

## Параметр ориентационного порядка в твердых растворах CO<sub>2</sub>–Kr

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

*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 6 апреля 2010 г.

Ориентационный порядок в бинарных криосплавах CO<sub>2</sub>–Kr исследован при фиксированной температуре  $T = 30$  К как функция содержания криптона  $x$  от 0 до 59 мол.% в осаждаемой газовой смеси методом трансмиссионной электронографии. Определены интегральные интенсивности двух регулярных (111) и (200) и двух сверхструктурных (210) и (211) рефлексов. Восстановление абсолютных значений параметра ориентационного порядка  $\eta$  в подсистеме CO<sub>2</sub> производили для всех  $x$  с помощью предложенной ранее методики, модифицированной для бинарных твердых растворов замещения со случайным распределением компонентов. Для малых  $x \leq 0,05$ , где преобладающими кластерами являются уединенные атомы криптона,  $\eta$  уменьшается линейно с  $x$ ; для  $0,05 < x \leq 0,25$  параметр ориентационного порядка остается постоянным в пределах погрешности; при больших  $x$  величина  $\eta$  показывает нефизический рост. Последнее обстоятельство дает основание считать, что при  $x > 0,25$  предположение о случайном распределении компонентов не является справедливым; анализ этих данных позволил установить, что первые признаки отклонения распределения компонентов от случайного (что является признаками начала фазового распада) проявляются при  $x \approx 0,258$ . Предельная концентрация криптона в регулярном растворе составляет величину около 33 мол.%, а не 38 мол.%, как следовало из анализа зависимости параметра решетки от  $x$ . Восстановлены значения параметра ориентационного порядка 4-го ранга  $\eta_4$ ; особенности поведения  $\eta_4$  при  $x > 0,25$  подтверждают выводы, сделанные при анализе зависимости  $\eta(x)$ .

Орієнтаційний порядок в бінарних криосплавах CO<sub>2</sub>–Kr досліджено при фіксованій температурі  $T = 30$  К як функція вмісту криптону  $x$  від 0 до 59 мол.% в газовій суміші, яка осаджена, методом трансмісійної електронографії. Визначено інтегральні інтенсивності двох регулярних (111) та (200) і двох надструктурних (210) та (211) рефлексів. Відтворення абсолютних значень параметра орієнтаційного порядку в підсистемі CO<sub>2</sub> здійснювалось для всіх  $x$  за допомогою запропонованої раніше методики, модифікованої для бінарних твердих сумішей заміщення з випадковим розподілом компонентів. Для малих  $x \leq 0,05$ , де переважними кластерами є відокремлені атоми криптону,  $\eta$  зменшується лінійно з  $x$ , для  $0,05 \leq x \leq 0,25$  параметр орієнтаційного порядку залишається незмінним у межах похибки; при більших  $x$  величина  $\eta$  демонструє нефізичне зростання. Остання обставина дає всі підстави вважати, що при  $x > 0,25$  припущення щодо випадкового розподілу компонентів не є справедливим; аналіз даних дозволив встановити, що перші ознаки відхилення розподілу компонентів від випадкового (що є ознаками початку фазового розпаду) виявлялися при  $x \approx 0,258$ . Гранична концентрація криптону у регулярному розчині складає величину близько 33 мол.%, а не 38 мол.%, як це впливало з аналізу залежності параметра ґратки від  $x$ . Відновлено значення параметра орієнтаційного порядку 4-го рангу  $\eta_4$ ; особливості поведінки  $\eta_4$  при  $x > 0,25$  підтверджують висновки, які зроблено при аналізі залежності  $\eta(x)$ .

PACS: 61.05.J– Электронная дифракция и рассеяние;

61.66.Dk Сплавы;

78.55.Kz Твердые органические материалы.

Ключевые слова: криосплавы, параметр ориентационного порядка, трансмиссионная электронография.

## 1. Введение

Проблема ориентационного разупорядочения подсистемы линейных молекул в криокристаллических твердых смесях с атомарными компонентами либо с молекулами другой симметрии исследовалась достаточно интенсивно. К наиболее изученным системам, на которых строилась идеология ориентационного порядка и стекольных состояний в таких сплавах, можно отнести орто-пара растворы твердого водорода [1], сплавы азот-аргон, метан-криптон и другие бинарные системы классических криокристаллов (см. подробнее в [2]).

Методика восстановления параметров ориентационного порядка из дифракционных данных для сплавов трехатомных молекулярных криокристаллов с благородными газами может считаться достаточно новой. В работе Коваленко и Солодовник [3] не только впервые была получена зависимость параметра решетки системы  $\text{CO}_2\text{-Kr}$  от состава, но и была сделана первая попытка понять, как замещение молекулы  $\text{CO}_2$  одноатомной частицей сказывается на ориентационном порядке. Более последовательно такая задача впервые решалась [4] для сплавов  $\text{CO}_2\text{-Ar}$ , однако использованный подход был неполным. Как показали наши исследования [5] на чистом  $\text{CO}_2$ , последовательное описание ориентационного упорядочения в трехатомных криокристаллах не может успешно базироваться на одном параметре ориентационного порядка ранга 2 (как это делалось в [4]), а необходимо использовать и параметры порядка более высоких рангов (четвертого и даже шестого).

