

Структура криосплавов N_2-CH_4

А.А. Солодовник, Н.С. Мисько-Крутик, М.И. Багацкий

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

Статья поступила в редакцию 6 марта 2017 г., после переработки 6 июня 2017 г.,
опубликована онлайн 25 октября 2017 г.

С использованием трансмиссионной электронографии исследована структура сплавов N_2-CH_4 во всей области взаимных концентраций. Образцы готовились *in situ* осаждением газообразной смеси на алюминиевую и углеродную подложки при температурах 19 и 5 К. Определены области растворимости и структура растворов. Предельные растворимости компонентов составляют: метана в кристалле азота меньше 6 мол.%, азота в твердом метане меньше 35 мол.%. Для малых концентраций компонентов в растворах проведен анализ зависимости параметра решетки от состава в рамках трехкластерной модели. Исследовано влияние примесных молекул CH_4 на ориентационное упорядочение молекул N_2 в растворах.

З використанням трансмісійної електронографії досліджено структуру сплавів N_2-CH_4 в усій області взаємних концентрацій. Зразки готувались *in situ* осадженням газоподібної суміші на алюмінієву та вуглецеву підкладки при температурах 19 та 5 К. Визначено області розчинності та структура розчинів. Граничні розчинності компонентів становлять: метану в кристалі азоту менше 6 мол.%, азоту в твердому метані менше 35 мол.%. Для малих концентрацій компонентів в розчинах проведено аналіз залежності параметру ґратки від складу в рамках трьохкластерної моделі. Досліджено вплив домішкових молекул CH_4 на орієнтаційне впорядкування молекул N_2 в розчинах.

PACS: 78.55.Kz Твердые органические материалы;
61.05.J– Электронная дифракция и рассеяние;
81.30.Vx Фазовые диаграммы металлов, сплавов и окислов.

Ключевые слова: криосплавы, электронная дифракция, кластерное приближение.

Введение

Интерес к физическим свойствам CH_4-N_2 сплавов обусловлен рядом обстоятельств. В первую очередь следует отметить, что исходными компонентами являются молекулярные кристаллы азот и метан, которые относятся к фундаментальным твердым веществам [1]. Несмотря на кажущуюся простоту строения кристаллов, с этими объектами связано изучение сложных физических явлений, таких как: фазовые переходы, процессы конверсии, молекулярные стекла, вращательные состояния молекул в решетке [2,3], а также проблемы астрофизики. Твердые азот и метан являются распространенными веществами на планетах Солнечной системы.

Кристаллическая решетка твердого азота, образованная линейными молекулами, соответствует ГЦК решет-

ке с упорядоченным расположением молекул вдоль пространственных диагоналей куба (группа симметрии $Pa\bar{3}$) при равновесной упругости пара и температурах ниже 35,6 К [4,5]. Тетрагональные молекулы метана формируют кубическую структуру, октуполь-октупольное взаимодействие между молекулами приводит к неполному ориентационному порядку ниже температуры 20,4 К и равновесной упругости пара [6]. Выше температуры фазового перехода все молекулы ориентационно разупорядочены в узлах ГЦК решетки. В низкотемпературной и высокотемпературной фазах поведение молекул CH_4 относительно трансляционных степеней свободы демонстрирует тенденцию приближения к «сферической» симметрии [7]. При исследовании диаграммы плавления Федоровой [8,9] была установлена линия ликвидуса и эвтектический тип диаграммы. Впоследствии, по данным измерения термограмм, упругости пара и тепло-

