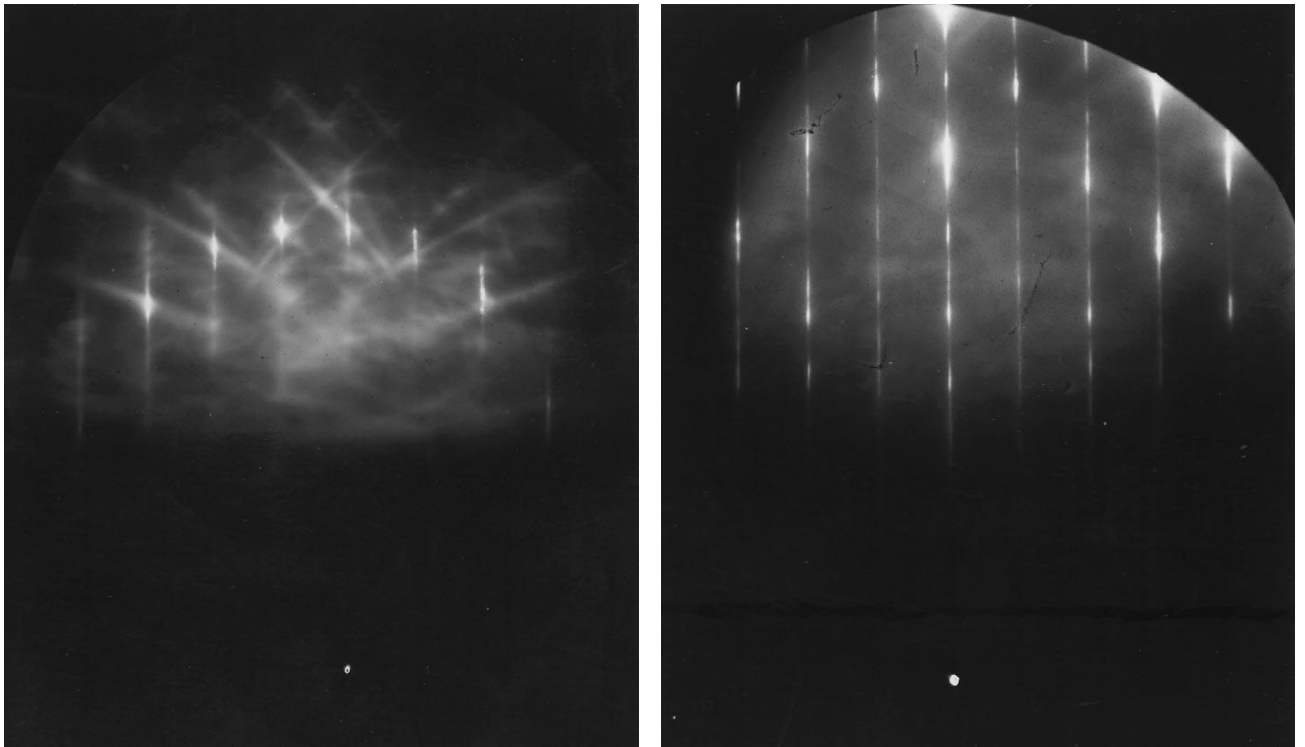


Рис. 3.7. Дифракційні картини, отримані при 6 К при фіксованому (зліва) та безперервно змінюваному (справа) куті падіння електронів на поверхню (001) STO та азимутальній орієнтації зразка [100].

Інший спосіб є оригінальним і вперше запропонованим у цих дослідженнях. Дифракційні картини у цьому випадку отримуються, коли кут падіння електронного пучка безперервно змінюється з використанням

низькотемпературного вакуумного вузла обертання. Другий метод є більш інформативним, оскільки (квазі)двовимірна обернена решітка поверхні кристала, яка складається з прямих паралельних регулярно розташованих стрижнів, перпендикулярних до площини поверхні та модульованих за товщиною, може бути зображена повністю (Рис. 3.7 справа). Модуляції з'являються завдяки тому, що впродовж однієї зйомки фіксуються дані, які відносяться до різних кутів падіння і відповідно до різних глибин проникнення електронів у зразок.

Відстані між найближчими стрижнями приблизно обернено пропорційні відстаням між площинами, перпендикулярними поверхні. На Рис. 3.6 і 3.7 такі відстані $\sim 1/a$, де a – параметр кубічної решітки. Дифракційна картина – це перетин стрижнів оберненої решітки і так званої сфери Евальда. Її радіус досить великий, оскільки він обернено пропорційний малій довжині хвилі електронів ($\sim 0,055 \text{ \AA}$ для 50 кеВ). Перетин цієї сфери з площиною, утвореною системою паралельних стрижнів у оберненому просторі, є колом для кожного конкретного кута Θ , як показано на Рис. 3.6 [15, 36, 38]. Для визначення параметрів решітки, характерних для кожного конкретного кута, слід взяти відстань між нульовим стрижнем та симетричними точками відносно центрального стрижня на кожному окремому колі, проведеному для певного кута Θ падіння електронного пучка (Рис. 3.6). Такі відстані відповідають різним порядкам дифракції залежно від відстані від центрального стрижня. Цю процедуру детально обґрунтовано далі.

Точне визначення таких параметрів не є тривіальним завданням і можна отримати некоректні результати, якщо відповідну процедуру спростити до визначення параметрів за відстанями між найближчими стрижнями [37]. Хоча дійсно здається, що отримані дифракційні зображення за аналогією з монокристалічними зразками, є лише відображеннями оберненої решітки у квазідвовимірному випадку.

Як показано вище, існує два типи дифрактограм, тобто коли зйомка здійснюється або при фіксованому куті Θ падіння електронів, або коли Θ

безперервно змінюється. Другий метод наочно демонструє, як виглядає обернена решітка для квазідвовимірної поверхні кристалу. За аналогією зі звичайними монокристаллами можна було б очікувати в останньому випадку, що будь-які відстані між найближчими стрижнями оберненої решітки X (Рис. 3.8 (b)) відповідатимуть A/a , де A – це масштаб картини, а a параметр решітки у випадку, наприклад, азимуту зйомки $[100]$, як на Рис. 3.8 (a). Для спрощення розрахунків далі беремо $A = 1$.

Якщо б усі параметри решітки, паралельні поверхні, були б однаковими, то наведене вище ствердження було б вірним. Але, як буде детально розглянуто у наступному підрозділі, існує досить сильна залежність паралельних відносно поверхні параметрів решітки від глибини у кристалі, або, що є тим самим, від кута Θ падіння електронів. Що відбувається у цьому випадку?

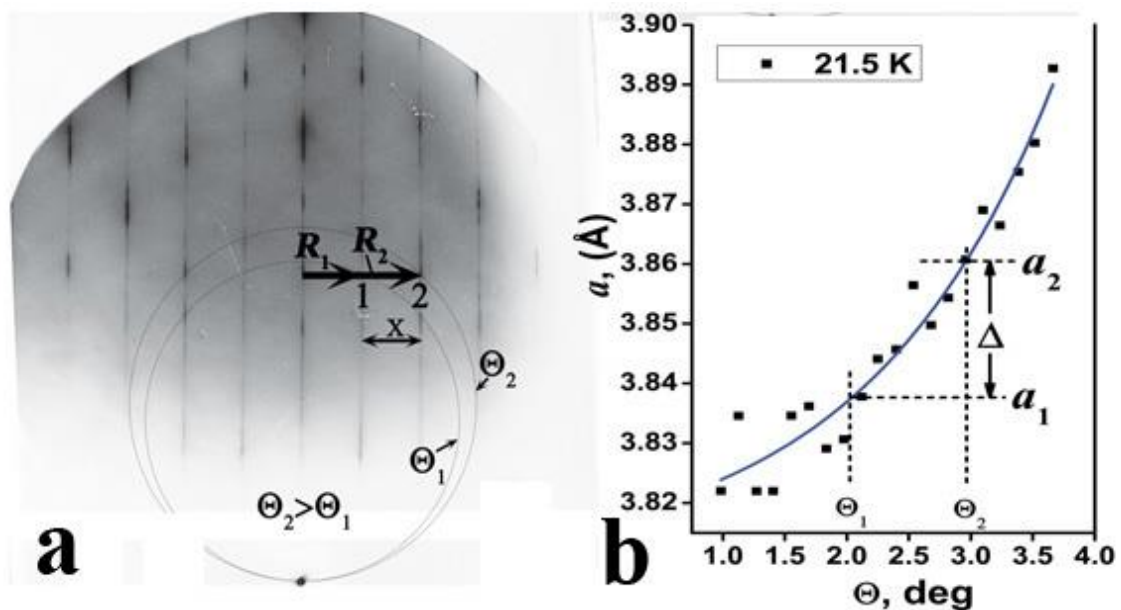


Рис. 3.8. Графічне пояснення для застосованої процедури прецизійного вимірювання міжплощинних відстаней на поверхні кристалу STO. Справа показано експериментальну залежність параметру решітки на поверхні (001) в залежності від кута падіння електронів, тобто від глибини проникнення електронів у кристал.

Параметри решітки a є обернено пропорційними відстаням між центральним стрижнем на Рис. 3.8 (а) і точкою перетину кола на цьому рисунку з боковими стрижнями, що відповідає певному куту падіння електронів з урахуванням порядку відбиття:

$$a_1 = 1/R_1; a_2 = 2/R_2; R_1 = 1/a_1; R_2 = 2/a_2. \quad (3.1)$$

Тоді відстані X між найближчими стрижнями з номерами 1 та 2 відповідає параметр

$$a_x = 1/(R_2 - R_1) = \frac{1}{\left(\frac{2}{a_2} - \frac{1}{a_1}\right)} = a_2 \left[1 + \frac{\Delta}{(a_2 - 2\Delta)}\right]; \text{ тут } \Delta = a_2 - a_1. \quad (3.2)$$

Тобто замість очікуваного усередненого параметру десь між значеннями a_1 та a_2 ми отримуємо величину, помітно більшу за максимальне значення a_2 . Причому перевищення тим більше, чим більше Δ . А оскільки Δ приймає найбільші значення при найнижчих температурах [15] (див. наступний підрозділ), то і «некоректний» ефект збільшення параметрів є максимальним саме при найнижчих температурах. Наведені співвідношення стосуються найближчих до центру стрижнів. Для більш далеких від центру сусідніх стрижнів $(n - 1)$ та n ефект збільшення параметрів ще більший:

$$a_x = 1/(R_n - R_{n-1}) = \frac{1}{\left[\frac{n}{a_n} - \frac{(n-1)}{a_{n-1}}\right]} = a_n \left[1 + \frac{(n-1)\Delta}{(a_n - n\Delta)}\right]; \text{ тут } \Delta = a_n - a_{n-1}. \quad (3.3)$$

Оскільки для отримання середніх значень різні a_x на дифрактограмах усереднюються, то некоректна процедура може призвести до завищених значень параметрів, а також до значного розкиду точок. Підсумовуючи цей розгляд, маємо зазначити, що лише прямі вимірювання відстаней між центральним стрижнем і точками перетину кіл з боковими стрижнями з урахуванням порядку відбиття може дати вірні значення параметрів у залежності від глибини від поверхні кристалу.

3.3.4. Ефект стиснення кристалічної решітки титанату стронцію у площині поверхні (001)

До наших досліджень основні зусилля по вивченню структури STO було витрачено на аналіз його об'ємних конфігурацій, а також можливих відхилень в атомних положеннях на поверхні лише в нормальному напрямку до поверхневої площини порівняно з об'ємом [195–202]. Дійсно, анізотропія поверхні з різними взаємодіями в нормальному та паралельному напрямках щодо поверхні (001) робить один із трьох напрямків [100], [010] та [001] відмінним від двох інших, хоча вони є еквівалентними в об'ємі. Це може призвести, зокрема, до різниці обертань центрованих титаном кисневих октаедрів навколо відповідних осей [216].

Ми вперше показали [15], що параметри решітки не тільки нормальні до поверхні, але й паралельні, відрізняються від об'ємних значень. У роботі [15] виявлено структурні аномалії в залежності від температури, які свідчать про структурні перетворення на поверхні при різних температурах, природа яких потребує подальшого вивчення. Поява структурних аномалій у цьому дослідженні фіксується завдяки тому факту, що прецизійно виміряні параметри решітки є дуже чутливим інструментом до будь-яких структурних перебудов. Тобто в зонах активної структурної трансформації параметри решітки на поверхні приймають максимальні значення. Але за межами температурних діапазонів, у яких спостерігаються структурні перетворення, кристалічна решітка структурно релаксує до стабільної конфігурації, яка притаманна відповідним температурним інтервалам.

У даній роботі встановлено [15], що параметр решітки на поверхні в площині, яка паралельна поверхні, має тенденцію в цілому до стиснення при зниженні температури, тобто саме диференціація параметрів решітки в залежності від глибини, описана у підрозділі 3.3.3, виявила зміни таких параметрів вглиб кристалу (Рис. 3.9). Можна у досить простий спосіб пояснити залежність глибини проникнення електронів у кристал від кута падіння. Дійсно для малих Θ ймовірність проникнення електронів до другого або третього

шарів є майже неможливою, оскільки атоми мають кінцеві розміри, що призводить до того, що таке проникнення екранується за рахунок розсіювання вже у першій поверхневій площині або у першій та другій. До такого ж висновку можемо дійти за допомогою наступному розгляду. У першому наближенні довжину вільного пробігу електронів l можна вважати константою, незалежною від кута відбиття Θ , а розсіючий об'єм $V = S \cdot \delta$, де S – це опромінювана пучком поверхня (залежить від кута), а δ – ефективна глибина проникнення електронів в кристал до розсіювання або поглинання. У свою чергу $\delta = l \sin \Theta$. Тобто чим меншим є кут між електронним пучком і поверхнею, тим меншою є глибина проникнення електронів у кристал і відповідно більшим є внесок саме від поверхневих шарів.

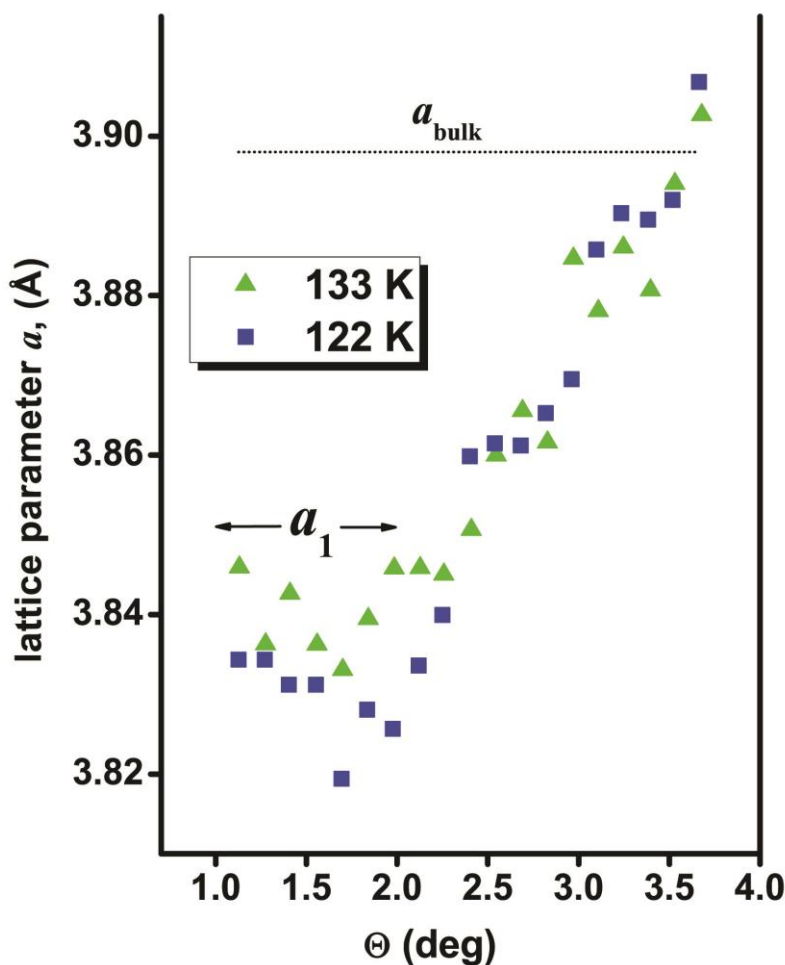


Рис. 3.9. Залежність параметрів кубічної решітки при $T = 122$ К та 133 К від кута падіння електронів на поверхню (001) STO або глибини проникнення електронів у кристал. Значення a_1 для найменших кутів 1–2 град відповідають першій поверхневій площині (001) і є суттєво нижчими за об'ємні значення a_{bulk} [213].

Як показано на Рис. 3.9 та у роботі [15], більші кути падіння відповідно роблять глибину проникнення електронів у кристал більшою. Таким чином, для кутів, близьких до 2,5 град, стає можливим отримання інформації не тільки від одного, але принаймні від двох поверхневих шарів, а подальше збільшення Θ до значень 3,3 – 4,0 град відкриває доступ до третього і, можливо, частково навіть до четвертого шару. Як показали прецизійні вимірювання у відповідності з процедурою, яку описано у підрозділі 3.3.3, спостерігається досить сильне зниження параметрів решітки на поверхні у порівнянні з відповідними величинами у об'ємі кристалу. Таким чином, вперше було встановлено ефект стиснення кристалічної решітки у площині поверхні (001) титанату стронцію, який посилюється при зниженні температури в інтервалі температур 5 – 300 К.

Цей висновок стосується лише тих випадків, коли на поверхні не відбуваються структурні перетворення. У випадку структурних перетворень прецизійно виміряні значення параметрів на поверхні суттєво збільшуються [15]. Далі вглиб кристала реалізуються зміни параметрів в залежності від того, чи додається у загальну дифракційну картину при проникненні електронів до глибших шарів кристалу розсіювання від шару TiO_2 або SrO . Дійсно у площині (001), сформованої TiO_2 , тобто з центральною частиною кисневого октаедру, яка зазнає значних розворотів на кілька градусів, значення параметрів може бути більшим порівняно з шарами SrO з майже фіксованими позиціями атомів кисню.

Загалом теоретичні дослідження, показують, що повороти кисневих октаедрів на поверхні є меншими за об'ємні значення [216], що може пояснити менші значення параметра решітки у першому шарі порівняно з більш глибокими шарами у температурних інтервалах, які не перетинаються з областями структурних перетворень. Але, більш імовірно, не це є головною причиною зниження параметру в першому поверхневому шарі. Стиснення кристалічної решітки у площині поверхні (001) STO потребує порівняння експериментальних даних з теорією, що наразі проводиться спільно зі співавторами робіт [15, 37] і базується на повномасштабних квантово-хімічних

розрахунках атомно–електронної структури деяких перовскітів ABO_3 , які в основному проводяться за допомогою лінійної комбінації атомних орбіталей (LCAO) як в межах підходів Хартрі–Фока, так і теорії функціональної густини (DFT).

У цьому зв'язку було б цікавим порівняння наших попередніх висновків, сформульованих вище, з результатами дослідження [221], де методом скануючої електронної мікроскопії знайдено два типи симетрії, пов'язані з електронними орбіталями на поверхні (001) $SrTiO_3$. Переходи між цими типами симетрії мають тунельний характер і добре відтворюються, електрони поперемінно заповнюють орбіталі, які відповідають різним типам симетрії. Природа появи орбітальної текстури і орбітальної вибірковості на поверхні потребує додаткового вивчення. Було б важливо також з'ясувати, яким чином поведуться гібридизовані орбіталі в залежності від того, чи зберігається або порушується структурна симетрія на поверхні. Якщо електронна структура зворотно перемикається між двома наборами параметрів симетрії, а порушення симетрії на поверхні призводить до розщеплення кристалічним полем електронних орбіталей, то зміна умов рівноваги може накласти свій відбиток на ефекти, які спостерігаються у нашій роботі. А оскільки при цьому з'являється сильна анізотропія у площині поверхні, не можна виключати вплив такої анізотропії на значення параметрів решітки на поверхні, які вимірювались у даній роботі.

3.3.5. Залежність параметрів поверхневої решітки від температури

Геометрія RHEED досить складна, і, як показано в роботі [15], де ми повідомляли про сильну залежність параметрів поверхневої решітки від кута Θ і, отже, від глибини від поверхні, ця залежність від Θ може бути навіть немонотонною в деяких температурних інтервалах, де було виявлено структурні перетворення на поверхні. Аномальні збільшення параметрів спостерігаються у зонах активної структурної трансформації, що розглянуто детально у роботі [15]. Лише диференціація значень параметрів решітки в

залежності від кута Θ може призвести до правильних вимірів параметрів решітки.

Зазвичай мінімальне значення параметра решітки досягається на поверхні (див. попередній розділ), тобто значне збільшення параметрів, паралельних поверхні, спостерігається при заглибленні у кристал, коли параметри наближаються до своїх об'ємних значень a_{bulk} (див. Рис. 3.9). Ці залежності часто мають ступінчастий характер (див., наприклад, Рис. 3.9), що демонструє явне розсіювання на одному, двох або трьох поверхневих шарах у спосіб, подібний до дискретного. Більше того, ми виявили, що такі параметри дещо відрізняються залежно від азимутального напрямку падаючого електронного пучка, що також можна віднести до варіацій проникнення електронного пучка в кристал. Дійсно, відкритість глибинних шарів змінюється, якщо повернути поверхню відносно пучка електронів навколо осі, перпендикулярної до площини поверхні. Найбільші кути падіння, досягнуті в наших дифракційних експериментах, становлять $3,5\text{--}4^\circ$. Для таких малих кутів глибина проникнення електронів у кристал, за нашими оцінками, дорівнює або менше 3 – 4 шарів, і насправді в такій експериментальній геометрії ми отримуємо інформацію лише від поверхні. Тому у інтервалі найменших кутів 1 – 2 град маємо змогу спостерігати саме параметри у першій поверхневій площині. Значення параметрів, усереднені у цьому кутовому інтервалі, представлено на Рис. 3.10.

Параметри кристалічної решітки взагалі, включаючи параметри на поверхні, є дуже чутливими інструментами для виявлення будь-яких структурних перетворень [15]. Як це чітко продемонстровано на Рис. 3.10 [15], загалом можна виділити декілька окремих температурних інтервалів, в яких у експерименті спостерігались різні структурні перетворення. Їх природа вимагає подальших детальних експериментальних та теоретичних досліджень.

Цілком природно, що структурні перетворення на поверхні не є жорстко прив'язаними до будь-яких фіксованих температурних точок, оскільки кілька поверхневих шарів (а не тільки один) не є рівнозначними з точки зору симетрії та міжатомної взаємодії, оскільки мають різне число неоднакових сусідів.

Спостереження фазових перетворень на поверхні, які включають у собі об'ємну температурну точку переходу показало, що фазові переходи на поверхні, а серед них переважно ті, які поширюються у об'єм, не є локалізованими по температурі. Тому замість фіксованих температурних точок слід розглянути структурні перетворення в температурних інтервалах, як це спостерігалось, наприклад, у випадку появи додаткових рефлексів $(3/2, 1/2)$, які показано на Рис. 3.3 у підрозділі 3.3.1, і які ймовірно є пов'язаними зі структурним переходом при 105 К. Нещодавно [15] нами було підтверджено, що на поверхні цей перехід не локалізований при певній температурі, а поширюється на значний температурний інтервал.

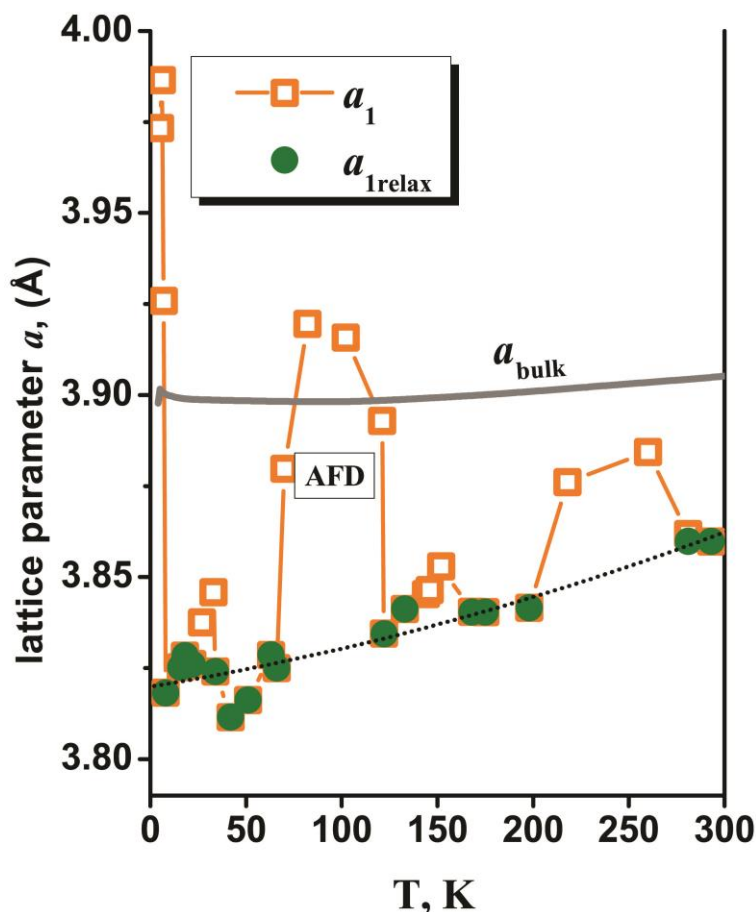


Рис. 3.10. Залежність параметрів решітки a_1 у першій поверхневій площині, паралельних поверхні (100) STO, від температури. Значення, що відповідають температурним інтервалам, де відсутні структурні перетворення, представлено колами (зеленими), а у зонах структурних перетворень відкритими квадратами (помаранчевими). Верхня крива відповідає температурній залежності об'ємних параметрів [213].

Однак виглядає вірогідним, що більшість перетворень все ще відокремлено один від одного, і вони загалом не перетинаються (Рис. 3.10). З'ясування

природи усіх структурних трансформацій потребує додаткових експериментальних і теоретичних зусиль. У цій же дисертаційній роботі розглядається температурна залежність параметрів решітки на поверхні незбуреного кристалу, тобто у зонах, вільних від структурних трансформацій, а саме у першій поверхневій площині, на Рис. 3.10 позначених колами. Ці параметри демонструють дві цікаві тенденції. По–перше, як вже відмічалось, усі значення параметрів є суттєво нижчими за об’ємні величини, тобто решітка є стисненою паралельно поверхні. А по–друге, ця залежність показує значно більші коефіцієнти теплового розширення порівняно з об’ємною кривою, показаною вище.

Порівнюючи з ситуацією, яка має місце у затверділих газах, ми маємо принципово іншу картину. У твердих інертних газах і параметри на поверхні більші за об’ємні, і коефіцієнт теплового розширення перевищує об’ємні значення. У молекулярних кристалах показано теоретично, що статичного збільшення параметрів не відбувається при низьких температурах, а теплове розширення детально не вивчалось. На поверхні ж незбуреного кристала STO параметри суттєво менші за свої об’ємні величини, але теплове розширення є значно інтенсивнішим за об’ємне.

Таким чином, диференціація значень параметрів решітки в залежності від глибини проникнення електронів у кристал за межами температурних інтервалів, де спостерігаються структурні перетворення, виявила ефект стиснення кристалічної решітки у площині поверхні (001) титанату стронцію.

3.3.6. Наноструктури на поверхні титанату стронцію

У цьому підрозділі розглядається наноструктурованість здається майже ідеальних монокристалічних поверхонь, яка є важливою не лише для знаходження нових і вивчення відомих фізичних властивостей поверхонь, а і для багатьох потенційних застосувань.

Зі ступенями на поверхні пов’язано певну періодичність, яку можна регулювати, варіюючи кут зрізу кристалу. Така специфічна періодичність чітко

проявляється на дифракційних зображеннях, якщо кут зрізу збільшити. Такі поверхневі наноструктури розглядаються далі.

Застосовуючи метод RHEED, ми проаналізували поверхневу структуру STO, оброблену таким же чином, як описано в підрозділі 3.3.2, але з кутом зрізу $\sim 7^\circ$ між реальною плоскою поверхнею та кристалографічною площиною (001) [17]. Важливо підкреслити, що наші зразки було підготовлено таким чином, що кристалографічні напрямки [100] та [010] було обрано точно нормально та паралельно відповідно краям ступенів.

Отримані дифракційні картини (Рис. 3.11) істотно відрізняються в залежності від азимутального напрямку падаючого електронного пучка (див. Рис. 3.1). Якщо пучок є нормальним до країв ступеню, дифракційні картини в цілому подібні до тих, які формуються від майже ідеальних поверхонь (Рис. 3.7 (справа)), за винятком розподілу інтенсивності вздовж стрижнів. Однак, якщо електронний пучок спрямовано паралельно до країв ступенів, ми спостерігали картини дифракції (Рис. 3.11), які містять багато надструктурних деталей, які не притаманні дифракційним схемам для гладких, але не ступінчастих поверхонь. Ці особливості містять інформацію про багато аспектів відповідної геометрії поверхні [15–17]. Для порівняння картину для майже ідеальної поверхні, продемонстровану на Рис. 3.7, теж було отримано, коли кут падіння електронного пучка безперервно змінювався під час запису зображення. Ця процедура була введена автором дисертації вперше, що дало змогу побачити повну проєкцію оберненої решітки, властиву розглянутій геометрії зйомки.

Порівнюючи дифракційне зображення на Рис. 3.11 з отриманим для майже ідеальної поверхні з кутом зрізу, близьким до нуля (Рис. 3.7), ми бачимо, що дифракційна картина, яку показано на Рис. 3.11, від (псевдо)кубічної решітки з шириною терас (або ступенів) L (див. також Рис. 3.1), утворених внаслідок кута зрізу $\sim 7^\circ$, має додаткову періодичність L , пов'язану з наявністю ступенів. На відміну від дифракційних картин на поверхнях з майже нульовими кутами зрізу, стрижні оберненої решітки на Рис. 3.11 не тонкі і не безперервні. Стрижні, пов'язані з періодичністю у параметр решітки a , але для терасованих поверхонь,

розбиваються на фрагменти у вигляді витягнутих смуг, які можна розглядати як надструктурні відбиття. Кожна смуга є нормальною до реальних поверхонь, але не до кристалографічної площини (001). Відстань між смугами обернено пропорційна ширині тераси L , яка дорівнює $\sim 30 \text{ \AA}$ для кута зрізу $\sim 7^\circ$. Це означає, що дифракційні картини від ступінчастих поверхонь (Рис. 3.11, стосовно геометрії зйомки див. також Рис. 3.1) демонструють новий тип періодичності, спричиненої регулярними ступенями з періодом, рівним характерній ширині ступенів L .

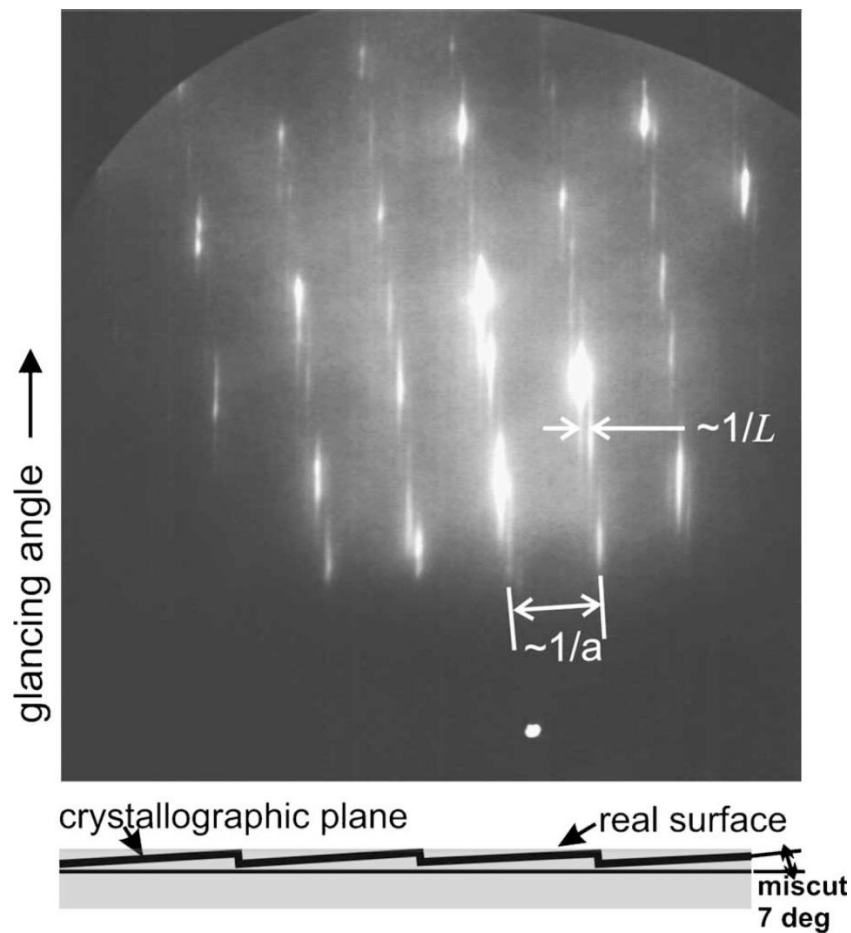


Рис. 3.11. Дифракційна картина RHEED, отримана при $T = 95 \text{ K}$ від поверхні (001) зразка STO, вирізаного з високоякісного монокристалу з кутом зрізу $\sim 7^\circ$ між реальною плоскою поверхнею та кристалографічною площиною (001). Нижня схема пояснює появу нових надструктурних особливостей, докладно описаних у тексті.

Підсумовуючи, маємо відзначити, що порівняльний аналіз даних, отриманих від атомно–гладких поверхонь (001) зразків SrTiO_3 , які вирізано з високоякісних монокристалів під майже нульовим кутом зрізу (Рис. 3.6 і 3.7) та кутом $7,0$ град (Рис. 3.11) між реальними плоскими поверхнями та кристалографічними площинами (001), показав, що для малого кута зрізу формуються дифрактограми, які характерні для геометрії RHEED, близької до ідеальної, а при збільшенні кута зрізу з'являються чіткі прояви специфічної періодичності, яка є пов'язаною з регулярними ступенями висотою у відстань між найближчими атомними шарами, що утворюються завдяки більшому куту зрізу.

