

## Структурные превращения в сплавах N<sub>2</sub>–Kr

А.А. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик

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

Статья поступила в редакцию 26 июля 2019 г., после переработки 5 сентября 2019 г.,  
опубликована онлайн 25 октября 2019 г.

Проведено электронографическое исследование структурных характеристик сплавов N<sub>2</sub>–Kr во всем интервале взаимных концентраций. Образцы готовились *in situ* конденсированием газообразной смеси на Al и угольную подложки при температурах 5 и 20 К. Определены структура растворов и области растворимости. Предельные растворимости компонентов составляют: криптона в кристалле азота менее 20 мол.%, азота в твердом криптоне меньше 11 мол.%. В концентрационном интервале 20–89 мол.% Kr обнаружен фазовый распад твердого раствора. Исследовано влияние разбавления молекулярной матрицы криптоном на ориентационное упорядочение молекул N<sub>2</sub> в растворах. Построена экспериментальная зависимость коэффициента ориентационного порядка от состава для растворов на основе N<sub>2</sub>.

Ключевые слова: сплавы N<sub>2</sub>–Kr, электронографические исследования, растворимость.

### Введение

Постоянный интерес к твердому азоту в последнее время подкреплен получением полимерного азота [1,2], обладающего значительной энергоемкостью. Внимание астрофизики к чистым и примесным кристаллам азота обусловлено распространенностью их в солнечной системе [3].

Для решения фундаментальных задач физики, таких как динамика решетки твердого тела, стекольные состояния, физика ориентационного порядка привлекательным объектом являются разбавленные твердые молекулярные системы. Поведение упорядочивающихся систем определяется кристаллической структурой, природой дальнего порядка и другими факторами, вследствие чего исследование каждой конкретной системы представляет интерес.

Сплавы N<sub>2</sub>–Kr относятся к группе молекулярных криокристаллов, образованных линейными молекулами N<sub>2</sub> и сферически симметричными атомами Kr, и представляют собой один из случаев неупорядоченных систем, в которых многокомпонентный порядок может быть изменен заменой молекулярной компоненты «ориентационно нейтральными» частицами. Ориентационный порядок (в данном случае квадрупольный) обеспечивает анизотропная компонента взаимодействия [4].

Специфическое ориентационное состояние было обнаружено при исследовании теплоемкости N<sub>2</sub>–Kr в слабых растворах с содержанием криптона до 1 мол.% [5].

Система N<sub>2</sub>–Kr является, в некотором смысле, особенной. Составляющие ее исходные компоненты полностью удовлетворяют условиям растворимости Юм-Розери [6], что должно обеспечивать образование непрерывного ряда растворов. Однако фазовая диаграмма, установленная рентгеновским методом [7], удивляет сложным характером и наличием двух эвтектидных превращений. В случае молекулярных кристаллов условия формирования твердых растворов Китайгородского [8] содержали требования близости формы и размеров частиц. Также необходимым являлось выполнение условий, накладываемых симметрией: структуры смешиваемых веществ должны быть изоморфны. При температурах ниже фазового перехода в азоте (35,6 К) структуры кристаллов азота и криптона обладают одним типом решетки — кубическим. Однако требование близости формы частиц не соблюдается, потому что молекула N<sub>2</sub> гантелеобразна [9] и атом Kr сферичен. В исследованиях сплавов N<sub>2</sub>–Kr, проведенных ранее при температурах ниже 35,6 К, в рентгеноструктурной работе [7] была зафиксирована двухфазная область. Согласно электронографическим данным [10], система N<sub>2</sub>–Kr характеризуется полной взаимной растворимо-

стью. Таким образом, результаты были противоречивы в основном вопросе о наличии неограниченной растворимости или распада.

Задачей представленного исследования являлось детальное изучение структуры сплавов  $N_2$ –Kr во всей области взаимных концентраций. Особое внимание уделялось растворам с содержанием одного из компонентов менее 10 мол.%, определению областей растворимости и процессам ориентационного упорядочения.