емкости [10], диаграмма Федоровой, в основных чертах, была подтверждена и определена ограниченная растворимость компонентов в системе N_2-CH_4 . Величина предельной растворимости азота в матрице метана достигала 35 мол.% при 62 К. Результаты структурных исследований твердых смесей N_2-CH_4 , полученные двумя авторскими коллективами [11,12], противоречивы. Согласно данным рентгенографического исследования сплавов N_2-CH_4 при температурах ниже точки фазового перехода в азоте (35,6 К) [11] существует неограниченная растворимость, и структура растворов соответствует ГЦК фазе. Выше температуры 35,6 К, и вплоть до температуры плавления, ГПУ модификация наблюдалась в образцах состава 80 мол.% N_2 . Предполагаемая авторами область существования ГПУ фазы составляет 70–100 мол.% N_2 . Смесью ГЦК + ГПУ фаз наблюдалась в концентрационной области 50–70 мол.% N_2 . Более полное рентгеноструктурное исследование системы N_2-CH_4 выполнено в работе [12], результаты которой существенно расходятся с предшествующими данными [11]. Согласно [12], в низкотемпературной области ($T < 35,6$ К) величины концентраций предельных растворимостей компонентов составили для метана в азоте 1–2 мол.%, а для азота в метане 3–4 мол.%. Указанные концентрации были оценены по разности величин молярных объемов твердых смесей и чистых компонентов. Малые предельные растворимости компонентов объяснить довольно трудно, поскольку твердые азот и метан обладают подобными кристаллографическими структурами (кубическая решетка), а их параметры решетки (3,3%) мало отличаются. С одной стороны, такие структурные характеристики компонентов могут приводить к ограниченной растворимости, с другой стороны, различие в размерах и форме молекул, в характере сил межмолекулярного взаимодействия не позволяют предположить полную растворимость. Расхождение результатов структурных работ может быть связано с методиками приготовления твердых смесей. Однозначно ответить на возникшие вопросы позволили бы прямые структурные исследования. В задачу представленной работы входило изучение влияния примесей на ориентационное упорядочение в матрице, а также применимости новых подходов в теории растворов таких, как кластерное приближение [13]. Дальний ориентационный порядок (квадрупольный или октупольный) в низкотемпературных фазах твердого азота или метана изменяется при допировании примесями. Кластерная модель для сплавов с малым содержанием одного из компонентов является развитием теории твердого раствора [14,15], и ее апробация на новых молекулярных системах представляет большой интерес.

Бинарные твердые смеси простых молекул с инертными газами хорошо изучены [1,16,17]. В настоящее время интерес экспериментаторов связан с исследованием систем, в которых обе компоненты молекулярные.

Методика эксперимента

Структурное исследование криосплавов N_2-CH_4 было проведено методом трансмиссионной электронографии (ТНЕЕД) с использованием гелиевого криостата в температурном интервале 5–44 К.

Известно, что расхождения данных о фазовых диаграммах могут быть обусловлены различиями в методиках приготовления твердых растворов. В работах [11,12] твердые образцы готовились осаждением газообразных смесей на подложки, но имелись свои особенности. Авторы работы [11] получали образец в два этапа. Вначале газообразную смесь конденсировали в стальной баллон. Затем образец плавил и газовую смесь конденсировали в емкость из майлара. Образец, полученный указанным методом, может быть неоднородным по составу. В рентгеновских исследованиях [12] поликристаллические образцы готовили осаждением газовой смеси на медную подложку при гелиевой температуре ($T = 5$ К). Приготовленные при 5 К твердые смеси высокодисперсные и неравновесные. Авторы работы [12] проводили отжиг образцов при температуре 30 К в течение 1,5–2 часов. Длительный отжиг может приводить не только к укрупнению зерен, но и к распаду метастабильных растворов. В связи с этим особое внимание в настоящей работе было уделено приготовлению образцов бинарных смесей заданного состава.

Образцы готовились *in situ* конденсацией газообразных смесей на двухкомпонентную подложку, состоящую из граничащих соприкасающихся пленок аморфного углерода и поликристаллического алюминия [15]. Пленка Al использовалась как внутренний эталон. Это обеспечивало высокую точность измерения параметра решетки с относительной погрешностью около 0,1%. В случае слабых, сильно размытых колец, относительная погрешность увеличивалась до 0,15%. Приготовление образцов на подложке аморфного углерода, не дававшей своей системы дифракционных максимумов, позволяло фиксировать все рефлексы конденсата и выполнять измерения интегральных интенсивностей с высокой точностью. Относительная ошибка измерений интенсивностей составляла 7–10%. Исследуемые газы, чистотой 99,99%, в необходимой пропорции смешивали в баллоне при комнатной температуре. Состав определяли по разности парциальных давлений компонентов. Давление газовой смеси в баллоне составляло 12 мм рт. ст. Погрешность определения концентрации смесей не превышала 0,1%. Газовые смеси конденсировались при температурах подложки 19 и 5 К. Погрешность в измерении температуры достигала $\pm 0,25$ К. Приготовление образцов происходило при условиях, которые обеспечивали соответствие концентрации компонентов конденсата и осаждавшейся газовой смеси. Этому способствовали следующие обстоятельства. Конденсация газовой смеси осуществлялась с малой скоростью око-