Недосконалість поверхонь можуть спричинити суттєві зміни фононних спектрів на поверхні не тільки внаслідок розриву поверхневих зв'язків, але і внаслідок впорядкованих поверхневих вакансій, як це обговорювалося для подібного перовскіту BaZrO_3 [194], або внаслідок поверхневих ефектів релаксації на краях ступенів та спучування [195–199]. Слід підкреслити, що раніше до нашої роботи параметри поверхневої решітки досліджувались експериментальними та теоретичними методами лише у напрямку нормалі до поверхні і зокрема було показано, що вони відхиляються від об'ємних значень, спричиняючи ефекти, пов'язані з поверхневою сегнетоелектрикою.

Таким чином, у цій роботі виявлено специфічні власні наноструктури, які утворюються на поверхні (001) титанату стронцію і можуть відігравати важливу роль у багатьох спостережуваних ефектах у STO в широкому діапазоні температур $5\text{--}300$ К. Власні впорядковані наноструктури на монокристалічних поверхнях є відмінними від керамік, у яких реалізується випадковий розподіл орієнтацій доменів, що відкриває нові можливості створення керованої архітектури нанорозмірних формувань.

3.3.7. Перспективи застосування та рекомендації

Слід згадати, що у багатьох аспектах поведінка титанату стронцію відрізняється від притаманної для типових параелектриків. Дійсно, у об'ємному

STO реалізується висока статична діелектрична константа навіть при кімнатній температурі, як це спостерігається у багатьох сегнетоелектриках. Ця діелектрична константа збільшується при 4 К приблизно на два порядки величини і досягає ~ 23000 [192]. Це фактично означає, що у SrTiO_3 потенціал взаємодії є таким, що сегнетоелектричне перетворення майже відбувається при низьких температурах. Це свого часу спровокувало сподівання, що вдасться зрештою дістатися цього сегнетоелектричного переходу, якщо температура буде достатньо низькою. Але згодом з'ясувалося [192], що фононна мода, яка вважається відповідальною за ці типові сегнетоелектричні прояви, не конденсується ні при якій температурі аж до 0,035 К. Така поведінка, як було встановлено, є можливою через квантові флуктуації, які роблять STO так званим зародковий сегнетоелектриком [192, 193], що пояснюється квантово-механічною стабілізацією параелектричної фази нижче 4 К.

Розуміння поведінки діелектричної константи у сегнетоелектриках є дуже важливим зокрема тому, що сегнетоелектрики з високою константою мають значний технологічний потенціал для застосування їх у якості накопичувачів з високою ємністю таких, якими є dynamic random access memories (DRAM). Але такі накопичувачі використовуються у вигляді тонких плівок, у поведінку яких зокрема дає значний внесок поверхня, і, як згодом з'ясувалось через прямі виміри [204], діелектрична константа значно зменшується в тонких плівках порівняно з об'ємними кристалами. Це спостереження значно знижує потенціал застосування таких матеріалів, наприклад, у якості блоків пам'яті.

Більш популярним матеріалом для використання у DRAM є BST ($\text{Ba}(\text{Sr})\text{TiO}_3$). Варіюючи співвідношення Ba/Sr вдалося досягти критичної температури T_c переходу приблизно 130°C і діелектричної константи у 15000. І здавалося, що це відкриває нові горизонти для використання цього матеріалу у компактних і ємних накопичувачах пам'яті. Але, як і у випадку з STO, для тонких плівок повідомлялися набагато нижчі значення діелектричної константи.

У той час, коли властивості перовскітових поверхонь, близьких до ідеальних, мають великий вплив на численні їх застосування та фундаментальні дослідження, ще однією важливою проблемою є структура реальних ступінчастих поверхонь, які мало вивчено у порівнянні з ідеальними поверхнями. У представленій роботі ми описали важливі особливості, які виникають, коли ми маємо справу з виразною нанорозмірною періодичною архітектурою на ступінчастих поверхнях.

Спостережувані ефекти відкривають нові перспективи для проєктування структур з контрольованими сегнетоелектричними доменами, подібними до тих, які описано в [175]. Дійсно, як це було показано в [175], типовий перовскіт титанат стронцію, який є в основному параелектриком, демонструє посилення сегнетоелектрики в міру зменшення розмірів кристалів. Таким чином було знайдено локальні полярні кластери розміром в нанометри. У цій роботі було продемонстровано також упорядкування та стабілізацію таких полярних нанорегіонів, які електрично індуються в плівках SrTiO_3 нанометрової товщини і призводять до появи чистої сегнетоелектричної поляризації навіть при кімнатній температурі. На відміну від кластерів, розглянутих у [175], які спочатку є лише випадково розподіленими та орієнтованими, на поверхні монокристалічного STO нами запропоновано спосіб створення наноструктур STO, які можуть бути рівномірно орієнтованими та контрольованими. Треба відзначити, що дослідження [175] показало, що зменшення розмірів у подібних системах може посилити сегнетоелектричні властивості і не обов'язково призводить до їх погіршення. І хоча в цій роботі показано, що нові сегнетоелектричні об'єкти демонструють відносно низькі значення поляризації, цей ефект може бути використаним в пристроях невеликих розмірів, де сегнетоелектричні властивості є поєднаними з іншими типами функціональних можливостей, такими як двовимірна (над)провідність або магнетизм. Автори [175] також передбачали, що сегнетоелектрична поляризація може контролювати концентрацію міжфазних носіїв, зокрема в енергонезалежних пристроях.

Метод дифракції швидких електронів надає загальну інформацію про структуру, міжатомні відстані та атомну динаміку багатьох нанорозмірних об'єктів. Стосовно перовскітів ABO_3 цей метод є придатним зокрема для вивчення монокристалічної структури в залежності від глибини від поверхні як у перпендикулярному, так і паралельному напрямку щодо поверхні, а також в залежності від виходу на поверхню певної площини (AO або BO_2). Тому може бути визначеною не тільки структура поверхні, яка значно відрізняється від об'ємної, але й виміряно динамічні характеристики атомів на поверхні. Це є важливим для з'ясування потенційної можливості застосування STO і подібних матеріалів у вигляді тонких плівок з дуже високою діелектричною константою, наприклад, у накопичувачах пам'яті і інших пристроях.

Отримані результати вивчення наноструктур, які утворюються на (001) поверхні титанату стронцію, і є пов'язаними з поверхневою енергетикою, а також з виявленими структурними перетвореннями, можуть орієнтувати пошук комбінацій матеріалів із конкретними цільовими функціональними можливостями. Їх слід враховувати у всіх дуже поширених випадках, коли STO використовується як підкладка для епітаксійного росту плівок, головним чином у мікроелектроніці, і особливо для їх подальшого використання при низьких температурах, зокрема для росту високотемпературних надпровідних плівок. Цілком імовірно, що деякі з розглянутих поверхневих наноструктур, пов'язані з поверхневою сегнетоелектрикою, можуть бути використаними для локальних змін електричного поля, які можна переключати для цільових застосувань. Наноструктури, сформовані на монокристалічних поверхнях, на відміну від керамік та полікристалічних тонких плівок, є добре впорядкованими і можуть набагато краще контролюватися, що важливо для застосувань, зокрема в мікроелектроніці, коли потрібна певна спроектована архітектура. Запропоновані результати можна розглядати як різновид інженерії керованих дефектів. Дійсно, поверхневі наноструктури з певними атомно-гладкими терасами можуть бути корисними для багатьох застосувань, оскільки в цих випадках розміри наноступенів та порядок можуть бути добре

контрольованими. Це відкриває можливість після додаткових досліджень застосовувати отримані результати до розробки датчиків і перетворювачів, які зможуть працювати в наномасштабному діапазоні. Нова періодичність, пов'язана з регулярними ступенями, з'являється на поверхнях з більшими кутами зрізу. Оскільки вивчаються не тільки звичайні гладкі, але і ступінчасті (терасні) поверхні, то можна надати конкретні рекомендації щодо їх властивостей та потенційних використань. Зокрема, ступінчасті поверхні з кристалографічними терасами мають добре контрольовану періодичність у певних напрямках, що робить їх надзвичайно придатними для нанесення нанорозмірних мікроелектронних елементів з відстанями між електричними входами та виходами по порядку величини настільки малими, як ширина нанотераси.

3.4. Висновки до Розділу 3

1. Теоретично розглянуто статичну релаксацію щільних поверхонь кристалів інертних газів, яка показала розширення цих кристалів назовні. Врахування енергії нульових коливань лише посилює ефект розширення. Коефіцієнти теплового розширення на поверхні цих кристалів є теж суттєво більшими за об'ємні значення.

2. Аналіз залежності енергії взаємодії молекул на поверхні азоту і окису вуглецю від можливої зміни міжплощинних відстаней продемонстрував, що кристалічна поверхня цих кристалів не розширюється назовні принаймні при достатньо низьких температурах, і це є відмінним ефектом відносно ситуації, яка складається на поверхнях кристалів інертних газів, де розширення навіть при нульовій температурі складає не менш, ніж 0,6 %.

3. Було імплементовано низькотемпературну версію дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) з оригінальною геометрією зйомки, яка дала змогу вперше отримати у експерименті повний образ квазідвовимірної поверхневої оберненої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних до

монокристалічних поверхонь і модульованих за товщиною, що враховує незначний внесок глибших шарів відносно поверхневої площини.

4. Було отримано свідоцтво реалізації низькотемпературного антисегнетодисторсійного (AFD) фазового перетворення на поверхні у районі $T \sim 105$ К у вигляді додаткових рефлексів на дифракційних картинах, пов'язаних зі збільшенням у чотири рази елементарної комірки при переході від високотемпературної кубічної до низькотемпературної тетрагональної структури. На відміну від об'ємного переходу, це перетворення не є чітко фіксованим по температурі, а простягається уздовж температурного інтервалу, що є проявом поступового поширення структурних змін вглиб кристалу.

5. Було виявлено ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні незбуреного кристалу SrTiO_3 в інтервалі температур 5 – 300 К, який посилюється при зниженні температури. Спостереження ефекту стало можливим завдяки вперше запропонованій диференціації параметрів в залежності від кута падіння електронів на монокристалічну поверхню SrTiO_3 . Показано, що теплове розширення на поверхні є значно інтенсивнішим порівняно з об'ємним. Ці ефекти пов'язуються з тим, що симетрія поверхні та енергетика накладають відмінності параметрів решітки і коефіцієнтів теплового розширення на поверхні відносно об'єму.

6. Спостереження пункту 5 підкреслює важливість врахування типу взаємодії у кристалі для визначення характеру змін на поверхні і у нанорозмірних структурах, оскільки, наприклад, у твердих інертних газах і параметри на поверхні більші за об'ємні, і коефіцієнт теплового розширення перевищує об'ємні значення, а у простих молекулярних кристалах статична релаксація на поверхні залишає параметри решітки незмінними порівняно з об'ємними.

7. Було продемонстровано чіткі прояви специфічної нанорозмірної періодичності, яку пов'язано з регулярними ступенями висотою у відстань між найближчими атомними шарами на атомно-гладких поверхнях (001) SrTiO_3 , які

вирізано з високоякісних монокристалів під значними кутами зрізу ~ 7 град між реальними плоскими поверхнями та кристалографічними площинами (001).

8. Власні впорядковані наноструктури на монокристалічних поверхнях, на відміну від керамік з випадковим розподілом орієнтацій нанорозмірних доменів, відкривають нові перспективи для застосувань, коли потрібна керована архітектура нанорозмірних формувань.

РОЗДІЛ 4. КАРБОНОВІ СТІЛЬНИКИ: ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА СТРУКТУРА

4.1. Вступ

Графіт, алмаз, фулерени [222], нанотрубки [223, 224], а також кілька інших форм вуглецю належать до великого сімейства вуглецевих алотропів. Деякі з них були створені протягом останніх трьох – чотирьох десятиліть. Такі об'єкти завдяки широкому спектру унікальних властивостей продовжують привертати невпинні увагу і інтерес фізиків, хіміків, матеріалознавців, біологів та ін. Серед структур, які коли-небудь спостерігались в експерименті, слід згадати також пеподи (peapods) [225] та атомні нанопроводи вуглецю [226]. Перші – це системи, у яких молекули фулерену вставлено у вуглецеві нанотрубки, а другі – дрони атомного масштабу, які складаються з *sp*-гібридизованих атомів вуглецю, які представляють собою ідеальні одновимірні (1D) системи.

В останні роки у центрі уваги знаходяться графен [227] та його похідні, і багато досліджень присвячено графену не тільки завдяки чудовим властивостям графену, але й унікальним новим властивостям 2D та 3D матеріалів на основі графену, які часто відрізняються від відповідних у графені. Всі тривимірні форми мають пористі структури, які можуть бути ідеальними для зберігання енергії, у якості молекулярних сит, і, як показано в наших роботах [18–22], можуть бути розглянуті як унікальні контейнери для різних газів. У пошуках вуглецевих структур з найбільшою пористістю дисертантом було винайдено експериментальний метод [18-20], який дав змогу створити потенційно відповідні коміркові структури, які було названо «вуглецевими стільниками» (carbon honeycomb CH). Такі структури вперше ідентифіковано експериментально в роботі [18] та всебічно описано в цьому і наступному розділах. Легкі вуглецеві стільники побудовано з двовимірних нанорозмірних фрагментів графену, і вони можуть бути перспективними функціональними матеріалами для багатьох технічних завдань. Зокрема, було доведено, що структури CHs дають змогу зберігати велику кількість різних газів,

перевершуючи попереднього кандидата, вуглецеві нанотрубки [228, 229], майже вдвічі за ємністю. Було вивчено поглинання важких інертних газів, таких як аргон, криптон і ксенон [19], а також діоксиду вуглецю [22] у цьому новому синтезованому автором дисертації стільниковому вуглецевому алотропі, отриманому осадженням сублімованого у вакуумі графіту (див. наступний підрозділ). Ці структури побудовано з абсолютно домінуючих sp^2 -зв'язаних атомів вуглецю, і вони можуть розглядатися як тривимірний (3D) графен. Такі структури будуть детально проаналізовані нижче. Наші висновки було підтверджено в теоретичному дослідженні поглинання різних газів і молекул у таких матрицях [230].

Велика кількість вуглецевих структур існує лише як теоретичні прогнози [231–239]. Деякі з них, так звані “вуглецеві піни” [236–239], є схожими на структури, які було знайдено у наших роботах. Такі структури побудовано з плоских графітових листів, з'єднаних між собою, як у справжніх стільниках. У “пінах” атоми вуглецю вздовж ліній стику між стінками з'єднуються з найближчими сусідами зв'язками sp^3 , тобто у цьому випадку утворюються вуглецеві тетраедри. У наших структурах спочатку вважалося, що всі атоми утворюють один з одним лише найбільш енергетично вигідну конфігурацію sp^2 . Але в теоретичному дослідженні [23] було показано, що вздовж ліній стику запропоновані нами структури мають релаксувати до sp^3 конфігурації, проте остаточні релаксовані структури відрізняються від “пін” [236–239] (див. підрозділ 4.3).

Але структурами, які були найважливішими для ініціювання та стимулювання нашого власного дослідження, були так звані форми Schwarzite (шварцити), передбачені в 1992 р. (Рис. 4.1) [240, 241]. Тому пошук високопористих вуглецевих структур був розпочатий зі спроб отримати вуглецеві форми Schwarzites з негативно викривленими поверхнями, подібними до графену, але у яких частину гексагонів було б замінено п'ятикутниками, семикутниками з незначним додаванням восьмикутників, що мало сприяти переходу від двовимірності у графені до тривимірних форм. Завдяки

поверхневим викривленням при заповненні простору такі графенові поверхні утворюють канали, потенційно застосовні до насичення різними речовинами, наприклад, рідинами або газами при нижчих температурах.

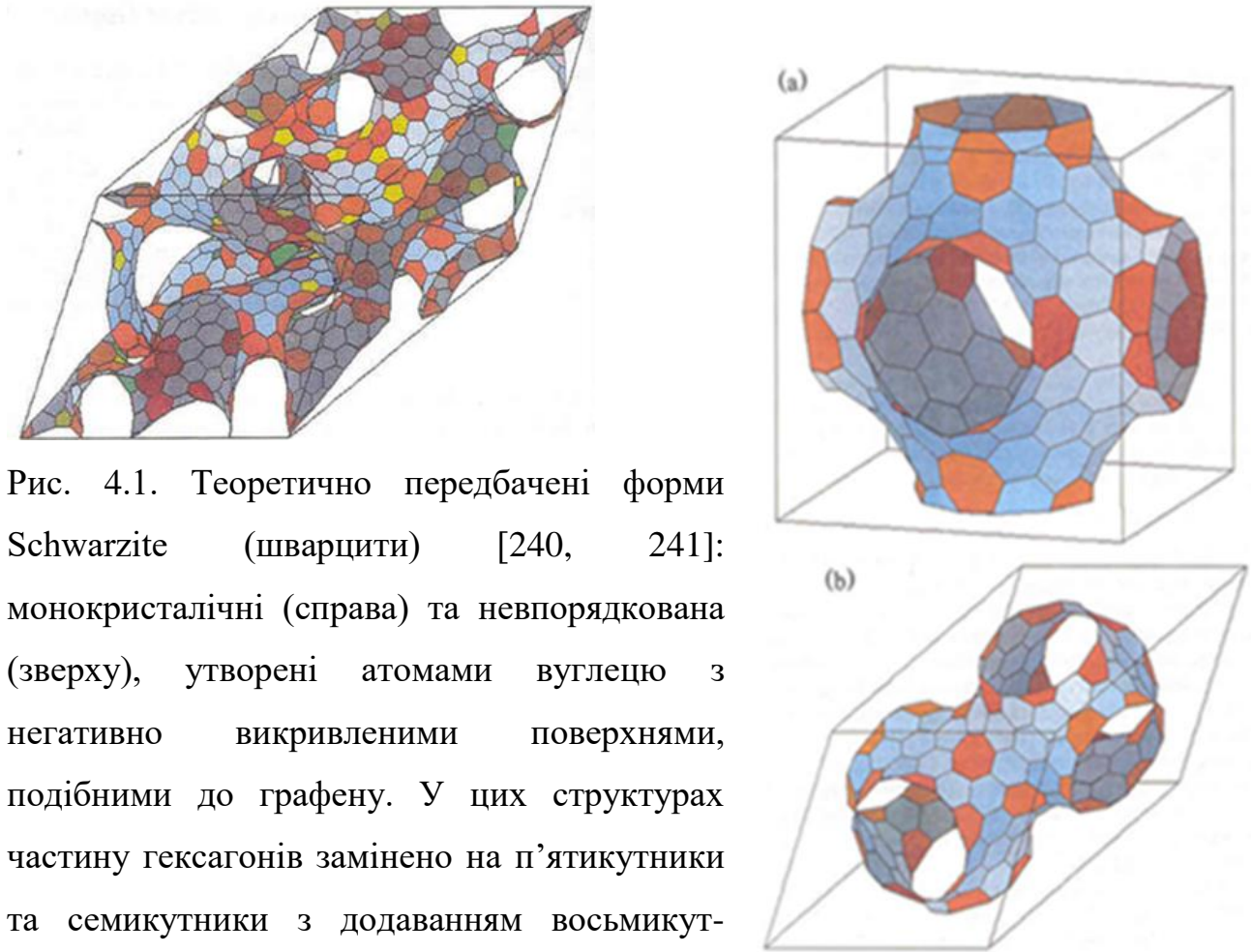


Рис. 4.1. Теоретично передбачені форми Schwarzite (шварцити) [240, 241]: монокристалічні (справа) та неупорядкована (зверху), утворені атомами вуглецю з негативно викривленими поверхнями, подібними до графену. У цих структурах частину гексагонів замінено на п'ятикутники та семикутники з додаванням восьмикутників, що має сприяти переходу від двовимірності у графені до тривимірних форм.

Згідно з літературними передбаченнями [240, 241] такі структури могли бути реалізованими при використанні дугового розряду між графітовими електродами, шляхом варіації швидкості осадження вуглецевого матеріалу на підкладку. Було запропоновано, що при повільному зростанні утворюються фулерени, а при швидкому зростанні форми Schwarzites. У цих роботах зокрема проводилися експерименти на тонких плівках, як і у випадку карбонових

стільників у наших дослідженнях. Тому ми розпочали наші дослідження, припускаючи, що застосування дугового розряду може привести до формування очікуваних деяких видів Schwarzites з помітною або навіть високою здатністю поглинати гази при низьких температурах. Але досить тривалі спроби отримати пористий матеріал при застосуванні дугового розряду не були успішними, тобто суттєвого поглинання газів не було спостережено. Оцінки показували, що потрібні зразки з нижчою густиною.

Безпосередньо форми Schwarzites спостерігалися лише 10 років потому в експериментальній роботі [242] (Рис. 4.2). Але застосована процедура підготовки була іншою порівняно з запропонованою в [240, 241]. У цій роботі [242] використовувалося імпульсне джерело у вигляді мікроплазми з застосуванням змішаних електродів, збагачених металевими каталізаторами, такими як молібден або кобальт. І кривизни поверхонь, а також густини експериментальних форм Schwarzites також були відмінними від передбачених у [240, 241]. Базуючись на цих спостереженнях, можна зробити попередній висновок, що негативно викривлені поверхні взагалі можуть бути отримані лише із застосуванням каталізаторів.

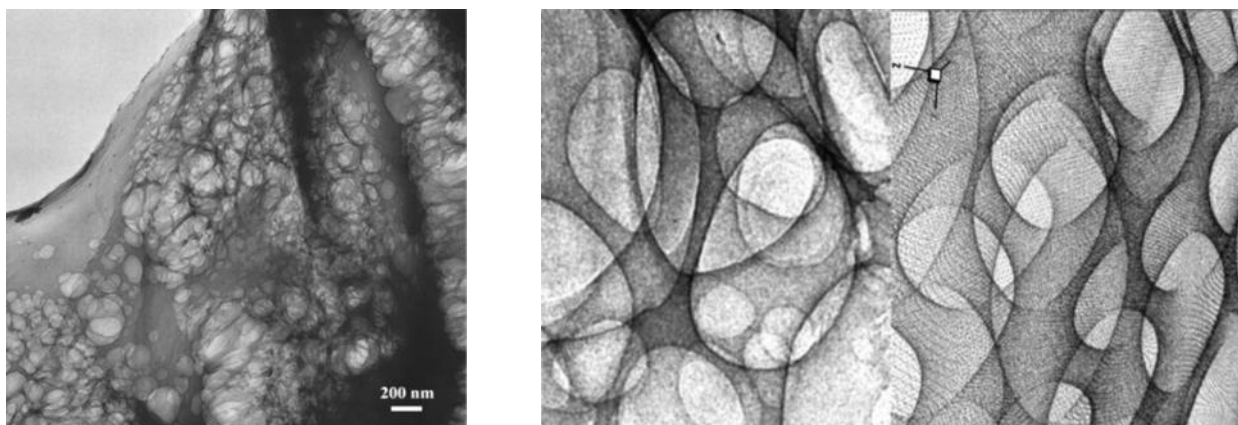


Рис. 4.2. Мікрофотографія ТЕМ [242], яка демонструє формування форм Schwarzites при великому збільшенні (зліва). Зображення ТЕМ порівнюється з реконструйованими обчисленими негативно викривленими поверхнями (справа).

Слід також згадати деякі альтернативні роботи, зроблені на вуглецевих плівках, де доведено, що формуються тетраедричні форми з атомним розташуванням як у алмазі, якщо енергії атомів, які осаджуються, є досить високими [243]. Підводячи підсумок, маємо зробити висновок, що структура вуглецевих плівок дуже чутлива до процедури приготування.

Після додаткових спроб було розроблено і використано методику, яка детально описується у підрозділі 4.2, присвяченому процедурі приготування вперше синтезованої автором дисертації вуглецевій стільниковій структурі – карбоновим стільником (CH – carbon honeycomb) з низькою густиною, яка була отримана з сублімованого у вакуумі графіту [18–22]. У цій структурі стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену, і вона базується у основному на найбільш стабільній конфігурації вуглецю sp^2 , але, як показано теоретично [23], вірогідно має міжатомні зв'язки sp^3 вздовж ліній з'єднання між каналами. Такі структури відкривають можливості для дуже широкого спектру можливих застосувань, наприклад, у паливних елементах, у якості молекулярних сит, для створення композитів, поглиначів механічної енергії, накопичувачів енергії таких, як Li(Na) батареї, суперконденсатори, та багато інших (див. підрозділ 4.5 для короткого огляду теоретичних передбачень).

4.2. Процедура приготування карбонових стільників

Згідно з попередніми оцінками нам були потрібні плівки з меншою густиною. У пошуках таких структур ми замінили дуговий розряд виключно сублімацією графіту. Типову схему приготування відповідних зразків представлено на Рис. 4.3. На цьому рисунку зверху можна побачити схему дугового розряду, а під нею схему, застосовану у нашій процедурі приготування зразків. У обох випадках графітові стрижні вставляються в мідні тримачі і відкачуються до високого вакууму. У схемі дугового розряду існує зазор між двома стрижнями, де велика кількість графітових фрагментів із достатньо високою початковою енергією може виділятися із стрижнів. А у запропонованій нами схемі використовувалися суцільні стрижні, але значно

стоншені в їх центральних частинах. Завдяки цьому центральна частина нагрівається найбільше електричним струмом, внаслідок чого виробляються лише невеликі сублимовані фрагменти. У цій процедурі очікувалися також низькі початкові енергії потоків, а також менші густини потоків порівняно з випадком дугового розряду. Крім того, у такій процедурі можна уникнути формування великої кількості додаткових структур, які неминуче з'являються у дуговому розряді на поверхні електродів або у плазмі між електродами, таких як фрагменти графіту, фулерени, багатостінні вуглецеві трубки або їх суміші. У перших же роботах [18–20] було показано, що якщо уникнути дугового розряду, а допустити лише сублимацію вуглецю у вакуумі, формуються унікальні структурні форми вуглецю з високою поглинальною здатністю, хоча в першій роботі [19] структура карбонових стільників ще не була ідентифікована.

Як стало зрозумілим в результаті аналізу, суть процесу приготування полягає у наступному. Графенові нанорозмірні лоскути випаровувалися з нагрітих електричним струмом графітових стрижнів у підходящих температурних діапазонах, що залежить від електричного струму. 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 можуть утворювати “вертикально стоячі утворення графену на підкладках” [244], оскільки намагаються закрити некомпенсовані зв'язки на своїх кромках, або приєднуються саме кромками під великими кутами до вже існуючих осаджених структур, утворюючи специфічні лінії з'єднання [245], оскільки це вигідно з точки зору енергетики. З цих причин ймовірність паралельного осадження з утворенням звичайних графітових шарів є малою ймовірною. Це приводить до реалізації 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 [245].

Отримані структури, названі вперше в [18] «карбовими стільниками» (СН), відрізняються від інших вуглецевих матеріалів, які спостерігались раніше. У СН можуть утворитися два типи «хіральності» (крісло та зигзаг) [23]. Деякі інші модифікації, подібні до СН [236–239], які були названі авторами «вуглецевими пінами», були передбачені теоретично, і в принципі також можливі, але досі не спостерігалися. Щільність структур СН може змінюватися залежно від ширини стінок. Ще в 2009 р. [19] повідомлялося, що структури, які приготовлено методом, який тут описується, є хорошими сорбентами газів, хоча на той час їх структура не була ідентифікована. Лише пізніше [18] із застосуванням електронної мікроскопії і комплексного аналізу, представленого у наступному підрозділі, структура карбових стільників була з'ясована.

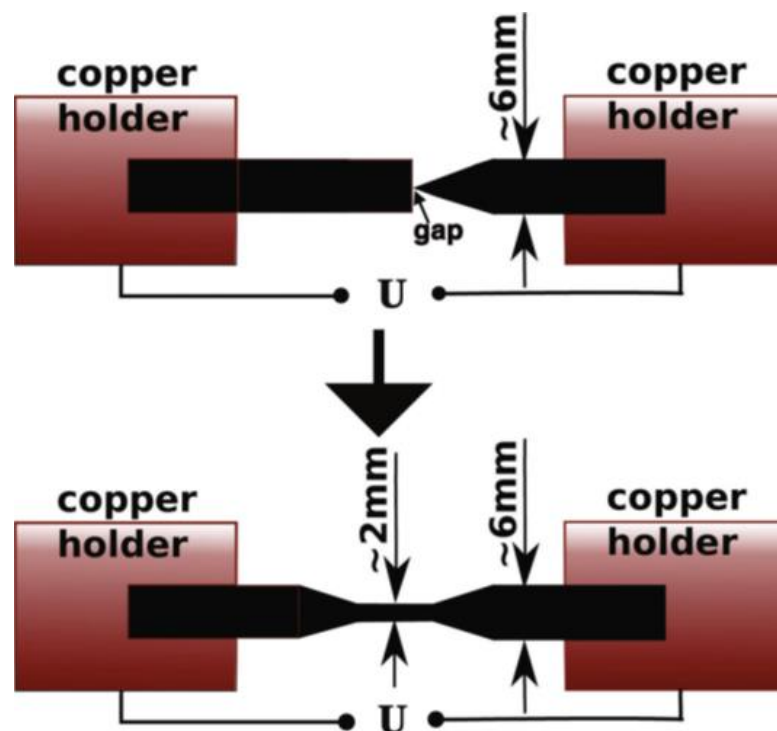


Рис. 4.3. Схема приготування карбових стільників. Вуглець випаровувався зі стоншених у центральній частині графітових стрижнів товщиною $\sim 1,6 - 2$ мм (внизу) у формі графенових лоскутів при нагріванні електричним струмом, які осаджувалися на підкладку, розташовану поблизу. У цій схемі ми уникали розриву між електродами, формування плазми і високоенергетичних імпульсів між електродами, які були неминучими в дуговому розряді (зверху).

Щоб запобігти руйнуванню стрижня через можливі тріщини при його нагріванні шток трохи стискається вздовж своєї осі пружиною. Незважаючи на візуальну простоту, ми зіткнулися з деякими технічними проблемами, які розглянуто нижче. Ми виявили, що такі параметри, як температура сублимації $T_{\text{субл}}$ і швидкість осадження мають вирішальне значення для отримання передбачуваних вуглецевих стільникових структур. Обидва параметри контролюються електричним струмом, який протікає через тонкі вуглецеві стрижні і варіюється в цьому дослідженні між 50 і 90 А. Значення електричного струму, які відповідають змінам режиму осадження (обговорюються далі в наступному підрозділі), не є попередньо визначеними фізичними значеннями, а залежать від кількох параметрів таких, як якість і товщина графітового стрижня, а також від відведення тепла по усіх можливих каналах.

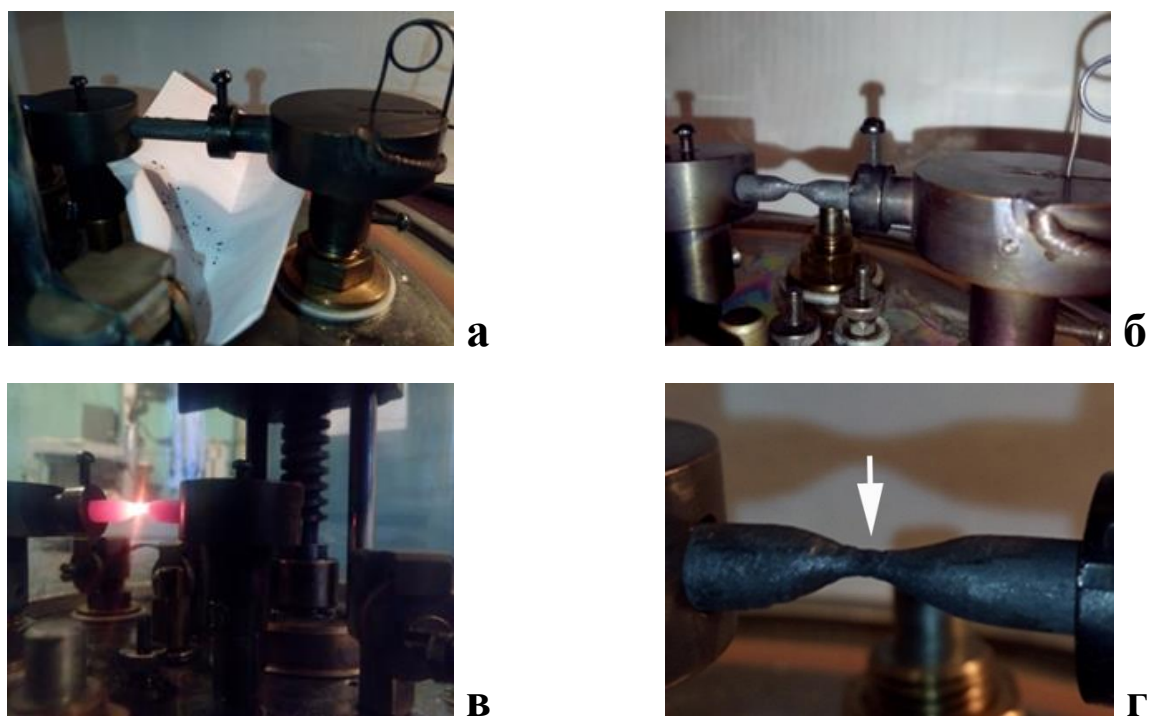


Рис. 4.4. Демонстрація поетапного приготування графітових стрижнів для випаровування (сублимації) вуглецю з центральної стоншеної частини стрижня (а, б), процесу випаровування (в) та зовнішнього вигляду стрижнів після часткової сублимації із стрижня у центральній його частині (г).

Загальний вигляд блоку для приготування зразків та процесу випаровування (сублімації) представлено на Рис. 4.4. Спочатку графітові стрижні закріплювались у мідних тримачах, після чого стоншувалися у центральній частині до товщини 1,6 – 2 мм у діаметрі (Рис. 4.4 (а, б)). При пропусканні електричного струму через стрижні руйнуються лише слабші зв'язки між графітовими шарами, внаслідок чого вуглець випаровувався у вигляді лоскутів зі збереженими зв'язками sp^2 всередині лоскутів. Зазвичай процес випаровування продовжується до повної сублімації стрижня у його центральній частині і його руйнації. Але якщо цей процес перервати, то можна побачити зовнішній вигляд стрижня такий, як показано на Рис. 4.4 (г). Видно чітку границю між зоною, у якій цілісність стрижня не порушено, та зоною, з якої відбувалося випаровування. У зоні сублімації стрижень не лише додатково стоншений, а і покритий «сажею». Це спостереження вказує на можливі додаткові деталі процесу випаровування. Здається досить вірогідним, що безпосередньо перед випаровуванням поблизу поверхні графітового стрижня відбувається розпушення графіту завдяки руйнації ван-дер-ваальсових зв'язків між графітовими шарами, і формується структура з суттєво зниженою густиною, яка при подальшому розігріві випаровується (сублімує). При максимальних значеннях електричного струму, застосованих у процесі випаровування, «сажа» зникає, і з'являються чіткі ознаки передплавлення (для подальшої інформації див. також підрозділ 4.4).