### Методика эксперимента

Экспериментальные результаты, представленные в работе, получены методом трансмиссионной электронографии с использованием специального гелиевого криостата. Приготовление образцов, а также методика электронографических исследований достаточно подробно описаны ранее [11]. Отметим особенности, непосредственно относящиеся к настоящей работе. Газовые смеси, состав которых варьировался, конденсировались *in situ* на поликристаллическую алюминиевую и совмещенную с ней аморфную угольную подложки. Алюминиевая пленка-подложка является внутренним эталоном, обеспечивающим относительную погрешность измерений параметра решетки  $\sim 0,1\%$ . Угольная подложка, вследствие отсутствия собственных рефлексов, необходима при анализе интенсивности. Температура осаждения газообразной смеси азота с криптоном составила 20 К для получения равновесных образцов и 5 К для образцов, при которых возможна реализация аморфных состояний.

Электронографические исследования выполняли как при температуре конденсации ( $T = 20$  К или  $T = 5$  К), так и в процессе последующего ее изменения до температуры сублимации криптона, которая происходила при  $T \sim 42$ –44 К. Состав газообразной смеси определялся по разнице парциальных давлений компонентов. Суммарное количество примесей в газообразном азоте и криптоне не превышало 0,01%. Погрешность определения концентрации смеси составляла 0,1%.

Особое внимание уделяли процессу приготовления сплава  $N_2$ –Kr, так как необходимо было получить регулярный раствор [12,13]. Решеточная модель регулярного раствора предполагает случайное распределение частиц в решетке с координационным числом 12 для ГЦК структуры.

В сплавах азот–криптон для определения областей растворимости необходим анализ концентрационной зависимости параметра решетки твердой смеси. Наклонные участки на концентрационных кривых соответствуют однофазным областям, горизонтальные — интервалам распада. Для получения структурной информации необходимо изучение интенсивности дифракционных отражений, а также полнопрофильный анализ денситограмм, который осуществлялся с помощью программного обеспечения ImageJ, Origin, MathCad. Отно-

сительная ошибка при измерении экспериментальной интенсивности составляла 7–8%. Качественный фазовый анализ твердых смесей  $N_2$ –Kr был проведен по интенсивности рефлексов. Данная методика основана на том, что интенсивность дифракционного отражения пропорциональна объему рассеивающего вещества. Таким способом фазовый анализ состава кластеров определялся достаточно точно [14].

### Результаты

Конденсация газовых смесей  $N_2$ –Kr при температуре 20 К приводила к формированию поликристаллических образцов без признаков текстуры во всем интервале взаимных концентраций. Дифракционные картины полученных образцов соответствовали системе линий кубической решетки. Структура сплавов с преобладающим содержанием молекулярного компонента соответствовала модификации с пространственной группой симметрии  $Pa\bar{3}$ , ГЦК решетка характерна для растворов на основе криптона.

Для дифрактограмм сплавов  $N_2$ –Kr был проведен анализ распределения интенсивности, который показал, что аппроксимация функцией Лоренца является оптимальной для минимизации расхождений (до 7%) между экспериментальной и модельной зависимостями. В концентрационной области 58–89 мол.% Kr в результате аппроксимации были обнаружены особенности в форме дифракционных максимумов. На рис. 1 представлена дифрактограмма сплава  $N_2$ –Kr (86 мол.%Kr) на алюминиевой подложке. Как видно, кроме интенсивных ГЦК рефлексов присутствуют слабые, несовпадающие с ними ГПУ пики (100), (101) и (103). Положения ГПУ и ГЦК максимумов указаны на рисунке. В области вектора дифракции  $S = 1,944 \text{ \AA}^{-1}$ , совпадающей с от-