Настоящая статья является продолжением нашей предшествующей работы [6], в которой мы представили достаточно подробные данные о параметрах решетки и морфологии твердых смесей  $\text{CO}_2\text{-Kr}$  во всем интервале взаимных концентраций при фиксированной температуре  $T = 30\text{ K}$ . В качестве первичного экспериментального материала для задачи восстановления параметров ориентационного порядка в системе  $\text{CO}_2\text{-Kr}$  использовали в основном те же электронограммы, что и для расчетов параметра решетки в работе [6].

Цель представленной работы — восстановление абсолютных значений параметров ориентационного порядка из экспериментально определенных интегральных интенсивностей дифракционных максимумов, используя предложенную в [5] теорию, которая была модифицирована для анализа бинарных твердых растворов. Оказалось, однако, что сама процедура восстановления может быть эффективно использована для существенного уточнения морфологии криосплавов  $\text{CO}_2\text{-Kr}$  в зависимости от содержания криптона в осаждаемой газовой смеси.

## 2. Эксперимент

Экспериментальные методики и процедуры, а также их обоснование подробно изложены в предыдущей

статье [6]. Однако для удобства читателей приводим ряд важных для понимания деталей эксперимента. Изучение структуры криосплавов  $\text{CO}_2\text{-Kr}$  было проведено в концентрационном интервале от 0 до 100 мол.% криптона методом трансмиссионной электронографии. Исследуемые образцы формировались путем осаждения газовой смеси известной концентрации на охлажденную до 30 К двусоставную подложку. Экспонирование производилось при той же температуре 30 К. Постоянная скорость осаждения составляла 90 Å/мин; типичная толщина пленки была около 300 Å. Концентрацию компонентов в газовой фазе определяли с погрешностью не более 0,1%. Немаловажным является тот факт, что тракт подачи газовой смеси к держателю образцов был теплоизолирован от охлаждаемых поверхностей криостата. Описанный выше режим приготовления обеспечивал формирование качественных поликристаллических образцов с максимально однородным распределением примеси и соответствием концентраций в газовой и твердой фазах. Регистрация дифракционных картин производилась фотометодом. С целью определения межплоскостных расстояний в образце полученные снимки обрабатывали на компараторе ИЗА-2. Фотометрия снимков на микрофотометре ИФО-451 позволила получить информацию о распределении дифракционной интенсивности в исследуемых криосплавах.

Одним из недостатков фотографического метода регистрации дифракционной картины является невозможность судить о пригодности фотоснимка до его проявления, что в значительной мере определяется состоянием эмульсии конкретной фотопластинки, качество которой не всегда было достаточным. Для получения информации о межплоскостных расстояниях необходимо точно определять только диаметры дифракционных колец на электронограмме, для чего однородность почернения не является критическим требованием. Поэтому для определения концентрационной зависимости параметра решетки в работе [6] были использованы все экспонированные электронограммы. Однако качество снимков для некоторых концентраций оказалось недостаточным для денситометрических измерений, необходимых для получения информации об интенсивностях дифракционных максимумов. Поэтому для этих концентраций были проведены дополнительные эксперименты и сняты соответствующие дифракционные картины. Для определения интегральных интенсивностей дифракционных максимумов и восстановления параметров ориентационного порядка использовали весь пригодный для денситометрии массив экспериментальных данных как вновь полученных, так и уже представленных в работе [6].

## 3. Теория

Теория расчета интенсивности брэгговских рефлексов, полученных методом трансмиссионной электро-

нографии, детально изложена в [6] для чистого CO<sub>2</sub>. Эта теория легко модифицируется для сплавов замещения CO<sub>2</sub>-Kr в области существования твердых растворов, для которых в достаточной мере справедливо предположение о случайном распределении компонентов. В этом случае усредненная [7] по положениям атомов криптона структурная амплитуда  $F_s$  имеет вид

$$F_s = \sum_c e^{2\pi i \mathbf{q} \mathbf{R}_c} [x \exp(-M_1) f_{Kr}(\mathbf{q}) + (1-x) \exp(-M_2) (f_C(\mathbf{q}) + 2f_O(\mathbf{q}) \cos[\mathbf{n} \mathbf{g}_c \xi])]. \quad (1)$$

