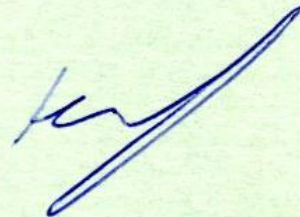


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б.І. ВЕРКІНА**

**КОНОТОП Олексій Павлович**



УДК 538.911

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА СКЛАДУ ВІЛЬНИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ  
КЛАСТЕРІВ НА ОСНОВІ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі спектроскопії молекулярних систем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник  
**Камарчук Геннадій Васильович,**  
Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, завідувач відділу спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник  
**Сорокін Олександр Васильович,**  
Інститут скінтіляційних матеріалів НАН України, заступник директора з наукової роботи;

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Бойко Юрій Іванович,**  
Харківський Національний університет імені В.Н. Каразіна МОН України, професор кафедри фізики кристалів фізичного факультету.

Захист відбудеться «23» квітня 2019 року о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «22» березня 2019 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03,  
кандидат фізико-математичних наук

Юзефович О. І.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В останній чверті ХХ століття почалося інтенсивне дослідження малих поліатомних агрегацій, що іменуються кластерами. Термін «кластер» походить від англійського слова cluster – рій, скупчення – і надзвичайно широко вживається в науковій літературі, від астрономії до соціології. У фізиці під кластерами розуміють частинки конденсованої фази такого малого розміру, що їх властивості суттєво змінюються при зміні числа складових структурних одиниць кластера (атомів або молекул). Відмінність кластерів від макросистеми полягає у високій питомій площі їх поверхні. По мірі розширення знань про кластери стає все більш очевидною їх важлива роль в різних технологічних, атмосферних і біологічних процесах. Фізика кластерів, по суті, є областю знань, яка виступає сполучною ланкою між молекулярною фізикою і фізикою твердого тіла, оскільки саме через кластери при конденсації відбувається перехід від дискретного електронного енергетичного спектру, властивого окремим атомам і молекулам, до зонного, характерного для твердих тіл. Вивчення кластерів може відповісти на питання, яким чином йде процес формування тієї чи іншої властивості макросистеми. Особливий інтерес викликає питання про механізм трансформації специфічної структури кластерів в структуру масивної речовини.

Дослідження кластерів має також велике значення при вирішенні цілого ряду прикладних завдань у хімії і фізиці атмосфери, оптоелектроніці, промислового каталізі та інших сферах науково-технічної діяльності. Завдяки наявності у кластерів багатьох унікальних фізико-хімічних властивостей великий інтерес викликає створення на їх основі різноманітних функціональних наноматеріалів, в тому числі магнітних і напівпровідникових. Із кластерів, як із великих будівельних блоків, можливо конструювати нові матеріали з заздалегідь заданими властивостями і використовувати їх, як приклад, для розділення газових сумішей і зберігання газів.

Серед кластерів різних речовин специфічне місце займають кластери «кріокристалів» – речовин, для яких перехід в тверду фазу реалізується тільки при достатньо низьких температурах. Найбільший інтерес сфокусовано на простих молекулярних кластерах кріокристалів і, насамперед, на кластерах інертних газів. Вказана обставина обумовлена слабкістю і короткодією сил міжчасткової взаємодії в цих об'єктах, що добре описуються центральним потенціалом Леннард-Джонса. Це дозволяє використовувати даний клас речовин для критичної перевірки теоретичних моделей, які описують різноманітні властивості як макросистеми, так і кластерів.

Однією з важливих причин, що обумовлює великий інтерес до кластерів, є радикальна залежність фізико-хімічних властивостей вказаних агрегацій від їх розміру. Це дає можливість ефективно і в широких межах керувати такими властивостями. В останні роки особливу роль набувають гетерогенні (змішані) кластери, тобто агрегації, що складаються з двох і більше компонентів. Інтенсивне вивчення таких об'єктів почалося тільки в ХХІ столітті. Гетерогенні кластери, на відміну від однокомпонентних (гомогенних), надають більше

можливостей для керування їх властивостями. В цьому випадку воно може здійснюватися не лише за рахунок зміни розміру, але й також шляхом варіювання компонентного складу і просторового розподілу компонентів в кластері. Гетерогенні кластери можуть також розглядатися як нановерсії твердих розчинів, сплавів і компаундів твердих тіл.

Найбільш поширеним методом створення вільних від підкладки кластерів є їх генерація у надзвукових струменях газів, що адіабатично розширюються через сопло у вакуум. Нажаль, через складність теоретичного моделювання і невелику кількість експериментальних досліджень, механізм формування і росту гетерогенних кластерів (який визначає структуру і розмір агрегацій, відносний вміст компонентів та їх розподіл) в надзвуковому бінарному газовому струмені до теперішнього часу практично не вивчений. Таким чином, для подальшого розвитку фізики нанокластерів **актуальним** і важливим є накопичення експериментальних даних та встановлення закономірностей формування компонентного складу, структурних станів і властивостей вільних гетерогенних кластерів у широкому інтервалі їх розмірів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота підготовлена і виконана в відділі «Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів» Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної Академії Наук України. Дослідження, що складають вміст дисертації, виконані згідно з відомчими тематичними програмами Національної Академії Наук України: «Кооперативні та розмірні ефекти у наноструктурах з ван-дер-ваальсівськими та водневими зв'язками» (номер державної реєстрації 0107U000950, термін виконання 2007–2011 рр); «Елементарні збудження та фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (№ 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр); «Термодинамічні властивості нано-структурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (№ 0117U002290, термін виконання 2017–2021 рр).

**Мета** дисертаційної роботи полягала в отриманні нових експериментальних даних і встановленні на їх основі закономірностей формування компонентного складу і структурних станів, механізмів структурних перетворень у вільних двокомпонентних кластерах на основі інертних газів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- Відпрацювати методику отримання вільних від підкладки гетерогенних кластерів, розмір яких можна було б варіювати від декількох десятків до  $10^5$  атомів(молекул)/кластер, а їх концентраційний склад компонентів – у всьому інтервалі формування твердих розчинів; уникнути суттєвого збільшення у кластерному струмені газової складової, яка затрудняє аналіз структурних і мікроструктурних характеристик кластерів.

- Вдосконалити комп'ютерну обробку дифракційних картин, отриманих фотографічним методом, яка включає видалення фону від газової складової струменя і некогерентного розсіяння електронів, аналіз форми дифракційних

максимумів, визначення розміру, компонентного і фазового складу, параметрів структурних станів гетерогенних кластерів.

- Дослідити залежність розміру, структури і компонентного складу гетерогенних ван-дер-ваальсових кластерів від термодинамічних властивостей газової суміші.

- Вивчити вплив концентраційного складу газової суміші на розмір і структуру змішаних кластерів, а також на ступінь їх збагачення одним із компонентів цієї суміші.

- Простежити в гетерогенних кластерах Ar-Kr процес фазового перетворення від ГЦК до ГЦП структури при зміні розміру кластерів, порівняти із однокомпонентними кластерами аргону і криптону, та визначити механізм ГЦК-ГЦП переходу в кластерах інертних газів.

- Встановити залежність структурних станів і структурних перетворень в гетеро- і гомогенних кластерах від вмісту двомірних дефектів в їх кристалічній будові.

**Об'єктом дослідження** в роботі є процеси гетерогенної нуклеації і росту кластерів в надзвукових струменях бінарних газових сумішей, що адіабатично розширюються у вакуум.

**Предмет дослідження** – структурні і мікроструктурні стани, механізми фазових перетворень і формування компонентного складу гетерогенних нанокластерів на основі Ar, Kr, Xe та N<sub>2</sub>.