Вуглецеві плівки товщиною $\sim 100 - 250 \text{ \AA}$ отримували осадженням протягом 0,5 – 15 хв залежно від величини електричного струму на полікристалічні або монокристалічні підкладки NaCl або KCl. Найменшу густину плівки було отримано для найменших електричних струмів та найменших швидкостей осадження. Потім отримані плівки відокремлювали від основи в дистильованій воді за допомогою розчинення солей у дистильованій воді і подальшого виловлювання на мідні сітки напівпрозорі для електронів з розміром сторони регулярних квадратних отворів 0,1 мм для наступних досліджень. Слід відзначити, що плівки, подібні графену, є гідрофобними і

ніяких ознак води не спостерігалось у зразках, поміщених у вакуум. Отримані пористі структури досліджувалися методами THEED і TEM.

4.3. Аналіз структури карбонових стільників

Для аналізу структури отриманих плівок були застосовані TEM і THEED методи. Зображення TEM з високою роздільною здатністю (Рис. 4.5 [18]) демонструють, що вуглецеві плівки пронизано численними каналами (світлі плями на Рис. 4.5), які пояснюють високу поглинальну здатність цих структур, про яку автором дисертації повідомлялося в роботі [19]. Такі канали утворюють нерегулярну трикутну решітку на основі зв'язків між осями каналів. Більшість з цих каналів є майже перпендикулярною до поверхонь плівок, але менша кількість незначно нахилється відносно поверхні.

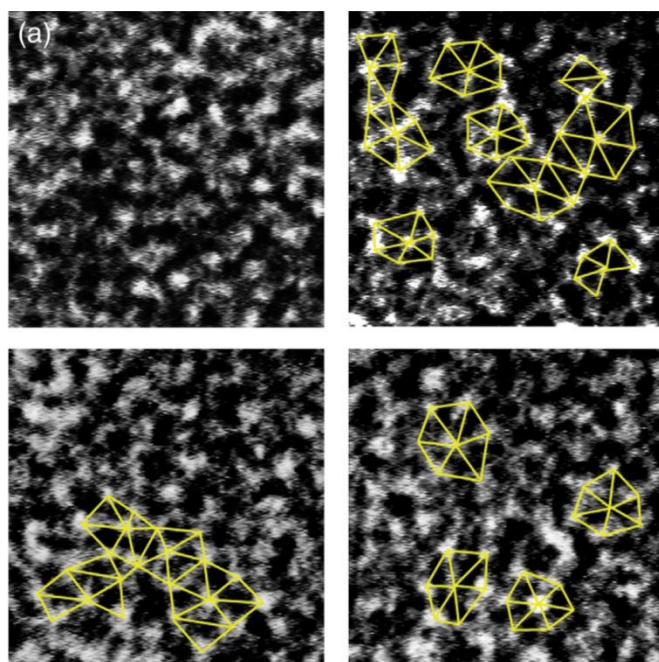


Рис. 4.5. Зображення TEM (позитивні, $120 \times 120 \text{ \AA}$ кожне) від вуглецевих плівок демонструють численні канали (світлі плями), які є переважно перпендикулярними до поверхні. Канали утворюють нерегулярну трикутну решітку з показаними прикладами зв'язків між осями каналів. Можна продовжити зв'язки між осями на інші канали.

У випадку електроннографічної дифракції було виконано моделювання широкого класу структур, більшість з яких була сформована з графенових компонент, були додані також фулерени і нанотрубки, деякі види Schwarzites, 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 був розроблений для систем нанокластерів на підкладці спільно з голландським вченим Б.В. ван де Ваалем [5, 31] (див. підрозділ 1.2.4), 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}

$$I_{\text{calc}}(S) = \exp(-\langle u^2 \rangle S^2) f^2 \left[\frac{1}{(1-t)} + \sum_k w_k I_{\text{calc},k}(S) \right], \quad (4.1)$$

де f – атомний фактор розсіювання для електронів, а

$$I_{\text{calc},k}(S) = \left(\frac{2}{N_k} \right) \left[\sum_{m>n} \frac{\sin(Sr_{mn})}{Sr_{mn}} \right]_k \quad (4.2)$$

відома з структурного аналізу формула Дебая [98], у якій r_{mn} є відстань між парою атомів у структурному фрагменті k . Середньоквадратичні зміщення $\langle u^2 \rangle$ та ймовірності w_k наявності 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 знаходиться мінімум фактору достовірності

$$R = \frac{\sum_S |I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}|}{\sum_S (I_{\text{exp}} + I_{\text{calc}})}, \quad (4.3)$$

де підсумування виконується з малим шагом вздовж S .

Ми знайшли зокрема, що графітові фрагменти різного розміру є поганими кандидатами для опису експериментальних залежностей інтенсивностей від вектору розсіювання, загальна кількість графіту у формі дуже малих частинок зазвичай не перевищувала 4 – 5 %. Що стосується вуглецевих нанотрубок, то їх вірогідна поява може завдячувати симбіозу з вуглецевими стільниками, розглянутому нижче.

Був також застосований аналіз радіальних функцій розподілу густини за аналогією з [241, 242], у якому також порівнювалися експериментальні і обчислені функції [18, 20]. Ми застосували для нашого аналізу синусове перетворення Фур'є експериментальної інтенсивності дифракції $I_{\text{exp}}(S)$ вуглецевих плівок. За аналогією з підходом, запропонованим раніше [241, 242], було обчислено приведені радіальні функції розподілу густини

$$G(r) = (2/\pi) \int_0^{S_{\text{max}}} S \{ [I_{\text{exp}}(S) - Af^2] / Af^2 \} D(S) \sin(Sr) dS. \quad (4.4)$$

Тут коефіцієнт A є пропорційним загальній кількості центрів розсіювання та інтенсивності променю електронів;

$$D(S) = \text{sinc} \left(\frac{S}{S_{\text{max}}} \right) \quad (4.5)$$

є функцією загасання. Кращою формою функції $G(r)$ є $G(r)r$, оскільки

$$G(r)r = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \quad (4.6)$$

характеризує відхилення числа атомів від їх середньої кількості на відстані r ; тут $\rho(r)$ та ρ_0 – локальна та середня густини відповідно. На Рис. 4.6 (с) показано результати для чотирьох зразків.

Простий геометричний розгляд [18] першої $r_1 = 1,44 \pm 0,02$ Å і другої $r_2 = 2,49 \pm 0,03$ Å відстаней між найближчими сусідами (Рис. 4.6 (с)) дає кут α між двома зв'язками $\alpha = 119,7 \pm 0,3^\circ$, що веде до негайного висновку, що sp^2 – зв'язок є абсолютно домінуючим. Якщо б домінували sp^3 – зв'язки, слід очікувати чітко вираженої тенденції для $\alpha = 109,5^\circ$. Ще одне важливе спостереження стосується третього сусіда – це його пригнічений внесок у радіальну функцію розподілу густини. Було розглянуто кілька структур, щоб знайти пояснення цьому факту, але більшість довелося відхилити, зокрема через невідповідність між експериментально визначеними і розрахованими густинами вуглецю, а також можливими рівнями поглинання газів (див. Розділ 5). Деталі наведено нижче. Таким чином ми перейшли до структурного елемента, показаного на Рис. 4.6 (b), де третій сусід є повністю відсутнім для частки атомів.

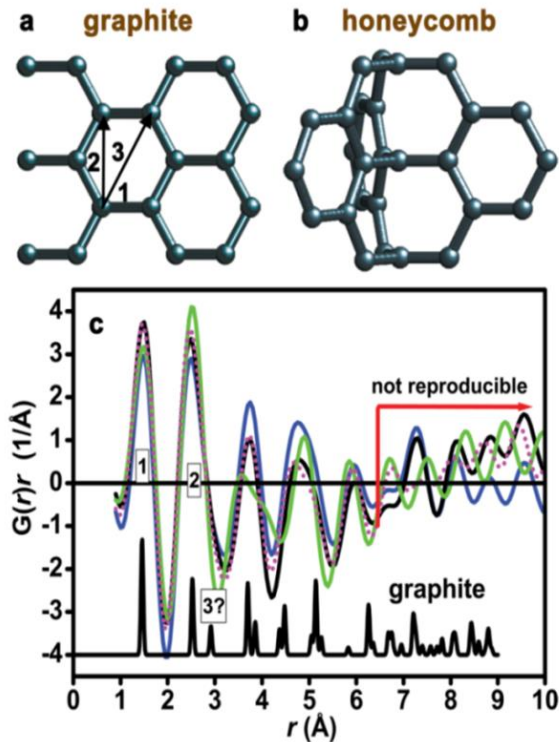


Рис. 4.6. Структурні елементи (а) графіту та (б) запропонованих стільникових структур. (с) Експериментальні радіальні функції розподілу густини, отримані для чотирьох різних вуглецевих плівок, порівнюються між собою, а також з $\rho(r)$ графіту у довільних одиницях. Нижню і верхню криві в (с) зміщено по вертикалі для зручності візуального порівняння.

Щоб мати більше інформації про отримані структури, ми можемо також розрахувати середні густини ρ_0 . Для цього прирівнюємо інтеграл

$$G(r)r = 4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0] \quad (4.7)$$

по першому піку на Рис. 4.6 точно трьом, як це має бути для очікуваних sp^2 – зв'язків і отримуємо $\rho_0 = 0,077$ атомів/Å³ або 1,53 г/см³ з великим рівнем відтворюваності. Для порівняння густина графіту складає 2,26 г/см³. Цей факт зокрема повністю відкидає початкове припущення щодо форм Schwarzites [240, 241], оскільки всі раніше відомі такі форми мали значно нижчі ρ_0 .

Можна було б припустити, що зображення ТЕМ на Рис. 4.5 схожі на картини від джгутів нанотрубок. Але порівнюючи густини ймовірних нанотрубок і враховуючи їх конкретні розміри та доступні рівні фізичного поглинання, ми дійшли висновку, що можливе поглинання в нанотрубках приблизно вдвічі нижче рівнів, які експериментально спостерігаються. Крім того, плівки у цьому дослідженні з товщиною $\sim 80 - 100$ Å були надзвичайно стабільними і не зазнавали жодної деградації при зберіганні у вакуумі протягом принаймні кількох місяців. Така стабільність навряд чи можлива для коротких

джгутів трубок. У джгутах трубок є порожні місця, розділені подвійними стінками, що належать двом найближчим сусіднім трубкам. Тому здавалось, що слід знайти структури з однією стінкою між “комірками” для розгляду поглинання атомів або молекул, яке відповідає експерименту. Зображення на Рис. 4.5 дають відстані між каналами. Ми повертаємося до фрагмента моделі, показаного на Рис. 4.6 (b), та подовжуємо і розгортаємо цей фрагмент із специфічним перетином графітових площин таким чином, що в результаті з’являється періодична стільникова структура, яку показано на Рис. 4.7 (a). Тут три графітові площини, які, як відомо, є найбільш стабільними вуглецевими формами з sp^2 зв'язком, з'єднано між собою під кутом 120° між двома площинами вздовж прямої лінії.

Варіації відстаней $a_0 = (2.5 + 1.5n) r_{NN}$ для структури типу zigzag між найближчими лініями стику стінок стільникової структури, де $r_{NN} = 1.44 \text{ \AA}$ – відстань між найближчими сусідами у шарі графену та n – ціле число, дають змогу створювати різноманітні структури з більш вузькими або ширшими каналами, або випадкові структури. Така випадкова структура реконструйована на Рис. 4.7 (c) на основі електронномікроскопічного зображення. Її усічена форма використовується в аналізі експериментальних інтенсивностей дифракції від плівок стільникових структур, і, як правило, є домінуючою порівняно з іншими фрагментами знайденої структури [18, 20–22]. Найважливішими елементами такої структури є лінії з'єднання стінок, тоді як розміри та конфігурація каналів може змінюватися. Найкращий збіг з експериментальним спостереженням густини ρ_0 досягається при $n = 1$, у цьому випадку $\rho_0 = 0,074$ атомів/ \AA^3 (або $\sim 1,48 \text{ г/см}^3$). Структура з $n = 1$ також може привести до необхідних рівнів поглинання.

Ми наголошуємо, що багато газоподібних або рідких видів речовин, у яких їх власні внутрішні міжатомні або міжмолекулярні взаємодії є слабшими, ніж взаємодія з вуглецевими стінками, після поглинання в стільниковій структурі залишаються у такій матриці при температурах, набагато вищих за температури

випаровування у їх вільних формах. Відповідні схематичні ілюстрації наведено на Рис. 4.8. У розділі 5 розглянуто також більш реалістичні моделі сорбції з урахуванням змін розмірів каналів.

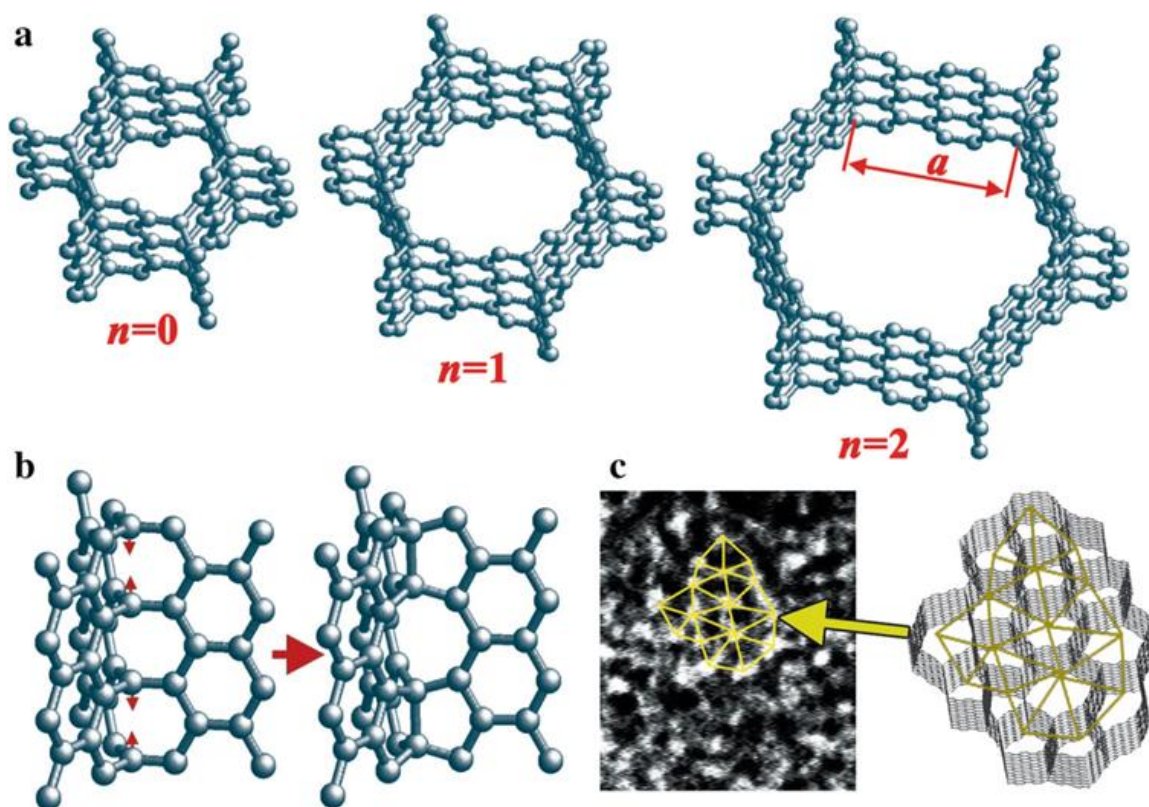


Рис. 4.7. Регулярні (а) та випадкові (с) структури вуглецевих стільників. Показано теоретичну релаксацію [23] ліній з'єднання стінок стільників (b). Випадкові структури, які реконструйовано за допомогою ТЕМ зображень (с).

Ємності поглинання можна регулювати значеннями n . Схематичне поглинання для $n = 1$ показано на Рис. 4.8. Але можна очікувати, що не лише один атомний або молекулярний ланцюг може розміститися вздовж осі стільника, особливо для більших n , тобто більш ніж один атом може бути розміщений в площині, нормальній до осі стільника. Зокрема, для He і H_2 можна було б досягти відносної густини поглиненої речовини по відношенню до матриці ~ 16 та 8 мас.%, відповідно, для $n = 3$. Лише фізично сорбовані гелій та водень можуть навряд чи зберігатися в нейтральній вуглецевій матриці при

досить високих температурах, але шляхом часткової іонізації вуглецевих стільників за аналогією з фулеренами [246] можна було б збільшити енергію зв'язування, наприклад, для He до ~ 120 К.

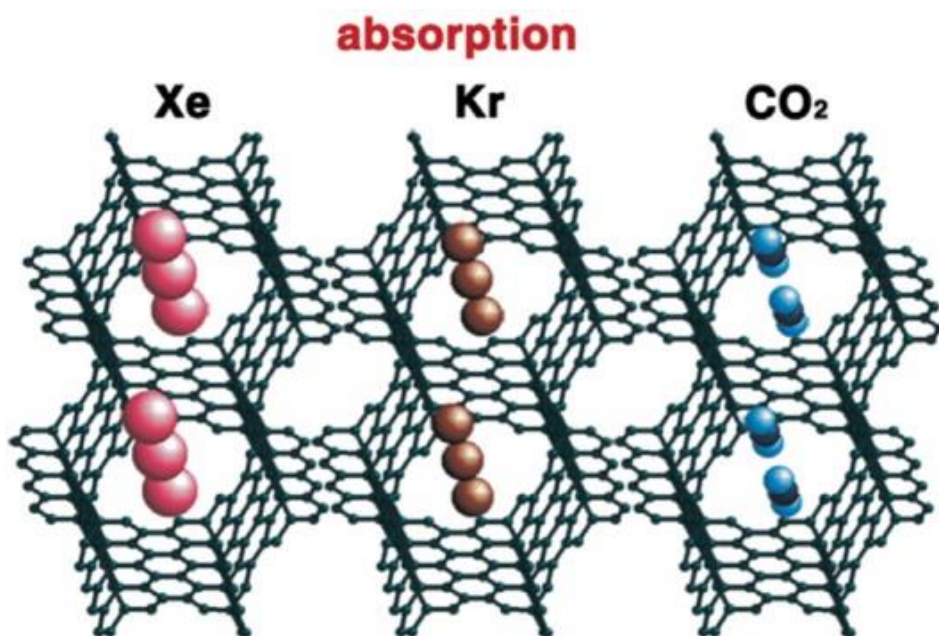


Рис. 4.8. Схематичні приклади поглинання газу в стільникових структурах, які є близькими до спостережених та оцінених рівнів поглинання.

Карбонові стільники також демонструють унікальну здатність пристосовуватися до інших вуглецевих структур, наприклад, до нанотрубок. І хоча нанотрубки було відкинуто як основні структури, ймовірно припустити, що вони можуть співіснувати у симбіозі зі стільниковими структурами, як показано на Рис. 4.9, особливо поблизу границь плівки для того, щоб закрити некомпенсовані зв'язки. І проведений аналіз довів справедливість цього припущення, оскільки фрагменти такого симбіозу було також включено при аналізі дифракційних даних і його реалістичність підтверджено ненульовим вірогідностями $w_k \sim 0,04 - 0,07$.

Раніше було зроблено кілька спроб об'єднати поняття "аморфний" вуглець з декількома структурами, такими як форми Schwarzites [241], якщо плівки вирощувались електронно-променевим нагріванням графітової мішені, або з тетраедричним атомним розташуванням [242] у методі приготування плівок, коли застосовувався фільтрований у вакуумі потік плазми, яка отримується в

дузі на графіті. Обидва ці методи відрізняються від техніки підготовки вуглецевих структур, яка використовується в наших дослідженнях. За допомогою, наприклад, магнетронного напилення, тобто змінивши метод виробництва плівок, ми також отримали набагато щільніші зразки з переважним зв'язуванням sp^3 . Тому так звані ‘аморфні вуглецеві плівки’, очевидно, мають суттєво різну структуру залежно від процедури підготовки. Загалом, плівки, отримані випаровуванням, набагато менш щільні порівняно з тими, що утворюються шляхом розпилення. Найбільш правдоподібно, що різниця є пов'язаною з набагато вищою атомною енергією розпилення порівняно з випаровуванням (або сублімацією).

symbiosis with nanotubes

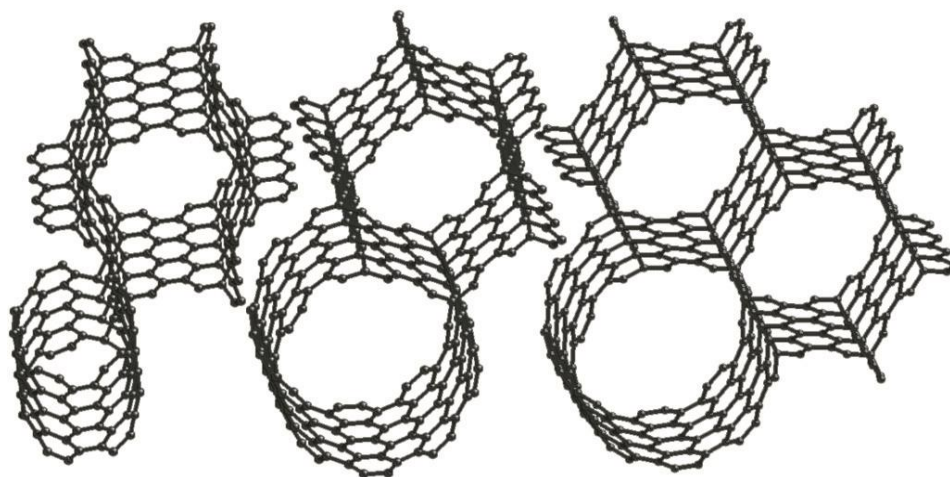


Рис. 4.9. Симбіоз вуглецевих стільників СН з нанотрубками на границях стільникової структури.

Щодо минулих спостережень за поглинанням у вуглецевих матрицях, можливо є важливим згадати одне досить давнє дослідження, яке може мати відношення до нашої роботи. На початку 1970–х Венейблс [247] спостерігав за процесом зародження конденсатів при осадженні газів на підкладки з ‘аморфного’ вуглецю, отримані його ‘випаровуванням’. Він виявив помітну затримку між початком осадження і першою появою кристалітів у ТЕМ. І хоча у нашому випадку процедура відрізняється тим, що ми спостерігали поглинання спочатку затверділих і вже нанесених плівок внаслідок інтенсивної дифузії трохи нижче їх точок сублімації, затримку у часі до появи перших

кристалітів в експерименті Венейблса, який також проводився на декілька градусів нижче температури сублімації відповідних газів, що конденсувалися, можна за аналогією приписати можливному поглинанню газів, поки всі канали, доступні для наповнення, не були закриті.

Таким чином, за сукупністю отриманої інформації: ТЕМ, дифракційний аналіз з моделюванням, функції радіального розподілу густини, які вказують на домінуючі sp^2 зв'язки з кутами 120 град між зв'язками, і густини, які з них визначаються, високі рівні сорбції, які розраховуються кількісно (див. далі у розділі 5), спостережені структури були ідентифіковані як карбонові стільники (або СН – carbon honeycomb, див. Рис. 4.7). Сторони такої структури у гексагональній проекції, перпендикулярній до осей каналів, для структури типу зигзаг (zigzag) [23] дорівнюють $a = (2.5 + 1.5n)r_{NN}$, де $r_{NN} = 1.44 \text{ \AA}$ відстань між найближчими сусідами у шарі графену та n – ціле число. Такі структури формують ціле сімейство. Теоретичний аналіз [23] показав, що є вигідною релаксація sp^2 зв'язків вздовж ліній з'єднання стінок стільників до sp^3 конфігурації (див. Рис. 4.7 (b)).

4.4. Вплив умов приготування на характеристики карбонових стільників

Застосування процедури підгонки з використанням радіальних функцій розподілу густини у додаток до аналізу інтенсивностей дифракції дало змогу отримати загальні характеристики зразків, які залежать від умов приготування. Радіальні функції розподілу густини дають змогу знайти середні відстані між близькими сусідами у решітці, а також густини.

На Рис. 4.10 (зліва) ми показуємо результати для трьох зразків, отриманих із застосуванням різних електричних струмів. Позиції піків відповідають відстаням до першого, другого, тощо сусідів. І подібно до того, як це було зроблено раніше [18], ми робимо аналогічний висновок, що в нашій структурі абсолютно домінує міжатомний зв'язок sp^2 з відстанню $r_{NN} = 1,44 \text{ \AA}$ до найближчого сусіда.

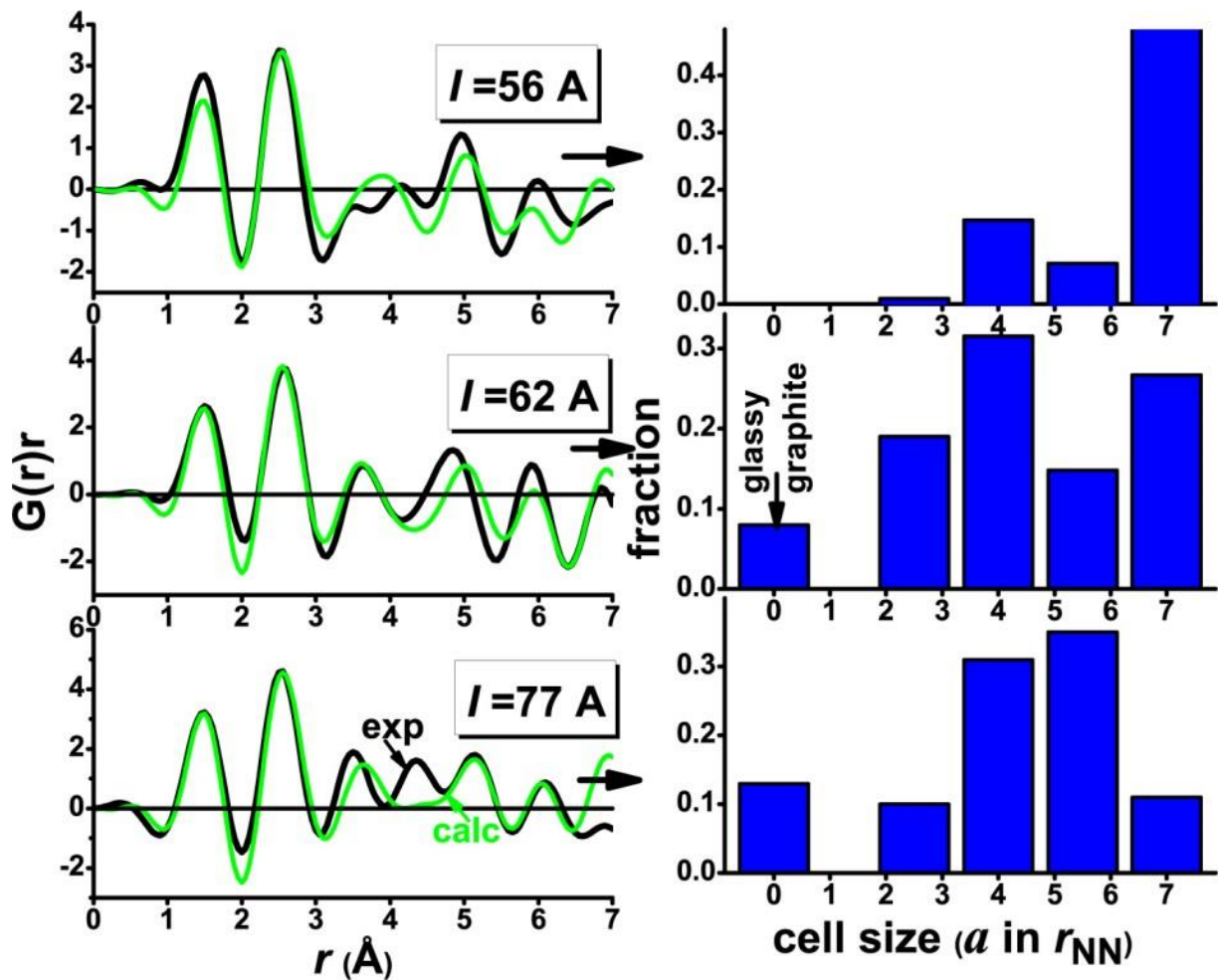


Рис. 4.10. Експериментальні (чорні) і найкращим чином підігнані (зелені) функції радіального розподілу густини (ліворуч) з відповідними внесками (частки w_i , праворуч) для усіх конкретних моделей, які враховано у залежностях, показаних зліва. Кожна структура визначається за розміром комірки у одиницях r_{NN} ; для склоподібного графіту приймаємо $a = 0$.

На Рис. 4.7 показано звичайні періодичні (а, зверху) та випадкову (с, знизу) вуглецеві стільникові структури. Такі структури з різною кількістю каналів (з одним і трьома каналами), а також різними розмірами каналів (як на Рис. 4.7 (а)), використовуються як набір для порівняння з експериментом. До цього набору додано структуру з $n = 3$ та невеликі фрагменти графіту (знайдені раніше в [18]) для порівняння.

Для таких наборів структур було обчислено модельні функції

$$[G(r)r]_i = \left(\frac{2r}{\pi}\right) \int_0^{S_{\max}} S I_i(S) D(S) \sin(Sr) dS \quad (4.8)$$

де $I_i(S)$ – модельні дифрактограми для кожної структури з описаного вище набору, які було отримано за допомогою формули Дебая [98]. І подібно до того, як ми це робимо для дифрагованої інтенсивності, порівнюються експериментальні функції $G(r)r$ ($G(r)$ у формі (4.6), як у попередньому підрозділі) і обчислені функції радіального розподілу густини

$$[G(r)r]_{\text{calc}} = \sum_i [G(r)r]_i, \quad (4.9)$$

застосовуючи процедуру мінімізації відносно набору w_i . У якості додаткового параметру підгонки використано невелику корекцію

$$4\pi r^2 \Delta\rho_0, \quad (4.10)$$

яка враховує можливі відхилення густини ρ_0 від її середнього значення. Результати показано на Рис. 4.10 праворуч.

Ми бачимо, що найбільші комірки з $n = 3$ (в даному випадку $a = 7r_{\text{NN}}$) можуть утворюватися при малих електричних струмах i , отже, при малих $T_{\text{субл}}$ і швидкостях осадження. При більших значеннях електричного струму найбільші комірки зникають, натомість з'являється більший внесок комірок меншого розміру і зростаюча частка склоподібного графіту.

Для оцінки загальної густини зроблено наступне. Для всіх знайдених структур можна розрахувати їх власні густини та, враховуючи їхні «частки» (див. Рис. 4.10 справа), можна також розрахувати загальну густину. До цих значень були додані також $\Delta\rho_0$, оскільки така корекція середньої густини забезпечує кращу відповідність між експериментом та розрахунками. Отримані густини показано на Рис. 4.11, зверху. Можна бачити три різні стадії залежно від умов осадження. Найменша густина відповідає найменшим електричним струмам i , отже, найнижчим значенням $T_{\text{субл}}$ та швидкості осадження. Далі можна спостерігати ступінчастий перехід до повільного зростання густини в

широкому діапазоні, близькому до плато. Нарешті, при найбільших струмах виявлено різке зростання густини, яке означає появу суттєвого ущільнення плівок.

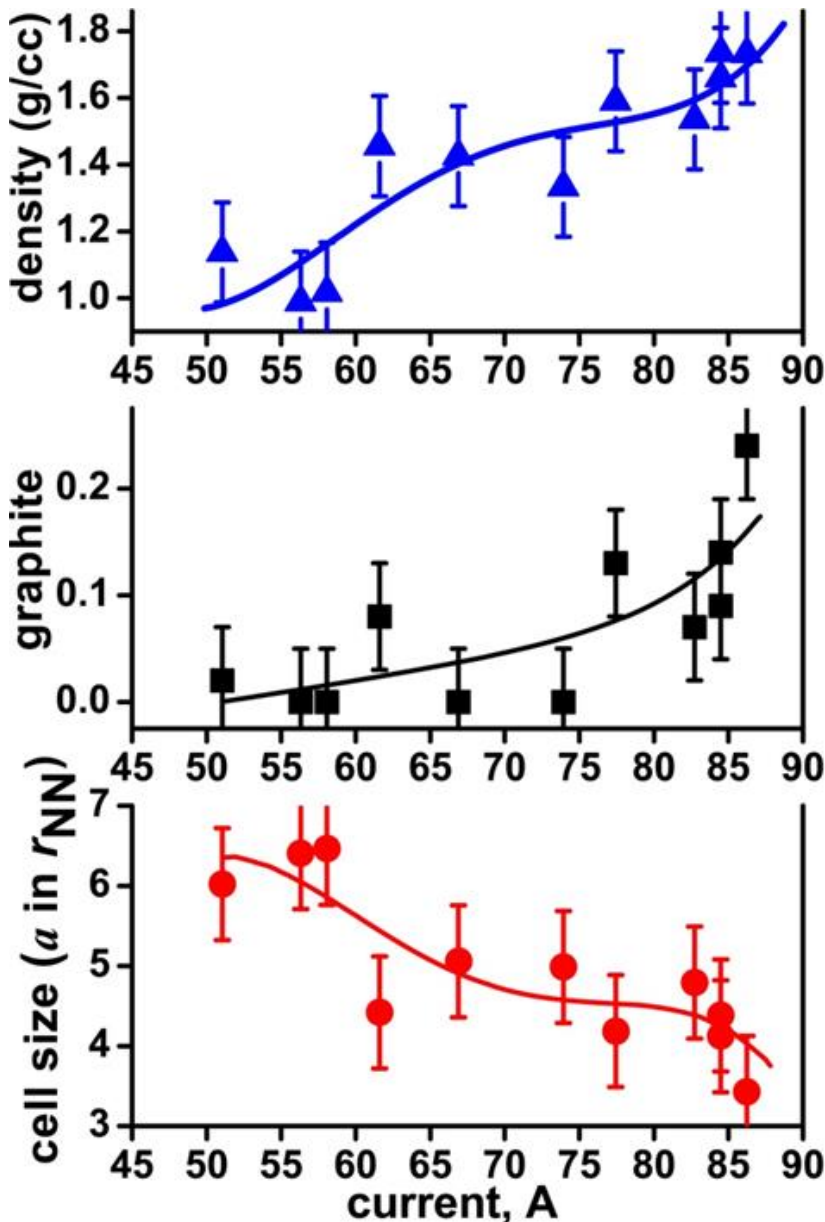


Рис. 4.11. Густина вуглецевих плівок в залежності від електричного струму, який використовувався для нагріву при їх приготуванні (зверху) порівняно з відповідною залежністю фракції склоподібного графіту (у центрі) та середнього розміру комірки у стільниковій структурі (внизу). Тут використовувався діаметр центральної частини стрижня $\sim 1,8$ mm. Для порівняння густина графіту $2,26$ г/см³.

