

Структура и свойства твердых растворов Ar–Kr

А.А. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркина НАН України
пр. Науки, 47, г. Харків, 61103, Україна
E-mail: solodovnik@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 7 декабря 2018 г., после переработки 26 февраля 2019 г.,
опубликована онлайн 26 марта 2019 г.

Методом трансмиссионной электронографии детально исследованы твердые растворы аргон–криптон в температурной области 5–44 К. Образцы готовили *in situ* осаждением газообразной смеси на подложку при температурах 5 и 20 К. Установлено, что структура сплавов Ar–Kr соответствует ГЦК решетке во всей области взаимных концентраций. В концентрационном интервале 50–70 мол.% Ar наблюдалось расслоение раствора на две фазы. Определены области существования твердых растворов аргон–криптон. Рассмотрена кинетика релаксационных процессов, стимулированных отжигом образцов. На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод о характере диаграммы состояния системы Ar–Kr.

Ключевые слова: криосплавы, электронная дифракция, растворимость.

Введение

Интерес к изучению твердых бинарных смесей отвердевших инертных газов обусловлен необходимостью понимания закономерностей формирования твердого раствора, его поведения в результате изменения физических характеристик. Данные сплавы являются удобными модельными объектами [1]. Особое внимание в этом плане привлекает атомарная макросистема Ar–Kr, относительная простота которой обусловлена тем, что атомы инертных газов характеризуются сферической симметрией, а межчастичное взаимодействие в атомарной матрице описывается центральными силами, адекватно отраженными потенциалом Леннарда-Джонса [2].

В последние годы проведены экспериментальные исследования различных типов твердых растворов, однако затруднено развитие теории и остается не совсем ясной степень их применимости. До настоящего времени при анализе твердых смесей для предварительной оценки состояния растворимости используется эмпирическое правило Вегарда. Распространено также применение «модели среднего потенциала» Пригожина [3], учитывающей взаимодействие компонентов смеси. Стабильность раствора относительно фазовых превращений при варьировании температуры или концентрации определяется термодинамическими условиями. Согласно теории Пригожина, для данной относительной концентрации существует критическая температура, ниже которой

раствор со случайным распределением не может быть устойчив, и происходит распад. Критическая температура определяется концентрацией и должна быть максимальной для эквимольных составов. В твердых растворах Ar–Kr величина критической температуры распада, определенная экспериментально методом измерения упругости пара, составляет (44 ± 3) К [4,5]. Однако, согласно эмпирическому правилу Юм-Розери [6], в сплаве Ar–Kr может наблюдаться полная растворимость, поскольку разница в размерах атомов менее 15%. Научное обоснование критериев Юм-Розери предложено Барратом [7] на основании анализа свободной энергии раствора. Моделью раствора служили твердые сферы и было показано, что граничная величина отношения их диаметров для реализации растворимости составляет 0,85, что согласуется с правилом Юм-Розери. В зависимости от соотношения диаметров твердых сфер определялся характер фазовой диаграммы. В случае раствора Ar–Kr определение вида диаграммы состояния затруднено, так как величина соотношения, равная 0,94, находится на границе интервалов фазовых диаграмм с ограниченной и неограниченной растворимостью.

В экспериментальных работах расслоения аргон-криптоновых растворов не наблюдалось. Неограниченная растворимость сплавов Ar–Kr была определена в температурной области 80–120 К методом измерения упругости пара [5]. Ниже критической температуры, в интервале 12–41 К, измерена теплоемкость эквимольной смеси аргон–криптон. Доказательство фазового рас-

слоения не было найдено, причем раствор выдерживался при температуре 12 К порядка 10 ч [8]. В структурных исследованиях твердых смесей Ag–Kг [9,10] распад на исходные компоненты зафиксирован не был. Обе работы выполнены на сконденсированных при гелиевой температуре образцах Ag–Kг. Обоснование формирования непрерывного ряда растворов получено на основании характера зависимости параметра решетки твердых смесей от состава, которая удовлетворительно согласуется с теорией Пригожина. Однако достоверность вывода не подтверждалась достаточным экспериментальным материалом. В работе [9] изучены образцы шести различных составов, а в [10] — трех. Отсутствие распада в работе [9] автор обосновывал низкой мобильностью атомов и не полной гомогенностью образца.

Неограниченная растворимость аргон-криптонового сплава была поставлена под сомнение в исследовании диффузного и брегговского рассеяния нейтронов от поликристаллических образцов при 46 К [11]. Детальный анализ проведен для сплавов состава 10 и 90 мол.% Ag. В смесях на основе Ag наблюдалась картина «идеального» твердого раствора, присутствие Ag микрокластеров было определено в образцах с преобладающим содержанием Kг. Расчеты подтверждали, что энергия системы увеличивается, если атомные комплексы Ag диссоциируют. Анализ особенностей диффузного рассеяния и математическое моделирование привели к выводу о неполной растворимости, что не согласуется с предыдущими структурными данными о растворимости во всех пропорциях.

Структурные работы однозначно свидетельствовали о реализации в растворах Ag–Kг ГЦК решетки. Известно, что для кристаллов чистых инертных газов расчеты предсказывают ГПУ решетку, тогда как экспериментально реализуется ГЦК решетка (за исключением гелия) [1]. ГЦК-ГПУ проблема может возникать в примесных кристаллах отвердевших инертных газов. Согласно данным рентгеноструктурных исследований [12,13], ГПУ фазу Ag стабилизировали малые добавки молекулярной примеси. Сведения о сосуществовании ГЦК и ГПУ фаз получены при исследовании свободных смешанных кластеров Ag–Kг [14]. Как показывает проведенный анализ литературных данных, требования термодинамики и экспериментальные данные оставляют открытым вопрос стабильности твердых бинарных растворов аргон–криптон. Однозначно ответить на этот вопрос позволили бы прямые структурные исследования твердых аргон-криптоновых смесей.

Методика эксперимента

Структура сплавов Ag–Kг исследовалась трансмиссионным методом (THEED) в электронографе ЭГ-100А, оборудованном гелиевым криостатом, в температурном интервале 5–44 К. Образцы готовились *in situ* конденса-

цией газовых смесей на подложку. Изучение смешанных бинарных кристаллических систем предъявляет повышенные требования к морфологии образцов. Дело в том, что несогласованность результатов может быть обусловлена как характером распределения компонентов смеси, так и степенью дисперсности сплавов.

Особое внимание в данной работе уделено получению регулярного раствора [15,16], решеточная модель которого предполагает случайное распределение частиц в решетке с координационным числом 12 для ГЦК. Термодинамические подходы определяют регулярный раствор как такой, для которого энтропия смешивания равна энтропии идеального раствора. Реализации случайного распределения компонентов смеси способствовали следующие условия приготовления образцов.

Газообразная смесь готовилась при комнатной температуре для обеспечения хорошей однородности. Давление в смесительном баллоне не превышало 12–15 мм рт. ст. Конденсация газовой фазы осуществлялась с малой скоростью, что исключало фракционирование атомов компонентов в потоке. Рост образца происходил при достаточно низких температурах, что обеспечивает близость значений конденсации к единице для обоих компонентов и сохраняет соответствие состава сплава составу осаждаемой газовой смеси.

Приготовление образцов и методика электронографирования подробно описаны ранее [17]. Отметим лишь важные особенности, непосредственно относящиеся к данной работе. Суммарное количество примесей в газообразных Ag и Kг не превышает 0,01 %. Состав газовой смеси определялся по разнице парциальных давлений. Погрешность определения концентрации смесей не превышала 0,1 %. Конденсация производилась при температурах 5 и 20 К на подложку, состоящую из совмещенных поликристаллической алюминиевой и аморфной угольной подложек. Использование Al пленки-подложки в качестве внутреннего эталона обеспечивает относительную погрешность измерения параметра решетки 0,1%, угольная подложка вследствие отсутствия собственных рефлексов необходима при анализе интенсивности. Относительная ошибка при измерении интенсивности составляет 7–10 %. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0,25$ К. Электронографирование образцов проводилось как непосредственно после их приготовления при заданной температуре, так и в процессе последующего нагрева до температуры сублимации.

Результаты

Конденсация газовой смеси Ag–Kг на Al и углеродную подложки при температуре 20 К приводила к формированию поликристаллических образцов во всем интервале взаимных концентраций. Дифракционные картины не имели признаков текстуры. Типичные диф-

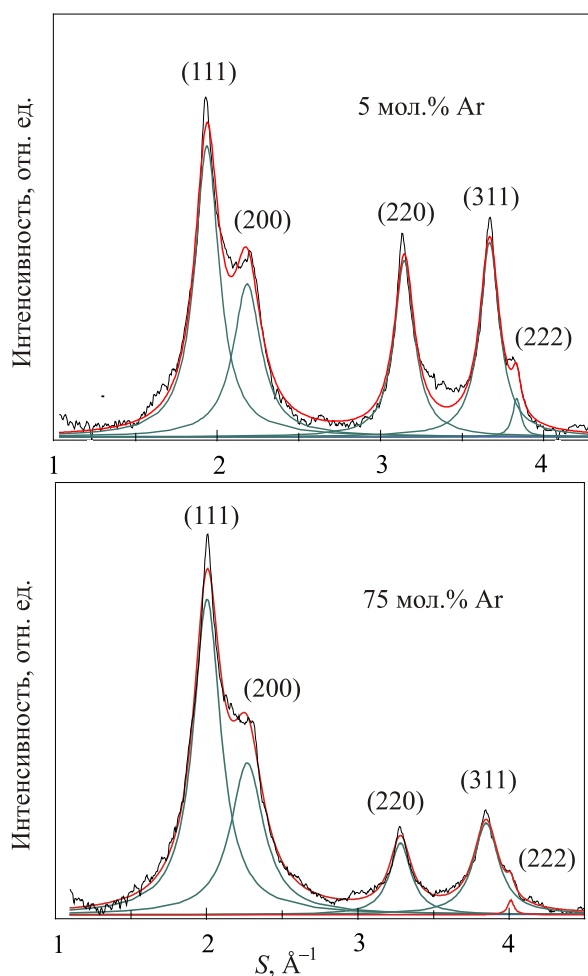


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Дифрактограммы, соответствующие сплавам Ag–Kr с 5 и 75 мол.% Ag при $T = 20$ К; S — вектор дифракции.

рактограммы твердых смесей Ag–Kr с преобладающим содержанием Kr и на основе Ag представлены на рис. 1. Для всех составов электронограммы сплавов Ag–Kr имели единую систему линий и были идентичны дифрактограммам ГЦК чистых компонентов, как по взаимному расположению максимумов, так и по их относительной интенсивности. Соответствующее распределение интенсивности в основных чертах укладывается в описание кубической модификации.

Расчет геометрии электронограмм дополнен анализом формы дифракционных отражений. Проведена аппроксимация дифракционных профилей функциями Лоренца и Гаусса. Как видно на рис. 1, распределение интенсивностей дифракционных пиков аппроксимируется функцией Лоренца. Показано, что в этом случае расхождение между экспериментальной и модельной кривыми минимально и составляет около 5%. Кривые Гаусса давали меньшую точность (около 12%) при сохранении положения максимумов. Гауссов профиль является хорошей аппроксимацией для идеального кристалла, но, вероятно, не пригоден для сплавов. Аппроксимация функцией Ло-

ренца экспериментального распределения интенсивности дифракционных отражений, как было показано Гинье [18], применима в случае достаточно неоднородного распределения межатомных расстояний. Модуляция межплоскостных расстояний может быть обусловлена наличием микронапряжений в кристаллической решетке.

Проведенный анализ показал, что все наблюдавшиеся дифракционные отражения от сплава Ag–Kr соответствуют ГЦК фазе с параметрами решетки, соответствующими фазовому составу. Проанализированы возможности реализации ГПУ структуры. При структурных исследованиях кристаллов инертных газов в ряде случаев наблюдались дополнительные дифракционные отражения, одно из которых совпадало с рефлексом (100) ГПУ решетки [19]. Однако в этом случае ГПУ фаза не может рассматриваться, так как отсутствует третий характерный максимум, который и подтверждает гексагональную симметрию. Дополнительные рефлексы, как было показано в работе [20], возникают в ГЦК решетке в результате вторичной дифракции на границах двойников.

В настоящей работе на электронограммах чистых компонентов в ряде случаев зафиксирован дополнительный максимум внутри кольца (111) с межплоскостным расстоянием $3,43$ Å (рис. 2). Но в сплавах Ag–Kr отражения, обусловленные дифракцией на границах двойников, обнаружены не были. Отсутствие двойниковых дефектов упаковки подтверждалось симметрией дифракционных максимумов. Для определения деформационных дефектов упаковки проведен анализ, основанный на расчете смещений пиков (111) и (200) ГЦК фазы относительно их эталонного положения, определяемого по положению рефлекса (311). При наличии дефектов упаковки должна происходить сдвигка максимумов (111) и (200) навстречу друг другу [21]. Проведенный расчет показал отсутствие дефектов упаковки во всем концентрационном интервале.

При анализе дифракционных картин дополнительных фаз или признаков распада не обнаружено во всей области взаимных концентраций. Однако видимость отсутствия двухфазности не является несомненным доказатель-

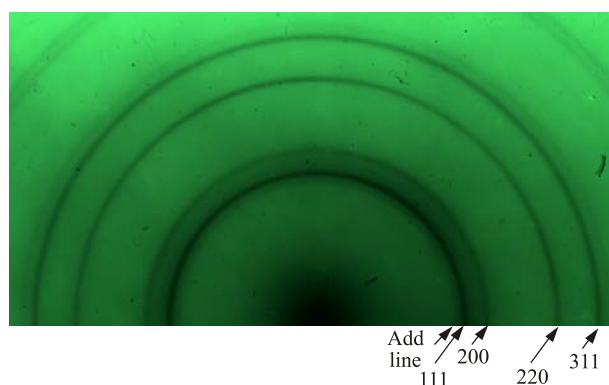


Рис. 2. Электронограмма Kr при 20 К.

ством растворимости. Необходимый критерий при определении областей растворимости — концентрационная зависимость параметра решетки. На рис. 3 приведены экспериментально определенные зависимости параметра ГЦК решетки твердой смеси Ag–Kг от состава при 20 К. Как видно на рисунке, параметр решетки непрерывно изменяется в зависимости от состава. Экспериментальные значения хорошо укладываются на кривую, которая отклоняется вверх от прямой, соответствующей правилу Вегарда, и не противоречит модели Пригожина. Отклонение от линейного характера максимально в эквимолярной области. Особенности эквимолярной области исследованы дополнительно и будут обсуждены далее. Линейная зависимость параметра решетки от концентрации обычно трактуется в пользу формирования твердого раствора. Следует отметить, что в данной системе Ag–Kг отсутствуют обстоятельства, осложняющие определение растворимости, а именно близость значений параметров решетки чистых компонентов, которая затрудняет разрешение деформационных отражений в случае распада, а также значительное различие в величинах атомных амплитуд рассеяния. В присутствии сильных дифракционных рефлексов возможна потеря более слабых. Для кристаллов Kг и Ag отличие в 3 раза значений атомных амплитуд рассеяния в решетке ГЦК для рефлекса (111) позволяет наблюдать дифракционную картину полностью и устраняет эффект невидимости слабого отражения в присутствии сильного. Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу неограниченной растворимости. В связи с чем представлялось необходимым получение более полной информации о морфологии раствора.

Существование микронапряжений в кубической решетке сплавов Ag–Kг следовало из результатов аппрок-

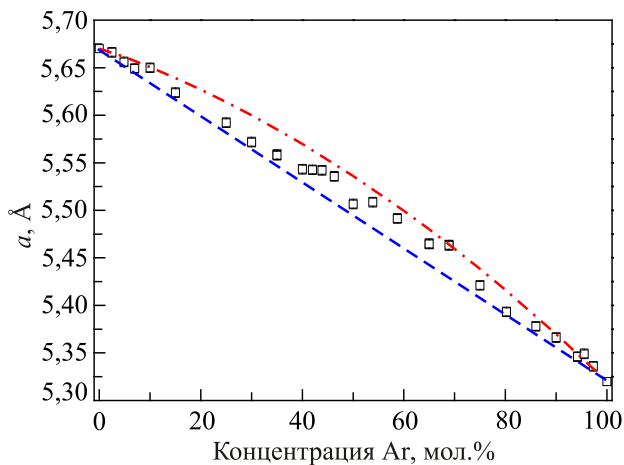


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра ГЦК решетки сплава Ag–Kг при 20 К, $T_{\text{cond}} = 20$ К. Штриховая прямая соответствует правилу Вегарда для растворов с неограниченной растворимостью. Штрихпунктирная кривая соответствует теории Пригожина. a — параметр ГЦК решетки.

симации профилей дифракционных линий функцией Лоренца. Зависимость величины микронапряжения от состава образца может быть получена при анализе полуширины дифракционных максимумов. Поскольку нами установлено, что в сплавах Ag–Kг отсутствуют дефекты упаковки и двойники, можно предполагать, что только микронапряжениями и размерами зерна определяется полуширина дифракционной линии. Можно провести качественную оценку влияния обоих факторов на морфологию раствора, определив уширение линий на дифрактограммах. С этой целью воспользуемся формулой для отношения полуширин линий β_1 и β_2 [21]:

$$\frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} \leq \frac{\beta_2}{\beta_1} \leq \frac{\text{tg } \vartheta_2}{\text{tg } \vartheta_1},$$

где ϑ_1 и ϑ_2 — углы Брега линий 1 и 2.

Если $\beta_2/\beta_1 = \text{tg } \vartheta_2/\text{tg } \vartheta_1$, то изменение полуширины вызвано микронапряжениями, а в случае $\cos \vartheta_1/\cos \vartheta_2 = \beta_2/\beta_1$ — дисперсностью. Экспериментально установлено, что увеличение примесного компонента сопровождается изменением полуширины отражений. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость полуширин линии (111) в интервалах 0–25 мол.% Ag и 75–100 мол.% Ag. В области 30–70 мол.% Ag зависимость не наблюдалась. Как видно на рис. 4, в матрице криптона увеличение полуширины наблюдается при росте концентрации аргона до 10 мол.%, при дальнейшем допировании аргоном уширения линий не происходит. Введение атомов криптона в решетку аргона приводит к практически линейному росту полуширины максимумов. Расчет показал, что величина отношений полуширин превышает величину отношения косинусов. Увеличение примесного компонента в растворе приводило к росту отношений полуширин, что, скорее всего, обусловлено нарастанием микронапряжений. Этот процесс происходит интенсивнее в растворах с преоблада-

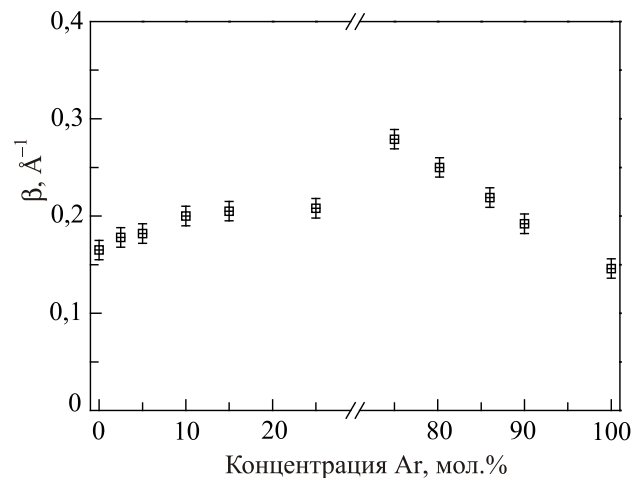


Рис. 4. Концентрационная зависимость полуширины линии (111) при 20 К, $T_{\text{cond}} = 20$ К; β — полуширина линии.

нием аргона. Существование и нарастание микронапряжения ставит вопрос о стабильности раствора.

Утверждение о неограниченной растворимости в структурных работах [9,10] находится в противоречии с их результатами отжига, при котором с повышением температуры образца эквимольного состава происходило уширение дифракционных линий. Известно, что рекристаллизационные процессы в однофазных образцах сопровождаются уменьшением полуширин дифракционных отражений, которое является следствием снятия напряжений в решетке, и укрупнением зерна, что приводит к появлению более четкой картины с узкими дифракционными линиями.

Дополнительная информация о структуре растворов Ag–Kr может быть получена при анализе особенностей протекания рекристаллизационных процессов. Отжиг проведен как для низкотемпературных образцов (температура конденсации 5 К), так и высокотемпературных (температура конденсации 20 К). Характер рекристаллизационных процессов определялся составом образцов. Нагрев сплавов с преобладанием криптона (0–45 мол.% Ag) соответствовал картине отжига однофазных сплавов. С повышением температуры происходило характерное для рекристаллизационных процессов постепенное обострение дифракционных максимумов и завершалось сублимацией образца. Температура сублимации раствора определяется составом. Присутствие аргона в матрице криптона понижает температуру сублимации, так как ослабляет взаимодействие между частицами, в то время как криптон в матрице аргона повышает ее. Параметры центрального взаимодействия парного потенциала Леннард-Джонса составляют 164 К для Kr и 119,8 К для Ag [1]. Температура сублимации чистого Ag составляла 30–32 К, чистого Kr — 42–44 К.

В растворах на основе аргона (75–100 мол.% Ag) нагрев как высокотемпературных, так и низкотемпературных образцов приводил к сужению пиков, начиная с 25 К. При достижении 35 К и выше изменялось значение параметра решетки. Единой системе максимумов на дифрактограмме соответствовал параметр решетки чистого криптона. В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний и параметра решетки высокотемпературного сплава состава 80,2 мол.% Ag, нагретого до 38 К. Согласно полученным данным, отжиг растворов в концентрационной области 75–100 мол.% Ag приводил к сублимации аргона при температуре выше 35 К и на подложке оставался криптон.

Другой характер отжига растворов наблюдался в концентрационной области 50–75 мол.% Ag. При повышении температуры до 28 К дифракционные картины свидетельствовали о процессах рекристаллизации: одна система острых дифракционных отражений ГЦК решетки с соответствующим составу параметром. В интервале температур 28–30 К происходило сильное размытие

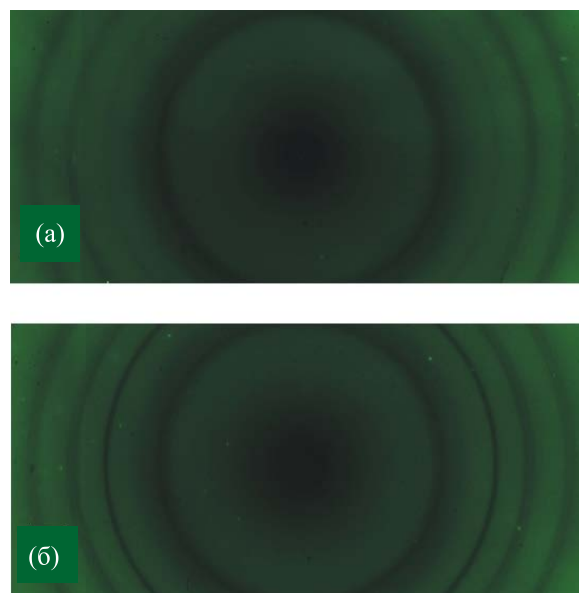


Рис. 5. Электронограммы, соответствующие сплаву Ag–Kr состава 54 мол.% Ag на алюминиевой подложке при температурах 29 К (а); 34 К (б). Температура конденсации смеси 5 К.

линий практически до гало. При достижении 33–34 К электронограммы представляли собой две системы дифракционных максимумов. Иллюстрация этого явления представлена на рис. 5. Как видно из электронограмм низкотемпературного сплава Ag–Kr с содержанием 54 мол.% Ag, при нагреве до температуры 29 К произошел распад. Размытие линий препятствует точному определению параметров решетки. Отжиг высокотемпературных растворов в интервале концентраций 50–70 мол.% Ag носил такой же характер. При отжиге распавшегося раствора состава 68,9 мол.% Ag установлены образовавшиеся фазы. Одна из которых, как показывает расчет, соответствует Kr, а вторая фаза — раствору Ag–Kr предельной концентрации. Вычисленные межплоскостные расстояния и параметры решетки фаз, полученных в результате отжига высокотемпературного раствора состава 68,9 мол.% Ag, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения межплоскостных расстояний в образцах Ag–Kr при 38 К. Температура приготовления смеси 20 К, a — параметр решетки

hkl	Межплоскостное расстояние d , Å	
	68,9 мол.% Ag	80,2 мол.% Ag
(111)	3,27127	3,27117
(111)	3,10911	–
(200)	2,84823	2,84857
(200)	2,74264	–
(311)	1,71029	1,71421
(311)	1,64309	–
a , Å	5,676 (Kr) 5,44 (Ag–Kr)	5,683

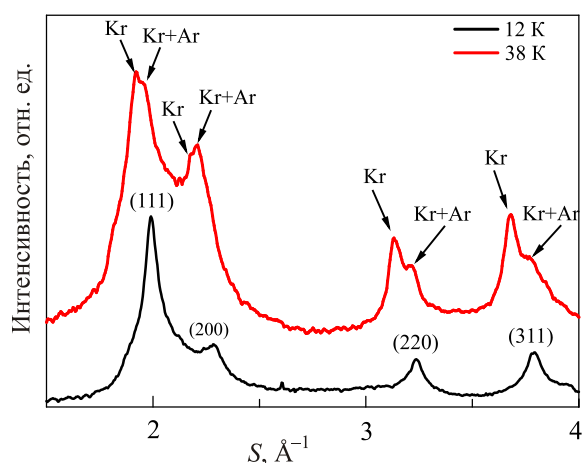


Рис. 6. Дифракционные картины, иллюстрирующие изменения структуры низкотемпературных сплавов 60 мол.% Ag в процессе отжига от 12 до 38 К на угольной подложке.

Значение параметра решетки $5,44 \text{ \AA}$ относится к раствору, а $5,676 \text{ \AA}$ соответствует криптону. Раствор предельной концентрации на основе аргона существует в интервале нескольких температур. Наиболее ярко картина распада наблюдалась при отжиге низкотемпературных растворов. Электронограммы растворов, приготовленных при гелиевой температуре, соответствовали высокодисперсному состоянию. В процессе отжига рост зерен начался при 12 К. Интенсивнее рекристаллизация происходила при достижении 20 К. При дальнейшем повышении температуры до 28 К единая система острых дифракционных максимумов расплывалась и при 34–35 К наблюдались две фазы. На рис. 6 приведены дифрактограммы, иллюстрирующие картину распада сплава с содержанием 60 мол.% Ag. Интервал расслоения растворов Ag–Kr (50–70 мол.% Ag) по оси концентраций расположен несимметрично и смещен в область растворов на основе аргона. Особенности протекания рекристаллизационного процесса позволили определить области существования регулярных растворов Ag–Kr.

Интересно отметить, что подобную картину распада наблюдали для металлических сплавов Cu–Ag, Co–Au [22]. Переход однофазных металлических сплавов к двухфазному состоянию происходил при нагреве, в связи с чем можно предположить качественное сходство диаграмм состояния. Фазовая диаграмма этих металлических сплавов характеризуется наличием эвтектики.

Выводы

Детально исследованы структурные характеристики регулярных растворов Ag–Kr во всем интервале взаимных концентраций в температурном интервале 5–44 К.

Установлено, что структура криоразтворен Ag–Kr соответствует ГЦК решетке.

Изучена морфология сплавов аргон–криптон. Показано, что для аппроксимации профилей дифракционных отражений преимущество имеет функция Лоренца.

Впервые исследованы области малых концентраций обоих компонентов. Данные о слабых растворах благородных атомов необходимы для теории формирования и устойчивости бинарных систем.

Рассмотрена кинетика релаксационных процессов, стимулированных отжигом образцов.

Впервые установлены области существования твердых растворов в атомарной макросистеме Ag–Kr. Определено, что в матрице криптона растворяется до 45 мол.% Ag, тогда как растворимость криптона в Ag существенно ниже и составляет около 25 мол.%.

Расслоение растворов наблюдалось в концентрационном интервале 50–70 мол.% Ag. Представленные факты являются прямым структурным доказательством ограниченной растворимости в системе Ag–Kr.

Авторы выражают благодарность М.А. Стржемечному и В.В. Данчуку за полезную дискуссию.

1. *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.), Academic Press, London (1976), Vol. 1; (1977), Vol. 2.
2. *The Physics of Cryocrystal*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, Woodbury (1997).
3. I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, Amsterdam (1957).
4. R. Heastie, *Proc. Phys. Soc.* **73**, 490 (1959).
5. B.E. Fender and G.D. Halsey, *J. Chem. Phys.* **42**, 127 (1965).
6. W. Hume-Rothery, R. E. Smallman, and C.W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys*, The Metals and Metallurgy Trust, London (1969).
7. J.L. Barrat, M. Baus, and J.P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1063, (1986).
8. B.F. Figgins, *Proc. Phys. Soc.* **72**, 732 (1960).
9. A.E. Curzon and A.J. Mascall, *J. Phys. C* **2**, 220 (1969).
10. S.I. Kovalenko, E.I. Indan, and A.A. Khudoteplaya, *Phys. Status Solidi A* **13**, 235 (1972).
11. H.M. Gilder, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2233 (1988).
12. C.S. Barrett and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **42**, 107 (1965).
13. L. Meyer, C.S. Barrett, and P. Haasen, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
14. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, А.П. Конотоп, В.Н. Самоваров *ФНТ* **40**, 1391 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1083 (2014)].
15. J.H. Hildebrand and R.L. Scott, *Regular Solutions*, Hardcover-Import (1962).
16. E.A. Guggenheim, *Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys*, Oxford, Clarendon Press (1952).
17. А.А. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик, М.И. Багацкий, *ФНТ* **43**, 1754 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1399 (2017)].

18. A. Guinier, *Theorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris (1956).
19. С.И. Коваленко, Н.Н. Багров, *ФТТ* **11**, 2724 (1969).
20. D.W. Pashley and M.S. Stowell, *Philos Mag.* **8**, 1605 (1963).
21. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ*, Изд-во Металлургия, Москва (1970).
22. S. Mader, A.S. Nowick, and H. Widmer, *Acta Metall.* **15**, 203 (1967).

Структура та властивості твердих розчинів Ar–Kr

А.О. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик

З використанням трансмісійної електронографії ретельно досліджено тверді розчини аргон–криптон в температурній області 5–44 К. Зразки готували *in situ* осадженням газоподібної суміші на підкладку при температурах 5 та 20 К. Встановлено, що структура сплавів Ar–Kr відповідає ГЦК ґратці у всій області взаємних концентрацій. В концентраційному інтервалі 50–70 мол.% Ar спостерігалось розшарування розчину на дві фази. Визначено області існування твердих розчинів аргон–криптон. Розглянуто кінетику релаксаційних процесів, сти-

мльованих відпалом зразків. На основі аналізу експериментальних даних зроблено висновок про характер діаграми станів системи Ar–Kr.

Ключові слова: криосплав, електронна дифракція, розчинність.

Structure and properties of solid solutions Ar–Kr

A.A. Solodovnik and N.S. Mysko-Krutik

Using the transmission electron diffraction technique Ar–Kr solutions were studied in the temperature range from 5 to 44 K. The samples were prepared *in situ* depositing a gaseous mixture on substrate at temperatures of 5 and 20 K. It was established that the structure of Ar–Kr alloys corresponds to fcc in the entire region of mutual concentrations. The solubility regions of solid solutions were determined. In concentration interval 50–70 mol.% Ar a phase separation into two phases was observed. The areas of existence of argon–krypton solid solutions are defined. The kinetic of relaxation processes induced by annealing of the samples are considered. The form of the phase diagram of the Ar–Kr system was deduced from an analysis of the experimental results.

Keywords: cryoalloys, electron diffraction, solubility.