

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

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**МИСЬКО-КРУТІК Наталія Сергіївна**

УДК 538.911

**ДИСЕРТАЦІЯ  
СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ БІНАРНИХ СПЛАВІВ  
НА ОСНОВІ Ar, Kr, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Н.С. Мисько-Крутік  
(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Солодовнік Ангеліна Олександрівна,**  
кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

Харків – 2020

## АНОТАЦІЯ

**Мисько-Крутік Н.С. Структура та морфологія бінарних сплавів на основі Ag, Kr, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота присвячена експериментальним дослідженням структури та морфології бінарних сплавів Ag - Kr, N<sub>2</sub> - Kr та N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> у всій області взаємних концентрацій. Дослідження виконувались методом структурної трансмісійної електроннографії (THEED) з використанням гелієвого кріостату.

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, описано мету, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, особистий внесок здобувача, дані про апробацію результатів, а також структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі «Структура та властивості кріокристалів»** приведено стислий літературний огляд даних бінарних сплавів, існуючих теорій розчинів, орієнтаційного порядку молекулярних кристалів, раніше отриманих фазових діаграм.

У **другому розділі «Методика експерименту та обробки даних»** описано застосовану для структурних досліджень експериментальну установку. У ньому представлені основні конструктивні характеристики експериментального обладнання, що дозволило контролювати процес утворення зразків та температуру.

У **третьому розділі «Дослідження твердого Ag - Kr»** представлені результати структурних досліджень атомарно-атомарного сплаву. Детально проаналізовано структурні характеристики регулярних розчинів Ag - Kr у всьому діапазоні взаємних концентрацій в інтервалі температур 5 – 44 К.

Було встановлено, що структура криокристалів Ar - Kr відповідає ГЦК гратці. Вивчено морфологію аргоно-криптонових сплавів. Область малих концентрацій обох компонентів досліджувалась вперше. Дані про сплави твердих розчинів атомів благородного газу необхідні для теорії утворення та стійкості бінарних систем. Вивчено кінетику процесів релаксації, стимульовану відпалом зразків. Области існування твердих розчинів в атомарній макросистемі Ar - Kr були визначені вперше. Було встановлено, що до 45 мол. % Ar може формується розчин, тоді як розчинність криптону в Ar значно нижча і становить приблизно 25 мол. %. Поділ розчину на фази спостерігалось в діапазоні концентрацій 50 – 70 мол. % Ar. Представлені результати є прямими структурними доказами обмеженої розчинності в системі Ar - Kr.

**Четвертий розділ "Електронографічне вивчення бінарного сплаву N<sub>2</sub> - Kr"** присвячено дослідженню атомарно-молекулярного сплаву. Визначено структури твердих зразків N<sub>2</sub> - Kr: симетрія структури сплавів, з переважним складом молекулярної компоненти, відповідала *Pa3* модифікації, ГЦК гратка була характерна для сплавів на основі криптону. Розчинність криптону в азоті менше 20 мол. %, азоту в криптоні до 11 мол. %.

На основі вперше проведеного повнопрофільного аналізу встановлено наявність двох фаз ГЦУ та ГЦК і їх дольовий внесок в концентраційному інтервалі 58 - 89 мол. % Kr. Максимальна концентрація ГЦУ спостерігалась при концентрації 89 мол. % Kr. В концентраційному інтервалі від 20 мол. % криптону, відбувалось розшарування розчину і формувались дві фази: одна з решіткою ГЦК і друга зі структурою, що має просторову групу симетрії *Pa3*. Отримані експериментальні дані були використані для побудови фазової діаграми системи N<sub>2</sub> - Kr при температурах нижче температури фазового переходу в азоті (T = 35,6 K).

Побудована концентраційна залежність параметру гратки для системи N<sub>2</sub> - Kr при T = 20 K у всій області взаємних концентрацій. Проведено порівняльний аналіз експериментальних даних з теоретичними підходами,

такими як правило Вегарда, теорія Пригожина та кластерна модель. У випадку  $N_2$  - Kr системи правило Вегарда співпало з теорією Пригожина. Кластерна модель в азотній матриці описала розчинність до 15 мол. %, а в криптоновій - до 11 мол. %.

Вплив атомарних домішок на орієнтаційний порядок в азотній матриці було вивчено за допомогою експериментальних та розрахункових залежностей інтенсивностей дифракційних максимумів. Повнопрофільний аналіз інтенсивності, використаний у цьому дослідженні, дозволив не лише описати поведінку орієнтовної підсистеми сплаву, але й ідентифікувати розчин на більш високому рівні. В концентраційному інтервалі 0 – 3 мол. % Kr експериментальні значення співпадають з розрахунковими. При концентрації криптону більше 25 мол. %, експериментальні дані (при 20 К) залишаються постійними, тоді як розрахункова залежність постійно зменшується. Відсутність залежності інтенсивності від складу вказує на розшарування в сплавах з концентрацією більше 25 мол. %. В концентраційному інтервалі від 20 – 25 мол. % Kr експериментальні значення наближались до розрахункових, що пояснюється початком зміни морфології зразків. Оскільки фізичних причин посилення орієнтаційного порядку немає, тому з'являються перші ознаки фазового розпаду, а фази починали випадати у вигляді мілкодисперсної фракції, кожен кристаліт якої не в змозі сформувати когерентні рефлекси. Введення атомарного домішку в ґратку молекулярного кристалу призводить до послаблення анізотропних сил. Прораховано значення коефіцієнта орієнтаційного порядку( $\eta$ ), який зі зміною концентрації зменшувався. Мінімальне значення  $\eta$  реалізовано в розчинах концентрації 20 мол. %  $N_2$ . Орієнтаційне невпорядкування молекул  $N_2$  у зразках (конденсованих при 5 К) було значно більшим, ніж у конденсованих при 20 К. Цей факт обумовлений тим, що до розвпорядкованого впливу обертально-нейтрального домішку додано вплив розміру зерна.

Вперше було проведено розрахунок надлишкових об'ємів для зразків сплаву  $N_2$  - Kr при  $T = 20$  К. Ці дані дають змогу вирішити питання пов'язані

з аналізом внеску домішок в теплове розширення та дослідити більш детально об'єми зміщення. Отримано значення відносних надлишкових об'ємів які приходяться на домішки азоту в матрицю криптону 0,13, для домішку криптону в матрицю азоту – 0,05. На молекулу азоту в ґратці криптону приходиться майже в 2 рази більше об'єму, ніж на атом криптону в молекулярному кристалі. Деформації навколо молекул є більш значними, чим пояснюється менша протяжністю інтервалу існування розчину в атомарній ґратці в порівнянні з молекулярною.

**П'ятий розділ "Структурні особливості твердого сплаву  $N_2 - CH_4$ "** присвячено дослідженням твердого сплаву двох молекулярних компонент метану та азоту при температурі 19 К. Дифрактограми зразків  $N_2 - CH_4$  з малим домішком метану (до 6 мол. %) відповідали *РаЗ* модифікації, яка в характерна для  $\alpha - N_2$ . Сплавам на основі метану відповідала ГЦК структура.

Вперше проведено повнопрофільний аналіз інтенсивності  $N_2 - CH_4$  сплаву. Для дифракційних максимумів розчинів з переважним складом азоту, аналіз дав змогу отримати інформацію про вплив домішкових молекул метану на орієнтаційне впорядкування молекул азоту. Аналогічно з розділом 4 проведено визначення концентраційної залежності дифрагованої інтенсивності, згідно якого, при концентрації до 6 мол. % метану, експериментальні дані знаходяться нижче теоретичних і це можна пояснити тим, що домішки метану призводять до послаблення нецентральної взаємодії між молекулами азоту та збільшення процесу орієнтаційного розвпорядкування. В області більше 6 мол. % метану дані слабко залежать від концентрації метану, що є ознакою розпаду розчину. Вперше прораховано коефіцієнт орієнтаційного порядку ( $\eta$ ) для сплаву метан-азот, який зменшується в період формування розчину.

Проведено дослідження сплаву  $CH_4 - N_2$  при температурі 5 К з послідовним відпалом зразків, що дозволило отримати інформацію про виникнення нових фаз, які знаходяться близько до лінії *solidus*. В зразках складом 0-20 мол. % та 80 - 100 мол. % метану в азоті, зміни структури не

спостерігались під час збільшення температури. В зразках концентрацією 25 - 50 мол. % метану в азоті формувалась нерівноважна аморфна фаза та під час поступового нагріву вона переходила в сплав з  $\beta$  -  $N_2$  ґраткою. В інтервал 55 - 75 мол. %  $CH_4$  було зафіксовано аморфний стан, нагрів цих зразків до температури 10 К призводив до незворотніх перетворень в однофазний розчин з ГЦУ структурою метану. Відповідно до значень ГЦУ фаза в азот-метановому сплаві обумовлена домішками азоту. Тому в передплавильному інтервалі, для концентрацій 25 - 45 мол. %  $CH_4$ , сплав метан-азот формував ГЦУ структуру подібну до  $\beta$  -  $N_2$ , а для зразків с концентрацією метану 55 - 75 мол. % - ґратка відповідала ГЦУ структурі, яка подібна до ГЦУ  $CH_4$ .

**У шостому розділі "Особливості структурних станів нанокристалічних сплавів аргон-криптон "** викладена інформація про розроблену методику для формування наноструктурного сплаву. Газову суміш подавали по капіляру, який охолоджено до азотної температури. При температурі осадження та проведенню зйомки сплаву 6 К отримано слабо текстуровані зразки, дані яких відповідали відображенням еталону алюмінію, ГЦК та ГЦУ фазам аргону та інтенсивному гало при малих кутах дифракції, що притаманно наявності криптону в дисперсному стані. Експериментально підтверджено що криптон формує додаткове гало. Доведено, що зниження температури газової суміші сприяє зародкоутворенню в газовому потоці. Подальше нагрівання до 40 К призводило до звуження ореолу, а також формування ліній (111) і (311) чистого криптону у вигляді слабких ГЦК-віддзеркалень. Така морфологія характерна для дисперсійно міцніючих сплавів.

**Ключові слова:** криокристали, електроннографія, бінарні сплави, молекулярні кристали, ГЦК фаза, ГЦУ фаза, орієнтаційний порядок, кластерна модель, параметр ґратки, фазова діаграма.

## ABSTRACT

**Mysko-Krutik N. S. Structure and morphology of binary alloys based on Ar, Kr, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.– Manuscript.**

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B. I .Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Kharkov, 2020.

The thesis presents the results of experimental research of structure and morphology binary alloys Ar - Kr, N<sub>2</sub> - Kr and N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> in all range of mutual concentrations. The studies by transmission high energy electron diffraction (THEED) were performed with using helium cryostat.

The **introduction** demonstrates the importance of the chosen topic of the dissertation and its connection to the scientific programs, describes the purpose, tasks, object, subject, and methods of the research. It presents the scientific novelty and practical value of the obtained results, the personal contribution of the applicant, the data on the approbation of the results, as well as the structure and volume of the thesis.

The **first chapter** "*Structure and properties of cryocrystals*" provides a brief literature review of the data of physical properties binary alloys existing solution theories, orientational order of molecular crystals, previously obtained phase diagrams.

The **second chapter** entitled "*Experimental method and data processing*" explains the experimental setup. It presents the main constructional characteristics of the experimental equipment which allowed to control the process of sample formation and the temperature of research. The transmission electron diffraction technique has been used.

The **third chapter** entitled "*Study of solid Ar - Kr*" presents the results of the structural studies of the atomic-atomic alloy. We studied in detail structural characteristics of regular Ar – Kr solutions in an entire range of reciprocal concentrations in a temperature range of 5 – 44 K. The structure of Ar – Kr cryosolutions was found to correspond to the FCC lattice. Morphology of argon-

krypton alloys was studied. The region of small concentrations of both components has been studied for the first time. Data on diluted solid solutions of noble-gas atoms are needed for the theory of formation and stability of binary systems. Kinetic of relaxation processes stimulated by annealing the specimens were studied. The regions where solid solutions exist in the atomic Ar – Kr macrosystem were determined for the first time. It was found that up to 45 mol % Ar may be dissolved in the krypton matrix while krypton solubility in Ar is significantly lower and is about 25 mol. %. Separation of solution into phases was observed in a range of concentrations of 50 – 70mol. % Ar. Results presented are direct structural evidence of limited solubility in the Ar – Kr system.

The **fourth chapter** entitled “Electron diffraction study of binary alloy N<sub>2</sub> - Kr” devoted to the investigation of atomic-molecular alloy. Regions where solutions exist were identified. The maximum solubility values of the components were: less than 20 mol.% for krypton in a nitrogen crystal, and less than 11 mol.% for nitrogen in solid krypton. Solutions with a dominant content of nitrogen or krypton feature a structure with *Pa3* space symmetry group or FCC lattice, respectively.

Profile analysis of the diffraction pattern intensity distribution was used to determine the area where two phases coexist: FCC and HCP in a range of concentrations of 58 – 89 mol. % Kr. The maximum content of HCP was observed if the concentration of krypton was 89 mol. %. An analysis like this has never been performed before. If the content of krypton is more than 20 mol. %, solution stratification occurs and two phases emerge: one with a FCC lattice and another with a structure that has the *Pa3* space symmetry group. The obtained experimental data were used to determine the character of the phase diagram of the N<sub>2</sub> - Kr system at temperatures below the phase transition temperature in nitrogen (T = 35.6 K).

The concentration dependence of the lattice parameter for the N<sub>2</sub> - Kr system at T = 20 K in the whole range of mutual concentrations is constructed. A comparative analysis of experimental data with theoretical approaches, such as



Vegard's rule, Prigogine's theory and cluster model, is performed. For the first time an explanation in terms of the cluster approximation has been proposed for the behavior of the lattice parameter as a function of concentration for low concentrations of the components in  $N_2$  - Kr alloys.

The effect of atomic impurities on the orientational order in a nitrogen matrix was studied using experimental and calculated dependences of diffraction maxima intensities. The profile analysis of intensity used in this study enabled not only the description of the behavior of the alloy orientational subsystem, but also the identification of the solution at a higher level. The contain less than 3 mol. % Kr shows that experimental curve coincides the calculated curve. If krypton concentration exceeds 25 mol. %, the experimental data at 20 K remain constant while the calculated dependence keeps falling rather rapidly. The fact that the normalized ratio has no dependence on the composition indicates the stratification of the solution in the alloys where krypton concentration exceeds 25 mol. %. Experimental data coming closer to calculated values in the range of 20 – 25 mol. % Kr can be explained by the onset of changes in the sample morphology. Since there are no physical reasons for the orientational order to be enhanced, it can be assumed that the first signs of phase decay appear. The phases start depositing in the form of a fine powder fraction, each crystallite of which fails to form detectable coherent reflexes. The quoted data were used to calculate the orientational order coefficient ( $\eta$ ). The minimal value was obtained in solutions with a concentration of 20 mol. %  $N_2$ . The orientational disordering of  $N_2$  molecules in the samples (condensed at 5 K) was significantly larger than in those condensed at 20 K. This is due to the fact that the disordering effect of rotationally neutral admixture is enhanced by grain dimensions.

The experimental data on the lattice parameters of solutions enable the determination of relative excess volumes that pertain to the admixture. These data are needed to solve the problems related to mixing volumes and analyzing the contribution of rotator admixtures to thermal expansion. The volume per  $N_2$  molecule in a krypton lattice is almost twice the volume per Kr atom in the

molecular crystal. The deformations around molecule are more significant, which may explain the shorter length of the interval in which the solution exists in the atomic lattice, as opposed to the molecular lattice.

The **fifth chapter** of the thesis “*Structural features of alloy  $N_2 - CH_4$* ” describes the study of solid alloys of two molecular components: methane and nitrogen at a temperature of 19 K. The regions in which solutions exist have been established. The solubility limits for the components are less than 6 % methane in a nitrogen lattice and 35 % nitrogen in a methane lattice. The structures of the solutions with predominant methane or nitrogen correspond to an FCC lattice or a *Pa3* modification, respectively.

The effect of methane impurities on the orientational ordering of  $N_2$  molecules in a solution has been studied. Replacing  $N_2$  molecules by “orientationally neutral”  $CH_4$  molecules without disrupting the orientational ordering of the particles causes a significant reduction in the intensity of the “superstructure” reflections. The observed behavior can be explained if it is assumed that a methane impurity leads to a reduction in the non-central interactions between nitrogen molecules and to an increase in the orientational disordering process. For methane concentrations greater than 6 mol. %, the experimental data depend weakly on the methane concentration; this is indicated by the decay of the solutions. For the first time, the orientation parameter ( $\eta$ ) for the methane-nitrogen alloy, which decreases during the solution formation period, is calculated.

The structure and morphology of low-temperature samples (condensation temperature  $T = 5$  K) have been studied, along with the kinetics of processes induced by annealing. Annealing of amorphous samples leads to the appearance of phases adjacent to the *liquidus* curve, given the tendency of nonequilibrium systems to transform to an equilibrium state through intermediate metastable states. As the temperature was raised, in samples with 0 – 20 mol. % and 80 – 100 mol. % methane a gradual reduction in the smearing out of the diffraction lines took place with retention of the initial structure; this reduction is typical of recrystallization processes. Low temperature deposition of nitrogen-methane

mixtures with 55 – 75 mol. % CH<sub>4</sub> produced an amorphous state. Heating the amorphous condensates to 10 K led to an irreversible conversion into a single-phase coarse grained solution with the HCP structure of methane. According to our experiments on the nitrogen-methane system, CH<sub>4</sub> HCP phase is caused by a nitrogen impurity. Thus, these experiments indicate that in the pre-melt region, a methane-nitrogen alloy in the 25 – 45 mol. % CH<sub>4</sub> range has a  $\beta$  - N<sub>2</sub> structure, while for samples with 55 – 75 mol. % methane the lattice corresponds to HCP CH<sub>4</sub>.

In the **sixth chapter** "*Features of structural states of argon-krypton nanocrystalline alloys*" the information on the developed technique for formation of a nanostructured alloy is stated. The gas mixture was fed through a capillary, which was cooled to nitrogen temperature. Deposition of equimolar Ar – Kr gas mixtures onto a 6 K substrate resulted in polycrystalline: FCC and HCP phases of argon and a sufficiently intense halo at small diffraction angles, which is characteristic of krypton in the dispersed state. It has been experimentally confirmed that krypton forms the intense halo. It is proved that preliminarily cooled gas mixtures lead to the nucleation formation in the gas stream and formation of non-classical argon-krypton alloys. Subsequent heating to 40 K led to a narrowing of the halo, as well as the formation of lines (111) and (311) of pure krypton in the form of weak FCC reflections. This morphology is characteristic of dispersion-strengthening alloys.

**Keywords:** cryocrystals, THEED, binary alloys, molecular crystals, FCC phase, HCP phase, orientational order, cluster model, lattice parameter, phase diagram.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ  
*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати  
 дисертації:*

1. Структурные превращения в сплавах N<sub>2</sub>–Kr. / А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик** // Физика Низких Температур: Том 45, Выпуск 12 (Декабрь 2019), с. 1531-1537.
2. Структура и свойства твердых растворов Ar–Kr. / А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик** // Физика Низких Температур: Том 45, Выпуск 5 (Май 2019), с. 637-643
3. Структура криосплавов N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>. / А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик**, М.И. Багацкий // Физика Низких Температур: Том 43, Выпуск 12 (Декабрь 2017), с. 1754-1760
4. Unusual morphology of equimolar Ar-Kr alloys. / V.V. Danchuk, А.А. Solodovnik, **N.S. Mysko**, and M.A. Strzhemechny // J. Low Temp. Phys., vol. 41, no. 6, (2015) P. 546-551.
5. Cluster approach to formation of nitrogen–rare gas cryoalloys. / А.А. Solodovnik, V.V. Danchuk, and **N.S. Mysko** // J. Low Temp. Phys., vol. 39, no. 5, (2013) P. 586-590.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ” STRUCTURAL STUDIES OF CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-Kr, Ar-Kr CRYOALLOYS” in *Book of Abstracts 10th Int. Conf. for Young Scientists & Professionals “Low Temperature Physics”*, 2019, Kharkiv, Ukraine, p. 91.
2. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ”Orientational order in N<sub>2</sub>-Kr condensed films” in *Book of Abstracts 5th International Conference “Nanotechnologies”*, 2018, Tbilisi, Georgia, p. 138.
3. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ”The orientational order and morphology of N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> solid solutions. Cluster approach.” in *Book of Abstracts 6th International Symposium “Optics & its Applications” (OPTICS – 2018)*, Trento, Italy, p. 46.

4. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, "Structural study of solid CH<sub>4</sub> doped N<sub>2</sub>." in *Book of Abstracts OPTO 2017*, Warsaw, Poland, p. 61
5. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, "Structural study of N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> alloys. Cluster model." in *Book of Abstracts "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2016)*", Lviv, Ukraine, p. 399.
6. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, "STRUCTURE OF SOLID  $\alpha$  – NITROGEN DOPED METHANE" in *Book of Abstracts 11 Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals "CC-2016"*, Turku, Finland, p. 70.
7. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, "Electron diffraction studies of solid mixtures CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>" in *Book of Abstracts 4th International Symposium "Optics & its Applications" (OPTICS – 2016)*, Yerevan – Ashtarak, Armenia, p. 123.
8. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny, "The structure and morphology of the equimolar alloy Ar – Kr." в *Матеріали XII Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, 2015, Харків, Україна, с. 26.
9. V.V. Danchuk, **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny "THEED STUDY OF Ar – Kr EQUIMOLAR ALLOY MORPHOLOGY" in *Book of Abstracts 10 Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals "CC-2014"*, Almaty, Kazakhstan, p. 60.
10. **N.S. Mysko**, V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny "Structural Study of Ar – Kr equimolar alloy morphology" in *Book of Abstracts 5th Int. Conf. for Young Scientists "Low Temperature Physics"*, 2014, Kharkiv, Ukraine, p. 123.
11. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, "Кластерна модель розчинів молекулярних кристалів з інертними газами" в *Матеріали Міжн. наук. конф. "НАНСИС - 2013"*, Київ, Україна, с. 146.
12. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, "ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ БІНАРНИХ КРІОСПЛАВІВ АЗОТ – ІНЕРТНІ ГАЗИ." in *Book of Abstracts Int. Conf.*

*of Young Scientists and Post-Graduates IEP-2013, Uzhhorod, Ukraine, p. 152.*

13. **Н.С. Мисько, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік**, “СТРУКТУРА СЛАБКИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ КРІОКРИСТАЛІВ АЗОТ – ІНЕРТНІ ГАЗИ. КЛАСТЕРНА МОДЕЛЬ” in Book of Abstracts Int. Conf. of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013, Lviv, Ukraine, p. A19.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КРІОКРИСТАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	26
1.1. Структурні характеристики.....	27
1.2. Атомарні кріокристали.....	31
1.3. Молекулярні кріокристали.....	32
1.3.1. Метан.....	33
1.3.2. Азот.....	34
1.4. Модельний та теоретичний опис твердих розчинів.....	36
1.5. Орієнтаційний порядок в молекулярних кристалах.....	40
1.6. Бінарні сплави.....	42
1.6.1. Аргон-криптон.....	44
1.6.2. Азот-криптон.....	46
1.6.3. Азот-метан.....	48
Постановка задач дисертаційної роботи.....	49
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ.	
2.1 Методика та техніка експерименту.....	51
2.1.1. Гелієвий кріостат.....	52
2.1.2. Приготування зразків.....	54
2.2. Обробка первинних експериментальних даних.....	59
2.2.1. Розрахунок параметру ґратки.....	61
2.2.2. Повнопрофільний аналіз денситограм.....	62
2.3. Дефекти пакування.....	70
Висновки до розділу 2.....	74
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВУ Ar – Kr.....	75
Висновки до розділу 3.....	92
РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНЕ ВИВЧЕННЯ БІНАРНОГО СПЛАВУ N <sub>2</sub> -Kr.....	93

	16
Висновки до розділу 4.....	105
РОЗДІЛ 5 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ СПЛАВУ N <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub> .....	107
Висновки до розділу 5.....	118
РОЗДІЛ 6. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ СТАНІВ	
НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ АРГОН-КРИПТОН .....	120
Висновки до розділу 6.....	129
ВИСНОВКИ.....	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	133
ДОДАТОК А. ....	144



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГЦК - гранецентрована кубічна гратка

ГЩУ - гексагональна щільно упакована гратка

$T_k$  - температура конденсації сплаву

$T_c$  - температура проведення експерименту

$S$  - вектор дифракції

“надструктурний” пік - пік в просторовій групі симетрії кристалу  $Ra3$

$a(\text{Å})$  - параметр гратки

$\epsilon, K$  - глибина потенціальної ями

$\sigma (\text{Å})$  - відстань на якій енергія взаємодії дорівнює нулю

$R$  - відстань між центрами частинок

$R_0, \text{Å}$  - відстань при якій  $U(R) = 0$

$a_{min}(\text{Å})$  - мінімальна відстань в гратці між атомами

$T_{\text{фазового переходу}} (\alpha-\beta), (K)$  - температура фазового переходу

$\Delta$  - лінійний характеристичний розмір кластерів з ГЦК структурою

## ВСТУП

**Актуальність теми.** З фундаментальної точки зору криокристали займають важливе місце в фізиці твердого тіла. Це речовини, які при нормальних умовах знаходяться в газоподібному стані, в області низьких температур реалізується їх перехід в тверду фазу [1]. “Відносна” простота криокристалів дозволяє використовувати ці речовини для перевірки різних теоретичних моделей і розрахунків [2].

Низькотемпературні технології займають важливе значення в розвитку космічних, воєнних та мирних галузей. Розвиток сучасних наукоємних виробництв часто оснований на використанні криокристалічних досліджень. Це можуть бути криогенні системи для тонкого розділення газових сумішей, системи криогенно-вакуумної відкачки, науково-технічного обладнання, лінії по переробці сировини та інше.

Широко досліджуваними серед криокристалів є затвердівші інертні гази [3], такі як криптон, аргон, ксенон та інші. Криптон має досить широку сферу використання: робоче тіло для електроракетних двигунів, виробництво сверхпотужних ексімерних лазерів [4], теплоізолятор та шумоізолятор в склопакетах, в якості ракетного палива, також ним заповнюють лампи накалювання, тим самим і збільшують тривалість їх служби. Аргон використовують для підвищення звукоізоляції та зменшення теплопровідності. Пучки іонізаційних кластерів аргону - це новий метод обробки поверхонь до атомної гладкості. Аргону в космосі більше, ніж інших елементів, які широко розповсюджені на землі, тому астрофізичні дослідження потребують знань його структурних характеристик.

В останні десятиріччя, важливим напрямком роботи в умовах космосу є дослідження всесвіту з використанням космічних оптичних лабораторій. На Юпітері, Сатурні, Плутоні [5] та супутнику Плутона Тритоні [6] метан знаходиться в конденсованому стані, озеро рідкого метану та етану знайдено на Титані. Зростає інтерес до використання твердого метану як модератору імпульсних джерел холодних нейтронів [7], тому що це найкращий

модераторний матеріал відомий до цих пір [8]. Проектування кріогенного нейтронного модератору, що має високі охолоджуючі потужності - складне інженерне завдання, яке вимагає широкого знання термодинаміки твердого метану і структурних параметрів.

Інтерес до досліджень твердого азоту та його сплавів зріс після відкриття полімерного азоту [9,10,11]. При переході від полімерного до молекулярного азоту виділяється енергія, що робить його перспективним матеріалом для вирішення енергетичних проблем. [12]. Вперше це було запропоновано в 1985 році [13]. Плівки твердого N<sub>2</sub> використовуються як модератори [14], джерела азотної плазми [15] та як матриці в радіаційній фізиці та хімії [16].

Наявність домішок в ґратці простих молекулярних кристалів призводить до значних змін фізичних властивостей зразків. Домішкові ефекти в кріокристалах обумовлені значними відмінностями мас або симетрією молекул, які призводять до зміни властивостей кристалу та нетипової його поведінки, зміни теплофізичних характеристик. Достовірність аналізу ефектів, що спостерігаються, в значній мірі визначається наявністю даних про утворення нових фаз в твердих сплавах та про граничну розчинність домішок в досліджуваних кристалах. Дослідження бінарних сплавів молекулярних та атомарних кріокристалів дозволяє дослідити вплив взаємної розчинності на стабільність структур.

Інтерес до дослідження бінарних твердих сплавів обумовлений рядом причин:

- часто домішки вводять для отримання необхідних властивостей твердого тіла (без введення домішки, яка прискорює конверсію, неможливо досліджувати властивості метану, рівноважного по визначенню спінової модифікації);
- існують ситуації, коли певні властивості реалізуються лише в домішковому стані (проявлення певних властивостей орто- та пара азоту можливе лише при введенні азоту в матриці затверділих інертних газів);

- очистка кріокристалів від домішок відбувається менш ефективно, ніж у випадку металів, та для аналізу властивостей чистих кристалів необхідно вміти виділяти ефекти, які пов'язані з домішками.

Дослідження бінарних сплавів молекулярних та атомарних кріокристалів дозволяє дослідити вплив взаємної розчинності на стабільність структур вихідних компонентів.

Приведені вище потреби різних галузей обумовили розвиток широкомасштабних досліджень в області фізики та хімії низьких температур, як фундаментального, так і прикладного плану. Всі ці задачі потребують знання властивостей сплавів кріокристалів і створення версифікаційної бази широкого кола речовин та їх сплавів.

Таким чином, тема дисертаційної роботи є **актуальною**, як з точки зору фундаментальної сучасної науки, так і прогнозованих перспектив практичних застосувань.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконані у відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчої теми:

- тема "Структура і низькотемпературні фізичні властивості молекулярних кристалів і вуглицевих наносистем" (№ державної реєстрації 0112U002634, термін виконання 2012 - 2016)
- тема "Низькотемпературні властивості насичуваних вуглецевих наносистем, домішкових молекулярних твердих тіл та кріокристалів" (№ державної реєстрації 0117U002293, термін виконання 2017 - 2020)
- тема "Створення та дослідження нових модифікованих графенових наносистем та нанокомпозитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками" (№ державної реєстрації 0118U100347, термін виконання 2018 - 2019)

У виконанні роботи по цій темі автор дисертації брала участь як виконавець - аспірант відділу, а після закінчення як молодший науковий співробітник.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є отримання нової інформації про структуру та морфологію твердих сплавів криокристалів на прикладі  $\text{Ar} - \text{Kr}$ ,  $\text{N}_2 - \text{Kr}$ ,  $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ . Для досягнення мети ставилися та вирішувалися такі задачі:

- Розробити та реалізувати методику формування твердих регулярних сплавів  $\text{Ar} - \text{Kr}$ ,  $\text{N}_2 - \text{Kr}$ ,  $\text{N}_2 - \text{CH}_4$  при низьких температурах. На основі експериментальних даних визначити характер фазових діаграм сплавів;
- Провести структурний та повнопрофільний аналіз досліджуваних зразків з використанням вдосконаленої комп'ютерної обробки структурних даних;
- В твердих розчинах на основі молекулярної компоненти дослідити орієнтаційний стан з введенням атомарної та молекулярної домішки;
- Розробити методику, яка дозволяє формувати некласичні сплави на прикладі  $\text{Ar} - \text{Kr}$  та провести детальний аналіз структурних особливостей для подальшого використання, як модельного об'єкту.

**Об'єктом дослідження** є процеси формування бінарних твердих сплавів у всій області взаємних концентрацій, а також процеси впливу атомарної та молекулярної домішки на орієнтаційне впорядкування в молекулярних матрицях для твердих сплавів азот-криптон та азот-метан.

**Предметом дослідження** є структурний стан бінарних сплавів аргон-криптон, метан-азот, криптон-азот, в різних концентраційних областях та температурних інтервалах.

**Методи дослідження**- трансмісійна електроніграфія з використанням гелієвого кріостату та фотографічної системи реєстрації дифракційних картин, сканування і комп'ютерна обробка отриманих зображень. Завдяки сильній взаємодії електронів з речовиною, електроніграфічний метод

дозволяє досліджувати структуру дуже тонких (товщина сотні і навіть десятки ангстрем) плівок при малих щільностях струму первинного пучка та малому часі реєстрації дифракційної картини. Мала довжина хвилі високоенергетичних електронів дозволяє досліджувати структуру утворень, розмір яких складає 10 - 20 Å, що цінно під час пошуку нових фаз на ранніх стадіях їх формування.

**Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному:**

Серед пріоритетних результатів, отриманих в дисертаційній роботі, можна виділити нижче наведені, які виносяться на захист і мають фундаментальний характер:

1. Вперше в атомарній системі Ar - Kr виявлено область розпаду в концентраційному інтервалі 50 - 70 мол. % Ar, що є прямим структурним доказом обмеженої розчинності.
2. Вперше в системі N<sub>2</sub> – Kr виявлено двохфазна область ГЦК+ГЦУ в концентраційному інтервалі 58 - 89 мол. % Kr на основі проведеного повнопрофільного аналізу. Досліджено розвпорядкований вплив обертально-нейтрального домішку та розміру зерна на стан орієнтаційного порядку та розраховано коефіцієнт орієнтаційного порядку. Отримано нові дані про структурні стани сплаву N<sub>2</sub> – Kr у всьому інтервалі взаємних концентрацій при T < 35,6 K.
3. Вперше досліджена кінетика рекристалізаційних процесів в кріосплавах N<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub>, обумовлених відпалом та встановлено, що в передплавильній області фазової діаграми в інтервалі 25 - 45 мол. % CH<sub>4</sub> формується ГЦУ структуру подібну до β - N<sub>2</sub>, а для зразків 55 - 75 мол. % CH<sub>4</sub> - гратка відповідає ГЦУ структурі, яка подібна до ГЦУ CH<sub>4</sub>. Отримано нові дані про області існування і формування N<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> сплаву.
4. Вперше апробовано кластерну модель для опису концентраційної залежності параметру гратки атомарно-атомарних (Ar – Kr), атомарно-молекулярних (N<sub>2</sub> – Kr) та молекулярно-молекулярних (CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>) розчинів.

5. Вперше, отримано наноструктурний Ar – Kr сплав з незвичною морфологією. Доведено, що процес зародкоутворення починається в газовій фазі, що призводить до формування багатофазних зразків аргон-криптон. Структурні характеристики не класичних сплавів кардинально відрізняються від регулярних твердих розчинів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають фундаментальне значення, оскільки поглиблюють знання про механізми формування бінарних сплавів, зокрема на прикладі атомарно-атомарного, атомарно-молекулярного та молекулярно-молекулярного сплавів. Основні результати дисертаційної роботи отримані вперше і можуть бути використані для вибору оптимальних режимів дослідження розчинів. З прикладної точки зору, отримані результати є важливими, оскільки інформація про формування азотних сплавів може бути використана при створенні полімерного азоту. Дослідження впливу орієнтаційного порядку в системах на основі азоту відкриває нові можливості для визначення і уточнення морфології та фазового складу твердих молекулярних розчинів. Експериментальні результати необхідні для розуміння та трактування динамічних процесів в обертальній підсистемі молекулярних кристалів, виявлення їх зв'язку зі структурою, морфологією та властивостями об'єктів дослідження. Інформація про сформовані структури у всій області взаємних концентрацій є актуальною для астрофізичних досліджень сонячної системи. Отримані дані можна використовувати для моніторингу поверхонь різноманітних елементів космічної апаратури та їх очистки. Результати роботи сприятимуть розвитку теорії формування бінарних сплавів. Розроблена методика отримання нанокристалічного розчину, який може бути використаний як модельний об'єкт для дослідження бінарних наноструктурованих сплавів з заданими властивостями.

**Особистий внесок здобувача.** Наукові статті [17-21], в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Постановка задачі здійснювалась науковим

керівником Солодовнік А.О. Особистий внесок здобувача полягає у підготовці зразків до вимірів; участі в проведенні експерименту; глибокому аналізу літературних даних; опрацюванні експериментальних даних з використанням програмного забезпечення; підготовці матеріалів доповідей та оприлюдненні їх на міжнародних конференціях, симпозіумах та семінарах. Аналіз результатів і написання статей відбувалися спільно. Автор займалася модернізацією програмних комплексів для вирішення поставлених завдань. В роботах [17, 18] автором використано повнопрофільний аналіз, що дозволило за даними інтенсивності дифракційних максимумів визначити області існування розчинів для систем Ar - Kr та N<sub>2</sub> – Kr. Автором сформульовано та обґрунтовано висновки та положення розділів дисертації, сумарні висновки та узагальнення. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

#### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, були представлені персонально здобувачем на наступних міжнародних наукових конференціях:

- X International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics- 2019» (ICPYS-LTP-2019, 3–7 June, 2019, Kharkiv, Ukraine);
- 5th International Conference “Nanotechnologies” (19-22 November, 2018, Tbilisi, Georgia);
- 6th International Symposium on "Optics and its Applications" (OPTICS-2018), (18-23 February, 2018, Trento, Italy);
- International conference for students and young researchers (OPTO-2017) (4-8 July, 2017, Warsaw, Poland);
- Міжнародній науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (NANO-2016, 24-27 серпня 2016 Львів, Україна);
- 11th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals «CC 2016» (18-24 August, 2016, Turku, Finland);



- 4th International Symposium «Optics & its Applications» (OPTICS-2016) (22-25 July, 2016, Yerevan – Ashtarak, Armenia);
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1–4 грудня, 2015, Харків, Україна);
- 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals «CC 2014» (August 31- September 8, 2014, Almaty, Kazakhstan);
- V International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics-2014» (ICYS-LTP-2014, 2–6 June, 2014, Kharkiv, Ukraine);
- IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы, свойства, технологии 2013» (НАНСИС 2013, 19-22 ноября 2013, Киев, Украина);
- Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів «ІЕФ 2013» (20-23 травня 2013, Ужгород, Україна);
- Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика 2013» (14-16 травня, 2013, Львів, Україна).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 18 наукових працях: 5 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [17–21], що індексуються у науко-метричній базі даних Scopus, та 13 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференціях [22–34].

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотацій, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, шести оригінальних розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає 147 сторінок, вона містить 52 рисунки, 6 таблиць та список використаних джерел з 186 найменувань на 11 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КРІОКРИСТАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Кріокристали - це невелика група газоподібних при кімнатній температурі та твердих при низьких температурах речовин [1, 2]. До кріокристалів відносяться атомарні [3], а також ряд молекулярних кристалів. Кріокристали характеризуються слабким міжмолекулярним зв'язком, відповідно мають низьку точку плавлення та низьку точку кипіння. В кріокристалах поєднуються слабкість міжатомних (міжмолекулярних) взаємодій в порівнянні з внутрішньоатомними (внутрішньомолекулярними) взаємодіями що дає можливість розглядати молекулу як недеформоване тверде тіло. Рух молекул в ґратці кріокристалів може бути описано як трансляційний рух центру мас та орієнтаційні зміщення (лібрації), при яких центр мас молекул залишається нерухомим. Кріокристали є зручними модельними об'єктами для вивчення ряду принципових проблем фізики твердого тіла, до яких відноситься: динаміка ґратки кристалів з центральною та нецентральною взаємодією, фазові перетворення, домішкові явища та інше.

Кріокристали можна розділити на два класи: квантові та класичні. До квантових відноситься гелій та тверді кристали водню, а до класичних - всі інші атомарні та молекулярні кріокристали, за виключенням метану [35]. Необхідно відмітити, що маса молекули метану велика, тому, з точки зору трансляційних зміщень, метан є типовим представником класичних кріокристалів. Але момент інерції молекул метану визначається периферичними квантовими атомами водню, тому обертальний квантовий параметр метану досить великий. Через обертальний рух молекули метан необхідно віднести до класу квантових кристалів .

### Розділ 1.1. Структурні характеристики.

Важливим етапом вивчення речовини є дослідження її структури. Підхід до вирішення проблеми за схемою: структура-властивості є універсальним та не залежить від класу досліджуваних об'єктів.

Відповідно до експериментальних даних, інертні гази (крім гелію) в твердому стані мають гранецентровану кубічну гратку (ГЦК) (рис.1.1.) [36-39]. У гранецентрованої кубічної гратки атоми знаходяться в вершинах та на перетині діагоналей площин кубу. Координаційне число такої гратки 12, тобто кожен атом має дванадцять найближчих сусідів.

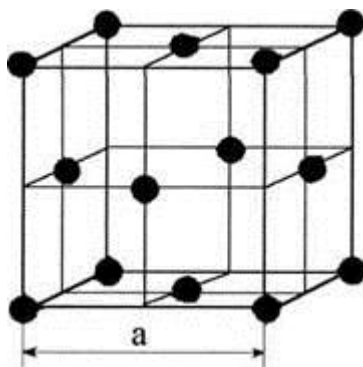


Рис. 1.1. Елементарна комірка гранецентрованої кубічної структури.