Здесь  $c$  нумерует позиции углерода с соответствующими радиус-векторами  $\mathbf{R}_c$  в элементарной ячейке решетки  $Pa\bar{3}$ ;  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{q}/q$  — орт переданного импульса электрона при рассеянии;  $x$  — концентрация криптона;  $f_i(\mathbf{q})$  — фактор рассеяния для атома  $i$  (для удобства чтения в дальнейшем мы не будем явно указывать зависимость факторов рассеяния от  $\mathbf{q}$ );  $\mathbf{g}_c$  — орт вдоль оси молекулы CO<sub>2</sub> в позиции  $c$ ;  $\xi = 2\pi d/a\sqrt{3}$ , равный 0,120 для чистого CO<sub>2</sub> при низких температурах;  $d$  — половина длины молекулы CO<sub>2</sub>;  $a$  — параметр решетки (который слабо зависит [6] от  $x$ );  $\exp(-M_i)$  — парциальные параметры Дебая–Валлера для атомов криптона ( $i=1$ ) и молекул CO<sub>2</sub> ( $i=2$ ). Выполняя над (1) действия, аналогичные выполненным в [5], получим выражения, в которых будут фигурировать параметры ориентационного порядка ранга  $N = 2, 4, 6$ , определенные как

$$\eta_N \equiv \langle C_{N0}(\mathbf{m}_c) \rangle, \quad (2)$$

где сферические гармоники Рака  $C_{N0}(\mathbf{m}_c)$  определены в системе координат с полярной осью вдоль какой-либо пространственной диагонали куба  $\mathbf{m}_c$ ; скобки означают термодинамическое усреднение. В дальнейшем у главного параметра ориентационного порядка  $\eta_2$  индекс опущен. Отметим здесь, что из выражения (1) следует, что величина  $\eta$  имеет смысл параметра ориентационного порядка в подсистеме молекул CO<sub>2</sub>.

Усредненная структурная амплитуда (1) может быть представлена в виде разложения не только по осесимметричным параметрам ориентационного порядка (2), но и по несимметричным аналогам, получаемым из сферических гармоник с азимутальными числами, отличными от нуля. Однако, как показано нами ранее [5], эти асимметричные параметры порядка весьма малы и ими можно пренебречь. Окончательно представим структурную амплитуду в виде ряда

$$F = \sum_N F^{(N)}, \quad (3)$$

из которого мы оставляем только четыре слагаемых

$$F^{(0)} = 4x f_{Kr} \exp(-M_1) + (1-x) \exp(-M_2) [4f_C + 8f_O j_0(\alpha\xi)], \quad (4)$$

$$F^{(2)} = -10(1-x) \exp(-M_2) f_O \eta_2 j_2(\alpha\xi) Q_2(\mathbf{q}), \quad (5)$$

$$F^{(4)} = 18(1-x) \exp(-M_2) f_O \eta_4 j_4(\alpha\xi) Q_4(\mathbf{q}), \quad (6)$$

$$F^{(6)} = -26(1-x) \exp(-M_2) f_O \eta_6 j_6(\alpha\xi) Q_6(\mathbf{q}), \quad (7)$$

где

$$Q_N(\mathbf{q}) = \sum_c e^{2\pi i \mathbf{q} \mathbf{R}_c} P_N(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}_c). \quad (8)$$

При оценке факторов Дебая–Валлера мы используем следующие значения дебаевских температур:  $\Theta(Kr) = 71,9$  К для атомов криптона [8] и  $\Theta(CO_2) = 151,8$  К для молекул CO<sub>2</sub> [9].

Отметим, что в работе [4], посвященной определению параметра ориентационного порядка в смесях Ar–CO<sub>2</sub>, учитывались только первые два члена (4) и (5) в разложении (3) и не учитывалось ослабление дифракционных линий фоновными колебаниями (фактор Дебая–Валлера).

#### 4. Результаты и их обсуждение

Анализ данных о параметрах решетки [6] позволил установить морфологию криосплавов CO<sub>2</sub>-Kr во всем концентрационном интервале. Согласно полученным результатам, растворимость Kr в матрице CO<sub>2</sub> не превышает 38 мол.%. Поскольку целью настоящей работы является восстановление абсолютных величин параметра ориентационного порядка в растворах CO<sub>2</sub>-Kr, именно этой области, где существует регулярный раствор, мы уделили основное внимание в данной статье. Дифрактограммы от образцов, концентрация криптона в которых не превышала 38 мол.%, содержали одинаковые наборы дифракционных отражений. Наряду с отражениями, характерными для ГЦК решетки, наблюдались также свехструктурные рефлексы, соответствующие структуре  $Pa\bar{3}$ .

