

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
им. Б.И.Веркина

На правах рукописи

ВЕХОВ Егор Олегович

УДК 538.941: 536.631

КИНЕТИКА ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДА И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ГЕЛИЯ-4

Специальность 01.04.09 – физика низких температур

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
член-корр. НАН Украины,
доктор физико-математических наук,
профессор Э.Я. Рудаковский

Харьков – 2010

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Раздел 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	12
1.1. Фазовая диаграмма ^4He в области ОЦК-ГПУ перехода	12
1.2. Механизм мартенситного ОЦК-ГПУ перехода в кристаллах	13
1.3. Методы и результаты экспериментального исследования твердого гелия вблизи ОЦК-ГПУ перехода	15
1.3.1. Термодинамические исследования	16
1.3.2. Кинетические исследования	17
1.3.3. Структурные исследования	30
1.4. Проблема зародышеобразования при фазовых переходах в твердом гелии	32
1.5. Фононы и вакансии в твердом гелии	37
1.6. Выводы и постановка задачи	38
Раздел 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДА В ТВЕРДОМ ГЕЛИИ	41
2.1. Криостат для получения низких температур	41
2.2. Конструкция измерительной ячейки	44
2.3. Метод прецизионного измерения давления	46
2.4. Термометрия низких температур	49
2.5. Методика получения высококачественных кристаллов гелия	51
2.6. Система автоматизации эксперимента и программное обеспечение измерений	54
2.7. Краткие выводы	55

Раздел 3. КИНЕТИКА ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ ГЕЛИЯ	57
3.1. ОЦК-ГПУ переход на кривой плавления гелия.	58
3.2. ОЦК-ГПУ переход вдали от кривой плавления гелия	62
3.2.1. Кинетика изменения давления в однофазных областях	63
3.2.2. Двухэтапная релаксация давления..	66
3.2.3. Фазовый переход вдоль линии ОЦК-ГПУ.	70
3.3. Краткие выводы	71
Раздел 4. ПРОЦЕССЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДЕ	74
4.1. Задержка ОЦК-ГПУ перехода	74
4.2. Линия достижимых переохлаждений ОЦК фазы ^4He . Сравнение с теорией гомогенной нуклеации	77
4.3. Аномальное поведение давления и температуры	84
4.4. Краткие выводы	87
Раздел 5. РОЛЬ ФОНОННЫХ И ВАКАНСИОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПРИ ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДЕ.	88
5.1. Вклад фононов и вакансий в теплоемкость и изменение давления	88
5.1.1. Твердый ^3He	90
5.1.2. Твердый ^4He	92
5.2. Энергия активации вакансий и температура Дебая	92
5.3. Параметры Грюнайзена.	94
5.4. Сравнение с данными других работ	96
5.4.1. Температура Дебая и параметр Грюнайзена..	96
5.4.2. Энергия активации вакансий..	98
5.5. Скачок теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе в ^4He	100
5.6. Краткие выводы	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	105

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОЦК	– объемноцентрированная кубическая
ГПУ	– гексагональная плотноупакованная
НТТ	– нижняя тройная точка
ВТТ	– верхняя тройная точка
T	– температура
P	– давление
Q_V	– энергия активации вакансий
Θ_D	– температура Дебая
C	– теплоемкость
C_{vac}	– вакансионный вклад в теплоемкость
C_{Ph}	– фононный вклад в теплоемкость
P_{vac}	– вакансионный вклад в давление
V_i	– молярный объем i -фазы
V	– объем
γ_Q	– коэффициент Грюнайзена для энергии активации вакансий
γ_Θ	– коэффициент Грюнайзена для температуры Дебая
x_v	– концентрация вакансий
R	– универсальная газовая постоянная
σ	– коэффициент поверхностного натяжения
R_c	– радиус критического зародыша
J	– частота нуклеации (зародышеобразования)
τ	– характерное время релаксационного процесса
S	– энтропия

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа объединяет цикл кинетических и термодинамических исследований твердого гелия вблизи ОЦК-ГПУ фазового перехода.

Актуальность темы. Твердый гелий является очень удобным модельным объектом для исследования структурных фазовых переходов, поскольку является простым, хорошо изученным атомарным кристаллом, не содержащим посторонних примесей. Он является единственным представителем отвердевших инертных газов, где вообще существует ОЦК фаза. Переход из ГПУ в ОЦК фазу в природе реализуется как в металлах, так и в молекулярных крио-кристаллах. Если в металлах понимание механизма такого перехода значительно усложняется влиянием коллективизированных электронов проводимости, то в молекулярных кристаллах – наличием различного рода возбуждений (либрационных, ротационных и внутримолекулярных). В твердом гелии эти факторы отсутствуют, а квазичастицами, определяющими свойства системы, являются лишь фононы, а при достаточно высоких температурах – и вакансии.