ло 10^{-4} см³/с, что исключало фракционирование молекул компонентов в потоке, а также изменение состава образца вследствие перегрева подложки. Достаточно низкие температуры подложки обеспечивали близость значений коэффициентов аккомодации к единице для компонентов смеси. Эффективная толщина образцов составляла 250–300 Å. При такой толщине образцов влияние размерных эффектов мало. Применявшийся режим электронографирования позволял устранить локальный разогрев образцов электронным пучком. Минимизация радиационного воздействия электронного пучка на образец обеспечивалась использованием цилиндра Фарадея, который перекрывал пучок электронов в процессе температурной стабилизации. Целью высокотемпературного препарирования (19 К) являлась реализация в образцах состояний, близких к равновесным. Электронограммы обрабатывались с использованием программных пакетов Image, Origin, MathCad.

Результаты

Твердые смеси N₂–CH₄, сформировавшиеся в результате осаждения при $T = 19$ К, представляли собой поликристаллические конденсаты. Электронограммы образцов с преобладающим содержанием азота не содержали признаков текстуры. Критерием отсутствия предпочтительной ориентации служило равномерное распределение интенсивностей вдоль дифракционных колец при повороте конденсата относительно оси, лежащей в его плоскости. На дифрактограммах образцов на основе метана иногда наблюдались следы текстуры. Анализ электронограмм показал, что во всем диапазоне составов твердые смеси имеют структуру кубической симметрии. ГЦК решетка соответствовала дифракционным картинам сплавов, богатых метаном. Дополнительных линий, не соответствующих кубической симметрии, не обнаружено. *Pa3* структура наблюдалась в области малых концентраций метана. С ростом содержания CH₄ (более 20 мол.%) внешний вид дифракционных картин менялся, расширялись пики, сверхструктурные отражения плохо регистрировались. В области 20–40 мол.% CH₄ геометрия электронограмм соответствовала кубической решетке со следами *Pa3*. Но надежно зарегистрировать две системы отражений или изменение формы линий не представилось возможным. В области концентраций с преобладанием метана на дифрактограммах присутствовала единая система отражений. Отсутствие проявлений двухфазности не всегда является доказательством формирования твердого раствора, так как это может быть обусловлено значительным различием в величинах атомных амплитуд рассеяния компонентов, а также близостью значений параметров решетки. Указанные условия не соблюдаются в исследуемой системе, поскольку параметры решетки исходных компонентов отличаются на 3,3%, а значения ам-

плитуд рассеяния углерода и азота практически одинаковы. Трудно судить о распаде по дифрактограммам и в случае выпадения одной из фаз в виде нановключений, что было обнаружено при исследовании системы CO₂–Kr [18]. В качестве критерия растворимости может быть использована зависимость параметра решетки твердых смесей от состава. Независимость параметра решетки от концентрации компонентов является одним из доказательств распада растворов.

Концентрационная зависимость параметра решетки $a(x)$ твердых смесей α -N₂–CH₄ приведена на рис. 1. Экспериментальные результаты: квадраты — температура измерений и конденсации газовых смесей равна 19 К; кружки — температура измерений и конденсации газовых смесей равна 5 К. Рассчитанные значения: пунктирная прямая — по правилу Вегарда, сплошная кривая — в приближении трехкластерной модели. Как видно на рис. 1, в сплавах на основе как азота, так и метана в интервале концентраций примесей 0–20 мол.% экспериментальные величины параметра решетки, измеренные при температурах 19 К (температура конденсации 19 К) и 5 К (температура конденсации 5 К), совпадают. Отметим, что приготовленные при температуре 5 К образцы формировали более высокодисперсный конденсат. В области 0–5 мол.% примесей зависимости параметра решетки от концентрации примесей близки к линейной и хорошо согласуются с рассчитанными величинами по правилу Вегарда и в приближении трехкластерной модели (см. текст ниже).