Метод, применяемый нами для восстановления абсолютной величины параметра ориентационного порядка, требует проведения корректной оценки концентрационной зависимости интегральных интенсивностей. Для решения поставленной задачи были использованы четыре наиболее интенсивных рефлекса, регулярные (111) и (200) и свехструктурные (210) и (211). Как показал наш опыт работы с чистой CO<sub>2</sub>, использование рефлексов с большими индексами не прибавляет точности восстановленным значениям параметров ориентационного порядка. На рис. 1 представлены денситограммы распределения интенсивностей от образцов с концентрациями криптона 0 (чистая двуокись углерода), 2,5, 12 и 38 мол.% (согласно [6], предельная концентрация криптона в регулярном растворе). Каждый спектр нормировался на единицу для наибольшего значения интенсивности. Все линии аппроксимировались наилучшим образом функцией Лоренца, что явля-

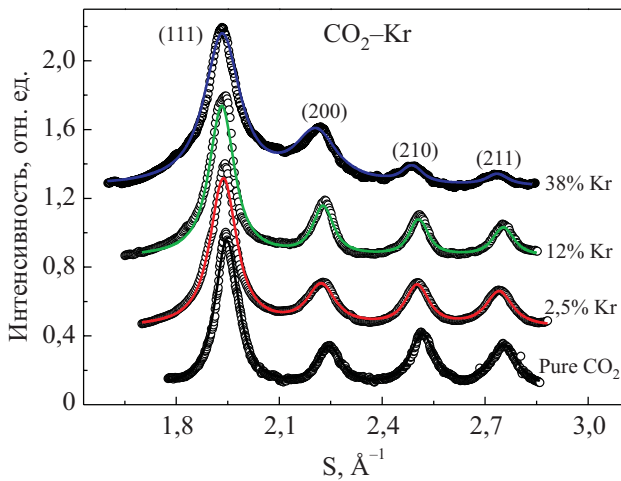


Рис. 1. Нормированные денситограммы от образцов с концентрациями криптона (снизу вверх) 0; 2,5; 12 и 38 мол.% при фиксированной температуре  $T = 30$  К. Для наглядности кривые сдвинуты в вертикальной плоскости относительно друг друга на фиксированное значение на 0,4 усл. ед. Точки — эксперимент; кривые — аппроксимации (см. текст).

ется подтверждением высокого качества полученных образцов. Видно, что с увеличением содержания атомарной примеси в матрице молекулярного кристалла, усиливаются регулярные отражения (111) и (200), а сверхструктурные рефлексы (210) и (211) ослабевают. В отличие от чистой двуокиси углерода, где уменьшение интенсивности сверхструктурных рефлексов с ростом температуры обязано соответствующим изменениям в либрационной динамике, ситуация в сплавах не столь проста. Интенсивность всех рефлексов, как регулярных, так и сверхструктурных, сильно зависит от концентрации примеси. Причем, основную роль здесь играют не динамические процессы, а замещение в узле ориентационно активной молекулы матрицы (CO<sub>2</sub>) на сферически симметричный атом примеси (Kr). Специфика структуры  $Pa\bar{3}$  такова, что в интенсивность сверхструктурных отражений дают вклад только атомы кислорода. Таким образом, замещение молекулы CO<sub>2</sub> атомом криптона, приводит к исчезновению сразу двух рассеивающих центров (атомов кислорода), которые дают вклад в сверхструктурные рефлексы, что приводит к уменьшению их интенсивности. С другой стороны, принимая во внимание заметное различие атомных факторов рассеяния криптона, углерода и кислорода [10] (например, для (111) они относятся, как 1:0,25:0,21), ясно, что замена в узле слабо рассеивающего атома углерода на заметно более эффективно рассеивающий атом криптона приведет к значительному росту интенсивности регулярных отражений. Рисунок 2, который представляет собой результат расчета для модельной «идеальной смеси» двух кристаллов CO<sub>2</sub> с  $\eta = 1$  и Kr с соответствующими концентра-

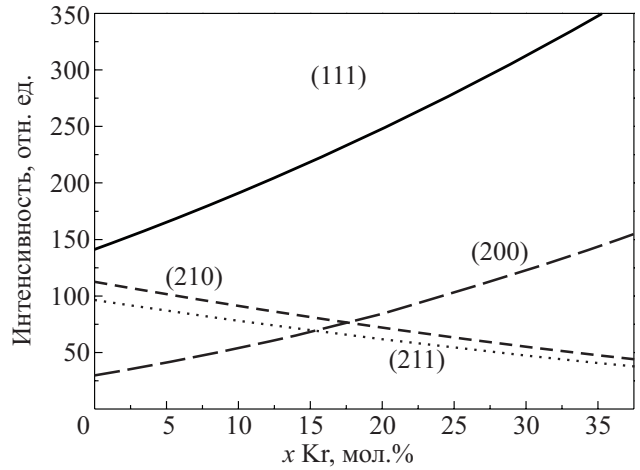


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности модельного твердого раствора от содержания криптона  $x$  для указанных отражений.