Два нижні графіки на Рис. 4.11 дають додаткову інформацію про всі три етапи. Внесок склоподібного графіту у широкому діапазоні значень електричного струму не перевищував 4 – 5 %, але різко зростає при найбільших струмах. Середні розміри комірок (Рис. 4.11, внизу) визначаються на основі розподілів, які показано на Рис. 4.10, і корелюють з густиною (Рис. 4.11,

зверху). Тому ми можемо зробити деякі наступні висновки. При найменших струмах утворюються лише вуглецеві стільникові структури з досить великими комірками. При зростаючих електричних струмах відбувається деяке ущільнення, але лише завдяки зменшенню розмірів комірок. І нарешті, при найбільших струмах плівки стають набагато щільнішими через зростаючу фракцію склоподібного графіту та подальше зменшення розмірів комірок.

Можна бачити деякі візуальні відмінності між етапами приготування. Дійсно після осадження плівок нагріті меншими струмами вуглецеві стрижні покриваються «сажею», якщо значення струму, які застосовуються, не перевищували ~ 80 А. Ми приписуємо ці стадії чистій сублімації графенових лоскутів. На цих стадіях ріст плівок відносно повільний або відбувається з деякими середніми значеннями швидкості росту. Вище згаданого порогу ~ 80 А вуглецеві плівки товщиною ~ 200 Å можна приготувати досить швидко, тобто протягом не більше 0,5 хв. В останньому випадку часто під час підготовки спостерігаються блискучі спалахи, а вуглецеві стрижні після кінця осадження не покриті сажею і демонструють чітко виражені ознаки початкового поверхневого плавлення. Отже, можна зробити висновок, що існує поріг між сублімацією та передплавленням. Нижче цього порогу ми можемо отримати очікувані вуглецеві стільникові структури, і можливо навіть регулювати в деяких межах середні розміри їх комірок. А вище порогу спостерігається ущільнення зі зростаючим внеском склоподібного графіту.

Ми також спостерігали, що у зоні плато структура з $n = 1$, яка обговорювалась у нашій роботі [18], як правило, переважає (як на Рис. 4.7, вгорі), тобто нижче порогу по електричному струму. Це відповідає відстані між протилежними стінками ~ 10 Å у вуглецевій стільниковій структурі.

Підсумовуючи розгляд, маємо зазначити, що на Рис. 4.11 наведено характеристики зразків, отримані при використанні і інтенсивностей дифракції, і радіальних функцій розподілу густини. Вони вказують на те, що існує критичне значення $T_{\text{субл}}$ (залежить від електричного струму), вище якого

з'являється значний внесок склоподібного вуглецю і помітно ущільнюється стільникова структура. Нижче цього критичного значення внесок дуже дрібних графітових компонент зазвичай не перевищував 4 – 5%. У цьому випадку 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. 4.7 (с), а типовою з огляду на густину є структура, яку представлено на Рис. 4.7 з $n = 1$, але не впорядкована.

У перших дослідженнях карбонових стільників [18, 20] було знайдено лише стільники з орієнтаціями стінок каналів типу зигзаг, але теоретично була розглянута додаткова можливість для інших орієнтацій, а саме типу крісло (armchair) [23] (Рис. 4.12).

Стільникова решітка є з'єднанням у тривимірну структуру графенових нанострічок уздовж ліній стиків, які названо у [23] «шарнірами». Такі лінії з'єднання представлено низкою атомів вуглецю, яка проходить паралельно осям каналів. Відповідно до орієнтацій стінок, стільники можуть бути двох типів: крісло та зигзаг. Зигзагоподібні стільники далі класифікуються як первинні та реконструйовані, залежно від конфігурації ліній з'єднання. Незалежно від вищезазначеної класифікації, усі стільникові решітки мають спільні структурні особливості. Комірка гексагональної решітки складається з двох ліній з'єднання та трьох стінок. Розмір елементарної комірки у площині, перпендикулярній до осей каналів, зростає із шириною стінок, виміряною у роботі [23] кількістю димерних або зигзагоподібних ліній у стінці, N_a або N_z , для стільників типу крісла та зигзагоподібних відповідно. Уздовж осей каналів розмір решітки залишається постійним незалежно від ширини стінок. Класифікацію стільників проілюстровано на Рис. 4.12.

Розрахункове значення енергії зв'язку, отримане методом функціональної густини, є $7,56 \text{ еВ/атом}$ і мало змінюється залежно від розміру елементарної комірки. Порівняння цієї енергії з енергією графену ($7,90 \text{ еВ/атом}$) та алмазу ($7,73 \text{ еВ/атом}$), показує, що така структура є термодинамічно високо

стабільною. Загальну термічну стабільність кріслоподібних та зигзагоподібних стільників також підтверджено завдяки моделюванню методом молекулярної динаміки при постійних температурах 300 К та 1000 К [23].

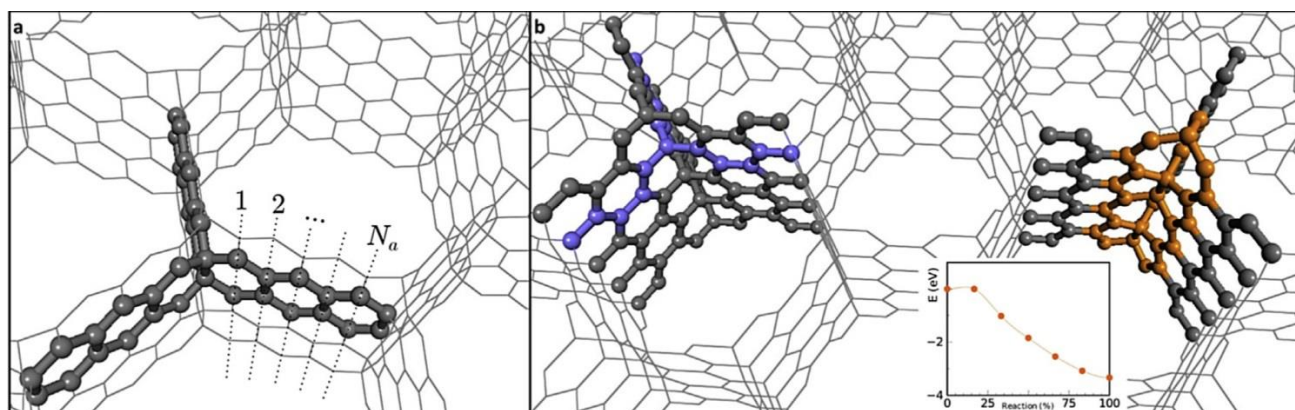


Рис. 4.12. Будова стільників [23]. (а) Структура типу крісло з $N_a = 5$, елементарну комірку виділено. (б) Стільникова решітка типу зигзаг із $N_z = 2$. Ліворуч виділено початкову лінію з'єднання у зигзагоподібній комірниці і позначено фіолетовим кольором. Справа: реконструйована лінія з'єднання з атомами, які беруть участь у реконструкції (позначено помаранчевим кольором). Вставка: енергія на одну комірку для процесу реконструкції.

Серед стільників, згаданих вище, конфігурація зигзаг представляє особливий інтерес через її геометрію, оскільки початкова решітка згідно з першим експериментальним спостереженням [18] може складатися лише з sp^2 –зв'язаних атомів. Однак ця конфігурація, як показав детальний аналіз, є метастабільним станом, з дуже низьким енергетичним бар'єром для реконструкції навіть при невеликому збуренні. На Рис. 4.9 (b) показано механізм для реконструкції вздовж ліній з'єднання зигзагоподібних стільників. Реконструйована структура набагато енергетично вигідніша, ніж первинна зигзагоподібна структура, з різницею енергій 3,34 еВ на одну елементарну комірку, тоді як енергетичний бар'єр переходу для процесу реконструкції є незначним. Це означає, що первинна зигзагоподібна решітка відповідає локальному мінімуму, хоч і неглибокому, і може реконструюватися при малих

механічних або теплових коливаннях. Під час перетворення атоми вздовж «шарнірів» утворюють зв'язки (між кожними сусідніми двома атомами) у результаті процесу реконструкції.

Підсумовуючи, підкреслюємо знову, що запропонована стільникова структура СН є єдиною серед відомих форм вуглецю, яка відповідає усій сукупності експериментальних спостережень. Окрім початкових зигзагоподібних орієнтацій стінок стільників було теоретично запропоновано [23] іншу можливість типу крісло (armchair) для орієнтацій стінок каналів. Хоча у перших експериментах [18, 20] такі структури не було виявлено, вони були знайдені у якості додаткових при варіюванні умов приготування стільників, і розглядаються у розділі 5 при насиченні стільників двоокисом вуглецю. Сукупність спостережень складається з вимірних рівнів поглинання газів, які розглядаються в наступному п'ятому розділі, густин вуглецевих плівок, знайдених міжатомних відстаней та кутів між зв'язками, тобто з інформації, яку було отримано з аналізу радіальних функцій розподілу густини. Також було порівняно експериментальні дифракційні профілі з модельними обчисленнями, і отримано, а також проаналізовано ТЕМ зображення з виразними особливостями. Ця структура базується на найбільш стабільній конфігурації вуглецю sp^2 з незначним додаванням sp^3 зв'язків вздовж ліній з'єднання стінок стільників і може розглядатися як 3D – графен. Запропонована стільникова структура СН 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.) завдяки своїй одновимірності вздовж стільникових осей, зокрема після наповнення каналів різними речовинами [32], тобто виступає у цьому випадку як матриця для унікальних композитів.

Більш детальний огляд можливих застосувань карбонових стільників представлено у наступному підрозділі.

4.5. Прогноз властивостей і застосувань карбонових стільників та деяких інших нанопористих матеріалів на основі графену

Поступовий приріст населення Землі диктує необхідність розробляти чисті та відновлювані джерела енергії, що тісно пов'язано з іншими не менш важливими вимогами захисту нашого довкілля від нездорових і навіть небезпечних забруднювачів, які виробляються в багатьох галузях промисловості, включаючи енергетичні виробництва. Один з найперспективніших видів палива на майбутнє – найпоширеніший елемент у Всесвіті водень. Дійсно, його поєднання з киснем із повітря дає змогу виробляти електроенергію в паливних елементах і просто теплу воду. На Землі його можна виробляти з води, із залученням наприклад, таких природних явищ, як припливи та відливи в морях. Але зберігання та транспортування водню є справжньою перешкодою для його широкого використання. Водень дуже легкий, і його велика кількість може зберігатися або при дуже низьких температурах, або при дуже високих тисках. Легкі пористі матеріали можуть бути хорошими кандидатами для вирішення цієї проблеми.

Низькорозмірні вуглецеві алотропи, такі як фулерени, вуглецеві нанотрубки, графен, мають чудові властивості і широко досліджуються завдяки своєму потенціалу, і вже знайдено численні технологічні застосування для цих речовин. Деякі з цих алотропів або їх комбінації демонструють зростаюче значення для створення різних типів пористих або коміркових матриць. Далі ми розглядаємо декілька графеноподібних структур на основі графену, у яких формуються пори різної конфігурації з графеноподібними поверхнями, які є доступними для адсорбції. Деякі з цих структур збагачено частково активованим вуглецем, що робить їх потенційно посиленням матеріалом для зберігання водню.

Найбільш перспективною альтернативою карбоновим стільникам для насичення воднем, а також деякими іншими функціонально корисними речовинами, є оксид графену як первинно створений, так і термічно відновлений [248]. В роботі [248] автори зробили наступний крок у напрямку

посилення сорбційних властивостей термічно відновленого оксиду графену (TRGO). Цей об'єкт був оброблений за допомогою імпульсного високочастотного розряду в атмосфері водню і вивчався методами скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та десорбції в залежності від температури. Показано, що обробка TRGO імпульсним газовим розрядом збільшила фізичну сорбцію водню в 1,5 рази, яка досягає 15,4 ат. % (1,3 мас. %) відносно карбонової матриці. Обробка саме високочастотним розрядом є суттєво важливою процедурою, оскільки розряд при постійному електричному струмі практично не впливав [249] на сорбційні властивості відновленого оксиду графену. Автори пояснюють спостережений ефект змінами відстаней між сусідніми вуглецевими поверхнями в пакетах графенових площин при їх хімічній взаємодії з іонізованим в процесі розряду воднем.

Вуглецеві адсорбенти належать до найбільш інтенсивно досліджуваних та найпривабливіших кандидатів для зберігання водню, зокрема для транспортних засобів, завдяки своїй великій доступності, нетоксичності, низькій вазі та низькій вартості [250–262]. Одне з найважливіших потенційних застосувань карбонових стільників, які досліджуються у цій роботі, може бути пов'язане із використанням водню як палива, якщо стільники наповнити воднем для його зберігання. Потенційно такі стільники можуть зменшити необхідний тиск при зберіганні водню і підвищити температуру зберігання порівняно з низькими температурами, при яких може відбуватися фізична сорбція.

Однак фізична адсорбція водню на чисто вуглецевих наноструктурах не відповідає, наприклад, вимогам щодо зберігання, встановленим US DOE [255–258], для цільових автомобільних застосувань. Основною причиною є відносно низька енергія адсорбції водню в загально відомих вуглецевих структурах (таких як активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки або вуглецеві нанороги) в діапазоні енергій приблизно 4–9 кДж / моль [256–260, 262]. Розрахунки *ab initio* показують, що енергія зв'язку молекули H_2 на плоскому шарі графену становить близько 5,0–6,5 кДж / моль, залежно від розташування адсорбованого водню щодо структури графену.

Окрім енергетичного фактору, топологія сорбенту надзвичайно важлива для забезпечення ефективного, але оборотного зберігання [263, 264]. У дослідженнях адсорбції зазвичай контролюють два параметри, які характеризують структуру сорбенту: площа поверхні, доступна для адсорбції, і відношення об'єму пор до загального об'єму адсорбенту. Геометрична форма пор впливає як на поверхню, так і на об'ємні параметри. Серед пор різної форми та розміру мікропори з шириною пор менше 2 нм є найбільш придатними для сильної адсорбції, оскільки енергія адсорбції зростає, коли більше однієї стінки взаємодіє з адсорбованими молекулами газу.

Чисельне моделювання вже давно є переважним запропонованим інструментом для оцінки ємності зберігання гіпотетичних пористих матеріалів, які ще не синтезовано [265–267]. Розрахунки адсорбції та зберігання водню в нанопористих сорбентах на основі вуглецю [21, 234, 263, 264, 268–272] показали, що: (i) низькотемпературна адсорбція в чисто пористих вуглецях є дуже перспективною; (ii) графеноподібні пористі вуглеці можуть досягти цілей DOE навіть при кімнатній температурі, якщо взаємодію підкладка–адсорбат посилити зміною властивостей поверхні. Необхідні також більш високо активні адсорбційні поверхні, хоча їх кількісний ефект залежить від топології поверхні. (iii) У модифікованих матеріалах (з посиленою взаємодією стінки з H_2), нанопори шириною 0,8 – 1,1 нм можуть стабілізувати 2 – 3 шари водню та демонструвати високі можливості зберігання. (iv) У дрібнозернистих пористих вуглецях з розмірами пор від 0,8 до 1,1 нм та енергіями адсорбції, які дорівнюють або перевищують 15 кДж / моль, можна досягти цілей DOE при кімнатній температурі. (v) Збільшення сили взаємодії H_2 – стінка робить адсорбційно – десорбційний цикл вивільнення газу дуже неефективним при низькій температурі, але покращує вивільнення газу при кімнатній температурі. (vi) Аналогічно, у дуже малих порах (із шириною нижче 0,8 нм) адсорбційно – десорбційний цикл навряд чи є оборотним, оскільки загальна енергія адсорбції в таких порах висока, через сукупний ефект обох обмежуючих стінок пор.

В роботі [21] змодельовано стінки пор як плоскі листи графеноподібних структур із заміщенням окремих позицій бором. Молекули водню змодельовано як безструктурні суператоми, які взаємодіють через потенціал Леннарда–Джонса (LJ). Взаємодія поверхня – адсорбований водень була обчислена, припускаючи адитивну взаємодію суператома H_2 LJ – типу з усіма атомами стінок пор. Два основних висновки випливають з аналізу енергетичного ландшафту навколо атомів бору. По–перше, хоча замісний бор насправді не є місцем розташування найсильнішої енергії адсорбції, він сприяє різкому посиленню адсорбції над сусідніми шестикутниками графітової решітки (у дещо нецентровому положенні). По–друге, модифікація енергетичного ландшафту виходить далеко за межі місця заміщення і все ще відчутна на відстані 7 Å від нього, тобто на значно більшій відстані, ніж відстань 1,4 Å між атомами вуглецю. Це дозволяє зробити припущення, що адсорбційні властивості частково заміщеної поверхні графену можуть бути сильно змінені, навіть якщо коефіцієнт заміщення невеликий. Так, вже при коефіцієнті заміщення 5 % ці регіони суттєво перекриваються, і середня енергія адсорбції E зростає відносно чистого графену (від $E/k_B = 600$ К до $E/k_B = 900$ К, k_B – константа Больцмана); енергія найсильнішого місця адсорбції навіть подвоюється. При коефіцієнті заміщення 10 % найсильніша енергія адсорбції досягає значення $E/k_B = 1400$ К.

Енергія адсорбції – не єдиний параметр, який слід оптимізувати в ефективному сорбенті водню. Іншим параметром є загальна адсорбційна поверхня, яку слід максимізувати, зокрема, коли розглядається адсорбція на графені. Слід підкреслити, що у випадку карбонових стільників, обидві сторони графенових стінок є досяжними для адсорбції (з питомою поверхнею близько 5200 м²/г), а не лише одна, як у випадку просто графену.

Сорбційні властивості вуглецевих стільникових структур, синтезованих і досліджених автором дисертації, детально розглянуто в наступному розділі 5, де показано потенціал карбонових стільників для зберігання газів в матрицях СН.

А далі у цьому підрозділі представлено також короткий огляд багатьох інших потенційних застосувань СН окрім сорбції, передбачених теоретичними розробками різних авторів. Заповнення таких структур різними речовинами прокладає шлях до створення таким чином нових матеріалів з унікальними та затребуваними властивостями. СН є особливо перспективними у сферах накопичення енергії.

При переході від 2D графену до його тривимірних форм виникає багато важливих проблем стосовно того, як зберегти природу та властивості графенових листів в отриманій тривимірній об'ємній структурі СН. Всебічні теоретичні дослідження СН [23, 273–280] довели їх надзвичайну міцність і стійкість. Міцність залишається на високому рівні, але вона регулюється різними розмірами каналів [274, 281] і вирішальною мірою залежить від дефектності структур СН [282]. Моделювання [23] механічних властивостей показало, що модуль Юнга визначається виключно густиною ліній з'єднання стінок, а деформації, які виникають, є локалізованими, подібно до звичайних макроскопічних стільників. До того ж розміри решітки та її регулярність, як було встановлено, є ключовими параметрами для критичної деформації [23, 283, 284]. Було продемонстровано, що коли деформація стиснення не співпадає з площиною, перпендикулярною до осей каналів стільників, СН демонструє дві критичні деформації, тобто еластичну механічну нестабільність (у т.ч. пружне вигинання та структурну трансформацію) та нееластичний структурний колапс [284].

СН демонструють достатньо великий негативний коефіцієнт Пуассона $\sim 0,32$ [285, 286]. Співвідношення Пуассона вуглецевих стільників є анізотропним і чутливим до температури. Більше того, вуглецеві стільники демонструють трансформацію від нормальної до ауксетичної поведінки на розтяг, уздовж обох зигзагоподібного та кріслового напрямків. У поєднанні з високою міцністю таке унікальне і регульоване негативне співвідношення Пуассона передбачає широку інженерію застосування вуглецевих стільників.

Також було виявлено, що СН є легкими, але винятково потужними поглинаючими системами механічної енергії [287]. «Гігантські» спроможності щодо поглинання механічної енергії СН походять від їх тривимірної графенової структури, яка складається з високоенергетичних sp^2 і sp^3 зв'язків, які забезпечують високе плато напруження у широкому інтервалі деформацій. При нагріванні вище прогнозованої температури плавлення при $\sim 2200^\circ \text{C}$ СН переходять у багатостінні вуглецеві нанотрубки [288].

Встановлена теплопровідність (коефіцієнти теплопровідності) СН є дуже високою і більшою, ніж у більшості інженерних матеріалів [273, 274], включаючи метали та напівпровідники з високою теплопровідністю, і немонотонно залежить від деформації [289]. Теплопровідність, паралельна напрямку стільникової осі, є втричі вищою, ніж у перпендикулярному напрямку [290–292]. Така анізотропія пояснюється залежними від напрямку ефективними пружними константами. В теоретичному дослідженні [293] знайдено, що коміркова неупорядкованість у випадкових структурах СН [18, 20] суттєво зменшує теплопровідність СН, але її можна покращити зовнішнім розтягуванням.

Точні обчислення для двох типів «хіральності» (крісло та зигзаг), які проведено у [23], показали, що реконструкція ліній стику стінок СН зигзагоподібного типу привела до нової структури, яка має нові несподівані електронні властивості. Електронні зонні структури та провідність визначаються «хіральностями стінок» [23, 294, 295], а рухливість електронів є дуже високою [275, 296].

Відповідно до [297] тривимірні СН мають відмінні термоелектричні характеристики, на порядок вищі, ніж у графену. Це вказує на те, що цей тип тривимірного графену є потужним кандидатом для побудови нових термоелектричних матеріалів.

СН розглядаються як новий тип топологічних матеріалів [298], у яких було знайдено незвичайні магнітні транспортні властивості. Було показано [299], що СН з sp^2 зв'язками виявляють антиферромагнетизм на внутрішньому краю

zigзагової смуги (стінки), а також на ланцюгу з атомів вуглецю вздовж лінії, яка з'єднує три zigзагові смуги. На цьому ланцюгу орієнтації спінів альтернативно змінюються вздовж осі, що походить від механізму суперобміну. Спін-поляризація zigзагоподібного краю є обумовленою магнітною нестійкістю локалізованих крайових станів. Через допування дірками крайовий антиферромагнетизм може бути посиленим і стабілізованим як основний магнітний стан. Ці результати пропонують СН як новий магнітний вуглець.

Доповані СН також є перспективними в окислювально – відновлювальних каталітичних застосуваннях цих об'ємних матеріалів [300, 301]. До них належать реакції відновлення кисню, реакції виділення водню, і зниження кількості CO_2 .

До того ж, згідно з теоретичним передбаченням [302–304], СН мають великий потенціал для виробництва $\text{Li}(\text{Na})$ – іонних акумуляторів. Дійсно такі 3D пористі вуглецеві матеріали демонструють низький енергетичний бар'єр для дифузії іонів літію (або натрію) уздовж одновимірних каналів, і такі конфігурації, інтеркальовані Li (або Na), є металевими. Тому СН можуть служити перспективною нанопористою основою для насичення літієм або натрієм з хорошою електронною провідністю, оскільки літій або натрій, коли вводяться в канали СН, існують у вигляді металевих нанострижнів. У [303, 304] передбачається висока теоретична ємність СН відносно Li (майже вдвічі більша, ніж у графіту), коли одновимірні пори стають повністю заповненими атомами літію / натрію. Ці результати дозволяють припустити, що СН можуть бути дуже перспективним чистим вуглецевим анодним матеріалом для $\text{Li}(\text{Na})$ – іонних акумуляторів.

У пошуках [305] тривимірних напівпровідникових вуглецевих алотропів з належною шириною забороненої зони та перспективними оптоелектронними властивостями, була знайдена нова структурна 3D модифікація вуглецю (відрізняється від СН) для оптоелектроніки, яка формується лише з вуглецю з використанням ацетиленових зв'язків. Це є прямозонний напівпровідник і, можливо, має найсильніший коефіцієнт оптичного переходу.

Поряд зі зберіганням водню у стільникових структурах або різними іншими застосуваннями, пов'язаними з накопиченням енергії, пористі вуглецеві 3D матеріали [306] і зокрема СН виявляються дуже перспективними для молекулярного просіювання в мембранах, виготовлених з таких структур.

4.6. Висновки до Розділу 4

1. Вперше було синтезовано вуглецеву стільникову структуру з низькою густиною, отриману з сублімованого у вакуумі графіту, у якій стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену.

2. Структура карбонових стільників 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.

3. Розмір каналів карбонових стільників та відповідно їх густина варіюються в залежності від умов приготування, тобто залежать від температури сублімації, яка у свою чергу визначається електричним струмом, який протікає через графітові стрижні.

РОЗДІЛ 5. СОРБЦІЯ АТОМНИХ ТА МОЛЕКУЛЯРНИХ РЕЧОВИН У ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПІРКОВИХ СТРУКТУРАХ

5.1. Вступ

Підсумовуючи розгляд наноструктур у попередніх розділах маємо визнати, що структура і механізми зростання кластерів в обмеженій геометрії істотно відрізняється від росту кристалів у об'ємі, особливо якщо розглядати обмеження умовно у більш широкому розумінні ніж безпосередня локалізація в просторі, оточеному стінами. Іншими словами, якщо на стадії росту (нано)розмір об'єкту обмежено специфічними умовами експерименту, наприклад, невеликою кількістю атомів, які входять до наноструктури, або поверхнею, можна очікувати типову поведінку для обмеженої геометрії. Відомі чисельні приклади такого росту нанооб'єктів. У цьому сенсі класифікація або розподіл наноструктур на дві категорії, одна для тих, які можуть бути створені у відкритій геометрії, а друга для тих, які формуються у обмеженому просторі, є досить умовною. Можна вказати принаймні ще на одну спільну особливість кристалізації у вільних кластерах [41, 44, 45, 47, 48, 65, 79, 307], у порах [56–60, 90, 308–311] та в домішково–гелієвих твердих речовинах [54, 55]. Під такою специфічною спільністю можна розглянути умови, при яких кластери формуються певним чином, а саме кристалізуються «всередину» від їх поверхонь. У такому випадку поверхні охолоджуються внаслідок видалення тепла через стінки пор, через надплинний ⁴He або внаслідок випаровування поодиноких атомів з поверхонь вільних кластерів. Існує принаймні ще одна модифікована можливість «кристалізації всередину», коли внутрішні поверхні пор заповнюються шар за шаром завдяки адсорбції атомів на таких поверхнях. Від конкретного механізму формування принципово різних наноструктур в значній мірі залежать їх розмір, структура і властивості.

Оскільки у цьому розділі розглянуто специфічний метод насичення нанопористих вуглецевих систем газами (і можливо рідинами), який було розроблено і запропоновано автором дисертації, важливо провести порівняння з

відомими методами насичення нанопористих матеріалів [56–60, 90]. Серед таких матеріалів найбільш популярними були Vycor і сілікогель, у яких розмір пор варіюється у нанорозмірному діапазоні, тобто становить декілька нм. У роботі [57] Ar, конденсований у пористій склоподібній матриці, досліджували шляхом одночасного вимірювання ізотерм адсорбції–десорбції та рентгенівської дифракції як функцій заповнення пор вище і нижче точки плавлення. Встановлено фазову діаграму, яка узгоджується з фазовим переходом першого роду між адсорбованим станом і капілярним конденсованим станом, вище і нижче температури плавлення. Адсорбат і капілярний конденсований стан також можна розрізнити за дифракційними характеристиками. Під адсорбованим станом мається на увазі формування шарів сорбованої речовини на внутрішніх поверхнях пор, а капілярний стан відповідає появі тривимірних кластерів, які повністю заповнюють пори. У [59] розглянуто широку групу матеріалів Ar, N₂, CO, O₂ у пористому склоподібному середовищі із середнім діаметром пор від 50 до 130 Å. Молекулярні тверді речовини було введено у пори з діаметрами в діапазоні декількох нм, і основними властивостями, які розглядалися, були структура, динаміка, фазові переходи в умовах геометричного обмеження, а також термодинамічні характеристики такі, як вимірювання тиску пари та теплоємності. Цікавими є роботи, у яких спостережено структури, відмінні від тих, які є типовими для об'ємних кристалів. Так, у роботі [56] повідомляються результати рентгенівських досліджень дифракції Ar та Kr у склі Vycor. Температури замерзання та плавлення як Ar, так і Kr були значно нижчими відносно їх об'ємних точок замерзання T_f. Під час затвердіння обидва зразки кристалізувались у неупорядковану ГЩУ структуру, яка зазвичай не є типовою для твердих інертних газів у відкритій геометрії. При зниженні температури до 0,5T_f при обмеженні у Vycor спостерігався твердотільний фазовий перехід. Нижче цієї температури неупорядкована ГЩУ структура співіснувала зі структурою ГЦК. Подібна поведінка сорбованих речовин також спостерігалася у роботі [58], у якій повідомляються результати рентгенівських досліджень на

малих кутах розсіювання Ar та Kr, які було сорбовано у склоподібному Vucor. Обмежена стінками пор рідина кристалізувалася у неупорядковану ГЩУ структуру при заморожуванні. При подальшому охолодженні відбувався різкий перехід при зниженні температури до $0,65T_f$, при якій кристалічна структура взагалі зникла. Як вже відмічалось, не тільки затверділі інертні гази, а і молекулярні об'єкти вивчалися при їх сорбції у нанопористих матрицях. Так, у роботі [79] досліджувалися N_2 і CO, конденсовані в нанопористому середовищі, шляхом вимірювання тиску пари та рентгенівської дифракції в залежності від температури та міри наповнення. Адсорбат на стінках пор успішно відрізняли від капілярного конденсату в центрі пор. Це розрізнення можна було проводити не тільки в рідкому, але і в твердому стані. Твердий капілярний конденсат відповідав квазі – ГЩУ структурі при більш високих температурах. N_2 залишався в цьому стані до найнижчих температур, навіть у досить великих порах діаметром до 130 Å, тоді як CO перетворювався на кубічну фазу $Pa3$, впорядковану за орієнтаціями молекул. При нагріванні спостерігалася неупорядкована за орієнтаціями проміжна фаза з ГЦК решіткою відносно центрів маси молекул. Слід підкреслити, що у подібних роботах досить часто сорбована речовина розглядалася і аналізувалася методом вирахування у дифракційних експериментах сигналу від пористої матриці, як це зроблено у багатьох роботах автора дисертації. У роботі [60] нанокристали Kr та Xe було отримано шляхом конденсації інертного газу в мезопори сухого силікогелю із діаметром пор 22, 40, 60 та 100 Å, і представлено їх рентгенівські порошкові дифрактограми. Таке поєднання з рентгенівською дифракцією дало змогу контролювати ступінь заповнення пор, оскільки сорбовані гази серед іншого широко застосовуються як інтеркалянти саме для вивчення пористого середовища. У дифракційних експериментах у широкому кутовому діапазоні на твердих інертних газах з'являлася додаткова інтенсивність розсіювання, яка відокремлювалася від основного дифракційного сигналу від силікогелю. Особливістю дифракції від твердих речовин у порах є значно розширені піки дифракції відносно піків, які є типовими для структур відповідних об'ємних

кристалів. Розширення збільшується із зменшенням розміру пор, за рахунок чого дифрактограма K α у силікогелі 22 була подібною до такої від аморфних твердих речовин. Було встановлено, що розміри цих кластерів, визначені за допомогою дифракції, та середні діаметри пор відповідних силікогелів дуже добре збігалися. Таким чином, рентгенівська дифракція, як і будь-яка інша (електронографічна або нейтронна), у широкому діапазоні параметрів забезпечує потужний додатковий підхід до порозиметрії.

Багато вуглецевих алотропів, таких як фулерени [222], нанотрубки [223, 224], вуглецеві нанопроводи [226], графен [227], були відкриті та інтенсивно вивчалися протягом останніх кількох десятиліть. Матеріали на основі вуглецю мають багато потенційних застосувань у сучасних галузях та майбутніх технологіях. Особлива увага була зосереджена на дослідженнях [231–234] поглинання легких молекул в нанопористих матеріалах. Цей процес використовується в таких технологічних застосуваннях, як зменшення викидів вуглекислого газу з транспортних засобів, у молекулярному просіюванні або у паливних елементах. Незважаючи на високий потенціал водню як палива, тобто як відновлюваного та екологічно чистого джерела енергії, його застосування обмежено відсутністю одночасно легких та ефективних контейнерів для зберігання з високим гравіметричним співвідношенням між вагою поглиненого водню і загальною вагою системи. Протягом кількох років декілька груп у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України вивчали насичення різних вуглецевих структур таких як фулерени і нанотрубки різними газами, а також вивчали різні аспекти відповідних процесів [312–315]. Але рівні насичення в таких структурах були невеликими.

Синтезована автором дисертації вуглецева стільникова структура [18–22] є надзвичайно стабільним алотропом вуглецю з високою ємністю для поглинання газів і інших речовин. Насичення таких структур більш важкими інертними газами, такими як аргон, криптон та ксенон у формі вуглецих плівок, отриманих осадженням сублімованого у вакуумі графіту, вивчалось на протязі кількох років, і результати цих досліджень представлено у цьому розділі. Було

знайдено зокрема, що рівень поглинання газів зазвичай становить 4 – 6 % відносно кількості атомів вуглецю у стільниковій матриці, яка поглинає такі гази. Це приблизно вдвічі більше порівняно навіть із теоретичними значеннями, досяжними у найкращому попередньому кандидаті для насичення газами – вуглецевих нанотрубках [228, 229]. Структура вуглецевих стільників була остаточно ідентифікована лише завдяки просвічувальній електронній мікроскопії та застосуванню вичерпного структурного аналізу [18]. Багато цікавих деталей цих структур все ще вимагають набагато вищої роздільної здатності у електронній мікроскопії.

Цей розділ присвячено вивченню механізмів насичення газами і дослідженню сорбційних спроможностей вуглецевих (або карбонових) стільників.