**Методи дослідження.** Результати, приведені в роботі, отримані за допомогою методу прецизійної електроннографії, що передбачала застосування дифракції високоенергетичних електронів, швидку фотографічну систему реєстрації дифракційних картин, їх сканування і комп'ютерну обробку. Ефективність дослідження кластерів та інших нанорозмірних об'єктів електроннографічним методом визначається сильним розсіянням електронів речовиною та відносно простим фокусуванням електронних пучків, що забезпечує високу роздільну здатність дифракційної картини від дуже малих агрегацій. Окрім того, в випадку дослідження газокластерних струменів малий час експозиції дає можливість значно знизити витрату використовуваного газу.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В процесі виконання дисертаційної роботи було отримано низку нових науково обґрунтованих результатів, що мають важливе значення для встановлення механізмів формування у бінарному надзвуковому газовому струмені структурних і субструктурних станів та компонентного складу гетерогенних кластерів кріокристалів:

- Вперше виявлено, що на компонентний склад кластерів Ar-Kr та Kr-Xe суттєво впливають термодинамічні властивості газової суміші на вході в сопло: концентрація важкого компонента зменшується зі збільшенням сумарного тиску та/або зниженням температури суміші.

- Вперше встановлено, що ступінь збагачення гетерогенних кластерів важким компонентом залежить від вихідного складу газової суміші. Для трьох досліджуваних в роботі бінарних систем коефіцієнт збагачення має максимум при

однаковому вмісті важкого компонента в суміші  $\approx 0,05$  часток одиниці. Виявлено існування критичної концентрації в сумішах компонента з більшою енергією зв'язку, при якій в струмені конденсуються лише гомогенні кластери такого компонента.

- Вперше визначена залежність розміру кластерів Ag-Kr від складу та термодинамічних параметрів газових сумішей на вході сопла. Показано, що розроблена для однокомпонентних кластерів модель «співвідносних струменів» Хагени є справедливою і для бінарних струменів. Отримано розширене співвідношення Хагени, яке дозволяє розраховувати розміри вільних двокомпонентних кластерів, що являють собою тверді розчини заміщення.
- Вперше виявлено, що взаємозв'язок між складом і середнім розміром бінарних кластерів не залежить від термодинамічних параметрів суміші на вході сопла. Отримано напівемпіричне співвідношення, що пов'язує склад кластерів з їх розміром та концентрацією компонентів у початковій газовій суміші і дозволяє ефективно керувати характеристиками бінарних кластерів при їх синтезі у надзвукових газових струменях.
- Вперше встановлено, що пороговий розмір фазового переходу від ГЦК структури до суміші двох фаз ГЦК+ГЦП для гетерогенних кластерів Ag-Kr та гомогенних кластерів Ag, Kr має однакову величину і складає  $\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$  ат./кл. У випадку двофазних ГЦК+ГЦП кластерів зафіксовано значне перевищення вмісту ГЦП фази в гетерогенних агрегаціях порівняно з її кількістю в гомогенних кластерах такого ж розміру.
- Для кластерів Ag та Ag-Kr вперше виявлена кореляція між вмістом ГЦП фази в них та кількістю дефектів пакування деформаційного типу в ГЦК фазі, що є експериментальним підтвердженням вирішальної ролі цих дефектів в зародженні ГЦП фази. Запропоновано і обґрунтовано дифузійний механізм ГЦК-ГЦП перетворення в вільних кластерах інертних газів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в роботі результати мають велике значення у фізиці твердого тіла для розвитку фундаментальних уявлень про механізми формування і трансформації структурних станів гетерогенних кластерів, що формуються в надзвукових газових струменях. Дані проведених у роботі досліджень містять важливу інформацію про залежності розміру і складу кластерів від термодинамічних умов на вході надзвукового сопла, що дає можливість ефективно керувати атомною структурою і морфологією гетерогенних кластерів і, як наслідок, їх оптичними, механічними та іншими властивостями.

Підбір оптимальних умов генерації гетерогенних кластерів є дуже важливим чинником для прикладних досліджень щодо вивчення наноплазми, яка виникає при взаємодії кластерного пучка з потужним короткохвотним лазерним випромінюванням. Кластерна наноплазма є високоефективним джерелом рентгенівського випромінювання, нейтронів, швидких електронів та багатозарядних іонів, а також є перспективним об'єктом для вивчення термоядерного синтезу.

Гетерогенні газокластерні пучки також застосовуються у ряді технологічних розробок, серед яких варто відмітити створення газоструйного джерела вакуумного ультрафіолету та ультрам'якого рентгенівського випромінювання, що використовується у космічному матеріалознавстві для імітації сонячної радіації і дослідження її впливу на матеріали.

**Особистий внесок здобувача.** Публікації, в яких представлено основні результати дисертаційної роботи, були виконані здобувачем у співавторстві. Постановка завдань здійснювалася керівниками групи спектральних і структурних досліджень вільних нанокластерів інертних і молекулярних газів В. М. Самоваровим, С. І. Коваленком та науковим керівником Г. В. Камарчуком. Найбільш важливі експериментальні результати були отримані особисто дисертантом. В роботах [1, 3, 4, 5] автор приймав безпосередню участь в підготовці і проведенні експериментальних досліджень, обробці, інтерпретації та обговоренні отриманих даних. В роботі [2] автор приймав участь у експериментальній частині роботи, розрахункова частина виконана співавторами. В роботі [3] автором вперше для вільних кластерів використана методика кількісного фазового аналізу, що дозволило за даними інтенсивності дифрагованих електронів визначити об'єми ГЦК та ГЦП фаз в змішаних кластерах Ar-Kr. Дисертант приймав активну участь у написанні статей і презентував результати досліджень на конференціях і семінарах.

Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень, що викладені в дисертації, доповідалися і обговорювалися на наступних вітчизняних та міжнародних конференціях:

- The International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010” (ICYS–LTP–2010, Kharkiv, June 7-11, 2010);
- The II International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011” (ICYS–LTP–2011, Kharkiv, June 6-10, 2011);
- The III International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2012” (ICYS–LTP–2012, Kharkiv, May 14-18, 2012);
- Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка :: 2013» (ФЕЕ :: 2013, Суми, 22-27 квітня 2013);
- The IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2013” (ICYS–LTP–2013, Kharkiv, June 3-7, 2013);
- International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials “NANO-2013” (Bukovel, Ukraine, August 25 - September 1, 2013);
- The V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2014” (ICYS–LTP–2014, Kharkiv, June 2-6, 2014);
- VIII міжнародна школа-семінар молодих вчених «Рост кристалів» (Харків, 14 - 17 вересня 2014);
- The VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015” (ICYS–LTP–2015, Kharkiv, June 2-5, 2015);
- 3<sup>rd</sup> International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015, Lviv, August 26-29, 2015);

- The VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics – 2017" (ICPYS–LTP–2017, Kharkiv, May 29 - June 2, 2017).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані у 18 наукових роботах, серед яких 5 статей у провідних рецензованих українських та зарубіжних спеціалізованих наукових журналах [1–5], і 13 тез доповідей у збірниках праць вітчизняних та міжнародних наукових конференцій [6–18].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Повний обсяг дисертації становить 153 сторінки, включаючи 45 рисунків, 1 таблицю та список використаних джерел із 106 найменувань на 9 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, яка обрана темою дисертації, зв'язок теми із науковими програмами, сформульовано мету та завдання досліджень, вказані об'єкти, предмети і методи досліджень. Викладено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів дисертації, її обсяг і структуру.

У **першому розділі** «Структура і властивості вільних від підкладки однокомпонентних і бінарних ван-дер-ваальсових кластерів» наведено стислий огляд літератури із зазначенням проблем, вирішенню яких присвячена дисертація. У розділі дана характеристика сучасного стану теоретичних і експериментальних досліджень структури та властивостей змішаних кластерів інертних і простих молекулярних газів, проведено порівняння з масивними зразками і плівками.