циями  $1-x$  и  $x$  для  $0 \leq x \leq 0,38$ , наглядно демонстрирует концентрационную зависимость интенсивностей дифракционных максимумов. Поведение экспериментальных интенсивностей согласуется с тем, что показано на рис. 2, но только качественно, и именно отличие от «идеала» определяет отклонение  $\eta$  от единицы.

Значения  $\eta$ , восстановленные в соответствии с теорией разд. 3, приведены на рис. 3. Обсуждение этих результатов начнем с величины параметра ориентационного порядка для чистой двуокиси углерода. Полученное в настоящей работе значение  $\eta = 0,902 \pm 0,05$  при  $T = 30$  К меньше величины  $0,957 \pm 0,05$ , полученной для чистой двуокиси углерода ранее [5]. Причина этого несоответствия объясняется тем, что и ус-

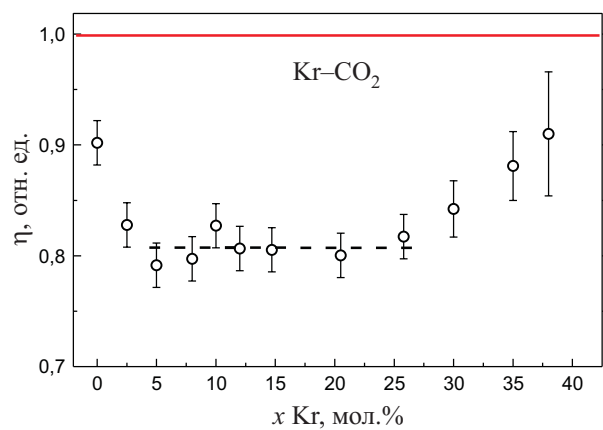


Рис. 3. Зависимость параметра ориентационного порядка  $\eta$  от концентрации криптона  $x$  при фиксированной температуре  $T = 30$  К. Три точки для наибольших значений  $x$  не свидетельствуют об усилении ориентационного порядка, а указывают на отклонения распределения компонентов в решетке от случайного (см. обсуждение в тексте).

ловия приготовления, и «история» исследуемых образцов заметно различались. Как следствие, оцененный по методу Селякова–Шерера средний размер кристаллитов образцов в настоящей работе меньше почти на треть. Это значит, что влияние молекул в областях межзеренных границ на параметр ориентационного порядка в настоящей работе существенно больше, а значит, и оси большей части молекул статически отклонены от направлений типа  $\langle 111 \rangle$ .

Как видно на рис. 3, в области  $0 < x \leq 0,05$  параметр порядка  $\eta$  уменьшается с ростом концентрации криптона. При больших значениях  $x$  величина  $\eta$  в пределах ошибки остается практически постоянной вплоть до 25,8 мол.% Кг. Это согласуется с выводами кластерной модели [6], согласно которой в области с  $x \leq 0,07$  основными кластерами являются окруженные только молекулами  $\text{CO}_2$  «одиночки» атомов Кг, оказывающие наибольшее деструктивное влияние на ориентационный порядок. При больших  $x$  основную часть составляют двойные и тройные кластеры, а число одиночек резко уменьшается, что должно приводить к замедлению и даже остановке уменьшения величины  $\eta$  с ростом  $x$ . Одна из экспериментальных точек (для  $x = 10$  мол.% Кг) несколько отклонена от горизонтальной прямой вверх. У нас нет веских оснований считать это значимым эффектом, но характерно, что как раз в этой области наблюдалась [6] слабая особенность на концентрационной зависимости параметра решетки.

При концентрациях криптона выше 25,8 мол.% (см. рис. 3) расчетные значения  $\eta$  начинают заметно увеличиваться с ростом  $x$ . Такое поведение явно не физично, поскольку причины усиления ориентационного порядка отсутствуют. Источник этого артефакта следует искать в другом. Первая из очевидных возможностей — неточность определения интенсивностей. Действительно, вследствие существенного уменьшения интенсивности линий ошибки в аппроксимации денситометрической кривой и в определении площади под сверхструктурными максимумами возросли. Однако даже для концентраций 35 и 38 мол.%, для которых погрешности наибольшие, рост расчетных  $\eta$  не вызывает сомнений. Это соображение позволяет утверждать, что рост погрешности не является определяющим фактором.

Вторая причина может заключаться в изменении морфологии твердой смеси для  $x \geq 25\%$ . Учитывая, что рассматриваемый интервал (25,8–38 мол.% Кг) близок к области распада раствора, определенной в работе [6], мы предполагаем, что истинная концентрация криптона в областях регулярного растворов при номинальных концентрациях 25–38 мол.% Кг ниже декларируемой, а остальная часть его образует нанокластерные включения, которые стандартные структурные методы «не видят». Для проверки этой гипотезы мы предположили, что выше 25 мол.% распределение

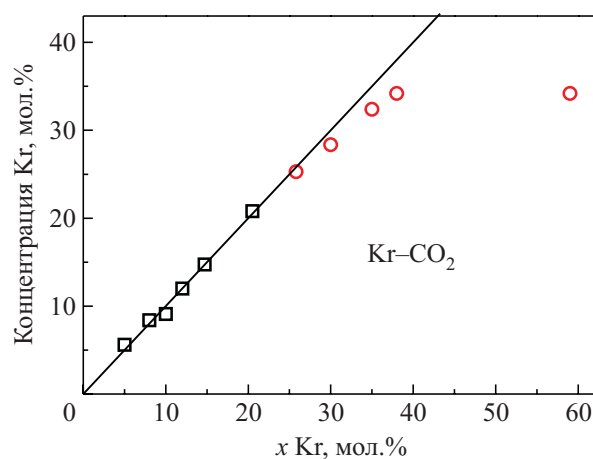


Рис. 4. Истинная концентрация криптона в фазе регулярного раствора, оцененная в предположении его постоянства для  $x \geq 0,05$ , от концентрации криптона в газовой смеси  $x$  при фиксированной температуре  $T = 30$  К.

атомов криптона не соответствует случайному, т.е. фактически появляются первые признаки фазового распада. Это предположение мы верифицировали следующим образом. Полагая, что образец состоит из регулярного раствора (т.е. раствора со случайным распределением компонентов) с  $\eta = 0,806$  (среднее значение параметра ориентационного порядка в интервале от 5 до 25 мол.%) и богатых криптоном нановключений, мы решили следующую «обратную» задачу. В уравнения, определяющие параметры порядка, мы подставили фиксированное среднее значение  $\eta$  и вычислили предположительно истинное содержание криптона в регулярном твердом растворе. На рис. 4 показана зависимость указанной истинной концентрации от содержания криптона  $x$  в осаждаемой газовой смеси. Первые семь точек для  $0,05 \leq x \leq 0,258$  соответствуют участку концентраций, на котором, по нашему предположению, величина  $\eta$  не должна заметно меняться. В пределах ошибки точки ложатся на биссектрису, что свидетельствует о соответствии содержания криптона в твердом растворе и в осаждаемой газовой смеси. Для концентрации выше 25 мол.% точки с нарастающим отклонением ложатся ниже биссектрисы, что указывает на постепенное уменьшение доли регулярного раствора и на рост нановключений богатой криптоном фазы. Дополнительным доказательством справедливости нашего вывода служат результаты, полученные при оценке концентрационного состава образца, сформированного на подложке при осаждении газовой смеси, содержащей 59,4 мол.% Кг. Как показано в работе [1], при  $x_{\text{Кг}} = 59,4$  мол.% во время конденсации формируется двухфазный образец, содержащий фазу почти чистого криптона и фазу раствора предельной концентрации. Расчеты показали, что в этом образце истинная концентрация криптона в областях регулярного раствора

составляет 33,8 мол.%, т.е. в пределах ошибки согласуется с расчетной величиной 33,4 мол.% (см. выше), полученной для  $x = 38$  мол.%, которая по данным [5] соответствовала предельному содержанию криптона в растворе. Основываясь на приведенных выше рассуждениях, имеются все основания утверждать, что предельной растворимостью криптона в твердой CO<sub>2</sub> следует считать концентрацию, близкую к 33,4 мол.%.

Таким образом, наш метод восстановления абсолютных значений параметра ориентационного порядка из интенсивностей дифракционных максимумов не только позволил описать поведение ориентационной подсистемы раствора, но и дал возможность уточнить фазовую диаграмму твердых смесей CO<sub>2</sub>–Kr и провести анализ раствора в области распада на качественно новом уровне.

Как было показано [5], для корректного описания ориентационной подсистемы двуокиси углерода недостаточно одного параметра ориентационного порядка  $\eta \equiv \eta_2$ , но необходимо учитывать параметры порядка более высоких рангов, в частности, параметр  $\eta_4$ , определяющий коррелятивные эффекты в либрационной подсистеме кристалла. Очевидно, что при рассмотрении либрационной подсистемы раствора, одним из компонентов которого является двуокись углерода, параметром  $\eta_4$  также нельзя пренебрегать. На рис. 5 представлена концентрационная зависимость параметра порядка  $\eta_4$ . Учитывая значительную неустойчивость соответствующей задачи, точность восстановления этих значений невелика. Тем не менее общие тенденции поведения  $\eta_4$  отчетливо прослеживаются. В концентрационном интервале до 5 мол.% Kr наблюдается падение величины  $\eta_4$ ; увеличение содержания примеси криптона вплоть до 30 мол.% Kr в пределах ошибки мало влияет на величину параметра порядка четвертого ранга. При концентрациях примеси, близких к предельной растворимости (35–38 мол.%), наблюдается резкий рост параметра  $\eta_4$  и увеличение погрешности в его определении. Следует здесь заметить, что любое разупорядочивающее воздействие (температура, концентрация вращательно-нейтральной примеси или размер зерна) сказываются на величине  $\eta_4$  значительно сильнее, чем на  $\eta_2$ . С учетом этого обстоятельства не вызывает удивления тот факт, что  $\eta_4$  для чистого CO<sub>2</sub> ощутимо меньше, чем в нашей предыдущей статье [5], где размеры кристаллитов были заметно больше и межзеренные границы оказывали меньшее деструктивное влияние на  $\eta_4$ . Считаем, что это связано не только с увеличением ошибки при определении интенсивностей сверхструктурных максимумов, но и отражает тот факт, что при концентрациях, близких к предельной, распределение примеси заметно отклоняется от случайного.

В заключение еще раз подчеркнем, что везде выше в этой статье фигурируют величины параметров ори-

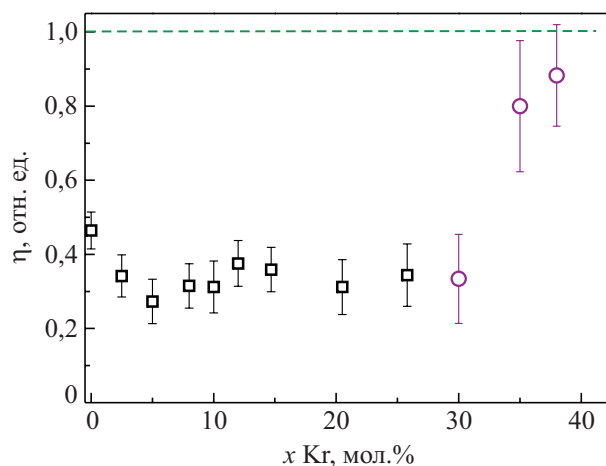


Рис. 5. Зависимость параметра ориентационного порядка 4-го ранга  $\eta_4$  от концентрации криптона в газовой смеси при фиксированной температуре  $T = 30$  К. Последние три точки для больших значений  $x$  не указывают на усиление ориентационного порядка, но лишь свидетельствуют об изменении морфологии твердого раствора (см. текст).

ентационного порядка, восстановленные для подсистемы молекул CO<sub>2</sub>. На рис. 6 представлена концентрационная зависимость параметра ориентационного порядка  $\eta_{sol}$  для раствора CO<sub>2</sub>–Kr в целом, т.е. с учетом того факта, что замена молекулы CO<sub>2</sub> атомом криптона уменьшает параметр ориентационного порядка автоматически. В предположении случайного распределения компонент  $\eta_{sol}$  можно определить как

$$\eta_{sol} \equiv (1-x)\eta_2, \quad (9)$$

где  $x$  — концентрация примеси, а  $\eta_2$  — параметр ориентационного порядка в подсистеме молекул CO<sub>2</sub>.

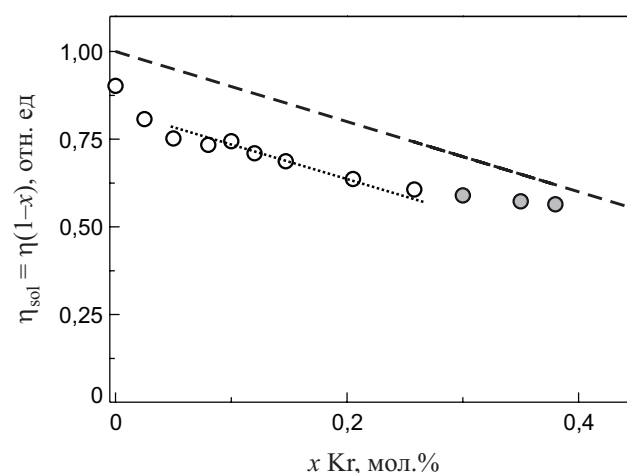


Рис. 6. Зависимость параметра ориентационного порядка  $\eta_{sol}$  от концентрации криптона в газовой смеси при фиксированной температуре  $T = 30$  К. Последние три серые точки лишь свидетельствуют о том, что морфология образца отлична от случайного твердого раствора.



Штриховая линия на рис. 6 демонстрирует изменение параметра ориентационного порядка, «обязанное» только замещению молекулярной компоненты ориентационно нейтральной примесью. Кружками (сплошными и полыми) представлены результаты расчетов по (9) из экспериментальных данных, демонстрирующие влияние примеси на ориентационную подсистему твердого раствора, причем серые соответствуют нефизическим значениям параметра  $\eta_2$  (см. выше). Пунктирная линия символизирует поведение  $\eta_{\text{sol}}$  в концентрационной области, где в пределах погрешности параметр ориентационного порядка молекулярной подсистемы не меняется. Видно, что представленная зависимость хорошо согласуется с заключениями, сделанными на основе анализа  $\eta_2(x)$  и  $\eta_4(x)$ .