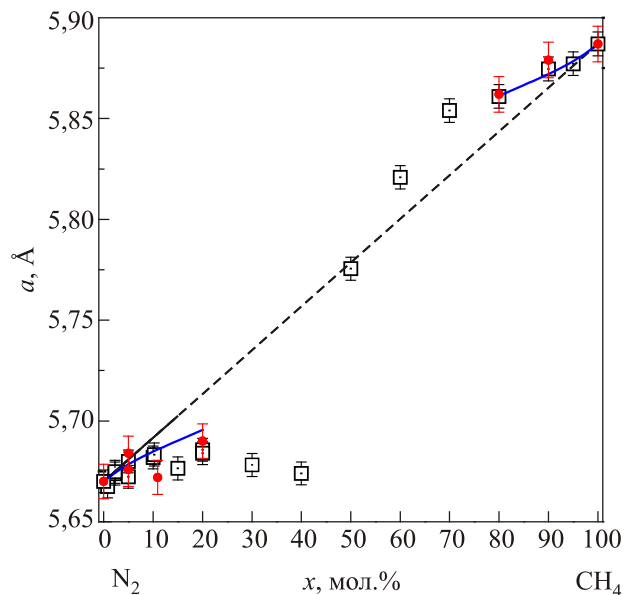


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Зависимость параметра решетки a твердых смесей N₂–CH₄, от концентрации метана x . Эксперимент: квадраты — температура измерений и конденсации газовой смеси равна 19 К; кружки — температура измерений и конденсации газовой смеси равна 5 К. Рассчитанные значения: пунктирная прямая — по правилу Вегарда; сплошная линия — приближение трехкластерной модели.

Дифрактограммы образцов N₂-CH₄ с малым содержанием метана (до 5 мол.%) соответствовали *Pa3* модификации. Дальнейшее обогащение смесей метаном способствовало формированию ГЦК решетки с отсутствием дальнего ориентационного порядка молекул азота, а экспериментальные величины параметра решетки находятся ниже зависимости, соответствующей правилу Вегарда. В интервале 6–20 мол.% CH₄ параметр решетки $a = (5,682 \pm 0,005) \text{ \AA}$ практически не зависит от состава. Таким образом, растворимость метана в матрице азота составляет около 6 мол.%. В области распада (6–20 мол.% CH₄) разброс экспериментальных результатов увеличивается. По всей видимости, примесь выпадает в виде мелкодисперсной фазы, кристаллиты которой не могут сформировать регистрируемые когерентные рефлексы.

Анализ результатов исследований растворов с преобладающим содержанием азота позволяет получить информацию о влиянии примесных молекул метана на ориентационное упорядочение молекул азота. Введение в решетку низкотемпературной фазы азота «ориентационно нейтральных» частиц метана может приводить к локальному нарушению симметрии и ослаблению анизотропной составляющей сил взаимодействия между молекулами азота. Нарушение ориентационного упорядочения молекул N₂ проявляется в поведении концентрационных зависимостей как параметра решетки, так и интенсивности дифракционных отражений. Изменение интенсивности дифрактограмм иллюстрирует рис. 2, на котором представлен один и тот же участок денситограммы для чистого азота и растворов с 5 и 10 мол.% метана. Видно, что интенсивность «сверхструктурных» максимумов снижается с увеличением концентрации метана. Отметим, что ослабление интенсивности не

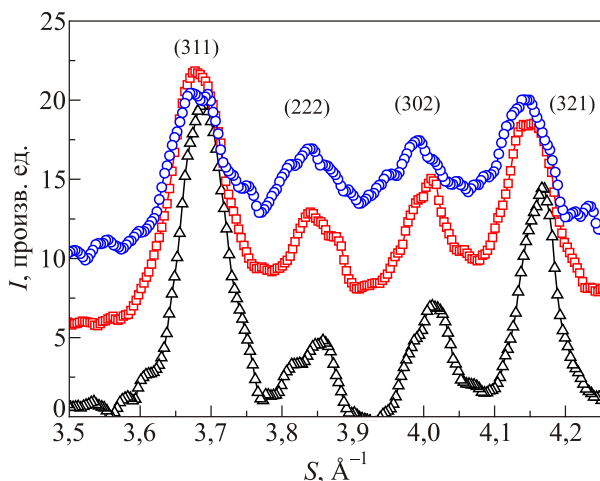


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Участок денситометрического профиля образцов твердого азота (Δ) и твердых растворов азот-метан, содержащих 5 мол.% (\square) и 10 мол.% (\circ) CH₄. Вверху указаны индексы соответствующей дифракционной картины: $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — модуль вектора дифракции, где θ — брэгговский угол, λ — длина волны электронов в \AA .