Что касается ОЦК-ГПУ перехода в твердом гелии, то в настоящее время наименее изученной является кинетика такого перехода. Экспериментальное исследование этой проблемы только началось, но уже первые работы показали неожиданный результат. Оказалось, что при ОЦК-ГПУ переходе на межфазной границе могут легко образовываться жидкоподобные неупорядоченные структуры. В ряде случаев авторы сообщали даже о переплавлении кристалла при этом структурном переходе. Неясным оставался вопрос об условиях проявления этих эффектов.

Другой актуальный круг вопросов связан с начальным этапом фазового перехода – образованием устойчивых зародышей новой фазы. Поскольку в кристаллах гелия можно довольно легко исключить готовые центры зародышеобразования, связанные с примесями или дефектами, то здесь возможна реализация гомогенного зародышеобразования, происходящего лишь флуктуационным путем без готовых центров нуклеации. Недавно этот факт был

установлен для низкотемпературного ОЦК-ГПУ перехода, который происходит при фазовом расслоении твердых растворов изотопов гелия. В этом плане естественно поставить вопрос об условиях реализации гомогенного зародышеобразования в чистом ^4He при высокотемпературном ОЦК-ГПУ переходе.

Нерешенным оставался также вопрос о термодинамическом поведении твердого гелия вблизи ОЦК-ГПУ перехода, особенно это касается скачка теплоемкости. Это требовало решения более общей актуальной задачи, а именно, адекватно описать термодинамические параметры в рамках модели элементарных возбуждений (фононов и вакансий).

Наличие отмеченных выше нерешенных проблем делает **актуальным** и важным проведение систематических исследований ОЦК-ГПУ перехода в твердом ^4He . Решению этих проблем посвящена данная диссертационная работа, где использовались новые идеи, методы и возможности.

Связь работы с научными программами, направлениями, темами.

Работа выполнена в отделе квантовых жидкостей и кристаллов Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины. Исследования, составившие основу настоящей работы, выполнены согласно следующим темам:

- "Неоднородные и низкоразмерные системы в жидком и твердом гелии" , № гос. регистрации 0103U000331, 2003 - 2005 гг.
- "Новые эффекты в квантовых жидкостях и кристаллах при низких и сверхнизких температурах" , № гос. регистрации 0106U002557, 2006 - 2010 гг.

Работа также частично проводилась в рамках проекта Украинского научно-технологического центра (УНТЦ) "Нейтральные и заряженные наноструктуры в жидком и твердом гелии" , №3718, 2007 - 2010 гг; проекта Фонда гражданских исследований и развития США (CRDF) "Эффект суперсолидификации гелия-4" , № 2853, 2007 - 2009 гг; проекта в рамках сотрудничества в исследованиях и образовании в науке и технологии в Украине (CREST II) для молодых

ученых "Дослідження незвичайних явищ у твердому гелії", договор № М/386-2009 от 18 мая 2009 г.

Цель и задачи исследования. Основная цель диссертации состояла в выяснении особенностей кинетики и механизма ОЦК-ГПУ перехода, а также в установлении поведения термодинамических свойств твердого гелия при этом переходе.

Для достижения цели, поставленной в работе, были решены следующие основные задачи:

1. Получение новых экспериментальных данных:

- о кинетике ОЦК-ГПУ перехода в различных условиях – как на кривой плавления ^4He , так и вдали от нее;
- о нуклеации ГПУ фазы в ОЦК матрице.

2. Анализ полученных экспериментальных результатов:

- по зародышеобразованию в рамках классической теории нуклеации;
- выбор адекватной модели для описания вакансионных возбуждений в твердом гелии;
- описание скачка теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе в ^4He в рамках выбранной модели.

Объект исследования – кинетические процессы при фазовом ОЦК-ГПУ переходе ^4He , а также фононные и вакансионные вклады в термодинамику твердого гелия.

В качестве **предмета исследования** диссертационной работы были выбраны фазовый ОЦК-ГПУ переход в ^4He , а также термодинамические свойства ОЦК и ГПУ фаз твердого гелия.