Розглядаючи молекулярні кристали, які утворені лінійними молекулами, необхідно враховувати напрямок розташування цих молекул в гратці. Якщо всі напрямки діагоналей кубу еквівалентні, то просторова група симетрії кристалу визначається як  $Pm\bar{3}$  (рис 1.2.). Ця система характеризується тим, що має кубічну решітку з чотирма молекулами в елементарній гратці, осі яких спрямовані уздовж просторових діагоналей куба. Для даної просторової групи притаманна наявність “надструктурних піків”, які мають індекси (210), (302) та (321).

Для деяких сплавів кріоцисталів притаманна гранецентрована щільно упакована гратка (ГЦУ). Вона складається з віддалених один від одного на параметр  $c$  паралельних центрованих гексагональних основ. Три атоми знаходяться на середній площині між основами (рис. 1.3).

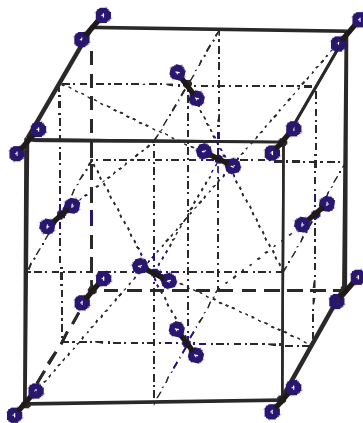


Рис.1.2. Структура ГЦК з просторовою групою симетрії  $Pm\bar{3}$

Для характеристики гексагональної ґратки використовують два параметри: сторону шестигранника  $a$  та висоту призми  $c$ . У ГЦУ ґратці співвідношення параметру  $c/a$  завжди більше одиниці. Коли співвідношення  $c/a = 1,633$ , то атоми упаковані найбільш щільно і ґратка називається гексагонально щільно упакованою.

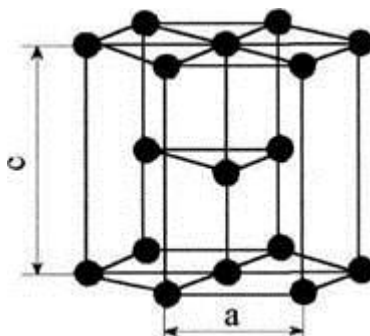


Рис.1.3. ГЦУ кристалу

Прямокутники ґратки в даному випадку є точними квадратами, а кут між напрямками на їх центри з віссю  $c$  складає  $55^{\circ}44'$ . Під час розрахунку числа атомів в кожній елементарній комірці необхідно відзначити, що кожен атом входить одночасно в декілька ґраток.

Для описання залежності потенціальної енергії молекул від їх взаємного розташування в теорії кріоцисталів досить широко використовуються напівемпіричні вирази. Функціональний вигляд потенціалу ґрунтується на теоретичних розрахунках найбільш суттєвих внесків в міжмолекулярну взаємодію. При цьому визначення сталих

потенціалу потребує використання набору експериментальних даних [40]. У випадку сферично-симетричних частинок потенціал може бути представлено у вигляді двох доданків: дисперсійних сил притягування та валентного відштовхування [41]. Валентне відштовхування частіше за все описується експоненціальною або степеневою функцією відстані між частинками з великим від'ємним значенням показника ступеня.

Потенціал парної взаємодії сферичних молекул, що описують залежність енергії взаємодії двох частинок від відстані між ними, можна описати за допомогою виразу:

$$U(r) = 4\xi\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad , (1.1)$$

де  $\xi$  – глибина потенціальної ями;

$\sigma$  – відстань, на якій енергія взаємодії дорівнює нулю;

$r$  – відстань між центрами частинок.

$V / \xi$

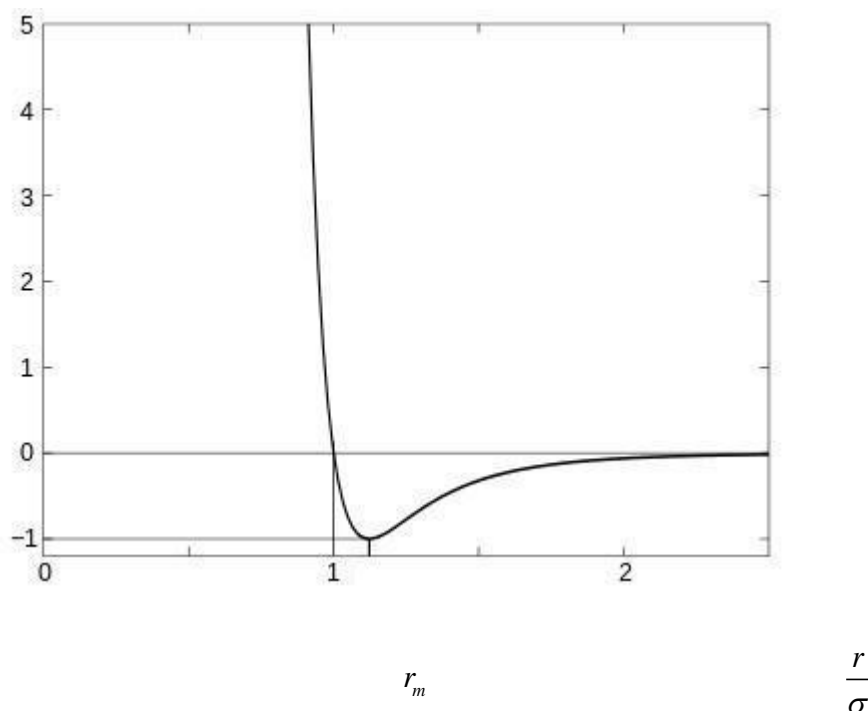


Рис. 1.4. Потенціал Леннарда-Джонса

Дана залежність показана на рис. 1.4. Параметри  $\xi$  та  $\sigma$  є табличними значеннями (табл. 1.1). При великих  $r$  молекули притягуються, що відповідає

члену  $-(\frac{\sigma}{r})^6$ , при малих  $r$  – відштовхуються через обмінну взаємодію при перекритті електронних хмар за рахунок члену  $(\frac{\sigma}{r})^{12}$ . Мінімальне значення потенціалу  $V/\xi$  знаходиться в точці де  $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$  як показано на рис. 1.4.

Враховується міжчасткова відстань для кожного з досліджуваних зразків ( $R_{\text{interp}}$ ). Проведено порівняння  $R_{\text{interp}}$  з мінімумом енергії взаємодії ( $R_{\min}$ ), яке оцінено зі значень [2] Леннард-Джонсівських параметрів  $\sigma$  (табл.1.1)

Для розрахунку значення мінімуму енергії взаємодії у розчинах використовується формула:

$$R_{\min} = \frac{\sigma_{\text{розчину}}}{2^{1/6}}, \quad (1.2)$$

$$\sigma_{\text{розчину}} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad (1.3)$$

$$\xi_{\text{розч}} = \sqrt{\xi_1 * \xi_2}, \quad (1.4)$$

де значення  $\sigma_1$  та  $\sigma_2$  приведені в табл. 1.1. Значення міжчасткової відстані для кожного з досліджуваних зразків можна розрахувати за формулою:

$$R_{\text{interp}} = \frac{a_{\min}}{\sqrt{2}}, \quad (1.5)$$

де  $a_{\min}$  – мінімальна відстань в ґратці між атомами.

<i>Табл.1.1. Характеристичні дані досліджуваних зразків.</i>				
	Ar	Kr	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
a, (Å)	5,32	5,661	5,67	5,887
Структура	<i>ГЦК</i>	<i>ГЦК</i>	<i>Pa3</i>	<i>Fm3m</i>
T <sub>фазового переходу</sub> ( $\alpha$ - $\beta$ ), (K)			35,66	20,4
$\xi$ (K)[1]	119,8	164	91,5	137
$\sigma$ (Å)	3,405	3,624	3,681	3,822

Характеристики атомарних та молекулярних кріокристалів при температурі 20 К, наведено в табл. 1.1. [42].

## 1.2. Атомарні кріокристали

В групі простих Ван-дер-Вальсівських кристалів найбільш вивченими є атомарні кріокристали. Вони утворені атомами інертних газів, які мають заповнені зовнішні оболонки з сферичною симетрією [3]. Кристалічна структура масивних зразків різних інертних елементів (в тому числі Ar та Kr) досліджувалась в ряді робіт [38, 39]. Результати цих досліджень підтвердили стабільність гранецентрованої кубічної ґратки, яка вперше була виявлена в твердому аргоні в 1924 році [37].

Енергія зв'язку в затверділих інертних газах, в першому наближенні взаємодії між ближніми та найближчими сусідами в ГЦК та ГЦУ ґратках, майже однакова (в ГЦУ дещо вища). При цьому внесок в повну енергію зв'язку від найближчих сусідів складає 28 %. Більш точні розрахунки в рамках парного потенціалу показали, що гексагонально щільно упакована структура (ГЦУ) має ряд переваг в порівнянні з гранецентрованою кубічною (ГЦК), оскільки потенціальна статична енергія в даному випадку на 0,01 % менша. В кристалах високої якості з малим числом дефектів утворюється лише ГЦК структура. Але, у деяких випадках, при неоптимальних режимах зростання [43] в цих кристалах разом зі стабільною ГЦК фазою спостерігається ГЦУ фаза у вигляді домішки до основної структури. Дослідження впливу домішок на структурні перетворення в кріокристалах показали, що молекулярні домішки, такі як N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> та CO, до інертного газу стабілізують ГЦУ фазу [44-47]. Можливим поясненням такого ефекту може бути те, що домішкові молекули, що займають місця на ступенях зростання кристалу, на основі своїх розмірів і формі блокують ГЦК - місце для наступних атомів інертних газів і таким чином створюють умови для появи ГЦУ пакувань [48].

Багато років проблема конкуренції та існування ГЦК і ГЦУ фаз (ГЦК-ГЦУ дилема по визначенню Вааля [49]) залишається однією з центрових в

фізиці кріокристалів. Вона полягає в тому, що інертні гази при низьких температурах повинні формувати ГЩУ фазу, але експериментально отримувалась ГЦК [50]. За останні десятиріччя значний теоретичний та експериментальний інтерес до цього питання стимулював проведення експериментів з сильно стиснутими інертними газами, такими як ксенон, криптон, аргон [51-54]. Проводились досить інформативні дослідження проблеми ГЦК-ГЩУ фази на аргон-криптонових кластерах [55], які показали, що відносний склад ГЩУ фази в монокристалічних кластерах зростає зі збільшенням її розмірів. При цьому відносний об'єм ГЩУ фази в гетерогенних кластерах перевищує об'єм в гомогенних кластерах такого ж розміру. Встановлено кореляцію між відносним об'ємом ГЩУ фази в кластерах та числом «дефектних» площин, які містяться в ГЦК матриці, що є зародками ГЩУ фази. Виявлено, що в дуже великих ( $\delta \geq 150 \text{ \AA}$ , де  $\delta$  – лінійний характеристичний розмір кластерів з ГЦК структурою) полікристалічних агрегаціях частка ГЩУ фази досягає максимального значення і не змінюється при подальшому збільшенні кластерів.

### **1.3. Молекулярні кріокристали**

Прості молекулярні кристали мають ряд особливостей, які сильно впливають на їх динаміку. Для них характерно те, що при утворенні конденсованого стану міжмолекулярні сили значно слабкіші, ніж внутрішньомолекулярні, в результаті чого характеристики молекул в конденсованому та газовому стані є близькими. Відносна простота та малі розміри молекул дозволяють вважати їх недеформованими в кристалічній ґратці. Побудова динаміки молекулярних кристалів потребує розгляду трансляційних коливань, обертового руху молекул як цілого, внутрішньомолекулярних обертань та внутрішньомолекулярних коливань. У випадку простих молекулярних кристалів можна обмежитись врахуванням перших двох видів рухів.



### 1.3.1. Метан

Молекула метану  $\text{CH}_4$  має форму тетраедра, в вершині якого знаходиться атом вуглецю, а основу складають атоми водню. В молекулі метану всі чотири зв'язки C-H є однаковими за своїми властивостями та утворюють між собою кут  $109^{\circ}28'$ , тому молекула є повністю симетричною. Твердий метан є найбільш легким представником молекулярних кристалів, що утворенні тетраедричними молекулами [56].

Твердий метан має гранецентровану кубічну ґратку (ГЦК) [57]. В експериментальній роботі [58] спостерігалась ГЦК ґратка з "паразитними лініями", які не змогли ідентифікувати. Підтвердження ГЦК фази отримано при температурах вище 14 К в 1939 році Шаламахом [59], але при цьому спостерігалися додаткові "нові" лінії, які автор також не зміг ідентифікувати. Вперше пояснити всі результати змогли в роботі [60], де спостерігалась структура ГЦК та підтверджено наявність "паразитних" або "нових" ліній, які мотивують появу ГЦУ структури метану. В експериментальній роботі J. Herczeg [61] доведено, що метан не змінює свою структуру та залишається ГЦК. Згідно історичних даних можна зробити висновок, що наявність ГЦУ в метані пов'язана з чистотою досліджуваного зразка, а точніше наявністю домішок в ньому.

В 1959 році Джеймс та Кінан [62] теоретично підтвердили наявність фазового переходу від високотемпературної орієнтаційно неупорядкованої фази метану ( $\alpha$ -фази) до частково впорядкованої фази при температурі вище  $T_c = 20,48$  К ( $\beta$ -фаза). Вперше експериментально дане явище було зафіксовано в 1929 році Клузіусом [63], але його не змогли пояснити. Тетрагональні молекули метану формують кубічну структуру, октуполь-октупольна взаємодія між молекулами призводить до неповного орієнтаційного порядку нижче температури 20,4 К і рівноважної пружності пару [35]. При температурі фазового переходу спостерігаються аномалії теплоємності [64], максимум на температурній залежності затухання ультразвуку [65], аномалії термічного розширення [66], стрибок на

температурній залежності модулю зсуву [67] і таке інше. Вище температури фазового переходу всі молекули орієнтаційно розвпорядковані в вузлах ГЦК решітки.

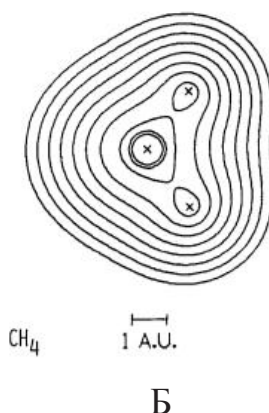


Рис. 1.5. Розподіл електронної густини в метані [68].

Форма молекули  $\text{CH}_4$  близька до сферичної (рис. 1.5.) [68].

### 1.3.2. Азот

Твердий азот є одним з найбільш зручних об'єктів для дослідження динаміки ґратки молекулярних кристалів та фазових переходів. Вперше азот в твердому стані був отриманий в лабораторії Ягелонського університету в Кракові в 1883 році [69]. Молекула азоту є лінійною з рівноважною між'ядерною відстанню  $1,0979 \text{ \AA}$  [70, 71]. Форма молекули азоту близька до сферичної (рис. 1.6.) [68].

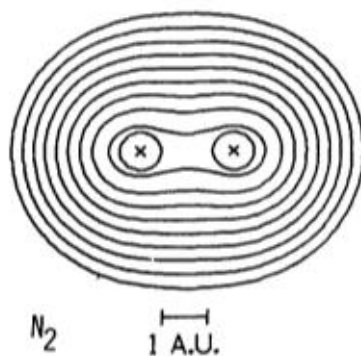


Рис. 1.6. Розподіл електронної густини в азоті [68].

Відомі різні кристалічні модифікації твердого азоту. При температурі нижче  $36,61 \text{ K}$  існує  $\alpha$ -фаза азоту з гранецентрованою кубічною ґраткою

(рис. 1.2.) [72, 73]. В інтервалі 36,61 - 63,29 К існує фаза  $\beta$  -  $N_2$  з ГЦУ структурою [74].

З огляду на рентгенівські [75, 76, 73] і електроннографічні [77, 72], дослідження, відомо, що ґратка  $\alpha$ -азоту відноситься до просторової групи  $Ra3$ , для якої є характерним центросиметричне розташування молекул в вузлах ГЦК решітки. Вегард [78], опираючись на рентгенівських відображеннях (110) та (310), які не можуть бути в симетрії  $Ra3$ , вперше визначив просторову групу  $P2_13$ . В знак підтвердження такої групи симетрії опубліковано роботу Jordan [79], в якій змогли спостерігати відображення (501) та (520) в азоті. Вказана структура  $\alpha$ -фази  $N_2$  суперечить даним спектроскопічних досліджень [80, 81] та теоретичним розрахункам [82], які показали, що при врахуванні дисперсійної, валентної та квадруполь-квадрупольної взаємодії, центросиметричному положенню молекул відповідає мінімум потенціальної енергії кристалу. Під час дослідження структури конденсатів низькотемпературної фази азоту в роботі [83] було показано, що максимальна межа зміщення молекул азоту з центросиметричного положення у вузлі ґратки повинна бути не менше 0,05 Å. Таким чином, результати цієї роботи також свідчили на користь  $Ra3$ . Авторами висловлено припущення, що відображення, які не характерні для симетрії  $Ra3$ , можуть проявлятися в  $\alpha$ -фазі в результаті двійникування кристалу відносно щільноупакованих площин. Це узгоджувалось з рентгеноструктурними даними з теплового розширення твердого азоту [84]. В дисертаційній роботі Солодовнік [85] проведено систематичні дослідження впливу умов осадження на структуру азоту при температурах 20 - 25 К. В даних умовах структура азоту відповідала  $Ra3$  модифікації.

Гексагональна структура високотемпературної  $\beta$ -фази азоту відноситься до просторової групи  $Rb_3/mmc$  з двома молекулами в елементарній комірці. В  $\beta$ -фазі твердого  $N_2$  молекули розташовані по відношенню до гексагональної осі під кутом  $54,5 \pm 2,5^\circ$ . При цьому вони або рівномірно процесують, або розподілені між шістьма еквівалентними

орієнтаціями, які можуть змінюватися довільним чином внаслідок теплових флуктуацій [1].

Кріокристалічні дослідження азоту не зупиняються і в наш час, мають широку сферу застосувань в мирних та військових цілях [86].

#### **1.4. Модельний та теоретичний опис твердих розчинів.**

Особлива увага в дисертаційній роботі приділяється умовам формування регулярних розчинів [87, 88]. Основним критерієм регулярного розчину є випадковий розподіл компонент [89].

Велика кількість досліджень проводилась для чистих зразків. Що стосується сплавів, то таких досліджень небагато. Кількість теоретичних робіт, яка присвячена вивченню бінарних сплавів, ще менша та залишає відкритим питання відносно застосування уже існуючих теорій. В дисертаційній роботі наведено опис деяких теоретичних робіт.

Закон Вегарда - це апроксимоване імперичне правило, яке стверджує, що при постійній температурі існує лінійна залежність між параметрами кристалічної ґратки компонент та концентрацією окремого їх сплаву. Відповідно до емпіричного правила Вегарда [90] розглядались відображення, які обумовлені лише положенням центрів тяжіння молекул. В такому випадку, під час утворення розчину заміщення [91], параметр ґратки в залежності від концентрації, знаходиться згідно формули:

$$a_{\text{суміші}} = a_a * x + a_b(1 - x) \quad , (1.6)$$

де  $x$  - концентрація,

$a_a$  - параметр ґратки першої компоненти,

$a_b$  - параметр ґратки другої компоненти.

Розглянемо теорію Пригожина [92], яка враховує потенціали взаємодії компонент. Ще одна назва теорії – «Модель середнього потенціалу», використовується для систем, в яких міжмолекулярна взаємодія як вихідних компонент, так і розчинів може бути описана потенціалом Леннард-Джонса.

Основним положенням цієї теорії є усереднення парних взаємодій молекул в розчині. Для можливості коректно описати формування сплаву за допомогою моделі середнього потенціалу необхідно враховувати такі умови:

1. Чисті компоненти повинні відповідати теоремі відповідних станів;
2. Попередні припущення відносно структури впорядкованої фази відсутні.

Відповідно до теорії, бінарний сплав ( $A$  - одна речовина,  $B$  - інша речовина) можна охарактеризувати такими параметрами:

$\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{AB}$ ,  $\varepsilon_{BB}$ , - потенціальні енергії взаємодії між частинками одного та різного видів,

$r_{AA}$ ,  $r_{BB}$ ,  $r_{AB}$ - відстань між однойменними та різнойменними частинками.

Для даних параметрів виконуються наступні співвідношення:

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_{AA} * \varepsilon_{BB})^{\frac{1}{2}} \quad , (1.7)$$

$$r_{AB} = \frac{1}{2}(r_{AA} + r_{BB}) \quad , (1.8)$$

Середня енергія взаємодії для пари молекул в залежності від відстані в сплаву молекул типу  $A$  та  $B$ , описується виразом:

$$\langle \varepsilon \rangle = x_A^2 \varepsilon_{AA}(r) + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}(r) + x_B^2 \varepsilon_{BB}(r) \quad , (1.9)$$

В деяких випадках, співвідношення, яке визначає відстань між частинками в розчині, може бути спрощеним. Це можна реалізувати, якщо:

а) параметри  $\rho$  та  $\delta$  малі,

$$\rho = \frac{r_{BB} - r_{AA}}{r_{AA}} \quad , (1.10)$$

$$\delta = \frac{\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}}{\varepsilon_{AA}} \quad , (1.11)$$

б) можна знехтувати температурно залежними членами. Тоді для розрахунку значень параметрів сплаву отримуємо вираз:

$$a_{cym} = a_A \left\{ 1 + \rho x_B + \frac{1}{2} \rho \delta x_A x_B + \frac{17}{4} \rho^2 x_A x_B \right\} \quad , (1.12)$$

Відповідно до теорії Пригожина для даної відносної концентрації існує критична температура, нижче якої розчин з випадковим розподілом не може

бути стійким і має бути розпад. Критична температура визначається концентрацією і є максимальною для еквімолярних зразків.

В 1956 році Китайгородським [93] сформульовані геометричні умови утворення твердих розчинів молекулярних кристалів. Необхідною умовою для формування розчину двома або більше речовинами є близькість форми та розмірів молекул вихідних компонент. При таких умовах заміна молекул в ґратці матриці чужими молекулами домішку не дає суттєвих змін в величинах міжмолекулярних відстаней [94]. Відповідно до експериментальних даних [95] скорочення двох-трьох міжмолекулярних контактів, приблизно на 30%, призводять до різкого припинення розчинності. При заміщенні маленькими молекулами більш великих, формування розчину проходить значно легше та призводять до збільшення міжмолекулярної відстані. Пов'язано це з асиметрією кривої потенціальної енергії взаємодії, та тією обставиною, що при розчинності малих молекул відіграє свою роль процес віддалення, а при введенні великих молекул – зближення молекул.

Ще одним фактором який впливає на процес формування розчину є симетрія структури змішуваних речовин. Вони повинні бути ізоморфними, тобто при обов'язково однакових просторових групах та числі молекул в елементарній ґратці [93]. Якщо дані умови не виконуються, то обов'язково буде розрив в розчинності.

Термодинамічна складова формування сплаву: вільна енергія твердого розчину менша, ніж вільна енергія механічного сплаву. Даний вираз описує формула:

$$F_p < xF_B + (1-x)F_A \quad , (1.13)$$

де  $F_p$  – вільна енергія розчину;

$F_A, F_B$  – вільна енергія вихідних компонент;

$x$  – концентрація сплаву.

В процесі заміщення частини молекул вихідної речовини домішковими відбувається зміна вільної енергії, що обумовлено[96]:

- зміною енергії коливального спектру кристалічної ґратки, яка обумовлена введенням молекул іншого сорту;
- виникненням напруження в ґратці в результаті відмінностей в розмірах та формі молекул;
- зменшенням вільної енергії одного моля в процесі зміщення на величину:

$$\Delta F = T |\Delta S^k| \quad , (1.14)$$

$$\Delta S^k = R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad , (1.15)$$

де  $\Delta S^k$  – конфігураційна ентропія;

- можливі зміни конформації молекул домішки при її входженні в ґратку розчинника.

Причини обмеження розчинності, тобто граничні точки діаграми станів, визначаються умовами розчинності з обох кінців діаграми. Виключень в даному випадку не існує.

Для широкого класу речовин (гази, метали, тверді тіла) Юм-Розері сформував умови розчинності [97]:

- атомні радіуси розчинної речовини та розчинника повинні відрізнятися не більше, ніж на 15%

$$\% = \left( \frac{r_{sol} - r_{solv}}{r_{solv}} \right) * 100 \leq 15\% \quad , (1.16)$$

де  $r_{sol}$  – атомний радіус розчинної речовини;

$r_{solv}$  – атомний радіус розчинника.

- кристалічна структура розчинної речовини та розчинника повинні бути однакові;
- повна розчинність можлива лише за умови, що розчинник та розчинна речовина мають однакову валентність (наприклад, метал з більш високою валентністю буде розчиняти метал з більш низькою валентністю)
- електровідмінність повинна бути однакою (якщо вона буде різною, то утвориться інтерметалічний сплав).

При не виконанні усіх вище перерахованих умов правило Юм-Розері не коректно описує процес формування розчину та розчинність відсутня.

Теоретичні роботи для бінарних сплавів існують, але майже всі вони не враховують певний фактор, що досить сильно впливає на процес формування розчину чи навпаки може призводити до розпаду.

### **1.5. Орієнтаційний порядок в молекулярних кристалах.**

Взаємодія в молекулярних кристалах залежить не лише від відстані між молекулами, а й від взаємної орієнтації розташування лінійних молекул в ґратці. Експериментальне визначення коефіцієнту орієнтаційного порядку є важливим питанням для фізики фазових переходів в молекулярних кристалах. При низьких температурах стану з мінімальною вільною енергією відповідає таке розташування молекул, при якому в орієнтаційній підсистемі молекулярних кристалів існує дальній орієнтаційний порядок. Підвищення температури до деякого критичного значення призводить до руйнування дальнього орієнтаційного порядку (орієнтаційне плавлення). Як орієнтаційне, так і трансляційне плавлення настає тоді, коли амплітуда відповідних коливань досягає критичної величини [98].

Розчинення сферично симетричних атомів інертного газу в ґратці молекулярного кристалу є ефективним способом впливу на величину бар'єру, який стримує обертання молекул, відповідно і реалізацію фазових перетворень, які обумовлені орієнтаційним розвпорядкуванням. Наявність домішок та зміна температури може впливати на процес формування розчину, що і спричиняє зміни орієнтаційного порядку [99]. При підвищенні температури ступінь орієнтаційного впорядкування зменшується та може відбутися фазовий перехід, який пов'язаний зі зникненням дальнього орієнтаційного порядку ( $N_2$ ,  $CO$ ). У деяких молекулярних кристалів ( $N_2O$ ,  $CO_2$ ) величина нецентральної взаємодії настільки значна, що плавлення кристалу виникає раніше ніж настає орієнтаційне розвпорядкування [100].

Вперше теоретичний огляд обертального руху дипольних молекул був проведений Полінгом [100]. Фазові перетворення в твердому метані, азоті та



галогеноводнях були пояснені зміною характеру обертального руху молекул та припускалось, що такі переходи повинні супроводжуватись значними тепловими ефектами – сплеском теплоємності та зростанням теплового розширення. Орієнтаційний рух молекул як колективного явища вперше було представлено в взаємнопротилежних роботах Френкеля [101] та Фаулера [102]. В заключній роботі Френкеля [103] враховувався температурний інтервал, а не певне значення температури при обертанні дипольних молекул в твердих тілах. Обертальний рух молекул в роботах [104-106] описувався за допомогою різних варіантів методу самопогодженого поля. Ці роботи вперше показали, як зв'язати спостерігаючі фазові переходи зі зміною характеру обертального руху молекул.

Однією з експериментальних робіт з дослідження орієнтаційного порядку в бінарних розчинах була робота Коваленко [107], в якій проводились дослідження сплаву  $\text{CO}_2$  - Kr. В роботі було показано, що розчинність інертного газу в ґратці  $\text{CO}_2$  знижує потенціальний бар'єр, який заважає обертанню молекул, в результаті чого відбувається збільшення молярного об'єму та зниження коефіцієнту орієнтаційного порядку молекул.

Формулу для розрахунку коефіцієнту орієнтаційного порядку запропоновано в роботі [107]:

$$\eta = 1 - \frac{\Delta I_{321}}{I_{321}^{calc}}, \quad (1.17)$$

де  $I_{321}^{calc}$  розрахункове значення нормованої інтенсивності  $\frac{I_{321}^{calc}}{I_{321}^{N_2}}$ ;

$$\Delta I_{321} = I_{321}^{calc} - I_{321}^{експ} \quad (1.18)$$

де  $I_{321}^{експ}$  - значення експериментальної дифрагрованої інтенсивності.

Обирати надструктурний та регулярні відображення можна в залежності від досліджуваних зразків. Головним чинником даного відбору є та ознака, щоб відображення одного рефлексу не співпадало з іншими і тим самим не перекривало досліджувані дифракційні максимуми.

Структурним методом в роботі [107] розраховано і побудовано значення для коефіцієнту орієнтаційного порядку сплаву  $\text{CO}_2 - \text{Ar}$  [108]. Отриманий сплав повів себе не типово: введення малих атомів аргону в матрицю  $\text{CO}_2$  (повинно було зменшити об'єм ґратки) одночасно призвело до зменшення анізотропних сил зв'язку, що і спричинило протилежний ефект і ґратка збільшилась. Зі збільшенням концентрації домішки аргону через втрату зв'язків  $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$  зменшується параметр орієнтаційного порядку. В результаті чого визначено, що коефіцієнт орієнтаційного порядку до 10 % домішки аргону зменшується, а потім стає стабільним.

Згідно даних статті [109], для розчину  $\text{CO}_2 - \text{Ar}$  одержано вираз, який зв'язує інтенсивність надструктурних рефлексів (зокрема 210) з параметром дальнього орієнтаційного порядку  $\eta$ : з високою точністю  $I_{210} \sim \eta^2$ .

Для сплаву  $\text{CO}_2 - \text{Kr}$  в роботі [99] у всьому інтервалі існування розчину (до 38 мол. % Kr) при температурі 30 К запропоновано метод відновлення абсолютних величин параметру орієнтаційного порядку зі структурних даних. Доведено, що для даної системи необхідно використовувати параметр орієнтаційного порядку, який враховує кореляційні ефекти обертальної підсистеми кристалу  $\text{CO}_2$  [99].

Підсумовуючи все вище написане: кріорозчини типу молекулярна компонента разом з атомарним домішком являють собою один з випадків неупорядкованих систем, в яких квадрупольний порядок руйнується при розбавленні сферично симетричними частинками. Поведінка розбавлених систем та величина критичної концентрації залежать від природи дальнього порядку, кристалічної структури та інших факторів.

### **1.6. Бінарні сплави.**

Дослідження властивостей розчинів кріокристалів було розпочато набагато пізніше, ніж дослідження чистих кріокристалів. Що пов'язано з проблемою отримання рівноважних зразків та складністю інтерпретації експериментальних результатів. Інтерес до вивчення твердих бінарних сплавів інертних газів обумовлений необхідністю розуміння закономірностей

формування твердого розчину, його поведінки в результаті зміни фізичних характеристик [3].

Інтерес до дослідження сплавів обумовлений рядом причин:

- часто домішки вводять для отримання необхідних властивостей твердого тіла (без введення домішки, яка прискорює конверсію, неможливо досліджувати властивості метану, рівноважного з визначенням спінової модифікації);
- існують ситуації, коли певні властивості реалізуються лише в домішковому стані (проявлення певних властивостей орто- та пара азоту можливе лише при введенні азоту в матриці затверділих інертних газів);
- очистка кріокристалів від домішок відбувається менш ефективно, ніж у випадку металів, та для аналізу властивостей чистих кристалів необхідно вміти виділяти ефекти, які пов'язані з домішками.

Молекулярна домішка в атомарній матриці кристалу являє собою своєрідний точковий дефект, який істотно відрізняється від таких звичних дефектів, як вакансії чи атомні домішки заміщення або впровадження.

Дослідження бінарних сплавів молекулярних та одноатомних кріокристалів дозволяє вивчити вплив взаємної розчинності на характер міжмолекулярного обертання в кристалічних фазах та на стабільність структур вихідних компонент. Як приклад, введення в кристали азоту атомів інертних елементів повинно призводити до послаблення квадрупольної міжмолекулярної взаємодії, створення в ґратці підвищеної концентрації «орієнтаційних вакансій» та спонукати, при певних концентраціях домішки, до переходу від впорядкованого стану молекул до їх загальмованого обертання.

Інтерес до вивчення розбавлених твердих молекулярних систем зріс останнім часом у зв'язку з можливістю отримання та дослідження «загальмованого» орієнтаційного безпорядку, який дуже схожий зі спіновим склом, що спостерігається в магнетиках.

### 1.6.1. Аргон-криптон

Широку увагу привертає до себе атомарна макросистема Ar - Kr, відносна простота якої обумовлена тим, що атоми інертних газів характеризуються сферичною симетрією, а міжчастинкова взаємодія в атомарній матриці характеризується центральними силами, які добре описуються потенціалом Леннард-Джонса [41].

Існує велика кількість робіт з дослідження сплаву аргон-криптон різними методами, але фазова діаграма в них має складний та суперечливий характер.

Відповідно до теорії Пригожина для кожного сплаву існує критична температура, нижче якої розчин з випадковим розподілом не може бути стабільним. В твердих розчинах Ar - Kr величина критичної температури розпаду була визначена експериментальним методом та складає  $44,5 \pm 3$  К [110]. Нижче критичної температури, в температурному інтервалі від 12 до 41 К, була виміряна темпоємність еквімолярного сплаву аргон-криптон. Доказів фазового розшарування не було знайдено, при цьому сплав витримували 10 годин при температурі 12 К [111].

В експериментальних роботах розшарування аргон-криптонових розчинів не спостерігалось. Необмежена розчинність сплаву Ar - Kr в температурному інтервалі 80 - 120 К була визначена методом вимірювання пружності пари [112].

Використовуючи горизонтальну електронно-дифракційну камеру з гелієвим кріостатом [113], було проведено вимірювання параметру ґратки Ar - Kr сплаву в температурному інтервалі від 7 до 50 К. Відображення кілець при низьких температурах були значно ширшими, ніж від сплаву або чистих компонент. Відсутність розпаду в роботі [113] пояснена низькою мобільністю атомів та повною гомогенністю зразка. Під час нагріву до температури 35 К параметр ґратки сплаву відповідав параметру ґратки чистого криптону та спостерігались лише залишки аргону. Після аналізу всієї

концентраційної області, зі змінами температури газових сумішів, слідів розпаду знайдено не було.

Електронографічна робота, виконана в Фізико-технічному інституті низьких температур в 1972 році [114], дала можливість стверджувати про відсутність розпаду у всіх областях взаємних концентрацій аргон-криптонового сплаву.

Необмежена розчинність аргон-криптонового сплаву була поставлена під сумнів в дослідженні дифузного і Брегівського розсіювання нейтронів від полікристалічних зразків [115]. Параметр ґратки вимірювався в інтервалі від 40 до 100 К для концентрацій 0 %, 10 %, 58,5 %, 90 % та 100 % аргону в криптоні. Отримані значення параметру ґратки порівнювались з результатами багаточисленних моделювань, які основані на центральній ґратці, що має 108 атомів ( $3 \times 3 \times 3$  умовних в ГЦК комірці) та оточена 26 їх копіями, що гарантують періодично граничні умови. Теоретично розрахована крива знаходиться на 2,5 % нижче, ніж експериментальна. Половина цієї різниці може бути пов'язана з нехтуванням 3-х частинковими силами, як показали попередні розрахунки [116] на чистих затвердівших інертних газах. Експериментальна крива показала суттєве відхилення вгору від лінійності, що узгоджується з моделлю Friedel [117], який передбачав відхилення параметру ґратки вгору.

В сплаві Kr + 10 % Ar при 46 К виявлено, що присутні Ar мікрокластери [115], які розчинені в криптоні збагаченій матриці (це твердження не співпадало з попередніми розрахунками, які передбачали повну розчинність). З іншого боку концентраційної залежності для сплаву Ar + 10 % Kr формувалася ідеальний розчин. Розрахунки підтвердили, що енергія системи збільшується, якщо атомні комплекси аргону дисоціюють. Аналіз особливостей дифузного розсіювання та математичне моделювання призвели до висновку про не повну розчинність, що не узгоджується з попередніми структурними даними про розчинність у всіх пропорціях.

Теоретично та експериментально, на прикладі розчину аргон-криптон вивчався вплив на теплоємність кристалу дефектного атома з масою, яка не менша за масу атому матриці. Для легких домішок динамічна взаємодія впливає тільки на високочастотну частину фононного спектру та до дуже високих концентрацій домішкових атомів, при цьому помітно не впливає на поведінку термодинамічних властивостей при низьких температурах [118].

Грунтуючись на даних рентгеноструктурних досліджень [47, 48] ГЦУ фази аргону в сплаві стабілізували малі домішки молекулярної компоненти. Відомості відносно існування ГЦК та ГЦУ фаз були отримані в роботі [55] під час дослідження вільних змішаних кластерів Ar - Kr.

### 1.6.2. Азот-криптон

Система  $N_2$  - Kr сформована лінійною гантелеподібною молекулою азоту та сферичним атомом криптону зі схожими значеннями параметру ґратки (різниця між ними  $0,059 \text{ \AA}$ ). Криптону притаманна ГЦК структура, а азоту -  $P6_3$  при температурах нижче фазового переходу. Фазова діаграма для досліджуваного сплаву досить складна. Згідно електроннографічних досліджень в роботі [119],  $N_2$  - Kr система, при температурах конденсації 5 K та 28 K, характеризувалась повною взаємною розчинністю (рис. 1.7.)

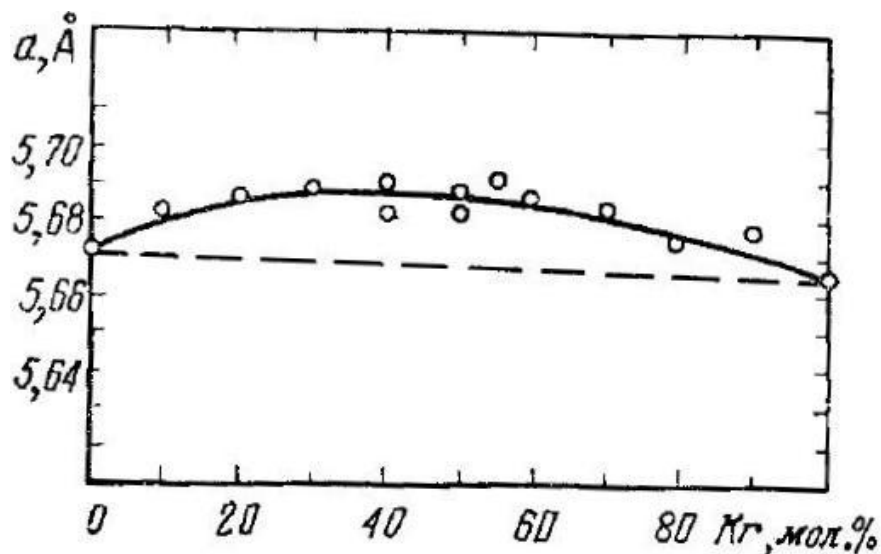


Рис. 1.7. Концентраційна залежність параметру ґратки  $a$  сплаву  $N_2$  - Kr при  $T_k = 28 \text{ K}$  та  $T_c = 28 \text{ K}$ .

В рентгеноструктурній роботі Прохватолюва [120] була досліджена діаграма фазової рівноваги в області температур від 5 К до температури плавлення сплаву  $N_2$ -Kr. Особливістю даної роботи є методика приготування зразків, в якій формування сплаву проводилось при низьких температурах, а потім вона піддавалась відпалу при 30 К. Вплив відпалу на сплав не зовсім прогнозований. На отриманій діаграмі станів (рис. 1.8.) при  $T > 49$  К визначено область існування двох фаз однакової симетрії – гексагональних кристалів криптону і азоту. На основі температурної залежності співвідношення ґраткових параметрів  $c/a$  ГЦУ фаза криптону передбачається в цих кристалах при  $T < 30$  К. Міжмолекулярна взаємодія молекул азоту має досить складний характер для  $N_2$ -Kr сплаву та зображує два евтектоїдних стани. Також в роботі показано можливість переохолодження гексагональної фази криптону до гранично низьких температур.