является достаточным обоснованием для вывода о процессе ориентационного разупорядочения, так как эффект обусловлен также и уменьшением числа рассеивающих центров, ответственных за формирование «сверхструктурных» пиков. Поэтому из экспериментальной концентрационной зависимости интенсивности отражений необходимо исключить часть, которая не связана с процессами ориентационного разупорядочения. Эта часть была определена расчетным путем. В качестве модели рассматривалась матрица азота при допировании метаном в отсутствие процесса разупорядочения молекул N₂. Рассчитана концентрационная зависимость интенсивности «сверхструктурных» и «регулярных» отражений. Интенсивность рефлекса от плоскости с несмешанными индексами (311) практически не зависит от концентрации примеси, поскольку атомные амплитуды углерода (0,41) и азота (0,42) мало отличаются, а кубическая решетка метана установлена по основным отражениям, обусловленным рассеянием на атомах углерода. В качестве сверхструктурного отражения выбран пик (321). Для растворов было определено отношение экспериментальных величин интенсивностей пика (321) к (311) $Y_{\text{sol}}^{\text{exp}} = I_{321} / I_{311}$, и проведена нормировка $Y_{\text{sol}}^{\text{exp}} / Y_{\text{N}_2}^{\text{exp}}$ на такое же отношение для чистого азота $Y_{\text{N}_2}^{\text{exp}} = I_{321} / I_{311}$.

Концентрационная зависимость отношения $Y_{\text{sol}}^{\text{exp}} / Y_{\text{N}_2}^{\text{exp}}$ приведена на рис. 3. Пунктирной прямой на рис. 3 также показаны величины $Y_{\text{sol}}^{\text{cal}} / Y_{\text{N}_2}^{\text{cal}}$, рассчитанные для случая уменьшения числа рассеивающих центров, формирующих «сверхструктурные» пики. Замена молекул N₂ «ориентационно нейтральными» молекулами CH₄ без нарушения ориентационного упорядочения

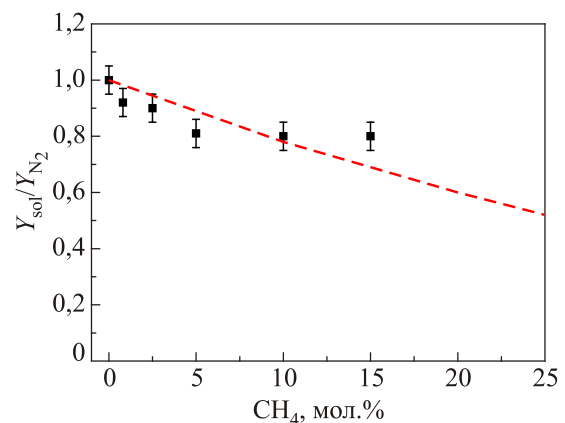


Рис. 3. Концентрационная зависимость отношения $Y_{\text{sol}}^{\text{exp}} / Y_{\text{N}_2}^{\text{exp}}$ ($Y_{\text{sol}}^{\text{exp}} = I_{321} / I_{311}$, $Y_{\text{N}_2}^{\text{exp}} = I_{321} / I_{311}$, I_{321}, I_{311} — интенсивности сверхструктурного и регулярного пиков). Квадраты — экспериментальные данные. Пунктирной прямой показаны расчетные величины $Y_{\text{sol}}^{\text{cal}} / Y_{\text{N}_2}^{\text{cal}}$.

частиц вызывает заметное ослабление интенсивности «сверхструктурных» отражений. Как видно на рис. 3, экспериментальная зависимость отношения $Y_{\text{sol}}^{\text{exp}}/Y_{\text{N}_2}^{\text{exp}}$ при менее 5 мол.% CH_4 , находится ниже пунктирной прямой. Наблюдаемую особенность можно объяснить, если предположить, что примеси метана приводят к ослаблению нецентрального взаимодействия между молекулами азота и увеличению процесса ориентационного разупорядочения. В области концентраций больше 5 мол.% метана экспериментальные данные слабо зависят от концентрации метана, что указывает на распад растворов.

В целом характер концентрационной зависимости дифрагированной интенсивности подтверждает вывод о том, что растворимость метана в решетке азота меньше 6 мол.%.

Структура образцов с преобладающим содержанием метана соответствует ГЦК решетке. Растворение азота не приводило к возникновению не свойственных метану фаз. На рис. 1 видно, что при концентрациях азота меньше 5 мол.% экспериментальные значения параметра решетки изменяются согласно правилу Вегарда, а в области концентраций 5–35 мол.% азота — отклоняются в сторону более высоких значений. Характер экспериментальной зависимости $a(x)$ свидетельствует, что при концентрациях азота меньших 35 мол.% происходит образование твердого раствора.