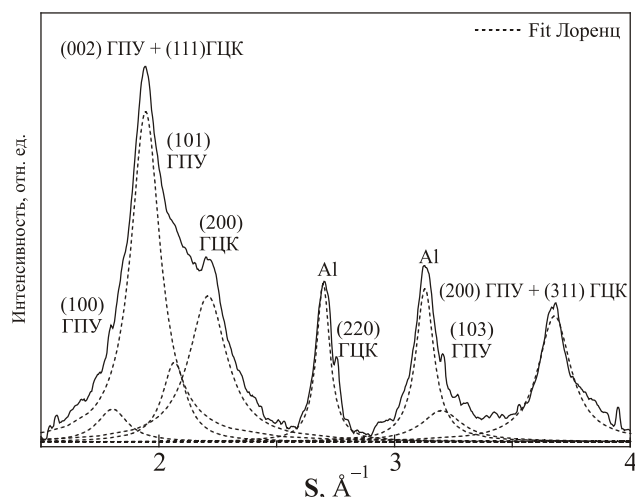


Рис. 1. Дифрактограмма сплава  $N_2$ –Kr с содержанием 86 мол.% Kr на алюминиевой подложке при температуре 20 К (сплошная кривая),  $S$  — вектор дифракции. Положение рефлексов ГЦК и ГПУ фаз обозначены. Пунктирные кривые — аппроксимация пиков функцией Лоренца.

ражением ГЦК (111), дифракционный максимум (002) ГПУ усиливает пик (111). Были определены решеточные константы ГПУ ячейки при  $T = 20$  К, которые составляют:

$$c = 6,534 \text{ \AA}, \quad a = 4,011 \text{ \AA}, \quad \frac{c}{a} = 1,629.$$

Полученное отношение параметров  $c/a$  в гексагональной решетке близко к значению, характерному для плотной шаровой упаковки. Следует отметить, что решеточные константы ГПУ ячейки не изменялись при изменении состава образца в интервале расслоения раствора. Параметры ГЦК решетки также не реагировали на изменение концентрации. Нечувствительность параметров решетки к изменению состава сплава можно трактовать в пользу отсутствия растворимости. Полученные результаты свидетельствуют, что в интервале концентраций 58–89 мол.% Kr сосуществуют сплавы с кубической решеткой и гексагональной. В данной двухфазной области было зафиксировано изменение интенсивности ГПУ отражений. Так как интенсивность дифракционных максимумов пропорциональна объему рассеивающего вещества, рост интенсивности гексагональных отражений с увеличением концентрации криптона указывает на изменение долевого состава фаз в сплаве. В связи с этим обнаруженным эффектом требовалось изучение влияния состава сплава на соотношение фаз в образце. Проведенные измерения отношения интенсивностей рефлексов ГПУ (101) и ГЦК (200) решеток в зависимости от концентрации представлены на рис. 2. Данные зависимости отражают относительное изменение объемов гексагональной и кубической фаз. Как видно, с увеличением содержания криптона происходит возрастание долевого вклада ГПУ фазы в сплавах. Максимальное содержание ГПУ наблюдалось при концентрации криптона 89 мол.%. Таким образом, про-

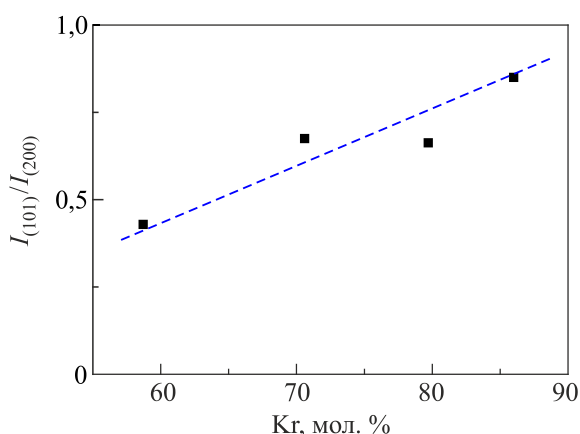


Рис. 2. Концентрационная зависимость отношения интенсивностей рефлекса ГПУ (101) к интенсивности максимума ГЦК (200), иллюстрирующая изменения количества долей этих структур.