5.2. Процедура і механізм насичення газами карбонових стільників

Вперше значні рівні поглинання важчих інертних газів Kr і Xe спостерігались у 2009 році у карбоновій стільниковій структурі з використанням методики приготування, яку описано у розділі 4 [19]. Для цих досліджень використовувалась електронно–дифракційна установка EMP–100 зі спеціально сконструйованим гелієвим кріостатом (Рис. 3.4) і коміркою для зразків відповідної конфігурації (Рис. 5.1), тобто застосовувався метод трансмісійної дифракції високоенергетичних електронів (THEED).

Рівні поглинання залежать від розмірів каналів і тому можуть варіюватися залежно від умов приготування карбонових стільників (див. підрозділ 4.4). 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.

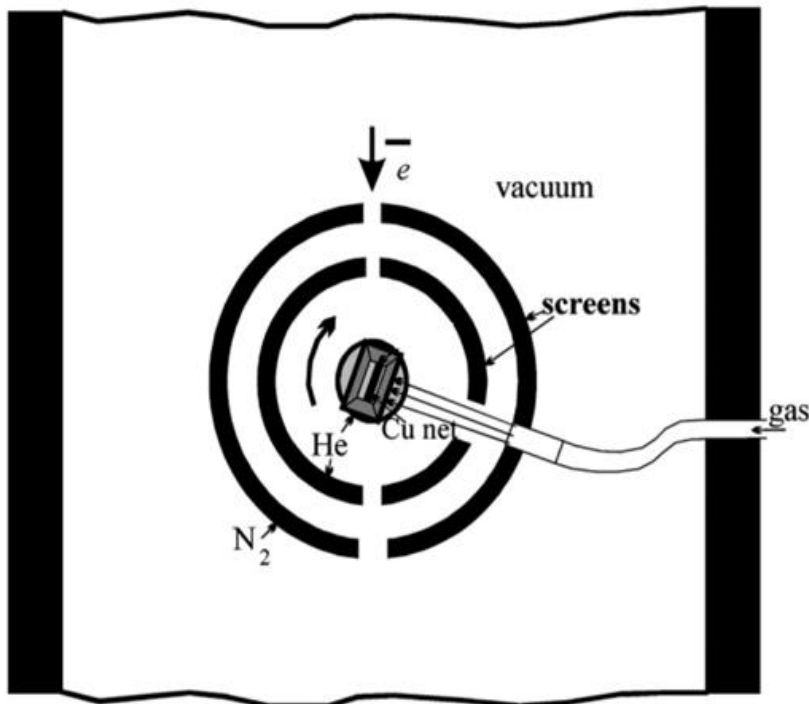


Рис. 5.1. Схематичний вигляд експериментальної комірки. Мідна сітка підтримує вуглецеву плівку. Низькотемпературні екрани навколо тримача зразка охолоджено рідким гелієм та азотом, щоб уникнути забруднення у зоні зразка. Після осадження газу тримач обертають, щоб встановити плівку нормально до електронного пучка.

У 2009 році вдалося розробити такий метод [19] і він полягає у наступному. Газ (криптон та ксенон) конденсували на низькотемпературній підкладці, підготовленій, як описано у розділі 4, тобто підкладці у вигляді вуглецевих стільників. Після конденсації при досить низьких температурах Kr і Xe утворюють полікристалічні плівки доброї якості, які потім повільно підігрівались до температур, близьких, але нижчих на 3 – 5 градусів порівняно з температурою сублімації T_{subl} газів (44 К для Kr і 64 К для Xe) у типовому вакуумі експериментальної установки. Потім конденсати витримували при цій температурі декілька хвилин, контролюючи картини дифракції.

5.3. Температурна еволюція сорбованих інертних газів у матриці карбонових стільників

Спостерігаючи за еволюцією конденсатів Kr і Xe на підкладці з карбонових стільників за допомогою електронної дифракції, ми бачили, що чіткі дифракційні піки поступово зникають, але досить сильний сигнал у формі гало, центрованого приблизно в положенні найбільш інтенсивного піку (111)

кристалічної ГЦК фази для обох об'єктів Хе і Кр, добре відстежується при температурах значно вищих за типову температуру сублімації Хе і Кр, особливо у різницевому до підкладки вигляді (Рис. 5.2 для Хе і Рис. 5.3 для Кр). Ці гало еволюціонували з часом і при нагріві, але при температурі на кілька десятків градусів вищій порівняно з точками сублімації для цих газів їх все ще було видно. Ніяких піків або інших ознак присутності конденсованих зразків не спостерігалося вище точок сублімації, якщо використовувалися металеві підкладки для порівняння.

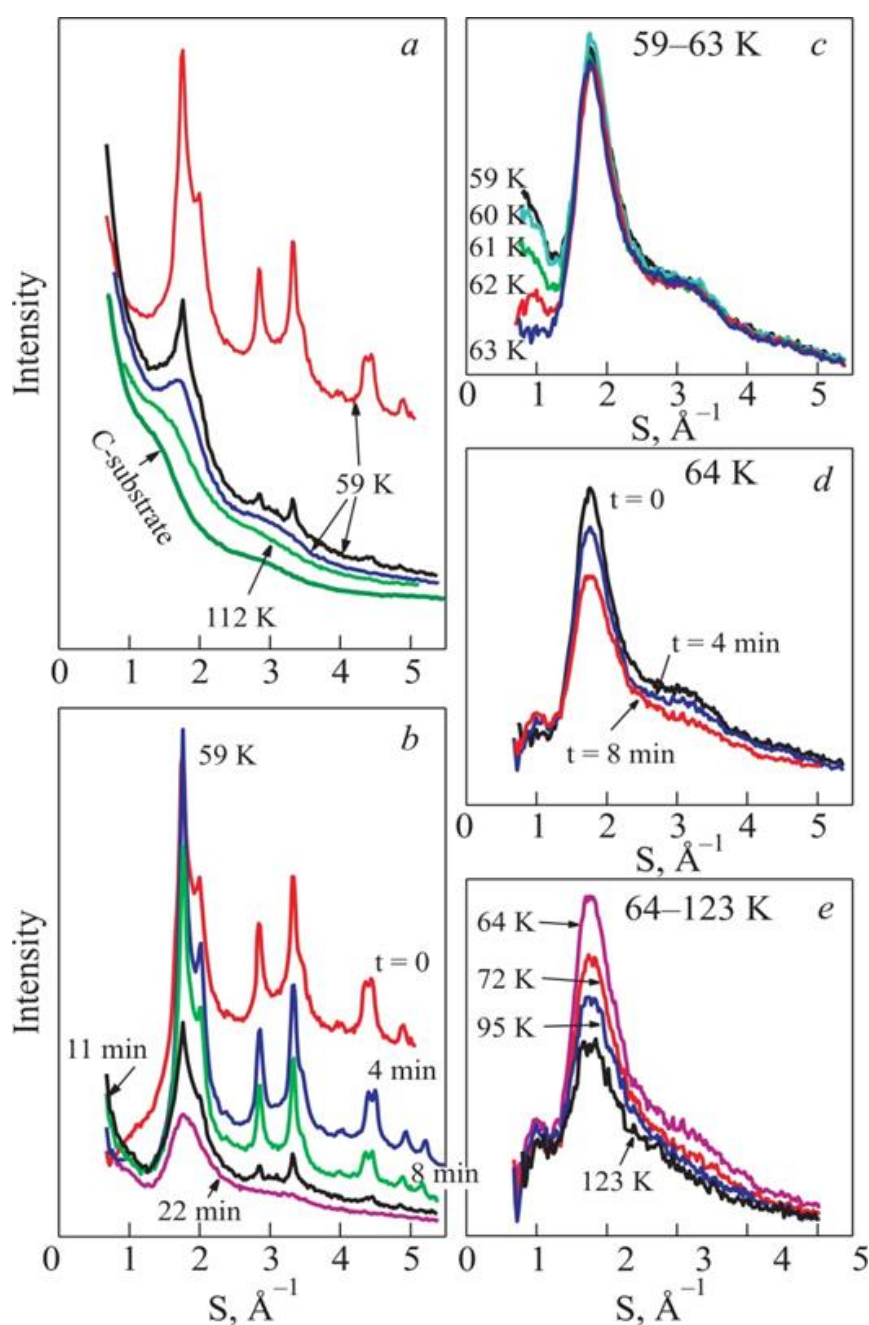


Рис. 5.2. Температурна та часова (t) еволюція дифракційних зображень від конденсатів Хе на вуглецевій плівці, яку показано на рисунку (а). На додаткових рисунках (b)–(e) показано дифракційні картини, у яких внесок вуглецевої плівки віднято. Еволюцію від часу помітно лише при температурах 59 і 64 К, при вищих температурах ніякі залежні від часу зміни не спостерігалися.

Можна виділити кілька важливих етапів трансформацій зразків, приготовлених на таких вуглецевих підкладках. Виразні гало утворюються нижче $T_{\text{субл}}$; далі ніяких суттєвих змін не спостерігалось до досягнення характерних температур сублімації, за винятком лише деяких незначних змін у вигляді фону (Рис. 5.2 (с)). При 64 К для Хе і при 44 К для Кр (чітко визначені температури сублімації у вакуумних умовах цього експерименту), інтенсивності основних гало істотно зменшувались, але гало все ще зберігалися з досить високою інтенсивністю піків.

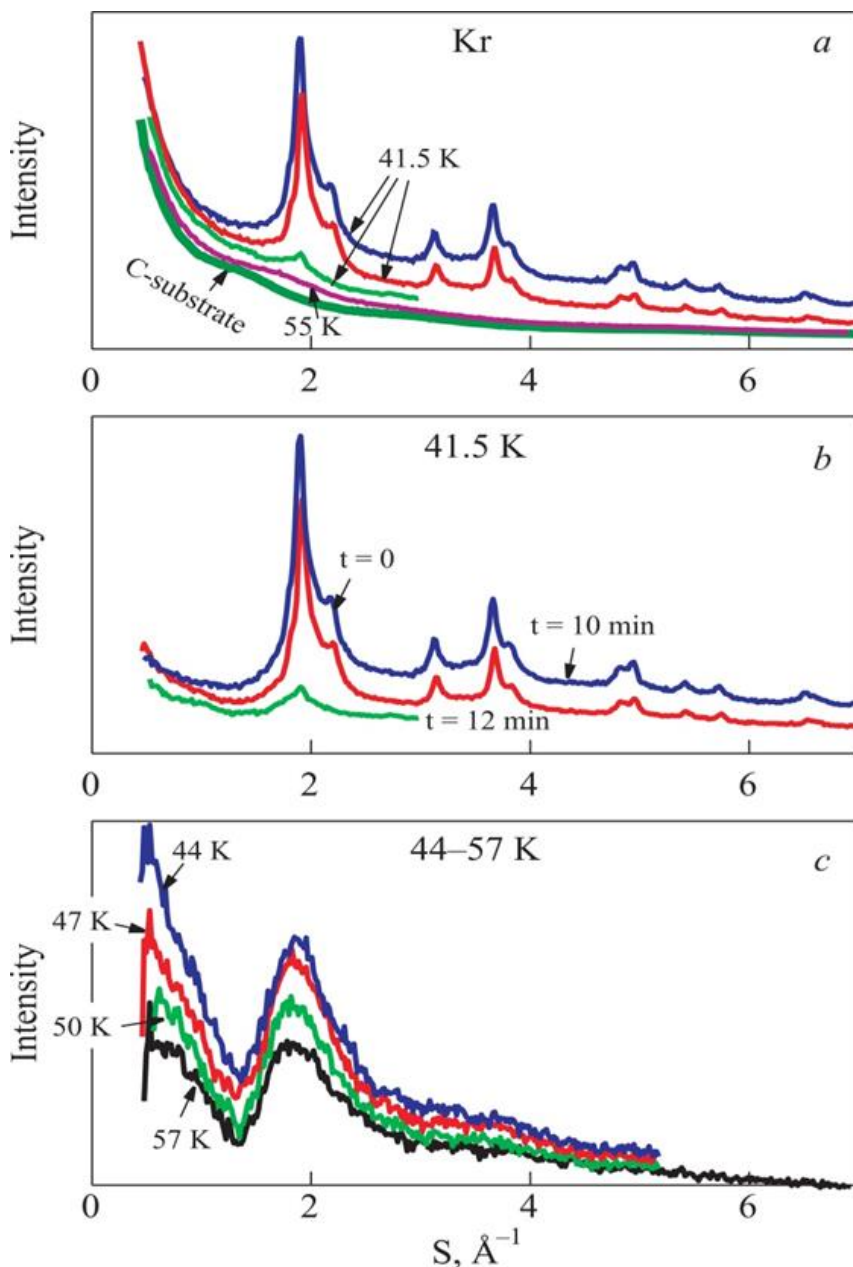


Рис. 5.3. Представлено температурну (а, с) та часову (а, б) еволюцію дифракційних картин конденсатів Кр, нанесених на підкладки з карбонових стільників. На Рис. (б) та (с) показано дифракційні картини з внеском від вуглецевої підкладки, який віднімається. Еволюція з часом спостерігалася лише при 41,5 і 44 К, при інших температурах помітних часових змін не виявлено.

Позиції головного піку гало у обох випадках конденсованих, а потім сорбованих, атомів криптону та ксенону були досить близькими до положення найбільш інтенсивного дифракційного відбиття (111) від полікристалів цих газів. Це спостереження свідчило на користь переважного формування у каналах впорядкування з ближнім порядком, яке є близьким до характерного для масивних полікристалів взаємного розташування атомів Kr і Xe відповідно. Максимальну інтенсивність I_{\max} піку гало і його еволюцію з температурою для Xe та Kr показано на Рис. 5.4 та Рис. 5.5, відповідно. Специфічні особливості, описані вище, а також деякі менші перетворення чітко видно.

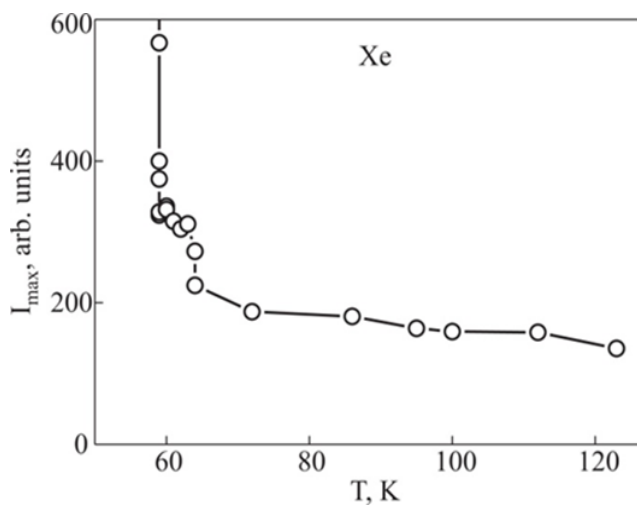


Рис. 5.4. Температурна залежність I_{\max} для зразків Xe, поглинених у вуглецевій стільниковій плівці.

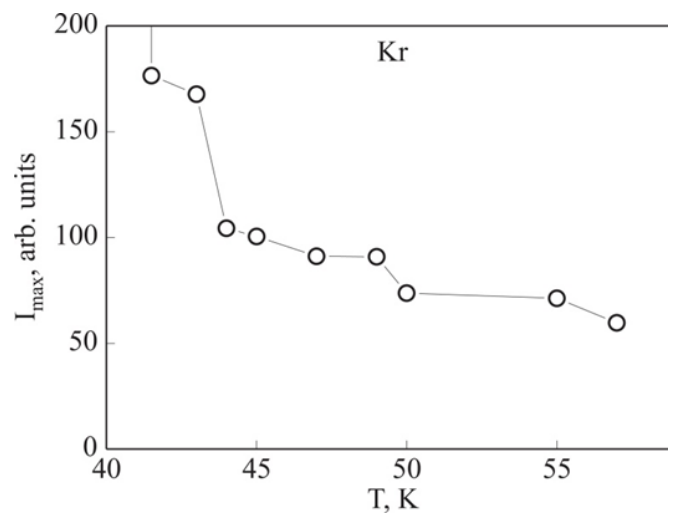


Рис. 5.5. Температурна залежність I_{\max} для зразків Kr, поглинених у вуглецевій стільниковій плівці.

У відповідності з нашими спостереженнями, ми робимо висновок, що речовина, яка безпосередньо конденсується на підкладці при низькій температурі, утворює спочатку досить великі кристаліти у відкритій геометрії на підкладці, які згодом зникають, а речовина проникає всередину у вуглецеву матрицю при температурі трохи нижчій за точки сублімації завдяки дифузії атомів.

Ефект поглинання газів матрицею пояснюється термічно активованими процесами, які дозволяють заповнювати навіть найменші пори завдяки дифузії при температурах, близьких до сублімації. Тим самим показано, що вуглецеві плівки, приготовлені за допомогою вакуумної сублімації графіту, можна охарактеризувати як пористу матрицю з тонкими каналами. Цей висновок корелює із суттєвим затуханням атомної динаміки в неонових кластерах, сформованих в пористому вуглецевому середовищі [33], яке приписується сильній взаємодії атомів неону з вуглецевими стінками.

Аналіз дифрактограм дав змогу також оцінити ступінь насичення вуглецевих матриць благородними газами. У випадку Хе при $59 \text{ K} < T < 64 \text{ K}$ співвідношення $N_{\text{Xe}}/N_{\text{C}}$ становить $\sim 9 \%$ і при 123 K $N_{\text{Xe}}/N_{\text{C}} \sim 7 \%$, тобто у атомному обчисленні відносно кількості атомів у карбоновій плівці. Для Kr це співвідношення також становить близько декількох відсотків.

Детальний аналіз найбільш оптимальних умов для дифузії газу і проникнення у вуглецеві матриці є важливим у майбутньому, але, базуючись на наших результатах, можна зробити висновок про досягнуті в наших експериментах рівні насиченості плівок, які є, безумовно, набагато вищими, ніж можна очікувати для фулеритів та вуглецевих нанотрубок. Тобто рівні поглинання у стільниках є приблизно удвічі вище тих, які навіть теоретично можуть очікуватися у нанотрубках, якщо увесь внутрішній простір буде заповнений. Але цього досить важко досягти на практиці тому, що кінці нанотрубок є здебільшого закритими.

Поняття адсорбції, змочування та капілярної конденсації розроблено для рідин з ван-дер-ваальсовою взаємодією у пористих матрицях [57, 316, 317], і нижче потрійної точки можна було б очікувати зниженого змочування для речовин, які вивчаються у цій роботі, через шорсткість підкладки [317] або пружне стиснення [316]. Однак наші результати переконують, що тверді конденсати Kr та Хе, утворені в порах близько до їх точки сублімації, є стабільними в широкому діапазоні температур. Цей висновок корелює зі

спостереженням капілярної конденсації твердого Ar, яка вивчалася за допомогою рентгенівської дифракції [57].

Аналогічні експерименти було проведено з відносно легшим інертним газом – аргоном, які також продемонстрували високу здатність вуглецевих стільників поглинати газу, у цьому випадку аргон (Рис. 5.6 [21]).

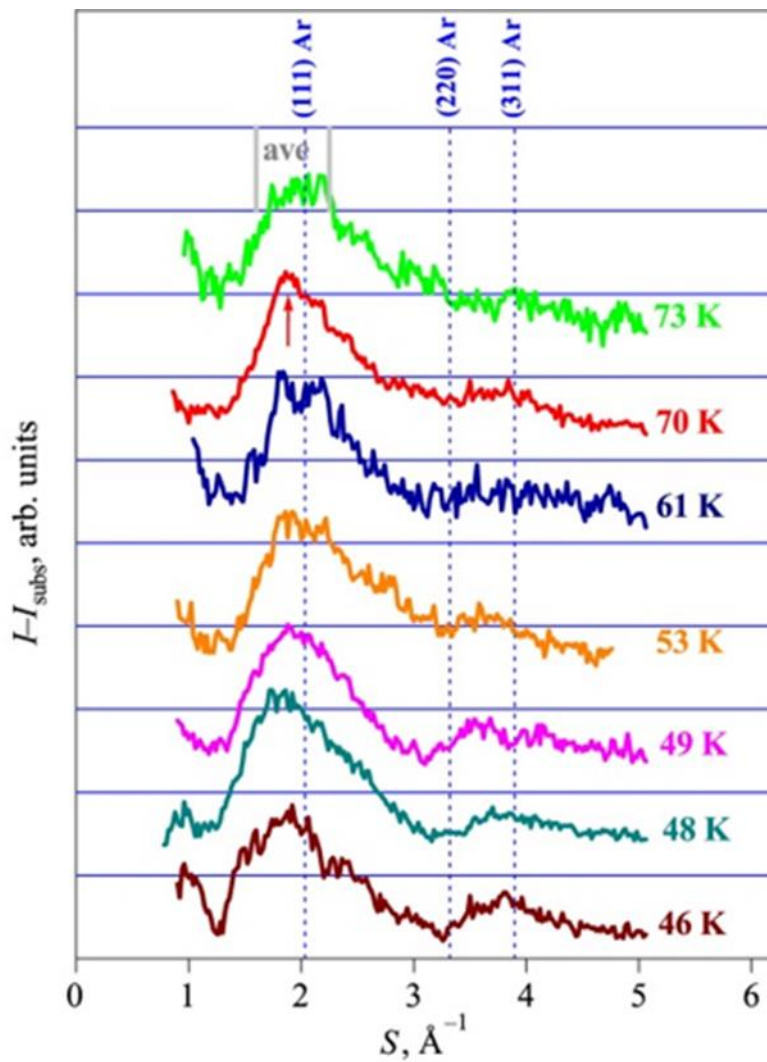


Рис. 5.6. Різниця $I - I_{\text{sub}}$ експериментальної інтенсивності дифракції від композитів, утворених аргоном, поглиненим у стільниковій матриці при $\sim 25 \text{ K}$, відносно інтенсивностей вуглецевої підкладки. Значення при підвищеній температурі зміщено вздовж вертикалі, щоб зробити деталі видимими. Широкий, але чітко визначений пік відповідає аргону, захопленому у вуглецевих стільникових матрицях, і зберігається до $\sim 80 \text{ K}$ (максимальна T у цьому експерименті).

У цих експериментах використана процедура підготовки плівок СН була обрана таким чином, щоб забезпечити перевагу типових випадкових структур СН із середньою щільністю. Загальна картина загалом була подібною до спостереження сорбції Kr та Хе, описаного вище. Спочатку газоподібний Ar осаджувався при $\sim 15 \text{ K}$, а потім швидко поглинання відбувалося при $\sim 25 \text{ K}$.

Особливу увагу слід приділити спостереженню широких, але чітко визначених піків, пов'язаних з аргоном, захопленим в матриці вуглецевих стільників (Рис. 5.6).

Цей пік загалом є близьким за своїм положенням до найбільш інтенсивного відбиття (111) від об'ємного ГЦК–аргону. Але поряд з піком, близьким до позиції (111), на дифрактограмах ми можемо спостерігати також кілька бічних піків, які за своїми положеннями відповідають структурі ГЦУ. Це означає, що атоми аргону не розподіляються випадковим чином у каналах вуглецевої структури, а утворюють якийсь короткодіючий порядок у ймовірній суміші структур ГЦК та ГЦУ із випадковим укладанням найбільш щільних базисних площин.

Далі поведінку сорбованої речовини при підвищених температурах проаналізовано кількісно при усередненні інтенсивності в районі максимуму на Рис. 5.6 (відмічено через позначення “ave”). Результат такого усереднення показано на Рис. 5.7. Було встановлено, що повна десорбція атомів аргону, захоплених у вуглецевій стільниковій матриці, не відбувається навіть при температурі 80 К (максимальній у цьому експерименті), тобто більш ніж удвічі вищій порівняно з точкою сублімації (~ 32 К) аргону в його полікристалічній формі в вакуумних умовах цього експерименту. Це свідчить на користь фізичного поглинання атомів аргону з міцним зв'язуванням у матриці вуглецю.

Можна також бачити, що загальне зниження на Рис. 5.7 має тенденцію до розбивки щонайменше на дві або більше стадій, що корелює з попереднім спостереженням [18, 19] поетапного зменшення поглинених кількостей Kr та Xe в матрицях СН. Цей ефект пояснюється захопленням атомів аргону в каналах з різними розмірами. Дійсно можна очікувати, що в менших каналах зв'язок зі стінками буде сильнішим, і атоми Ar в такому оточенні міцно прикріплюються до стінок навіть при нагріванні до дуже високих температур. Вдовж усього інтервалу досліджуваних температур було помічено незначний майже «лінійний» позитивний внесок в інтенсивності, який можна пояснити

релаксацією структур, які утворюються в вуглецевих каналах, у напрямку їх кращої регулярності. У цьому випадку інтенсивності дифракції зростають.

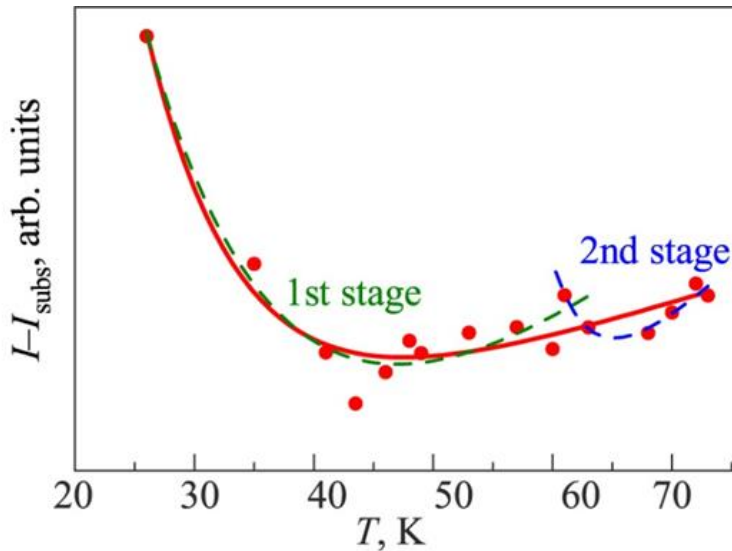


Рис. 5.7. Температурна залежність усередненої інтенсивності дифракції 1-го піку (показаного на Рис. 5.6) відносно сигналу від вуглецевої підкладки. Вона демонструє експоненціальний спад з T і помітний двоступеневий характер десорбції Ar у широкому діапазоні температур.

Підсумовуючи розгляд, маємо зазначити, що перші експерименти з поглинання газів [18, 19] були проведені з важчими інертними елементами криптоном та ксеноном, щоб забезпечити високі рівні дифракційних сигналів і, отже, достатньо високу точність визначених рівнів поглинання. Щоб проілюструвати важливість вказаного вибору газів для вивчення сорбції на Рис. 5.8 показано дифракційні профілі для сорбованих у стільникових матрицях криптону, ксенону і двоокису вуглецю [18]. Різницю в інтенсивностях в основному пов'язано з різними розсіювальними здібностями цих речовин (найвища для Хе і найнижча для CO_2), а не з їх рівнями поглинання, які мають порівняну величину $\sim 4 - 6\%$ в атомному відліку по відношенню до атомів вуглецю в підкладці.

У всіх випадках при низькотемпературній конденсації спочатку утворюються кристаліти аргону, криптону або ксенону на стільникових вуглецевих підкладках. Після підігріву до температур, які приблизно на три-п'ять градусів нижче точки сублімації, характерної для плоских підкладок, у

процесі витримки зразків у часі експериментальні дифракційні картини демонструють, що великі кристаліти поступово зникають, але досить сильно невпорядкована речовина, міцно зв'язана зі стінками вуглецевих пор, залишається. Такі трансформовані зразки зберігаються всередині вуглецевої матриці принаймні на кілька десятків градусів вище точки сублімації, типової для цих речовин на плоскій (наприклад, металевій) основі. Іншими словами, ці експерименти демонструють набагато міцніший зв'язок затверділих газів усередині вуглецевої пористої матриці порівняно з конденсатами на відкритих поверхнях.

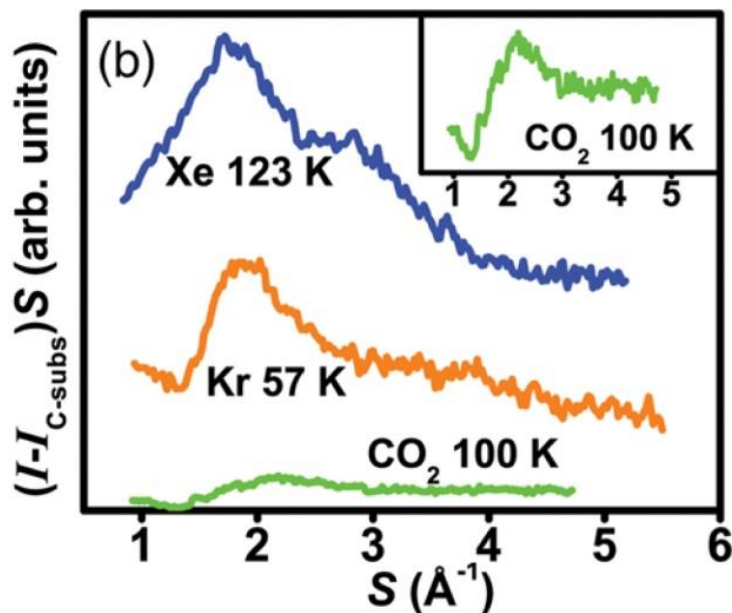


Рис. 5.8. Інтенсивності дифракції електронів I для Xe, Kr і CO_2 , які поглинаються у вуглецевій підкладці з внеском $I_{\text{C-subst}}$ від вуглецевої підкладки, який віднімається. Залежність для поглинутого CO_2 також показано на вставці для уточнення її характеру.

Ми приписуємо ці особливості специфіці композитів, які утворюються із затверділих газів усередині пористих матриць внаслідок капілярної конденсації при температурах, близьких до точки сублімації. Оцінки насиченості показують, що відношення кількості атомів благородного газу до кількості атомів вуглецевої матриці може досягти у досліджуваних об'єктах $\sim 10\%$, що, безумовно, набагато вище того, що спостерігалось у подібних експериментах на фулеритах або вуглецевих нанотрубках. Очікується, що отримані результати мають загальне значення для таких систем, а також для наповнення та зберігання численних рідких та газоподібних матеріалів.

Для побудови реалістичних моделей (Рис. 5.9) заповнення карбонових стільників інертними газами були взяті до уваги відомі рівноважні відстані між атомами аргону, криптону або ксенону та шаром графену (або графіту) [318].

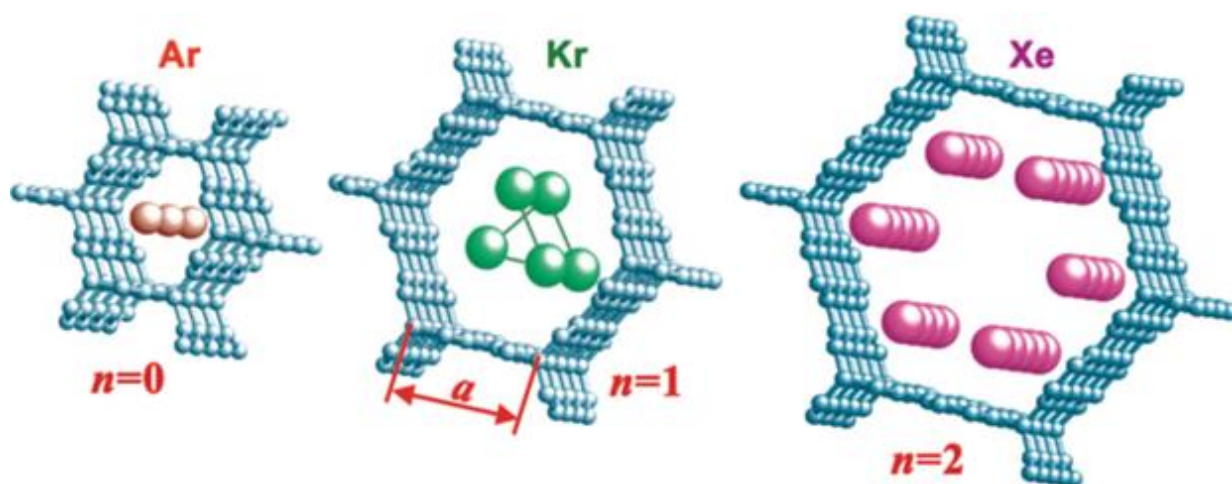
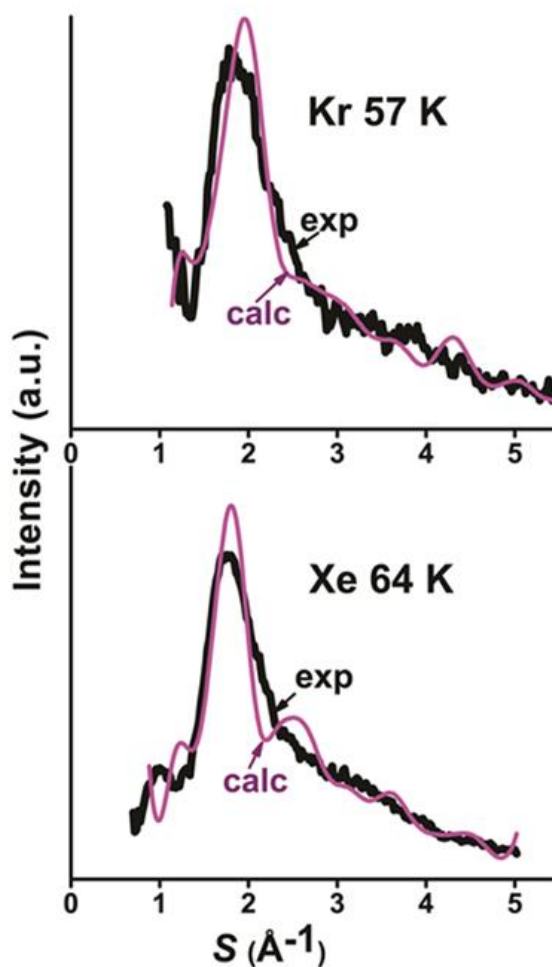


Рис. 5.9. Найбільш вірогідні розташування поглинених атомів Ar, Kr та Xe у зростаючих вуглецевих стільникових комірках (зверху). Експериментальна інтенсивність дифракції (exp), отримана для сорбованих у вуглецевих матрицях Kr та Xe, порівнюється з обчисленими інтенсивностями дифракції для композитів, утворених із вуглецевої матриці, заповненої поглиненими атомами. Внесок вуглецевої плівки віднято (справа).