Морфология исследуемых сплавов может быть рассмотрена с использованием концепции кластеров [13] в приближении случайного распределения примеси, которая применима в области малых концентраций (до 15 мол.%). В рамках трехкластерной модели [13] предполагается, что все примеси находятся в кластерах, образованных из одной (singles), двух (pairs) и трех (triples) молекул примеси. Зависимости относительно числа кластеров C_n , $n = 1, 2, 3$ от концентрации примеси замещения приведены на рис. 4.

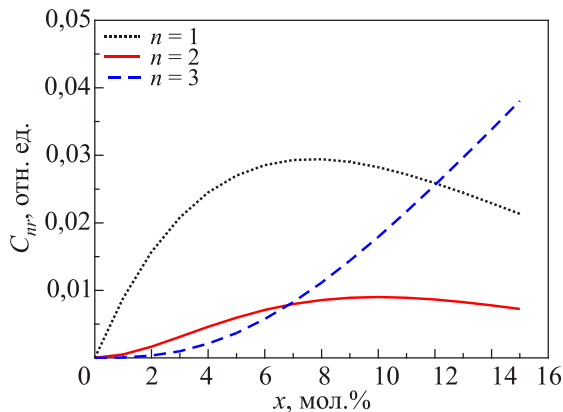


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительного числа кластеров C_{nr} из одной ($n = 1$), двух ($n = 2$) и трех ($n = 3$) молекул примеси замещения в приближении трехкластерной модели.

Зависимость параметра решетки раствора от состава была рассчитана с использованием выражения [13]:

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

где x — молярная концентрация примеси;

$$\begin{aligned} C_{1r} &= x(1-x)^2, \\ C_{2r} &= 6x^2(1-x)^2, \\ C_{3r} &= \frac{x(C_{1r} + 2C_{2r})}{3} \end{aligned}$$

— концентрации кластеров из одной, двух и трех молекул примеси соответственно;

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

— относительное увеличение параметра решетки на единицу концентрации примеси.

$a(0)$ — параметр решетки чистого компонента раствора, $a(x)$ — параметр решетки раствора с молярной концентрацией примеси x .

Для растворов N_2 в CH_4 $\Delta = -0,034$.

Для растворов CH_4 в N_2 $\Delta = 0,035$.

Рассчитанные по формуле (1), в рамках кластерной модели, параметры решетки приведены на рис. 1 (сплошные линии). Видно, что экспериментальные значения хорошо согласуются с рассчитанными в следующих интервалах концентраций компонентов примеси: в растворах на основе азота — до 6 мол.%; в растворах на основе метана — до 20 мол.%. В сплавах, содержащих менее 5 мол.% примеси, в рамках кластерной модели (см. рис. 4), доминирует вклад кластеров из одной молекулы ($n = 1$) и экспериментальные параметры решетки растворов близки к прямой, соответствующей правилу Вегарда (см. рис. 1). При больших концентрациях примесей (метана в решетке азота, азота в решетке метана) количество одиночных кластеров и их вклад уменьшается, а количество кластеров из 2-х (до 10 мол.% примеси) и 3-х молекул примеси и их вклад увеличивается. На рис. 1 видно, что при концентрациях примесей больших 5 мол.% экспериментальные данные для растворов на основе N_2 и CH_4 существенно отклоняются от расчетной зависимости Вегарда, а наблюдаемые отклонения имеют разные знаки. Мы предположили, что указанные особенности обусловлены следующими обстоятельствами: 1) различием в величинах энергии связи между молекулами метана и азота; 2) различием влияния на параметр решетки матрицы $a(x)$ взаимодействия между примесными молекулами в кластерах из нескольких молекул.

Вклад нецентрального взаимодействия в энергию основного состояния кристаллов азота и метана при

$T = 0$ К в 3–4 раза меньше, чем центрального [19]. Поэтому доминирующий вклад в указанные особенности определяется центральным взаимодействием между молекулами матрицы и примеси. Для описания центрального взаимодействия между молекулами воспользуемся парным потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right],$$

где $\sigma = R_0 \cdot 2^{-1/6}$ — расстояние, при котором $U(R) = 0$, R_0 — расстояние, соответствующее минимуму потенциала, ε — глубина потенциальной ямы, R — расстояние между центрами тяжести молекул. Качественный анализ экспериментальной зависимости $a(x)$ был выполнен нами с использованием значений σ и ε , приведенных в работе [19]. Для молекул азота: $R_{0(N_2)} = 4,161 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{(N_2)} = 95,1 \text{ К}$. Для молекул метана: $R_{0(CH_4)} = 4,284 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{(CH_4)} = 148 \text{ К}$ [19]. Для раствора азота и метана принято приближенно:

$$R_{0(N_2-CH_4)} = (R_{0(N_2)} + R_{0(CH_4)}) / 2 = 4,222 \text{ \AA},$$

$$\varepsilon_{(N_2-CH_4)} = (\varepsilon_{(N_2)} \varepsilon_{(CH_4)})^{1/2} = 118,6 \text{ К}.$$