веденный профильный анализ интенсивностей формы дифракционных отражений выявил смесь двух фаз ГЦК и ГПУ в концентрационной области 58–89 мол.% Kr. Ранее подобный анализ не проводился.

Введение гантелеобразных молекул N<sub>2</sub> в матрицу инертного кристалла приводило к появлению деформационных дефектов упаковки ГЦК решетки, что подтверждается проведенными измерениями, основанными на расчете смещений рефлексов (111) и (200) ГЦК фазы относительно их эталонного положения, определяемого по положению максимума (311) [16]. Дефекты упаковки ГЦК решетки являются малыми областями ГПУ структуры. В результате могут возникать домены ГПУ фазы. Возникновение ГПУ модификации в кристаллах инертных газов при добавках молекулярной примеси наблюдалось ранее на примере Ag [17]. Интересно отметить, что смесь двух инертных газов не приводит к появлению и стабилизации ГПУ фазы [15].

Как отмечалось выше, различие в значениях параметров кубической решетки исходных компонентов фиксируется на пределе чувствительности электронографического метода ( $\pm 0,005 \text{ \AA}$ ). В этом случае отражения от плоскостей с несмешанными индексами обеих фаз практически неразрешимы. Поэтому визуально наблюдать распад не возможно, а единая система отражений дифракционной картины не предоставляет необходимой информации. Идентификация раствора в твердой смеси возможна при анализе изменения параметра решетки в зависимости от состава.

Ранее нами были исследованы N<sub>2</sub>-Kr растворы (до 10 мол.% примеси) с апробацией кластерного подхода [18]. В представленной работе рассматриваются уже обновленные и дополненные экспериментальные данные. Во всем интервале взаимных концентраций параметр кубической решетки, определенный при 20 К, представлен на рис. 3. Расчетные значения параметра решетки по эмпирическому правилу Вегарда и теории Пригожина в данной системе совпадают (пунктирная линия). Вычисления зависимости Вегарда проведены в предположении упорядоченного расположения молекул азота в решетке. В атомарной матрице упорядоченное расположение молекул азота не очевидно. Поэтому расчет параметра решетки согласно Вегарду был произведен для случая не заторможенного вращательного движения (штрихпунктирная линия). Известно, что при переходе упорядоченной фазы азота в неупорядоченную молярный объем возрастает почти на 3%, что соответствует увеличению параметра решетки на 1%. Зависимость от состава параметра решетки N<sub>2</sub>-Kr системы, согласно Вегарду, в предположении изотропной молекулярной примеси (штрих-пунктирная линия) представлены на рис. 3. Видно, что данную зависимость экспериментальные точки превышают в области концентраций 89–100 мол.% Kr. Изменение значений параметра решетки сплавов в зависимости от состава,

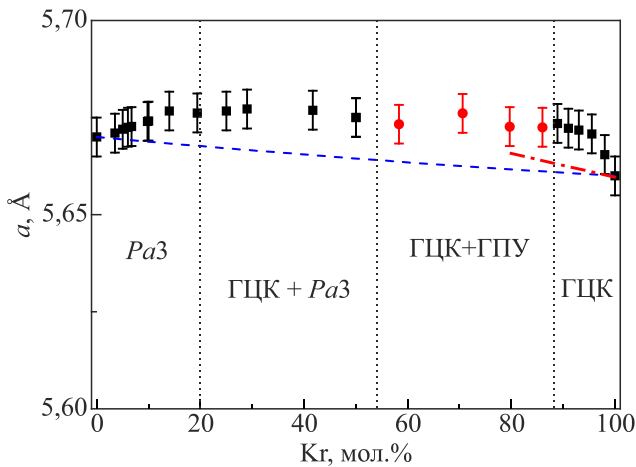


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра решетки  $a$  твердых смесей  $N_2$ -Kr, сконденсированных на подложку при 20 К. Экспериментальные точки (■, ●), расчет согласно правилу Вегарда и теории Пригожина для случая ориентационно упорядоченных молекул  $N_2$  (пунктирная линия), расчет параметра решетки в соответствии с правилом Вегарда для молекул  $N_2$  ориентационно разупорядоченных в решетке (штрихпунктирная линия). Вертикальные линии разделяют области структурных состояний. Электронограммы получены при 20 К.