Ці відстані було використано при аналізі позицій, у яких мають бути розміщені атоми газів. Враховуючи такі характерні відстані, атоми аргону можуть бути введені, зокрема, в стільникові канали з $n = 0$, як це показано на Рис. 5.9 (зверху), але для більших атомів Kr та Xe потрібні канали з більшими n . Крім того, атоми криптону або ксенону в каналах, показаних на Рис. 5.9, можуть пристосуватися до потенціального рельєфу стінок матриці. На цьому рисунку показано найбільш вірогідні позиції цих газів в матрицях карбонових стільників зростаючого розміру.

Інтенсивність дифракції електронів для композитів, утворених вуглецевими матрицями, заповненими атомами криптону та ксенону, показано на Рис. 5.9 із відніманням сигналу від вуглецевої підкладки. Представлений аналіз враховує лише моделі, які показано на Рис. 5.9 (зверху), у середній позиції для атомів Kr та у лівій для Xe, і вставлено у дві приведені вуглецеві матриці, щоб оцінити їх реалістичність. Експериментальна дифракційна інтенсивність, показана на Рис. 5.9 (справа), порівнюється з обчисленою інтенсивністю I_{calc} .

На відміну від одноатомних випадків, описаних у підрозділі 4.3, для композитів слід використовувати більш складну формулу

$$I_{\text{calc}} = N_C + 2f_C^2 \sum_{n>m} \sin(Sr_{mn})/Sr_{mn} + N_i + 2f_i^2 \sum_{k>l} \sin(Sr_{kl})/Sr_{kl} + 2f_C f_i \sum_{g>h} \sin(Sr_{gh})/Sr_{gh}. \quad (5.1)$$

У цій формулі через N_C та N_i позначено кількості атомів вуглецю або інертного елемента відповідно у структурному фрагменті. Фактор Дебая–Валлера не враховано, оскільки в дійсності аналізується лише один виділений пік на Рис. 5.9 (справа); через i позначаються або Kr, або Xe. Міжатомна відстань r_{nm} відповідає будь–яким двом атомам вуглецю у композиті, r_{kl} – це відстань між будь–якими двома атомами газу, який поглинається, тоді як r_{gh} відноситься до будь–якої пари різних атомів, які належать або вуглецю в матриці, або поглиненого газу.

Можна бачити, що експериментальні дифракційні картини від стільникових структур, заповнених поглиненими газами, відповідають запропонованим моделям. Застосовуючи процедуру підгонки, оцінюємо ймовірності появи композитних структур, показаних на Рис. 5.9 для поглинання криптону та ксенону у стільникових матрицях з $n = 1$ і $n = 2$. Підгонка на основі запропонованих композитів показала їх відносний внесок: 45 % для криптону в структурі з $n = 1$ і 27 % для ксенону в матриці з $n = 2$ тоді, як основні інші учасники цього спрощеного аналізу тільки з однією моделлю були або порожніми стільниковими матрицями, або випадковими атомами вуглецю. Незважаючи на спрощеність підходу, збіг експерименту і обчислень є досить переконливим. Для кращої підгонки слід використовувати більші набори моделей, отримані за допомогою точних теоретичних модельних обчислень, які беруть до уваги багато можливостей для поглинання, як, наприклад, це було зроблено для криптону в нанопорах [306] або для інертних газів, адсорбованих на одностінних вуглецевих нанотрубках [319].

5.4. Сорбція і десорбція двоокису вуглецю CO_2 в карбонових стільниках

У попередньому розділі 4 розглянуто у деталях процес приготування карбонових стільників, вивчено умови отримання таких структур та вплив варіацій різних параметрів на цю структуру та її сорбційні спроможності.

У цьому підрозділі представлено результати вивчення поглинання вуглекислого газу з подальшою десорбцією. Додатковою задачею, яка вирішувалась, була спроба одержати більш щільний вуглецевий матеріал, тобто з меншими каналами порівняно з попередніми дослідженнями сорбції інертних газів. Наявність таких вузьких каналів, згідно з попередніми дослідженнями, наприклад, сорбції аргону [21] може сприяти більш міцному зв'язуванню CO_2 у матриці і дає змогу знайти верхню температурну межу, при якій можливо утримувати цей газ у карбонових стільниках. Бажано цього ефекту зв'язування досягти при температурах, близьких до температури навколишнього

середовища. В такому випадку можна сподіватися на широке застосування стільників для захоплення вуглекислого газу у різних шкідливих виробництвах і після переробки знову використовувати, наприклад, у енергетичній сфері.

Для того, щоб оцінити рівні зв'язування газів у карбонових стільниках порівняно з умовами їх приєднання до поверхонь у відкритій геометрії, було проведено дослідження сорбції з подальшою десорбцією двоокису вуглецю в найбільш щільних стільникових структурах, переслідуючи мету знайти верхню межу зв'язування газу в таких структурах [21, 22, 34, 35].

Було використано методику, яку описано у розділі 4, але з підвищеними електричними струмами між 75 та 85 А, які протікають через стоншені графітові стрижні, щоб забезпечити сублімацію графітових лоскутів товщиною у один шар. Ці значення одного з найважливіших параметрів у процесі приготування все ще знаходяться в межах основного механізму виготовлення стільників. Коротко нагадаємо його суть. Процес сублімації проходить у такому режимі, коли більш слабкі зв'язки між графітовими шарами руйнуються, але при цьому sp^2 -зв'язки всередині графеноподібних площин все ще зберігаються. Таким способом отримуються графенові лоскути, з щільною мережею sp^2 зв'язків усередині лоскута. Вони можуть легко летіти у вакуумі і, відповідно до теоретичного передбачення [244], зіткнутися спочатку з підкладкою, формуючи перпендикулярні до підкладки графенові площини. А потім згідно з роботою [245] може статися зіткнення з раніше осадженими лоскутами на підкладці під прямими або досить великими кутами з іншими лоскутами, результатом чого вельми ймовірно є формування стільникових структур. Це відбувається завдяки тенденції до закриття некомпенсованих зв'язків по краях лоскутів. Енергетично найвигіднішим у цьому випадку є саме зіткнення під великими кутами. З цих причин імовірність паралельного осадження є дуже незначною у загальному розподілі кутів. Ці вуглецеві з'єднані конструкції, які були названі в [18] "вуглецевими стільниками" (СН) відрізняються від усіх звичайних графітових матеріалів. В вуглецевих стільниках принципово можливими є два види «хіральності» стінок каналів – зигзаг – hcZ і крісло (armchair) – hcA [23]. У

попередніх роботах [18, 20, 21] вдалося ідентифікувати лише перший тип. Тобто додатковою мотивацією цієї роботи було також здійснити спробу отримати структуру типа крісло, варіюючи умови приготування. Вуглецеві плівки осаджували на монокристалічну поверхню розщепленого NaCl і далі відокремлювали від солі за допомогою розчинення солі у дистильованій воді і вилловлюючи плівку на мідну сітку, напівпрозору для електронів завдяки регулярно впорядкованим квадратним отворах з розміром комірок близько 0,1 мм. Плівки було розміщено на тримачі всередині колони дифракційної установки (див. також Рис. 5.1).

Згідно з нашими попередніми дослідженнями, висока сорбційна здатність вуглецевих плівок, приготовлених способом, описаним вище і більш докладно в [18, 20], може бути досягнутою, якщо газ (наприклад, газоподібний діоксид вуглецю) спочатку осідає на вуглецевій підкладці, охолодженій значно нижче точки сублімації полікристалічних плівок газу (для CO_2 $T_{\text{субл}} \sim 86$ К). Дослідження проводяться за допомогою високоенергетичної електронно-дифракційної установки EMP-100 з приєднаним до неї спеціально сконструйованим низькотемпературним кріостатом (Рис. 3.4). Зазвичай відразу після осадження утворюються якісні тонкі тверді полікристалічні плівки, які демонструють чіткі дифракційні піки. Але коли конденсати поступово нагріваються і утримуються трохи нижче характерної точки сублімації, сильні дифракційні піки, які відповідають полікристалічному стану, зникають, але чіткі залишкові сигнали залишаються. Ці залишкові сигнали все ще спостерігаються при температурах значно вищих за точки сублімації завдяки фізичному поглинанню газів з міцним зв'язком у вуглецевій матриці. Ми приписуємо ці особливості специфічності композитів, які утворюються з газової фази, коли атоми газу міцно зв'язано усередині каналів вуглецевих матриць після їх заповнення при температурі, трохи нижчій від точок сублімації.

У нашому поточному експерименті з CO_2 , який описується у цьому підрозділі, температура осадження була ~ 80 К, тобто досить близькою до

точки сублімації, і ефект поглинання спостерігався вже під час осадження. І вуглецеві плівки, і отримані композити вивчалися методом структурної електронографії з детальним аналізом дифракційних кривих, описаним у розділі 4. На Рис. 5.10 показано дифрактограму, отриману від нових зразків вуглецевих стільників. На ній порівнюються експериментальні і обчислені дифракційні криві.

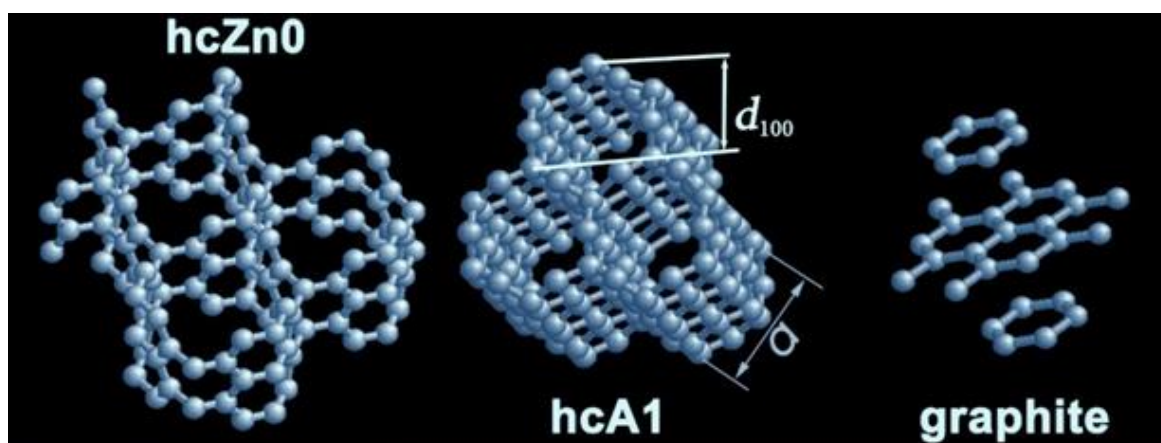
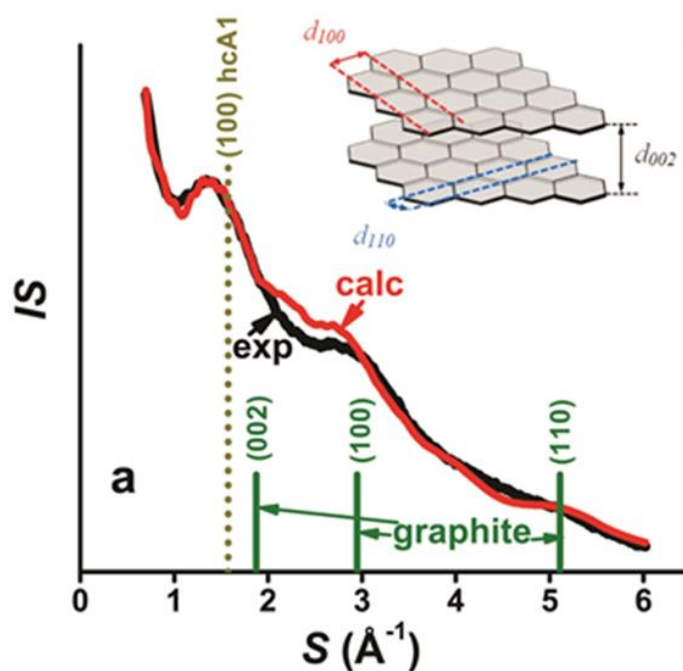


Рис. 5.10. Найщільніші вуглецеві структури (зверху), отримані за допомогою підгонки експериментальних дифрактограм до обчислених: фрагмент регулярної найщільнішої структури типу zigzag (hcZn0), найщільніша стільникова структура типу armchair (hcA1) (a – параметр гексагональної стільникової решітки) і невеликий фрагмент графіту (Gr), внесок якого у загальну інтенсивність зазвичай не перевищує $\sim 5\%$ (див. Рис. 5.12). У структурі hcA1 відстань d_{100} знаходиться в межах першого найбільшого дифракційного піку, типового для стільникових структур (справа). Проведено також порівняння з графітом.



У структурі hcA1 відстань d_{100} знаходиться в межах першого найбільшого дифракційного піку, типового для стільникових структур (справа). Проведено також порівняння з графітом.

Раніше ми протестували [18, 20] численні структурні компоненти вуглецевого походження, включаючи графіт, фулерени, форми Schwarzite, нанотрубки для опису залежностей інтенсивності $I_{\text{exp}}(S)$ від вектору розсіювання. Зокрема було знайдено дуже обмежений внесок різного розміру графітових фрагментів із загальною кількістю не більше $\sim 10\%$, що також підтверджено в представленому дослідженні. Вуглецеві нанотрубки, імовірна поява яких у наших зразках могла б завдячувати симбіозу з вуглецевою стільниковою структурою, мають загальний внесок w_k , який, як правило, не перевищує 3 – 4 %. Карбонові стільникові структури в більшості своїй переважали при запропонованих умовах підготовки вуглецевих плівок. З цієї причини в описаному тут дослідженні було використано лише стільникові структури з додаванням дрібних шматочків графіту для оцінки його ймовірного внеску.

На Рис. 5.10 показано найщільніші структурні форми, які додано у аналіз до регулярних і випадкової структур стільників типу зигзаг, останню показано на Рис. 5.11 (справа). Випадкову структуру було реконструйовано за допомогою ТЕМ зображень у роботі [18], і вона спостерігається практично завжди. Ці структури було використано для аналізу експериментальної інтенсивності на Рис. 5.10 (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 графіті, і у графені, і у карбонових стільниках, оскільки стінки стільників сформовано з графенових площин. Але у нашому експерименті ніякого піку у позиції (002) графіту не спостерігається. Замість цього на помітно менших кутах дифракції можна ідентифікувати пік, який є близьким до позиції (100) гексагональної стільникової решітки типу armchair ($hcA1$).

Нагадуємо, що вуглецеві стільники не є єдиною структурою, а є сімейством структур. Розміри сторін у регулярних шестигранних стільниках

становлять $a_0 = (2,5 + 1,5n)r_{\text{NN}}$ для зигзагоподібної структури; тут $r_{\text{NN}} = 1,44 \text{ \AA}$ відстань між найближчими сусідами і n ціле число. Загальну класифікацію структур типу крісло (armchair) представлено у роботі [23] і на Рис. 5.11 (зліва).

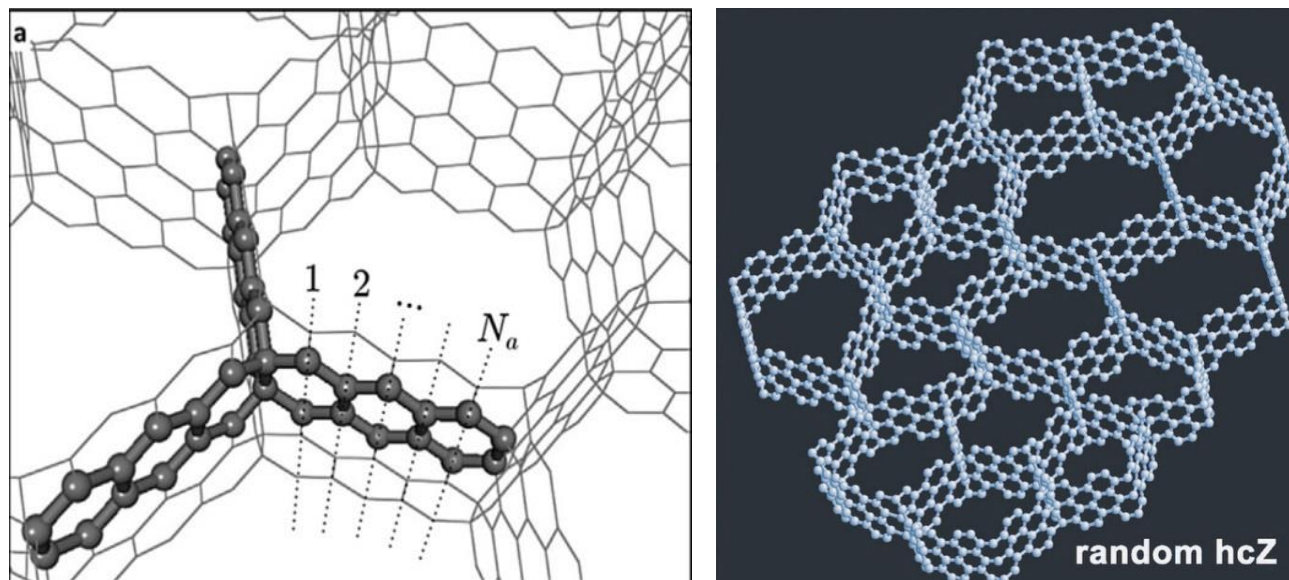


Рис. 5.11. Структура стільника типу крісло (armchair) з $N_a = 5$ (зліва). Випадкова стільникова структура типу зигзаг (справа).

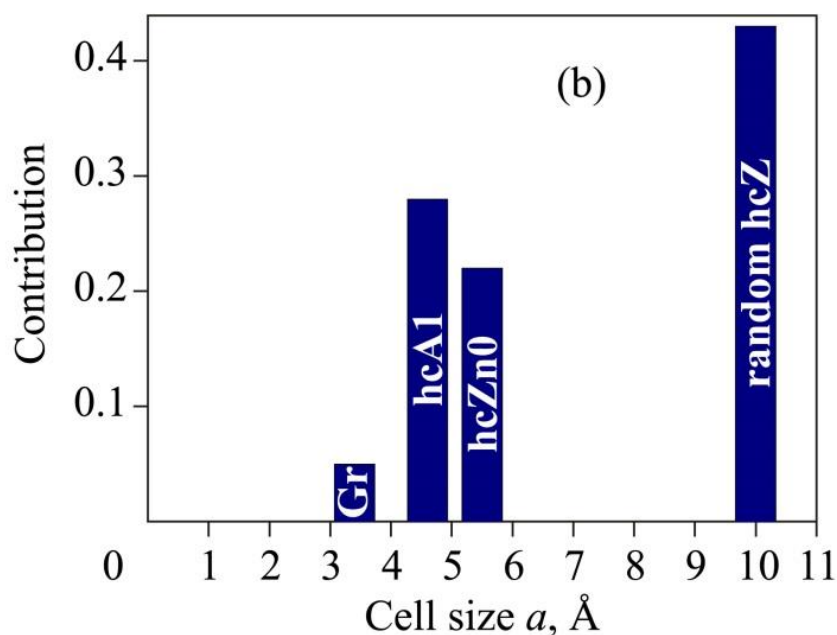


Рис. 5.12. Відносні внески різних структур, які знайдено з порівняння експериментальних і розрахованих інтенсивностей дифракції (Рис. 5.10 справа) і показано (з відповідними позначеннями) на Рис. 5.10 і 5.11.

Загальний розподіл структур за розмірами комірок, отриманий з аналізу залежностей на Рис. 5.10, показано на Рис. 5.12. Для графіту, внесок якого

виявлено на рівні $\sim 5\%$, ми використовували тут міжплощинну відстань $3,43 \text{ \AA}$. Очевидно, що стільникові структури є абсолютно домінуючими в нашому дослідженні. У цій роботі вперше виявлено найщільнішу стільникову структуру типу крісла ($hcA1$), показану на Рис. 5.10 у центрі.

Як вже було зазначено вище, інтенсивне поглинання діоксиду вуглецю виникає, коли молекули осідають на вуглецеві плівки, приготовлені з сублимованого у вакуумі графіту нижче температури сублимації $T_{\text{субл}} \text{ CO}_2$. Було проаналізовано два варіанти. Коли ми осаджували гази значно нижче $T_{\text{субл}}$, спочатку формувалися якісні полікристалічні плівки [19, 20]. Після поступового нагрівання і подальшого утримання конденсату на кілька градусів нижче $T_{\text{субл}}$ молекули CO_2 поглиналися вуглецевою матрицею у вигляді плівки завдяки швидкій дифузії та більш сильній взаємодії зі стінками пор порівняно із взаємодією між молекулами двоокису вуглецю.

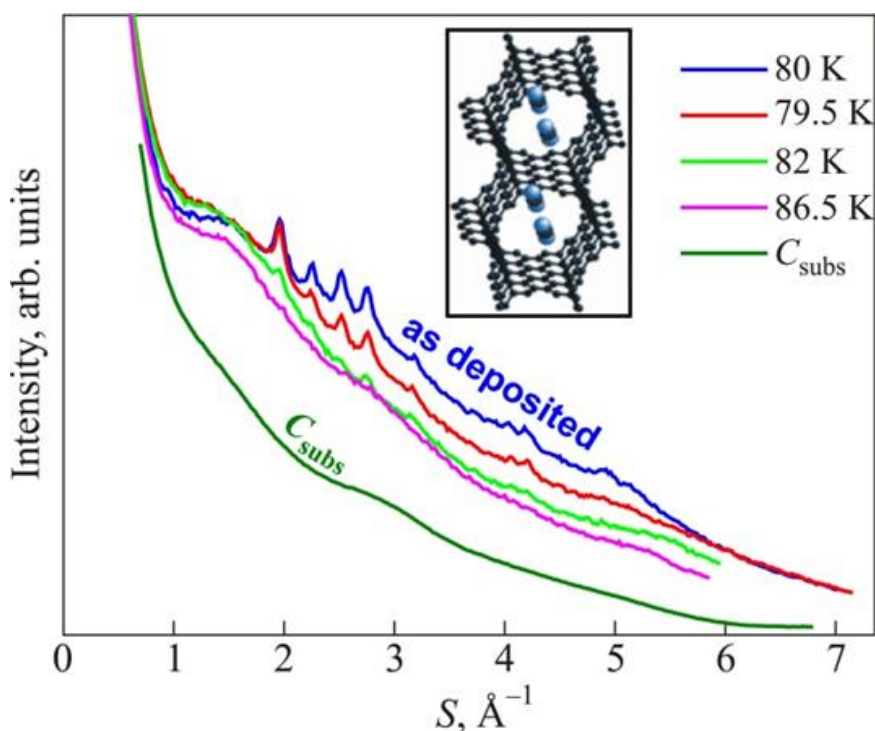


Рис. 5.13. Інтенсивності дифракції в залежності від вектору розсіювання, записані протягом осадження вуглекислого газу при $\sim 80 \text{ K}$, що свідчать про швидке поглинання газу вже під час конденсації, та отримані для сформованих композитів порівняно з вуглецевою підкладкою при нагріванні до $T_{\text{субл}} \text{ CO}_2$.

У представленому тут дослідженні задля сорбції CO_2 загальна процедура була модифікована таким чином, що конденсація газу відбувалася при $\sim 80 \text{ K}$, тобто лише на кілька градусів нижче $T_{\text{субл}}$, і інтенсивне поглинання спостерігалось вже під час осадження. Полікристалічні піки, які спочатку добре видно, швидко зникають (Рис. 5.13).

Подальша еволюція утворених композитів, тобто молекул CO_2 , поглинених вуглецевими стільниковими матрицями, розглядається при нагріванні до $\sim 230 \text{ K}$ як різниця між експериментальною інтенсивністю I від композитів і I_{subs} від стільникової вуглецевої підкладки (Рис. 5.14). Поглинені гази можна ідентифікувати завдяки широкому, але чітко визначеному піку, який пов'язано з молекулами, захопленими у вуглецевій стільниковій матриці. Наявність піку означає, що молекули не розподіляються випадковим чином у вуглецевих матричних каналах, а утворюють впорядковані структури з ближнім порядком.

Важливим є питання – як атоми і молекули можуть розподілятися всередині пористих вуглецевих матриць. Точні відповіді можна отримати лише безпосереднім моделюванням таких композитів із застосуванням, наприклад, методу Монте–Карло [320, 321].

Під час осадження разом з дуже широким піком, який відповідає речовині, яка поглинається у матриці, можна бачити (Рис. 5.14 зліва) також різні піки від полікристалічного CO_2 . Але ці полікристалічні піки дуже швидко зникають вже при 82 K . Широкий пік, що асоціюється з поглиненим газом, змінюється з температурою по формі і висоті. Найбільш вірогідно, що цей пік є суперпозицією двох або більше наноструктур з ближнім порядком. На більшості дифрактограм цей пік розщеплюється принаймні на дві позиції. Одна близька до дифракційного піку (111) полікристалічного CO_2 при $S \sim 1,95 \text{ \AA}^{-1}$. Це означає, що цьому піку відповідає локальне взаємне розташування молекул подібне до того, що має місце у полікристалічному вуглекислому газі. Інший пік розташовано на менших кутах дифракції (що відповідає меншим S) і взаємні

положення молекул та орієнтації, які можуть бути пов'язані з цим піком, відповідають наноструктурі, до якої потрібно застосовувати більш детальне моделювання.

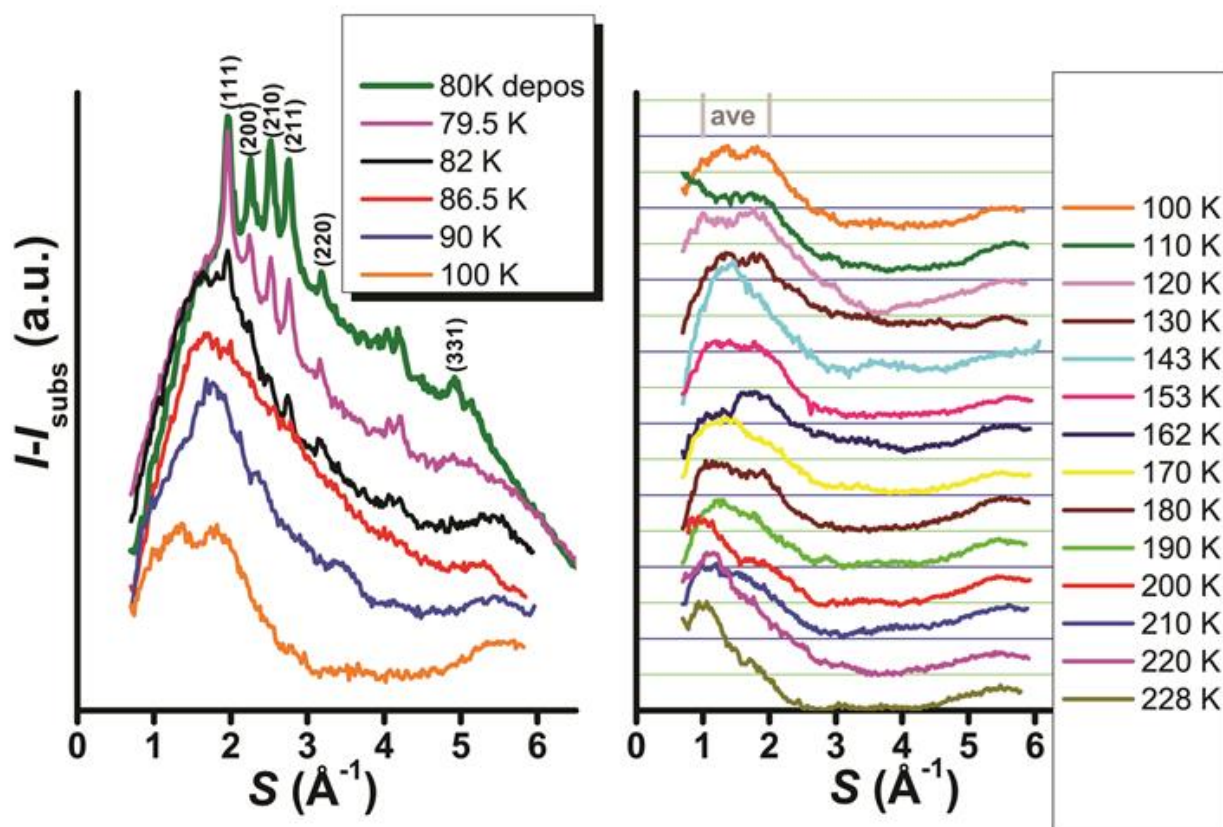


Рис. 5.14. Різниця між експериментальною інтенсивністю дифракції від композитів, утворених CO_2 , поглинених стільниковими матрицями під час осадження двоокису вуглецю у вакуумі близько до T_{subl} , та сигналом від підкладки. Справа дифрактограми зміщено вздовж вертикалі, щоб зробити деталі видимими. 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.

Щоб простежити кількісно за процесом десорбції, інтенсивності у центральній частині піку усереднюються у інтервалі $S = 1 - 2 \text{ \AA}^{-1}$ (позначеному “ave” на Рис. 5.14), і відповідний сигнал показано на Рис. 5.15. Для аналізу

температурної поведінки композитів ми розглядаємо цей сигнал як функцію температури (Рис. 5.15).

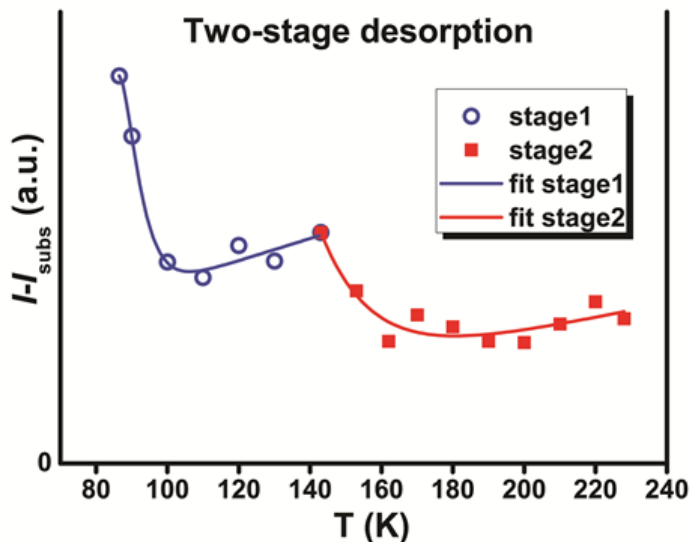


Рис. 5.15. Залежність перевищення усередненої інтенсивності дифракції від температури відносно сигналу від вуглецевої підкладки, який проявляє двоступеневий характер десорбції CO_2 у широкому діапазоні T до температур, приблизно втричі вищих порівняно з точкою сублімації полікристалічного діоксиду вуглецю в умовах вакууму цього експерименту.

При зростанні температури спостерігається виразний спад цього сигналу від найвищого значення при температурі осадження до приблизно втричі слабшої інтенсивності при $T \sim 230$ К. Щонайменше можна розрізнити два етапи на температурній залежності, показаній на Рис. 5.15. Один починається з температури осадження і тягнеться до ~ 140 К, тоді як на другому етапі чітко демонструється ще одне зменшення сигналу між 140 і ~ 230 К. Природно припустити, що всередині комірок молекули CO_2 можуть взаємодіяти зі стінками пор сильнішим або слабшим чином залежно від розміру каналу. З широких каналів випадкової стільникової структури молекули CO_2 десорбуються при відносно низьких температурах, у той час як в більш щільних структурах hcA1 та hcZn0 з міцнішими зв'язками зі стінками пор вуглекислий газ може зберігатися при значно вищих T . Експериментальні дані

апроксимували за допомогою двох різних функцій експоненціального зменшення дифракційної інтенсивності з температурою. Така поведінка приписується вивільненню молекул з ширших або тонших каналів на першому та другому етапах відповідно. Було виявлено незначний «лінійний» внесок в інтенсивності на обох етапах, що можна віднести до релаксації утворених структур у вуглецевих наноканалах у напрямку їх більш регулярного впорядкування при більших T .

Підводячи підсумок цього дослідження, важливо сконцентрувати увагу на наступному. Змінюючи умови приготування при сублімації вуглецевих лоскутів із стоншених графітових стрижнів, які нагріваються електричним струмом, було виявлено, що при значеннях параметрів, які відповідають більш швидкому осадженню і, отже, утворенню щільніших плівок, стільникові структури все ще є абсолютно домінуючими. Як виявилось, у цих режимах також можна отримати структуру типу крісла ($hcA1$) з найвужчими стільниковими каналами, яку раніше не було ідентифіковано.

У цьому дослідженні проаналізовано поведінку композитів, утворених із вуглецевої стільникової структури, заповненої вуглекислим газом при підвищених температурах, і виявлено, що повна десорбція вуглекислого газу, захопленого в вуглецевій стільниковій матриці не відбувається навіть при температурі, приблизно втричі вищій порівняно з точкою сублімації CO_2 у полікристалічному стані на плоскій підкладці в умовах типового вакууму цього експерименту.

Десорбція, яка спостерігається як функція температури, має виразний двоступеневий характер, який приписується по-різному зв'язаним молекулам CO_2 в залежності від конфігурації каналів та розмірів. Мабуть, у вузьких каналах найщільнішого стільника типу крісло ($hcA1$) і у щільній структурі зигзагоподібного типу ($hcZn0$) молекули CO_2 зв'язано зі стінками набагато міцніше порівняно з їх взаємодією зі стінками у випадкових структурах зигзагоподібного типу.

Дослідження поглинання вуглекислого газу націлено щонайменше на дві сфери застосування, окрім безпосереднього наукового інтересу до ефекту поглинання. Перша стосується того, наскільки ефективним може бути його поглинання для того, щоб вловлювати цей небажаний газ, який виділяється у великих кількостях у промисловості, а також коли ми використовуємо викопне паливо, а другу націлено на те, щоб з'ясувати, яким чином можна вловлювати і зберігати CO_2 у вуглецевих пористих матрицях з метою його подальшої переробки для виробництва палива [322]. У роботі [322] зазначається, що окрім негативного впливу на клімат, CO_2 є також цінним ресурсом, що містить вуглець – один з найбільш використовуваних та переробних елементів на Землі. Наразі щороку виділяється понад 30 Гт CO_2 із тенденцією до зростання. З цієї кількості основна частка припадає на спалювання викопного палива; лише невелика частка походить від відновлюваного палива. У цьому дослідженні відновлювані джерела CO_2 вивчаються з точки зору їх поточного, короткострокового (2030) та довгострокового (2050) потенціалу. В якості посилення на утилізацію CO_2 у якості палива досліджуються три перспективні варіанти (метанол, метан та майбутнє паливо Фішера–Тропша). Однією з цілей цього дослідження було надати всебічний огляд очікуваного діапазону переробки CO_2 з не викопних джерел. Дослідження показує, що CO_2 з не викопних джерел є надійним та доступним джерелом вуглецю.