Структура і фізико-хімічні властивості кластерів в значній мірі визначаються методикою їх генерації. Найбільш поширеним методом отримання кластерів є адіабатичне витікання газу у вакуум через надзвукове сопло. Перевага даного методу, окрім відсутності впливу підкладки, є в тому, що температура кластерів на початковому етапі їх формування є близькою до температури потрійної точки. Як наслідок, достатньо велика швидкість дифузійних переміщень атомів сприяє встановленню рівноважного стану кластерів. В розділі описано механізм генерації кластерів у газодинамічних струменях – принцип дії надзвукового конічного сопла та кінетику формування кластерів в газовому струмені, що адіабатично розширюється. Окремо висвітлена проблема керування розміром вільних кластерів. Розміри кластерів залежать від тиску  $P_0$  і температури  $T_0$  газу на вході сопла, а також від геометричних характеристик сопла. Для оцінки розміру однокомпонентних кластерів використовується оснований на моделі «співвідносних струменів» розрахунковий метод Хагени, який пов'язує середню кількість атомів (молекул) в кластері  $\bar{N}$  з безрозмірним параметром Хагени  $\Gamma^* = kd_{\text{eq}}^{0,85} P_0 T_0^{-2,29}$ , (де  $d_{\text{eq}}$  – еквівалентний діаметр надзвукового сопла, а параметр  $k$  залежить від сорту газу):  $\bar{N} = A(\Gamma^*/1000)^b$ . Передбачалось, що константа  $A$  і показник ступеня  $b$  для різних сопел мають бути однаковими. Однак експериментальні виміри, проведені різними дослідницькими групами з використанням різних методик, показали велике відхилення вимірних розмірів



кластерів від розрахованих за законом Хагени. Ще більш складним є питання розміру гетерогенних кластерів, для яких в літературі взагалі не існувало співвідношень, подібних до закону Хагени. Тому для бінарних кластерів актуальним завданням є встановлення залежності їх розміру як від термодинамічних параметрів газової суміші на вході сопла, так і від її концентраційного складу.

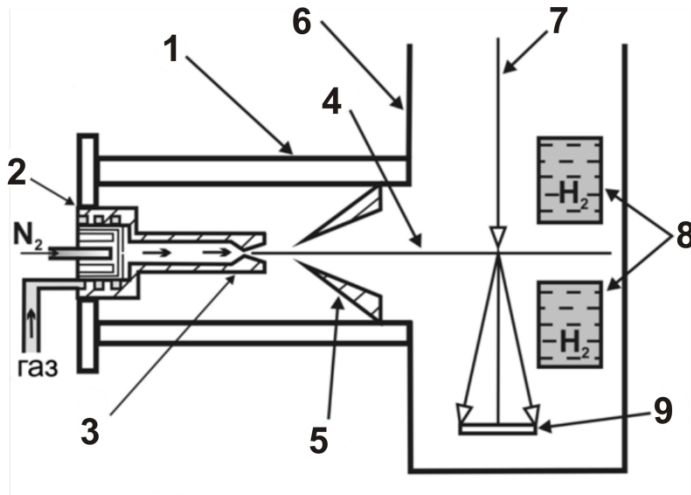
На сьогодні не вирішеним є також питання керування компонентним складом вільних гетерогенних кластерів та розподілу компонентів у них. З літератури відомо, що у кластерах Ar-Xe відбувається розшарування на практично чисті складові, тоді як кластерам Ar-Kr та N<sub>2</sub>-Ar властива необмежена розчинність компонентів з формуванням твердих розчинів заміщення. При цьому в обох випадках спостерігалось значне збагачення (відносно газової суміші) кластерів атомами більш важкої складової (з більш високою температурою потрійної точки). Ефект збагачення гетерогенних кластерів важким компонентом є практично недослідженим, і відсутність розуміння впливу початкових умов в газовій суміші на склад кластерів ускладнює отримання кластерів із заздалегідь заданим складом. Питанню формування компонентного складу кластерів в бінарних надзвукових струменях приділено значну увагу у даній дисертації.

В розділі також наведена інформація з літературних джерел про структурні стани і структурні перетворення в кластерах інертних газів при зміні їх розміру. Особливу увагу звернуто на ГЦК-ГЦП перехід у великих ( $> 2 \cdot 10^4$  ат./кл.) кластерах Ar. Механізм цього переходу в вільних кластерах інертних газів залишається не до кінця з'ясованим. Раніше було зроблено припущення, що поява ГЦП фази в кластерах інертних газів обумовлена наявністю дефектів пакування (ДП), які утворюються в ГЦК фазі на попередніх стадіях кластероутворення як наслідок трансформації квазікристалічної ікосаедричної структури в кристалічну. Дане припущення є цілком розумним, проте потребує експериментального підтвердження. Не менш цікавим невивченим питанням є вплив домішок на структурні перетворення в кластерах. Дослідження особливостей ГЦК-ГЦП переходу в гетерогенних кластерах Ar-Kr має важливе значення для розуміння механізму цього переходу в кластерах інертних газів.

**У другому розділі** «Методика експерименту» обґрунтовано вибір способу отримання вільних від підкладки двокомпонентних кластерів кріокристалів у надзвукових струменях газових сумішей та вибір методу прецизійної електронографії для дослідження структури та субструктури кластерів. Наведені основні конструкційні характеристики обладнання для проведення експериментів.

Дослідження структури, складу та розміру вільних від підкладки кластерів, що утворювались при адіабатичному розширенні бінарного газового струменя, проводилися на оригінальній установці (рис. 1), створеній раніше у ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАН України на базі стандартного електронографа EMP-100M (б), з колоною якого герметично стиковані генератор надзвукового кластерного струменя (1) та водневий кріонасос (8) для відкачки струменя і підтримки робочого вакууму. До складу генератора входили: система напуску газу; теплообмінник (2), який охолоджувався парами азоту та задавав температуру газу

$T_0$ ; надзвукове конічне сопло (3, діаметр критичного перерізу  $d = 0,34$  мм, кут розчину конуса  $2\alpha = 8,6^\circ$ ) та скімер (5), що вирізав центральну частину кластерного струменя (4). На відстані 110 мм від торця сопла струмінь перетинався з електронним пучком (7), внаслідок чого на фотопластинці (9) формувалася дифракційна картина.



*Рис.1. Схема експериментальної установки для дослідження структури, складу та розміру кластерів у надзвуковому газовому струмені*

Двокомпонентні кластери отримували методом “соєхпансіон” з попередньо приготовлених газових сумішей, склад яких визначався парціальним тиском компонентів. Обраний метод дозволяв отримувати гетерогенні кластери з будь-якою концентрацією компонентів.

Керування розміром кластерів здійснювалося зміною тиску  $P_0$  та температури  $T_0$  газової суміші на вході в сопло. Тиск  $P_0$  варіювався в інтервалі від 0,01 МПа до 0,8 МПа, температура  $T_0$  – від 80 К до 400 К. Це дозволяло вивчати склад, атомну структуру і субструктуру гетерогенних кластерів в інтервалі їх розмірів  $\bar{N}$  від  $10^2$  до  $10^5$  ат./кл.

Дифракційні картини фіксувалися за допомогою фотографічної системи реєстрації, яка дозволяла отримувати до чотирьох зображень на одну фотопластинку, що забезпечувало ідентичні умови їх фотообробки. Після сканування експериментальних даних для їх подальшої обробки використовувалась спеціально розроблена комп’ютерна методика побудови денсітограм, що передбачала встановлення нульового положення електроннограми, видалення фонові складові розсіяння електронів та градування дифракційних картин, тобто перехід від кроку сканування до одиниць вектору зворотної ґратки  $s$ . Для останнього використовувався еталонний зразок – полікристалічна плівка хлориду талію.

Аналізуючи положення, форму та інтенсивність максимумів на денсітограмах, встановлювали структуру та фазовий склад досліджуваних кластерів. Для визначення періоду кристалічної ґратки за положенням ідентифікованих максимумів використовувалися базові рівняння структурного аналізу – квадратичні форми. Густина ДП деформаційного типу в кластерах оцінювалася за зсувом центрів тяжіння дифракційних максимумів ГЦК відносно їх положень в бездефектному кристалі. Концентрація компонент в гетерогенних

кластерах визначалася за допомогою правила Вегарда за періодом ґратки твердого розчину. Для знаходження об'ємів ГЦК та ГЦП фаз вперше для вільних кластерів була використана методика кількісного фазового аналізу, яка передбачала визначення відношення інтегральних інтенсивностей ГЦП та ГЦК максимумів і використання теоретичного співвідношення для інтенсивності дифрагованих електронів. Розмір кластерів з ГЦК структурою вимірювали за допомогою співвідношення Селякова-Шерера по півширині дифракційних максимумів з врахуванням додаткового розширення за рахунок ДП. Розмір великих двофазних ГЦК-ГЦП кластерів розраховувався через сумарний об'єм ГЦК та ГЦП фаз.