свидетельствует о формировании раствора в интервале 89–100 мол.% Kr. Наклонный участок графика в области концентрации 0–12 мол.% Kr на зависимости параметра решетки однозначно соответствует существованию раствора. В интервале концентрации криптона выше 12 и до 58 мол.% Kr наблюдается слабое изменение параметра решетки и поэтому требуются дополнительные данные для определения растворимости.

В связи с тем, что значения предельной растворимости компонентов в растворах на основе азота трудно установить по характеру зависимости параметра решетки от состава, было проведено независимое определение областей существования твердого раствора с использованием концентрационной зависимости интенсивности дифракционных отражений. Экспериментальные данные свидетельствуют об относительном уменьшении интенсивности сверхструктурных пиков на дифракционных картинах по мере увеличения содержания криптона в смеси. Относительное ослабление сверхструктурных максимумов может быть обусловлено уменьшением в смеси числа молекул азота, являющихся рассеивающими центрами, ответственными за формирование сверхструктурных отражений. Вторым фактором, помимо ориентационного разупорядочения, является концентрационная зависимость атомной амплитуды рассеяния эффективной частицы, расположенной в узлах ГЦК решетки. Так как величина атомной амплитуды криптона больше атомной амплитуды азота, то с ростом

концентрации Kr должна увеличиваться интенсивность регулярных отражений. Для идентификации растворов необходимо было провести сопоставление расчетных значений интенсивности с экспериментально наблюдаемыми. С этой целью, в предположении сохранения ориентационного упорядочения молекулы азота, проведен анализ отношения интенсивности «сверхструктурного» отражения (321) к регулярному пику (311) в зависимости от концентрации криптона  $x$  в системе  $N_2$ -Kr. Результаты теоретических расчетов и экспериментально определенные зависимости при температуре 20 и 5 К приведены на рис. 4.

По оси ординат представлено нормированное отношение  $\frac{I_{(321)}(x)}{I_{(311)}(x)} / \frac{I_{(321)}(0)}{I_{(311)}(0)}$ , где числитель  $\frac{I_{(321)}(x)}{I_{(311)}(x)}$  — это отношение интенсивности отражений (321) к регулярному пику (311) в сплаве при концентрации  $x$  криптона, а знаменатель  $\frac{I_{(321)}(0)}{I_{(311)}(0)}$  представляет собой тоже

отношение интенсивностей для образца чистого азота. Такой выбор расчета позволяет совместить в одну точку при нулевой концентрации криптона все кривые, как теоретические, так и экспериментальные, и проследить за изменением характера этих зависимостей как функции концентрации  $x$ .

Как видно на графике для смесей, содержащих менее 3 мол.% Kr, экспериментальная кривая 2 совпадает с расчетной 3. При дальнейшем увеличении криптона в сплаве экспериментальные точки следуют расчетной кривой, отклоняясь в сторону меньших значений. При значениях концентрации криптона больше 25 мол.% экспериментальные значения при 20 К остаются постоянными, тогда как расчетная зависимость достаточно быстро продолжает спадать. Отсутствие зависимости