5.6. Висновки до Розділу 5

1. Знайдено і застосовано методики 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 сублімації конденсованого газу в вакуумі.

2. Запропоновано реалістичні наноструктурні моделі насичення карбонових стільників інертними газами Ar, Kr і Xe, які узгоджуються з експериментом.

3. Варіюючи умови приготування карбонових стільників з метою досягти максимального зв'язування газів у вуглецевій матриці, вперше отримано і ідентифіковано дифракційним методом найщільнішу стільникову структура типу крісло (armchair).

4. 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.

5. Вперше 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.

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. Очікується, що завдяки формулюванню основних принципів побудови наноструктурованих об'єктів з притаманною їм поведінкою, отримані результати можуть бути використані у подальшому цілеспрямованому створенні подібних матеріалів з прогнозованими властивостями як для наукових цілей, так і для багатобічних застосувань.

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 вважалось 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 вважалось 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 вважалось 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 до монокристалічних поверхонь 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 сублимації 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 сублимації з плоских підкладок у вакуумі.

ПОДЯКИ

Автор дисертації вважає своїм приємним обов'язком висловити глибоку подяку Олександрові Вітольдовичу Долбину за постійний інтерес, підтримку і допомогу на всіх етапах підготовки дисертації та у роботі взагалі.

Хочу особливо подякувати Євгену Соломоновичу Сиркіну за багаторічний інтерес до тематики моїх досліджень, цінні дискусії і підтримку, а також В'ячеславу Олександровичу Константинову, Олені Володимирівні Савченко та Марині Вадимівні Косевич за конструктивні рекомендації стосовно дисертаційної роботи.

Окрема щира подяка Віктору Григоровичу Гаврилку за змістовні обговорення і лінгвістичні поради у процесі роботи над текстом дисертації.

Автор дисертації висловлює особливу подяку всім співавторам публікацій за творчу співпрацю і плідні дискусії, а також щирю вдячність співробітникам відділу теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико–технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України за підтримку і дружню атмосферу у відділі.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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 (1–4).
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 (1–6).

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. 32–33.

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.– 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 N_2O / 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.– P2.20.
39. K.F. Niebel and J. A. Venables “The crystal structure problem” in: Rare Gas Solids, edited by M. L. Klein and J. A. Venables (Academic Press, London, 1976) Vol. 1. – P. 558–589.
40. Jones J.E. On the Calculation of certain Crystal Potential Constants, and on the Cubic Crystal of Least Potential Energy / J.E. Jones, A.E. Ingham // Proc. R. Soc. Lond. A.–1925.– Vol. 107.– P. 636–653.
41. B.W. van de Waal “The FCC/HCP Dilemma” (B. V. Febodruk, Enschede, 1997) 162 P.
42. H. Hofmeister “Fivefold Twinned Nanoparticles” in: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, edited by H.S. Nalwa (American Scientific Publishers, Los Angeles, 2004), Vol. 3, P. 431–452.
43. Farges J. Noncrystalline structure of argon clusters. I. Polyicosahedral structure of Ar_N clusters, 20 < N < 50 / J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet // J. Chem. Phys.–1983.– Vol. 78.– P. 5067–5080.

44. Farges J. Noncrystalline structure of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters $50 < N < 750$ / J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet // *J. Chem. Phys.*–1986.– Vol. 84.– P. 3491–3501.
45. Van de Waal B.W. Structure of large argon clusters Ar_N , $10^3 < N < 10^5$: experiments and simulations / B.W. van de Waal, G. Torchet, M.–F. de Feraudy // *Chem. Phys. Lett.*–2000.– Vol. 331.– P. 57–63.
46. Reinhard D. Size–Dependent Icosahedral–to–fcc Structure Change Confirmed in Unsupported Nanometer–Sized Copper Clusters / D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot // *Phys. Rev. Lett.*–1997.– Vol. 79.– P. 1459–1462.
47. Reinhard D. Size–independent fcc–to–icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert–gas aggregation / D. Reinhard, B.D. Hall, D. Ugarte, R.Monot // *Phys. Rev. B.*–1997.– Vol. 55.– P. 7868–7881.
48. Reinhard D. Unsupported nanometer–sized copper clusters studied by electron diffraction and molecular dynamics / D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot // *Phys. Rev. B.*–1998.– Vol. 58.– P. 4917–4926.
49. Danylchenko O.G. Size–induced structural transformations in argon clusters with a fivefold symmetry axis / O.G. Danylchenko, S.I. Kovalenko, V.N. Samovarov // *Low Temp. Phys.*–2004.– Vol. 30.– P. 743–744.
50. Danylchenko O.G. Electron diffraction study of the structural transformations in free argon clusters / O.G. Danylchenko, S.I. Kovalenko, V.N. Samovarov // *Low Temp. Phys.*–2004.– Vol. 30.– P. 166–170.
51. Marks L.D. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics / L.D. Marks, L. Peng // *J. Phys.: Condens. Matter.*–2016.– Vol. 28.– P. 053001 (48).
52. Gillet M. Structure of small metallic particles / M. Gillet // *Surf. Sci.*–1977.– Vol. 67.– P. 139–157.
53. Kiryukhin V. Inert–Gas Solids with Nanoscale Porosity / V. Kiryukhin, B. Keimer, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, E.B. Gordon // *Phys. Rev. Lett.*–1997.– Vol. 79.– P. 1774–1777.

54. Kiselev S.I. Structural studies of impurity–helium solids / S.I. Kiselev, V.V. Khmelenko, D.M. Lee, V. Kiryukhin, R.E. Boltnev, E.B. Gordon, B. Keimer // *Phys. Rev. B.*–2001.– Vol. 65.– P. 024517.
55. Bernard E.P. Deuterium atoms and molecules in nanoclusters of molecular deuterium / E.P. Bernard, R.E. Boltnev, V.V. Khmelenko, V. Kiryukhin, S.I. Kiselev, D.M. Lee // *Phys. Rev. B.*–2004.– Vol. 69.– P. 104201.
56. Brown D.W. New Disorder Induced Phase Transitions of Classical Rare Gases in Porous Vycor Glass / D.W. Brown, P.E. Sokol, S.N. Ehrlich // *Phys. Rev. Lett.*–1998.– Vol. 81.– P. 1019–1022.
57. Huber P. Adsorption–desorption isotherms and x–ray diffraction of Ar condensed into a porous glass matrix / P. Huber, K. Knorr // *Phys. Rev. B.*–1999.– Vol. 60.– P. 12657–12665.
58. Silva D.E. Mobility Transition of Solid Rare Gases in Confined Environments / D.E. Silva, P.E. Sokol, S.N. Ehrlich // *Phys. Rev. Lett.*–2002.– Vol. 88.– P. 155701.
59. Wallacher D. Solid Ar, N₂, CO, and O₂ in Nanopores / D. Wallacher, P. Huber, K. Knorr // *J. Low Temp. Phys.* –2001.– Vol. 122.– P. 313–322.
60. Schäfer B. Contrast X–ray powder diffraction of solid rare gas nanocrystals in silica gel mesopores / B. Schäfer, D. Balszunat, W. Langel, B. Asmussen // *Mol. Phys.*–1996.– Vol. 89.– P. 1057–1070.
61. Raoult B. Comparison between icosahedral, decahedral and crystalline Lennard–Jones models containing 500 to 6000 atoms / B. Raoult, J. Farges, M.F. De Feraudy, G. Torchet // *Philos. Mag. B.*–1989.– Vol. 60.– P. 881–906.
62. Mackay A.L. A dense non–crystallographic packing of equal spheres / A.L. Mackay // *Acta Crystallogr.*–1962.– Vol. 15.– 916–918.
63. Marks L.D. Experimental studies of small particle structures / L.D. Marks // *Rep. Prog. Phys.*–1994.– Vol. 57.– P. 603–650.
64. Martin T.P. Shells of atoms / T.P. Martin // *Phys. Rep.*–1996.– Vol. 273.– P. 199–241.

65. Van de Waal B.W. Icosahedral, decahedral, fcc, and defect-fcc structural models for Ar_N clusters, $N \gtrsim 500$: How plausible are they? / B.W. van de Waal // *J. Chem. Phys.*—1993.—Vol. 98.— P. 4909–4919.
66. Howie A. Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles / A. Howie, L.D. Marks // *Philos. Mag. A.*—1984.— Vol. 49.— P. 95–109.
67. Van de Waal B.W. No Evidence for Size-Dependent Icosahedral \rightarrow fcc Structural Transition in Rare-Gas Clusters / B.W. van de Waal // *Phys. Rev. Lett.*—1996.— Vol. 76.— P. 1083–1086.
68. Van de Waal B.W. Structure analysis of large argon clusters from gas-phase electron diffraction data: some recent results / B.W. van de Waal // *J. Mol. Struct.*—1999.— Vol. 485–486.— P. 269–279.
69. Van de Waal B.W. Stability of face-centered cubic and icosahedral Lennard-Jones clusters / B.W. van de Waal // *J. Chem. Phys.*—1989.—Vol. 90.— P. 3407–3408.
70. Cleveland C.L. The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence / C.L. Cleveland, U. Landman // *J. Chem. Phys.*—1991.—Vol. 94.— P. 7376–7396.
71. Xie J. Theoretical studies of the energetics and structures of atomic clusters / J. Xie, J.A. Northby, D.L. Freeman, J.D. Doll // *J. Chem. Phys.*—1989.— Vol. 91.— P. 612–619.
72. Northby J.A. Structure and binding of Lennard-Jones clusters: $13 \leq N \leq 147$ / J.A. Northby // *J. Chem. Phys.*—1987.—Vol. 87.— P. 6166–6177.
73. Doye J.P.K. The effect of the range of the potential on the structures of clusters / J.P.K. Doye, D.J. Wales, R.S. Berry // *J. Chem. Phys.*—1995.— Vol. 103.— P. 4234–4249.
74. Bagley B.G. A Dense Packing of Hard Spheres with Five-fold Symmetry / B.G. Bagley // *Nature.*—1965.— Vol. 208.— P. 674–675.
75. Ino S. Stability of Multiply-Twinned Particles / S. Ino // *J. Phys. Soc. Jpn.*—1969.— Vol. 27.— P. 941–953.

76. Ikeshoji T. Icosahedron–fcc transition size by molecular dynamics simulation of Lennard–Jones clusters at a finite temperature / T. Ikeshoji, G. Torchet, M.F. De Feraudy, K. Koga // *Phys. Rev. E.*– 2001.– Vol. 63.–P.031101.
77. Farges J. Crystalline and noncrystalline effects in electron diffraction patterns from small clusters in an argon cluster beam / J. Farges, B. Raoult, G. Torchet // *J. Chem. Phys.*– 1973.– Vol. 59.– P. 3454–3458.
78. Van de Waal B.W. Can the Lennard–Jones solid be expected to be fcc? / B.W. van de Waal // *Phys. Rev. Lett.*–1991.– Vol. 67.– P. 3263–3266.
79. Kovalenko S.I. Experimental detection of stacking faults in rare gas clusters / S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.T. Verkhovtseva, V.V. Eremenko // *Chem. Phys. Lett.*–1996.– Vol. 250.–P. 309–312.
80. Eremenko V.V. Electron diffraction study of the rms displacements of the atoms in free clusters of krypton / V.V. Eremenko, S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin // *Low Temp. Phys.*–2003.– Vol. 29.– P. 353–355.
81. Verkhovtseva E.T. Atomic dynamics and the problem of the structural stability of free clusters of solidified inert gases / E.T. Verkhovtseva, I.A. Gospodarev, O.V. Gryshayev, S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev // *Low Temp. Phys.*– 2003.– Vol. 29.– P. 386–393.
82. Danil’chenko A.G. Electron diffraction analysis of the FCC–HCP transition in argon clusters with a change in cluster size / A. G. Danil’chenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov, *Low Temp. Phys.* –2008. – Vol. 34. – P. 966–968.
83. Dundurs J. Structural fluctuations in small particles / J. Dundurs, L.D. Marks, P.M. Ajayan // *Philos. Mag. A.*–1988.– Vol. 57.– P. 605–620.
84. Ajayan P.M. Quasimelting and phases of small particles / P.M. Ajayan, L.D. Marks // *Phys. Rev. Lett.*–1988.– Vol. 60. – P. 585–587.
85. Cleveland C.L. Melting of Gold Clusters: Icosahedral Precursors / C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman // *Phys. Rev. Lett.*–1998.– Vol. 81.– P. 2036–2039.
86. Melting of gold clusters / C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman // *Phys. Rev. B.* –1999.– Vol. 60.– P. 5065–5077.

87. Chenget E. State of the ^4He film at monolayer completion / E. Chenget, G. Ihm, M.W. Cole // *J. Low Temp. Phys.*–1989.–Vol. 74.– P. 519–528.
88. Lewerenz M. Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters / M. Lewerenz, B. Schilling, J. P. Toennies // *J. Chem. Phys.*–1995.– Vol. 102.– P. 8191–8207.
89. Callicoatt B.E. Capture and ionization of argon within liquid helium droplets / B. E. Callicoatt, K. Förde, T. Ruchti, L. Jung, K.C. Janda // *J. Chem. Phys.*–1998.– Vol.108.– P. 9371–9382.
90. Huber P. Solid N_2 and CO in nanoporous glasses / P. Huber, D. Wallacher, K. Knorr // *Phys. Rev. B.*– 1999.– Vol. 60.– P. 12666–12674.
91. Doye J.P.K. Polytetrahedral Clusters / J.P.K. Doye, D.J. Wales // *Phys. Rev. Lett.*–2001.– Vol. 86.– P. 5719–5723.
92. Clusters of Atoms and Molecules, edited by H. Haberland (Springer–Verlag, Berlin, 1994).
93. Klots C.E. Temperatures of evaporating clusters / C.E. Klots // *Nature (London)*.–1987.– Vol. 327.– P. 222–223.
94. Gordon E.B. Stabilization of nitrogen atoms in superfluid helium / E.B. Gordon, L.P. Mezhov–Deglin, O.F. Pugachev // *JETP Lett.*–1974.– Vol. 19.– P. 63–65.
95. Gordon E.B. Metastable impurity–helium solid phase. Experimental and theoretical evidence / E.B. Gordon, V.V. Khmelenko, A.A. Pelmenev, E.A. Popov, O.F. Pugachev, A.F. Shestakov // *Chem. Phys.*– 1993.– Vol. 170.– P. 411–426.
96. Popov E.A. On the formation mechanism of impurity–helium solids: evidence for extensive clustering / E.A. Popov, J. Eloranta, J. Ahokas, H. Kunttu // *Low Temp. Phys.*–2003.– Vol. 29.– P. 510–514.
97. Mezhov–Deglin L.P. Neutron Studies of Impurity Gels of Heavy Water and Deuterium in Superfluid He-II / L.P. Mezhov–Deglin, V.B. Efimov, A.V. Lokhov, A.A. Levchenko, G.V. Kolmakov, L.V. Abdurakhimov, M.Y. Brazhnikov, E.V. Lebedeva, R. May, V.V. Nesvizhevsky, A.V. Muzychka, E.V. Lychagin, A.V. Strelkov // *J. Low Temp. Phys.*–2008.– Vol. 150.– P. 206 –211.

98. В.Е. Warren, X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, MA, 1969).
99. Криокристаллы // Под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько (Наукова Думка, Киев, 1983). – С. 528.
100. Peters S. Monte Carlo calculation for solid CO and N₂ overlayers physisorbed on graphite / S. Peters, M.L. Klein // Mol. Phys. –1985.–Vol. 54, N 4.– P. 895–909.
101. Farges J. Comparison between Electron Diffraction Patterns of Ar, CH₄ and N₂ Clusters and Related Structures / J. Farges, V.F. De Feraudy, B. Raoult, G. Torchet // Ber. Bunsenges. Phys. Chem.–1984.– Vol. 88.– P. 211–215.
102. Calvo F. Structural transitions in nitrogen molecular clusters: Experiment and simulation / F. Calvo, G. Torchet, V.–F. de Feraudy // Journ. Chem. Phys.–1990.– Vol. 111, N10.– P. 4650–4658.
103. Beck R.D. Stimulated Raman probing of supercooling and phase transitions in large N₂ clusters formed in free jet expansions / R. D. Beck, M.F. Hineman, J.W. Nibler // Journ. Chem. Phys.–1990.– Vol. 92.– P. 7068–7078.
104. Kovalenko S.I. Electron diffraction study on the rise of crystal phase in rare-gas and nitrogen clusters / S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.A. Bondarenko, E.T. Verkhovtseva, V.V. Eremenko // Journ. Cryst. Growth.–1998.– Vol. 191.– P. 553–557.
105. Torchet G. Structural study of CH₄, CO₂ and H₂O clusters containing from several to several thousands of molecules / G. Torchet, J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult // Ann. Phys. Fr.–1989.– Vol. 14, N4.– P. 245–260.
106. Torchet G. Size effects in the structure and dynamics of CO₂ clusters / G. Torchet, H. Bouchier, J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult // Journ. Chem. Phys.–1984.– Vol. 81, N4.– P. 2137–2143.
107. Torchet G. Structural transformation in (CO₂)_N clusters, N < 100 / G. Torchet, M.–F. de Feraudy, , Journ. Chem. Phys.–1996.– Vol. 105, N9.– P. 3671–3678.
108. Kim E. Probable observation of a supersolid helium phase / E. Kim, M.H.W. Chan // Nature.–2004.– Vol. 427.–P. 225–227.
109. Kim E. Observation of Superflow in Solid Helium / E. Kim, M.H.W. Chan // Science.–2004.– Vol. 305.– P. 1941–1944.

110. Andreev A.F. Quantum theory of defects in crystals / A.F. Andreev, I.M. Lifshitz // *Sov. Phys. JETP.*–1969.– Vol. 29.– P. 1107–1113.
111. Leggett A.J. Can a Solid Be "Superfluid"? / A.J. Leggett // *Phys. Rev. Lett.*–1970.– Vol. 25.– P.1543–1546.
112. Penzev A. Annealing Effect for Supersolid Fraction in ^4He / A. Penzev, Y. Yasuta, M. Kubota // *J. Low Temp. Phys.*–2007.– Vol. 148.– P. 677–681.
113. Rittner A.S.C. Observation of Classical Rotational Inertia and Nonclassical Supersolid Signals in Solid ^4He below 250 mK / A.S.C. Rittner, J.D. Reppy // *Phys. Rev. Lett.*–2006.– Vol. 97.– P. 165301.
114. Rittner A.S.C. Disorder and the Supersolid State of Solid ^4He / A.S.C. Rittner, J.D. Reppy // *Phys. Rev. Lett.*–2007.– Vol. 98.– P. 175302.
115. Sasaki S. Supersolidity and Superfluidity of Grain Boundaries / S. Sasaki, R. Ishiguro, F. Caupin, H.–J. Maris, S. Balibar / *J. Low Temp. Phys.*–2007.– Vol. 148.– P. 665–670.
116. Kim D.Y. Absence of Supersolidity in Solid Helium in Porous Vycor Glass / D.Y. Kim, M. H. W. Chan // *Phys. Rev. Lett.*–2012.– Vol. 109.– P. 155301.
117. Sasaki S. Superfluidity of Grain Boundaries and Supersolid Behavior / S. Sasaki, R. Ishiguro, F. Caupin, H.J. Maris, S. Balibar // *Science.*–2006.– Vol. 313.– P. 1098–1100.
118. Alexander S. Should All Crystals Be bcc? Landau Theory of Solidification and Crystal Nucleation / S. Alexander, J. McTague // *Phys. Rev. Lett.*–1978.– Vol. 41.– P. 702–704.
119. Groh B. Why all crystals need not be bcc: Symmetry breaking at the liquid–solid transition revisited / B. Groh, B. Mulder // *Phys. Rev. E.*–1999.– Vol. 59.– P. 5613–5620.
120. Ten Wolde P.R. Numerical Evidence for bcc Ordering at the Surface of a Critical fcc Nucleus / P.R. ten Wolde, M.J. Ruiz–Montero, D. Frenkel // *Phys. Rev. Lett.*–1995.– Vol. 14.– P. 2714–2717.
121. R.J. Bell and I.J. Zucker “Long–range forces” in: *Rare Gas Solids*, vol. 1, ed. by M.L. Klein, J.A. Venables (Academic Press, London, 1976), P. 122–175.

122. Birchenko A.P. Kinetics of the bcc–hcp transition in ^4He off the melting curve / A.P. Birchenko, Y.O. Vekhov, N.P. Mikhin, A.V. Polev, E.Y. Rudavskii // *Low Temp. Phys.*–2006.– Vol. 32.– P. 1118–1122.
123. Maekawa M. Nucleation of crystals at the bcc–hcp transition line in solid ^4He / M. Maekawa, Y. Okumura, Y. Okuda // *Phys. Rev. B.*–2002.– Vol. 65.– P. 144525.
124. H.R. Glyde “Solid helium” in: *Rare Gas Solids*, vol. 1, ed. by M.L. Klein, J.A. Venables (Academic Press, London, 1976), P. 382–504.
125. Balibar S. How could a solid be superfluid? / S. Balibar // *Physics.*–2008.– Vol. 1.– P.16.
126. Day J. Low–temperature shear modulus changes in solid ^4He and connection to supersolidity / J. Day, J. Beamish // *Nature.*– 2007.– Vol. 450.– P. 853–856.
127. Balibar S. Giant Plasticity of a Quantum Crystal / A. Haziot, X. Rojas, A.D. Fefferman, J.R. Beamish, S. Balibar // *Phys. Rev. Lett.*–2013.– Vol. 110.– P. 035301.
128. Prokof'ev N. What makes a crystal supersolid? / N. Prokof'ev // *Adv. Phys.*– 2007.– Vol. 56.– P. 381.
129. Burovski E. Superfluid Interfaces in Quantum Solids / E. Burovski, E. Kozik, A. Kuklov, N. Prokof'ev, B. Svistunov // *Phys. Rev. Lett.*–2005.– Vol. 94.– P. 165301.
130. Soyer S.G. Superfluid–insulator and roughening transitions in domain walls / S.G. Soyer, B. Capogrosso–Sansone, N.V. Prokof'ev, B.V. Svistunov // *Phys. Rev. A.*–2007.– Vol. 76.– P. 043628.
131. Pollet L. Superfluidity of Grain Boundaries in Solid ^4He / L. Pollet, M. Boninsegni, A.B. Kuklov, N. Prokof'ev, B. Svistunov, M. Troyer // *Phys. Rev. Lett.*– 2007.– Vol. 98.– P. 135301.
132. Krainyukova N.V. On the Nature of Disorder in Solid ^4He / N.V. Krainyukova // *Journ. Low. Temp. Phys.* – 2010.– Vol. 158.– P. 596–601.
133. Lin X. Probable heat capacity signature of the supersolid transition / X. Lin, A. C. Clark, M. H. W. Chan // *Nature (London).*– Vol. 449.– P. 1025–1028.

134. Lin X. Heat Capacity Peak in Solid ^4He : Effects of Disorder and ^3He Impurities / X. Lin, A. C. Clark, Z. G. Cheng, M. H.W. Chan // *Phys. Rev. Lett.*–2009.– V. 102.– P. 125302.
135. Clark A.C. Nonclassical Rotational Inertia in Helium Crystals / A.C. Clark, J.T. West, M.H.W. Chan // *Phys. Rev. Lett.*–2007.– Vol. 99.– P. 135302.
136. Lennard–Jones J.E. Critical Phenomena in Gases –1 / J.E. Lennard–Jones, A.F. Devonshire // *Proc. R. Soc. London A.*–1937/– Vol. 163.– P. 53 – 70.
137. Grigor’ev V.N. The bcc–hcp Phase Transition in ^4He : Comparison with the Theory of Homogeneous Nucleation / V.N. Grigor’ev, N.P. Mikhin, E.Y. Rudavskii, Y.O. Vekhov // *J. Low Temp. Phys.*–2008.– Vol. 150.– P. 47–56.
138. Kim E. Martensitic fcc–to–hcp Transformations in Solid Xenon under Pressure: A First–Principles Study / E. Kim, M. Nicol, H. Cynn, C.–S. Yoo // *Phys. Rev. Lett.*–2006.– Vol. 96.– P. 035504.
139. Kwon I. First–principles study of solid Ar and Kr under high compression / I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier // *Phys. Rev. B.*–1995.– Vol. 52.– P. 15165.
140. Dewhurst J.K. Lattice Dynamics of Solid Xenon under Pressure / J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson // *Phys. Rev. Lett.*–2002.– Vol. 88.– P. 075504.
141. Freiman Yu. Many–body interactions and high–pressure equations of state in rare–gas solids / Yu. Freiman, S.M. Tretyak // *Low Temp. Phys.*–2007.– Vol. 33.–P. 545–552.
142. Jepcoat A.P. Pressure–Induced Structural Phase Transitions in Solid Xenon / A.P. Jepcoat, H.–k. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, C.–S. Zha // *Phys. Rev. Lett.*–1987.– Vol. 59.– P. 2670–2673.
143. Cynn H. Martensitic fcc–to–hcp Transformation Observed in Xenon at High Pressure / H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota–Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson // *Phys. Rev. Lett.*–2001.– Vol. 86.– P. 4552–4555.

144. Errandonea D. Structural transformation of compressed solid Ar: An x-ray diffraction study to 114 GPa / D. Errandonea, R. Boehler, S. Japel, M. Mezouar, L.R. Benedetti // *Phys. Rev. B.*–2006.– Vol. 73.– P. 092106.
145. Aziz R.A. On the Xe–Xe potential energy curve and related properties / R.A. Aziz, M.J. Slaman // *Molec. Phys.*–1986.– Vol. 57.– P. 825.
146. Schwerdtfeger P. Extension of the Lennard–Jones potential: Theoretical investigations into rare–gas clusters and crystal lattices of He, Ne, Ar, and Kr using many–body interaction expansions / P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R. P. Krawczyk, R. Tonner, G. E. Moyano // *Phys. Rev. B.*–2006.– Vol. 73.– P. 064112.
147. Sonnenblick Y. Growth and crystal structures of solid xenon and krypton / Y. Sonnenblick, Z. H. Kalman, I. T. Steinberger // *J. Cryst. Growth.*–1982.– Vol. 58.– P. 143–151.
148. Meyer L. New Crystalline Phase in Solid Argon and Its Solid Solutions / L. Meyer, C. S. Barrett, P. Haasen // *J. Chem. Phys.*–1964.– Vol. 40.– P. 2744–2745.
149. Errandonea D. Phase behavior of krypton and xenon to 50 GPa / D. Errandonea, B. Schwager, R. Boehler, M. Ross // *Phys. Rev. B.*–2002.– Vol. 65.– P. 214110.
150. Aziz R.A. The argon and krypton interatomic potentials revisited / R. A. Aziz, M. J. Slaman.–1986.– *Mol. Phys.*–1986.– Vol. 58.– P. 679–697.
151. Frenken Joost W.M. Observation of surface melting / Frenken Joost W.M., Van der Veen J.F. // *Phys. Rev. Lett.*–1985.– Vol. 54, N2.– P. 134–137.
152. Williams R.S. Thermally induced breakdown of the direct – transition model in copper / R.S. Williams, P.S. Wehner, J. Stöhr, D.A. Shirley // *Phys. Rev. Lett.*–1977.– Vol. 39, N5.– P. 302–305.
153. Nenow D. Surface premelting / D. Nenow // *Progr. Cryst. Growth and Charact.*–1984.– Vol. 9.– P. 185–225.
154. Pietronero L. Surface theory of melting / L. Pietronero, E. Tosatti // *Solid State Communs.*–1979.– Vol. 32, N3.– P. 255–259.

155. Сыркин Е.С. Низкотемпературные колебательные характеристики поверхностных атомов при наличии слабосвязанного примесного слоя / Е.С. Сыркин, И.М. Гельфгат // ФНТ.–1986.– Том 12, №5.– С. 525–529.
156. Schommers W. Structural and dynamical behavior of noble-gas surfaces / W. Schommers // Phys. Rev. B.–1985.– Vol. 32, N10.– P. 6845–6852.
157. Herzfeld K.F. On the theory of fusion / K.F. Herzfeld, M. Goeppert Mayer // Phys. Rev.–1934.– Vol. 46, N11.– P. 995–1001.
158. Born M. Thermodynamics of crystals and melting / M. Born // J. Chem. Phys.–1939.– Vol.7, N 8.– P. 591–603.
159. Rare Gas Solids, edited by M. L. Klein and J. A. Venables (Academic Press, London, 1976) P. 1252.
160. Безуглый П.А. Упругие и тепловые характеристики кристаллического неона / П.А. Безуглый, Р.О. Плахотин, Л.М. Тарасенко // ФТТ.–1970.–Том 12, № 4.– С. 1199–1203.
161. Moeller H.R. Ultrasonic velocities in solid argon // H.R. Moeller, C.F. Squire // Phys. Rev.–1966.– Vol. 151, N2.– P. 689–693.
162. Ignatiev A. Energy and temperature dependence of low-energy-electron diffraction from xenon single crystals / A. Ignatiev, T.N. Rhodin // Phys. Rev. B.–1973.– Vol. 8.– P. 893–906.
163. Mezhev–Deglin L.P. Impurity nanocluster structures in liquid helium / L.P. Mezhev–Deglin // Physics–Uspekhi.–2005.– Vol. 48.– P. 1061–1070.
164. Kuchta B. Calculated properties of solid N₂O at various temperatures and pressures / B. Kuchta, R. D. Eppers // Journ. Chem. Phys.–1991.– Vol. 95, №7.– P. 5399–5402.
165. Melhuish M. Energies of Disorientation in Solid Carbon Monoxide and Nitrous Oxide / M. Melhuish, R. Scott // J. Phys. Chem.–1964.– Vol. 68.– P. 2301–2304.
166. Kovalenko S.I. Electron-diffraction studies of thin layers of solidified CO and N₂O / S.I. Kovalenko, E.I. Indan, A.A. Khudotyoplyaya, I.N. Krupskii // Phys. Stat. Sol.(a).–1973.– Vol. 20.– P. 629–635.

167. Nary K.R. Head–tail disorder and reorientation in solid N_2O and CO : Dielectric study / K.R. Nary, P. Kuhns, M. Conradi // *Phys. Rev. B.*–1982.– Vol. 26.– P. 3370–3375.
168. Krupskii I.N. Structure and thermodynamic properties of solid $^{15}N_2$ / I.N. Krupskii, A.I. Prokhvatilov, A.I. Erenburg, A.P. Isakina // *Sov. J. Low Temp. Phys.*–1981.– Vol. 6.– P. 569–577.
169. LeSar R. Density-functional theory for solid nitrogen and carbon dioxide at high pressure / R. LeSar, R. G. Gordon // *J. Chem. Phys.*–1983.– Vol. 78.– P. 4991–4996.
170. Sumarokov V.V. Low–temperature thermal conductivity of cryocrystals formed by linear three–atom molecules / V.V. Sumarokov, P. Stachowiak, J. Mucha, A. Jeżowski // *Phys. Rev. B.*–2006.– Vol. 74, – P. 224302 (8).
171. Stachowiak P. High thermal conductivity of solid nitrous oxide at low temperatures / P. Stachowiak, V. V. Sumarokov, J. Mucha, A. Jeżowski // *Phys. Rev. B.*–2003.– Vol. 67, – P. 172102 (4).
172. Дробышев А.С. Температурные особенности ИК спектров отражения криокристаллов N_2O / А.С. Дробышев, Д.Н. Гарипоглы, С.Л. Максимов, Е.А. Самышкин // *ФНТ.*–1994.– Том 20.– С. 600–602.
173. Бакай А.С. К теории затвердевания переохлажденной жидкости. II. Кинетика образования кластеров и конкурентное зародышеобразование / А.С. Бакай // *ФНТ.*–1994.– Том 20, №5.– С. 477–486.
174. Крайнюкова Н.В. Параметр решетки и тепловое расширение в малых частицах атомарных криокристаллов / Н.В. Крайнюкова // *Физика кластеров.* – Сборник научных трудов. –Академия наук СССР, Сибирское отделение, Институт теплофизики, Новосибирск. – 1987.– С. 70–75.
175. Lee D. Emergence of room–temperature ferroelectricity at reduced dimensions / D. Lee, H. Lu, Y. Gu, S.–Y. Choi, S.–D. Li, S. Ryu, T. R. Paudel, K. Song, E. Mikheev, S. Lee, S. Stemmer, D. A. Tenne, S. H. Oh, E. Y. Tsymbal, X. Wu, L.–Q. Chen, A. Gruverman, C. B. Eom // *Science.*– 2015.– Vol. 349.– P. 1314–1317.

176. Aschauer U. Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO₃ / U. Aschauer, N. A. Spaldin. // *J. Phys.: Condens. Matter.*–2014.– Vol. 26.– P. 122203.
177. Scott J. F. Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions / J. F. Scott. // *Rev. Mod. Phys.*–1974.– Vol. 46.– P. 83–128.
178. Li X. Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO₃ / X. Li, B. Fauqu'e, Z. Zhu, K. Behnia. // *Phys. Rev. Lett.*–2020.– Vol. 124.– P. 105901.
179. Popuri S. R. Glass-like thermal conductivity in SrTiO₃ thermoelectrics induced by A-site vacancies / S. R. Popuri, A. J. M. Scott, R. A. Downie, M. A. Hall, E. Suard, R. Decourt, M. Pollet, J. W. G. Bos // *RSC Adv.* –2014.– Vol. 4.– P. 33720–33723.
180. Polla D.L. Ferroelectric Thin Films in Micro-electromechanical Systems Applications / D. L. Polla, L. F. Francis. // *Mater. Res. Soc. Bull.*–1996.– Vol. 21(7).– P. 59–65.
181. Bednorz J.G. Perovskite-type oxides – The new approach to high-T_c superconductivity / J.G. Bednorz, K.A. Müller // *Rev. Mod. Phys.*–1988.– Vol. 60.– P. 585–600.
182. Arce-Gamboa J.R. Quantum ferroelectric instabilities in superconducting SrTiO₃ / J. R. Arce-Gamboa, G. G. Guzmán-Verri // *Phys. Rev. Mater.*–2018.– Vol. 2.– P. 104804.
183. Van der Marel D. Possible mechanism for superconductivity in doped SrTiO₃ / D. van der Marel, F. Barantani, C. W. Rischau. // *Phys. Rev. Res.*–2019.– Vol. 1.– P. 013003.
184. Ahadi K. Enhancing superconductivity in SrTiO₃ films with strain / K. Ahadi, L. Galletti, Y. Li, S. Salmani-Rezaie, W. Wu, S. Stemmer // *Sci. Adv.*–2019.– Vol. 5.– P. eaaw0120.
185. Tomioka Y. Enhanced superconductivity close to a nonmagnetic quantum critical point in electron-doped strontium titanate / Y. Tomioka, N. Shirakawa, K. Shibuya, I. H. Inoue // *Nat. Commun.*–2019.– Vol. 10.– P. 738 (8).