В кристаллах R — расстояние между ближайшими соседними молекулами в решетке. Для ГЦК решетки $R = a \cdot 2^{-1/2}$, где a — параметр решетки. Полученные нами экспериментальные величины R для чистого азота и метана при температуре 19 К меньше, чем в работе [19], так как $\sigma = R_0 \cdot 2^{-1/6}$ определяли из данных о физических свойствах веществ при более высоких температурах.

Отметим, что в кластерной модели не учитывается влияние на зависимость $a(x)$ взаимодействия между примесными молекулами в кластерах из 2-х и 3-х молекул. В таких кластерах метана, в растворе на основе азота, расстояние между молекулами метана вследствие валентных сил отталкивания между ними близко к R_{0CH_4} в чистом метане. Это приводит к увеличению параметра решетки a в растворе на основе азота. В кластерах азота (pairs, triples), в растворе на основе метана, расстояние между молекулами азота вследствие более слабых дисперсионных сил притяжения между ними близко к $R_{(N_2-CH_4)}$. Это приводит к более слабому уменьшению параметра решетки a в растворе на основе метана. Таким образом, можно предположить, что различные области растворимости в этой системе (менее 6 мол.% метана в растворе на основе азота, и менее 35 мол.% азота в растворе на основе метана), объясняются проведенным выше анализом. Отметим, что кластеры примесных молекул являются зародышами новой фазы в случае распада растворов.

Значительный интерес представляет исследование низкотемпературных конденсатов CH₄-N₂, полученных

при температуре подложки 5 К. Понижение температуры осаждения газообразной фазы может приводить к образованию аморфных фаз, являющихся аналогом жидкого состояния. Это позволяет получить информацию о фазовой диаграмме в предплавленной области. Отжиг аморфных образцов приводит к возникновению фаз, примыкающих к линии солидус, ввиду свойства неравновесных систем переходить в равновесное состояние через промежуточные метастабильные состояния.

В образцах состава 0–20 мол.% метана и 80–100 мол.% метана с повышением температуры происходило, характерное для рекристаллизационных процессов, постепенное уменьшение размытия дифракционных линий с сохранением исходной структуры. При конденсации метана 25–50 мол.% формировалась аморфная фаза, которая была сильно неравновесна и при нагреве на несколько градусов трансформировалась в раствор с решеткой β -N₂. Эквимолярная твердая смесь являлась границей между сплавами различной морфологии. Низкотемпературное осаждение азот-метановой смеси в интервале 55–75 мол.% CH₄ также формировало аморфное состояние. Нагрев аморфных конденсатов до температуры ~ 10 К вызывал необратимое превращение в однофазный крупнозернистый раствор с ГПУ структурой метана. Переход происходил в течение нескольких секунд. На рис. 5 приведена электронограмма отожженного сплава 28,6 мол.% N₂-71,4 мол.% CH₄. Параметры решетки ГПУ фазы были равны: $c = 6,734 \text{ \AA}$, $a = 4,115 \text{ \AA}$, отношение $c/a = 1,636$. Ранее ГПУ фазу наблюдали при рентгеноструктурных исследованиях метана [20]. Однако в дальнейшем была подтверждена ГЦК структура чистого метана [21] и высказано предположение о примесном происхождении ГПУ фазы [20]. Согласно нашим экспериментальным исследованиям системы азот-метан, ГПУ фаза обусловлена примесью азота. Таким образом, результаты выполненного эксперимента позволяют предположить, что в предплавленной области в интервале 25–45 мол.% CH₄ сплав метан-азот имеет структуру β -N₂, а для образцов с содержанием метана 55–75 мол.% решетка соответствует ГПУ-CH₄.