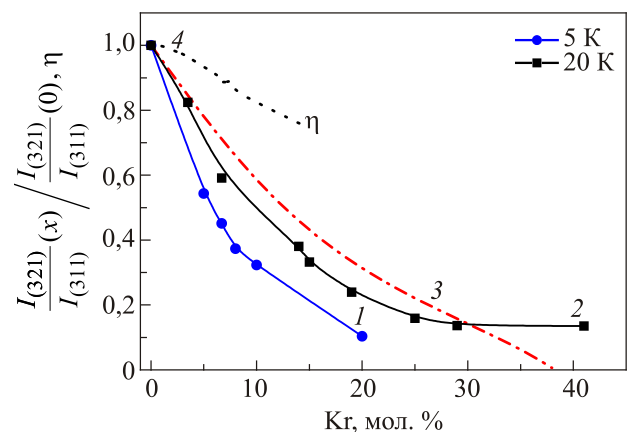


Рис. 4. Нормированное отношение и коэффициент ориентационного порядка  $\eta$  в зависимости от концентрации Kr. Экспериментальные кривые (1, 2), расчет нормированной интенсивности пика (321) для ориентационно упорядоченных растворов; коэффициент ориентационного порядка (4).

нормированного отношения от состава указывает на расслоение раствора в сплавах с концентрацией криптона выше 25 мол.%. Приближение экспериментальных значений к расчетным в интервале 20–25 мол.% Kг можно объяснить начинающимся изменением морфологии образцов. Так как физические причины усиления ориентационного порядка отсутствуют, то можно предположить, что появляются первые признаки фазового распада. Начинают выпадать фазы в виде мелкодисперсной фракции, каждый кристаллит которой не в состоянии сформировать регистрируемые когерентные рефлексы.

Отклонение экспериментальной зависимости 2 от расчетной 3 на рис. 4 можно объяснить, если принять во внимание процесс разупорядочения молекул азота в растворе. Введение атомной примеси в решетку молекулярного кристалла приводит к ослаблению анизотропных сил и изменению ориентационного порядка. Информация о влиянии на ориентационную подсистему твердого раствора разбавления атомами криптона может быть получена из анализа зависимости интенсивности отражений от состава. Для этого из экспериментальной концентрационной зависимости необходимо выделить ту часть, которая не связана с процессами упорядочения. Разница между экспериментальной и расчетной зависимостью может быть обусловлена разупорядочением молекул в растворе, которая не учтена в расчете. Как видно на рис. 4, для растворов, содержащих менее 3 мол.% Kг, экспериментальная и расчетная зависимости практически совпадают, что указывает на слабую расторможенность либрационных колебаний молекул азота.

По приведенным данным рассчитан коэффициент ориентационного порядка, определенный как

$$\eta = 1 - \frac{\tilde{I}_{(321)}^{\text{calc}} - \tilde{I}_{(321)}^{\text{exp}}}{\tilde{I}_{(321)}^{\text{calc}}},$$

здесь  $\tilde{I}_{(321)}^{\text{calc}}$  — расчетное значение нормированной интенсивности  $I_{(321)}^{\text{calc}}(x) / I_{(321)}^{\text{calc}}(0)$ ;  $\tilde{I}_{(321)}^{\text{exp}}$  — нормированная интенсивность, полученная экспериментально,  $I_{(321)}^{\text{exp}}(x) / I_{(321)}^{\text{exp}}(0)$ . Коэффициент ориентационного порядка 2 как функция концентрации представлен на рис. 4 штрихпунктирной кривой. Как видно, величина коэффициента ориентационного порядка с увеличением содержания криптона более 3 мол.% плавно спадает. Минимальное значение реализовывалось в растворах с концентрацией ~ 15 мол.%. Ориентационный порядок в системах N<sub>2</sub>-Kг «не выживает» вследствие изменения морфологии сплавов.

Ориентационное разупорядочение молекул N<sub>2</sub> в образцах (сконденсированных при 5 К) было заметно больше, чем в приготовленных при 20 К. На рис. 4 представлена зависимость от состава нормированного отношения для растворов при  $T = 5$  К. Низкотемпера-

турные данные отличаются от высокотемпературных. Этот факт обусловлен тем, что к разупорядочивающему воздействию вращательно-нейтральной примеси добавлено влияние размера зерна. Последующий отжиг низкотемпературных образцов приводил к укрупнению зерна и усилению ориентационного порядка в матрице молекулярного кристалла. Выше температуры сублимации азота (32–34 К) происходило формирование кристалла чистого криптона, сублимировавшего с подложек при достижении температуры 42–44 К.