### 5. Выводы

1. Метод восстановления абсолютных значений параметров ориентационного порядка  $\eta \equiv \eta_2$  и  $\eta_4$  модифицирован с целью применения при обработке структурных данных для твердых бинарных растворов.

2. Необходимые интенсивности четырех рефлексов, регулярных (111) и (200) и сверхструктурных (210) и (211), были оценены для фиксированной температуры  $T = 30$  К как функция концентрации  $x$  криптона в осаждаемой газовой смеси.

3. Построены концентрационные зависимости параметров ориентационного порядка  $\eta_2$  и  $\eta_4$  для твердых растворов  $\text{CO}_2$  при  $T = 30$  К. Для малых  $x$  наблюдается линейное уменьшение обоих параметров ориентационного порядка, а в области  $0,05 \leq x \leq 0,25$  их значения слабо зависят от  $x$ . Такое поведение хорошо согласуется с кластерной моделью формирования растворов  $\text{CO}_2$ -Kr, предложенной нами в работе [6].

4. Анализ поведения  $\eta_2$  и  $\eta_4$  позволил существенно уточнить морфологию криосплавов  $\text{CO}_2$ . Нефизичное поведение обоих параметров ориентационного порядка для  $x > 0,25$  свидетельствует о том, что для этих значений  $x$  распределение компонентов в осаждаемом твердом растворе перестает быть случайным, что, в свою очередь, говорит о начале фазового распада. Таким образом, величина истинной концентрации криптона в формирующихся при осаждении регулярных растворах не превышает 25 мол.% Kr. Предельная концентрация криптона в областях регулярного раствора составляет около 33 мол.%.

В заключение авторы благодарят А.И. Кривчикова за критическое прочтение рукописи.

1. H. Meyer and A.B. Harris, *Can. J. Phys.* **63**, 3 (1985).
2. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and A.P. Isakina, *Solid Mixtures of Cryocrystals*, Begell (1999).
3. С.И. Коваленко, А.А. Солодовник, *ФНТ* **18**, 889 (1992) [*Low Temp. Phys.* **18**, 626 (1992)].
4. М.А. Стржемечный, А.А. Солодовник, С.И. Коваленко, *ФНТ* **24**, 889 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 669 (1998)].

5. V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, and M.A. Strzhemechny, *ФНТ* **33**, 783 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 600 (2007)].
6. В.В. Данчук, А.А. Солодовник, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **36**, 321 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 254 (2010)].
7. М.А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Москва (1967).
8. L. Finegold and N.E. Phillips, *Phys. Rev.* **177**, 1383 (1969).
9. *The Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, Woodbury (1997).
10. B.K. Vainshtein, *Structural Electron Diffraction*, Pergamon, Oxford (1964).

### Orientalional order parameter in $\text{CO}_2$ -Kr solid solutions

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

Orientalional order in binary  $\text{CO}_2$ -Kr cryoalloys was studied at a fixed temperature of 30 K as a function of the krypton content in the deposited gas mixture  $x$  from 0 to 59 mol.% by transmission electron diffraction. The integrated intensities of two regular reflections (111) and (200) as well as of two superstructure reflections (210) and (211) have been evaluated. Reconstruction of absolute values of the orientational order parameter  $\eta$  in the  $\text{CO}_2$  subsystem for all  $x$  was accomplished with the aid of a previously suggested method, which was modified for binary substitution solutions with randomly distributed components. For the region  $x \leq 0.05$ , where predominant krypton clusters are single atoms,  $\eta$  decreases linearly with  $x$ ; for  $0.05 < x \leq 0.25$  the orientational order parameter remains roughly constant within the error scatter; at greater  $x$  the  $\eta$  value demotrates unphysical increase. The last finding gives us ground to state that for  $x > 0.25$  the random distribution assumption is not valid; analysis of these data allowed us to establish that first signs of deviations of the distribution of components from random (which is a manifestation of the beginning of a phase separation) appear at  $x \simeq 0.258$ . The ultimate true krypton concentration in a regular solid solution is around 33 mol.% rather than 38 mol.%, as followed from the dependence of the lattice parameter on  $x$ . Values of the rank-4 orientational order parameter  $\eta_4$  have been also reconstructed; peculiarities of  $\eta_4$  values for  $x > 0.25$  corroborate the conclusions made from the analysis of the  $\eta(x)$  dependence.

PACS: 61.05.J- Electron diffraction and scattering;  
61.66.Dk Alloys;  
78.55.Kz Solid organic materials.

Keywords: cryoalloys, orientational order parameter, transmission electron diffraction.