У третьому розділі «Діагностика бінарних кластерних пучків: склад і розмір кластерів, що формуються в надзвукових струменях газових сумішей Ar-Kr, Kr-Xe та N<sub>2</sub>-Ar» представлені результати проведених у роботі досліджень розміру і компонентного складу бінарних кластерів на основі інертних газів.

На початку розділу описані результати досліджень еволюції компонентного складу кластерів Ar-Kr (рис. 2) і Kr-Xe, середній розмір яких варіювався від 40 до 120 Å, при зміні тиску на вході в сопло  $P_0$  і складу газової суміші. Процес кластеризації газових сумішей Ar-Kr і Kr-Xe мав однаковий характер: у всій області концентрацій в кластерах реалізувався твердий розчин заміщення. При цьому вміст в кластерах важкого компонента значно перевищував його вміст в газових сумішах, тобто спостерігався ефект збагачення. З рис. 2 видно, що для газової суміші заданого складу при збільшенні тиску  $P_0$  відбувалося монотонне зниження концентрації важкого компонента.

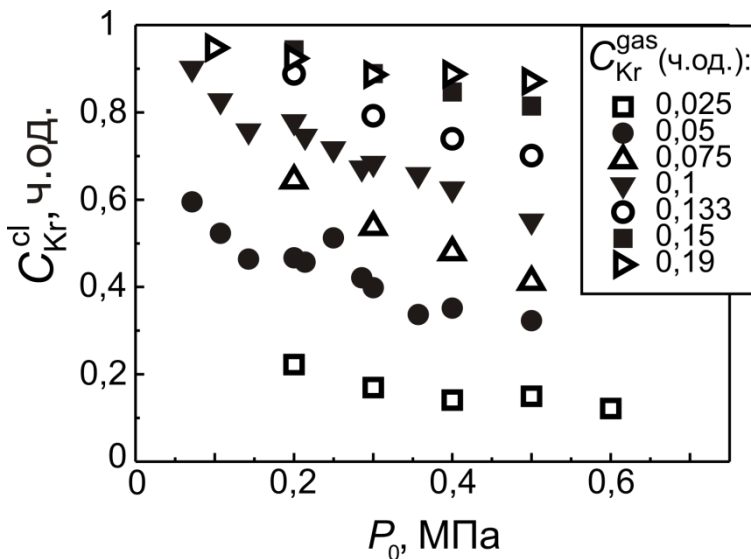


Рис.2. Залежності молярної частки криптонів  $C_{Kr}^{cl}$  в кластерах Ar-Kr від тиску  $P_0$  при різному вмісті криптонів  $C_{Kr}^{gas}$  в газових сумішах.

Аналогічно було встановлено залежність складу кластерів Ar-Kr від температури суміші  $T_0$  на вході в сопло при постійному тиску  $P_0 = 0,2$  МПа (рис. 3.). Температура  $T_0$  варіювалася в інтервалі від 118 К до 270 К, об'ємна частка криптонів в газовій суміші  $C_{Kr}^{gas}$  набувала значень 0,025; 0,045; 0,075; 0,1; 0,125 і 0,15 ч.од. (часток одиниці). Дослідження показали, що концентрація криптонів зростає при підвищенні  $T_0$ . Більш того, підвищенням  $T_0$  можна досягти ситуації  $T_0^{CR}$ , коли конденсуватися будуть лише атоми криптонів. Варіювання

вмісту компонентів в газовій суміші дозволило встановити значення критичної газової концентрації важкого компоненту  $C_{CR}$ , при якій і вище за якої незалежно від значень тиску  $P_0$  і температури  $T_0$  конденсуються лише гомогенні кластери цього компоненту. Для кластерів Ar-Kr  $C_{CR}=0,205$  ч.од., для Kr-Xe  $C_{CR}=0,2$  ч.од., для N<sub>2</sub>-Ar  $C_{CR}=0,75$  ч.од.

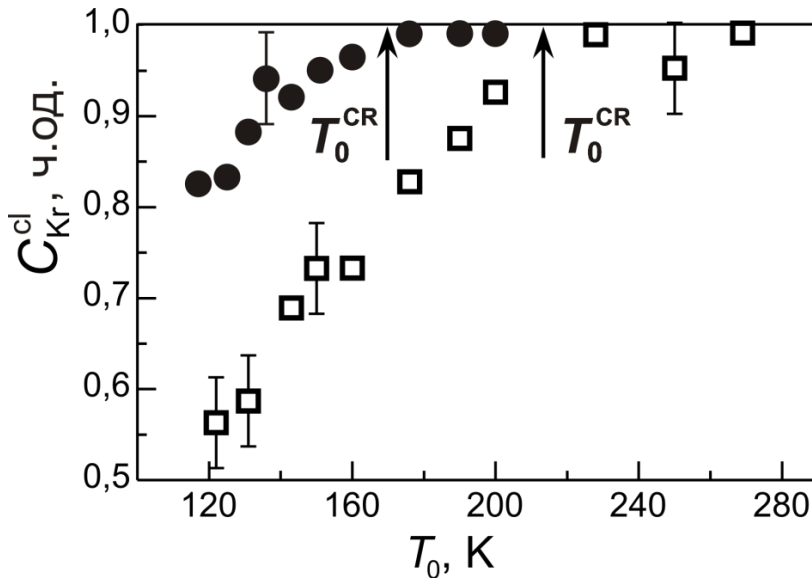


Рис.3. Залежність молярної частки криптону  $C_{Kr}^{cl}$  в кластерах Ar-Kr від температури  $T_0$  для газових сумішей з вмістом криптону  $C_{Kr}^{gas} = 0,075$  ч.од. ( $\square$ ) та  $0,15$  ч.од. ( $\bullet$ ).

Окрім вмісту компонентів в бінарних кластерах, від термодинамічних умов та складу газової суміші на вході надзвукового сопла залежать і розміри кластерів. Для з'ясування цієї залежності були проведені електронографічні виміри розмірів  $\bar{N}$  бінарних кластерів Ar-Kr при різних значеннях  $P_0$ ,  $T_0$  і газових концентрацій криптону. Об'ємна частка криптону  $C_{Kr}^{gas}$  в суміші варіювалася в діапазоні від 0,025 ч.од. до 0,15 ч.од.. Виміри проводилися в широких інтервалах сумарного тиску ( $P_0 = 0,05 - 0,6$  МПа) і температури газової суміші ( $T_0 = 120 - 250$  К). Результати показали, що  $\bar{N} \sim P_0^{1,8} T_0^{-4,12}$ , що збігається з залежністю  $\bar{N}(P_0, T_0)$  для однокомпонентних кластерів інертних газів. Це свідчить про те, що принцип «співвідносних струменів» Хагени виконується і для бінарних пучків. Підвищення вмісту криптону в газовій суміші призводило до збільшення розміру кластерів. В результаті, використовуючи отримані залежності, враховуючи геометричні характеристики сопла, константи  $k_{Ar}$ ,  $k_{Kr}$ , що характеризують сорт газу, і критичну газову концентрацію  $C_{CR}$ , отримуємо розширене співвідношення Хагени для кластерів бінарної системи Ar-Kr:

$$\bar{N}_{calc} = 2 \left( \frac{2R}{a} \right)^3 = 19,5 \left[ k_{Ar}^{1,8} + \frac{C_{Kr}^{gas}}{C_{CR}} (k_{Kr}^{1,8} - k_{Ar}^{1,8}) \right] \left\{ \left( \frac{0,74d}{\tan \alpha} \right)^{0,85} \frac{P_0}{10^3 T_0^{2,29}} \right\}^{1,8 \pm 0,1}, \quad (1)$$

де  $R$  – радіус кластера,  $a$  – параметр кристалічної ґратки бінарного кластера,  $d$  – критичний діаметр сопла,  $2\alpha$  – кут розчину конуса сопла. Отримане співвідношення, на відміну від відомого в літературі виразу Хагени, враховує залежність розміру кластерів не лише від  $T_0$  і  $P_0$ , але і від компонентного складу газової суміші на вході в надзвукове сопло. Його використання дозволяє

розрахунковим методом визначати розміри двокомпонентних кластерів і може бути застосоване до бінарних кластерів як одноатомних, так і молекулярних газів.