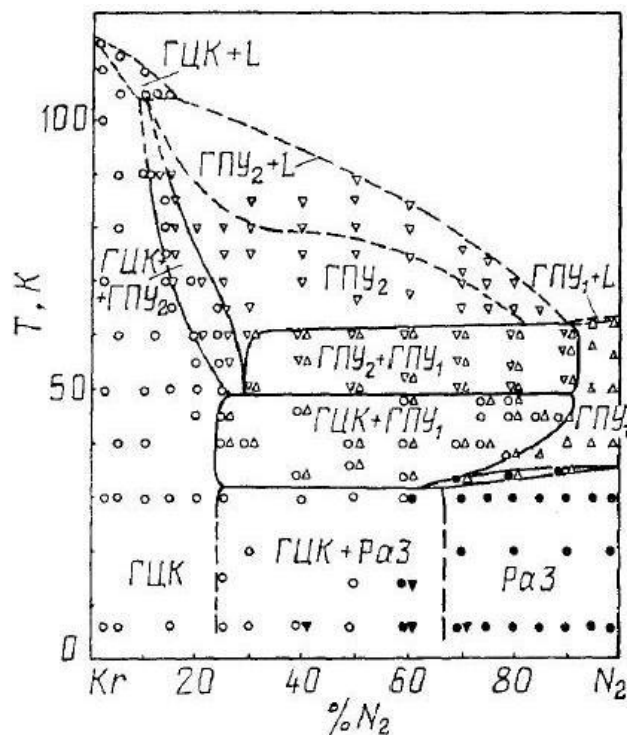


Рис. 1.8. Діаграма рівноважних станів  $N_2$  - Kr сплаву.

Для виконання умов формування розчину всі компоненти сплаву повинні бути близькими за формою та розміром частинок. Згідно умов, які

сформовано в [97], то структури змішуваних речовин повинні бути однакові. В системі  $N_2 - Kr$ , при температурах нижче фазового переходу (в азоті 35,6 K), структури кристалів азоту та криптону мають один тип ґратки – кубічну, але згідно умов формування розчину, то форма частинок у азоту та криптону різна.

При дослідженні теплоємності сплаву  $N_2 - Kr$  було знайдено специфічний орієнтаційний стан в слабких розчинах криптону до 1 мол. % домішки [121]. Аналіз показав, що теплоємність орієнтаційної підсистеми в області концентрацій 0,7 мол. % виявляє поведінку сплаву, яка характерна для орієнтаційного скла в області температур від 0,5 до 12 K. При цьому теплоємність лінійно залежить від температури.

### 1.6.3. Азот-метан

Вихідними компонентами сплаву  $N_2 - CH_4$  є молекулярні кристали азоту і метану [122]. Незважаючи на простоту будови кристалів, з цими об'єктами пов'язано вивчення складних фізичних явищ, таких як: фазові переходи, процеси конверсії, обертальні стани молекул в решітці [123, 124], а також багато астрофізичних проблем.

При дослідженні діаграми плавлення Федорової [125, 126] була встановлена лінія ліквідусу і евтектичний тип діаграм. Згодом, за даними вимірювання пружності пари і теплоємності [127], діаграма Федорової, в основних рисах, була підтверджена і визначена обмежена розчинність компонентів в системі  $N_2 - CH_4$ . Величина граничної розчинності азоту в матриці метану досягала 35 мол. % при температурі 62 K. Результати структурних досліджень сплавів  $N_2 - CH_4$ , отримані двома авторськими колективами [128, 129], досить суперечливі. Згідно з даними рентгенографічного дослідження сплавів  $N_2 - CH_4$ , при температурах нижче точки фазового переходу в азоті (35,6 K) [128], існує необмежена розчинність і структура розчинів відповідає ГЦК фазі. Вище температури 35,6 K і до температури плавлення ГЦУ фаза спостерігалась в зразках складу 70-100 мол. %  $N_2$ . Сплав ГЦК + ГЦУ фаз був отриманий в концентраційній



області 50 - 70 мол. %  $N_2$ . Більш повне рентгеноструктурне дослідження системи  $N_2$  -  $CH_4$  виконано в роботі [129], результати якої значно розходяться з попередніми даними [128]. Згідно роботи [129], в низькотемпературній області ( $T < 35,6$  К) величини концентрацій граничних розчинностей компонентів склали для метану в азоті 1 - 2 мол. %, а для азоту в метані 3 - 4 мол. % (отримано з різниці величин молярних об'ємів твердих сплавів і чистих компонентів).

Малі граничні розчинності компонентів пояснити досить важко, оскільки тверді азот і метан мають подібні кристалографічні структури (кубічна решітка), а значення їх параметру ґратки відрізняються лише на 3,3 %. З одного боку, такі структурні характеристики компонентів можуть призводити до обмеженої розчинності, з іншого боку, відмінність в розмірах і формі молекул, в характері сил міжмолекулярної взаємодії не дозволяють припускати, що розчинність компонентів можна. Пояснити розбіжність результатів структурних робіт можливо лише враховуючи той факт, що методика приготування сплавів відрізняється. Досить велика кількість питань відносно формування сплаву азот-криптон залишається без відповіді.

Дослідження метанових сплавів актуально і в наш час [130, 131].

### **Постановка задач дисертаційної роботи**

Аналіз літературних даних продемонстрував відсутність точної інформації про структуру та морфологію бінарних сплавів при низьких температурах. Огляд сучасного стану проблеми свідчить про те, що в даний час дослідження сплавів викликають великий інтерес з боку фундаментальної фізики і прикладних застосувань, таких як енергетичні проблеми, астрофізика та інші. Проте, якщо однокомпонентні сполуки досліджені на високому рівні, то для двох і більше компонентних сплавів існує низка завдань, що вимагають негайного вирішення, серед яких, зокрема, наступні:

- Відсутні структурні данні про діаграми станів для аргон-криптонового сплаву. Немає достовірної інформації про

розчинності для метан-азотного сплаву, для азот-криптонового сплаву існують суперечливі дані фазових діаграм. Тому необхідність визначення структури, побудова фазової діаграми атомарно-атомарних, атомарно-молекулярних та молекулярно-молекулярних кріосплавів у всій області взаємних концентрацій являється першочерговою задачею.

- Існуючі теоретичні підходи не в змозі коректно пояснити стабільність твердих бінарних розчинів. Існує необхідність провести аналіз існуючих теоретичних робіт і сформуувати майбутню мотивацію для розвитку теоретичних аспектів проведених досліджень.
- Новою та перспективною являється задача досліджень впливу домішок на орієнтаційне впорядкування лінійних молекул в бінарних твердих розчинах молекулярних кристалів.
- Створення нових функціональних матеріалів є актуальною задачею фізики твердого тіла.

Для вирішення перерахованих завдань у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАНУ автором з його колегами був проведений цикл досліджень, результатам яких присвячений вміст даної дисертації.

Для отримання необхідних даних були використані експериментальні методи та вдосконалено методику обробки даних, що буде детально розглянуто у розділі 2.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ

Структура кристалів визначається дифракційними методами досліджень, до яких можна віднести рентгеноструктурний, нейтроноструктурний та електроннографічний аналізи.

Дослідження в дисертаційній роботі проводились електроннографічним методом (THEED) з використанням гелієвого кріостату. У розділі проведений опис експериментального обладнання, а також детально описана методика обробки електроннографічних картин, яка дозволила отримати необхідну інформацію про структуру та морфологію зразків.

#### 2.1. Методика та техніка експерименту

Для вирішення поставлених в дисертаційній роботі задач використовувався електроннографічний метод. Трансмісійна електроннографія оснований на розсіюванні прискорених електронів на електростатичному потенціалі атомів випромінюваних речовин [132]. Мала довжина хвилі електрону визначає основні особливості електроннографії:

- а) можливість дослідження малої кількості речовини;
- б) короткий час реєстрації дифракційних картин.

Необхідно також відмітити, що на основі малої довжини хвилі високоенергетичних електронів зареєструється поява нової фази навіть у тому випадку, коли розміри її доменів не перевищують декількох ангстремів. Ці обставини дають змогу спостерігати за появою нової фази та її розвитком на самих початкових етапах та проводити дослідження дрібнодисперсних утворень.

Довжина хвилі пучка електронів приблизно на 3 порядки менша, ніж довжина хвилі рентгенівського випромінювання, тому дифракція електронів можлива з кристалічних областей досить малих розмірів. У зв'язку з цим, електроннографічний метод дає можливість досліджувати тонкі плівки, кристали, поверхні монокристалів у відбиваючих променях. Особливості розсіювання електронів в речовині дозволяє значно точніше, ніж в

рентгенографії, визначити структурні положення легких атомів в присутності більш важких [133].

У випадку електронної дифракції довжина хвилі випромінювання приблизно в 3 рази менша, ніж у рентгенівського випромінювання. Тому можна очікувати, що рефлекси на електроннограмах будуть розширюватися лише у випадку дрібнозернистих зразків. Електроннографія дозволяє ідентифікувати дисперсні фази у тих випадках, коли рентгенівські методи безсилі, тому що досліджена речовина є "рентгеноаморфною" [134].

Структурні дослідження проводились на електроннографі ЕГ-100А в інтервалі температур від 5 К до температури сублімації зразків.

Проведення низькотемпературних структурних електроннографічних досліджень ускладнюється рядом труднощів різного характеру:

- необхідністю реалізації вакуумних умов;
- необхідністю захиста зразка від забруднення конденсатами залишкових газів, які присутні в колоні електроннографу;
- необхідністю забезпечення певної кількості гоніометричних переміщень, які треба реалізувати в високому вакуумі;
- необхідністю створення особливих умов для стабілізації та реєстрації температури в процесі вимірювання.

Все це потребує спеціальних пристосувань, розробки методик для проведення експерименту та подолання даних труднощів.

### **2.1.1. Гелієвий кріостат**

Досягнення низьких температур та можливість їх регулювання є досить важким процесом, що має низку тонкощів. Для отримання низьких температур під час досліджень використовувався оригінальний гелієвий кріостат, який створено у ФТІНТ НАН України ЭКГ-1 [135].

Розглянемо схематичне креслення кріостату на рис. 2.1. Корпус кріостату (1), який знаходиться на спеціальному штативі зі змінними положеннями висоти, вакуумно щільно приєднаний до одного з екранів в колоні електроннографу за допомогою накидної гайки (2).

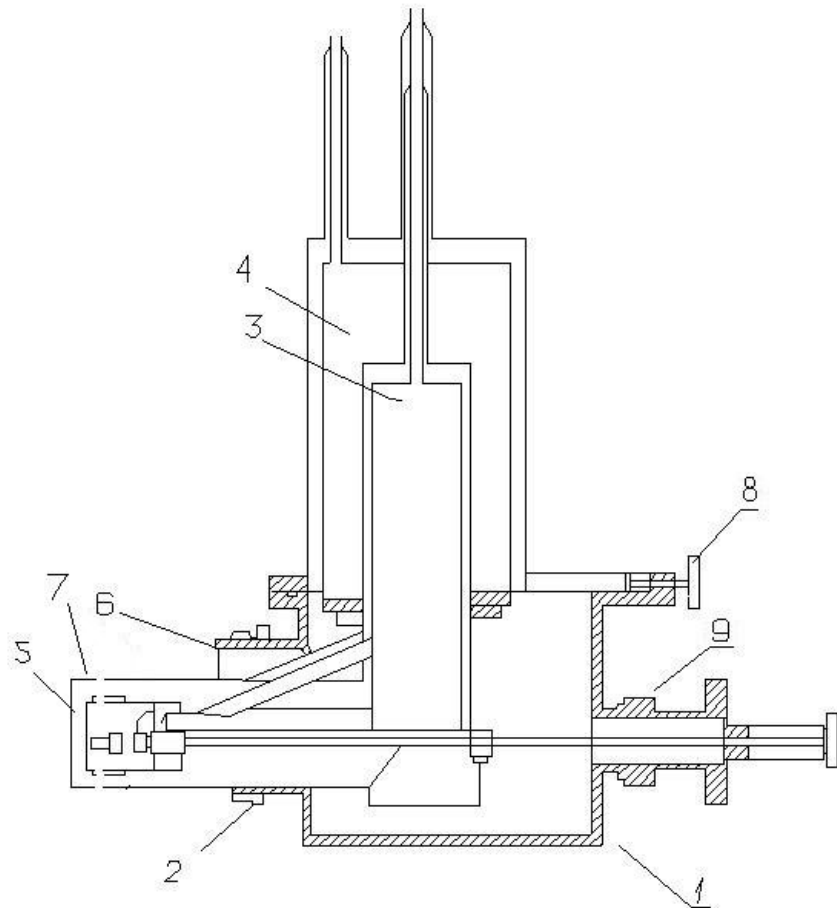


Рис. 2.1. Схематичне креслення кріостату для електронографічних досліджень.

Ущільнювачем слугувала резинова підкладка. Об'єм посудини для рідкого гелію (3), яка знаходилася всередині корпусу, складав  $1000 \text{ см}^3$ . Гелієва посудина оточена азотною ванною (4), яка знизу закінчувалась зйомними екранами (5). На кришці кріостату розташовані вхідні штуцера для заливки гелію та азоту, а також отвори для виходу їх пари. Азот випаровувався в відкритий простір, а гелій в газгольдер. Ізоляція азотної ємності вакуумно-багатошарова. В міжстінному просторі утворювався залишковий тиск  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ мм.рт.ст.}$ . Тримач зразків проходив через латунну опору (6), яка розташовувалась в кінці горизонтального кільця, яке знаходилося в нижній частині гелієвої ванни. Тепловий контакт забезпечували впаяні в опору та тримач мідні джгути (7). Процес охолодження об'єкту залежав від числа та розміру джгутів.

Реєстрація температури проводилась термометром, який знаходився в прямому контакті з тримачем зразка. Температурний інтервал, в якому проводились виміри, починався з 5 К та закінчувався температурою сублімації того, чи іншого зразка. Зміна температури, під час експерименту, відбувалась за допомогою тонкодротового нагрівача, намотаного на тримач. Температура зразків вимірювалась за допомогою термометру опору. Тонкодротовий нагрівач та термометр опору монтувались спеціально в тіло тримача біля сіточки з підкладкою, на якій осаджувались зразки. Надійний тепловий контакт між тримачем та зразком досягався на основі припаювання сіточки до діафрагми м'яким припоєм. В реальному часі спостереження велись за зміною температури. Похибка при вимірюванні температури не перевищувала  $\pm 0,25$  К.

Тримач зразків спеціально був захищений від конденсації залишків газів за допомогою з'ємних гелієвих екранів з трьома отворами, два з яких знаходились на одній вісі та слугували для проходження первинного пучка випромінювання електронів. А третій знаходився під кутом  $90^0$  відносно цієї вісі та використовувався для напуску газів при осадженні конденсатів. Для спостереження за відбиванням від площин з великими індексами була додатково зроблена діафрагма, яка мала вигляд прямокутної щілини з розмірами  $3 \times 6$  мм. До зовнішнього азотного екрану була припаяна мідна трубка, з'єднана з вентелем всередині колони. Що створювало необхідні умови для конденсації газу. За допомогою гвинтів (8) відбувалось переміщення зразків разом з екраном по гумовому ущільнювачу. Поворот зразків відносно осі, перпендикулярної первинному пучку, а також переміщення пучка відносно екранів, виконувались за допомогою тяги з карданом (9). Додатково тяга була оснащена азотними та гелієвими перехватами для зменшення теплоподводу до тримача об'єкту.

### **2.1.2. Приготування зразків**

Більшість робіт в області низьких температур присвячена дослідженню конденсованих масивних зразків і лише не велика кількість - проводилась на

нанозразках. Такі дослідження обумовлені можливістю реалізувати в зразках широкий набір станів речовини. В залежності від умов формування конденсату, а також ролі розмірних ефектів, можна отримати рівноважний стан, який властивий масивним зразкам, або особливий, який реалізується лише в конденсованих зразках. Електронографічні дослідження дають змогу досліджувати речовину в нових, не звичних умовах, які не можна отримати для масивних зразків.

Для зразків використовувались гази  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  та  $\text{Kr}$  чистотою 99,98 %. Хімічна лабораторія визначала ступінь чистоти газу. Препарування зразків виконувались в колоні електронографу ЕГ - 100А. Розподіл компонентів сплаву, під час формування зразку, був випадковим. Склад газоподібної суміші відповідав складу твердого досліджуваного сплаву. Зразки готувались "in situ" конденсацією газової суміші на підкладку. Система напуску газу [85] представлена схематично на рис. 2.2. Вона також давала можливість індивідуально контролювати швидкість напуску, щоб уникнути нагріву підкладки та фракціонування молекул компонентів в потоці і забезпечувала режим напуску близький до молекулярної течії. Швидкість конденсації визначалась за тиском в балоні, об'ємом напущеного газу та часом осадження. Тиск в балоні, в якому готувалась суміш, не перевищував 15 – 20 мм.рт.ст. Змішування газової суміші в балоні тривало 5 хвилин при кімнатній температурі, що забезпечувало реалізацію випадкового розподілу газових компонент. Похибка визначення концентрації суміші не перевищувала 0,1 %.

Розглянемо більш детально схему системи напуску, яка зображена на рис 2.2. Вона складається з балонів з досліджуваними газами, проміжної ємності (3), скляного масляного манометру (2), датчику тиску (5), відкачаного приладу з азотною пасткою та натікателя тонкого регулювання, який приварений до заглушки люку електронографу.

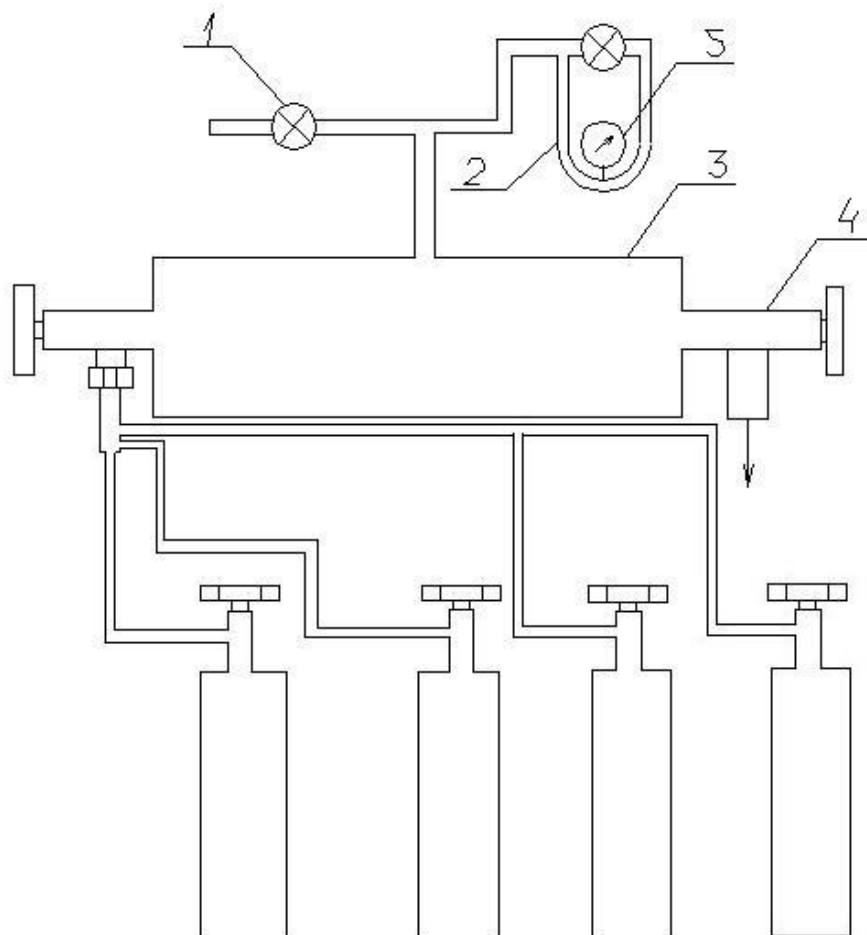


Рис. 2.2. Схема системи напуску газу.

Вся система герметизована. В спеціальному балоні (3) можна було створювати необхідне розрідження газу, який напускався. Перед заповненням балону (3) він та підходящі до нього трубки відкачувались форвакуумним насосом з використанням азотної пастки. Після цього вся система заповнювалась газом і потім відкачка знову повторювалась. Цей процес повторювався декілька разів для того, щоб усунути можливість забруднення досліджуваних об'єктів. Також додатково, перед конденсацією необхідної суміші, робився пробний напуск досліджуваного газу уже в саму колону для того, щоб "промийти" натікач та всі з'єднувальні трубки. Після закінчення напуску колону відкачувалась, тримач охолоджувався до необхідної температури і лише після цього відбувалась конденсація досліджуваного зразка.



Характерний час взаємної дифузії компонентів газової суміші в балоні (3), за оцінкою зі співвідношення Ейнштейна-Смолуховського [136], з врахуванням закону Бланка складає 21 секунду. Він знаходився по формулі:

$$D = \mu_p k_B T \quad , (2.1)$$

$D$ - коефіцієнт дифузії;

$\mu_p$ - рухомість частинок;

$k_B$ - стала Больцмана;

$T$ - абсолютна температура

$\mu_p$  визначається зі співвідношення:

$$\mu_p = V / F \quad , (2.2)$$

Де  $V$  - стаціонарна швидкість переміщення частинки у в'язкому середовищі під дією сили  $F$ .

З метою забезпечення рівномірної товщини конденсату тримач зразків до напуску повертали так, щоб площа підкладки знаходилась перпендикулярно або під кутом 45 градусів до напрямку газового потоку, в залежності від поставленої задачі.

Гази змішувалися при кімнатній температурі з метою реалізації випадкового розподілу газових компонент, що забезпечувало високий рівень однорідності сплаву (в газоподібному стані всі речовини мають необмежену розчинність). Відсоткове співвідношення газів визначалось за допомогою чутливого масляного манометру та спеціального датчику тиску. Різниця парціальних тисків давала можливість визначати відсоткове співвідношення газів.

Приготування зразків відбувалось при малій витраті газової фази, напуск суміші відбувався в режимі, який є близьким до молекулярної течії, що усувало ефект ефузії. Тракт подачі газової суміші до підкладки був ізольований від кріповерхні. Усе це дозволили виключити процес кластеризації під час подачі газу. В той же час, методика дозволяла змінювати умови приготування спеціально для інших задач. Дуже важливим являється той факт, що температура зразка та підкладки є однаковими, тому

їх взаємодія не викликає ніяких додаткових термічних реакцій та виділення чи поглинання тепла, що могло б вплинути на отриманий зразок. Під час проведення експерименту тиск в колоні не перевищував  $4-5 \cdot 10^{-6}$  торр. Тиск біля самого зразка був значно нижчий, тому що охолоджені до низьких температур поверхні працювали в якості кріонасосів. Процес формування розчину завжди відбувався за один і той же проміжок часу. Використаний режим електронографування дозволив усунути локальний розігрів зразків електронним пучком, хоча досягнути цього було досить складно. Мінімізація радіаційного впливу електронного пучка на зразок забезпечувалась використанням циліндру Фарадея, який перекривав пучок електронів в процесі температурної стабілізації.

Для збільшення точності вимірювань інтенсивності піків та параметру ґратки досліджуваного зразка використовувалась аморфна двокомпонентна плівка-підкладка (рис. 2.3). Вона складалась з аморфного вуглецю та полікристалічного алюмінію.



Рис. 2.3. Двокомпонентна плівка-підкладка на мідному каркасі.

Використання двокомпонентної плівки обумовлено тим, що для плівки алюмінію встановлено залежність параметру її ґратки від температури, що дає нам змогу використовувати її як еталон [1] для отримання і точного визначення параметру ґратки необхідних речовин. Вугільна частина плівки дозволяє коректно вимірювати інтенсивність дифракційних максимумів, тому що відображення від тонких плівок аморфного вуглецю є слабким дифузійним гало, якого не видно на фоні загальної електронографічної картини, тому ним можна знехтувати. Також існує необхідність, щоб ширина еталонної лінії була малою в порівнянні з шириною досліджуваної лінії [137]. В нашому випадку ця умова виконується. Таким чином використання

двокомпонентної плівки-підкладки є унікальним під час проведення експерименту, на основі переміщення плівки ми маємо змогу досліджувати один і той же зразок на різних підкладках, в залежності від поставленої задачі. Приготування плівки здійснювалось на універсальному вакуумного посту ВУП-5, товщина плівки приблизно 100-150 Å. При такій товщині зразків вплив розмірних ефектів є досить малим. Товщина отриманих зразків твердого бінарного сплаву складала 450 Å.

Отримані плівки поміщались на електролітичну мідну сіточку (розмір ґратки 100\*100 мкм) каркасу плівко-тримача. Цей каркас складається з мідної пластинки товщиною 1 мм, на якій припаяна електролітична сіточка. Даний тримач монтується в тримач зразка кріостату, безпосередньо на нього і відбувається осадження досліджуваних зразків.

В процесі конденсації підкладка повинна бути охолоджена до такого стану, щоб забезпечити значне зниження термодифузії атомів та усунути розігрів, який пов'язаний з енергією, що виділяється в процесі. Використання внутрішнього еталону (плівка алюмінію) забезпечує відносну похибку визначення параметру ґратки 0,1 %. У випадку слабких та розмитих кілець вона досягає 0,2 %.

## **2.2. Обробка первинних експериментальних даних**

Структурні електронографічні дослідження проводились з напругою в 60 кВ або 80 кВ та густині струму не менше  $1 \cdot 10^{-5}$  Å/см<sup>2</sup> для виключення можливості нагріву зразка пучком. Реєстрація дифракційних картин відбувалась на фото пластинки для ядерних досліджень розмірами 6×9 см та 9×12 см. На рис. 2.4. для прикладу представлена електронограма кріптону.

Після проявлення, фіксації та сушки електронограми сканувались за допомогою CANONScan 9950F з розширенням 1200dpi, щоб запобігти втрати характеристик зразків (особливо це актуально під час обробки експериментальних даних інтенсивності досліджуваних речовин). В роботі була використана комп'ютерна техніка, яка дозволяла значно оптимізувати обробку експериментальних даних. Для аналізу дифракційних картин

застосовувалися пакети спеціалізованих математичних програм ImageJ, MathCad, Origin.

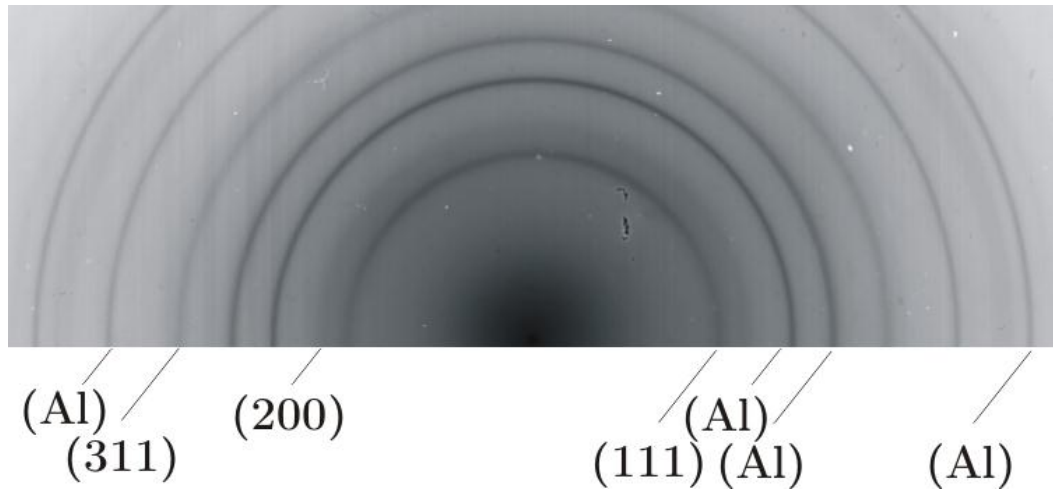


Рис. 2.4. Електронограма Kr на алюмінієвій підкладці при  $T_k = 20 \text{ K}; T_c = 20 \text{ K}$ .

Після сканування зображення проходив перший етап обробки за допомогою програми ImageJ, згодом отримані дані переносились в Origin, на останньому етапі розрахунку використовувався паралельно MathCad. Під час обробки експериментальних даних зверталась увага на відсутність текстури на плівках. Наступним етапом було визначення структури. Отриманий зразок (електронограма) - це плівка з великою кількістю кілець. Кожне кільце відповідає певному вектору оберненої ґратки  $H(hkl)$ , тобто набору міжплоскістних відстаней  $d(hkl)$ . Для визначення типу ґратки необхідно порівняти співвідношення діаметрів кілець (наприклад в граніцентованій кубічній ґратці це співвідношення складає  $1: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{2}: \frac{1}{\sqrt{8}}$ ) [124].

Для кубічної сингонії, що характеризується одним періодом ґратки  $a$ , міжплощинну відстань можна знайти з формули [132]:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.3)$$

де  $h, k, l$  – індекси відбиваючих площин.

Елементарна комірка гексагональної сингонії (ГЦУ) має два характеристичні параметри  $a$  і  $c$ , які пов'язані з  $d_{hkl}$  таким співвідношенням:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}, \quad (2.4)$$

До основних характеристик дифракційних максимумів відносять: значення вектору дифракції  $S$ , дифраговану інтенсивність  $I$  та напівширину  $\beta$ .

### 2.2.1. Розрахунок параметру ґратки.

Перейдемо безпосередньо до визначення параметру ґратки в наступній частині дисертаційної роботи. Електроннограма є плоским перетином оберненої ґратки, яка проходить через початок координат.

Формула для розрахунків міжплощинної відстані:

$$Dd = 2L\lambda, \quad (2.5)$$

де  $D$  – діаметр дифракційного кільця, яке ми вимірюємо за допомогою програмного пакету Image;

$d$  – міжплощинна відстань;

$\lambda$  – довжина хвилі;

$L$  – відстань від зразка до фотопластинки. Для використаної напруги 60 кВ довжина хвилі складає 0,05 Å.

Для підвищення точності вимірювань, діаметр кілець визначався по три рази в різних напрямках для кожного кільця індивідуально. При визначенні параметру ґратки використовувався алюміній як еталон. Використання еталону алюмінію дозволяє проводити розрахунки з відносною похибкою параметру ґратки не більше ніж  $\pm 0,005$  Å.

Спершу проводили вимір діаметрів кілець алюмінію та на основі цієї інформації ми визначали сталу приладу ( $2L\lambda$ ).

$$2L\lambda = D_{Al} * d_{Al}, \quad (2.6)$$

Визначали діаметр кожного з кілець ( $D_{зразка}$ ) та на його основі отримували міжплощинні відстані ( $d$ ) зразків по формулі:

$$d = \frac{2L\lambda}{D_{\text{зразка}}}, \quad (2.7)$$

Деякі з дифракційних рефлексів перекриваються відображеннями еталону алюмінію і ми не мали змогу їх спостерігати.

Знаючи міжплощинні відстані, розраховували параметр ґратки на основі формули для кубічної ґратки:

$$a = d * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.8)$$

Для визначення параметру ґратки ГЦУ структури проводили розрахунок двох показників  $a$  та  $c$ . Для цього використовували отримані значення міжплощинних відстаней ( $d$ ). Знаючи їх для піків (100), (002), та (101) на основі формул можна розрахувати  $c$  та  $a$ .

$$a = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}}, \quad (2.9)$$

$$c = 2d_{(002)}, \quad (2.10)$$

ГЦУ фази характеризуються співвідношенням  $c/a$ , дорівняним 1,633.

### 2.2.2. Повнопрофільний аналіз денситограм.

Вперше в дисертаційній роботі було проведено обробку експериментальних даних на основі повнопрофільного аналізу дифракційних відображень. Повнопрофільний аналіз являє собою визначення положення, інтенсивностей та напівширин дифракційних максимумів (рефлексів), які несуть інформацію про характеристики досліджуваної речовини.

Аналіз інтегральної ширини дифракційних ліній є найбільш часто застосовуваним методом визначення характеристик наноструктур, особливо, якщо замість інтегральної ширини використовувати ширину на половині висоти максимуму, тобто напівширину, вважаючи, що інтегральна ширина на 10% більша за напівширину [139]. Додатково свій внесок в уширення піків також можуть вносити дислокації, границі зерен, субграниці, хімічна різномірність та ін. [140].

Під час отримання інформації про розподіл інтенсивності враховувалась значна кількість факторів. По-перше, розглядалися дифракційні картини, на яких співвідношення інтенсивностей відображення стабільно повторювались. По-друге, оцінка інтенсивності для текстурованих зразків не проводилась, всі досліджувані зразки були без ознак текстури.

З масиву точок зображення виділяли переріз електронोगрами, обов'язковою умовою було те, щоб даний переріз проходив через центр електронोगрами, та розраховували середнє почорніння пікселів з однаковою координатою. Експериментальна залежність почорніння точок від координати (денситограма) фактично являється дифрактограмою. Ліва та права частини повинні бути симетричними. На рис. 2.5. представлено вид отриманого зображення, чітко видно симетрію.

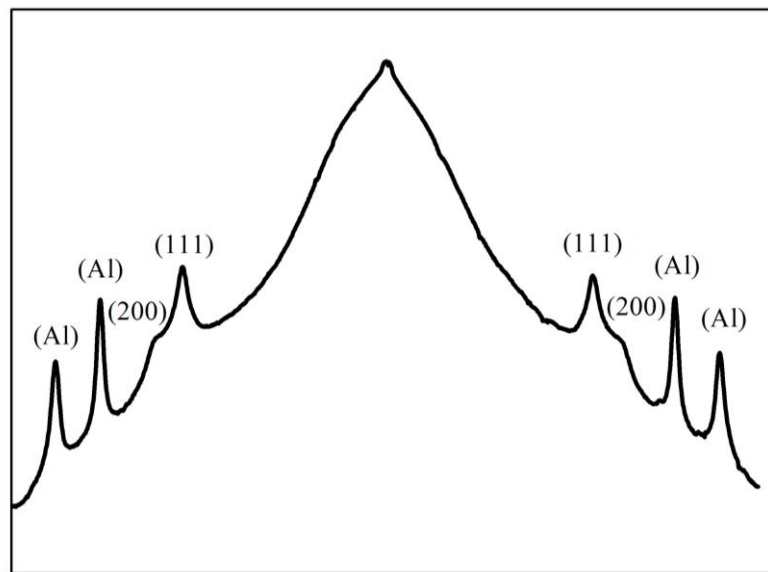


Рис.2.5. Дифрактограма експериментально отриманого зображення кріптонію при  $T_k = 20 \text{ K}$ ;  $T_c = 20 \text{ K}$ .

Складним кроком було виділення з денситометричної кривої фонові складові, що обумовлена некогерентним розсіюванням електронів та розсіюванням електронів на присутній в струмені газовій складовій. Коректне виділення фону є досить важливим для прецизійного встановлення параметрів ґратки і визначення інтегральної інтенсивності дифракційних

максимумів. Для цього на різних частинках денситограми брали точки, віддалені від дифракційних максимумів, та через них проводили апроксимуючу криву, яка описувалась  $A \times \exp(-S/r)$  з різними параметрами  $A$  та  $r$ , де

$$S = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}, \quad (2.11)$$

$S$ - Вектор дифракції,

$\vartheta$  - кут Брега,

$\lambda$  - довжина електронної хвилі.

На рис. 2.6. зображено процес вирізання фону зразка. В той же час, не існує формул для точного вирізання фону, тому даний етап не автоматизовано і для кожного зразка вирізка проводилась особисто здобувачем. Отримані дані були в відносних одиницях. Під час досліджень розрахунки проводяться з вектором дифракції  $S$ . Для переходу від відносних одиниць до вектору дифракції було проведено додатковий розрахунок. Для переходу від умовних одиниць (номер точок на сканованому зображенні) до значень вектору дифракції використовували еталонний зразок, в якості якого був алюміній.

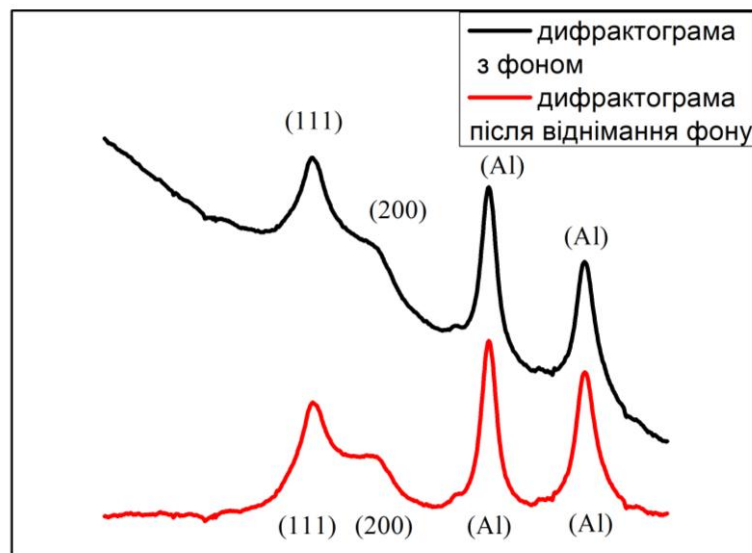


Рис. 2.6. Відокремлення фонові складові розсіювання з дифрактограми  $K\gamma$  при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К.



В даному випадку розглядали два самих стабільних кільця (111) та (311).

$$S = \frac{2\pi}{d(111)} - \left( \frac{2\pi}{d(311)} - \frac{2\pi}{d(111)} \right) * d_0(111) + \frac{\left( \frac{2\pi}{d(311)} - \frac{2\pi}{d(111)} \right)}{d_0(311) - d_0(111)}, \quad (2.12)$$

$d(111)$  – експериментально отримана міжплощинна відстань (111);

$d(311)$  – експериментально отримана міжплощинна відстань (311);

$d_0(111)$  – міжплощинна відстань (111) отримана за допомогою Origin у відносних одиницях;

$d_0(311)$  – міжплощинна відстань (311) отримана за допомогою Origin у відносних одиницях.

Для експериментальних значень після вирізки фону та переходу від умовних одиниць до  $S$  було побудована дифрактограма (рис. 2.7).

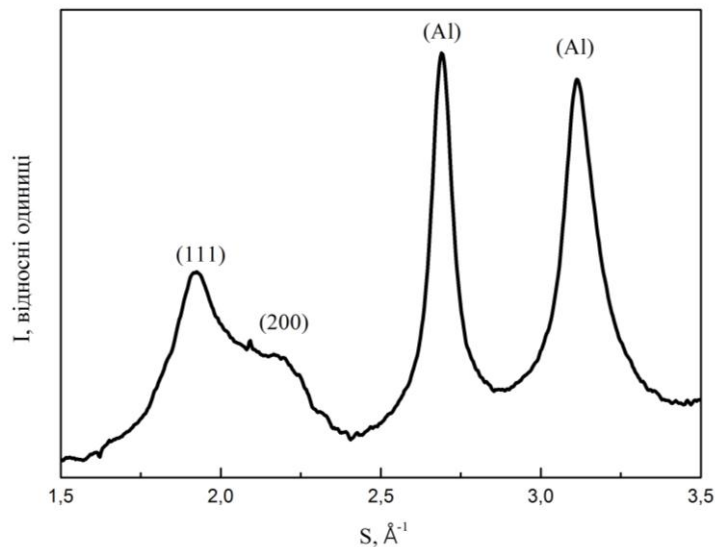


Рис.2.7. Дифрактограма кріптону при  $T_k = 20 \text{ K}; T_c = 20 \text{ K}$ , де  $S, \text{Å}^{-1}$  - вектор дифракції

Інтенсивність  $I_{hkl}$  дебаєвського кільця на електронограмі від полікристалічних плівок описується співвідношенням [132]:

$$I_{hkl} = I_0 \lambda^2 \left| \frac{F}{\Omega} \right|^2 V' \frac{d_{hkl} \Delta}{4\pi L \lambda} P, \quad (2.13)$$

$I_0$ - інтенсивність первинного пучка;

$\lambda$ - довжина хвилі;

$F$ - структурна амплітуда – визначає сумарну хвилю дифрагованого променя у напрямку вузла оберненої ґратки  $hkl$  від усіх атомів базису, які розташовані в елементарній ґратці кристалу;

$\Omega$ - об'єм елементарної комірки;

$V$  - опромінюваний об'єм;

$\Delta$  - довжина частини дифрагованого кільця;

$L\lambda$  – стала приладу;

$P$  - фактор повторюваності. Кристалографічні площини характеризуються однією і тією ж міжплощинною відстанню, ці площини дають внесок в інтенсивність одного і того ж рефлексу. Значення фактору повторюваності дорівнює числу площин, які мають однакові міжплощинні відстані. Він залежить не тільки від індексів площини, а й від виду сингонії, методу дослідження. Для кубічних кристалів максимальний фактор повторюваності  $hkl$  дорівнює 48, а мінімальний 6. Для тетрагональних сингоній 16 та 2 відповідно.

Під час отримання необхідної інформації використовують такі основні параметри рефлексу, які зображено на рис. 2.8:

$2\theta_i$  – центр піку;

$I_{abs}$  – абсолютна інтенсивність;

$I_{int}$  – інтегральна інтенсивність [141, 142];

$FWHM$  (або  $H$ ) – напівширина піку.