Методы исследования:

- прецизионное измерение давления образцов твердого гелия при постоянном объеме;
- метод блокировки капилляра заполнения для выращивания кристаллов гелия;
- новая методика отжига для получения качественных кристаллов гелия;
- компьютерная обработка температурных зависимостей термодинамических свойств твердого гелия методом наименьших квадратов;
- применение автоматизированной системы сбора, обработки и визуализации первичных экспериментальных данных.

Научная новизна полученных результатов:

1. С помощью пионерских исследований кинетики ОЦК-ГПУ перехода в твердом ^4He впервые установлено;
 - что на кривой плавления и вдали от нее легко образуется переохлажденная метастабильная ОЦК фаза, а ГПУ фазу невозможно получить в метастабильном состоянии;
 - что кинетика изменения давления и температуры вблизи тройных точек на кривой плавления свидетельствует о переплавлении кристалла при ОЦК-ГПУ переходе;
 - что кинетика изменения давления и температуры при ОЦК-ГПУ переходе вдали от кривой плавления свидетельствует в пользу мартенситного характера перехода без переплавления.
2. Обработка экспериментальных данных в рамках классической теории зародышеобразования позволила впервые:
 - построить линию максимально достижимых переохлаждений ОЦК фазы;

- выяснить условия реализации гомогенного зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в ${}^4\text{He}$;
 - оценить значение коэффициента межфазного поверхностного натяжения.
3. Впервые показано, что термодинамическое поведение твердых ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ хорошо описывается сочетанием дебаевской модели фононов и модели широкозонных вакансионных возбуждений:
- скачок теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе в ${}^4\text{He}$ обусловлен различием вакансионных вкладов в ОЦК и ГПУ фазы;
 - переход к высокотемпературной ОЦК фазе может быть обусловлен вакансионной дестабилизацией ГПУ решетки;
 - предложены простые соотношения для нахождения дебаевской температуры и энергии активации вакансий в широком диапазоне молярных объемов;
4. Новые методические разработки:
- впервые разработана и успешно реализована методика трехступенчатого отжига кристаллов гелия для получения высококачественных и воспроизводимых образцов для исследования ОЦК-ГПУ перехода;
 - разработана и внедрена методика автоматизации сбора и обработки первичных экспериментальных данных, которая позволяла регистрировать быстротекущие процессы при ОЦК-ГПУ переходе в гелии, а благодаря применению системы визуализации было упрощено управление ходом эксперимента.

Достоверность результатов работы подтверждается:

- надежностью используемой экспериментальной методики, которая проверялась калибровочными экспериментами;

- воспроизводимостью экспериментальных результатов, которые были получены для различных серий экспериментов на разных образцах.

Научное и практическое значение полученных результатов заключается в обнаружении принципиально новых эффектов, объединяющих физику фазовых переходов в твердом теле и физику низких температур.

Установленная в работе возможность реализации гомогенной нуклеации при ОЦК-ГПУ переходе в твердом гелии играет принципиальную роль в понимании процессов фазовых переходов на их начальных стадиях, т.к. до недавнего времени считалось, что гомогенная нуклеация может быть реализована лишь в газах и жидкостях.

Мартенситный характер ОЦК-ГПУ перехода вдали от кривой плавления позволяет использовать твердый гелий как удобный модельный объект для изучения кинетики мартенситных переходов в других более сложных системах. В частности, речь идет о металлических системах, где существенную роль играют дальнедействующие корреляционные эффекты, обусловленные электронами проводимости.

Полученные в работе универсальные зависимости энергии активации вакансий и температуры Дебая от молярного объема для ОЦК и ГПУ фаз ^3He и ГПУ фазы ^4He могут использоваться для расчета термодинамических параметров различных фаз в обоих изотопах твердого гелия.

Разработанная в работе методика получения высококачественных образцов твердого гелия имеет практическую ценность для внедрения качественного отжига образцов в свете актуальной сейчас проблемы "суперсолид", где наблюдаемые эффекты существенно зависят от качества кристаллов гелия.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных организациях, в которых ведутся теоретические и экспериментальные исследования фазовых структурных переходов и изучается роль фононов и вакансий в термодинамических свойствах твердых тел: Физико-технический институт низких температур им.Б.И.Веркина НАН Украины, Харьковский национальный университет им.В.Н.Каразина МОН Украины, Институт физики НАН Украины (г. Киев), Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины (г. Киев), Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка,

Россия), Массачусетский университет (г. Эмерст, США), Институт физики (г. Росток, