

## Параметры решетки криосплавов CO<sub>2</sub>–Kr

В.В. Данчук, А.А. Солодовник, М.А. Стржемечный

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: danchuk@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 27 июля 2009 г., после переработки 3 ноября 2009 г.

С помощью метода трансмиссионной электронографии были исследованы структуры криосплавов CO<sub>2</sub>–Kr во всей области взаимных концентраций. Осаждение газообразных образцов осуществлялось из баллона, имеющего комнатную температуру, на подложки, охлажденные до 30 К. Тракт подачи был теплоизолирован от криогенных экранов. Обнаружена аномальная зависимость параметра решетки  $a$  от мольного содержания криптона  $x$  в исходной газовой смеси; в частности, на зависимости  $a(x)$  имеется участок, который в пределах ошибки можно считать минимумом. Максимальная растворимость криптона в кристалле двуокиси углерода составляет 38 мол.%, растворимость CO<sub>2</sub> в кристалле Kr мала. Совокупность экспериментальных данных дает нам основание считать, что фазовый состав как функция  $x$  имеет следующие области: 1)  $0 \leq x \leq 0,38$  — регулярный раствор Kr в CO<sub>2</sub>; 2)  $0,38 \leq x \leq 0,6$  — смесь регулярного раствора с критической концентрацией  $x_{cr} = 0,38$  и нановключений почти чистого Kr; 3)  $0,6 \leq x \leq 1$  — смесь почти чистого Kr с нановключениями раствора с  $x_{cr}$ . Предложено теоретическое объяснение аномального поведения зависимости  $a(x)$  при  $x \lesssim 20$  мол.%, основанное на кластерной модели и учитывающее три механизма взаимодействия кластеров Kr с кристаллическим окружением CO<sub>2</sub>.

За допомогою методу трансмісійної електронографії досліджено структуру криосплавів CO<sub>2</sub>–Kr в усьому інтервалі взаємних концентрацій. Осадження газоподібних зразків здійснювалось із балона, який мав кімнатну температуру, на підкладки, що були охолоджені до 30 К. Тракт подачі газової суміші було теплоізолювано від криогенних екранів. Виявлено аномальну залежність параметра ґратки  $a$  від мольного вмісту криптону  $x$  у вихідній газовій суміші; зокрема, на залежності  $a(x)$  спостерігається ділянка, яку у межах похибки можна вважати мінімумом. Максимальна розчинність криптону у кристалі двуокису вуглецю складає 38 мол.%, розчинність CO<sub>2</sub> у кристалі Kr мала. Сукупність експериментальних даних дає нам підставу стверджувати, що фазовий склад як функція концентрації криптону має такі ділянки: 1)  $0 \leq x \leq 0,38$  — регулярний розчин Kr в CO<sub>2</sub>; 2)  $0,38 \leq x \leq 0,6$  — суміш регулярного розчину з критичною концентрацією  $x_{cr} = 0,38$  та нановключень майже чистого криптону; 3)  $0,6 \leq x \leq 1$  — суміш майже чистого Kr з нановключеннями розчину з  $x_{cr}$ . Запропоновано теоретичне пояснення аномальної поведінки залежності  $a(x)$  при  $x \lesssim 20$  мол.%, яке базується на кластерній моделі та враховує три механізми взаємодії кластерів Kr з кристалічним оточенням CO<sub>2</sub>.

PACS: 61.05.J– Электронная дифракция и рассеивание;  
78.55.Kz Твердые органические материалы.

Ключевые слова: криосплавы, механизмы взаимодействия кластеров, трансмиссионная электронография.

### 1. Введение

Постоянный интерес к твердым растворам криокристаллов (криосплавов) обусловлен тем, что криокристаллы являются модельными системами [1,2], очень удобными для изучения многих базисных проблем физики кристаллов. К таким проблемам можно отнести общие закономерности динамики твердого тела, ориентационные стекла, структуры и фазовые диаграммы криосплавов, ориентационный порядок в криосплавах,

в которых одна (или обе компоненты) является молекулярной и др.

Для смесей двухатомных криокристаллов с благородными газами или с другой двухатомной компонентой имеется достаточно большой материал (см. [3–5] и ссылки в них, а также более поздние работы группы Йодля [6–9]). Значительно менее изучены сплавы CO<sub>2</sub> с благородными газами. Методом трансмиссионной электронографии была получена концентрационная зависимость параметра решетки для сплавов CO<sub>2</sub> с Ar

[10,11] и Кг [12]. Зависимость параметра ориентационного порядка  $\eta$  от состава в сплавах  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  определялась ранее в рамках относительно грубого теоретического приближения [11]. Последовательная теория восстановления параметров ориентационного порядка из структурных данных была предложена в нашей предыдущей работе [13] для чистого  $\text{CO}_2$ .

Поскольку для понимания физики ориентационного упорядочения в системе  $\text{CO}_2\text{-Kг}$  необходимо было иметь подробную зависимость параметра решетки  $a$  и интенсивностей дифракционных максимумов от концентрации криптона  $x$ , были проведены эксперименты, подобные измерениям Коваленко и Солодовник [12], однако с иными температурами подложки и газовой смеси, для большего числа концентраций и с использованием составной подложки. Последнее необходимо для точного определения интенсивности и для последующего восстановления параметров ориентационного упорядочения. В настоящей статье, однако, мы будем обсуждать только зависимость  $a(x)$ , поскольку оказалось, что ситуация значительно сложнее, чем ожидалось, и потребовалось приложить немало усилий для надежного подтверждения и трактовки обнаруженных эффектов.

Изучение структуры сплавов  $\text{CO}_2\text{-Kг}$  в предположительно двухфазной области сильно осложняется тем, что чистые компоненты и их сплавы имеют очень близкие параметры решетки кубической сингонии. Однако, с другой стороны, этот факт дает больше надежды получить достаточно однородные твердые растворы.

Напомним, что в твердой фазе  $\text{CO}_2$  центры масс молекул (линейных и симметричных) локализованы в узлах ГЦК решетки, а их оси направлены вдоль пространственных диагоналей куба (пространственная группа  $Pa\bar{3}$ ). Эта структура стабильна во всей области существования твердой фазы; сохранение ориентационного порядка вплоть до точки плавления обусловлено сильным анизотропным взаимодействием между молекулами.

Статья имеет такую структуру: в следующем разделе излагаются детали экспериментальной методики, затем приводятся экспериментальные факты, которые с использованием новых теоретических соображений обсуждаются в заключительной части работы.

## 2. Методика эксперимента

Структура твердых смесей  $\text{CO}_2\text{-Kг}$  изучалась методом трансмиссионной электронографии с применением гелиевого криостата. Используемая методика была детально изложена ранее [13]. Ниже излагаются основные особенности проведения эксперимента, необходимые для понимания представленной работы. Образцы готовились *in situ* методом осаждения из газовой

фазы на двусоставную подложку (охлажденную до 30 К), состоящую из граничащих пленок аморфного углерода и поликристаллического алюминия. Использование внутреннего эталона (пленка алюминия) в условиях фотографического метода обеспечивает высокую точность измерения параметра решетки  $a$ . Соответствующая относительная погрешность измерения  $a$  обычно составляла не более 0,1%. Пленка углерода служила для получения точных значений интегральных интенсивностей, поскольку в отличие от алюминия здесь отсутствуют перекрытия дифракционных максимумов от образца и подложки. В работе использовались газы  $\text{CO}_2$  и Кг чистотой не менее 99,99%. Температура конденсации  $T = 30$  К была выбрана исходя из следующих соображений. Поскольку конечной целью исследования было изучение ориентационного упорядочения в этих сплавах, представлялось необходимым расширение области существования твердых растворов. Известно, что при конденсации из газовой фазы понижение температуры осаждения образца является эффективным способом увеличения растворимости. Согласно [12], при температуре осаждения 40 К раствор  $\text{CO}_2\text{-Kг}$  формируется при содержании криптона не выше 30 мол.%. Дополнительным аргументом в пользу выбранного нами значения температуры осаждения являлись наши результаты [13] по температурной зависимости ориентационного параметра порядка чистого  $\text{CO}_2$ , согласно которым при температуре ниже 30 К наблюдались особенности в поведении ориентационных параметров порядка. Для реализации максимально равновесных состояний раствора температура осаждаемой газовой смеси, в отличие от работы [12], была комнатной. Выбор температуры газовой смеси был продиктован следующими соображениями. При исследовании структур твердых закиси азота и двуокиси углерода [14] нами была обнаружена чувствительность структурных характеристик образца (вплоть до аморфизации) к понижению температуры осаждаемого газа до азотной и ниже. Предполагалось, что данный эффект может быть обусловлен возможной кластеризацией газа при его транспортировке к подложке. С целью получения, по возможности, более гомогенного раствора тракт подачи газа был термически изолирован от азотной емкости, а температура осаждаемого газа на входе в тракт была комнатной. Перед осаждением подложка в течение нескольких минут выдерживалась при температуре 30 К, затем проводилась конденсация газообразных смесей, в которых содержание криптона  $x$  варьировалось от 0 до 100 мол.%. Состав смеси определялся по парциальным давлениям компонентов (суммарное давление не превышало 20 мм рт.ст.), измерявшихся с помощью масляного манометра. Погрешность определения  $x$  не превышала 0,1%. Поскольку температура в тракте подачи газа была высокой, практически исключалась конденсация

газа на внутренней поверхности тракта; с другой стороны, низкая температура подложки (30 К) обеспечивала коэффициент прилипания, близкий к 1. Все это дает основания считать состав конденсата минимально отличающимся от состава газовой смеси. С целью минимизации радиационного воздействия пучка на образец использовался цилиндр Фарадея, который перекрывал электронный пучок в процессе температурной стабилизации, обеспечивая дополнительный контроль стабильности потока электронов. Полученные фотоснимки анализировались на компараторе ИЗА-2. Температура образцов варьировалась при помощи нагревателя постоянного тока при постоянном давлении паров гелия. Измерение температуры проводилось термометром, который находился в хорошем термическом контакте с подложкой. Погрешность в измерении температуры не превышала  $\pm 0,25$  К.

### 3. Результаты

Твердые растворы  $\text{CO}_2\text{-Kr}$ , полученные при  $T = 30$  К, во всем концентрационном интервале представляли собой поликристаллические образцы без признаков текстуры, о чем свидетельствует однородность распределения интенсивности вдоль дифракционного кольца (см. рис. 1). Отсутствие предпочтительной ориентации подтверждалось и тем фактом, что распределение интенсивности вдоль дифракционного кольца оставалось однородным при повороте образца относительно горизонтальной оси плоскости подложки. Со стороны малых концентраций криптона на дифракционных картинах наблюдалась единая система отражений, где наряду с регулярными линиями присутствовали сверхструктурные рефлексы, присущие  $\text{Pa}\bar{3}$  структуре. В образцах с преобладающим содержанием криптона отражения соответствовали ГЦК решетке. На рис. 1 представлены типичные электронограммы твердых смесей составов, указанных в подписи. Отметим, что с ростом содержания Kr в образцах, богатых  $\text{CO}_2$ , на-

блюдалось систематическое уменьшение относительных интенсивностей сверхструктурных рефлексов.

Для определения параметра решетки  $a$  твердых смесей  $\text{CO}_2\text{-Kr}$  использовались образцы, выдержанные при температуре 30 К не менее пяти минут. Соответствующие результаты представлены на рис. 2. Как видно, одной из особенностей этих сплавов является достаточно сложный характер концентрационной зависимости решеточного параметра, что говорит о крайней неидеальности этих твердых растворов. При увеличении содержания криптона до 8 мол.% наблюдается резкий рост параметра решетки, что можно объяснить причинами, изложенными в следующем разделе. Дальнейший рост содержания Kr в растворе приводит к неожиданному эффекту. В области от 8 до 20 мол.% рост параметра решетки резко замедляется и даже наблюдается поведение, которое можно трактовать как неглубокий минимум. Вероятно, подобное поведение было зафиксировано и в работе [12], где на концентрационной зависимости решеточного параметра растворов  $\text{CO}_2\text{-Kr}$ , сформированных при 40 К, заметно отклонение от прямой в области 5–15 мол.% Kr. Природа поведения параметра решетки при  $x \leq 0,15$  обсуждается в следующем разделе. В растворах с содержанием криптона 20–38 мол.% также происходит линейный рост параметра решетки, однако со значительно меньшим углом наклона, чем до 8 мол.%. При концентрациях Kr в интервале от 38 до 60 мол.% параметр решетки в пределах погрешности не меняется. Дальнейшее увеличение ( $x \geq 65$  мол.%) содержания криптона в газовой смеси приводит уже к формированию образцов со структурой (ГЦК) и параметром решетки, характерными для Kr; в этом интервале изменения параметра решетки также не наблюдалось.

В пределах обеих областей неизменных значений параметра решетки, где мы ожидали фазовый распад твердых смесей, мы не смогли надежно наблюдать две системы отражений. Единственным исключением является электронограмма раствора с  $x = 65,1$  мол.%, на

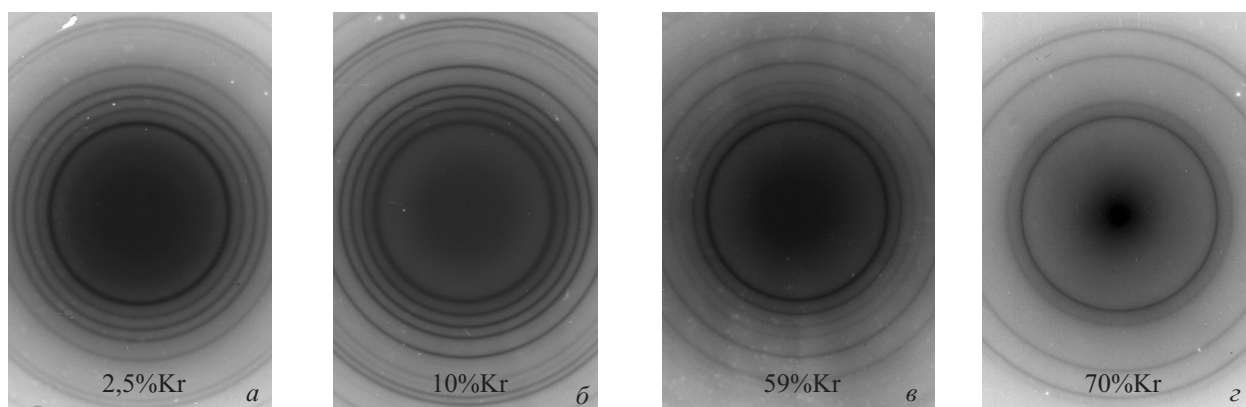


Рис. 1. Электронограммы твердых смесей  $\text{CO}_2\text{-Kr}$  на подложке из аморфного углерода при  $T = 30$  К: 2,5 мол.% Kr (а); 10 мол.% Kr (б); 59 мол.% Kr (в); 70 мол.% Kr (з).

которой невооруженным глазом можно различить сверхструктурную линию 210 (соответствующее значение  $a$  на рис. 2 отмечено звездочкой); денситометрия этой линии однозначно не выявляет. В этих областях также не удалось зарегистрировать таких изменений формы линий, которые бы однозначно и явно свидетельствовали о сосуществовании двух фаз. Однако наличие единой системы отражений не всегда является доказательством образования однородного твердого раствора. В случае выпадения малого количества одной из фаз в виде нановключений, при значительном различии суммы атомных амплитуд рассеяния компонентов, а также при малом различии их решеточных параметров, трудно судить о распаде, опираясь только на факт наличия или отсутствия двух систем дифракционных отражений. Одним из критериев растворимости может служить концентрационная зависимость решеточного параметра твердой смеси. Непрерывное изменение параметра решетки  $a$  с составом свидетельствует о формировании твердого раствора замещения, отсутствие же реакции параметра решетки на вариацию концентрации является одним из критериев распада криосплавов.

Исходя из приведенных выше фактов и изложенных ниже соображений мы заключаем, что при  $x \leq 0,38$  мы имеем дело с твердым раствором, а 38 мол.% Кг является критической концентрацией, выше которой происходит фазовый распад. Как и предполагалось, понижение температуры конденсации привело к расширению интервала концентраций, где существует раствор, на величину около 10% по сравнению с результатами высокотемпературного (40 К) осаждения [12]. У смесей с

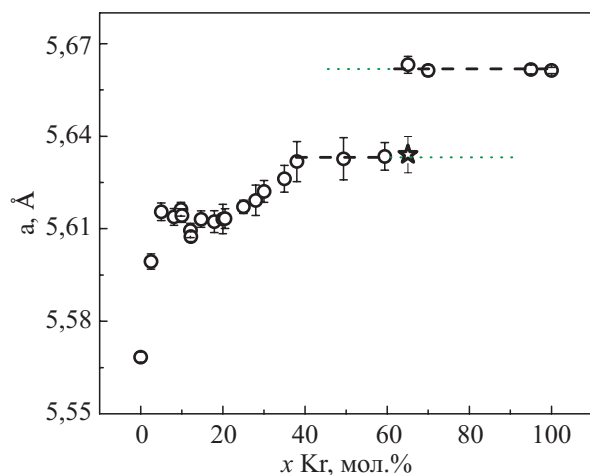


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра решетки  $a$  криосплавов  $\text{CO}_2\text{-Кг}$ ,  $T = 30$  К. Звездочкой отмечено значение  $a$ , рассчитанное по положению дифракционного кольца, которое фиксировалось визуально (см. также текст). Значения  $a$  рассчитывались по трем самым интенсивным рефлексам; указанная на рисунке погрешность определялась как среднее отклонение.

преобладающим содержанием криптона (более 65 мол.%) параметр решетки  $a$  оставался практически неизменным, что дает основание утверждать, что в распавшихся фазах взаимная концентрация не менялась и растворимость двуокиси углерода в решетке криптона была малой.

В качестве аргументов в пользу предложенной морфологии «невидимых» фаз в области распада приведем следующие наблюдения. Для области  $0,38 \leq x \leq 0,60$ , где мы ожидали фазовый распад твердой смеси, разрешение дифракционных картин на две системы (ГЦК и  $\text{Pa}\bar{3}$ ) практически невозможно, так как различие решеточных параметров указанных фаз порядка  $0,02 \text{ \AA}$ . Отметим, однако, что все регулярные линии при концентрациях  $0,38 \leq x \leq 0,60$  заметно уширены по сравнению с малыми концентрациями (см. рис. 3). Наблюдаемое уширение не дает возможности произвести разделение сосуществующих фаз, но наводит на мысль, что достаточно большой вклад в уширение дают кристаллиты малых размеров почти чистого криптона. В пользу наноскопичности «невидимой» фазы критического твердого раствора для области  $x > 0,7$ , где присутствовали только отражения ГЦК структуры почти чистого криптона, имеются более явные свидетельства. При нагреве до 42–44 К подавляющая часть криптона сублимировала и все указанные отражения исчезали, но новых не появлялось. При дальнейшем незначительном нагреве до 50 К постепенно формировалась кристаллическая фаза  $\text{CO}_2$ , в которой слабые, но четкие рефлексы модификации  $\text{Pa}\bar{3}$  появлялись на фоне достаточно интенсивного гало, которое свидетельствовало о нанокристалличности или аморфности оставшейся на подложке двуокиси углерода.

Таким образом, физическая картина нам представляется следующей. При  $x \geq 0,38$  из твердого раствора (фаза 1 с концентрацией около 38 мол.%) начинает выпадать фаза почти чистого криптона (фаза 2). По-

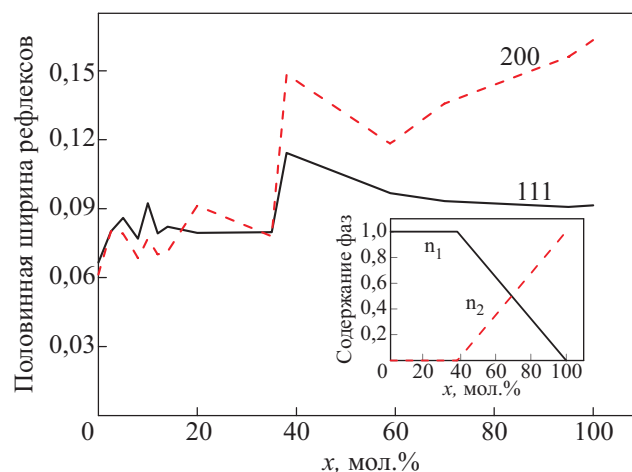


Рис. 3. Зависимость полуширин рефлексов 111 и 200 от концентрации криптона. Вставка: содержание фаз  $n$  в смесях.

сколькx различие мольных объемов этих двух фаз незначительно, термодинамическая сила оказывается неспособной переместить атомы криптона на относительно большие расстояния для образования макроскопических включений фазы 2, которые можно было бы регистрировать используемым методом. При достаточно больших  $x$  (более 70 мол.%) ситуация инверсируется, и фаза 1 выпадает в виде включений, размер которых уменьшается с ростом  $x$ . Зависимость от  $x$  половинных ширин самых интенсивных отражений (111) и (200), приведенных на рис. 3, не противоречит сформулированной выше концепции. При значениях  $x > x_{cr}$ , где  $x_{cr} = 0,38$ , соответствующих интенсивному фазовому распаду, обе кривые демонстрируют существенное увеличение ширины линий.

Принимая во внимание предложенный сценарий, можно определить содержание  $n_1$  фазы твердого раствора с концентрацией криптона  $x_1$  (которая не может превышать 0,38) и фазы чистого криптона  $n_2$  с концентрацией  $x_2 = 1$ . Общая концентрация криптона  $x$  включает криптон в обеих фазах:

$$x = n_1 x_1 + 1 \cdot n_2. \quad (1)$$

Используя очевидное равенство ( $n_1 + n_2 = 1$ ), получаем

$$n_1 = (1 - x) / (1 - x_1), \quad (2)$$

из чего следует, что для  $x \leq x_{cr}$   $x_1 = x$  и  $n_1 = 1$ , а для  $x \geq x_{cr}$   $x_1 = x_{cr}$  и

$$n_1 = (1 - x) / (1 - x_{cr}). \quad (3)$$

Физически значимый ответ иллюстрируется для наглядности на вставке рис. 3.

#### 4. Теоретические соображения

При достаточно малой концентрации одного из компонентов (Kг) можно рассматривать его распределение в матрице другого компонента (CO<sub>2</sub>) в рамках так называемого кластерного подхода [15], предложенного для описания вращательных уровней ортокластеров твердого водорода с числом частиц в кластере не более трех. Поскольку посадка смесей производилась из высокой (комнатной) температуры, термодинамика упрощается ( $T \rightarrow \infty$ ) и хорошим приближением является случайное распределение примеси (Kг). Концентрация уединенных примесей  $c_{1r}$  и уединенных пар примесей  $c_{2r}$  даются соответствующими выражениями:

$$c_{1r} = x(1 - x)^2, \quad (4)$$

$$c_{2r} = 6x^2(1 - x)^3, \quad (5)$$

где  $x$  — концентрация примеси в осаждаемой смеси. Подчеркнем, что в приближении случайного распределения эти формулы являются точными. Эффективная

концентрация тройных кластеров  $\bar{c}_{3r}$  определяется из соотношения

$$x = c_{1r} + 2c_{2r} + 3\bar{c}_{3r}, \quad (6)$$

которое отражает постулат, что все примеси находятся в кластерах с числом частиц примеси не более 3. Иными словами,  $3\bar{c}_{3r} \equiv \sum_{p \geq 3} p c_{pr}$ , где  $c_{pr}$  — точное значение концентрации кластеров с числом частиц, равным  $p$ . Это означает, что все примеси, входящие в кластеры с числом частиц более двух, учитываются только эффективным образом. Вклад крупных кластеров, выраженный на одну примесь, не сильно зависит от числа частиц в кластере. Концентрации кластеров как функция общей мольной концентрации примеси  $x$  показаны на рис. 4. Видно, что концентрации уединенных и парных кластеров растут с увеличением  $x$ , достигают соответствующих максимумов (одиночные при 7,7%, а парные при 10%), а затем начинают уменьшаться, причем число парных кластеров остается меньше числа одиночек. Число тройных кластеров сравнивается с числом парных кластеров при  $x \simeq 7\%$  и одиночек при  $x \simeq 12\%$ . Это означает, что объяснение немоной зависимости  $a(x)$  в районе 10–15% (см. рис. 2) нельзя проводить без хотя бы грубого учета тройных кластеров.

Рассмотрим качественную феноменологическую теорию, основанную на идее кластеров Kг в матрице CO<sub>2</sub>. Заметим, что значение межчастичного расстояния 4,005 Å, которое соответствует наибольшему значению параметра решетки 5,6636 Å (см. рис. 2), заметно меньше расстояния  $R_{min} = 4,277$  Å минимума энергии взаимодействия, оцененного из значений [1] леннарджонсоновских параметров  $\sigma$  для CO<sub>2</sub> и Kг. Это означает, что взаимодействие CO<sub>2</sub>-Kг является отталкивательным. Поэтому молекулы CO<sub>2</sub> в первой координационной сфере примеси Kг испытывают «выталки-

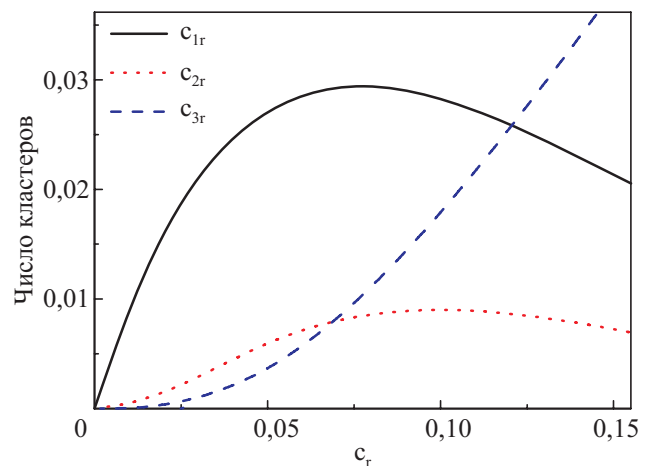


Рис. 4. Зависимость относительного числа кластеров от общей концентрации примеси замещения  $c_r$  в трехчастичном приближении.

вающее» воздействие и несколько сдвигаются от примеси, что ведет к увеличению среднего параметра решетки. Кроме того, имеется другой механизм выталкивания, обязанный «исчезновению» анизотропного взаимодействия при замене соседа атомом криптона. Совместное действие этих двух механизмов при учете только одиночных примесей («кластеров» из одной молекулы) описывается выражением

$$a(x) - a(0) = \Delta a(0)x. \quad (7)$$

где  $x$  — концентрация криптона;  $a(x)$  — параметр решетки как функция  $x$ , а  $\Delta$  — относительное увеличение параметра решетки на единицу концентрации. Оценка с использованием данных для  $x=0$  и  $x=0,025$  дает  $\Delta \simeq 0,264$ . Заметим, что для регулярных растворов Ag в CO<sub>2</sub> первый механизм имеет другой знак, противодействуя второму, в результате чего (см. [10]) соответствующая величина  $\Delta$  оказывается почти в пять раз меньше ( $\Delta_{Ag} \simeq 0,054$ ).

С учетом того факта, что число ближайших соседей  $N_n$  в кластере из  $n$  частиц составляет  $N_n = 12, 18, 22$  соответственно для  $n = 1, 2, 3$ , получаем для «эффективности»  $\Delta_n$  на частицу из кластера типа  $n$  соответственно  $\Delta$ ,  $3\Delta/4$  и  $11\Delta/18$ . Для дальнейшего расчета использовали соотношение

$$a(x)/a_0 - 1 = \sum_{p=1,2,3} \Delta_p c_p(x) \quad (8)$$

и выражения (4)–(6). На рис. 5 показаны зависимости среднего параметра решетки с учетом только одиночек, одиночек с парами и всех трех типов кластеров. Таким образом, эффект выполаживания зависимости  $a(x)$  можно качественно объяснить в рамках рассмотренной выше кластерной модели с использованием результирующего механизма расталкивания.

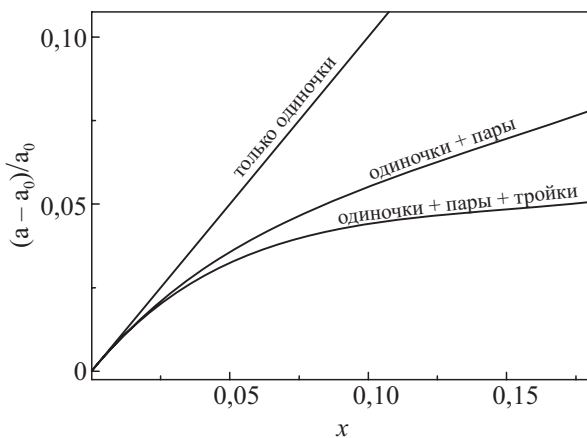


Рис. 5. Теоретическая зависимость параметра решетки от концентрации криптона для разных типов кластеров криптона в матрице двуокиси углерода с учетом суммарного механизма отталкивания.

Имеется, однако, механизм противоположного действия. Из сделанных выше оценок, в частности, следует, что атомы криптона в решетке CO<sub>2</sub> испытывают силы отталкивания со стороны соседей-молекул. Для уединенной примеси криптона это не ведет ни к каким последствиям, поскольку силы отталкивания со стороны всех двенадцати соседей-молекул компенсируются. Это не так для кластеров криптона из двух, трех или большего числа атомов. В этом случае кластер испытывает сжимающие напряжения. Сжимаемость чистых твердых компонентов при  $T = 30$  К составляют  $\chi_{Kr} = (3,10 \pm 0,01) \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/дин для криптона [16] и  $\chi_{CO_2} = 1,32 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/дин для двуокиси углерода [1], т.е. почти в 2,5 раза меньше, чем для Kr. Учитывая поэтому, что связи в твердом криптоне слабее, чем в CO<sub>2</sub>, делаем вывод, что парный или тройной кластеры криптона подвергаются сжатию, что должно приводить в конечном итоге к дополнительному отрицательному вкладу в расширение решетки, вызванное присутствием крупных кластеров примеси криптона. Таким образом, изложенный здесь механизм сжатия в состоянии объяснить и резкое выполаживание зависимости  $a(x)$  в районе 8–12 мол.%, когда вклад парных и тройных кластеров становится решающим, и — при достаточной силе этого сжатия — слабое результирующее уменьшение  $a$  при дальнейшем увеличении концентрации криптона.

### 5. Выводы

1. Исследована структура твердых смесей CO<sub>2</sub>–Kr для 19 различных концентраций из всего интервала составов. Посадка и дифрактометрирование осуществлялись при  $T = 30$  К.

2. На зависимости параметра решетки  $a$  от концентрации криптона  $x$  в исходной смеси имеется несколько характерных участков. В интервале  $0 \leq x \leq 0,08$  параметр  $a$  относительно круто линейно растет с  $x$ ; при  $0,08 \leq x \leq 0,2$  рост  $a$  резко замедляется и переходит в плато, на котором при желании можно заметить слабый минимум; при  $0,2 \leq x \leq 0,38$  наблюдается стабильный рост  $a$  со значительно меньшим наклоном по сравнению с первым участком; при  $0,4 \leq x \leq 0,6$  величина  $a$  остается практически постоянной. Дальнейшее увеличение концентрации Kr ( $x > 0,6$ ) приводит к формированию ГЦК структуры с параметром решетки, характерным для чистого криптона.

3. На основании всей совокупности фактов предлагается следующая физическая картина. На участке  $0 \leq x \leq 0,38$  при осаждении смеси формируется однородный раствор замещения. Выше критической концентрации  $x_{cr} = 0,38$  происходит распад на фазу 1 (раствор с  $x = x_{cr}$ ) и фазу 2 чистого Kr, возможно, с небольшим содержанием CO<sub>2</sub>, причем при  $0,4 \leq x \leq 0,65$  фаза 2 является мелкокристаллической, а при  $x \geq 0,7$  мелкокристаллической является фаза 1.

4. Используя идею кластеров Kr в области до 15 мол.%, предложено теоретическое объяснение поведения зависимости  $a(x)$  в указанном интервале.

5. Несмотря на формальную близость параметров решетки чистых CO<sub>2</sub> и Kr, эта система криосплавов оказалась предельно отличной от идеального раствора.

В заключение авторы выражают признательность Ю.А. Фрейману за критические замечания, которые привели к улучшению статьи.

1. *The Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, Woodbury (1997).
2. V.A. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 408 (1990).
3. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House, New York (1996).
4. N.S. Sullivan, C.M. Edwards, and J.R. Brookeman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **139**, 365 (1986).
5. M.A. Strzhemechny, A.I. Prokhvatilov, and L.D. Yantsevich, *Physica* **B198**, 267 (1994).
6. S. Simone, G. Cartini, V. Schettino, and H.-J. Jodl, *J. Chem. Phys.* **106**, 8196 (1997).
7. S. Simone, G. Cartini, V. Schettino, and H.-J. Jodl, *J. Chem. Phys.* **109**, 6382 (1998).
8. M. Vetter, A. Brodyanski, and H.-J. Jodl, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1383 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1052 (2007)].
9. M. Vetter, A. Brodyanski, S.A. Medvedev, and H.J. Jodl, *Phys. Rev.* **B75**, 014305 (2007).
10. М.А. Стржемечный, С.И. Коваленко, А.А. Солодовник, *ФНТ* **18**, 1387 (1992) [*Sov. Low Temp. Phys.* **18**, 967 (1992)].
11. М.А. Стржемечный, А.А. Солодовник, С.И. Коваленко, *ФНТ* **24**, 889 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 669 (1998)].
12. С.И. Коваленко, А.А. Солодовник, *ФНТ* **18**, 889 (1992) [*Low Temp. Phys.* **18**, 626 (1992)].
13. V.V. Danchuk, A.A.Solodovnik, and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 783 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 609 (2007)].
14. A.A. Solodovnik and V.V. Danchuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 438 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 339 (2009)].
15. J.F. Jarvis, H. Meyer, and D. Ramm, *Phys. Rev.* **178**, 1461 (1969).
16. D.L. Losee and R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **172**, 944 (1968).

## Lattice parameters of CO<sub>2</sub>–Kr cryoalloys

V.V. Danchuk, A.A.Solodovnik, and  
M.A. Strzhemechny

The transmission electron diffraction method was employed to study the structure of CO<sub>2</sub>–Kr cryoalloys over the entire range of mutual concentrations. The gaseous samples was deposited from a room temperature vessel onto substrates cooled to 30 K. The filling tract was thermally isolated from the cryogenic shields. The lattice parameter  $a$  as a function of molar content  $x$  in the source gas mixture showed an unusual behavior, in particular, the  $a(x)$  dependence contained an interval, where this dependence within the error bars has a minimum. The ultimate solubility of Kr in solid CO<sub>2</sub> is 38 mol.%, the solubility of CO<sub>2</sub> in Kr is negligible. Our experimental data allows us to state that the phase composition as a function of  $x$  can be separated into the following regions: 1)  $0 \leq x \leq 0.38$  — a regular solid solution of Kr in CO<sub>2</sub>; 2)  $0.38 \leq x \leq 0.6$  — a mixture of the regular solution of critical concentration  $x_{cr} = 0.38$  and nanoinclusions of almost pure krypton; 3)  $0.6 \leq x \leq 1$  — a mixture of almost pure krypton and nanoinclusions of the regular solution of  $x_{cr}$ . The anomalous behavior of the dependence  $a(x)$  with  $x \lesssim 20$  mol.% is explained within a cluster approach which accounts three mechanisms of interaction of krypton clusters with their CO<sub>2</sub> environment.

PACS: 61.05.J– Electron diffraction and scattering;  
78.55.Kz Solid organic materials.

Keywords: cryoalloys, mechanisms of interaction of clusters, transmission electron diffraction.