Для кількісного опису ефекту збагачення бінарних кластерів важким компонентом необхідно встановити зв'язок між складом кластерів та їх розміром. На рис. 4 представлені результати вимірів  $C_{Kr}^{cl}$  від  $R$  для кластерів двох газових сумішей:  $C_{Kr}^{gas} = 0,05$  ч.од. та  $C_{Kr}^{gas} = 0,1$  ч.од.. Виміри були проведені при декількох постійних температурах  $T_0$  (140, 175, 197 і 227 К), розміри кластерів при цьому задавалися зміною тиску  $P_0$  від 0,1 МПа до 0,6 МПа. Кластери малих розмірів складались лише з атомів криптону. Проте починаючи з певного критичного радіусу  $R_{CR}$  відбувалася конденсація аргону, і утворювалися змішані кластери. Подальше зростання кластерів супроводжувалося монотонним зменшенням вмісту криптону  $C_{Kr}^{cl}$ . Для опису експериментальних даних було виведено диференційне рівняння, що показує зменшення  $C_{Kr}^{cl}$  при збільшенні об'єму кластера  $V$ :  $\partial C_{Kr}^{cl} = -\beta \frac{(C_{CR} - C_{Kr}^{gas})}{S} \times \frac{C_{Kr}^{cl}}{S} \partial V$ , де  $S$  – площа поверхні кластера,  $\beta$  – константа пропорційності. Його рішення з урахуванням граничної умови  $C_{Kr}^{cl} = 1$  при  $R = R_{CR}$  має наступний вигляд:

$$C_{Kr}^{cl} = \exp \left[ \frac{\beta}{4\pi} (C_{CR} - C_{Kr}^{gas}) \times \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_{CR}} \right) \right]. \quad (2)$$

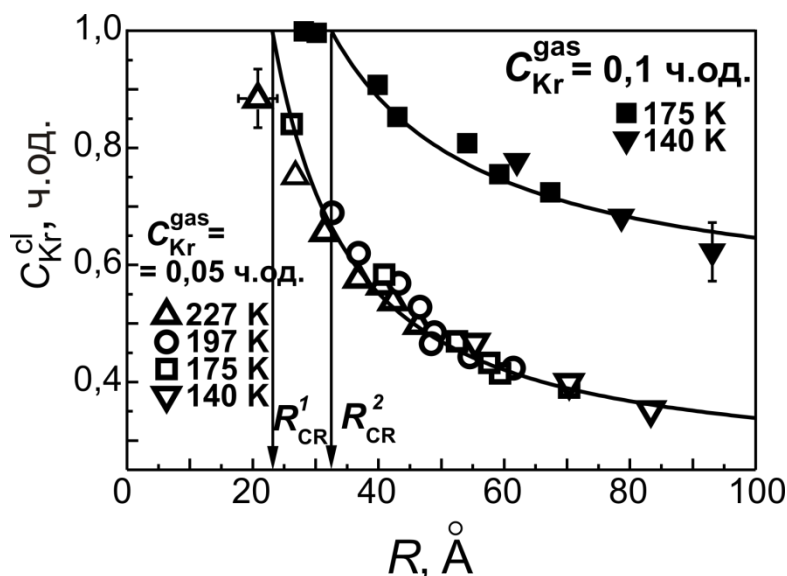


Рис.4. Залежність молярної частки криптону  $C_{Kr}^{cl}$  в кластерах Ar-Kr від їх радіуса  $R$  для  $C_{Kr}^{gas} = 0,05$  ч.од. (полі значки) та  $C_{Kr}^{gas} = 0,1$  ч.од. (темні значки). Суцільні криві  $C_{Kr}^{cl}(R)$  розраховані згідно (2) для  $\beta/4\pi = 210 \text{ \AA}$ ,  $C_{CR} = 0,205$  ч.од.,  $R_{CR}^1 = 23 \text{ \AA}$ ,  $R_{CR}^2 = 32,5 \text{ \AA}$ .

Суцільні криві на рис. 4 проведені відповідно до співвідношення (2). Воно враховує наявність критичного розміру кластерів  $R_{CR}$  і граничної газової концентрації компонентів  $C_{CR}$ , а також містить константу  $\beta$ , що характеризує бінарну систему і визначає міру збагачення кластерів важким компонентом. З виразу (2) випливає, що для газової суміші з заданим вмістом  $C_{Kr}^{gas}$  склад

гетерогенних кластерів визначається безпосередньо їх розміром, а не термодинамічними властивостями суміші на вході сопла. Цей результат показує, що для бінарних кластерних пучків модель «співвідносних струменів» є справедливою не тільки стосовно розміру кластерів, але і їх складу.

Для опису ефекту збагачення гетерогенних кластерів зручно використовувати коефіцієнт збагачення  $\eta_x = C_x^{cl}/C_x^{gas}$ . На рис. 5 проказані експериментально визначені значення  $\eta_{Kr}$  в залежності від вмісту криптону в газі  $C_{Kr}^{gas}$ . Експерименти проводились при  $T_0 = 140$  К та  $P_0 = 0,2; 0,3$  і  $0,4$  МПа. Суцільні криві відповідають розрахунку  $\eta_{Kr}(C_{Kr}^{gas})$  згідно виразів (1) і (2). Залежності  $\eta$  від газової концентрації важкого компонента для кластерів Ar-Kr, Kr-Xe і N<sub>2</sub>-Ar мали однаковий вигляд з максимумом при вмісті важкого компонента в суміші  $\approx 0,05$  ч.од..

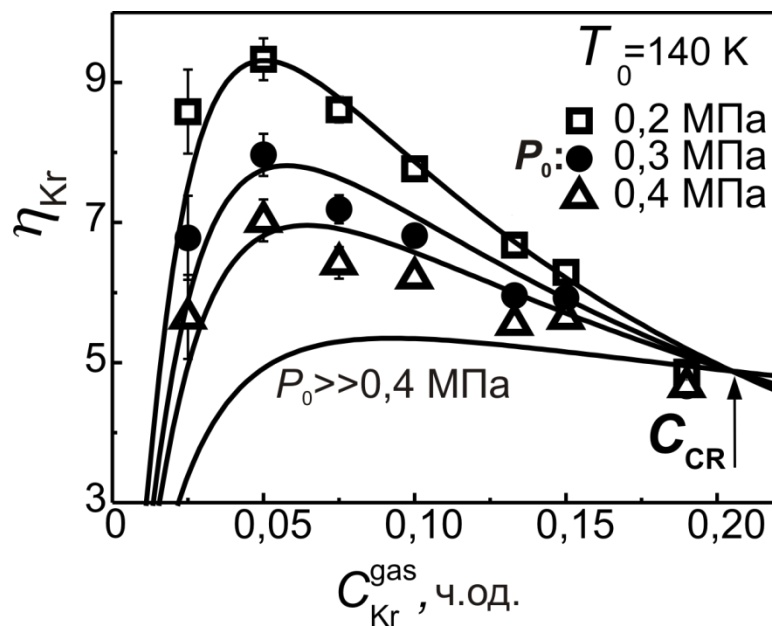


Рис.5. Залежності коефіцієнта збагачення  $\eta_{Kr}$  кластерів Ar-Kr від об'ємної частки криптону  $C_{Kr}^{gas}$  у початковій газовій суміші при  $T_0 = 140$  К та  $P_0 = 0,2; 0,3$  і  $0,4$  МПа. Суцільні криві розраховані згідно (1) та (2).

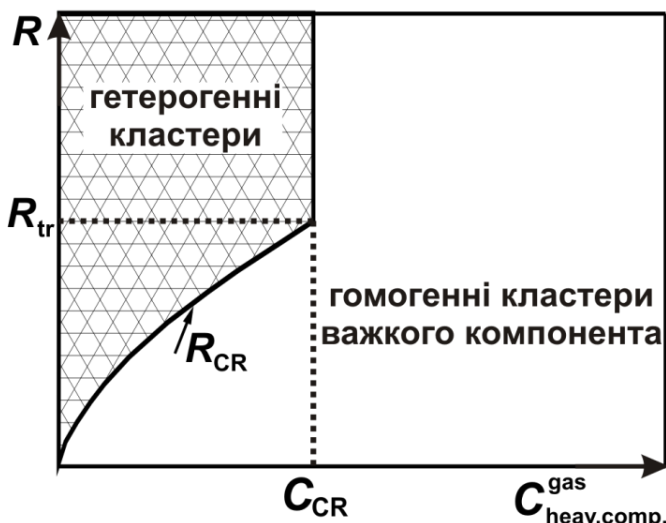


Рис.6. Діаграма умов формування у бінарному струмені гетерогенних або гомогенних кластерів.

Знайдені граничні умови і отримані співвідношення дозволили встановити загальний вигляд діаграми для бінарних ван-дер-ваальсових кластерів з необмеженою розчинністю компонентів, що показує умови формування в струмені гетерогенних або гомогенних кластерів. Діаграма дана на рис. 6 в координатах радіус кластера від вмісту важкого компонента в газовій суміші.

**Четвертий розділ** «Структурний ГЦК-ГЦП перехід в гетерогенних кластерах Ar-Kr» містить результати порівняльного дослідження процесів зародження і зростання ГЦП фази у вільних від підкладки гомогенних і гетерогенних кластерах інертних газів. Об'єктом дослідження були однокомпонентні кластери Ar, Kr та бінарні Ar-Kr (еквімолярного складу) розміром від 50 до 200 Å (від  $2 \cdot 10^3$  до  $1 \cdot 10^5$  ат./кл.).

На першому етапі дослідження була простежена трансформація ГЦК структури в змішану ГЦК+ГЦП при збільшенні розміру кластерів. Для цього було проведено процедуру кількісного фазового аналізу за інтенсивністю дифрагованих електронів. На рис. 7 показані отримані залежності відношення об'єму ГЦП фази до об'єму ГЦК фази,  $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$ , у кластерах Ar, Kr та Ar-Kr від їх лінійних розмірів  $\delta$ .

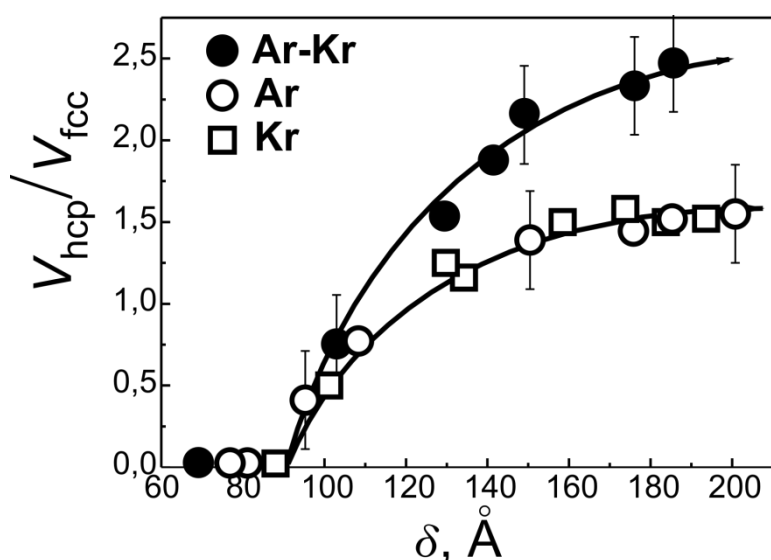


Рис.7. Залежність відношення об'єму ГЦП фази до об'єму ГЦК фази,  $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$ , від середнього лінійного розміру  $\delta$  однокомпонентних кластерів Ar(○), Kr(□) та бінарних кластерів Ar-Kr (●).

Було виявлено, що пороговий розмір зародження ГЦП фази в гомогенних і гетерогенних кластерах є однаковим і складає  $\delta \approx 90$  Å ( $\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$  ат./кл.). По мірі збільшення розміру кластерів відносний вміст ГЦП фази в них стрімко зростає і досягає максимуму при  $\delta \approx 150 - 160$  Å, ( $\bar{N} \approx 4,3 \cdot 10^4$  ат./кл.). Після цього подальше збільшення кластерів майже не впливає на відносну кількість ГЦП фази, і агрегації навіть найбільшого з досліджуваних в роботі розмірів ( $\delta \approx 200$  Å,  $\bar{N} \approx 1 \cdot 10^5$  ат./кл.) мають двофазну ГЦК-ГЦП структуру. Важливим новим результатом є те, що для двофазних кластерів однакового розміру вміст ГЦП фази в гетерогенних кластерах значно перевищує її кількість в гомогенних.

Для пояснення отриманих даних про розмірну залежність ГЦК-ГЦП переходу в кластерах і, як результат, для розуміння механізму утворення ГЦП фази, була виміряна густина дефектів пакування деформаційного типу  $\alpha$  у ГЦК

фазі. Виміри показали, що в діапазоні досліджених розмірів  $\delta$  густина ДП в гетерогенних кластерах має такі ж значення, що і в гомогенних. В малих кластерах ( $\delta \approx 60 \text{ \AA}$ ) значення  $\alpha$  складало приблизно 0,05, що більш ніж на порядок перевищує густина ДП в масивних зразках. Однак зі збільшенням  $\delta$  спостерігалось неухильне зменшення густини ДП, і в кластерах розміром  $\delta \geq 150 \text{ \AA}$  значення  $\alpha$  практично дорівнювало нулю. За результатами визначення  $\alpha$  розраховувалась середня кількість ДП в одному кластері, тобто кількість дефектних щільно пакованих площин  $n_{sf}$  в ньому. Зміна  $n_{sf}$  при збільшенні середніх лінійних розмірів гомогенних кластерів Ar і гетерогенних Ar-Kr показана на рис. 8. Порівняння даних рис. 7 і рис. 8 виявило чітку кореляцію залежностей  $n_{sf}$  та  $V_{hcp}/V_{fcc}$  від розміру кластерів. В області невеликих ГЦК кластерів ( $\delta \leq 90 \text{ \AA}$ ), коли відношення об'ємів фаз  $V_{hcp}/V_{fcc}$  дорівнює нулю, кількість дефектних площин  $n_{sf}$  є максимальною і дорівнює чотирьом ( $n_{sf}^{max} = 4$ ). При збільшенні розміру кластерів ( $\delta > 90 \text{ \AA}$ ) поява і зростання гексагональної фази супроводжується зменшенням кількості ДП. Нарешті, коли лінійний характеристичний розмір кластерів досягає  $150 \text{ \AA}$ , зростання відношення  $V_{hcp}/V_{fcc}$  практично припиняється, а ДП в ГЦК фазі фактично відсутні.

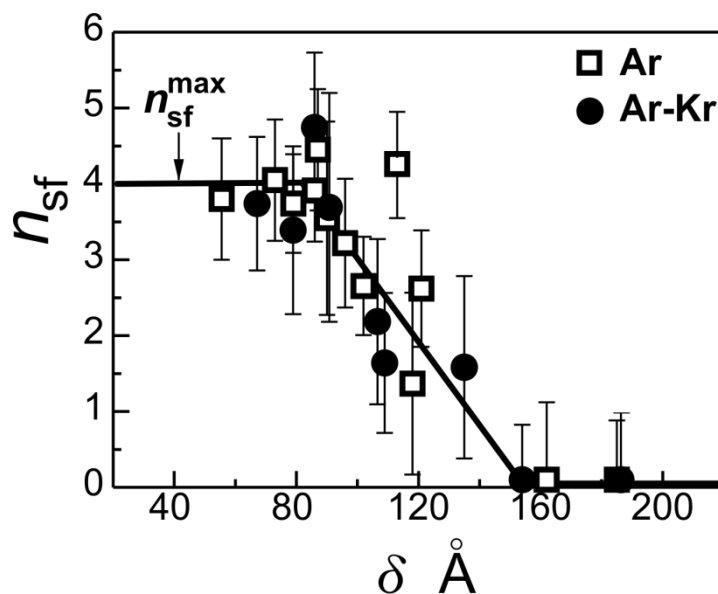


Рис.8. Середня кількість ДП,  $n_{sf}$ , в ГЦК трапці кластерів Ar ( $\square$ ) і Ar-Kr ( $\bullet$ ) як функція їх лінійного розміру  $\delta$ .

Отримані експериментальні результати дозволили зробити ґрунтовні припущення щодо механізму ГЦК-ГЦП перетворення в вільних від підкладки гомо- і гетерогенних кластерах інертних газів. Характер залежності кількості ДП від розміру кластерів і її кореляція з кількісним фазовим складом кластерів є беззаперечним підтвердженням того, що саме ДП виступають зародками нової ГЦП фази, а формування цієї структури починається не в рідких краплях, а у вже затверділих кластерах, тобто є наслідком розмірного ефекту. Через специфіку початкового етапу кластероутворення механізм ГЦК-ГЦП перетворення при



збільшенні розміру кластерів є термічно активованим дифузійним. Внаслідок меншого відношення кількості «поверхневих» атомів до «об'ємних» великі кластери охолоджуються повільніше і довше зберігають високу передплавильну температуру. Швидкість дифузії при цьому виявляється достатньою для зародження в місцях перетину ДП закритичних зародків ГЦП структури. Додатковим аргументом на користь дифузійного механізму ГЦК-ГЦП переходу в кластерах є більш швидке зростання вмісту ГЦП фази в гетерогенних кластерах порівняно із гомогенними. Ймовірною причиною даного ефекту є статичні деформації ґратки в гетерогенних кластерах, які сприяють зниженню енергетичного бар'єру дифузійних переміщень атомів.

Згідно з результатами наших досліджень та аналізом літературних даних, припинення росту питомої частки гексагональної фази в найбільш великих кластерах може бути обумовлено такими чинниками: а) відсутністю у великих кластерах ( $\delta > 150 \text{ \AA}$ ) ДП деформаційного типу, тобто нових зародків ГЦП фази; б) збільшенням кількості двійникових границь, перетини яких створюють на поверхні кластеру атомні сходинки, що забезпечують бездефектне швидке зростання ГЦК структури, в той час як швидкість росту ГЦП фази не змінюється; в) полікристалічною будовою великих кластерів, формування якої пов'язане з виникненням декількох центрів кристалізації у великих сконденсованих краплях на ранньому етапі їх твердіння.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлені результати експериментальних досліджень складу, розміру і структурних станів гетерогенних ван-дер-ваальсових кластерів, сформованих в надзвукових струменях бінарних сумішей газів Ar-Kr, Kr-Xe та N<sub>2</sub>-Ar. Розміри кластерів варіювалися у діапазоні від декількох сотень до декількох десятків тисяч часток на кластер. За допомогою електроннографічної методики був отриманий ряд нових науково обґрунтованих положень, які мають важливе значення для вирішення актуальних завдань фізики кластерів.

1. Вперше визначені діагностичні характеристики бінарних кластерних пучків Ar-Kr та отримано розширене співвідношення Хагени, яке пов'язує розмір бінарних кластерів з термодинамічними параметрами та складом газової суміші. Встановлено, що розмір кластерів визначається сумарним тиском газової суміші на вході сопла, а не парціальними тисками компонентів суміші.
2. Вперше виявлено існування критичної концентрації в сумішах компонента з більшою енергією зв'язку, вище якої незалежно від термодинамічних параметрів суміші формуються лише гомогенні кластери такого компонента.
3. Встановлено, що зв'язок між розміром вільних бінарних кластерів та їх складом не залежить від початкових термодинамічних умов в газовій суміші. Отримано напівемперичне співвідношення, яке пов'язує склад кластерів з їх розміром і складом газової суміші, що дозволяє контролювати склад кластерів, сформованих в надзвукових бінарних струменях.
4. Показано, що механізм ГЦК-ГЦП перетворення в вільних кластерах інертних газів має термічно активаційний дифузійний характер. Вперше встановлена

інтенсифікація росту ГЦП фази в бінарних кластерах Ar-Kr порівняно з кластерами Ag та Kr. Виявлена кореляція між фазовим складом кластерів інертних газів та кількістю ДП деформаційного типу в них, що є підтвердженням ролі ДП як зародків ГЦП фази.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Концентрационный состав и эффект обогащения тяжелым компонентом свободных кластеров Ar-Kr и Kr-Xe / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2011. Т. 37, № 6. С. 670-676.
2. Размер гетерогенных кластеров при конденсации смесей Ar-Kr в сверхзвуковой струе / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38, № 7. С. 64-32.
3. Зарождение и рост ГПУ фазы в гомогенных (Ar) и гетерогенных (Ar-Kr) кластерах по данным электронографии / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2014. Т. 40, № 12. С. 1391-1396.
4. Composition of Ar-Kr, Kr-Xe, and N<sub>2</sub>-Ar Clusters Produced by Supersonic Expansion of Gas Mixtures / **О. Р. Konotop**, S. I. Kovalenko, O. G. Danylchenko, V. N. Samovarov. *J. Clust. Sci.* 2015. V. 26. P. 863-875.
5. Диагностика состава и раз мера кластеров, сформированных в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar-Kr / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2015. Т. 41, № 8. С. 820-829.
6. Формирование смешанных кластеров в сверхзвуковых струях Ar-Kr / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // 1<sup>st</sup> International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010”, June 7-11 2010: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2010. – P. 110.
7. Determination of Hagena relation for binary rare gas clusters / **О. Р. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // 2<sup>nd</sup> International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011”, June 6-10 2011: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 102.
8. State diagram of Ar-Kr clusters from electron diffraction data / **О. Р. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // 3<sup>rd</sup> International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2012”, May 14-18 2012: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 131.
9. Размерная зависимость состава свободных кластеров N<sub>2</sub>-Ar / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка :: 2013», 22-27 квітня 2013: тези доп. – Україна, Суми, 2013. – С. 60.
10. Size dependence of composition of free Ar-Kr clusters / **О. Р. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2013”, June 3-7 2013: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 137.
11. The role of stacking faults in the fcc-hcp transition in Ar and Ar-Kr clusters / **О. Р. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov //

- International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials “NANO-2013”, August 25 - September 1 2013: book of abstr. – Ukraine, Bukovel, 2013. – P. 271.
12. FCC-HCP Transition in Mixed Ar-Kr Clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2014”, June 2-6 2014: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 170.
  13. Механізм формування ГПУ структури в свободних гомогенних (Ar) і гетерогенних (Ar-Kr) кластерах / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. І. Коваленко, В. Н. Самоваров // VIII міжнародна школа-семінар молодих вчених «Рост кристалів», 14-17 вересня 2014: тези доп. – Україна, Харків, 2014. – С. 12.
  14. Diagnostics of the composition and size of Ar-Kr clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015”, June 2-5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 119.
  15. Composition of heterogeneous clusters: comparison of electron diffraction and spectroscopic data / O.Y. Tkachenko, **O. P. Konotop**, Yu.S. Doronin // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015”, June 2-5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 132.
  16. An experimental setup for investigating free clusters // Yu.S. Doronin, O.G. Danylchenko, E.V. Gnatchenko, G.V. Kamarchuk, S.I. Kovalenko, **O. P. Konotop**, A.N. Nechay, V.N. Samovarov, A.A. Tkachenko, V.L. Vakula // 3<sup>rd</sup> International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26-29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 463.
  17. Specific features formation of heterogeneous clusters in a supersonic gas jet / O.Y. Tkachenko, Yu.S. Doronin, O.G. Danylchenko, **O. P. Konotop** // 3<sup>rd</sup> International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26-29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 490.
  18. The FCC-HCP structural transition in mixed Van der Waals clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics – 2017", May 29 - June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 129.

## АНОТАЦІЯ

**Конотоп О.П. Особливості структури та складу вільних двокомпонентних кластерів на основі інертних газів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2019.

В дисертації представлені результати досліджень методом прецизійної електронографії структурних і мікроструктурних станів, механізмів формування компонентного та фазового складу вільних від підкладки гетерогенних кластерів,

сформованих при адіабатичному розширенні газових сумішей Ar-Kr, Kr-Xe і N<sub>2</sub>-Ar через надзвукове сопло у вакуум.