Полученные экспериментальные данные параметров решетки растворов с содержанием одного из компонентов менее 10 мол.% дают возможность определить значения относительных избыточных объемов, приходящихся на примесь. Эти данные необходимы для решения вопросов, связанных с объемами смешения, анализа вклада ротаторных примесей в тепловое расширение. Молекулярная примесь в атомарной криоматрице была изучена в работе [19], целью которой являлось получение рабочих формул для оценки избыточных объемов, приходящихся на примесь. Молекулярная примесь в кубической решетке описывалась как изотропная. Относительный избыточный объем  $\Delta v / v$  на примесную частицу в кристалле дается выражением [20]

$$\frac{\Delta v}{v} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{v(x) - v(0)}{xv(0)},$$

$x$  — концентрация вещества,  $v(x)$  — объем раствора при концентрации  $x$ .

В теоретической работе величина относительного изменения объема кристалла, приходящегося на одну молекулу «изотропизированной» примеси, составляет для N<sub>2</sub> в матрице криптона 0,053 при 10 К [19]. Проведенные нами расчеты при 20 К дают величину избыточного объема равную 0,13 в матрице криптона, что можно считать удовлетворительным согласием.

$$\frac{\Delta v}{v} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{v(x_{N_2}) - v(0)}{x_{N_2} v(0)} = 0,13.$$

Аналогичные измерения объема дают возможность определить относительный избыточный объем уединенной примеси криптона в решетке молекулярного кристалла, величина которого составила 0,05. Таким образом, на молекулу N<sub>2</sub> в решетке криптона приходится почти в два раза больший объем, чем на атом Kг в молекулярном кристалле. Деформации вокруг молекулы более значительны, что может объяснить меньшую протяженность интервала существования раствора в атомарной решетке по сравнению с молекулярной.

### Заключение

Структурные характеристики сплавов N<sub>2</sub>-Kг исследованы в температурном интервале 5–44 К во всей об-

ласти взаимных концентраций с использованием трансмиссионной электронографии (ТНЕЕД).

Определены области существования растворов. Предельная растворимость достигает: криптона в решетке азота до 20 мол.%; азота в твердом криптоне до 11 мол.%. Растворы с преобладающим содержанием азота или криптона характеризуются структурой с пространственной группой симметрии  $Pa\bar{3}$  или ГЦК решеткой соответственно.

На основании профильного анализа распределения интенсивности дифракционной картины установлена область сосуществования двух фаз: ГЦК и ГПУ в концентрационном интервале 58–89 мол.% Кг.

Увеличение содержания криптона более чем 20 мол.% приводит к расслоению раствора и появлению двух фаз: с ГЦК решеткой и структурой с пространственной группой симметрии  $Pa\bar{3}$ .

Используя полученные экспериментальные данные, определен характер фазовой диаграммы системы  $N_2$ –Кг при температурах ниже фазового перехода в азоте ( $T = 35,6$  К).

Исследовано влияние атомарной примеси на ориентационный порядок в матрице азота с использованием экспериментальной и расчетной зависимостей интенсивности дифракционных максимумов.

Использованный в работе профильный анализ интенсивности не только позволил описать поведение ориентационной подсистемы сплава, но и дал возможность идентификации раствора на новом уровне. Для молекулярных кристаллов теоретическое построение на основе геометрических соображений не всегда приводит к положительному результату. Ориентационное положение молекул в решетке определяется характером межмолекулярного взаимодействия, которое должно быть учтено при моделировании структур веществ этого класса.