Інтенсивність відбиття від кристалічних площин пропорційна квадрату структурної амплітуди  $F_{hkl}$ , яка враховує характер розподілу та координати атомів в кристалічній ґратці [143].

Структурна амплітуда - це амплітуда хвилі, розсіяваної в даному напрямку всіма атомами елементарної комірки [144]. На структурну амплітуду впливають кристалографічні особливості структури: її елементи симетрії, тип ґратки. Вона зазвичай виражається в електронних одиницях, тобто по відношенню до інтенсивності розсіювання одним електроном.

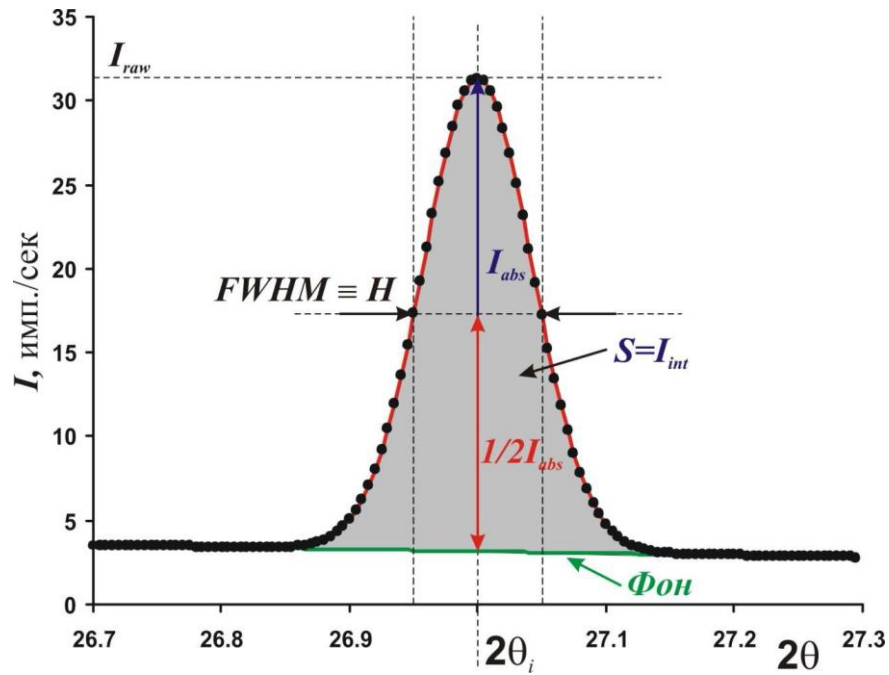


Рис. 2.8. Дифракційний максимум.

Таким чином, кожному відображенню ( $hkl$ ) відповідає своя структурна амплітуда, яка визначається за допомогою виразу:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad , (2.14)$$

де  $f_j$  – атомна амплітуда.

Формула характеризує розсіювання в наближенні атомів, які розподілені по дискретним позиціям з координатами  $x, y, z$ . Підсумовування ведеться по всім атомам елементарної комірки.

$h, k, l$  – дифракційні індекси площини (або індекси вузла ґратки дифракційного зображення);

$x, y, z$  – фракційні координати атома в елементарній комірці кристалу;

$f_j$  - атомний фактор розсіювання  $j$ -го атому при куті дифракції, який відповідає відображенню  $hkl$ .

Вираз для структурної амплітуди за допомогою формули Ейлера можна записати в іншому вигляді:

$$F_{hkl} = \left\{ \sum_{j=1}^n f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] + i \sum_{j=1}^n f_j \sin[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\} \quad , (2.15)$$

Інтенсивність відображення буде визначена структурним фактором, який дорівнює квадрату модуля амплітуди.

При розсіюванні первинного пучка  $f_j$  дорівнює кількості електронів в атомі, а структурна амплітуда  $F_{hkl}$  буде дорівнювати сумарному числу електронів в елементарній ґратці [145].

Під час розрахунку структурного фактору його формулу спочатку спрощують для заданих  $hkl$ , а потім підраховують  $(hx_j + ky_j + lz_j)$  для атомів базису, після чого розраховують значення косинусів та синусів, складають їх, множать на відповідне значення атомного фактору та знову складають отримані суми. Якщо сума індексів є кратною величиною, то косинус дорівнює +1. Якщо при певних значеннях  $hkl$  маємо  $F=0$ , то отримуємо закон згасання. Розрахунки ідентичні для електронного та рентгенівського випромінювання. Для кожного типу кристалічної ґратки значення зведені в довіднику [138].

Згідно формули Шерера [146] було показано, що кристаліти малого розміру спричиняють уширення дифракційних ліній і інтегральна ширина профілю дифракційних ліній обернено пропорційна розміру кристалітів в зразку.

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad , (2.16)$$

де  $D$  – ефективний розмір кристаліту, який залежить від його форми та напрямлення  $hkl$ ;

$\beta_s$  – інтегральна ширина ліній, якщо вважати, що все уширення ліній обумовлено лише розмірним ефектом;

$\lambda$  – довжина хвилі;

$\theta$  — кут дифракції (брегівський кут).

Програмне забезпечення давало можливість визначити площу під піком на кожному з дифракційних кілець. Апроксимація піків відбувалась декількома методами:

Функцією Гаусса

$$G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi H}} \exp(-C_G x^2) \quad , (2.17)$$

$$C_G = 4 \ln 2$$

та функцією Лоренца

$$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1} \quad . (2.18)$$

$$C_L = 4$$

Відомо ряд зручних функцій, які використовують для апроксимації: функція Войта, функція псевдо-Войта, функція Пірсона. В дисертаційній роботі використовуються функції Гаусса та Лоренца.

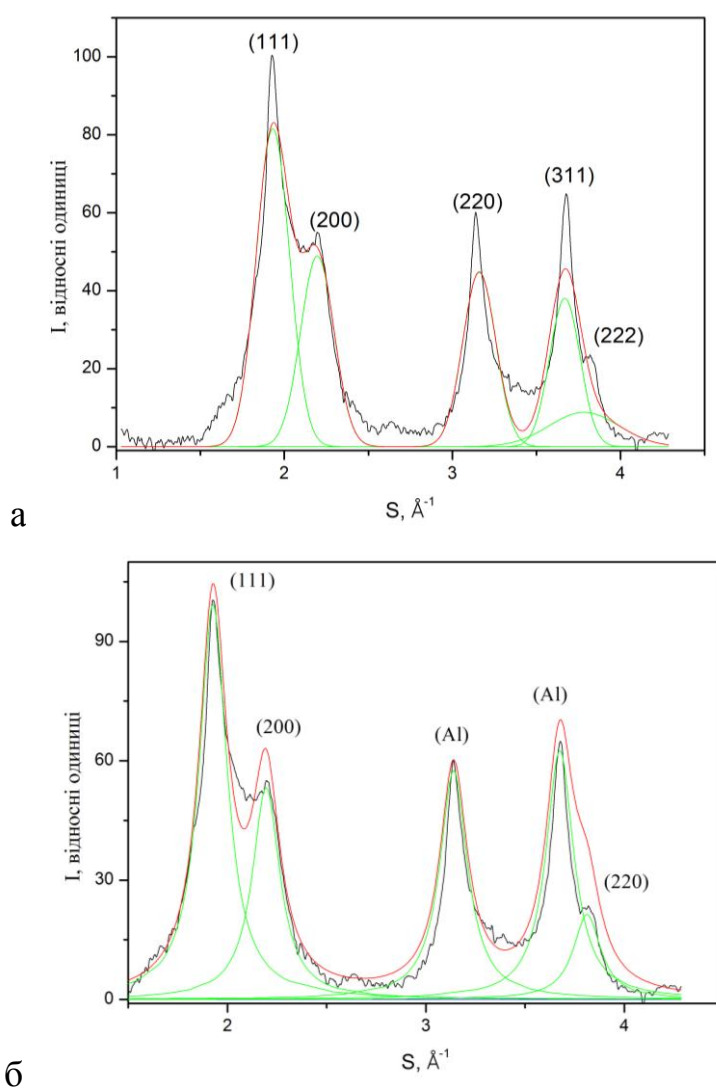


Рис. 2.9. Апроксимація зразка 5 мол. % Ar - Kr при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К за допомогою функції а) Гаусса б) Лоренца

Було вперше визначено, що метод Лоренца краще апроксимує отриману дифракційну картину для бінарних сплавів. Його ефективність складає 95%, а апроксимація кривою Гауса - 88%. Наглядно це можна спостерігати на рис. 2.9.

Методом Гаусса коректно апроксимувати чисті зразки та не коректно сплави. Апроксимація функцією Лоренца експериментального розподілу інтенсивності дифрагованих зображень в роботі Гинье [147] має місце у випадку достатньо неоднорідного розподілу міжатомних відстаней. Зміна міжплощинних відстаней може бути обумовлена мікронапругами в кристалічній ґратці.

Для більш точного визначення використовується графічний метод Вільямсона-Холла [148], який враховує розмір частинок та мікронапруги які виникли в кристалі та призвели до уширення. Відносна похибка при визначенні інтенсивності складає 7-10 %.

### **2.3. Дефекти пакування**

Ідеальна кристалічна ґратка представляє собою багаторазове повторення елементарних кристалічних комірок. Таких кристалів в природі практично не існує, їх можна створити лише в лабораторних умовах. В реальних кристалах завжди присутні дефекти кристалічної будови, які порушують періодичність розташування атомів в кристалічній ґратці. В наш час добре відомо, що дефекти пакування є одним з найбільш розповсюджених дефектів кристалічної ґратки і їх наявність в значній мірі впливає на процеси пластичної деформації, рекристалізації, характер фазових перетворень і тому подібне. Дефектами в кристалах називають порушення ідеальної кристалічної структури, які полягають в відсутності атому в вузлі ґратки (вакансії), в заміні атому однієї речовини на атом іншої в багатоатомних структурах (домішкові атоми), в додаванні зайвого атому (свого чи чужого) в міжвузлову площину. Загалом всі дефекти сильно впливають на механічні властивості кристалів: міцність, пластичність, ламкість, а також на електричні, магнітні та оптичні властивості.

Дефекти відповідно до класифікації кристалів за М.А.Кривоглазовим [149] можна розподілити на 2 види:

- Дефекти 1 класу, які не викликають зміни розподілу інтенсивностей дифракційних максимумів, але призводять до зміщення ліній, зміни їх інтегральної інтенсивності та появи дифузного розсіювання;

- Дефекти 2 класу призводять до зникнення брегівських складових на дифракційній картині. Розподіл інтенсивності розсіювання стає плавним та навіть в межах безкінечного кристалу не можна розділити лінії та фонову складову.

Дефекти пакування (ДП) [143] - це порушення порядку чередування атомних площин. Розглянемо приклад: в ГЦК кристалі в результаті ковзання щільно пакованої площини (111) замість послідовності "ABCABC" з'являється послідовність "ABCABABC...". Ці дефекти мають назву деформаційні та можуть з'являтися при додаванні або видаленні щільно упакованого шару атомів в бездефектному кристалі. При накопиченні деформаційних ДП в процесі зростання кристалу можливе виникнення двійникового дефекту, у випадку якого послідовність шарів під час переходу через шар А змінюється на дзеркально протилежну ("ABCACBA").

Дефекти пакування ГЦК ґратки є малими областями ГЩУ структури. В результаті чого, завдяки дефектам пакування, в ГЦК фазі можуть виникати домени ГЩУ фази. Виникнення ГЩУ модифікації в кристалах інертних газів за допомогою добавки молекулярної домішки спостерігалось в роботах Меєра [39] на прикладі аргону.

Деформаційні дефекти пакування площини (111) в зразках з ГЦК ґраткою спричиняють зміщення максимумів інтерференційних ліній, при цьому робиться значний внесок в симетричне розширення ліній.

Зміщення максимумів пов'язане з індексами інтерференції.

Величина зміщення ліній (НKL) виражається в градусах та знаходиться згідно формули [150]:

$$\Delta(2\theta)^0 = \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \frac{\operatorname{tg}\theta}{(u+b)h_0^2} \alpha \sum_b (\pm)L_0, \quad (2.19)$$

де

$$h_0^2 = H^2 + K^2 + L^2, \quad (2.20)$$

(*HKL*) – індекси відображення в звичайних кубічних осях;

*u* – кількість компонентів ліній (сукупності {*HKL*}), які не переміщуються завдяки дефектам пакування ( $L_0 = 3q$ );

*b* – кількість компонентів лінії (сукупності {*HKL*}), які переміщуються завдяки дефектам пакування ( $L_0 = 3q \pm 1$ );

$\alpha$  – концентрація дефектів пакування;

$\theta$  – кут Вульфа-Брега для відпалених матеріалів.

Якщо  $L_0 = H + K + L = 3q$  (де  $q=0, 1, 2, \dots$ ), то такі компоненти інтерференційних рефлексів не розмиваються та не зміщуються.

Якщо  $L_0 = 3q \pm 1$ , то такі компоненти розмиваються та зміщуються, що залежить від концентрації двійникових ( $\beta$ ) та деформаційних ( $\alpha$ ) дефектів пакування [151]. Розглядаючи цей варіант, необхідно враховувати, що коли  $L_0 = 3q - 1$ , то такі компоненти зміщуються в бік менших кутів  $\theta$  і навпаки коли  $L_0 = 3q + 1$ , то зміщення відбувається в бік більших кутів [138].

Значення виразу  $\frac{\sum (\pm)L_0}{(u+b)h_0^2}$  є табличними [150]. Такі значення можуть

бути як від'ємними, так і додатними. Від'ємність є ознакою того, що результуюче зміщення максимуму відбувається в бік менших кутів, а ознака додатності – результуюче зміщення максимумів в сторону більших кутів. На рис. 2.10. для прикладу зображена схема деформованого зразка матеріалу з ГЦК граткою, в якій присутні дефекти пакування. Для зменшення ймовірності систематичної похибки під час визначення місця знаходження максимуму проводився розрахунок  $\alpha$  за взаємним зміщенням двох близько розташованих ліній, які рухались в протилежні боки.



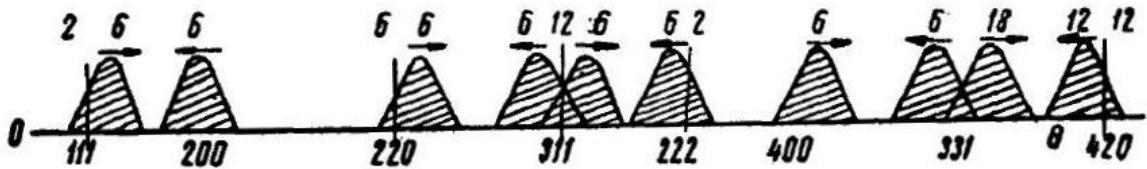


Рис. 2.10. Схема впливу деформаційних дефектів пакування на дифракційну картину металічного порошку; вертикальні лінії з цифрами над ними – різкі компоненти, заштриховані піки – розмиті компоненти; числовими індексами типу (hkl) відмічені місця рефлексів в ідеальному металі. Вгорі – значення множника повторюваності  $P$  окремих компонентів.

Зміщення ліній дебаєграми відбувається також через зміну періоду ґратки матеріалу в процесі обробки, тому частіше всього для визначення  $\alpha$  використовують не величину сумарного зміщення двох ліній, а різницю відношення їх  $\sin\theta$ , яка не залежить від періоду ґратки. Пояснити закономірне зміщення ліній можна також наявністю кристалографічно орієнтованих змін ґратки. Зміщення рефлексів для різних порядків відображення буде направлено в один бік [152-153], а величина змін для  $\frac{\Delta d}{d}$ , яка розрахована для переміщення кожного рефлексу, буде однаковою.

Для ліній (111) та (200) деякі значення спрощуються:

$$\delta = 0.12\alpha \quad , (2.21)$$

$$\alpha = 0.83\delta \quad , (2.22)$$

Одним з видів дефектів пакування є двійники. Вони проявляють себе в кубічній ґратці завдяки додатковій лінії перед лінією (111) [154]. Двійникові дефекти пакування по площинам також призводять до асиметрії ліній. Якщо однорідність структури речовини порушена великою кількістю двійників, то її називають «полісинтетичним двійником».

Двійникові та деформаційні дефекти [155] вносять значний вклад в симетричне уширення ліній.

Зміни в ґратці, які виникають при мікронапругах або дефектах пакування, сильно впливають на ширину дифракційних рефлексів [156].

## **Висновки до розділу 2**

При виконанні дисертаційних досліджень було здійснено комплекс робіт, які забезпечили проведення експериментів на високому рівні та отримання достовірних експериментальних даних.

Електронографічна методика є оптимальним вибором для досліджень морфології та структури зразків. Для вирішення поставлених в дисертаційній роботі задач використовувався метод THEED. Дослідження проводились в гелієвом кріостаті, який знаходився в електронографі ЕГ-100А. Методика досліджень дала змогу визначити структуру зразків, прорахувати параметр їх ґратки, інтенсивність піків, коефіцієнти орієнтаційного впорядкування молекулярних кристалів та перевірити на наявність дефектів пакування. Вдосконалено комп'ютерна обробка покращила точність та достовірність експериментальних даних. Мінімізовано фізичні затрати та час на обробку результатів. Вперше, в даній роботі, проведено повністю комп'ютеризований та високоточний розрахунок інтегральної інтенсивності. Проведено масштабний аналіз теоретичних робіт з розчинності для бінарних кріосплавів.

Для успішного вирішення завдань, які поставлено в дисертаційній роботі, здобувачем було удосконалено програму дослідження структурних даних бінарних сплавів та отримано необхідну кількість результатів.

Використання усіх вище перерахованих експериментальних особливостей методики, додаткових пристосувань та методики розрахунку, дозволило вирішити поставлені в дисертаційній роботі задачі.

### РОЗДІЛ 3

#### ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВУ Ar - Kr

Процес формування розчинів, розпад, вплив взаємодії на процес формування сплаву, ці та інші питання потребують постійно додаткових даних для фізики твердого тіла. В тому в дисертаційній роботі дослідження проводились на атомарно-атомарному, атомарно-молекулярному та амолекулярно молекулярному сплавах.

У даному розділі представлені результати структурних досліджень атомарно-атомарного сплаву Ar - Kr у всій області взаємних концентрацій. Конденсація газової суміші Ar - Kr на алюмінієву та вугільну підкладку при температурах 5 K та 20 K призводила до формування зразків у всій області взаємних концентрацій. Для кожного з них була визначена структура та проводився аналіз на наявність текстури. Всі зразки були полікристалічними, без ознак текстури.

Відповідно до структурних досліджень [113], при нормальних умовах в масивних зразках затверділих сплавів інертних газів, рівноважною є гранецентрована кубічна структура (ГЦК). Проведений аналіз показав, що всі дифракційні відображення, за даними міжплощинних відстаней та розподілу інтенсивностей дифракційних максимумів, відповідають ГЦК структурі. Проведено перевірку на наявність ГЦУ фази у всій області взаємних концентрацій. Присутність гексагональної щільно упакованої (ГЦК) фази не виявлено. Приклади експериментально отриманої ГЦК фази, при концентраціях 25 та 75 мол. % Ar – Kr, приведено на рис. 3.1.

При дослідженні зразків чистого криптону було зафіксовано додаткове відображення, яке знаходилось перед піком (111) та могло відповідати піку (100) ГЦУ ґратки. Стверджувати, що це ГЦУ фаза або її початкові етапи зародження ми не можемо, тому що відсутній третій пік, який притаманний ГЦУ фазі.

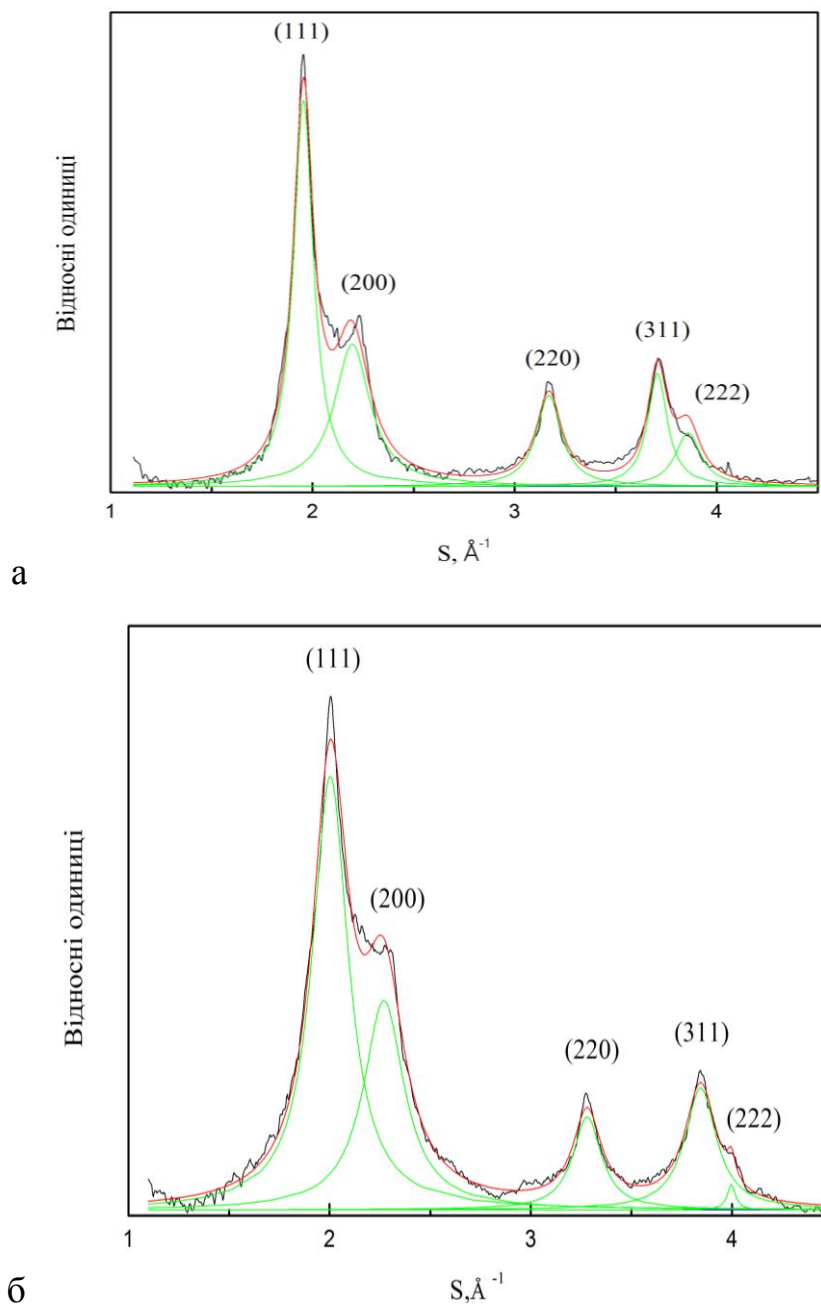


Рис. 3.1. Дифрактограми сплаву: а) 25 мол. % Ar – Kr, б) 75 мол. % Ar-Kr на вугільній підкладці при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К.

Додатковий рефлекс ми можемо пояснити, основууючись на роботі Коваленко [157]. Цей рефлекс у ГЦК фази виникає в результаті повторної дифракції на кордоні двійників. Міжплощинна відстань додаткового рефлексу складає  $3.43 \text{ \AA}$ . (рис. 3.2 а).

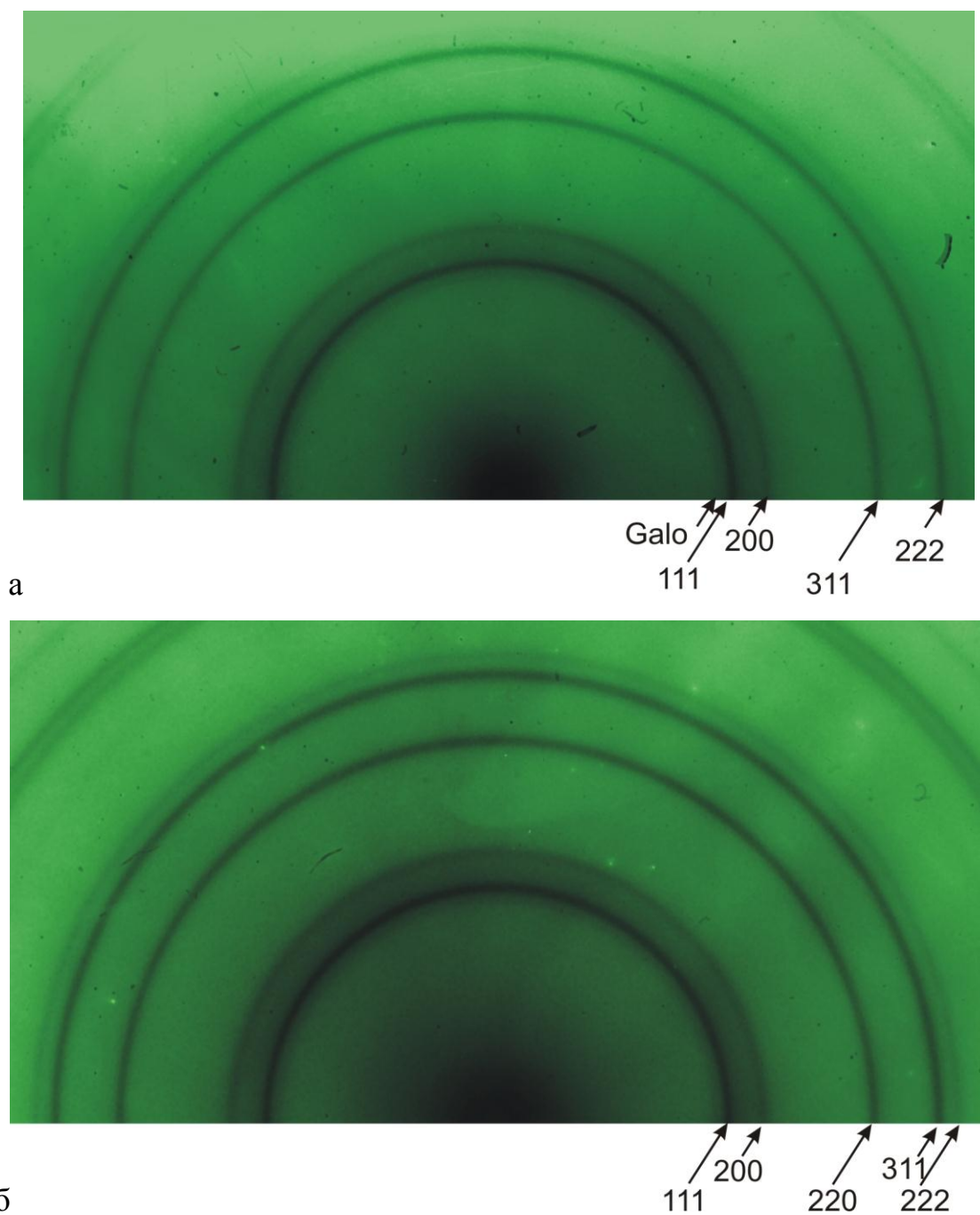


Рис. 3.2. Електронограми при  $T_k = 20 \text{ К}$ ;  $T_c = 20 \text{ К}$  а) Кг на вугільній підкладці; б) 2,5 мол.% Кг - Аг на алюмінієвій підкладці.

В аргон-криптоновому сплаві відображень, які були б обумовлені дифракцією на кордоні двійників, не спостерігалось. Ще одним фактом, який це підтверджував було те, що форма дифракційних максимумів була симетричною у всій області взаємних концентрацій. Графічне підтвердження на рис. 3.3, де зображено симетричність піків (111) та (200).

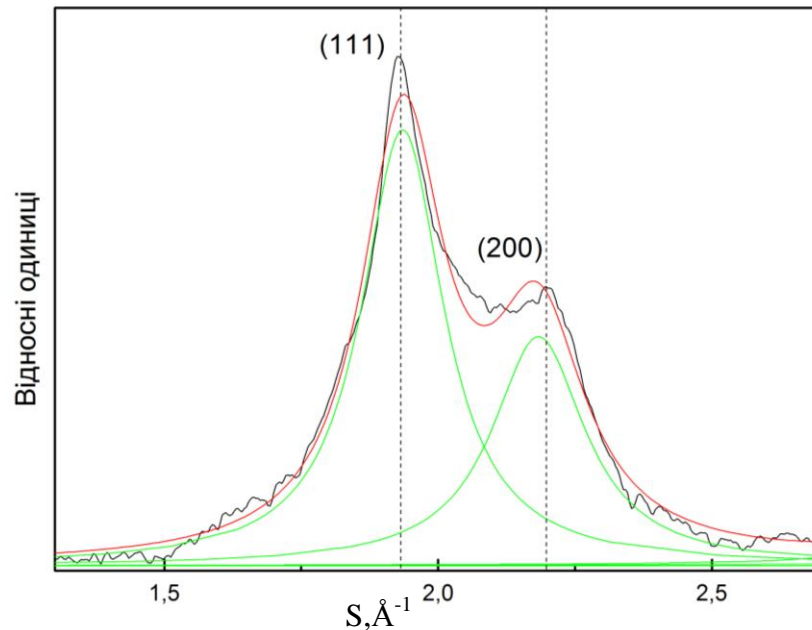
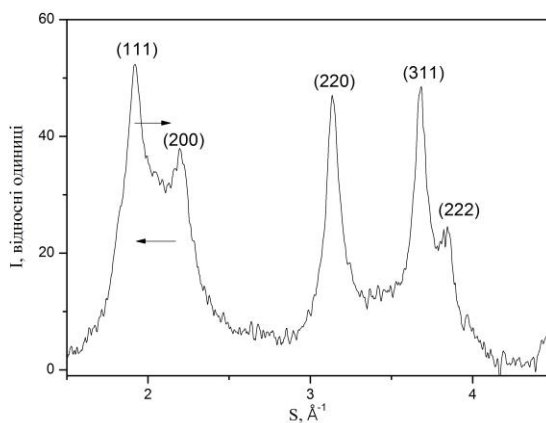


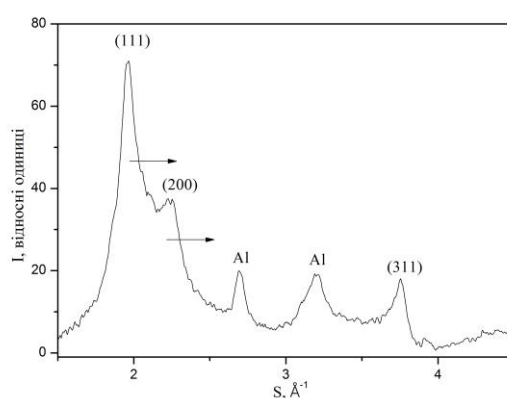
Рис. 3.3. Дифрактограма 5 мол. % Ar - Kr сплаву при  $T_k = 20 \text{ K}; T_c = 20 \text{ K}$ .  $S$  – вектор дифракції.

Експериментально визначено наявність інших видів дефектів в твердих сплавах. Дефекти пакування призводять до того, що дифракційний пік (111) та (200) рухаються назустріч один одному в ГЦК гратці. Відповідно рис 3.4., в твердому сплаві піки рухались хаотично. Для підтвердження цього факту використовувався регулярний пік 311, який в структурі ГЦК має фіксоване положення [158]. Відносно нього розраховували теоретичні положення піків (111) та (200), потім порівнювали їх з експериментально отриманим положенням таких же піків. Відсутність закономірності та той факт, що піки не зміщуються назустріч один одному, підтверджують відсутність дефектів пакування у сплаві аргон-криптонової.

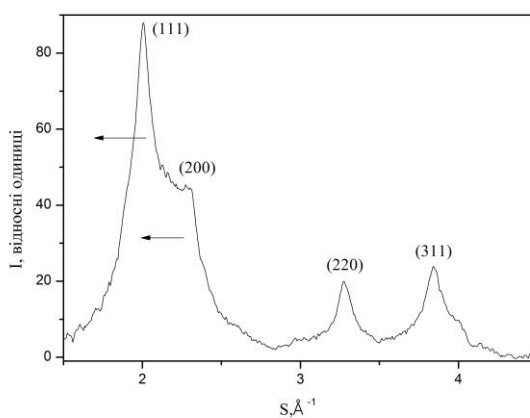
Розглянуто сплав Ar - Kr у всій області взаємних концентрацій. Під час аналізу дифракційних картин ознак розпаду та додаткових фаз знайдено не було. При відсутності видимих ознак наявності декількох фаз на електронограмі, стверджувати про відсутність розпаду не можна.



а



б



в

Рис 3.4. Дифрактограми 2,5 % (а) на вугільній підкладці; 40 % (б) на алюмінієвій підкладці; 75 % (в) на вугільній підкладці Ag в Ag - Kr сплаві  $T_k = 20 \text{ K}; T_c = 20 \text{ K}$ .

Одним з критеріїв для визначення областей розчинності сплаву є концентраційна залежність параметру ґратки. На рис.3.5. зображено залежність параметру ґратки від концентрації Ag - Kr сплаву. Параметр

ґратки безперервно змінюється в залежності від концентрації. Експериментальні значення узгоджуються з теорією Пригожина та знаходяться вище, ніж розрахунок по правилу Вегарда, при цьому мають вигляд плавної кривої.

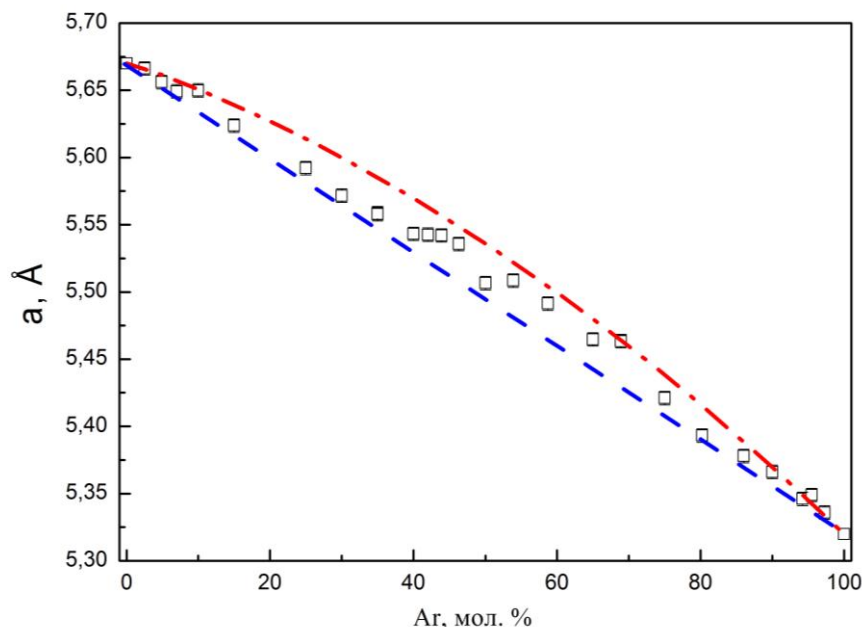


Рис. 3.5. Концентраційна залежність параметру ГЦК ґратки Ar - Kr сплаву при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К. Пунктирна пряма відповідає правилу Вегарда. Штрих-пунктирна крива відповідає теорії Пригожина.

Стверджувати, що експериментальні дані мають лінійний характер не можна, тому що вони змінюються в еквімолярній області. Графік залежності параметру ґратки від складу, у вигляді лінійної функції концентрації, зазвичай трактується на користь формування твердого розчину. Необхідно відмітити, що додаткові ускладнюючі обставини визначення розчинності в даній системі Ar - Kr відсутні. До таких, зазвичай, відносять близькість значень параметрів ґратки чистих компонентів ( $a(\text{Ar}) = 5,32$  Å;  $a(\text{Kr}) = 5,64$  Å) згідно табл. 1.1., які ускладнюють спостереження роздвоєння деформаційних відображень у випадку розпаду. У випадку присутності сильних дифракційних рефлексів можлива втрата більш слабких, що знижує точність обробки експериментальних даних. У нашому випадку для кристалів Kr та Ar відмінність атомних амплітуд розсіювання в ґратці ГЦК для рефлексу (111) майже в 3 рази дає змогу спостерігати дифракційну



картину повністю та усуває ефект “не бачення” слабого відображення в присутності сильного відображення.

Відповідно до рис. 3.5. експериментальні дані знаходиться вище кривої, розрахованої по правилу Вегарда, і цей факт пояснюється тим, що не враховується взаємодія в ґратці. Крива, розрахована по теорії Пригожина, що враховує потенціали взаємодії компонентів, знаходиться вище експериментальних даних.

Для сферично симетричних частинок може бути використана теорія Баррата, яка вперше експериментально змогла представити наукове обґрунтування правила Юм-Розері (аналіз вільної енергії) [97]. Теорія має назву теорія Баррата або щільнісно-функціональна теорія затвердіння твердо-сферної суміші в твердих розчинах заміщення [159]. Модель твердих сфер, в даному випадку, найкраще підходить для вивчення формування сплавів атомарних компонентів. Дана теорія створена, щоб досліджувати кристалізацію бінарних сплавів твердих сфер (всі атоми розглядаються у вигляді сфер). Основними її показниками є діаметри твердих сфер ( $\delta_1$  та  $\delta_2$ ). Їх співвідношення і визначає поведінку розчину та знаходиться за формулою [160]:

$$\alpha = \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad . (3.1)$$

Необхідно враховувати, що модель твердих сфер не бере до уваги ефект міжатомного притягіння. Фазова діаграма, відповідно до даної теорії, має 4 фази, кожна з яких характеризується своїм проміжком в який повинна потрапити  $\alpha$ . Розглянемо кожну фазу окремо.

В області значень  $1 > \alpha > 0,94$  проста (simple) фазова діаграма. Сфери розчинні в усіх пропорціях і в твердій, і в рідкій фазі. Якщо отримані значення потрапляють в цей інтервал, то концентраційна залежність параметру ґратки має лінійний вигляд.

Для співвідношення, яке потрапляє в інтервал  $0,94 > \alpha > 0,92$  було знайдено azeotropic фазову діаграму, відповідно до якої існує область

концентрації, в якій рідка суміш залишається стабільною фазою для температури нижче точки кристалізації чистих фаз.

В інтервалі  $0,92 > \alpha$  eutectic фазова діаграма, в якій вільна ентальпія твердого стану стає ввігнутою для проміжних концентрацій, даючи сигнал про фазовий розпад в твердій фазі, а розчинність малих сфер в кристалі великих сфер залишається досить значною (приблизно 40 %), розчинність великих в малих сферах є низькою (нижче 5 %).

Якщо величина  $\alpha \sim 0,85$ , то стає неможливим отримати механічно стабільний твердий стан для постійно зростаючої області проміжних концентрацій. Розчинність великих сфер в кристалах малих майже відсутня, так що тверда фаза розділяється в чистий кристал малих сфер та тверду фазу в великих сферах, яка все ще має значну фракцію (до 25 %) малих сфер.

За виключенням останньої обставини, навіть для  $\alpha = 0,85$  малі сфери можуть ще розміщуватися в ґратці великих сфер, з ефектом зміни температури замерзання. Це дуже схоже на експеримент з реальними металічними сплавами.

В роботі [161] було описано формування розчину за допомогою правила Юм-Розері для сплаву Ne - Ar в температурному інтервалі від 87 до 123 К. Отримано значення  $\alpha = 0,84$  та доведено існування на базі аргону твердої фази неону до концентрації 20 %.

Повна розчинність в сплаві Ar - Kr може мати місце відповідно до емпіричного правила Юм-Розері [97], оскільки різниця в розмірах атомів менше 15 %. Однак, для сплаву Ar - Kr ускладнено визначення виду діаграми стану, тому що величина співвідношення дорівнює 0,94 та знаходиться на кордоні інтервалів фазових діаграм з обмеженою і необмеженою розчинністю.

Однією з найновіших теоретичних моделей для регулярних розчинів є кластерна модель [99]. Морфологія досліджуваних сплавів може бути розглянута з використанням концепції кластерів [162] в наближенні випадкового розподілення домішків. Кластерна модель використовується в

області малих концентрацій (до 15 мол. %). В рамках трьох кластерної моделі передбачається, що всі домішки знаходяться в кластерах, які в свою чергу утворені з однієї (singles), двох (pairs) та трьох (triples) молекул домішки. Більші кластери (четверні іт.ін. ) теоретична модель не враховує. Залежність відносного числа кластерів від концентрації домішки заміщення приведена на рис. 3.6.