Вивчено вплив термодинамічних властивостей газових сумішей на вході сопла і їх компонентного складу на гетерогенну нуклеацію у струмені, ефект збагачення важким компонентом і розміри кластерів, що формуються. Отримані напівемперичні співвідношення, використання яких дозволяє ефективно керувати розміром та складом кластерів при їх формуванні в бінарних надзвукових струменях.

Досліджено структурне перетворення від ГЦК до двофазної ГЦК-ГЦП будови у кластерах інертних газів і виявлено значне перевищення вмісту ГЦП фази в гетерогенних агрегаціях Ar-Kr порівняно з гомогенними кластерами Ar і Kr. Встановлено кореляцію між кількістю ДП деформаційного типу в кластерах та їх фазовим складом при зміні їх розміру та запропоновано модель зародження і росту ГЦП фази в вільних кластерах інертних газів.

**Ключові слова:** кластер, надзвуковий струмінь, інертні гази, азот, гетерогенна конденсація, середній розмір кластеру, збагачення важким компонентом, ГЦК-ГЦП перетворення, дефект пакування.

## АННОТАЦІЯ

**Конотоп А.П. Особенности структуры и состава свободных двухкомпонентных кластеров на основе инертных газов.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела» – Физико-технический институт низких температур имени Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2019.

Диссертационная работа посвящена экспериментальным исследованиям особенностей формирования свободных от подложки гетерогенных кластеров в газовых струях бинарных смесей инертных газов и азота, адиабатически расширяющихся через сопло в вакуум. Размеры кластеров варьировались в диапазоне от нескольких сотен до нескольких десятков тысяч частиц на кластер. Методом дифракции высокоэнергетичных электронов установлены размеры, содержание компонентов, структура и субструктура бинарных кластеров Ar-Kr, Kr-Xe и N<sub>2</sub>-Ar.

Исследована зависимость содержания компонентов в бинарных кластерах от термодинамических параметров газовой смеси на входе в сверхзвуковое сопло. Показано, что свободные гетерогенные кластеры характеризуются эффектом обогащения тяжелым компонентом (с большей энергией межчастичной связи), когда его содержание в кластерах значительно превышает содержание в исходной газовой смеси. Доля тяжелого компонента уменьшается с увеличением суммарного давления и/или снижением температуры на входе в сопло. Установлено влияние исходного состава газовой смеси на эффект обогащения. Для трех исследованных бинарных систем коэффициент обогащения имеет максимум при одинаковой объемной доле тяжелого компонента в смеси  $\approx 0,05$  частиц единицы. Определены значения граничных газовых концентраций

компонентов, при которых в струе формируются только гомогенные кластеры тяжелого компонента. Предложена методика нахождения условий формирования гомогенных и гетерогенных кластеров в зависимости от температуры, давления и компонентного состава газовых смесей.

Определены диагностические характеристики бинарных кластерных пучков Ar-Kr, которые устанавливают зависимость среднего размера кластеров от давления, температуры и концентрационного состава газовой смеси на входе в сопло. Показано, что разработанная Хагеной для однокомпонентных пучков модель «соответствующих струй» является справедливой и для бинарных кластерных пучков. Предложено и проанализировано расширенное соотношение Хагены, позволяющее расчетным методом определять размеры бинарных кластеров атомарных и молекулярных газов, образующих твердые растворы замещения.

Установлена взаимосвязь между содержанием компонентов в бинарных кластерах и их размерами. Содержание компонентов в кластерах согласуется с моделью «соответствующих струй» Хагены. Выявлен размерный порог перехода от гомогенных кластеров к гетерогенным, ниже которого малые кластеры представляют собой чистые агрегации тяжелого компонента, а выше – в струе формируются двухкомпонентные кластеры. Исследована зависимость порогового размера кластеров от компонентного состава исходной газовой смеси. Для гетерогенных кластеров выведено аналитическое соотношение, которое связывает содержание компонентов в кластерах с их концентрацией в исходной газовой смеси и радиусом кластеров и позволяет эффективно управлять характеристиками кластеров при их генерации в бинарных сверхзвуковых струях. Представленное соотношение учитывает наличие порогового размера кластеров и граничной газовой концентрации компонентов, а также содержит константу, характеризующую бинарную систему и определяющую степень обогащения кластеров тяжелым компонентом. На основе найденных граничных условий и установленных соотношений представлен общий вид диаграммы для бинарных ван-дер-ваальсовых кластеров с неограниченной растворимостью компонентов, которая отображает области формирования гомогенных и гетерогенных кластеров в координатах размера кластеров от содержания компонентов в исходной газовой смеси.

Проведено сравнительное исследование процесса ГЦК-ГПУ перехода в свободных от подложки гетерогенных кластерах Ar-Kr и гомогенных кластерах Ar, Kr. Выявлено, что пороговый размер зарождения ГПУ фазы в гомогенных и гетерогенных кластерах имеет одинаковую величину и составляет  $\approx 90 \text{ \AA}$  ( $1,1 \cdot 10^4$  ат./кл.). По мере роста размера кластеров выше порогового относительное содержание ГПУ фазы в них значительно увеличивается и достигает максимального значения в больших ( $\approx 150\text{--}160 \text{ \AA}$ ,  $4,3 \cdot 10^4$  ат./кл.) агрегациях поликристаллического строения. Дальнейшее увеличение размера кластеров практически не влияет на относительное количество ГПУ фазы, и кластеры даже наибольшего исследованного размера ( $1 \cdot 10^5$  ат./кл.) имеют двухфазную ГЦК-ГПУ структуру. Обнаружено значительное превышение содержания ГПУ фазы

(почти в два раза) в гетерогенных кластерах по сравнению с ее количеством в гомогенных кластерах такого же размера.

Для гетерогенных кластеров Ar-Kr и гомогенных кластеров Ar получены данные о плотности дефектов упаковки (ДУ) деформационного типа. Установлена корреляция между зарождением и дальнейшим ростом ГПУ фазы и уменьшением количества «дефектных» плотноупакованных плоскостей в ГЦК фазе кластеров. В крупных поликристаллических кластерах ДУ деформационного типа отсутствуют. На основе полученных экспериментальных результатов и анализа литературных данных предложена модель образования и дальнейшего роста ГПУ фазы в кластерах инертных газов, согласно которой зародышами ГПУ структуры являются пересечения ДУ, содержащихся в ГЦК решетке, а сам ГЦК-ГПУ переход при увеличении размера кластеров является термически активационным диффузионным процессом.

**Ключевые слова:** кластер, сверхзвуковая струя, инертные газы, азот, гетерогенная конденсация, средний размер кластера, обогащение тяжелым компонентом, ГЦК-ГПУ превращение, дефект упаковки.

## ABSTRACT

**O.P. Konotop. Features of structure and composition of free two-component clusters based on rare gases.** – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The dissertation presents the experimental results of transmission electron diffraction studies of structure, microstructure, and mechanisms of composition formation of substrate-free heterogeneous clusters formed in the process of adiabatic expansion of Ar-Kr, Kr-Xe, and N<sub>2</sub>-Ar gas mixtures into a vacuum through a supersonic nozzle.

The impact of the thermodynamic properties and composition of primary gas mixtures on heterogeneous nucleation in the jet, cluster size and its enrichment with the heavier component is studied. Semi-empirical relations are obtained which allow one to effectively manage the size and composition of clusters formed in binary supersonic jets.

The transmission from the fcc structure to a two-phase fcc-hcp one in rare-gas clusters is investigated. It is found that the relative volume of the hcp phase in heterogeneous Ar-Kr aggregations is much greater than that in homogeneous Ar and Kr clusters of the same size. A correlation between the number of deformation-induced stacking faults in clusters and the phase composition of clusters when their size is changed is established and a model of the hcp-phase nucleation and growth in substrate-free rare-gas clusters is proposed.

**Key words:** cluster, supersonic jet, rare gases, nitrogen, heterogeneous condensation, mean cluster size, enrichment with the heavier component, fcc-hcp transformation, stacking fault.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 123-19.  
Підписано до друку 19.03.2019. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.  
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру  
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

---

---

**СТИЛЬ** ®  
**ИЗДАТ**   
ТИПОГРАФІЯ  
[www.stil-izdat.com](http://www.stil-izdat.com)