1. M.I. Eremets, R.J. Hemley, H. Mao, and E. Gregoryanz, *Nature* **411**, 170 (2001).
2. A.F. Goncharov, E. Gregoryanz, H. Mao, Zh. Liu, and R.J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1262 (2000).
3. R.N. Clark, R. Carlson, W. Grundy, and R.N. Noll, *The Science of Solar System Ices* **356**, 3 (2012).
4. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, inc., New York (1998).
5. М.И. Багацкий, В.Г. Манжелий, П.И. Муромцев, И.Я. Минчина, *ФНТ* **18**, 37 (1992) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **18**, 23 (1992)].
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. А.И. Прохвятилов, Л.Д. Янцевич, *ФНТ* **10**, 517 (1984) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**, 270 (1984)].

8. А.И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, Наука, Москва (1971).
9. T. Kihara and K. Sakai, *Acta Cryst. A* **34**, 326 (1978).
10. С.И. Коваленко, И.Н. Крупский, А.А. Солодовник, *ФНТ* **7**, 1445 (1981) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **7**, 700 (1981)].
11. А.А. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик, М.И. Багацкий, *ФНТ* **43**, 1754 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1399 (2017)].
12. J.H. Hildebrand and R.L. Scott, *Regular Solutions*, Hardcover–Import (1962).
13. E.A. Guggenheim, *Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys*, Oxford, Clarendon Press (1952).
14. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 1220 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 966 (2008)].
15. А.А. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик, *Fiz. Nizk. Temp.* **45**, 637 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 545 (2019)].
16. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электронооптический анализ*, Металлургия, Москва (1970).
17. L. Meyer, C.S. Barrett, and P. Haasen, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
18. А.А. Solodovnik, V.V. Danchuk, and N.S. Mysko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 586 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 456 (2013)].
19. А.П. Бродянский, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **16**, 367 (1990) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**, 203 (1990)].
20. М.А. Стржемечный, А.А. Солодовник, С.И. Коваленко, *ФНТ* **24**, 889 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 669 (1998)].

## Структурні перетворення у сплавах $N_2$ –Кг

А.О. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик

Проведено електронографічне дослідження структурних характеристик сплавів  $N_2$ –Кг у всьому інтервалі взаємних концентрацій. Зразки готувались *in situ* конденсаціям газоподібної суміші на Al та вугільну підкладки при температурах 5 та 20 К. Визначено структури розчинів та області розчинності. Граничні розчинності компонентів складають: криптону в кристалі азоту менше ніж 20 мол.%, азоту в твердому криптоні менше ніж 11 мол.%. В концентраційному інтервалі 20–89 мол.% Кг знайдено фазовий розпад твердого розчину. Досліджено вплив розведення молекулярної матриці криптону на орієнтаційне впорядкування молекули  $N_2$  у розчинах. Побудовано експериментальну залежність коефіцієнта орієнтаційного порядку від складу для розчинів на основі  $N_2$ .

Ключові слова: сплави  $N_2$ –Кг, електронографічні дослідження, розчинність.

## Structural transformations in $N_2$ –Kr alloys

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

An electron diffraction study of structural characteristics of  $N_2$ –Kr alloys is carried out over the entire range of mutual con-

centrations. The samples were prepared *in situ* by depositing a gaseous mixture on aluminum and carbon substrates at temperatures of 5 and 20 K. The structure and the solubility regions of the solutions were determined. The limiting solubilities of the components are: krypton in a nitrogen crystal is less than 20 mol.%; nitrogen in solid krypton is less than 11 mol%. In concentration interval 20–89 mol.% Kr phase separation of alloys was ob-

served. The effect of the dilution molecular matrix by krypton upon on orientational ordering of the N<sub>2</sub> molecules was investigated. An experimental dependence of the orientational order factor as a function of the composition is obtained for solutions rich in N<sub>2</sub>.

Keywords: N<sub>2</sub>-Kr alloys, electron diffraction study, solubility.