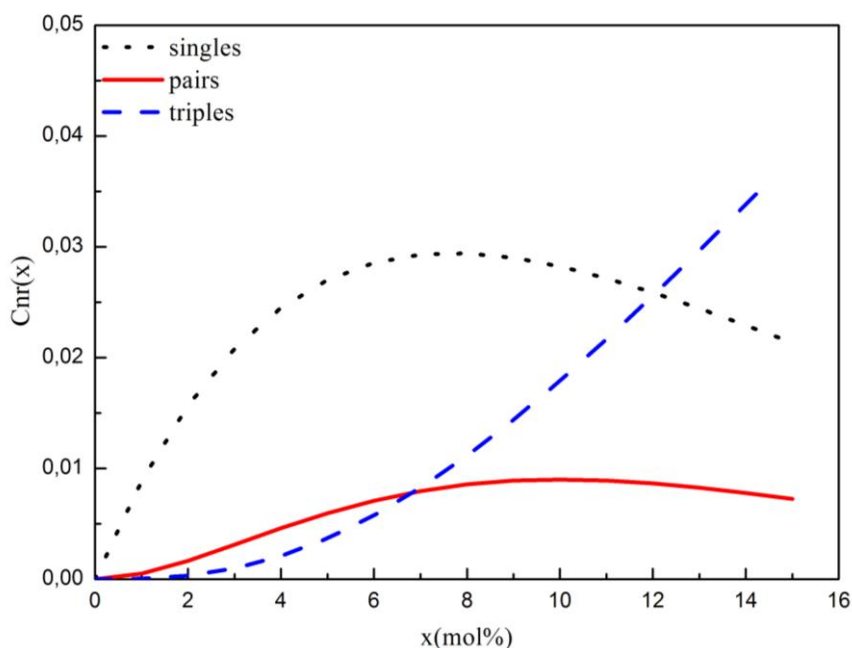


Рис. 3.6. Концентраційна залежність відносного числа кластерів ( $C_{nr}(x)$ ) з одного ( $n = 1$ ), двох ( $n = 2$ ) та трьох ( $n = 3$ ) молекул домішки заміщення в наближенні трьох кластерної моделі.

Відзначимо, що в кластерній моделі не враховується вплив на параметр ґратки  $a(x)$  взаємодії між домішковими молекулами в великих кластерах, які складаються з  $2x$  та  $3x$  молекул.

Відповідно до графіку 3.6, кількість одиничних та парних кластерів зростає зі збільшенням концентрації ( $x$ ). Одиничні кластери досягають максимуму при 7,7 %, парні при 10 %, а потім їх кількість зменшується, при цьому число парних кластерів залишається менше числа одиничних. Кількість трійних кластерів зрівнюється з числом парних кластерів при 7 % та одиничних при 12 %. Це означає, що для концентрації до 15 % необхідно враховувати всі три види кластерів.

Значення параметру ґратки розчину розраховується за допомогою виразу [3.2]:

$$a(x)_{theor} = a(0) \left[ 1 + \Delta C_{1r} + \Delta \frac{3C_{2r}}{2} + \Delta \frac{11(x - C_{1r} - 2C_{2r})}{18} \right], \quad (3.2)$$

де  $x$  – молярна концентрація домішки;

$$C_{1r} = x(1-x)^{12}, \quad (3.3)$$

$$C_{2r} = 6x^2(1-x)^{18}, \quad (3.4)$$

$C_{1r}$ ,  $C_{2r}$  – концентрація кластерів з однією та двома молекулами домішки, відповідно.

Ефективна концентрація трійних кластерів знаходиться зі співвідношення:

$$x = c_{1r} + 2c_{2r} + 3c_{3r}. \quad (3.5)$$

Отримуємо, відповідно, значення для концентрації трійних кластерів:

$$C_{3r} = \frac{x - (C_{1r} + 2C_{2r})}{3}. \quad (3.6)$$

Загалом значення концентрації кластерів з числом частинок  $p$  можна отримати з виразу:

$$3c_{3r} = \sum_{p \geq 3} pc_{pr}, \quad (3.7)$$

де,  $c_{pr}$  – точне значення концентрації кластерів з числом частинок, що дорівнює  $p$ .

В наближенні випадкового розподілу ці формули є точними.

$$\Delta = \frac{a(x) - a(0)}{a(0)x}, \quad (3.8)$$

$\Delta$  – відносне збільшення параметру ґратки на одиницю концентрації домішки.

$a(0)$  – параметр ґратки чистого компонента розчину,

$a(x)$  параметр ґратки розчину з молярною концентрацією домішки  $x$ .

Необхідно відзначити, що кластери домішкових молекул є зародками нової фази у випадку розпаду розчину.

Розглянемо концентраційну залежність параметру ґратки для малих концентрацій (до 15 мол. %) в порівнянні з кластерною теорією. Для розрахунку параметру ґратки, згідно кластерного підходу, використовують значення відносної зміни параметру ґратки на одиницю концентрації. Для його отримання використовують формулу (3.8). В таблиці 3.1. приведені значення відносного збільшення параметру ґратки на одиницю концентрації для досліджуваного твердого сплаву.

<i>Таблиця 3.1. Значення відносного збільшення параметру ґратки на одиницю концентрації для аргон-криптонового та криптон-аргонового сплаву</i>	
Ar в Kr	0,0183
Kr в Ar	0,114

Побудовано в кластерному наближенні концентраційну залежність параметру ґратки для розчинів до 15 мол. % Ar та порівняти її з експериментальними даними атомарно-атомарного сплаву. Результати приведені на рис. 3.7.

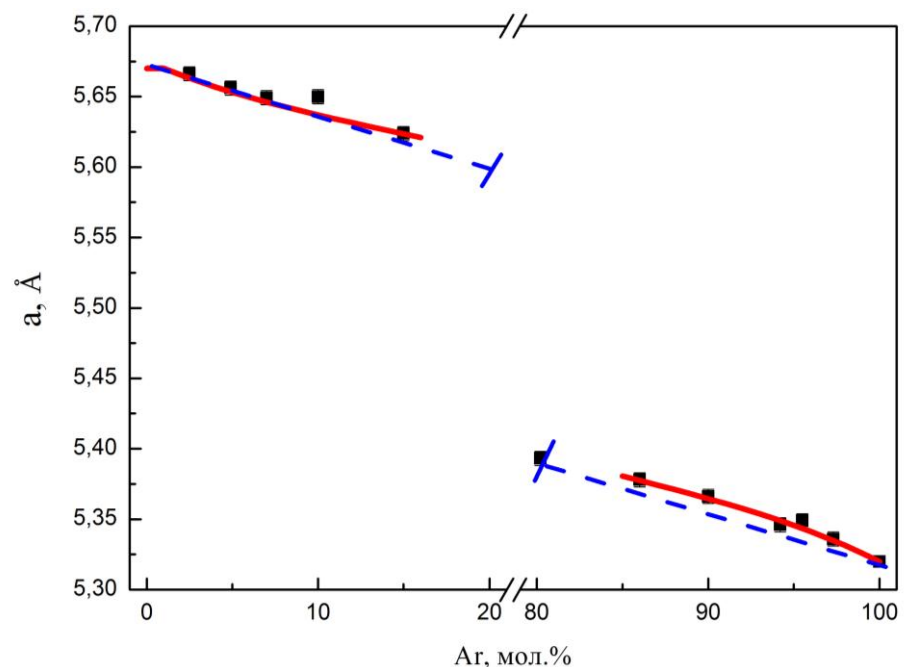


Рис. 3.7. Параметр ґратки сплавів Ar - Kr як функція концентрації аргону при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К. ■ - експериментальні значення, червона крива - кластерна модель, синя пунктирна пряма – розрахунок по правилу Вегарда.

Експериментальні величини добре узгоджуються з розрахунком згідно кластерної моделі, як з боку криптону, так і з боку аргону. Загалом, порівнюючи отримані експериментальні дані та розглядаючи правило Вегарда, теорію Пригожина та кластерну модель, можна стверджувати, що всі вони коректно описують Ar-Kr сплав.

Після проведення порівняльного аналізу профілів методом Лоренца та методом Гауса ми стверджуємо, що метод Лоренца краще описує розподіл інтенсивності дифракційних відображень. Це може бути пов'язано з наявністю мікронапруги в ґратці. Залежність величин мікронапруги від складу зразків може бути отримана з аналізу напівширини дифракційних максимумів. Оскільки раніше була доведена відсутність деформаційних та двійникових дефектів пакування, тому на поведінку ґратки може впливати лише розмір зерна та наявність мікронапруги. На рис. 3.8. представлена залежність значення напівширини лінії (111) від концентрації сплаву.

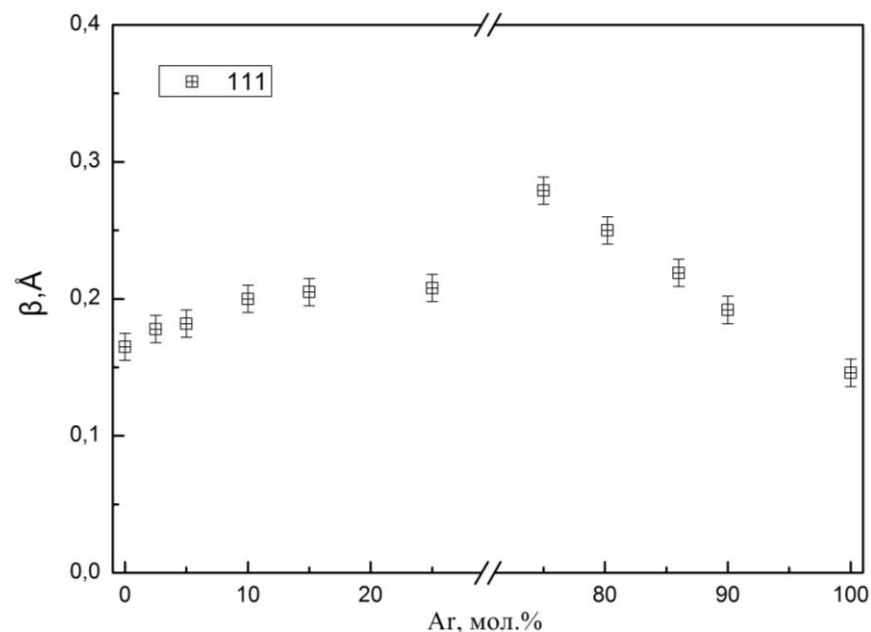


Рис.3.8. Концентраційна залежність напівширини лінії (111) при  $T_K = 20$  К,  $T_C = 20$  К.

Еквімолярний інтервал (31 - 74 мол. % Ar - Kr) відсутній, тому що на ньому не спостерігалась зміна залежності. Це можна пояснити тим, що процес формування сплаву проходив в цьому інтервалі особливим чином.

Відповідно до рис. 3.8., збільшення значення напівширини в матриці криптону відбувалось до 10 мол. % Ar, а при подальшій зміні концентрації уширення ліній не відбувалось. З боку аргону лінійно відбувалось уширення ліній до концентрації 75 мол. % Ar.

Якісну оцінку впливу розміру зерна та мікронапруги на морфологію сплаву можна зробити, якщо визначити величину уширення ліній на дифрактограмах. Для цього введемо додаткові значення  $\beta_1$  та  $\beta_2$  – величини напівширини лінії (111) та (311) [136].

$$\frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} \leq \frac{\beta_2}{\beta_1} \leq \frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1}, \quad (3.9)$$

де  $\theta_1$  та  $\theta_2$  кути ліній Брега 1 та 2 відповідно.

Косинуси та тангенси кутів знаходили за формулою Вульфа-Брега. На основі цього знайдено значення експериментальної міжплощинної відстані  $d$  та визначено необхідні дані. Якщо

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\operatorname{tg} \vartheta_2}{\operatorname{tg} \vartheta_1}, \quad (3.10)$$

то зміну напівширини можна пояснити мікронапругами, а у випадку, коли

$$\frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1}, \quad (3.11)$$

зміна викликана дисперсністю.

Даний розрахунок показав зростання відношення напівширини ліній при збільшенні домішкового компоненту. Величина зростання в досліджуваному інтервалі складала: в аргонівій гратці від 1,3 (5 мол. % Kr ) до 1,7; в гратці криптону від 1,14 (5 мол. % Ar ) до 1,3. Тенденція наближення до величини співвідношення тангенсів зумовлена наростанням мікронапруги. Даний процес відбувається більш інтенсивно в сплавах на основі аргону. Наростання та існування мікронапруги доводить факт про нестабільність сплаву.

Перейдемо до більш детального розгляду еквімолярної області. Відсутність чіткої лінійної залежності при  $T_k = 20$  К та  $T_c = 20$  К мотивує

розглянути дану область більш детально. Твердження про необмежену розчинність в структурних роботах [113, 114] знаходяться в протиріччі з результатами їх відпалу, при якому зі збільшенням температури зразка еквімолярного складу, відбувалось уширення дифракційних кілець. В той же час з фізичної точки зору, рекристалізаційні процеси в однофазних зразках супроводжуються зменшенням напівширини дифракційних відображень, які являються наслідком зняття напруги в ґратці та збільшення зерна. Це призводить до більш чіткої картини, тобто дифракційні кільця повинні стати тонкими. Тому особливості рекристалізаційних процесів дають змогу отримати додаткову інформацію про структуру сплаву аргон-криптон.

В дисертаційній роботі проведено відпал низькотемпературних зразків (температура конденсації 5 К) та високотемпературних (температура конденсації 20 К). Нагрів зразків в обох випадках відбувався до сублімації сплаву. Температура сублімації сплаву визначалась складом досліджуваної речовини, індивідуально при різних концентраціях. [163]. Характер рекристалізаційних процесів визначався складом зразку. Присутність аргону в матриці криптону знижує температуру сублімації, тому що стає слабшим взаємодія між частинками, в той же час криптон в матриці аргону збільшує її. Параметри центральної взаємодії Леннард-Джонса складають для Kr - 164 К, для Ar - 119,8 К [3] (значення з табл. 1.1). Температура сублімації чистого аргону складає 30 - 32 К, чистого криптону – 42 - 44 К.

Нагрів зразка з переважним складом криптону (0 - 45 мол. % Ar) відповідав характеру відпалу для однофазного сплаву. Під час нагріву відбувалась характерна для рекристалізаційних процесів поступова зміна напівширини ліній і вони ставали тонкими та чіткими.

Розглянемо наступну умовну частину концентраційної залежності на основі аргону (75 - 100 мол. % Ar), в якій нагрів низькотемпературних та високотемпературних зразків призводив до того, що піки ставали тонкими з 25 К. При досягненні температури 34 - 35 К та вище змінювалось значення параметру ґратки. Як показано в таблиці 3.2. при концентрації 80,2 % Ar в Kr,



значення міжплощинних відстаней та параметру ґратки при температурі 38 К уже відповідали не сплаву, а значенню криптону. Відповідно до експериментальних даних, відпал розчину в концентраційному інтервалі 75 - 100 % Ar призводив до сублімації аргону, тому сплав не зафіксовано.

*Табл. 3.2. Експериментальні значення міжплощинних відстаней в зразках Ar - Kr при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 38$  К.*

hkl d, Å	30%Ar-Kr	68,9% Ar-Kr	80,2%Ar-Kr
(111)	3,26742	3,27127	3,27117
(111)		3,10911	
(200)	2,82346	2,84823	2,84857
(200)		2,74264	
(311)	1,7	1,71029	1,71421
(311)		1,64309	
<b>a(Å)</b>	5,64	5,676 5,44	5,683

Розглянемо концентраційний інтервал 50 - 70 % Ar в Kr. При проведенні відпалу для концентрації 54 мол. % Ar - Kr дифракційні лінії загострювались, що свідчило про процес рекристалізації. При наближенні до температури 30 К спостерігалось сильне розмиття дифракційних ліній. Це явище проілюстровано на рис. 3.9. При досягненні температури 34 - 35 К електроннограми мали вигляд системи з накладанням двох систем дифракційних максимумів. Одна з яких відповідала криптону, а інша відповідала аргон-криптоновому сплаву. В таблиці 3.2. вказано дві міжплощинні відстані для концентрації 68,9 % Ar в Kr та два параметри ґратки. Значення параметру ґратки 5,44 Å відповідає сплаву, а значення 5,676 Å - криптону, який залишається після сублімації аргону. Сплав на основі аргону не зафіксовано, у зв'язку з перевищенням температури сублімації. Різниця в параметрах ґратки 5,676 Å та 5,683 Å для

досліджуваних зразків пояснюється тим, що в першому випадку в ґратці ще знаходяться атоми аргону, а у другому випадку вони відсутні.

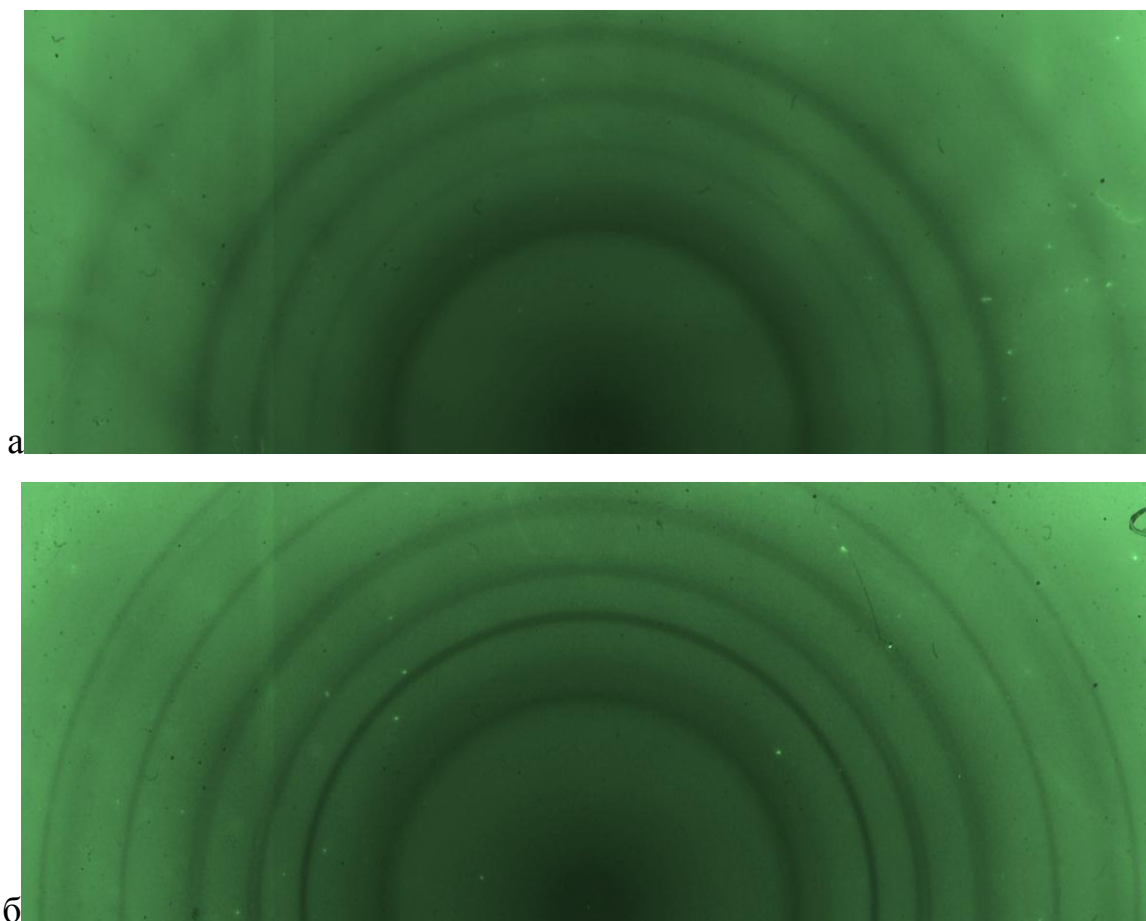


Рис. 3.9. Електроннограми сплаву 54 мол. % Ar - Kr  $T_k = 5$  К на алюмінієвій підкладці при а)  $T_c = 29$  К; б)  $T_c = 34$  К.

Найбільш яскраво картина розпаду спостерігалась при відпалі низькотемпературних зразків. Електроннограми сплавів, які готувались при температурі 5 К, відповідали високодисперсному стану. При досягненні температури 12 К починався ріст зерен. Найбільш інтенсивно процес рекристалізації відбувався при досягненні 20 К. При подальшому підвищенні температури єдина система гострих максимумів починала розпливатись та при температурі 34 - 35К спостерігались 2 фази (рис. 3.10). Інтервал розшарування (червона лінія на рис. 3.10) сплаву Ar - Kr (50 - 70 мол. % Ar) на осі концентрації розташований не симетрично та зміщений в область розчинів на основі аргону. Дані дослідження вперше дозволили визначити

області формування та існування регулярних розчинів аргон-криптон та спостерігати розпад бінарного атомарно-атомарного сплаву.

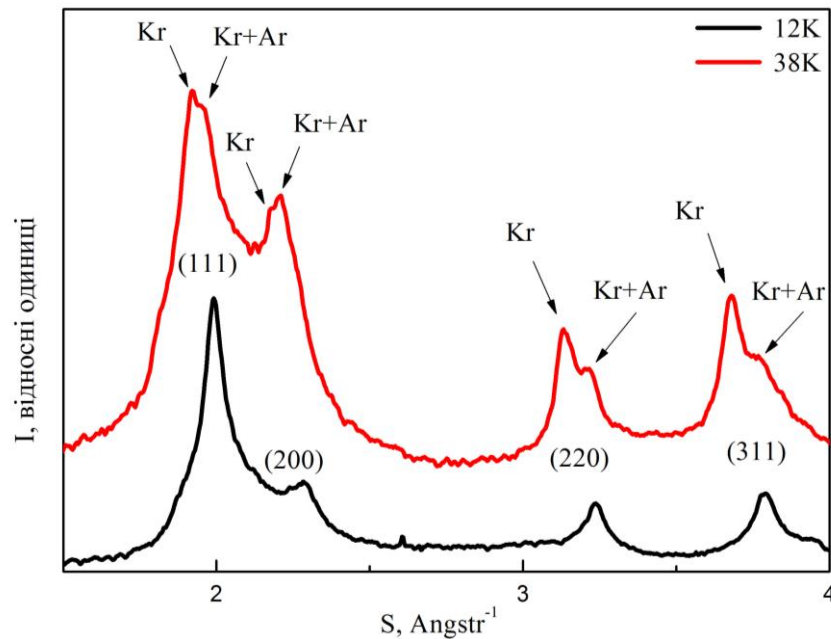


Рис. 3.10. Дифракційні картини Ar - Kr сплавів, які ілюструють зміну структури низькотемпературних сплавів 60 % Ar в процесі відпалу до 38 K на вугільній підкладці.  $T_k = 5$  K.

Вперше нетипову поведінку для сплаву міді та срібла, осадженій при 80K, зафіксовано було в роботі [164]. Спочатку сконденсований сплав показав широкі лінії, що вказало на неупорядковану структуру, хоча при нагріванні до 450 K виникли чіткі тонкі лінії, які вказували на наявність однієї фази. Лише при подальшому нагріванні до 600 K спостерігався фазовий розділ срібла та міді. Даний випадок був не одиничний та такий процес було пояснено з евтектичної точки зору.

Необхідно відмітити, що схожий характер відпалу сплаву спостерігався для металевих сплавів Cu - Ag, Co - Au [165], які були евтектичними. Перехід однофазних металевих сплавів до формування декількох фаз відбувався під час нагріву. Тому ми маємо змогу висунути припущення відносно якісної схожості таких сплавів з досліджуваними нами сплавами Ar - Kr. Фазова діаграма металевих сплавів характеризується наявністю евтектики.

### Висновки до розділу 3

Детально досліджено структурні характеристики регулярних розчинів Ar - Kr у всій області взаємних концентрацій в температурному інтервалі 5 К-44 К. Встановлено, що структура аргон-криптонових сплавів відповідає ГЦК гратці.

Доведено, що для опису інтенсивностей дифрагованих максимумів бінарних сплавів коректно проводити апроксимацію функцією Лоренца. Проведений аналіз свідоцтвував про наявність мікронапруги в гратці сплаву. Експериментально доведено, що функція Гауса краще описує дифракційні максимуми чистих компонент. В подальшому дане дослідження буде використовуватись для інших бінарних сплавів, які досліджуються у всій дисертаційній роботі.

Вперше визначено області існування розчину в атомарній мікросистемі Ar - Kr при температурі 20 К. В матриці криптону розчинність до 45 мол. % аргону, а в матриці аргону - до 25 мол. % криптону. Вперше виявили область розпаду в зразках Ar - Kr в концентраційному інтервалі 50 - 70 мол. % Ar., що є доказом граничної розчинності аргон-криптонового сплаву.

Розглянуто кінетику релаксаційних процесів під час відпалу зразків сплаву Ar - Kr.

Проаналізовано експериментальні дані з використанням теоретичних підходів (правило Вегарда, теорія Пригожина, правило Баратта, правило Юм-Розері). Вперше на основі кластерної моделі розглянуто розчини Ar - Kr.

На основі порівняння поведінки досліджуваного сплаву з рядом металевих сплавів висловлено припущення про подібність діаграм стану аргон-криптону з евтектичними сплавами.

**РОЗДІЛ 4**  
**ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНЕ ВИВЧЕННЯ**  
**БІНАРНОГО СПЛАВУ N<sub>2</sub> - Kr**

Розділ присвячено дослідженню твердого сплаву  $\alpha$ -фази азоту та криптону при низьких температурах. Особливістю даного сплаву є близькість параметрів ґратки чистих компонент.

Газова суміш N<sub>2</sub> - Kr заданої концентрації конденсувалась при температурі 20 К на з'єднану алюмінієву та вугільну підкладку, що призводило до формування полікристалічних зразків без ознак текстури у всій області взаємних концентрацій.

В першу чергу було визначено структури твердих зразків азот-криптонового сплаву. Дифракційні картини відповідали системі ліній кубічної ґратки. Симетрія структури сплавів з переважним складом молекулярної компоненти відповідала *Pa3* модифікації (рис. 4.1 а), ГЦК ґратка була характерною для сплавів на основі криптону (рис. 4.1 б).

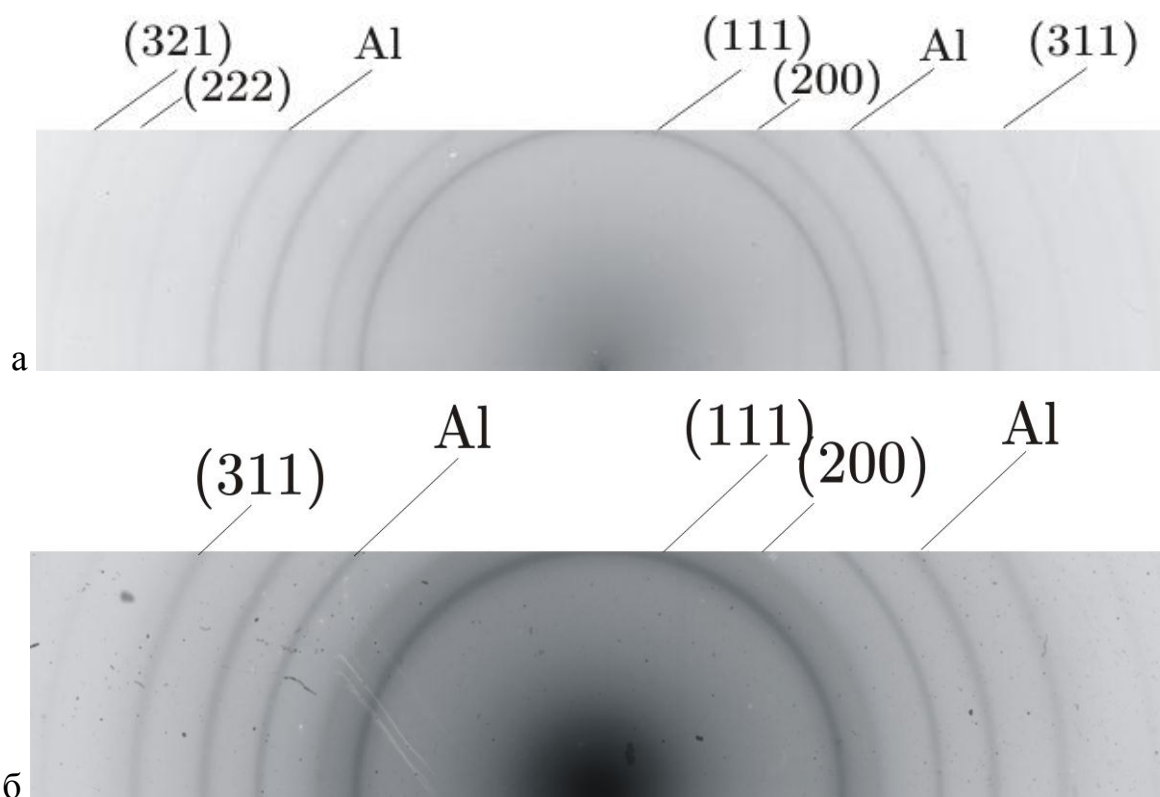


Рис. 4.1. Електронограми а) 14 мол.% Kr - N<sub>2</sub> б) 86 мол.% Kr - N<sub>2</sub> на алюмінієвій підкладці при T<sub>k</sub> = 20 К; T<sub>c</sub> = 20 К.

На основі проведеного повнопрофільного аналізу розподілу інтенсивності було підтверджено обговорені на початку 3 розділу дані, що апроксимація функцією Лоренца є оптимальною для опису бінарних твердих сплавів. Для сплаву  $N_2$  -  $Kr$  точність отриманих даних, після апроксимації функцією Лоренца, склала 93 %.

В результаті проведеного аналізу розподілу інтенсивності, були виявлені особливості в формі максимумів в концентраційному інтервалі 58 - 89 мол. %  $Kr$  (рис. 4.2.). Після ідентифікації максимумів було отримано дані, згідно яких на дифракційній картині присутні додаткові рефлекси.

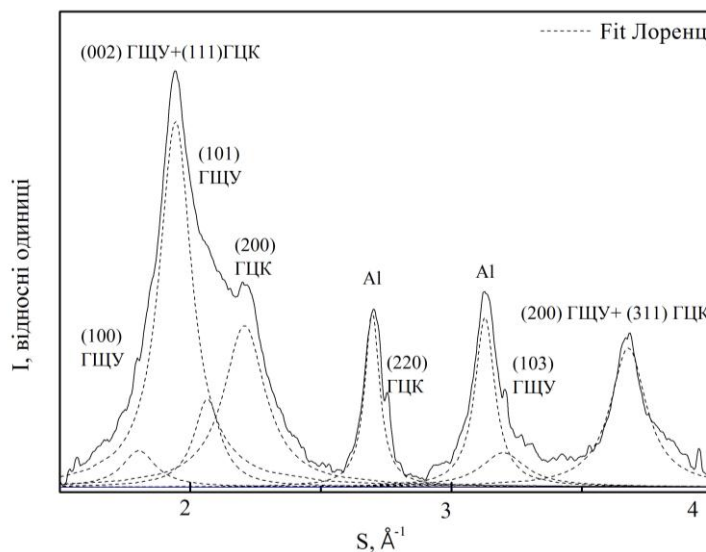


Рис. 4.2. Дифрактограма сплаву 86 мол. %  $Kr$  -  $N_2$  на алюмінієвій підкладці при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К,  $S$  – вектор дифракції.

Відповідно до експериментальних даних, приведених на рис. 4.2, разом з інтенсивними ГЦК рефлексами присутні слабкі, не співпадаючі з ними ГЦУ піки (100), (002) та (101). В області  $S = 1,944 \text{ \AA}$ , яка відповідає ГЦК піку (111), дифракційний максимум (002) ГЦУ підсилює рефлекс.

Для ГЦУ піків були визначені ґраткові постійні при  $T = 20$  К, які відповідали значенням:

$$c = 6,534 \text{ \AA}$$

$$a = 4,011 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 1,629$$

Співвідношення параметрів  $\frac{c}{a}$  в гексагональній ґратці є близьким до значення, яке характерне для щільно упакованої структури (1,633). Зі збільшенням концентрації домішки в дослідженій області,  $\frac{c}{a}$  не змінювалось. Параметр ГЦК ґратки зі збільшенням концентрації також залишався постійним. Незмінність цих параметрів можна пояснити відсутністю розчинності. Результати досліджень свідчать про те, що в концентраційному інтервалі 58 – 89 мол. % Кг співіснують сплави з кубічною та гексагональною ґраткою.

Зростання інтенсивності гексагональних відображень зі збільшенням концентрації криптону вказує на зміну часткового складу фаз в сплаві. В зв'язку з цим було проведено вивчення впливу складу сплаву на співвідношення фаз в зразках. В концентраційній області 58 – 89 мол. % Кг були зафіксовані зміни інтенсивностей ГЩУ відображень. Проведені виміри по висотам рефлексів ГЩУ (101) та ГЦК (200) ґраток в залежності від концентрації, представлені на рис. 4.3., дані залежності відображають відносну зміну об'ємів гексагональної та кубічної фаз. Відомо, що інтенсивність дифрагованих променів пропорційна об'єму розсіюючої речовини, тому величина співвідношення інтенсивностей ГЩУ піків (101) до ГЦК піків (200) відображає відносну зміну об'ємів ГЩУ та ГЦК областей та знаходиться зі співвідношення: [166]

$$I_{hkl}^{hcp} / I_{hkl}^{fcc}, \quad (4.1)$$

де  $I_{hkl}^{hcp}$  - інтенсивність відображення, яке характерно для ГЩУ фази.

$I_{hkl}^{fcc}$  - інтенсивність відображення, яке характерне для ГЦК фази.

Як видно з рис. 4.3., зі збільшенням концентрації криптону відбувалося зростання часткового внеску ГЩУ фази в сплавах. Максимальна концентрація ГЩУ фази спостерігалась при концентрації 89 мол. % . На основі вперше проведеного повнопрофільного аналізу зафіксовано наявність двох фаз ГЩУ та ГЦК та їх частковий внесок в концентраційному інтервалі

58 - 89 мол. % Kr. Розрахунок інших показників не давав можливості виявити цю особливість.

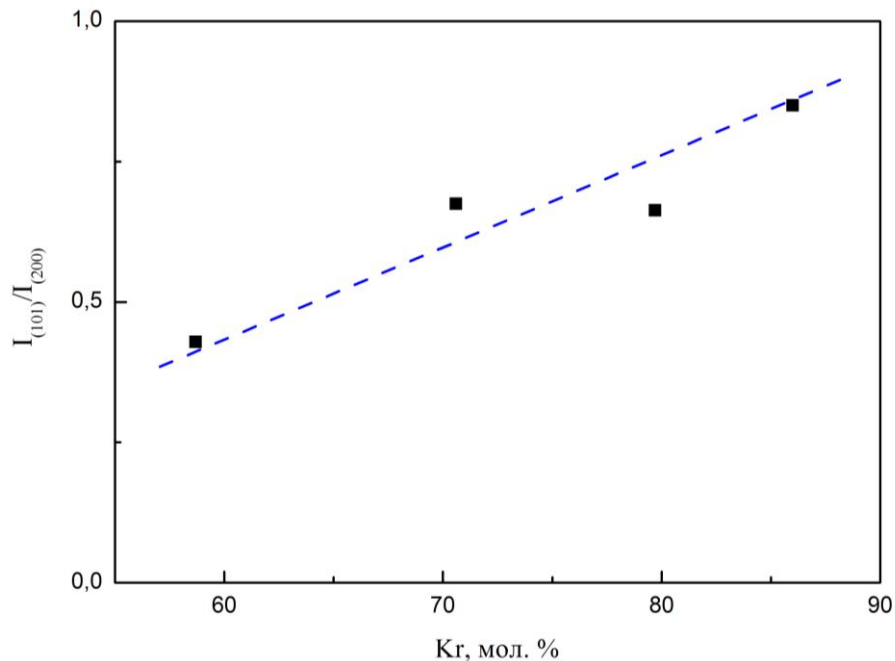


Рис. 4.3. Концентраційна залежність співвідношення інтенсивності максимумів ГЩУ піку (101) до інтенсивності максимуму ГЦК рефлексу(200).

Дефекти пакування є малими областями ГЩУ структури, на основі яких можуть виникати домени ГЩУ фази. Введення гантелеподібної молекули азоту в матрицю інертного кристалу призводило до появи деформаційних дефектів пакування ГЦК ґратки. Які ґрунтуються на проведених розрахунках зміщення рефлексів (111) та (200) ГЦК фази відносно їх еталонного положення, яке розраховувалось по положенню максимуму (311) [150]. Виникнення ГЩУ модифікацій в кристалах інертних газів при додаванні молекулярного домішку спостерігалось раніше в роботі Meuer [167]. Сплав двох інертних газів аргон-криптон (розділ 3) не призводить до стабілізації ГЩУ фази.

Різниці в параметрі ґратки чистих компонент азоту та криптону знаходиться на межі чутливості електронографічного методу ( $\pm 0,005 \text{ \AA}$ ). Саме через це, у випадку відображень від площин з незмішаними індексами, наявність обох фаз практично не можна спостерігати. Без проведення повнопрофільного аналізу не можливо побачити розділення фаз або пояснити



його відсутність на електронографічних зразках. Ідентифікація розчину досліджуваного сплаву можлива лише шляхом зміни параметру ґратки в залежності від складу.

Прорахована та побудована концентраційну залежність параметру ґратки для системи  $N_2$  - Kr при  $T = 20$  K у всій області взаємних концентрацій і зображено на рис. 4.4. На графік нанесено значення параметру лише кубічної ґратки. Параметри ґратки чистих компонент дуже близькі, при цьому параметри ґратки сплаву збільшуються зі зміною концентрації.

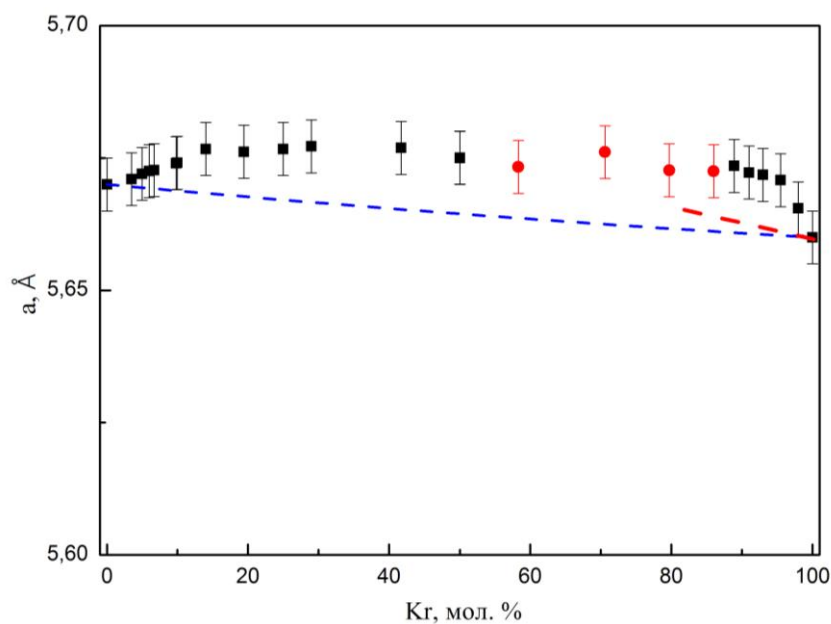


Рис. 4.4. Концентраційна залежність параметру ґратки ( $a$ ) сплавів  $N_2$  - Kr при  $T_k = 20$  K;  $T_c = 20$  K. ■ та ● - експериментальні значення, пунктирна синя крива – розрахунок відповідно до правила Вегарда та теорії Пригожина у випадку орієнтаційно-впорядкованих молекул азоту у сплаві, пунктирна червона крива - розрахунок параметру ґратки відповідно до правила Вегарда для молекул  $N_2$ , орієнтаційно-розвпорядкованих в ґратці.

Для детального дослідження характеру граничної розчинності компонентів, було проведено незалежне визначення областей існування твердого розчину за допомогою повнопрофільного аналізу, а саме визначення концентраційної залежності дифрагованої інтенсивності. Експериментальні дані свідчили про відносне зменшення інтенсивності надструктурних піків на дифракційних картинах по мірі збільшення концентрації кріптон у сплаві. Молекули азоту є розсіюючими центрами,

які відповідають за формування “надструктурних” відображень. З цього погляду можна пояснити відносне зменшення цих максимумів, які зі збільшенням концентрації криптону послаблюються. Атомна амплітуда криптону більша (табличне значення) ніж у азоту, тому зі зростанням концентрації Kr має збільшуватись інтенсивність регулярних відображень. Для ідентифікації розчинів було проведено співставлення розрахункових значень інтенсивностей з експериментально отриманими. В припущенні збереження орієнтаційного впорядкування молекул азоту, було проведено розрахунок співвідношення інтенсивності “надструктурного” максимуму (321) до регулярного (311), які нормовані на таке ж відношення в чистому азоті при температурі 20К, в залежності від концентрації (рис. 4.5.)