186. Peng W.-W. Room-temperature soft mode and ferroelectric like polarization in SrTiO₃ ultrathin films: Infrared and ab initio study / W.-W. Peng, R. Tétot, G. Niu, E. Amzallag, B. Vilquin, J.-B. Brubach, P. Roy. // *Sci. Rep.*–2017.– Vol. 7.– P. 2160 (11).
187. Saint-Girons G. Accommodation at the interface of highly dissimilar semiconductor/oxide epitaxial systems / G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, G. Hollinger // *Phys. Rev. B.*–2009.– Vol. 80.– P. 155308.
188. Rondinelli J.M. Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations / J. M. Rondinelli, N. A. Spaldin // *Adv. Mater.*–2011.– Vol. 23.– P. 3363–3381.
189. Prade J. Surface relaxation, surface reconstruction and surface dynamics close to the antiferrodistortive phase transition of SrTiO₃(001) slabs with free SrO and TiO₂ surfaces / J. Prade, U. Schröder, W. Kress, F.W. de Wette, A.D. Kulkarni // *J. Phys.: Condens. Matter.*–1993.– Vol. 5.– P. 1–12.
190. Arrigoni M. First-principles Study of Perovskite Ultrathin Films: Stability and Confinement Effects / M. Arrigoni, E. A. Kotomin, J. Maier // *Isr. J. Chem.*–2017.– Vol. 57.– P. 509–521.
191. Arrigoni M. First principles study of confinement effects for oxygen vacancies in BaZrO₃ (001) ultra-thin films / M. Arrigoni, T.S. Bjørheim, E. Kotomin, J. Maier // *Phys. Chem. Chem. Phys.*–2016.– Vol. 18.– P. 9902–9908.
192. Muller K. A. SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K / K.A. Muller, H. Burkard // *Phys. Rev. B.*–1979.– Vol. 19.– P. 3593–3602.
193. Petzelt J. Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO₃ ceramics: Evidence of polar grain boundaries / J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetský, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Y. Yuzyuk, B.P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorný, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vaněk, A. Almeida, M. R. Chaves, A. A. Volkov, M. Dressel, R. Waser // *Phys. Rev. B.*–2001.– Vol. 64.– P. 184111.

194. Rowley S.E. Ferroelectric quantum criticality / S.E. Rowley, L.J. Spalek, R.P. Smith, M.P.M. Dean, M. Itoh, J.F. Scott, G.G. Lonzarich, S.S. Saxena // *Nature Phys.*–2014.– Vol. 10.– P. 367–372.
195. Bickel N. Ferroelectric Relaxation of the SrTiO₃ (100) Surface / N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, K. Müller // *Phys. Rev. Lett.*– 1989.– Vol. 62.– P. 2009–2012.
196. Hikita T. Structure and electronic state of the TiO₂ and SrO terminated SrTiO₃ (100) surfaces / T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo, M. Kawai // *Surf. Sci.*–1993.– V. 287–288.– P. 377–381.
197. Saghayezhian M. Rumpling and Enhanced Covalency at the SrTiO₃ (001) Surface / M. Saghayezhian, S. M. Rezaei Sani, J. Zhang, E. W. Plummer // *J. Phys. Chem. C.*– Vol. 123.– P. 8086–8091.
198. Piskunov S. Hybrid DFT calculations of the atomic and electronic structure for ABO₃ perovskite (001) surfaces / S. Piskunov, E. A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R. I. Eglitis, G. Borstel // *Surf. Sci.*–2005.– Vol. 575.– P. 75–88.
199. Heifets E. Ab initio modeling of surface structure for SrTiO₃ perovskite crystals / E. Heifets, R. I. Eglitis, E. A. Kotomin, J. Maier, G. Borstel // *Phys. Rev. B.*–2001.– Vol. 64.– P. 235417.
200. Kotomin E. A. Calculations of the atomic and electronic structure for SrTiO₃ perovskite thin films / E. A. Kotomin, R. I. Eglitis, J. Maier, E. Heifets // *Thin Solid Films.*–2001.– Vol. 400.– P. 76–80.
201. Heifets E. First–principles calculations for SrTiO₃ (100) surface structure / E. Heifets, R. I. Eglitis, E. A. Kotomin, J. Maier, G. Borstel // *Surf. Sci.*–2002.– Vol. 513.– P. 211–220.
202. Heifets E. Electronic structure and thermodynamic stability of double–layered SrTiO₃ (001) surfaces: Ab initio simulations / E. Heifets, S. Piskunov, E.A. Kotomin, Y.F. Zhukovskii, D.E. Ellis // *Phys. Rev. B.*–2007.– Vol. 75.– P. 115417.
203. He X. Anharmonic Eigenvectors and Acoustic Phonon Disappearance in Quantum Paraelectric SrTiO₃ / X. He, D. Bansal, B. Winn, S. Chi, L. Boatner, O. Delaire // *Phys. Rev. Lett.*–2020.– Vol. 124.– P. 145901.

204. Sirenko A.A. Soft-mode hardening in SrTiO₃ thin films / A.A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A.M. Clark, J. Hao, W. Si, X.X. Xi // *Nature*.–2000.– Vol. 404.– P. 373–376.
205. Kotomin E.A. Confinement effects for ionic carriers in SrTiO₃ ultrathin films: first-principles calculations of oxygen vacancies / E.A. Kotomin, V. Alexandrov, D. Gryaznov, R.A. Evarestov, J. Maier // *Phys. Chem. Chem. Phys.*–2011.– Vol. 13.– P. 923–926.
206. Taniguchi H. Ideal Soft Mode-Type Quantum Phase Transition and Phase Coexistence at Quantum Critical Point in ¹⁸O-Exchanged SrTiO₃ / H. Taniguchi, M. Itoh, T. Yagi // *Phys. Rev. Lett.*–2007.– Vol. 99.– P. 017602.
207. Khachatryan R. Correlated polarization-switching kinetics in bulk polycrystalline ferroelectrics: A self-consistent mesoscopic switching model / R. Khachatryan, J. Wehner, Y. A. Genenko // *Phys. Rev. B.*–2017.– Vol. 96.– P. 054113.
208. Khachatryan R. Correlated polarization-switching kinetics in bulk polycrystalline ferroelectrics. II. Impact of crystalline phase symmetries / R. Khachatryan, Y. A. Genenko // *Phys. Rev. B.*–2018.– Vol. 98.– P. 134106.
209. Genenko Y.A. Stochastic multi-step polarization switching in ferroelectrics / Y.A. Genenko, R. Khachatryan, J. Schultheiß, A. Ossipov, J.E. Daniels, J. Koruza // *Phys. Rev. B.*–2018.– Vol. 97.– P. 144101.
210. Unoki H. Electron Spin Resonance of Fe³⁺ in SrTiO₃ with Special Reference to the 110°K Phase Transition / H. Unoki, T. Sakudo // *J. Phys. Soc. Jpn.*–1967. Vol. 23.– P. 546–552.
211. Shirane G. Lattice-Dynamical Study of the 110°K Phase Transition in SrTiO₃, G. Shirane, Y. Yamada // *Phys. Rev.*–1969.– Vol. 177. P. 858–863 (1969).
212. A. D. Bruce, R. A. Cowley, *Structural Phase Transitions* (Taylor & Francis, London, 1981).
213. Lytle F.W. X-Ray Diffractometry of Low Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate / F.W. Lytle // *J. Appl. Phys.*–1964.– Vol. 35.– P. 2212–2214.

214. Kityk A.V. Low-frequency superelasticity and nonlinear elastic behavior of SrTiO₃ crystals / A.V. Kityk, W. Schranz, P. Sondergeld, D. Havlik, E.K.H. Salje, J.F. Scott // *Phys. Rev. B* 61, 946 (2000).
215. Ang C. Low-frequency superelasticity and nonlinear elastic behavior of SrTiO₃ crystals / C. Ang, J.F. Scott, Z. Yu, H. Ledbetter, J.L. Baptista // *Phys. Rev. B.*–1999.– Vol. 59.– P. 6661–6664.
216. Blokhin E. Theoretical modeling of antiferrodistortive phase transition for SrTiO₃ ultrathin films / E. Blokhin, R. A. Evarestov, D. Gryaznov, E. A. Kotomin, J. Maier // *Phys. Rev. B.*–2013.– Vol. 88.– P. 241407(R).
217. Heifets E. Atomistic simulation of SrTiO₃ surface relaxation / E. Heifets, S. Dorfman, D. Fuks, E.A. Kotomin, A. Gordon // *J. Phys: Condens. Matter.*–1998.– Vol. 10.– P. L347.
218. Darlington C.N.W. The central mode in the critical scattering of X-rays by SrTiO₃ / C.N.W. Darlington, D.A. Q'Connor // *J. Phys. C: Solid State Phys.*–1976.– Vol. 9.– P. 3561–3572.
219. Dejneka A. Spectroscopic ellipsometry of SrTiO₃ crystals applied to antiferrodistortive surface phase transition / A. Dejneka, V. Trepakov, L. Jastrabik // *Phys. Status Solidi B.*–2010.– Vol. 247.– P. 1951–1955.
220. Naito M. Reflection high-energy electron diffraction study on the SrTiO₃ surface structure / M. Naito, H. Sato // *Physica C.*–1994.– Vol. 229.– P. 1–11.
221. Song C. Real-Space Imaging of Orbital Selectivity on SrTiO₃ (001) Surface / C. Song, X. Li, Y. Jiang, X. Wang, J. Yao, S. Meng, J. Zhang // *ACS Appl. Mat. & Interf.*– 2019.– Vol. 11.– P. 37279–37284.
222. Kroto H.W. C₆₀: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature.*–1985.– Vol. 318.– P. 162–163.
223. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature.*–1981.– Vol. 354.– P. 56–58.
224. Thess A. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes / A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler,

- D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley // *Science*.–1996.– Vol. 273, N5274.– P. 483–487.
225. Utko P. Nanoelectromechanical coupling in fullerene peapods probed by resonant electrical transport experiments / P. Utko, R. Ferone, I.V. Krive, R.I. Shekhter, M. Jonson, M. Monthieux, L. Noé, J. Nygård // *Nat. Commun.*–2010.– Vol. 1.– P. 37.
226. Milani A. Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon–atom wires / A. Milani, M. Tommasini, V. Russo, A.L. Bassi, A. Lucotti, F. Cataldo, C.S. Casari // *Beilstein J. Nanotechnol.*–2015.– Vol. 6.– P. 480–491.
227. Novoselov K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov // *Science*–2004.– V.306.– P. 666–669.
228. Dolbin A.V. Hydrogen sorption by the bundles of single–wall carbon nanotubes, irradiated in various gas media / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko, B.A. Danilchenko // *Fiz. Nizk. Temp.*–2013.– Vol. 39.– P. 790–800.
229. Dolbin A.V. Kinetics of ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne , and N_2 sorption by bundles of single–walled carbon nanotubes. Quantum effects / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, B.A. Danilchenko // *Fiz. Nizk. Temp.*–2014.– Vol. 40.– P. 317–323.
230. Gao Y. Electron and phonon properties and gas storage in carbon honeycombs / Y. Gao, Y. Chen, C. Zhong, Z. Zhang, Y. Xie, S. Zhang // *Nanoscale*.–2016.– Vol. 8.– P. 12863.
231. Ding F. Nanotube–derived carbon foam for hydrogen sorption / F. Ding, Y. Lin, P.O. Krasnov, B.I. Yakobson // *J. Chem. Phys.* 2007.– Vol. 127.– P. 164703.
232. Singh A.K. Hydrogen Storage Capacity of Carbon–Foams: Grand Canonical Monte Carlo Simulations / A.K. Singh, J. Lu, R.S. Aga, B.I. Yakobson // *J. Phys.Chem.C*.–2011.– Vol. 115.– P. 2476–2482.

233. Firlej L. Increased H₂ storage capacity in truncated carbon slit pores modeled by Grand Canonical Monte Carlo / L. Firlej, B. Kuchta, A. Lazarewicz, P. Pfeifer // *Carbon*.–2013.– Vol. 53.– P. 208–215.
234. Kuchta B. High–Surface–Area Carbons with Exceptional Hydrogen Storage Capacities: Open Carbon Frameworks / B. Kuchta, L. Firlej, A. Mohammadhosseini, P. Boulet, M. Beckner, J. Romanos, P. Pfeifer // *J. Am. Chem. Soc.*–2012.– Vol. 134.–P. 15130–15137.
235. Chen Y. Carbon Kagome Lattice and Orbital–Frustration–Induced Metal–Insulator Transition for Optoelectronics / Y. Chen, Y.Y. Sun, H. Wang, D. West, Y. Xie, J. Zhong, V. Meunier, M. L. Cohen, S. B. Zhang // *Phys. Rev. Lett.*–2014.– Vol. 113.– P. 085501.
236. Kuc A. Hexagon–preserving carbon foams: Properties of hypothetical carbon allotropes / A. Kuc, G. Seifert // *Phys. Rev. B*.–2006.– Vol. 74.– P. 214104.
237. Martínez–Mesa A. Hydrogen Physisorption on Carbon Foams upon Inclusion of Many–Body and Quantum Delocalization Effects / A. Martínez–Mesa, L. Zhechkov, S.N. Yurchenko, T. Heine, G. Seifert, J. Rubayo–Soneira // *J. Phys. Chem. C*.–2012.– Vol. 117.– P. 19543–19553.
238. Zhu Z. Formation and Stability of Cellular Carbon Foam Structures: An Ab Initio Study / Z. Zhu, D. Tománek // *Phys. Rev. Lett.*–2012.– Vol. 109.– P.135501.
239. Zhu Z. Topologically Protected Conduction State at Carbon Foam Surfaces: An Ab initio Study / Z. Zhu, Z.G. Fthenakis, J. Guan, D. Tománek // *Phys. Rev. Lett.* – 2014.– Vol. 112. – P. 026803.
240. Lenosky T. Energetics of negatively curved graphitic carbon / T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser / *Nature*.–1992.– Vol. 355.– P. 333.
241. S.J. Townsend. Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon / S.J. Townsend, T.J. Lenosky, D.A. Muller, C.S. Nichols, V. Elser // *Phys. Rev. Lett.*–1992.– Vol. 69.– P. 921–924.
242. Barborini E. Negatively curved spongy carbon / E. Barborini, P. Piseri, P. Milani // *Appl. Phys. Lett.*–2002.– Vol. 81.– P. 3359–3361.

243. McKenzie D.R. Compressive–stress–induced formation of thin–film tetrahedral amorphous carbon / D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe // *Phys. Rev. Lett.*– 1991.– Vol. 67.– P. 773–776.
244. Yuan Q. Upright Standing Graphene Formation on Substrates / Q. Yuan, H. Hu, J. Gao, F. Ding, Z. Liu, B.I. Yakobson // *J. Amer. Chem. Soc.*–2011.– V. 133.– P. 16072–16079.
245. Kawai T. Carbon three–dimensional architecture formed by intersectional collision of graphene patches / T. Kawai, S. Okada, Y. Miyamoto, A. Oshiyama // *Phys. Rev. B.*–2005.– Vol. 72.– P. 035428 (7).
246. Leidlmair C. Structures, Energetics, and Dynamics of Helium Adsorbed on Isolated Fullerene Ions / C. Leidlmair, Y. Wang, P. Bartl, H. Schöbel, S. Denifl, M. Probst, M. Alcamí, F. Martín, H. Zettergren, K. Hansen, O. Echt, P. Scheier // *Phys. Rev. Lett.* –2012.– Vol. 108.– P. 076101.
247. Venables J.A. Nucleation and growth of rare–gas crystals / J.A. Venables // *Proc. R. Soc. A.*–1971.– Vol. 322.– P. 331–354.
248. Dolbin A.V. Effect of pulsed high–frequency discharge treatment of graphene oxide on low–temperature hydrogen sorption / A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.B. Esel’son, V.G. Gavrilko, R.M. Basnukaeva, M.V. Khlistyuck, A.I. Prokhvatilov, V.V. Meleshko, O.L. Rezinkin, M.M. Rezinkina, S.V. Cherednychenko, L. Kępiński // *Low Temp. Phys.*–2020.– V. 46, № 3. – P. 293 – 300.
249. Dolbin A.V. Effect of cold plasma treatment on the hydrogen sorption by carbon nanostructures / A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.B. Esel’son, V.G. Gavrilko, R.M. Basnukaeva, M.V. Khlistyuck, A.I. Prokhvatilov, V.V. Meleshko, O.L. Rezinkin, M.M. Rezinkina // *Low Temp. Phys.* – 2018.–V. 44, № 8. – P. 810–815.
250. Strobel R. Hydrogen storage by carbon materials / R. Strobel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jorissen, G. Wolf // *J. Power. Sour.*–2006.– V. 159– P. 781.
251. Panella B. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures / B. Panella, M. Hirscher, S. Roth // *Carbon.*–2005.– Vol. 43.– P. 2209–2214.
252. Zubizarreta L. H₂ storage in carbon materials / L. Zubizarreta, E.I. Gomez, A. Arenillas, C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis // *Adsorption.*–2008.– Vol. 14.– P. 557–566.

253. Cheng H.-M. Hydrogen storage in carbon nanotubes / H.-M. Cheng, Q.-H. Yang, C. Liu // *Carbon*.– 2001.– Vol. 39.– P.1447–1454.
254. Meregalli V. Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials / V. Meregalli, M. Parrinello // *Appl. Phys. A*.–2001.– Vol. 72.– P. 143–146.
255. Benard P. Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials / P. Benard, R. Chahine // *Scripta Mater*.–2007.– Vol. 56.– P. 803–808.
256. Benard P. Determination of the Adsorption Isotherms of Hydrogen on Activated Carbons above the Critical Temperature of the Adsorbate over Wide Temperature and Pressure Ranges / P. Benard, R. Chahine // *Langmuir*.–2001.– Vol. 17.– P. 1950–1955.
257. Benard P. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons / P. Benard, R. Chahine // *Int. J. Hydr. Energy*.–2001.– Vol. 26.– P. 849–855.
258. Bhatia S.K. Optimum Conditions for Adsorptive Storage / S.K. Bhatia, A.L. Myers // *Langmuir*.–2006.– Vol. 22.– P. 1688–1700.
259. Gigras A. Feasibility of tailoring for high isosteric heat to improve effectiveness of hydrogen storage in carbons / A. Gigras, S.K. Bhatia, A.V.A. Kumar, A.L. Myers // *Carbon*.–2007.– Vol. 45.– P. 1043–1050.
260. Garberoglio G. Adsorption of Gases in Metal Organic Materials: Comparison of Simulations and Experiments / G. Garberoglio, A.I. Skoulidas, J.K. Johnson // *J. Phys. Chem. B*.–2005.– Vol. 109.– P. 13094–13103.
261. Chae H. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals / H. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. Matzger, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi // *Nature*.–2004.– Vol. 427.– P. 523–527.
262. Matranga K. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon / K.R. Matranga, A. Myers, E.D. Glanst // *Chem. Eng. Sci*.–1992.– Vol. 47.– P. 1569–1579.
263. Kuchta B. Numerical estimation of hydrogen storage limits in carbon-based nanospaces / B. Kuchta, L. Firlej, P. Pfeifer, C. Wexler // *Carbon*.–2010.– Vol. 48.– P. 223–231.

264. Firlej L. Boron substituted graphene: energy landscape for hydrogen adsorption / L. Firlej, B. Kuchta, C. Wexler, P. Pfeifer // *Adsorption*.–2009.– Vol. 15.– P. 312.
265. Kuchta B. A Monte Carlo study of the α – β order–disorder transition in solid nitrogen / B. Kuchta, K. Rohleder, R.D. Eters, J. Belak // *J. Chem. Phys.*–1995.– Vol. 102.– P. 3349–3353.
266. Eters D. Vacancy–induced melting of N₂ adlayers on graphite / D. Eters, B. Kuchta, J. Belak // *Phys. Rev. Lett.*–1993.– Vol. 70.– P. 826–829.
267. Kuchta B. Lattice dynamics of solid nitrogen with an ab initio intermolecular potential. II. Anharmonic librations in the α phase / B. Kuchta, T. Luty // *J. Chem. Phys.*–1983.– Vol. 78.– P.1447–1452.
268. Firlej L. Increased H₂ gravimetric storage capacity in truncated carbon slit pores modeled by Grand Canonical Monte Carlo / L. Firlej, B. Kuchta, A. Lazarewicz, P. Pfeifer // *Carbon*.–2012.– Vol. 53.– P. 208–215.
269. Firlej L. Enhanced hydrogen adsorption in boron substituted carbon nanospaces / L. Firlej, S. Roszak, B. Kuchta, P. Pfeifer, C. Wexler // *J. Chem. Phys.*–2009.– Vol. 131.– P. 164702.
270. Kuchta B. Structural and energetic factors in designing a nanoporous sorbent for hydrogen storage / B. Kuchta, L. Firlej, R. Cepel, P. Pfeifer, C. Wexler // *Colloids Surfaces A*.–2010.– Vol. 357.– P. 61–66.
271. Kuchta B. A review of boron enhanced nanoporous carbons for hydrogen adsorption: numerical perspective / B. Kuchta, L. Firlej, Sz. Roszak, P. Pfeifer // *Adsorption*.–2010.– Vol. 16.– P. 413–421.
272. Kuchta B. Open carbon frameworks – a search for optimal geometry for hydrogen storage / B. Kuchta, L. Firlej, A. Mohammadhosseini, M. Beckner, J. Romanos, P. Pfeifer // *J. Mol. Modeling*.–2013.– Vol. 19.– P. 4079–4087.
273. Wei Y. Nanomechanics of graphene / Y. Wei, R. Yang // *Natl. Sci. Rev. (Oxford)*.–2019.– Vol. 6.–P. 324–348.

274. Pang Z. Bottom-up Design of Three-Dimensional Carbon-Honeycomb with Superb Specific Strength and High Thermal Conductivity / Z. Pang, X. Gu, Y. Wei, R. Yang, M.S. Dresselhaus // *Nano Lett.*–2017.– Vol. 17.– P. 179–185.
275. Gao Y. Electron and phonon properties and gas storage in carbon honeycombs / Y. Gao, Y. Chen, C. Zhong, Z. Zhang, Y. Xie, S. Zhang // *Nanoscale.*–2016.– Vol. 8.– P. 12863–12868.
276. Gua X. On the influence of junction structures on the mechanical and thermal properties of carbon honeycombs / X. Gua, Z. Pang, Y. Wei, R. Yang // *Carbon.*–2017.– Vol. 119.–P. 278–286.
277. Morris B. Mechanical abnormality in graphene-based lamellar superstructures / B. Morris, M. Becton, X. Wang // *Carbon.*–2018.– Vol. 137.– P. 196–206.
278. Wang H. Atomistic Study of Mechanical Behaviors of Carbon Honeycombs / H. Wang, Q. Cao, Q. Peng, S. Liu // *Nanomater.*–2019.– Vol. 9.– P. 109.
279. Tan T. Large anisotropic thermal conductivity and excellent thermoelectric properties observed in carbon foam / T. Tan, S.–Z. Chen, X.–H. Cao, W.–X. Zhou, F. Xie, K.–Q. Chen // *J. Appl. Phys.*–2017.– Vol. 122.– P. 024304.
280. Chen S.–Z. Nanoporous carbon foam structures with excellent electronic properties predicted by first-principles studies / S.–Z. Chen, W.–X. Zhou, J.–F. Yu, K.–Q. Chen // *Carbon.*–2018.– Vol. 129.– P. 809–818.
281. Liu Y. Atomistic Simulations on the Tensile Deformation Behaviors of Three-Dimensional Graphene / Y. Liu, J. Liu, S. Yue, J. Zhao, B. Ouyang, Y. Jing // *Phys. Status Solidi.*–2018.– Vol. 255.– P. 1700680.
282. Xie L. Mechanical Properties of Vacancy Tuned Carbon Honeycomb / L. Xie, H. An, C. He, Q. Qin, Q. Peng // *Nanomater.*–2019.– Vol. 9.– P. 156.
283. Zhang J. Buckling of Carbon Honeycombs: A New Mechanism for Molecular Mass Transportation / J. Zhang, C. Wang // *J. Phys. Chem. C.*–2017.– Vol. 121.– P. 8196 – 8203.
284. Meng F. Deformation behaviors of three-dimensional graphene honeycombs under out-of-plane compression: Atomistic simulations and predictive modeling / F. Meng, C. Chen, D. Hu, J. Song // *J. Mech. Phys. Sol.*–2017.– Vol. 109.– P. 241–251.

285. Zhang J. The negative Poisson's ratio in graphene-based carbon foams / J. Zhang, Q. Xiong // *Phys. Chem. Chem. Phys.*–2018.– Vol. 20.– P. 4597–4605.
286. Wang W. The Temperature-Sensitive Anisotropic Negative Poisson's Ratio of Carbon Honeycomb / W. Wang, C. He, L. Xie, Q. Peng // *Nanomater.*–2019.– Vol. 9.– P. 487.
287. Yi L. Giant energy absorption capacity of graphene-based carbon honeycombs / L. Yi, T. Chang, X.-Q. Feng, Y. Zhang, J. Wang, B. Huang // *Carbon.*–2017.– Vol. 118.– P. 348–357.
288. Chen S.-Z. Breaking surface states causes transformation from metallic to semi-conducting behavior in carbon foam nanowires / S.-Z. Chen, F. Xie, F. Ning, Y.-Y. Liu, W.-X. Zhou, J.-F. Yu, K.-Q. Chen // *Carbon.*–2017.– Vol. 111. – P. 867–877.
289. Han Y. Unusual strain response of thermal transport in dimerized three-dimensional graphene / Y. Han, J.-Y. Yang, M. Hu // *Nanoscale.*–2018.– Vol. 10.– P. 5229–5238.
290. Wei Z. Thermal transport properties of all- sp^2 three-dimensional graphene: Anisotropy, size and pressure effects / Z. Wei, F. Yang, K. Bi, J. Yang, Y. Chen // *Carbon.*–2017.– Vol. 113.– P. 212–218.
291. Chen X.-K. Anisotropic thermal conductivity in carbon honeycomb / X.-K. Chen, J. Liu, D. Du, Z.-X. Xie, K.-Q. Chen // *J. Phys.: Condens. Matter.*–2018.– Vol. 30.– P. 155702.
292. Zhang H. Thermal transport in three-dimensional carbon honeycombs / H. Zhang, S. Hu, H. Wang, Y. Chen, H. Wang, Y. Ni // *Chin. J. Phys.*–2019.– Vol. 59. – P. 567–571.
293. Zhang J. Mechanical abnormality in graphene-based lamellar superstructures / J. Zhang // *Carbon.*–2018.– Vol. 137.– P. 196–206.
294. Hung N.T. Three-dimensional carbon Archimedean lattices for high-performance electromechanical actuators / N.T. Hung, A.R.T. Nugraha, R. Saito // *Carbon.*–2017.– Vol. 125.– P. 472–479.

295. Pang Z. Electronic band structure of carbon honeycombs / Z. Pang, X. Gu, Y. Wei, R. Yang // *Mat. Today Phys.*–2018.– Vol. 5.– P. 72–77.
296. Wang S. Semimetallic carbon honeycombs: new three–dimensional graphene allotropes with Dirac cones / S. Wang, D. Wu, B. Yang, E. Ruckenstein, H. Chen // *Nanoscale.*–2018.– Vol. 10.– P. 2748–2754.
297. Yang Z. A study on the toughening mechanism of rubber–modified polyfunctional epoxy resins / Z. Yang, G. Lan, B. Ouyang, L.–C. Xu, R. Liu, X. Liu, J. Song // *Mat. Chem. Phys.*–2016.– Vol. 183.– P. 505–510.
298. Chen Y. Nexus networks in carbon honeycombs / Y. Chen, Y. Xie, Y. Gao, P.–Y. Chang, S. Zhang, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. Mater.*–2018.– Vol. 2.– P. 044205.
299. Liu X. Inner edge magnetisms in carbon honeycombs / X. Liu, W. Guo // *J. Appl. Phys.*–2018.– Vol. 123.– P. 144301.
300. Lu Y. Monolithic 3D Cross–Linked Polymeric Graphene Materials and the Likes: Preparation and Their Redox Catalytic Applications / Y. Lu, Y. Ma, Y. Ma, T. Zhang, Y. Yang, L. Wei, Y. Chen // *J. Am. Chem. Soc.*–2018.–Vol. 140.– P. 11538–11550.
301. Jeon I.–Y. Facile, scalable synthesis of edge–halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal–free electrocatalysts for oxygen reduction reaction / I.–Y. Jeon, H.–J. Choi, M. Choi, J.–M. Seo, S.–M. Jung, M.–J. Kim, S. Zhang, L. Zhang, Z. Xia, L. Dai, N. Park, J.–B. Baek // *Sci. Rep.* –2013.– Vol. 3.– P. 1810 (7).
302. Liu J. A new 3D Dirac nodal–line semi–metallic graphene monolith for lithium ion battery anode materials / J. Liu, X. Li, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena // *J. Mater. Chem. A.*–2018.– Vol. 6.– P. 13816.
303. Shi L. Three–Dimensional Carbon–Honeycomb as Nanoporous Lithium and Sodium Deposition Scaffold / L. Shi, A. Xu, T. Zhao // *J. Phys. Chem. C.*–2018.– Vol. 122.– P. 21262–21268.
304. Hua J. Theoretical prediction of honeycomb carbon as Li–ion batteries anode material / J. Hua, X. Zhang // *Eur. Phys. J. B.*–2018.– Vol. 91.– P. 76.

305. Zhong C. Three-dimensional graphene networks modified with acetylenic linkages for high-performance optoelectronics and Li-ion battery anode material / C. Zhong, W. Zhang, G. Ding, J. He // *Carbon*.–2019.– Vol. 154.– P. 478–484.
306. Kuchta B. Monte Carlo simulations of krypton adsorption in nanopores: Influence of pore-wall heterogeneity on the adsorption mechanism / B. Kuchta, P. Llewellyn, R. Denoyel, L. Firlej // *Low Temp. Phys.*–2003.– Vol. 29.– P. 880–884.
307. De Feraudy M.–F. Deformation and twin faults in large argon clusters / M.–F. de Feraudy, G. Torchet // *J. Cryst. Growth*.– 2000.–Vol. 217.– P. 449–457.
308. De Kinder J. Molecular hydrogen in porous Vycor glass / J. de Kinder, A. Bouwen, D. Schoemaker // *Phys. Rev. B*.–1995.– Vol. 52.– P. 15880.
309. Wang Y. The structure of deuterium in vycor / Y. Wang, W.M. Snow, P.E. Sokol // *J. Low Temp. Phys.*– 1995.– Vol. 101.– P. 929–949.
310. Kuchta B. Adsorption-Induced Structural Phase Transformation in Nanopores / B. Kuchta, E. Dunder, F. Formalik, P.L. Llewellyn, Lucyna Firlej // *Angew. Chem. Int. Ed.*– 2017.– Vol. 56.– P. 16243 –16246.
311. How dense is the gas adsorbed in nanopores? / L. Firlej, J. Rogacka, F. Formalik, B. Kuchta // *Micropor. and Mesopor. Mat.* – 2020.– Vol. 304.– P.109240 (6).
312. Aleksandrovskii A.N. On the polyamorphism of fullerite-based orientational glasses / A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, D. Cassidy, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, B. Sundqvist // *Low Temp. Phys.*– 2005.– Vol. 31.– P. 429–444.
313. Manzhelii V.G. Thermal expansion and polyamorphism of N_2-C_{60} solutions / V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, B. Sundqvist, *Low Temp. Phys.*–2006.– Vol. 32.– P. 695–699.
314. Yagotintsev K.A. Diffusion of He atoms in fullerite C_{60} / K.A. Yagotintsev, M.A. Strzhemechny, Y.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov // *Physica B*.–2006.– Vol. 381.– P. 224–232.

315. Legchenkova I.V. X-ray studies of the effects of intercalation of C₆₀ fullerite crystals by Ne atoms / I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, Y.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, K.A. Yagotintsev // *Low Temp. Phys.*—2007.— Vol. 33.— P. 89–93.
316. Gittes F.T. Complete and incomplete wetting by adsorbed solids / F.T. Gittes, M. Schick // *Phys. Rev. B.*—1984.— Vol. 30.— P. 209–214.
317. Esztermann A. Triple-Point Wetting on Rough Substrates / A. Esztermann, M. Heni, H. Löwen, J. Klier, M. Sohaili, P. Leiderer // *Phys. Rev. Lett.*—2002.— Vol. 88.— P. 055702.
318. Vidali G. Lateral variation of the physisorption potential for noble gases on graphite / G. Vidali, M.W. Cole // *Phys. Rev. B.*—1984.— Vol. 29.— P. 6736–6738.
319. Firlej L. Influence of quantum effects on the mechanism of adsorption and phase diagram of rare gases in carbon nanotubes / L. Firlej, B. Kuchta // *Adsorption.*—2008.—Vol. 14.—P. 719.
320. Eters R. On the Character of Atomic Adlayers Physisorbed on an Incommensurate Substrate / R. Eters, E. Flenner, B. Kuchta, L. Firlej, W. Przydrozny // *J. Low Temp. Phys.*—2001.— Vol. 122.— P. 121–128.
321. Firlej L. Monte Carlo Simulations of Structural and Thermodynamic Properties of Xe Clusters Adsorbed on Graphite / L. Firlej, B. Kuchta, R. Eters, W. Przydrozny, E. Flenner // *J. Low Temp. Phys.*—2001.— Vol. 122.— P. 171–177.
322. Billig E. Non-fossil CO₂ recycling—The technical potential for the present and future utilization for fuels in Germany / E. Billig, M. Decker, W. Benzinger, F. Ketelsen, P. Pfeifer, R. Peters, D. Stolten, D. Thrän // *J. CO₂ Utiliz.*—2019.— Vol. 30.— P. 130–141.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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 (1–4).
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 (1–4).
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 (1–6).
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 (1–5).

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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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. Drobyshv // 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.20.