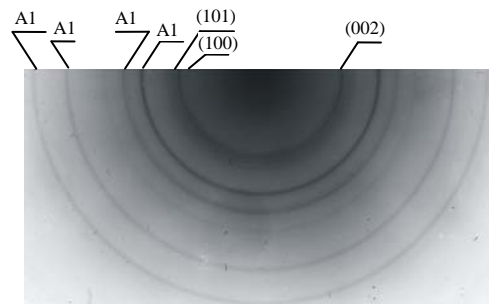


Рис. 5. Электронограмма сплава 28,6 мол.% N₂-71,4 мол.% CH₄ после нагрева образца до температуры 12 К. Температура конденсации газовой смеси 5 К.

Выводы

Структурные характеристики сплавов N_2-CH_4 , полученных при температурах 19 К и 5 К, определены во всем интервале взаимных концентраций с использованием трансмиссионной электронографии [ТНЕЕД]. Установлены области существования растворов. Предельная растворимость достигает: метана в решетке азота меньше 6 мол.%; азота в решетке метана меньше 35 мол.%.
 Структура растворов с преобладающим содержанием метана или азота соответствует ГЦК решетке или $Pd3$ модификации соответственно.

Изучено влияние примеси метана на ориентационное упорядочение молекул N_2 в растворе.

Впервые в рамках кластерного приближения предложено объяснение поведения концентрационной зависимости параметра решетки в области малых концентраций компонентов в сплавах N_2-CH_4 .

Рассмотрена структура и морфология низкотемпературных образцов (температура конденсации $T = 5$ К), а также кинетика процессов, обусловленных отжигом.

1. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrillko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, inc., New York (1998).
2. E. Pisarska, P. Stachowiak, and A. Jezowski, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 768 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 587 (2007)].
3. 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)].
4. J.A. Venables, *Philos. Mag.* **21**, 147 (1970).
5. L.H. Bolz, M.E. Boyd, F.A. Mayer, and H.S. Peizer, *Acta Crystallogr.* **12**, 247 (1959).
6. W. Press, *J. Chem. Phys.* **56**, 2597 (1972).
7. T. Kihara and K. Sakai, *Acta Crystallogr. A* **34**, 326 (1978).
8. М.Ф. Федорова, *ЖЭТФ* **8**, 425 (1938).
9. M. Fedorova, *Acta Physicochem. USSR* **10**, 539 (1939).
10. M.H. Omar, Z. Dokoupil, and Miss H.G. Schroton, *Physica* **28**, 309 (1962).
11. D. Connolley, T. Milbrodt, and R. Stoner, *J. Chem. Phys.* **73**, 5388 (1980).
12. А.И. Прохвятилов, Л.Д. Янцевич, *ФНТ* **9**, 185 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **39**, 94 (1983)].
13. J.F. Jarvis, H. Meyer, and D. Ramm, *Phys. Rev.* **178**, 1461 (1969).

14. М.А. Стржемечный, А.А. Солодовник, С.И. Коваленко, *ФНТ* **24**, 889 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 669 (1998)].
15. A.A. Solodovnik, V.V. Danchuk, and N.S. Mysko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 586 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 456 (2013)].
16. V.T. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 408 (1990).
17. С.И. Коваленко, А.А. Солодовник, *ФНТ* **19**, 336 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 238 (1993)].
18. V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 321 (2010) [*Low Temp. Phys.* **35**, 254 (2010)].
19. V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), *The Physics of Cryocrystal*, AIP Press, Woodbury (1997).
20. A. Schallamach, *Proc. Roy. Soc. A* **171**, 569 (1939).
21. J. Herczeg and R.E. Stoner, *J. Chem. Phys.* **54**, 2284 (1971).

Structure of cryoalloys N_2-CH_4

A.A. Solodovnik, N.S. Mysko-Krutik,
and M.I. Bagatskii

With the use of transmission electron diffraction, the structure of N_2-CH_4 alloys was studied in the entire region of mutual concentrations. The samples were prepared *in situ* by depositing a gaseous mixture on an aluminum and carbon substrate at temperatures of 19 and 5 K. The solubility regions and the structure of the solutions were determined. The limiting solubilities of the components are: methane in a nitrogen crystal is less than 6 mol.%, nitrogen in solid methane is less than 35 mol.%. For small concentrations of components in solutions an analysis was made of the dependence of the lattice parameter on the composition in the framework of the three-cluster model. The effect of impurity CH_4 molecules on the orientational ordering of N_2 molecules in solutions was investigated.

PACS: 78.55.Kz Solid organic materials;
61.05.J- Electron diffraction and scattering;
81.30.Bx Phase diagrams of metals, alloys,
and oxides.

Keywords: cryoalloys, electronic diffraction, cluster approximation.