Розглянемо всю концентраційну залежність (рис. 4.5) більш детально: при концентрації до 3 мол. % Kr експериментальна крива повністю співпадає з розрахунковою; при збільшенні концентрації від 3 мол. % Kr експериментальні значення відхиляються від розрахункової кривої в бік менших значень; в концентраційному інтервалі від 20 – 25 мол.% Kr експериментальні значення починають наближатись до розрахункових, що можна пояснити початком зміни морфології зразків. Оскільки фізичні причини посилення орієнтаційного порядку відсутні, то така поведінка сплаву може пояснюватись першими ознаками фазового розпаду. Починають випадати фази у вигляді дрібнодисперсної фракції, кожний кристаліт якої не в змозі сформувати когерентні рефлекси, які можна зафіксувати. При збільшенні концентрації криптону від 25 мол. % експериментальні значення (чорна крива) стають постійними, а розрахункова залежність (червона) продовжує зменшуватись. Відсутність залежності інтенсивності від складу вказує на розшарування сплаву з концентрацією більше 25 мол. %. Пояснити відхилення експериментальної кривої від розрахункової можна, якщо прийняти до уваги процес розвпорядкування молекул азоту в розчині. Введення атомного домішку в ґратку молекулярного кристалу призводить до послаблення анізотропних сил.

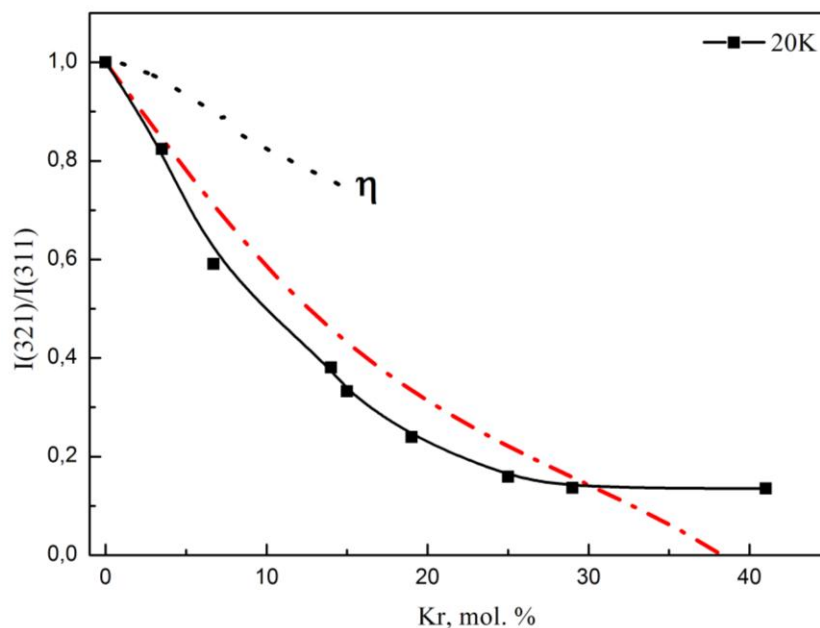


Рис. 4.5. Нормована інтенсивність надструктурного піку (321) в залежності від концентрації Kr. ■ – експериментальні значення, штрихпунктирна червона крива – розрахунок нормованої інтенсивності піку (321) для орієнтаційно впорядкованих розчинів; пунктирна чорна крива – коефіцієнт орієнтаційного порядку

Інформація про вплив на орієнтаційну підсистему твердого розчину, розбавлену атомами криптону, може бути отримана з аналізу залежності інтенсивності відображень від складу. Для більш детального пояснення процесів було прораховано значення коефіцієнта орієнтаційного порядку за формулою:

$$\eta = 1 - \frac{\tilde{I}_{321}^{calc} - \tilde{I}_{321}^{exp}}{\tilde{I}_{321}^{calc}}, \quad (4.2)$$

де  $\tilde{I}_{321}^{calc}$  розрахункове значення нормованої інтенсивності  $\frac{I_{321}^{calc}(x)}{I_{321}^{calc}(0)}$ ;

$\tilde{I}_{321}^{exp}$  - нормована інтенсивність, отримана експериментально  $\frac{I_{321}^{exp}(x)}{I_{321}^{exp}(0)}$

Проведені розрахунки коефіцієнту орієнтаційного порядку як функції концентрації представлено на рис. 4.5. Зі збільшенням концентрації значення коефіцієнту орієнтаційного порядку плавно спадає. Мінімальне значення реалізовано в розчинах граничної концентрації до 20 мол. % N<sub>2</sub> - Kr.

Методика дозволила провести дослідження впливу введення атомів криптону в азотну матрицю на орієнтаційне розвпорядкування молекул азоту в  $N_2$  - Kr сплаві при  $T = 5\text{ K}$  (рис. 4.6. синя крива ). Крива відхилена в бік менших значень в порівнянні з кривою для високотемпературних сплавів ( чорна крива рис. 4.6.). Цей факт обумовлений тим, що до розвпорядкованого впливу обертально-нейтрального домішку додано вплив розміру зерна (при низьких температурах розмір зерна менше). Відпал низькотемпературних зразків призвів до збільшення зерна та посилення орієнтаційного порядку в матриці молекулярного кристалу.

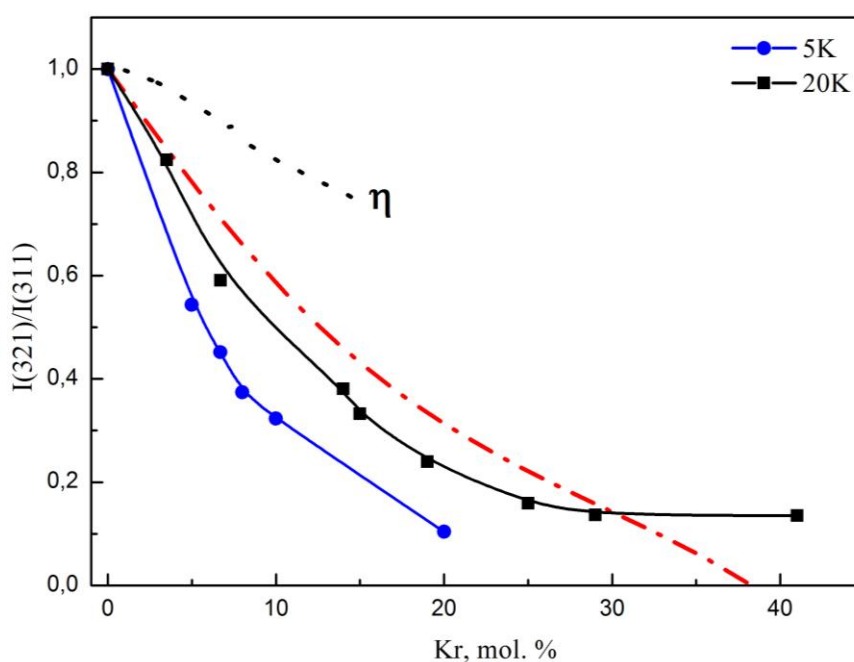


Рис. 4.6. Нормована інтенсивність надструктурного піку (321) при  $T_k=5\text{K}$ ,  $T_c=5\text{K}$  (синя крива)  $T_c=20\text{K}$  (чорна крива) та коефіцієнту орієнтаційного порядку в залежності від концентрації Kr.

● та ■ – експериментально отримані значення, червона крива – розрахунок нормованої інтенсивності піку (321) для орієнтаційно впорядкованих розчинів; чорна пунктирна крива – коефіцієнт орієнтаційного порядку

Експериментальні значення параметру ґратки слабких розчинів дають можливість розрахувати значення відносних надлишкових об'ємів які приходяться на домішки. Ці дані дають змогу вирішити питання, пов'язані з аналізом внеску роторних домішок в теплове розширення, дослідити більш детально об'єми зміщення і т.ін. Вперше подібний аналіз для сплавів було

проведено в роботі Бродяньського [168]. В даній роботі розглядався молекулярний домішок в атомарній матриці та було отримано формулу для оцінки надлишкових об'ємів на домішку. Молекулярна домішка в кубічній гратці описувалась як ізотропна. Відносний надлишковий об'єм  $\Delta v/v$  на частинку домішки описується виразом [109]

$$\Omega = \lim_{x_n \rightarrow 0} \frac{v(x) - v(0)}{xv(0)} \quad , (4.3)$$

де,  $x$ - концентрація досліджуваної речовини,  
 $v(x)$  – об'єм розчину при концентрації  $x$ .

Метою теоретичної роботи [168] було отримання робочих формул для оцінки надлишкових об'ємів, які приходяться на домішок. Молекулярний домішок в кубічній гратці описувався як ізотропний. Величина відносної зміни об'єму кристалу, яка приходиться на одну молекулу ізотропного домішку, для азоту в матриці криптону є 0,053 при температурі 10К.

Проведено розрахунок надлишкового об'єму для  $N_2$  - Kr сплаву при  $T = 20$  К. Величина для домішку азоту в матрицю криптону:

$$\Delta v/v = \lim_{x_n \rightarrow 0} \frac{v(x_{N_2}) - v(0)}{x_{N_2} v(0)} = 0,13 \quad . (4.4)$$

Дані добре погоджуються з попередніми теоретичними розрахунками для інших температур. Аналогічні розрахунки було проведено для домішку криптону в гратці молекулярного кристалу; ця величина склала:

$$\Delta v/v = \lim_{x_n \rightarrow 0} \frac{v(x_{Kr}) - v(0)}{x_{Kr} v(0)} = 0,05 \quad . (4.5)$$

На молекулу азоту в гратці криптону приходиться майже в 2 рази більше об'єму, ніж на атом криптону в молекулярному кристалі. Деформації навколо молекул значніші, чим можна пояснити меншу протяжність інтервалу існування розчину в атомарній гратці в порівнянні з молекулярною.

Була побудована фазова діаграма для  $N_2$  - Kr сплаву при  $T = 20$  К (рис. 4.7).

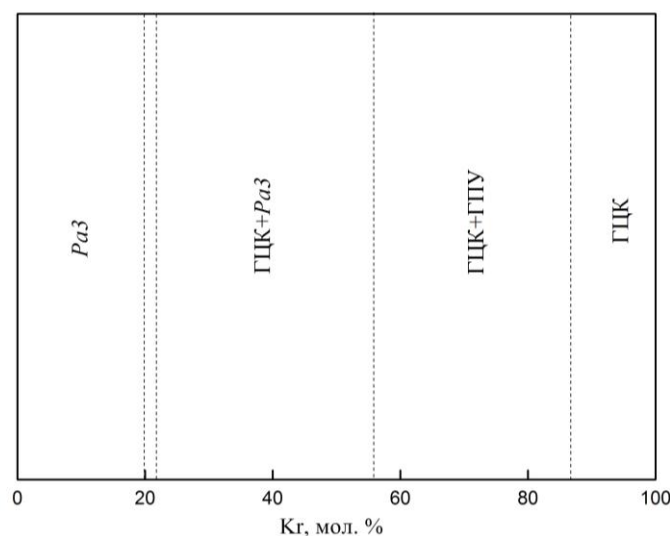


Рис. 4.7. Якісна фазова діаграма твердого  $N_2$  - Kr сплаву при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К.

Розглянемо досліджуваний сплав з використанням існуючих теоретичних підходів. Система  $N_2$  - Kr є, в деякому розумінні, “особливою”, це пов’язано з тим, що її компоненти повністю задовольняють умовам розчинності Юм-Розері [97], що повинно забезпечувати утворення розчину. Але, в той же час, не відповідають умовам формування розчину Китайгородського [96], на основі різниці у формі молекул.

Розрахункові значення параметру ґратки для емпіричного правила Вегарда та теорії Пригожина в системі  $N_2$  - Kr співпадають (рис 4.4. пунктирна пряма). Розрахунок Вегардовської залежності проведено в припущенні впорядкованого розташування молекул азоту в ґратці. Похила частина в області від 0 - 12 мол. % на рис. 4.4. відповідає формуванню розчину. В атомарній матриці впорядковане розташування молекул азоту не є очевидним. Розрахунок параметру ґратки, відповідно до Вегарда, був проведений для випадку заміни сферичного атому в ґратці на домішок (рис. 4.4. пунктирна червона пряма). При переході впорядкованої фази азоту в неупорядковану, молярний об’єм зростає майже на 3 %, що відповідає збільшенню параметру ґратки на 1 %. В концентраційному інтервалі 89 -

100 мол. % криптону експериментальні дані знаходяться вище значень, які відповідають правилу Вегарда, а зміна значень параметру ґратки зі збільшенням концентрації свідчить на користь формування розчину.

Використання існуючих теоретичних моделей для твердих розчинів (Правило Юмм-Розері, Вегарда, Пригожина та інші) не призвело до коректного пояснення поведінки сплаву та опису областей розчинності. Запропонована Стржемечним [99] кластерна модель, використана для розчинів до 15мол.% домішку  $N_2$  - Kr сплаву зображена на рис. 4.8.

Для розрахунку теоретичних значень параметру ґратки, згідно кластерної моделі, використовували формулу (3.2). Для цього були розраховані значення відносного збільшення параметру ґратки на одиницю концентрації, які відображені в табл. 4.1.

<i>Таблиця 4.1. Значення відносного збільшення параметру ґратки на одиницю концентрації для криптон-азотного та азот-криптонового сплаву</i>	
$N_2$ в Kr	0,05
Kr в $N_2$	0,02

Теоретичний розрахунок параметру ґратки згідно кластерної моделі зображено на рис. 4.8. На графіку нанесено значення, які відповідають правилу Вегарда (у випадку азот-криптонової системи, яке співпало з теорією Пригожина) для розвпорядкованих молекул азоту. Побудована пунктирна залежність для молекул азоту, в яких враховується, що орієнтаційний порядок втрачено.

Для молекулярного домішку необхідно враховувати анізотропні сили, що призводять до збільшення параметру ґратки в інтервалі концентрацій від 0 до 7 мол. % для розчинів на основі криптону.

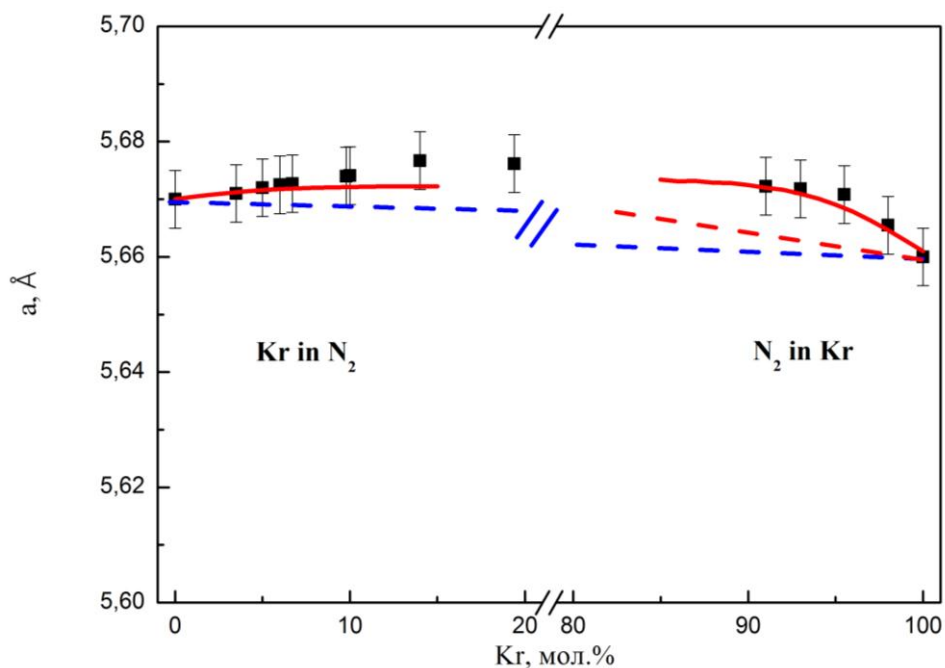


Рис.4.8. Концентраційна залежність параметру ґратки твердих розчинів  $N_2$  - Kr при  $T_k = 20$  К;  $T_c = 20$  К. Червона лінія - кластерна модель, чорні (■) - експериментальні значення; синя пунктирна лінія - правило Вегарда та модель Пригожина для впорядкованих молекул  $N_2$ , пунктирна червона крива - розрахунок параметру ґратки відповідно до правила Вегарда для молекул  $N_2$  орієнтаційно-розвпорядкованих в ґратці.

В атомарній матриці, в інтервалі від 7 до 12 мол. %  $N_2$ , парні та трійні кластери азоту піддаються стисканню. Ці твердження випливають з фактів, що стискання чистих твердих компонент при температурі 20 К складає:

$$\chi = 2.88 \cdot 10^{-11} \text{ см/дін [169]} \quad \text{Для криптону}$$

$$\chi = 4.64 \cdot 10^{-11} \text{ см/дін [2].} \quad \text{Для азоту}$$

В твердому азоті зв'язки на багато слабкіші, ніж в криптоні. Стискання, через наявність великих кластерів азоту, призводить до від'ємного внеску в розширення ґратки. Крім того, утворення кластерів ініціює нецентральну взаємодію між молекулами азоту, що також призводить до від'ємного внеску.

Картина залежності параметру ґратки від концентрації асиметрична з обох боків концентраційної залежності. З боку азоту (до 7 мол. %) спостерігалось різке зростання параметру ґратки, це пов'язано з тим, що в цьому діапазоні домінують та найбільш ефективно впливають на матрицю



одиночні кластери. Подальше збільшення концентрації криптону призводить до сповільненого зростання параметру ґратки. Це повністю співпадає з поясненням поведінки за допомогою кластерної моделі, відповідно до якої вплив парних та трійних кластерів на ґратку значно менший ніж у одиночних. Зважаючи на те, що внесок центральної та анізотропної складових має один і той же знак в досліджуваному сплаві, це означає, що їх сумарний внесок в зміну параметру ґратки з використанням величини  $\Delta$  розрахований вірно і доводить, що кластерний підхід коректно описує отримані експериментально дані для бінарного сплаву  $N_2 - Kr$ .

Розглядати використання кластерної моделі для криптонової матриці при концентрації більше 11 мол. % не має рації, тому що розчин далі не формується. В азотній матриці кластерна модель описує концентраційну залежність параметру ґратки розчину до 15 мол. %, а в криптоновій до 11 мол. %.

#### **Висновки до розділу 4.**

Структурні характеристики сплавів  $N_2 - Kr$  досліджено в температурному діапазоні від 5 до 44 К у всьому інтервалі взаємних концентрацій.

Визначено області розчинності в системі  $N_2 - Kr$ . В зразках на основі азоту зафіксовано *Pa3* модифікацію, на основі метану - структуру ГЦК. В матриці азоту розчинність складає до 20 мол. % Kr; розчинність азоту в криптоні - до 11 мол. %. Визначення довжини інтервалу формування розчину проведено на основі аналізу зміни концентраційної залежності параметру ґратки та дифрагрованої інтенсивності зразків. В інтервалі 20 - 25 мол. % Kr починається зміна морфології зразків, що доведено на основі аналізу інтенсивностей співвідношення “надструктурного” до регулярного піків. Відсутність залежності інтенсивності від складу вказує на розшарування розчину в сплавах в інтервалі 25 - 58 мол. %.

Вперше доведено наявність областей існування двох фаз ГЦК та ГЦУ в концентраційному інтервалі 58 - 86 мол. % Kr та отримано концентраційна залежність зміни кількості часток цих структур.

Досліджено орієнтаційні процеси в розчині на основі молекулярної компоненти. Розраховано коефіцієнт орієнтаційного порядку, який змінюється зі збільшенням концентрації до 15 мол. % Kr.

Вперше пояснено величини областей розчинності на основі розрахунку надлишкових об'ємів на домішок: на молекулу азоту в твердому криптоні ( $\Delta v/v \approx 0,13$ ) та на атом криптона в твердому азоті ( $\Delta v/v \approx 0,05$ ). Деформації навколо молекул значніші, чим можна пояснити меншу протяжність інтервалу існування розчину в атомарній ґратці в порівнянні з молекулярною.

Проведено порівняння розрахункових моделей (правило Вегарда, теорія Пригожина та кластерна модель) з експериментальними даними. В азотній матриці кластерна модель коректно описала концентраційну залежність параметру ґратки розчину до 15 мол. % Kr, а в криптоновій - до 11 мол. % N<sub>2</sub>.

## РОЗДІЛ 5

### СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ СПЛАВУ N<sub>2</sub>- CH<sub>4</sub>

У даному розділі представлені результати низькотемпературних досліджень сплаву двох молекулярних компонентів метану та азоту, які досліджувались при температурі 19 К. Молекулярні кристали відрізняються від інших типів твердих тіл тим, що взаємодія між атомами, які складають молекулу, значно перевищує величину міжмолекулярних сил.

Конденсація досліджуваного сплаву CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub> на алюмінієву та вугільну підкладку при температурі 19 К призвела до отримання полікристалічних зразків у всій області взаємних концентрацій. Для досліджень було обрано температуру 19 К, враховуючи той факт, що температура фазового переходу в метані складає 20,4 К і тому, для виключення можливості впливу переходу, температура наших вимірювань була зменшена в порівнянні зі всіма іншими досліджуваними сплавами в дисертаційній роботі. Як показано в роботі [129], температура фазового переходу в сплаві збільшується в порівнянні з температурою фазового переходу чистих компонент.

В першу чергу, було визначено структуру, характерну для кожної концентрації досліджуваного сплаву. Як показав аналіз, у всьому концентраційному діапазоні отримані значення мають кубічну структуру, для розчинів на основі азоту просторова група симетрії кристалу визначається як *Ra3*, для метанових - *Fm3m*. Для всіх досліджуваних зразків визначено параметр ґратки за формулою 2.8.

Дифрактограми зразків N<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> в концентраційному інтервалу 0-6 мол. % відповідали *Ra3* модифікації (рис 5.1. а), яка характерна для α - N<sub>2</sub>. Розчину на основі метану відповідала ГЦК структура (рис. 5. 1. б).

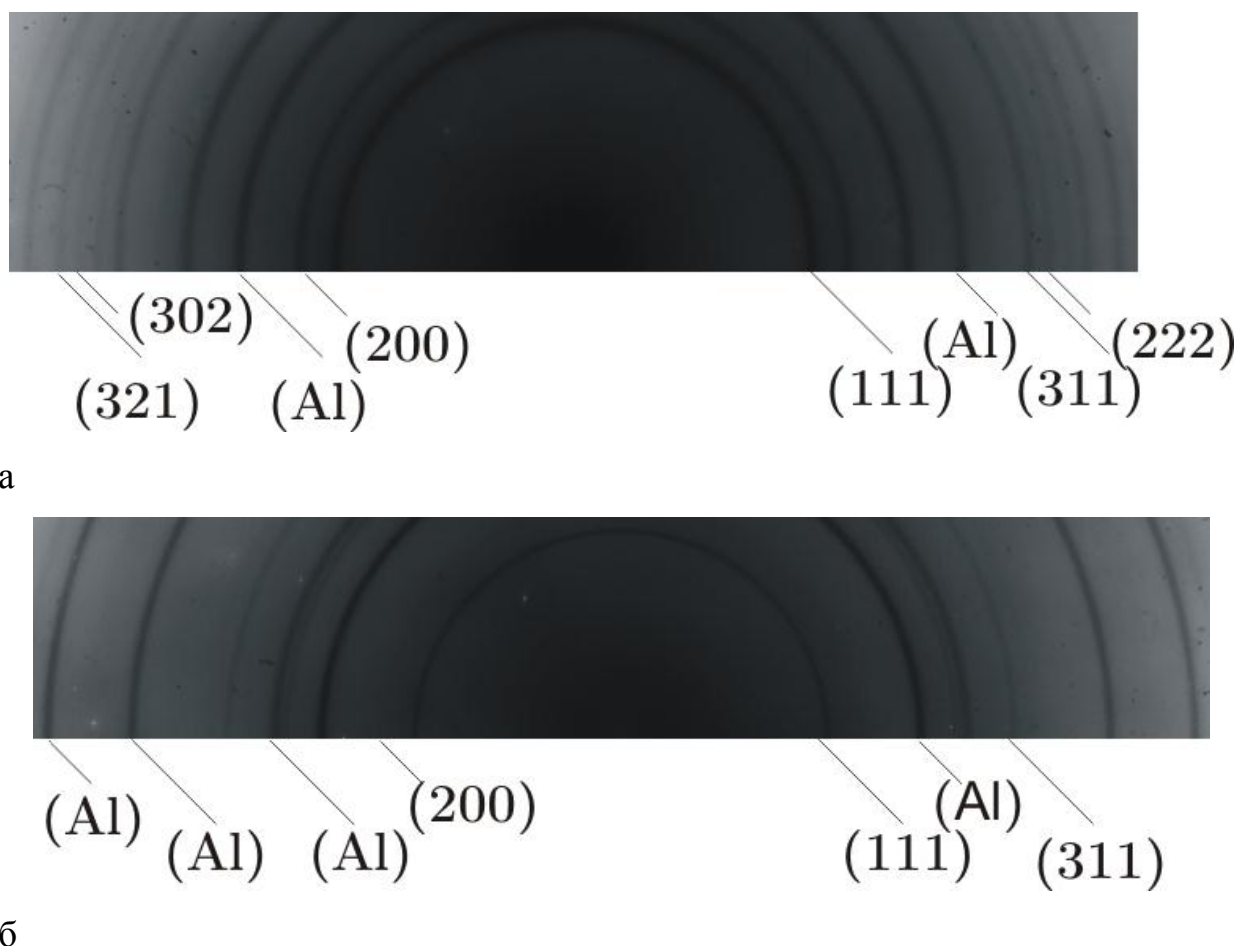


Рис. 5.1. Електронограми твердих сплавів а) 10 мол. % б) 90 мол. %  $\text{CH}_4\text{-N}_2$  при  $T_k = 19 \text{ K}$ ;  $T_c = 19 \text{ K}$ .

Для визначення областей формування розчину була побудована залежність параметру ґратки від концентрації (рис. 5.2). На графіку нанесено значення які відповідають правилу Вегарда, які позначені пунктирною лінією синього кольору. В концентраційному інтервалі 0 - 5 мол. % домішку експериментальні дані змінювались відповідно до правила Вегарда, зі збільшенням концентрації дані відхилялись від правила в бік більших значень.

В азотній матриці при додаванні домішками метану формувалася ГЦК ґратка. При концентрації більше 5 мол. % експериментальні значення знаходились нижче правила Вегарда (рис 5.2.). Дані особливості можна пояснити наступними обставинами:

- досить значна відмінність у величинах енергії зв'язку між молекулами азоту та метану;

- різний вплив на параметр ґратки в залежності від взаємодії між домішковими молекулами в кластерах, які складаються з декількох молекул (парні, трійні).

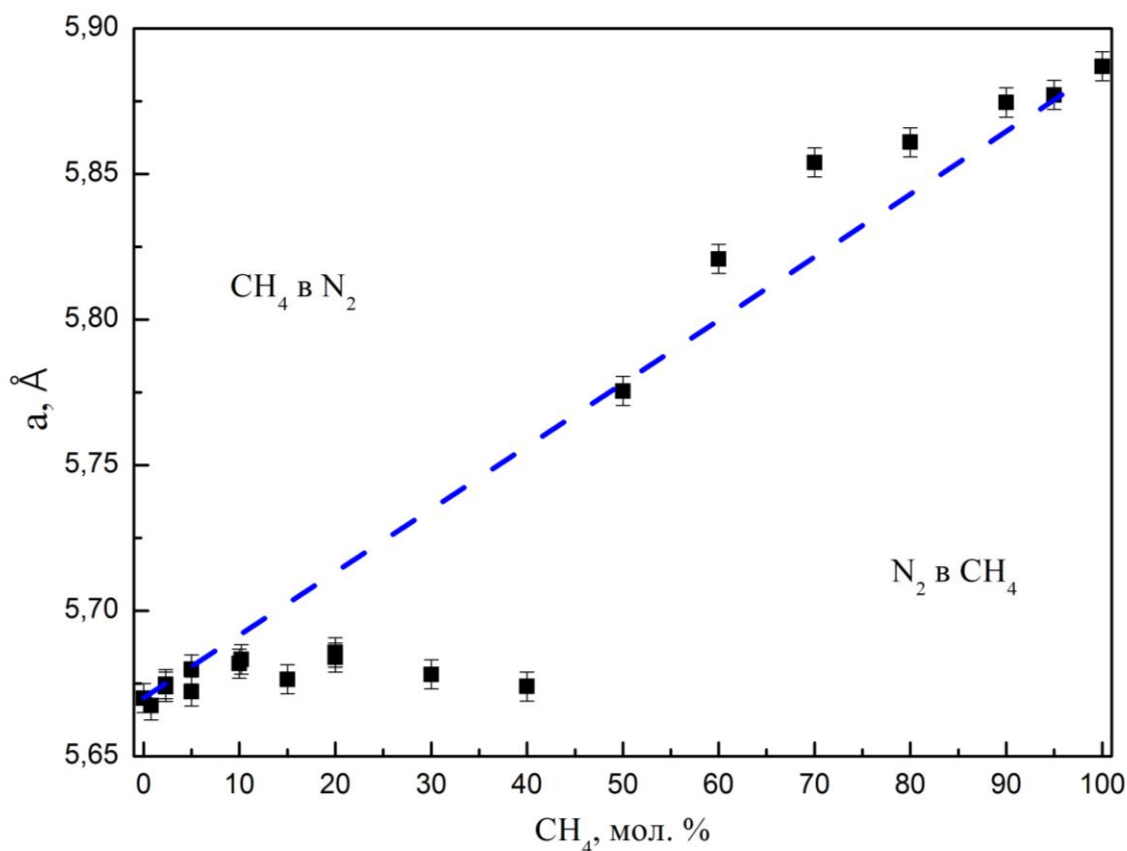


Рис. 5.2. Концентраційна залежність параметру ґратки твердих сплавів  $N_2 - CH_4$  при  $T_k = 19\text{ К}; T_c = 19\text{ К}$ . Чорні квадрати (■) - експериментальні значення, синя пунктирна пряма – розрахунок відповідно до правила Вегарда.

В концентраційному інтервалі 6 - 20 мол. %  $CH_4$  параметр ґратки майже не змінюється та відповідає значенню  $a = 5,682 \pm 0,005\text{ Å}$ , тобто розчинність метану в матриці азоту складає 6 мол. %. Інтервал 6 - 20 мол. %  $CH_4$  є інтервалом розпаду, в якому домішки випадають у вигляді дрібнодисперсної фази, кристаліти якої не можуть бути зареєстрованими. Зі збільшенням концентрації в інтервалі 20 - 40 мол. %  $CH_4$  "надструктурні" лінії починали змінюватись, розширювались дифракційні максимуми, "надструктурні" відображення погано фіксувались та електронограми відповідали кубічній ґратці за слідами  $Pa3$ .

В метановій матриці домішки азоту не призводили до появи додаткових фаз. Згідно рис 5.2., при концентраціях до 35 мол. %  $N_2$  формувався стабільний розчин. Відсутність двох ліній на дифрактограмі, як і у випадку  $Ar - Kr$  сплаву, не завжди є доказом розшарування, тому що це може бути обумовлено значними відмінностями в величинах атомних амплітуд розсіювання компонентів, а також близькістю параметрів ґратки. Параметри вихідних компонент відрізняються на 3,3 %, а значення амплітуд розсіювання майже однакові. Для досліджуваного сплаву дане твердження не актуальне.

Було побудована фазова діаграма для сплаву  $N_2 - CH_4$  при  $T_k = 19 K; T_c = 19 K$ , яку приведено на рис. 5.3.

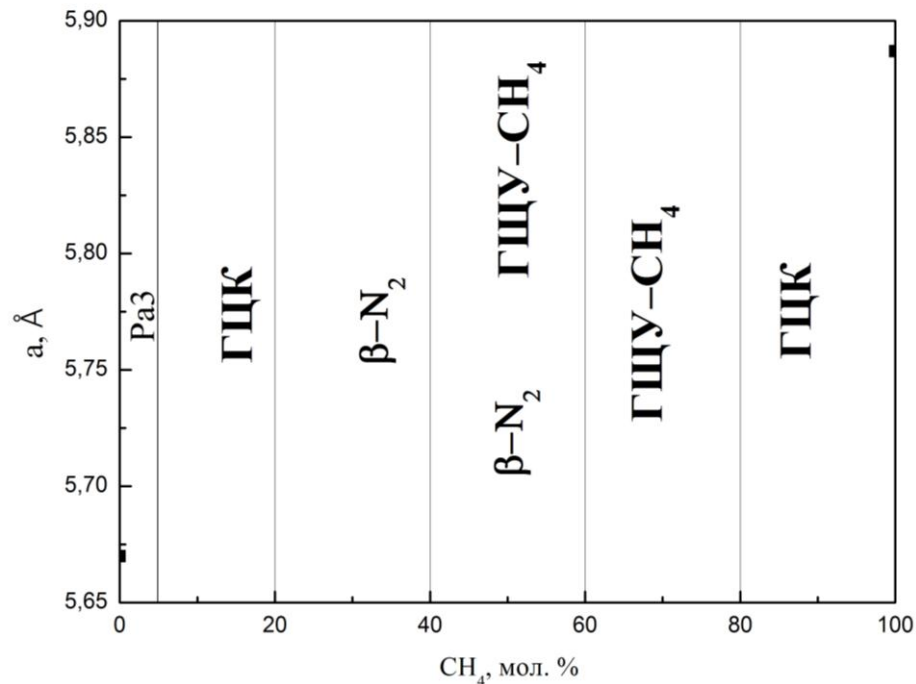


Рис. 5.3. Фазова діаграма  $N_2 - CH_4$  при  $T_k = 19 K; T_c = 19 K$

Морфологія сформованих зразків в концентраційному інтервалі до 15 мол. %, в наближенні випадково розподілених домішків, розглядалась з використанням кластерної теорії [99].

В першу чергу, було розраховано відносне збільшення параметру ґратки на одиницю концентрації ( $\Delta$ ) за формулою 3.8. Отримані дані відображено в таблиці 5.1

<i>Таблиця 5.1. Значення відносного збільшення параметру ґратки на одиницю концентрації для метан-азотного та азот-метанового сплаву</i>	
$N_2$ в $CH_4$	-0,034
$CH_4$ в $N_2$	0,035

Використовуючи теоретичну формулу кластерної моделі (3.2), було побудовано залежність параметру ґратки від концентрації (рис. 5.4.)

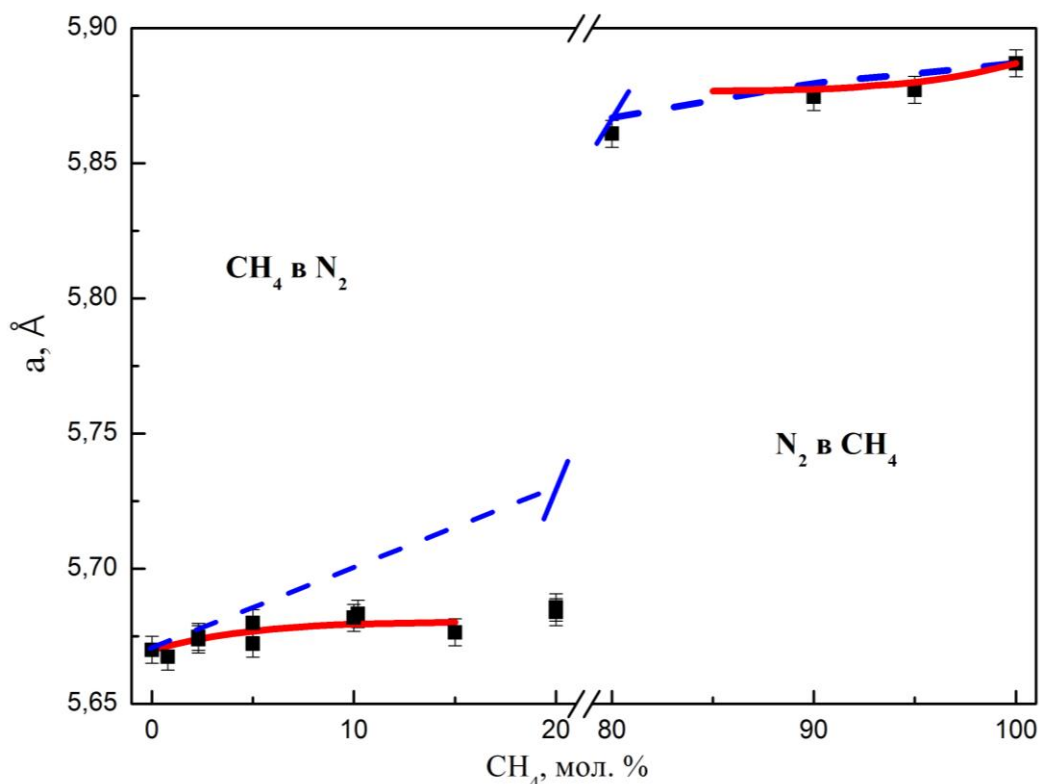


Рис. 5.4. Концентраційна залежність параметру ґратки твердих сплавів  $N_2 - CH_4$  при  $T_k = 19$  К;  $T_c = 19$  К. Червона лінія - кластерна модель; чорні квадрати (■) - експериментальні значення; синя пунктирна лінія – теорія Пригожина для впорядкованих молекул азоту.

Кластерна модель коректно описує концентраційну залежність параметру ґратки азоту в матриці метану до 15 % мол. Зі збільшенням концентрації, від 7 до 10 мол. %, починають формуватись парні та трійні кластери, що призводить до зменшення впливу одиничних кластерів. В матриці азоту коректно описана поведінка сплаву при концентрації до 6 мол. % метану і це можна пояснити протяжністю періоду існування

розчину, тому що при більших концентраціях розчин не формується. Експериментальні дані є досить близькими до лінійного значення та узгоджуються з правилом Вегарда.

Під час використання кластерної моделі не враховується вплив взаємодії між домішковими молекулами в парних та трійних кластерах на параметр ґратки  $a(x)$ . Пояснити збільшення параметру ґратки в розчині на основі азоту можна основуючись на твердженні, що в кластерах метану (парних та трійних) відстань між молекулами метану, на основі валентних сил відштовхування між ними, близька до  $R_{0,CH_4}$  в чистому метані. Для метанової матриці, можна стверджувати, що в кластерах азоту (також парних та трійних) відстань між молекулами азоту, внаслідок слабких дисперсійних сил притягування між ними, досить близька до  $R_{N_2-CH_4}$ . Параметр ґратки зменшується в метановій матриці менше, ніж в азотній.

Згідно кластерній моделі області розчинності, до 6 мол. % метану в азоті та менше 35 мол. % азоту в метані, корелюються з проведеним аналізом. Необхідно також відзначити, що у випадку розпаду розчину домішки впливають на початок процесу зародження нової фази.

Внесок нецентральної взаємодії в енергію основного стану метану та азоту, при температурі 20 К, в 3-4 рази менший ніж у випадку центральної [2]. Основний внесок в даному сплаві відіграє центральна взаємодія між молекулами матриці та домішками. Для дослідження її впливу використовувався парний потенціал Леннард-Джонса, який описано в 1 розділі дисертаційної роботи формулами (1.2) та (1.3).

Використовуючи дані таблиці 1.1. отримано такі значення:

$$R_{0(N_2-CH_4)} = (R_{0(N_2)} + R_{0(CH_4)}) / 2 = 4.222 \text{ \AA} \quad , (5.1)$$

$$\varepsilon_{(N_2-CH_4)} = (\varepsilon_{(N_2)} * \varepsilon_{(CH_4)})^{1/2} = 118.6K \quad , (5.2)$$

де,  $R$  – відстань між найближчими сусідніми молекулами в ґратці. Для ГЦК ґратки:



$$R_{interp} = a \cdot 2^{-1/2} \quad . (5.3)$$

Експериментальні значення відстані між найближчими сусідніми молекулами для чистих досліджуваних компонент при температурі 19 К менші, ніж в роботі [2], це пов'язано з тим, що

$$\sigma = R_0 \cdot 2^{-1/6} \quad , (5.4)$$

дані визначили при більш високих температурах.

Вперше було проведено повнопрофільний аналіз інтенсивності  $\text{CH}_4 - \text{N}_2$  сплаву. Для дифракційних максимумів розчинів з переважним складом азоту аналіз дав змогу отримати інформацію про вплив домішкових молекул метану на орієнтаційне впорядкування молекул. Розглянемо як вплинула наявність метану на орієнтаційне впорядкування в азотній ґратці на рис. 5.5.

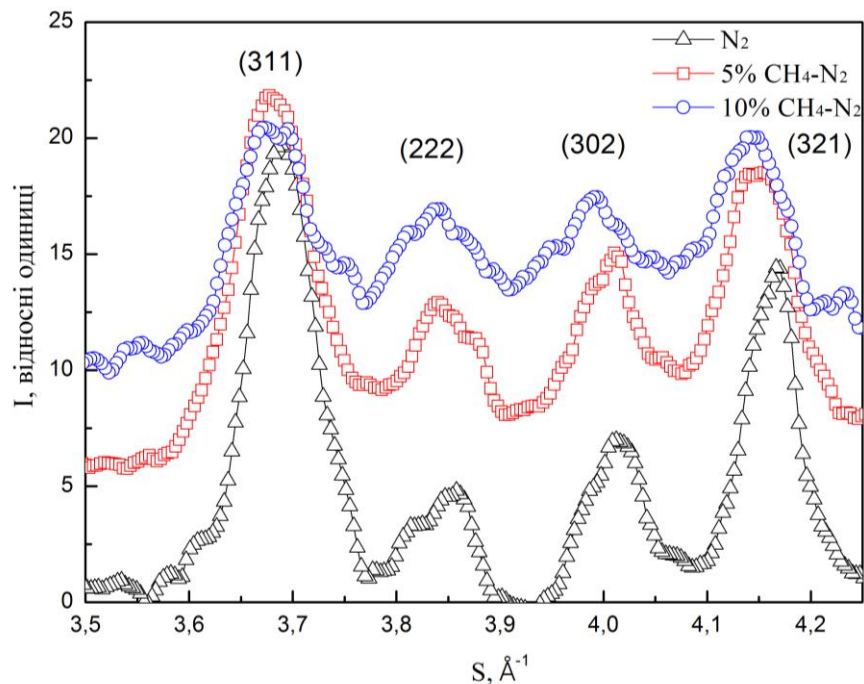


Рис. 5.5. Частина денситометричного профілю зразків твердого азоту (чорна), твердих розчинів азот-метан, складом 5 мол. %  $\text{CH}_4$  (червона) та 10 мол. %  $\text{CH}_4$  (синя) при  $T_k = 19 \text{ К}$ ;  $T_c = 19 \text{ К}$ .

Введення в ґратку низькотемпературної фази азоту орієнтаційно нейтральних частинок метану може призводити до локального порушення

симетрії та послаблення анізотропних сил. Як видно з даних, зі збільшенням метану до чистого азоту інтенсивність “надструктурних” піків знижувалась. Зменшення максимумів не є повноцінним доказом існування процесів орієнтаційного розвпорядкування, тому що ефект обумовлений зменшенням числа розсіювальних центрів, які відповідають за формування “надструктурних” піків. Було проведено розрахунок тієї частини, яка не пов’язана з процесами орієнтаційного розвпорядкування та в якості моделі розглядалась матриця азоту, в яку вводили домішки метану. Розраховано концентраційну залежність співвідношення “надструктурних” та регулярних піків. В першу чергу, звернемо увагу на той факт, що атомні амплітуди азоту (0,42) та вуглецю (0,41) майже однакові, а кубічна ґратка метану встановлена по основним відображенням, які обумовлені розсіюванням на атомах вуглецю, тому можна стверджувати, що інтенсивність рефлексу з незмішаними індексами (311) практично не залежить від концентрації. В нашому випадку для визначення поведінки зразків порівнювалась інтенсивність піків (321) та (311), точніше бралось їх співвідношення  $I(321)/I(311)$  для виключення впливу якості пластинки, емульсії та сторонніх факторів. Після цього отримані дані  $I(321)/I(311)$  нормувались на значення для чистих зразків. Розрахунки проводились як і в попередньому розділі згідно формули 4.2.

Заміна молекул азоту молекулами метану викликала досить помітне послаблення інтенсивності “надструктурних” відображень, яке зображено на рис. 5.6. Пунктирною прямою на даному графіку позначено величину  $I(321)/I(311)$  яка розрахована для випадку зменшення кількості розсіюючих центрів, які формують “надструктурні” піки без зміни орієнтаційного порядку.

Як видно з рис. 5.6. при концентрації до 6 мол. % метану експериментальні дані знаходяться нижче теоретичних і це пояснюється тим, що домішки метану призводять до послаблення нецентральної взаємодії між молекулами азоту та збільшенням процесу орієнтаційного розвпорядкування.

В області більше 6 мол. % метану дані слабо залежать від концентрації метану, що являється ознакою розпаду сплаву. Розрахунки дають змогу підтвердити раніше отримані дані, що розчин формується при концентрації до 6 мол. %. Коефіцієнт орієнтаційного порядку, який зображено синьою лінією на графіку і пояснює вплив молекулярної компоненти (азоту) на процес формування розчину.

Порівнюючи значення параметру орієнтаційного порядку для азот-метанової та азот-криптонового (4 розділ дисертаційної роботи) сплавів, то домішки криптону та метану різним чином впливають на параметр орієнтаційного порядку. Дані дослідження та порівняння проводились вперше.

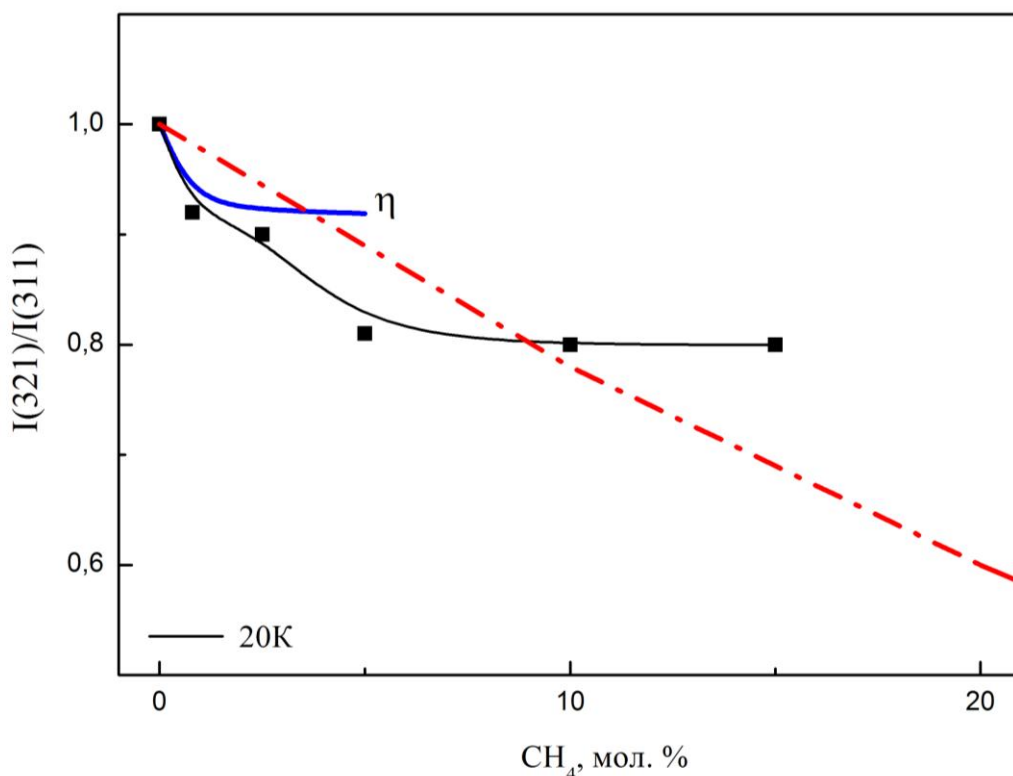


Рис. 5.6. Нормована інтенсивність надструктурного піку (321) та коефіцієнту орієнтаційного порядку в залежності від концентрації метану при  $T_k = 19\text{ K}$ ;  $T_c = 19\text{ K}$ , ■— експериментальні значення, червона крива — розрахунок нормованої інтенсивності піку (321) для орієнтаційно впорядкованих розчинів; синя крива — коефіцієнт орієнтаційного порядку.

Низькотемпературні дослідження при гелієвих температурах займають вагомому частину в фізиці твердого тіла. Вони дають змогу виявити процес формування аморфних фаз під час осадження газоподібних речовин, які є аналогами рідкого стану. Було проведено дослідження  $\text{CH}_4 - \text{N}_2$  при температурі 5 К. Згодом дані зразки проходили процес відпалу, що дозволило отримувати інформацію про фазову діаграму в передплавильній області.

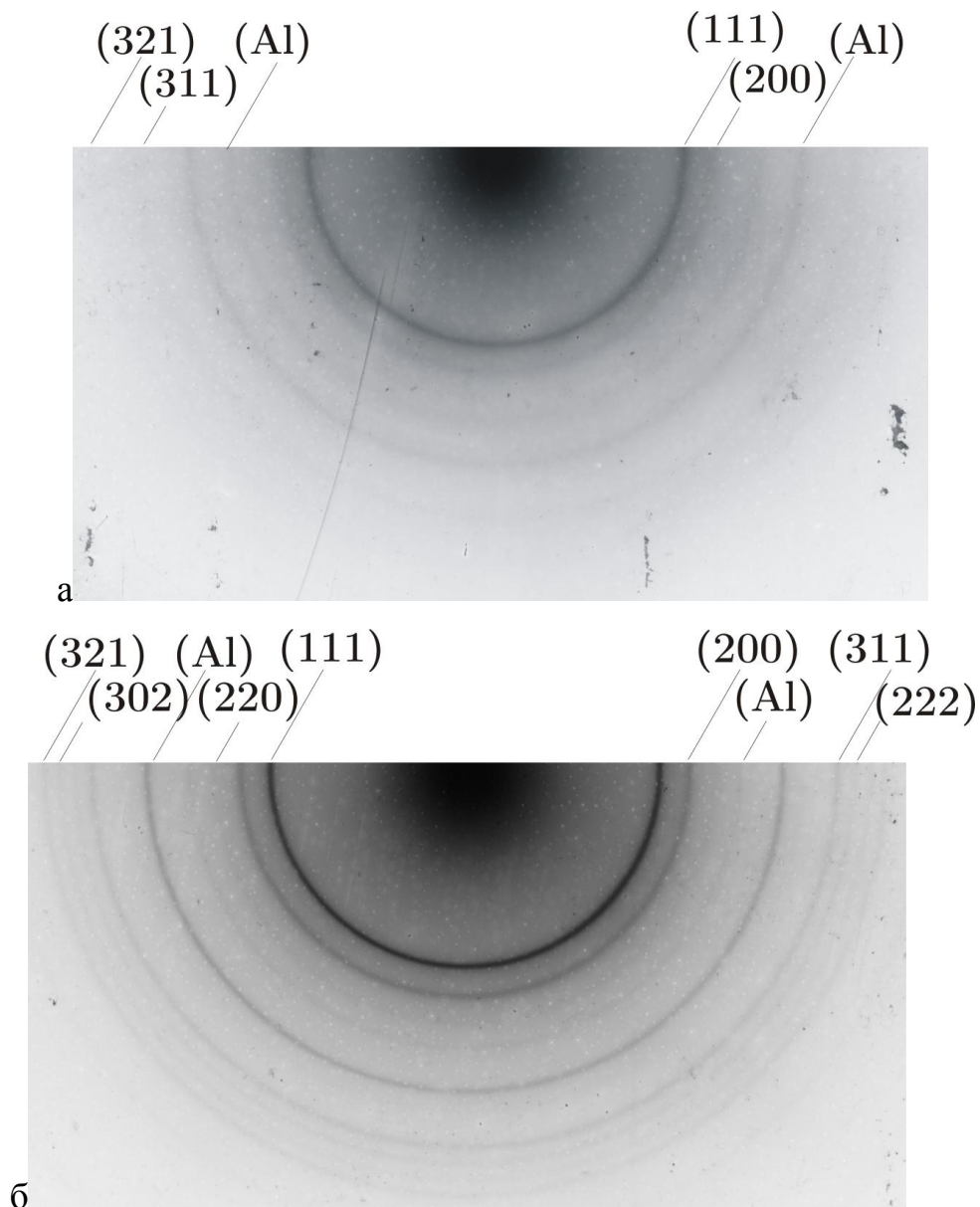


Рис. 5.7. Електронограми сплаву 4,9 мол. %  $\text{CH}_4 - \text{N}_2$  при  $T_k = 19$  К;  $T_c =$  а) 5 К б) 25 К.

Відпал аморфних зразків дає змогу отримати інформацію про виникнення нових фаз, які знаходяться досить близько до лінії *solidus*, тому

що властивістю нерівноважних систем є перехід в рівноважний стан через додаткові проміжні метастабільні стани.

Умовно весь концентраційний інтервал можна розділити згідно поведінки зразків. Низькотемпературні зразки (отримані при гелієвих температурах) завжди розмиті і під час процесу їх відпалу відбувається загострення дифракційних максимумів (рис 5.7).

В зразках складом до 20 мол. % метану в азоті, зміни структури не спостерігались, лише фіксувалось типове загострення дифракційних максимумів під час збільшення температури. В зразках концентрацією 25 - 55 мол. % метану в азоті формувалась аморфна фаза та під час поступового нагріву вона переходила в сплав з  $\beta$  -  $N_2$  ґраткою.

Еквімолярна частина концентраційної залежності є межею між сплавами різних морфологій. Розглядаючи інтервал 55 - 75 мол. %  $CH_4$ , ми зясували, що формувався аморфний стан, а нагрів цих зразків до температури 10 К призводив до незворотніх перетворень в однофазний сплав з ГЦУ структурою. Даний перехід відбувався досить швидко і зафіксований на рис. 5.8. для відпаленого сплаву 28,6 мол. %  $N_2$  -  $CH_4$ .

Параметри ґратки ГЦК фази  $c$  та  $a$ .

$$c = 6,734 \text{ \AA}$$

$$a = 4,115 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1,636$$

В передплавильному інтервалі, для концентрацій 25 - 45 мол. %  $CH_4$ , сплав метан-азот формує ГЦУ структуру подібну до  $\beta$  -  $N_2$ , а для зразків с концентрацією метану 55 - 75 мол. % - ґратка відповідає ГЦУ структурі, яка подібна до ГЦУ  $CH_4$ .

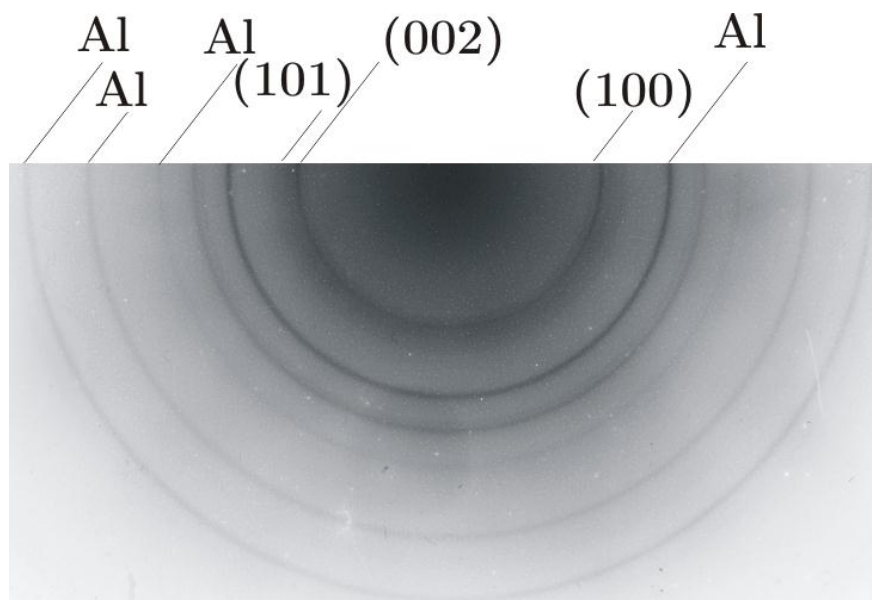


Рис. 5.8. Электронограмма сплаву 28,6 мол. %  $N_2 - CH_4$  при  $T_k = 5$  К;  $T_c = 12$  К.

В концентраційному інтервалі 80 - 100 мол. % метану в азоті спостерігалась картина, яка була типовою і для іншої сторони концентраційної залежності, тобто дифракційні максимуми загострювались та структура зразків не змінювалась до температури сублімації.

#### **Висновки до розділу 5.**

Досліджено структурні характеристики кріосплавів  $N_2 - CH_4$  у всій області взаємних концентрацій методом трансмісійної електронографії.

Структура розчинів на основі метану відповідає ГЦК ґратці. В інтервалі 0 - 10 мол. %  $CH_4$  спостерігалась *Рa3* модифікація з різним ступенем орієнтаційного порядку, яка характерна для  $\alpha - N_2$ . Розчинам на основі метану відповідала ГЦК структура.

Визначено області розчинності при  $T=19$ К: 0 - 6 мол. %  $CH_4$ , азоту в метані – 0 - 35 мол. %  $N_2$ .

Для розчинів  $N_2 - CH_4$  в концентраційному інтервалі 0 – 15 мол. % кластерна модель якісно описала концентраційну залежність параметру ґратки.

Вперше, детально досліджено особливості процесу орієнтаційного розвпорядкування молекул азоту при допіюванні частинками метану на

основі проведеного повнопрофільного аналізу експериментальних даних та розраховано коефіцієнт орієнтаційного порядку, який ілюструє зміну орієнтаційного стану.

Досліджена кінетика протікання процесу відпалу для низькотемпературних зразків  $N_2 - CH_4$ . Встановлено, що в передплавильній області фазової діаграми в інтервалі 25 - 45 мол. %  $CH_4$  формується ГЦУ структура подібну до  $\beta - N_2$ , а для зразків 55 - 75 мол. %  $CH_4$  - гратка відповідає ГЦУ структурі, яка подібна до ГЦУ  $CH_4$ . Розглянута морфологія та структура низькотемпературних зразків при гелієвих температурах у всьому інтервалі взаємних концентрацій.

Експериментальні дані стимулюють в подальшому продовжити дослідження сплавів молекулярних та атомарних компонентів.

## РОЗДІЛ 6

### ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ СТАНІВ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ АРГОН-КРИПТОН

Зацікавленість до неklasичних (наноstrukturних) сплавів пов'язана зі створенням нових функціональних матеріалів з заданими властивостями. Процес формування нанокристалічних сплавів та їх стійкості ще далекі від розуміння. Наукове завдання досліджень тісно пов'язане з вивченням різних механізмів зародкоутворення. Особливу зацікавленість викликає розвиток неklasичної кристалізації, в якій зародками є наночастинки. Розробка нових методик отримання матеріалів з характерними розмірами (від одного до десятків нанометрів), мікrostrukturною, дозволило перейти до вивчення структури та властивостей твердих тіл в нанокристалічному стані [170, 171]. Доведено, що зменшення розмірів кристалітів нижче певної граничної величини призводить, як правило, до значної зміни властивостей (міцності, пружності і т.ін.) [172-176].

Аналіз літературних даних показав, що в нанокристалічному твердому тілі важливу роль відіграє не лише розмір зерна, але й структура. Відповідно до даних роботи [177], структура та морфологія конденсованих плівок  $N_2O$  визначались температурою осадженого газу. Переохолодження газу  $N_2O$  в тракті його подачі призводило до формування аморфних зразків при конденсації на підкладку.

Для ретельного вивчення питання утворення нанокристалічних сплавів було розроблено нову методику проведення експерименту. Для зразків використовувались гази Ar та Kr чистотою 99,98%. Газова Kr + 50 % мол. Ar суміш змішувалась при кімнатній температурі в спеціальному балоні, в якому тиск не перевищував 15 – 20 мм.рт.ст. Витримка газової суміші в балоні змішування тривала 5 хвилин при кімнатній температурі. Зразки готувались "in situ" конденсацією газової суміші на Al - C підкладку-еталон. Газову суміш подавали по капіляру, який охолоджено до азотної температури, а осадження переохолодженого сплаву відбувалось при



температурі 6 К або 20 К. Подальша обробка даних не змінювалась і описана в розділі 2 дисертаційної роботи.

При температурі осадження та проведення зйомки сплаву 6 К отримано слабо текстуровані зразки (рис. 6.1.).

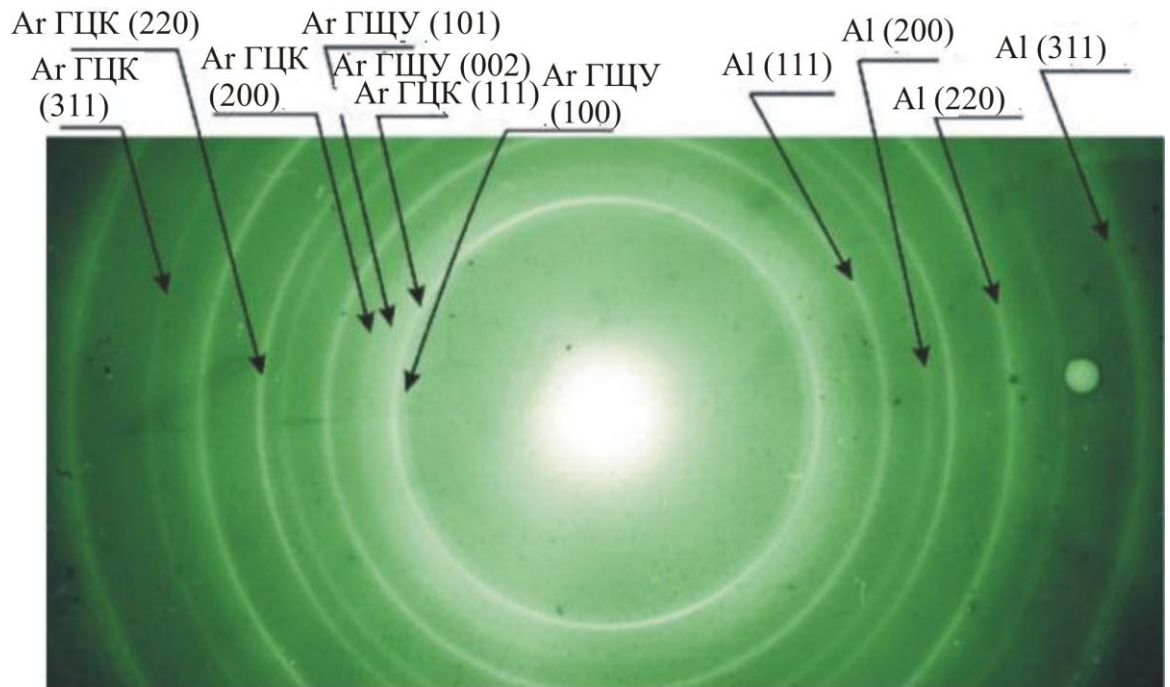


Рис. 6.1. Електронограма еквімолярної переохолодженої газової суміші Ar - Kr при  $T_k = 6$  К;  $T_c = 6$  К на алюмінієвій підкладці.

Встановлено, що експериментальні дані відповідали ГЦК структурі аргону з параметром ґратки  $5,32 \text{ \AA}$  та значення притаманні ГЦУ структурі аргону  $a = 3,71$ ;  $c = 6,064$  для яких співвідношення  $c/a = 1,633$ . На досліджуваному зразку були відображення додаткових міжплощинних відстаней, значення яких відповідають  $3,249 \text{ \AA}$  ( $S = 1,934 \text{ \AA}^{-1}$ ) та  $2,854 \text{ \AA}$  ( $S = 2,201 \text{ \AA}^{-1}$ ).

На рис. 6.2 представлена денситограма від зразка, електронограма якого зображена на рис 6.1. після вирізки фонові складової. Визначено структуру та досліджено їх морфологію даних. Денситограма підтвердила наявність відображень еталону алюмінію, ГЦК та ГЦУ фази аргону та досить інтенсивного гало при малих кутах дифракції, що відповідає

значенню  $S = 2,16 \text{ \AA}^{-1}$ . Відображення розмитого гало відповідає наявності криптону в дисперсному стані, хоча інші ідентифіковані відображення ((111), (200) та інші) відповідають аргону.

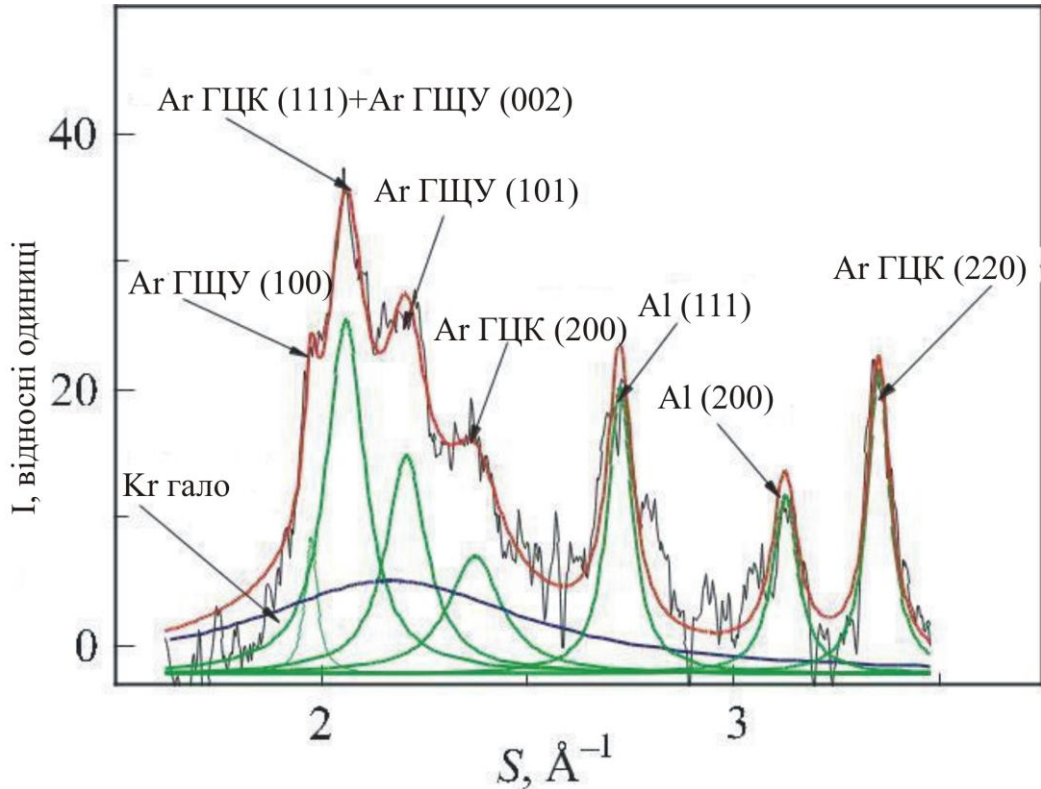


Рис 6.2. Дифрактограма еквімолярної переохолодженої газової суміші Ar - Kr при  $T_k = 6 \text{ K}$  та  $T_c = 6 \text{ K}$  на алюмінієвій підкладці (рис. 6.1.).

Подальший відпал даного зразка до температури 20 K призвів до того, що рефлекси ставали тонкими. Слабка текстура зразка сприяла «підсвічуванню» малокутових відображень, що дозволило більш точно виявити всі фази (рис. 6.3.).

При індексуванні перших рефлексів, які відповідали значенням (100) і (101) відображень фази ГЦУ, з урахуванням суперпозиції відображень (111) і (002) фаз ГЦК і ГЦУ, розраховано параметри ґратки для ГЦУ:  $a = 3,772 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,104 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,639$ . Ці величини дещо більші ніж для чистого аргону, що обумовлено наявністю атомів криптону в фазі ГЦУ Ar. Відображення лінії (102) фази аргону ГЦУ накладається на еталонне відображення Al (111).

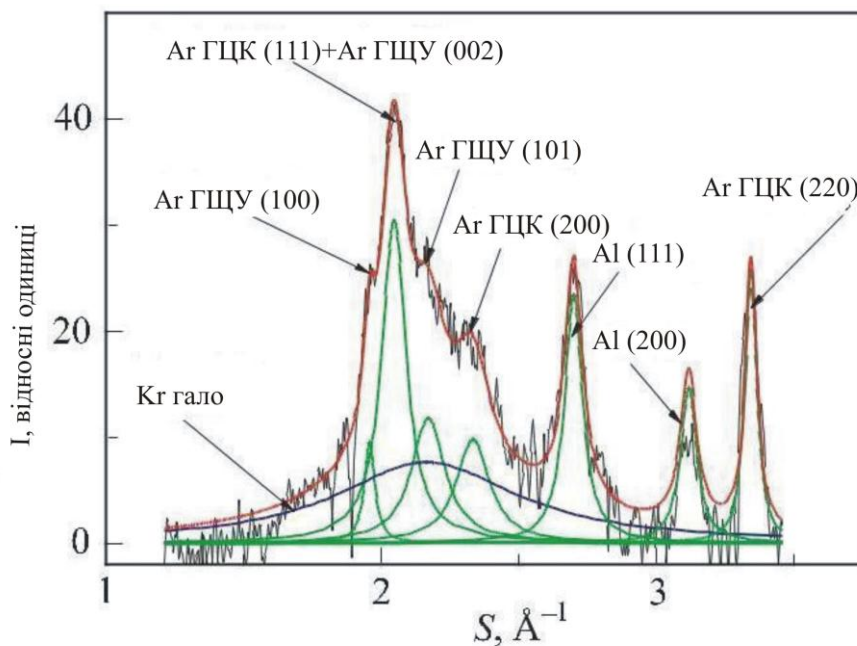


Рис. 6.3. Дифрактограма еквімолярної переохолодженої газової суміші Ar - Kr при  $T_k = 6\text{ K}$  та  $T_c = 20\text{ K}$ .

Для доказу факту впливу криптону, було проведено приготування «сендвічу», дифрактограму якого зображено на рис. 6.4. Зразок готувався наступним чином: спочатку подано по переохолодженому капіляру на підкладку чистий криптон при температурі 20 K, потім аналогічним чином - чистий аргон.

На рис. 6.4. піки ГЦК фаз Ar і Kr добре відокремлені; коефіцієнти інтенсивності (111)/(200) узгоджуються, в межах невеликої похибки, з розрахунковими значеннями для ГЦК-фаз Ar і Kr. Зауважимо, що ГЦК фаза притаманна Kr відображенню яскравіша, ніж у фазі Ar, що корелює зі значеннями коефіцієнта атомного розсіювання Ar та Kr.

На рис. 6.5. показана дифрактограма зразка отриманого з чистого аргону на підкладці при 20 K. Присутні тільки ГЦК відбиття, параметр ґратки яких  $a = (5,322 \pm 0,005)\text{ \AA}$ .

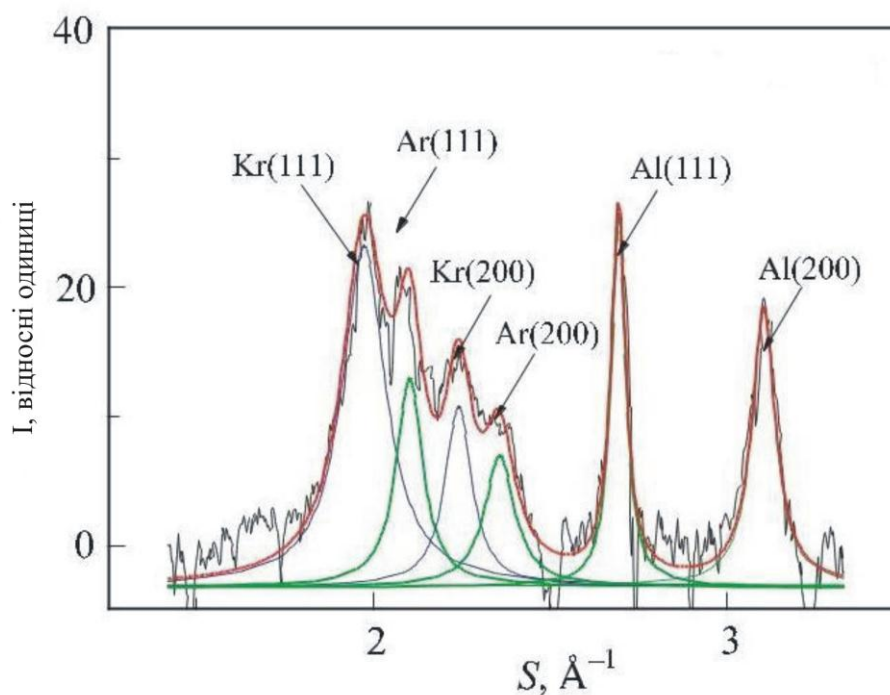


Рис. 6.4. Дифрактограма Ag - Kr "сендвіча"  $T_K=20\text{K}$ ,  $T_C=20\text{K}$  на алюмінієвій підкладці.

Дана дифрактограма отримана для доказу того, що криптон стимулює формування ГЩУ фази. На основі криптону в сплаві виникає додаткове гало.

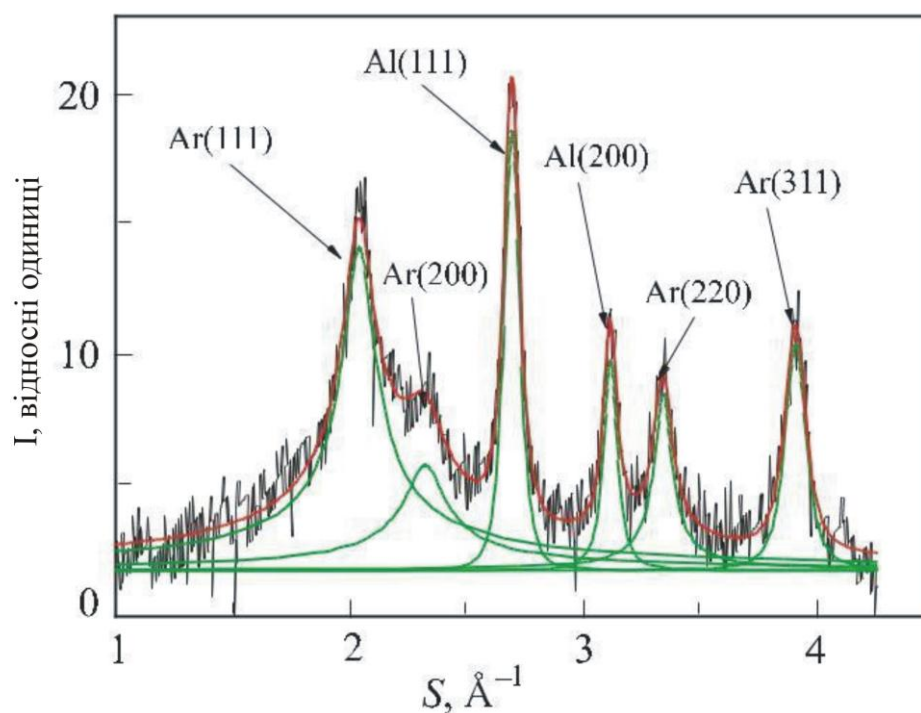


Рис. 6.5. Дифрактограма чистого аргону при  $T_K=20\text{K}$ ,  $T_C=20\text{K}$  на алюмінієвій підкладці.

Осадження переохолодженої газової суміші Ar – Kr на підкладку при 20 K призвело до формування зразку, дифрактограму якого показано на рис. 6.6. В таблиці 6.1 прораховано дані міжплощинних відстаней, які відповідали ГЦК рефлексам для чистого аргону та досліджуваному сплаві при однакових температурах, при цьому вплив криптону на ГЦК структуру відсутній.

<i>Табл. 6.1. Міжплощинні відстані для значень ГЦК рефлексів при <math>T_k = 20\text{ K}</math>, <math>T_c = 20\text{ K}</math>.</i>		
для переохолодженої газової суміші Ar-Kr (рис. 6.6.)	Для Ar (рис. 6.5)	hkl
3,062	3,069	Ar(111)
2,656	2,665	Ar(200)
1,882	1,881	Ar(220)
1,602	1,605	Ar(311)

Дефекти пакування в зразках при 20 K щільніші:  $\alpha = 0,064$ ;  $\beta = 0,087$  (осаджених зразків при  $T = 6\text{ K}$  ці показники становили 0,015 та 0,06 відповідно). Цей парадокс можна пояснити наступним чином: відомо, що формування ГЦУ фази в ГЦК-матриці пов'язані з наявністю дефектів пакування. Таким чином, оскільки фракція ГЦУ у низькотемпературних зразках вище, ніж у  $T = 20\text{ K}$  Ar - Kr зразках, то при укладанні розломів, більша їх кількість «з'їдається» наявними областями ГЦУ.

Аналіз дифракційної картини на рис. 6.6. однозначно вказує на наявність відображень, характерних для структури ГЦУ. Інтенсивність дифракційних відображень є пропорційною об'єму розсіювання, що дозволяє оцінити співвідношення ГЦУ до ГЦК в зразках. Співвідношення  $R = I(101)/I(200)$  в зразках, осаджених при  $T = 20\text{ K}$   $R = 1,33$ , виявляється нижче відповідної оцінки для зразків при  $T = 6\text{ K}$ , де  $R = 1,81$ , тобто кількість ГЦУ в зразках при 20 K менше, ніж у зраках при 6 K.

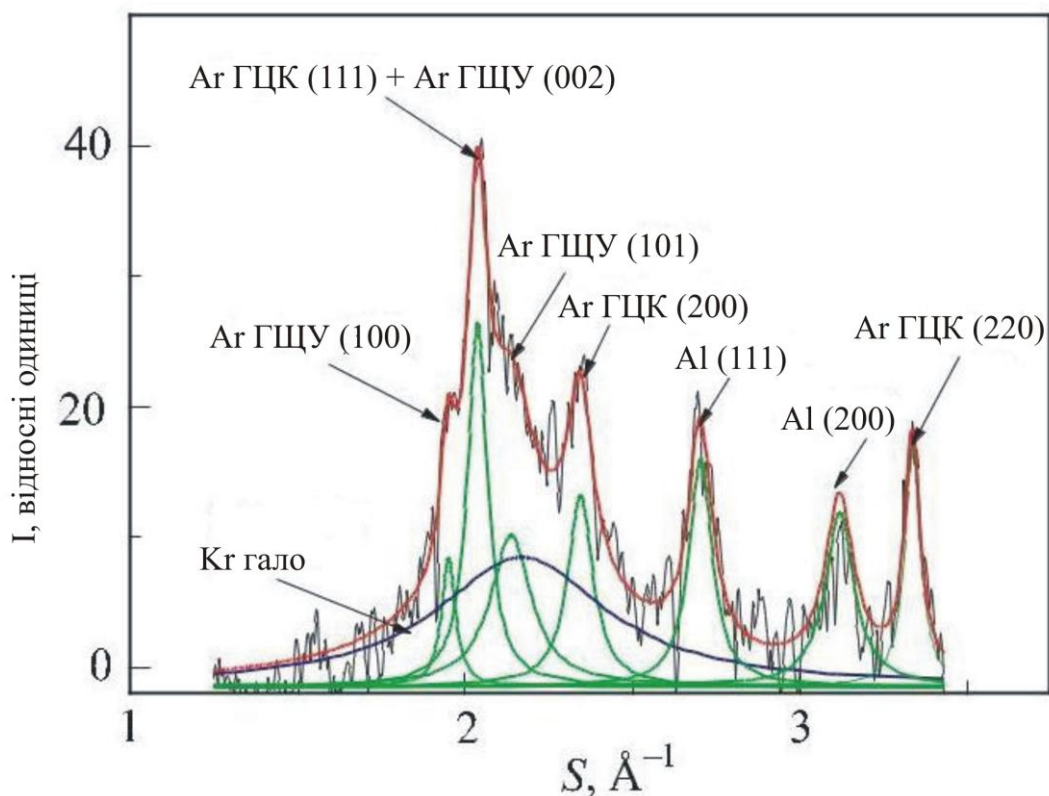


Рис. 6.6. Дифрактограма еквімолярної переохолодженої газової суміші Ar – Kr при  $T_k = 20$  К,  $T_c = 20$  К на алюмінієвій підкладці.

Проведено дослідження, в якому нагрівалися переохолоджені зразки, отримані при 6 К та при 20 К, до температури 33 К. У діапазоні сублимації аргону (30 - 32 К) піки в дифракційних картинах зникли, в результаті чого з'явилася картина, яка показана на рис. 6.7. Денситограма містить дифракційні піки від алюмінієвого еталона зі значенням гало  $S = 1,97 \text{ \AA}^{-1}$ . Проведено дослідження, в якому нагрівалися переохолоджені зразки, отримані при 6 К та при 20 К, до температури 33 К. У діапазоні сублимації аргону (30 - 32 К) піки в дифракційних картинах зникли, в результаті чого з'явилася картина, яка показана на рис. 6.7.

Дифрактограма містить дифракційні піки від алюмінієвого еталону зі значенням гало близько  $S = 1,97 \text{ \AA}^{-1}$ . Оскільки при 33 К аргон сублимував, то характерні для нього кристалічні лінії відсутні. Подальше нагрівання до 40 К призводило до звуження ореолу, а також формування ліній (111) і (311) чистого криптону у вигляді слабких ГЦК-віддзеркалень. Нагрівання до 42 К

спричинило очищення підкладки, залишивши в дифракційній картині тільки відбиття, які належать ГЦК алюмінію.

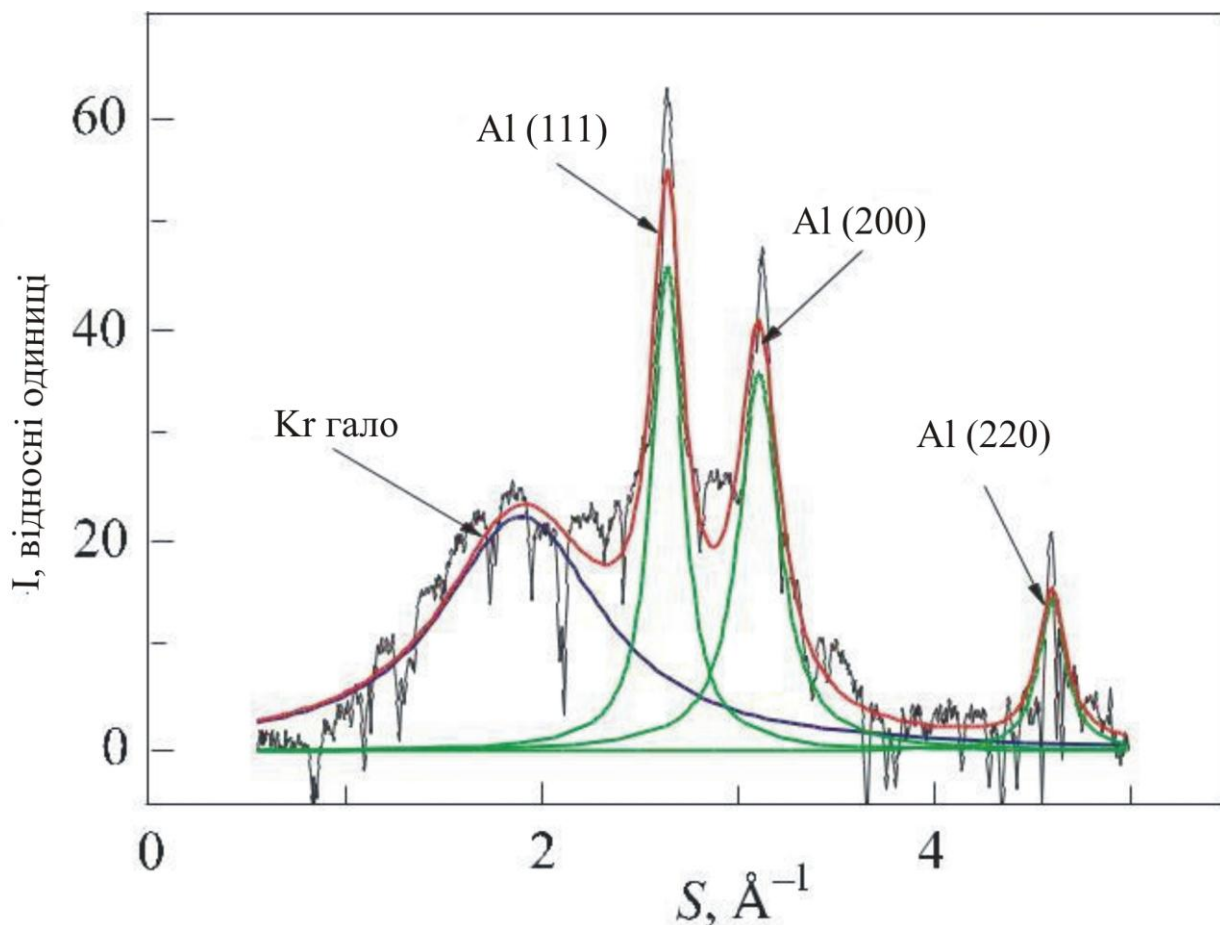


Рис. 6.7. Дифрактограма при конденсації еквімолярної переохолодженої газової суміші Ar – Kr,  $T_k = 20$  К, нагрітої від 20 до 33 К, на алюмінієвій підкладці.

Нагрів призводив до перетворень, які були ідентичними як для переохолоджених зразків, які отримано при 6 К, так і для 20 К. Таким чином, вищезгадане гало безпосередньо пов'язане з криптоном, що міститься в попередньо охолодженій газовій суміші. Така морфологія характерна для дисперсійно міцних сплавів. Утворення рідкоподібного стану спільно з кристалічними ГЦУ та ГЦК модифікаціями було зафіксовано [178] в вільних великих кластерах аргону, які допійовані криптоном. Нанорозмірні включення стають фактором, що визначає унікальні фізичні властивості цих нових матеріалів [170]. Наприклад, наноструктурні металічні матеріали, що

мають унікальні властивості на основі характерного структурного параметру мають широку сферу застосувань [179].

На рис. 6.8. об'єднано всі проведені дослідження зразків при різних температурах та показано, як гало змінюється з підвищенням температури (інтенсивності не пов'язані одна з одною). Температура приготування практично не впливала на положення і ширину ореолу (чорна, червона та синя криві на рис. 6.8.). Після видалення аргону шляхом нагрівання до 33 К, центр ореолу (найвища крива зеленого кольору) перемістився з положення  $S = 2,16 \text{ \AA}^{-1}$  до  $S = 1,97 \text{ \AA}^{-1}$ , тобто близько до значення піку ГЦК (111) від чистого криптону.

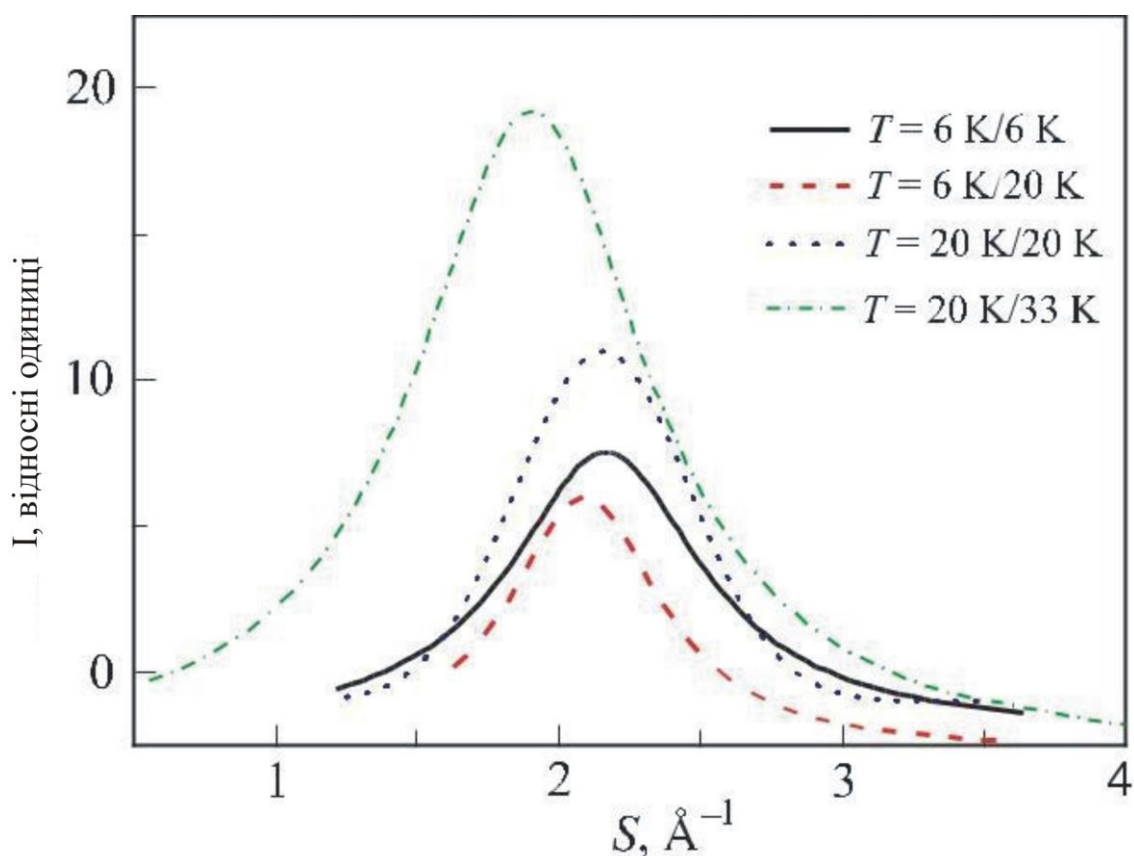


Рис. 6.8. Зміна криптонового гало зі зміною температури отримана при конденсації еквімолярної переохолодженої газової суміші Ar - Kr.

В наш час нанокристалічні матеріали та сплави знаходяться на стадії інтенсивних досліджень у всьому світі [180-186]. Дослідження наноструктурних сплавів є перспективними, що пов'язано з отриманням



унікальних властивостей (міцність, структура, нові фізичні характеристики) в реальних експлуатаційних умовах.

### **Висновки до розділу 6**

В дисертаційній роботі представлено розроблену методику приготування зразків, яка дала можливість отримати нанодисперсний сплав. Методом конденсації переохолодженої газової суміші отримано кріосплав Ar-Kr, структурні характеристики якого, кардинально відрізняються від регулярного сплаву.

Морфологія зразків, сформованих конденсацією переохолодженої еквімолярної газової суміші Ar - Kr при  $T = 6$  К, так і при 20 К на підкладки (Al та C) є поліфазна. Аналіз дифракційних картин свідчить, що зразки складаються з ГЦК фази аргону, ГЦУ формацій аргону, а також аморфної фази криптону.

Доведено, що зниження температури осаджуваної газової суміші призводить до превалювання зародкоутворення в газовому потоці та формуванні на підкладці нанодисперсного сплаву. Досліджувані зразки з незвичайною морфологією є перспективними модельними об'єктами вивчення дисперсійно-твердіючих сплавів, що пов'язано з їх унікальними властивостями (міцність, структура, нові фізичні характеристики) в реальних експлуатаційних умовах.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі узагальнено нові експериментально отримані результати низькотемпературних досліджень атомарно-атомарної (Ar - Kr), атомарно-молекулярної (N<sub>2</sub> - Kr) та молекулярно-молекулярної (CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>) сплавів у всій області взаємних концентрацій.

Достовірність результатів забезпечувалась апробованим для фізики твердого тіла експериментальним методом, обробкою експерименту на основі відомих теоретичних підходів, коректним врахуванням похибок вимірювань, відповідністю до результатів інших авторів. Теоретичний аналіз даних було проведено в рамках сучасної концепції фізики твердого тіла.

На завершення хотілося б відмітити положення, які слідують з узагальнення проміжних висновків, відповідають актуальності теми та були вперше отримані в даній роботі:

1. Вперше в Ar – Kr кріосплавах виявили і дослідили область розпаду в концентраційному інтервалі 50 - 70 мол % Ar, що є прямим структурним доказом обмеженої розчинності.
2. Отримано нові дані про структурні стани сплаву N<sub>2</sub> – Kr у всьому інтервалі взаємних концентрацій при T < 35,6 К. Вперше в системі N<sub>2</sub> – Kr виявлено двохфазна область ГЦК + ГЦУ в концентраційному інтервалі 58 - 89 мол. % Kr на основі проведеного повнопрофільного аналізу. Досліджено розвпорядкований вплив обертально-нейтрального домішку та розміру зерна на стан орієнтаційного порядку та розраховано коефіцієнт орієнтаційного порядку.
3. Отримано нові дані про області існування і формування N<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> сплаву. Вперше досліджена кінетика рекристалізаційних процесів в кріосплавах N<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub>, обумовлених відпалом. Встановлено, що в передплавильній області фазової діаграми в інтервалі 25 - 45 мол. % CH<sub>4</sub> формується ГЦУ структуру подібну до β - N<sub>2</sub>, а для зразків 55 - 75 мол. % CH<sub>4</sub> - гратка відповідає ГЦУ структурі, яка подібна до ГЦУ CH<sub>4</sub>.

4. Апробація кластерної моделі показала, що вона коректно описує концентраційну залежність параметру ґратки в інтервалі 0-15 мол.% для атомарно-атомарних (Ar – Kr), атомарно-молекулярних (N<sub>2</sub> – Kr) та молекулярно-молекулярних розчинів (CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>).
5. Вперше розроблено методику формування нанокристалічного сплаву Ar – Kr з незвичною морфологією. Структура зразків була поліфазна та складалась з ГЦК фази аргону, ГЦУ формацій аргону, а також аморфної фази криптону. Доведено, що зниження температури газової суміші сприяє зародкоутворенню в газовому потоці.

Разом з тим, в дисертаційній роботі прогнозовано нові напрямки досліджень та наведено слабо досліджувані питання. В якості нових задач є дослідження впливу домішки на орієнтаційний порядок в молекулярних матрицях несиметричних молекул. Дані дослідження актуальні і дисертаційна робота є початком циклу експериментів.

Подяка

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити велику подяку науковому керівнику, к. ф. - м. н. Солодовнік А. О., за передачу великої кількості знань із експериментальної фізики твердого тіла та структурних досліджень, допомогу в формуванні задачі, наставництво та підтримку, чуйність, постійну увагу, розуміння та незмінно тепле ставлення на всіх етапах роботи у ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАН України.

Маю за честь подякувати член-кореспонденту НАН України, д. ф. - м. н. Стржемечному М. О., за неймовірне натхнення, настанови та участь в обговоренні результатів роботи.

Хочу подякувати керівнику відділу теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем ФТІНТ НАН України, д. ф. - м. н. Долбіну О. В., за досвідчені поради та підтримку в процесі роботи над дисертацією.

Дуже вдячна д. ф. - м. н. Багацькому М. І., та к. ф. - м. н. Данчуку В. В. за обговорення роботи та поради при написанні тексту дисертації.

Окрема вдячність всім працівникам відділу теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем ФТІНТ НАН України за постійну підтримку, допомогу, доброзичливе ставлення та дружню робочу атмосферу.

Не можу не згадати словами вдячності співробітників відділу структурних досліджень твердих тіл при низьких температурах за експериментальну школу та знайомство зі світом науки. У цьому колективі відбувалося моє становлення як науковця.

А також щиро дякую моїй родині за терпіння та підтримку як при тривалих дослідженнях, так і при оформленні результатів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Б.И. Веркин и А.Ф. Прихотько, *Криокристаллы*, Наукова Думка, Киев, (1983).
2. V.G.Manzhelii, Yu.A.Freiman, *Physics of cryocrystals*, New York: AIP Press, (1997).
3. M.L. Klein and J.A. Venables (eds.), *Rare Gas Solids*, Academic Press, London, (1976) Vol. 1; (1977) Vol. 2.
4. Ч. Роудз, *Экцимерные лазеры*, пер. с англ., Москва, (1981).
5. M. Buie et al. *Methane map for Pluto based on mutual events. Bull Am AstronSoc*, **21**, 985 (1989).
6. D. Cruikshank et al. Volatiles on Triton: the infrared spectral evidence. *Icarus*, 74, 413 (1988).
7. O. Kirichek , A.J. Church, M.G. Thomas, D. Cowdery, S.D. Higgins, M.P. Dudman, Z.A. Bowden, *Cryogenics* **52**, 325 (2012).
8. S. Ansell et al. *Improved performance from the TS2 decoupled moderator. Proc. of ICANS-XVII*, **VII**, 660, (2003).
9. M.T. Nguyen, *Coord. Chem. Rev* **244** (1–2), 93 ,(2003).
10. M.I.Eremets, I.A.Trojan, A.G.Gavriliuk, S.A. Medvedev *Synthesis of High-Nitrogen Energetic Material, in: Static Compression of Energetic Materials*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2008).
11. V.E. Zarko Prevention of Hazardous Fires and Explosions, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. **46**, 121 (2010)
- 12.M.I. Eremets et al., *Nature Materials* **3**, 558 (2004).
- 13.A. K. McMahan, R.LeSar, *Phys. Rev. Lett.* **54**,1929 (1985).
- 14.K.Ghandi, Y.Miyake *Muon interaction with matter, in: Charge Particle and Photon Interaction with Matter: Recent advances, applications and interfaces*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 1064, (2011)
- 15.H. Niino, T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, *Appl. Surf. Sci* **197**, 67 (2002).
- 16.E.I. Grigoriev., L.I. Trakhtenberg *Radiation-Chemical Processes in Solid Phase: Theory and Application*, CRC Press, Boca Raton (1996).

17. А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик**, *ФНТ* **45** (12), 1531 (2019).
18. А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик**, *ФНТ* **45** (5), 637 (2019).
19. А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик**, М.И. Багацкий, *ФНТ* **43** (12), 1754 (2017).
20. V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, **N.S. Mysko**, and M.A. Strzhemechny, *Low Temp. Phys.* **41** (6), 546 (2015).
21. А.А. Solodovnik, V.V. Danchuk, and **N.S. Mysko**, *Low Temp. Phys.* **39** (5), 586 (2013).
22. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ” STRUCTURAL STUDIES OF CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-Kr, Ar-Kr CRYOALLOYS ” in *Book of Abstracts 10th Int. Conf. for Young Scientists & Professionals “Low Temperature Physics”*, 2019, Kharkiv, Ukraine, p. 91.
23. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ” Orientational order in N<sub>2</sub>-Kr condensed films ” in *Book of Abstracts 5th International Conference “Nanotechnologies”*, 2018, Tbilisi, Georgia, p. 138.
24. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ” The orientational order and morphology of N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> solid solutions. Cluster approach.” in *Book of Abstracts 6th International Symposium “Optics & its Applications” (OPTICS – 2018)*, Trento, Italy, p. 46.
25. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ” Structural study of solid CH<sub>4</sub> doped N<sub>2</sub>.” in *Book of Abstracts OPTO 2017*, Warsaw, Poland, p. 61
26. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, “Structural study of N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> alloys. Cluster model.” in *Book of Abstracts “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016)*”, Lviv, Ukraine, p. 399.
27. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, “STRUCTURE OF SOLID  $\alpha$  – NITROGEN DOPED METHANE” in *Book of Abstracts 11 Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals “CC-2016”*, Turku, Finland, p. 70.
28. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, “Electron diffraction studies of solid mixtures CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>” in *Book of Abstracts 4th International Symposium*

- “*Optics & its Applications*” (*OPTICS – 2016*), Yerevan – Ashtarak, Armenia, p. 123.
29. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny, “The structure and morphology of the equimolar alloy Ar – Kr.” в *Матеріали XII Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, 2015, Харків, Україна, с. 26.
30. V.V. Danchuk, **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny “THEED STUDY OF Ar – Kr EQUIMOLAR ALLOY MORPHOLOGY” in *Book of Abstracts 10 Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals "CC-2014"*, Almaty, Kazakhstan, p. 60.
31. **N.S. Mysko**, V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny «STRUCTURAL STUDY OF THE FORMATION OF BINARY CRYOALLOYS” in *Book of Abstracts 5th Int. Conf. for Young Scientists “Low Temperature Physics”*, 2014, Kharkiv, Ukraine, p. 123.
32. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, “Кластерна модель розчинів молекулярних кристалів з інертними газами” в *Матеріали Міжн. наук. конф. "НАНСИС - 2013"*, Київ, Україна, с. 146.
33. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, “ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ БІНАРНИХ КРІОСПЛАВІВ АЗОТ – ІНЕРТНІ ГАЗИ.” in *Book of Abstracts Int. Conf. of Young Scientists and Post-Graduates IEP - 2013*, Uzhhorod, Ukraine, p. 152.
34. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, “СТРУКТУРА СЛАБКИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ КРІОКРИСТАЛІВ АЗОТ – ІНЕРТНІ ГАЗИ. КЛАСТЕРНА МОДЕЛЬ” in *Book of Abstracts Int. Conf. of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013*, Lviv, Ukraine, p. A19.
35. W. Press, *J. Chem. Phys.* **56**, 2597 (1972)
36. В.С. Каган, Б.Г. Лазарев, Р.Ф. Булатова, *ЖЭТФ*, **40**, 29 (1961).
37. P. Simon, C. Simon, *Z. Phys*, **24**, 160 (1924).

38. O.G. Peterson, D.N. Batchelder, R. D. Simmons, *J. Appl. Phys*, **36**, 2682 (1965).
39. C.S. Barret, L. Meyer, *J. Chem. Phys*, **41**, 1078 (1964).
40. Дж. Гиршфельдер, И. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и гидкостей. Издательство иностр литературы, Москва (1961).
41. J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, **A 106**, 463 (1924).
42. G.J. Tatlock, *Solid gases*, Ultramicroscopy North-Holland Publishing Company (1982).
43. С. И. Коваленко, Н. Н. Багров, *ФТТ* **10**, 3032 (1967).
44. C. S. Barrett, P. Haasen, *J. Chem. Phys* **40**, 2744 (1964).
45. C.S. Barrett, L.-J. Meyer, *J. Chem. Phys* **42**, 107 (1965).
46. W. Hagele, W. Probst, K. Dellian, J. Hingsammerund E. Lüscher, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 419 (1971).
47. C.S. Barrett, L.-J. Meyer, *J. Chem. Phys.* **43**, 3502 (1965).
48. L. Meyer, *Adv. Chem. Phys.* **16** (3), 343 (1969).
49. B.W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3263 (1991).
50. A. E. Curzon, A. T. Pawlowicz, *Proceedings of the Physical Society* **85**, (1965).
51. H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, and S. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4552 (2001).
52. D. Errandonea, B. Schwager, R. Boehler, and M. Ross, *Phys. Rev. B* **65**, 214110 (2002).
53. D. Errandonea, R. Boehler, S. Japel, M. Mezouar, and L.R. Bendsdetti, *Phys. Rev. B* **73**, 092106 (2006).
54. Yu.A. Freiman, A.F. Goncharov, S.M. Tretyak, A. Grechmev, J.S. Tse, D. Errandonea, H.-K. Mao, and R.H. Hemley, *Phys. Rev. B* **78**, 014301 (2008).
55. А.Г. Данильченко, С. И. Коваленко, А. П. Конотоп, В. Н. Самоваров *ФНТ* **40** (12), 1391 (2014) [*Low Temp Phys* **40**, 1083 (2014)].
56. Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва (1949).



57. J.C. McLennan, W. G. Plummer, *Phil. Mag.* **7**, 761 (1929).
58. H.H. Mooy, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden.*, **213d**, (1931).
59. A. Schallarnach, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A171**, 569 (1939).
60. R. E. Stoner, Ph.D. thesis, Purdue University, (1966).
61. J. Herczeg and R. Stoner, *J. Chem. Phys.* **54**, 2284 (1971)
62. H.M. James and T.A. Keeman, *J. Chem. Phys.* **31**, 12 (1959).
63. K. Clusius, *Z. Phys. Chem.* **3**, 41 (1929).
64. J.H. Colwell, E.K. Gill, J.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **39** (2), 635 (1963).
65. A.A. Thiele, W.M. Whitney, C.E. Chase, *Ultrasonic propagation in solid methane, Proc. 9th Inter. Conf. on Low Temp Phys.* Columbus, Ohio: Plenum press. **Part B 4**, 1122 (1965).
66. В.Г. Манжелей, А.М. Толкачев, В.Г. Гаврилко, *Физика конденсированного состояния* **11**, 41 (1968).
67. П. А. Безуглый, *Физика конденсированного состояния* **11**, 91 (1968).
68. T. Kihara and K. Sakai, *Acta Crystallogr.* **A 34**, 326 (1978).
69. K. Olszewski, *Compt. r.* **99**, 133 (1884).
70. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4х т.*, Наука, Москва, 496 (1978) т 1.
71. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4х т.*, Наука, Москва, 440 (1978) т 2.
72. J.A. Venables, *Philos. Mag.* **21**, 147 (1970).
73. L.H. Bolz, M.E. Boyd, F.A. Mayer, and H.S. Peizer, *Acta Crystallogr.* **12**, 247 (1959).
74. T.A. Scott, *Solid and Liquid Nitrogen PHYSICS REPORTS (Section C of Physics Letters)* **27** (3), NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY (1976).
75. A. F. Schuch, R. L. Milla, *J. Chem. Phys.* **52**, 6000 (1970).
76. M. Ruhemann, *Z. Physik*, **76**, 368 (1932).

77. E. M. Horl, L. Marton, *Acta Crystallograph.* **14**, 11 (1961).
78. L. Vegard, *Z. Phys.* **58**, 497 (1929).
79. T. H. Jordan, H. W. Smith, W. E. Streib, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **41** (3), 756 (1964).
80. M. Brith, A. Ron. O. Schneep, *J. Chem. Phys.* **51**, 1318 (1969).
81. J. E. Cagill, G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **51**, 1324 (1969).
82. D. A. Goodings, M. Henkelman. Can, *J. Phys.* **49**, 2898 (1971).
83. J. A. Venables, C. A. English, *Acta Crystallogr* **B30** (4), 929 (1974).
84. И. Н. Крупский, А. И. Прохвятилов, А. А. Эренбург, ФНТ 1 (3), 359 (1975).
85. А. А. Солодовник, Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.09 (1985).
86. N. Bochorishvili, N. Chikhradze, E. Mataradze, I. Akhvlediani, M. Chikhradze, et al., *Procedia Earth and Planetary Science* **15**, 720 (2015).
87. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular Solutions*, Hardcover, Import (1962).
88. E. A. Guggenheim, *Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys*, Oxford, Clarendon Press, (1952).
89. J. HILDEBRAND, *Nature* **168**, 868 (1951).
90. L. Vegard. *Zeitschrift für Physik* **5** (17), (1921).
91. L. VEGARDL, and H Z. DALE, *Kristallogr.*, 67, 148 (1928).
92. I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, Amsterdam (1957).
93. А. И. Китайгородский, *Условия образования твердых растворов органических веществ*. - ДАН СССР 113, 604 (1957).
94. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Издательство 2е переведено с английского, Москва (1963).
95. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, Наука, Москва (1972).
96. А. И. Китайгородский, *Условия растворимости органических веществ в твердом состоянии*, ЖСХ, (1960).

97. W. Hume-Rothery, R. E. Smallman, and C.W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys*, The Metals and Metallurgy Trust, London, (1969).
98. V.A. Slusarev, Yu.A. Freiman, I.N. Krupskii, I.A. Burakhovich, *Phys. status solidi (b)* **54** (2), 745 (1972).
99. В.В. Данчук, А.А. Солодовник, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **36** (3), 321. 2010 [*Low Temp. Phys.* **36**, 254 (2010)].
100. L. Pauling, *Phys. Rev.* **36**, 430 (1930).
101. J. Frenkel, *Acta physicochem. URSS*, **11** (1), 23 (1935).
102. R.H. Fowler, *Proc. Roy. Soc. London A.* **149** (1), 1 (1935).
103. Я. Френкель, *ЖЭТФ* **9** (6), 902 (1936).
104. T.S. Chang, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **33**, 524 (1937).
105. J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **8**, 205 (1940).
106. T.J. Kreiger and H.M. James, *J. Chem. Phys.* **22**, 796 (1954).
107. С.И. Коваленко, А.А. Солодовник, *ФНТ*, **18** (8), 889 (1992).
108. А.А. Solodovnik, М.А. Strzemechny, and S.I. Kovalenko Proceedings of the 21st International Conference on Low Temperature Physics, Prague, August 8-14, (1996).
109. М.А. Стржемечный, А.А. Солодовник, С. И. Коваленко, *ФНТ* **24** (9), 889 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 669 (1998)].
110. R. Heastie, *Proc. Phys. Soc.* **73**, 490 (1959).
111. B.F. Figgins, *Proc. Phys. Soc.* **72**, 732 (1960).
112. B. E. Fender, G.D. Halsey, *J. Chem. Phys.* **42**, 127 (1965).
113. A.E. Curzon and A.J. Mascall, *J. Phys. C* **2**, 220 (1969).
114. S.I. Kovalenko, E.I. Indan, and A.A. Khudoteplaya, *Phys. Status Solidi A* **13**, 235 (1972).
115. H.M. Gilder, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2233 (1988).
116. M. V. Bobetic and J. A. Barker, *Phys. Rev B* **28**, 7317 (1983).
117. J. Friedel, *Philos. Mag.* **46**, 514 (1955).
118. М.И. Багацкий, Е. С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **18** (8), 894 (1992).

119. С.И. Коваленко, И.Н. Крупский, А.А. Солодовник, *ФНТ* **7** (11), 1445 (1981).
120. А.И. Прохвятилов, Л.Д. Янцевич, *ФНТ* **10**, 517 (1984).
121. М.И. Багацкий, В. Г. Манжелий, П.И. Муромцев, И.Я. Минчина, *ФНТ* **18**, 37 (1992).
122. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrillo, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryo-crystals*, Begell House, inc., New York (1998)].
123. E. Pisarska, P. Stachowiak, and A. Jezowski, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 768 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 587 (2007)].
124. I.Ya. Minchina, V.G. Manzhelii, M.I. Bagatskii, O.V. Sklyar, D.A. Mashchenko, and M.A. Pokhodenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 773 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 568 (2001)].
125. М.Ф. Федорова, *ЖЭТФ* **8**, 425 (1938).
126. M. Fedorova, *Acta Physicochem. USSR* **10**, 539 (1939).
127. М.Н. Omar, Z. Dokoupil, and Miss H.G. Schroton, *Physica* **28**, 309 (1962).
128. D. Connolley, T. Milbrodt, and R. Stoner, *J. Chem. Phys.* **73**, 5388 (1980).
129. А.И. Прохвятилов, Л.Д. Янцевич, *ФНТ* **9**, 185 (1983) [*Low Temp. Phys.* **9**, 94 (1983)].
130. M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin, M. S. Barabashko, B. Sundqvist, *ФНТ* **40** (8), 873 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 678 (2014)].
131. M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, M. S. Barabashko, A. V. Dolbin and B. Sundqvist, *ФНТ* **41** (8), 812 (2015).
132. Б. К. Вайнштен, *Структурная электронография*, ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР, Москва (1956).
133. Ю. К. Егоров-Тисменко, Г. П. Литвинская, Ю. Г. Загальска, *Кристаллография*, Издательство МГУ, Москва (1992).

134. Г.Шимель, *Методика электронной микроскопии*, Издательство Мир, Москва, (1972).
135. С.И. Коваленко, В.А. Годованный, *ПТЭ* **2**, 235 (1967).
136. Ю.Г. Фролов, *Курс коллоидной химии*, Химия, Москва (1982).
137. A. Guinier, *Theorie et Technique de la Radiocristallo-Graphie*, Dunod, Paris (1956).
138. N. F. M. Henry and K. Lonsdale, *International tables for X-ray Crystallography*, the Kynoch press, Birmingham, England (1952).
139. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей*, Издательство МГУ, Москва, (1978).
140. A.K. Singh (ed.), *Advanced X-ray Techniques in Research And Industries*, Ios Pr Inc, (2005).
141. M. A. Krivoglaz, *Theory of Scattering of X-rays and Thermal Neutrons by Real Crystals*, Nauka, Moscow (1967) [in Russian].
142. L. I. Mirkin, *Handbook on X-ray Analysis of Polycrystals*, GIFML, Moscow (1961) [in Russian].
143. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов*, Изд. Физ.-мат. литературы, Москва, (1961).
144. Б.К. Вайнштейн, *Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии*, Наука, Москва (1979).
145. R.A.Young, *The Rietveld Method International union of Crystallography*, Oxford University Press, New York, (1995).
146. P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918).
147. A. Guinier, *Theorie et Technique de la Radiocristallo-Graphie*, Dunod, Paris (1956).
148. G. K. Williamson, W. H., *Acta Metall.* **1**,22 (1953).
149. М.А. Кривоглаз *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах*, Наукова думка, Киев, (1983).

150. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, Рентгенографический и электроннооптический анализ, Издательство Металлургия, Москва (1970).
151. D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens and B. H. Toby *J. Appl. Cryst.* **37**, 911 (2004).
152. R. L. Snyder, J. Fiala, and H. J. Bunge, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, International Union of Crystallography*, Oxford University Press, New York (1999).
153. V.A. Drits, C. Tchoubar, *X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures*, Springer Verlag, Berlin (1990).
154. D. W. Pashley, M. S. Stowell, *Phil Mag*, **8**, 1605 (1963).
155. О.П. Максимкин, *Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов*, Алматы (2010).
156. Г. Шиммель *Методика Электронной микроскопии*, Мир, Москва (1972).
157. С.И. Коваленко, Н.Н. Багров, *ФТТ* **11**, 2724 (1969).
158. Yu.F. Komnik, *ФТТ* **6**, 873 (1964).
159. J.L. Barrat, M. Baus, J.P. Hansen, *Phys Rev Letters* **56**, 1063 (1986).
160. J.L. Barrat, J.P. Hansen, *Physics Today* **56** (2005).
161. W. B. Streett and J. L. E. Hill, *J. Chem. Phys.* **54**, 5088 (1971).
162. J. F. Jarvis, H. Meyer, D. Ramm, *Phys. Rev.* **178**, 1461 (1969).
163. А.С. Быкова, А.В. Цыганков, Е.А. Посохов, *Химия: учеб.-метод. Пособ*, НТУ «ХПИ», Харьков (2017).
164. S. MADERS, H. WIDMERH, F. M.D'HEURLE, and A. S. NOVICKA, *Appl. Phys. Lett.* **3** (1963).
165. S. Mader, A. S. Nowick and H. Widmer, *Acta Metall.* **15** (1967).
166. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Low Temp Phys* **34**, 966 (2008) [*ФНТ* **34** (11), 1220 (2008)].
167. L. Meyer, C.S. Barrett, P. Haasen, *J. Chem.Phys.* **40**, 2744 (1964).

168. А. П. Бродянский, М. А. Стржеменский, *ФНТ* **16**, 367 (1990).
169. D.L. Losee and R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **172**, 944 (1968).
170. A.I. Gusev, *Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies, FizMatLit*, Moscow (2005).
171. S.V. Tsybula and S.V. Cherepanova, *Introduction to the Structure Analysis of Nanocrystals*, Novosibirsk University Publishers (2008).
172. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **1**(1), 1 (1992).
173. R. W. Siegel, *Nanostruct. Mater.* **3** (1–6), 1 (1993).
174. И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик, *Ультрадисперсные металл-ческие среды*, Атомиздат, Москва (1977).
175. Л. Н. Лариков, *Металлофизика*, **14**(7), 3 (1992).
176. Л. Н. Лариков, *Металлофиз и новейшие технол.*, **17** (9), (1995).
177. A.A. Solodovnik and V.V. Danchuk, *Fiz Nizk Temp* **29** (9/10), 1041 (2003).
178. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Low Temp Phys* **34**, 1030 (2008) [ *ФНТ* **34** (12), 1308 (2008)].
179. С. В. Шевченко, Н. Н. Стеценко, *Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met.* **5**, 219 (2004).
180. C. Frommen and H. Rosner, *Materials Letters* **58** (1–2), 123 (2004).
181. N. Ono, R. Novak, and S. Miura, *Materials Letters* **58** (1–2), 39 (2004).
182. G. He, W. Loser, and J. Eckert, *Scripta Mater.* **50** (1), 7 (2004).
183. J. Tian, Z. Han, Q. Lai, X. Yu, G. Li, and M. Gu, *Surface and Coating Tech.* **176** (3), 267 (2004).
184. V. A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, and I. K. Zasimchuk, *Scripta Mater.* **50** (2), 225 (2004).
185. В. В. Скороход *Наноструктурные материалы*, Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины: Киев: (2002).
186. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrillo, and A. P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, inc., New York (1998).

## ДОДАТОК А.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Структурные превращения в сплавах  $N_2$ –Kr. / А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик** // Физика Низких Температур: Том 45, Выпуск 12 (Декабрь 2019), с. 1531-1537.
2. Структура и свойства твердых растворов Ar–Kr. / А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик** // Физика Низких Температур: Том 45, Выпуск 5 (Май 2019), с. 637-643
3. Структура криосплавов  $N_2$ – $CH_4$ . / А.А. Солодовник, **Н.С. Мисько-Крутик**, М.И. Багацкий // Физика Низких Температур: Том 43, Выпуск 12 (Декабрь 2017), с. 1754-1760
4. Unusual morphology of equimolar Ar-Kr alloys. / V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, **N.S. Mysko**, and M.A. Strzhemechny // J. Low Temp. Phys., vol. 41, no. 6, (2015) P. 546-551.
5. Cluster approach to formation of nitrogen–rare gas cryoalloys. / А.А. Solodovnik, V.V. Danchuk, and **N.S. Mysko** // J. Low Temp. Phys., vol. 39, no. 5, (2013) P. 586-590.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ” STRUCTURAL STUDIES OF  $CH_4$ - $N_2$ ,  $N_2$ -Kr, Ar-Kr CRYOALLOYS ” in *Book of Abstracts 10th Int. Conf. for Young Scientists & Professionals “Low Temperature Physics”*, 2019, Kharkiv, Ukraine, p. 91.
2. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ”Orientational order in  $N_2$ -Kr condensed films” in *Book of Abstracts 5th International Conference “Nanotechnologies”*, 2018, Tbilisi, Georgia, p. 138.
3. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, ”The orientational order and morphology of  $N_2$ - $CH_4$  solid solutions. Cluster approach.” in *Book of*



- Abstracts 6th International Symposium "Optics & its Applications" (OPTICS – 2018)*, Trento, Italy, p. 46.
4. **N. S. Mysko-Krutik**, A. A. Solodovnik, "Structural study of solid CH<sub>4</sub> doped N<sub>2</sub>." in *Book of Abstracts OPTO 2017*, Warsaw, Poland, p. 61
  5. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, "Structural study of N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> alloys. Cluster model." in *Book of Abstracts "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2016)*", Lviv, Ukraine, p. 399.
  6. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, "STRUCTURE OF SOLID  $\alpha$  – NITROGEN DOPED METHANE" in *Book of Abstracts 11 Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals "CC-2016"*, Turku, Finland, p. 70.
  7. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, "Electron diffraction studies of solid mixtures CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>" in *Book of Abstracts 4th International Symposium "Optics & its Applications" (OPTICS – 2016)*, Yerevan – Ashtarak, Armenia, p. 123.
  8. **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny, "The structure and morphology of the equimolar alloy Ar – Kr." в *Матеріали XII Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, 2015, Харків, Україна, с. 26.
  9. V.V. Danchuk, **N.S. Mysko**, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny "THEED STUDY OF Ar – Kr EQUIMOLAR ALLOY MORPHOLOGY" in *Book of Abstracts 10 Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals "CC-2014"*, Almaty, Kazakhstan, p. 60.
  10. **N.S. Mysko**, V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, M.A. Strzhemechny "Structural Study of Ar – Kr equimolar alloy morphology" in *Book of Abstracts 5th Int. Conf. for Young Scientists "Low Temperature Physics"*, 2014, Kharkiv, Ukraine, p. 123.
  11. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, "Кластерна модель розчинів молекулярних кристалів з інертними газами" в *Матеріали Міжн. наук. конф. "НАНСИС - 2013"*, Київ, Україна, с. 146.
  12. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, "Електронографічне дослідження бінарних кріосплавів азот – інертні газы." in *Book of*

*Abstracts Int. Conf. of Young Scientists and Post-Graduates IEP-2013*, Uzhhorod, Ukraine, p. 152.

13. **Н.С. Мисько**, В.В. Данчук, А.А. Солодовнік, “СТРУКТУРА СЛАБКИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ КРІОКРИСТАЛІВ АЗОТ – ІНЕРТНІ ГАЗИ. КЛАСТЕРНА МОДЕЛЬ” in Book of Abstracts Int. Conf. of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013, Lviv, Ukraine, p. A19.

*Відомості про апробацію результатів дисертації*

- X International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics- 2019» (м. Харків, Україна, 3-7 червня 2019 р.), усна доповідь.
- 5th International Conference “Nanotechnologies”, (Tbilisi, Georgia, 19-22 November 2018), постерная доповідь.
- 6th International Symposium “Optics & its Applications” (OPTICS – 2018), (Trento, Italy, 18-23 February 2018), усна доповідь.
- International conference for students and young researchers OPTO 2017, (Warsaw, Poland 4-8 July 2017), усна доповідь.
- Міжнародній науково-практична конференція “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016)" (м. Львів, Україна, 24-27 серпня 2016 р.), постерная доповідь.
- 11th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals «CC 2016» (Turku, Finland, 18-24 August 2016), усна доповідь.
- 4th International Symposium “Optics & its Applications” (OPTICS – 2016) (Yerevan – Ashtarak, Armenia, 22-25 July 2016), постерная доповідь.
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» 2015 (м. Харків, Україна, 1–4 грудня 2015 р.), постерная доповідь.
- 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals «CC 2014» (Almaty, Kazakhstan, August 31- September 8 2014), постерная доповідь.

- V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (м. Харків, Україна, 2-6 червня 2014 р.), постерна доповідь.
- Міжнародна наукова конференція "НАНСИС - 2013" (м. Київ, Україна, 19-22 листопада 2013 р.), постерна доповідь.
- Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів «ІЕФ 2013» (м. Ужгород, Україна, 20-23 травня 2013 р.), усна доповідь.
- International Conference of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013 (м. Львів, Україна, 15-17 травня 2013 р.), усна доповідь.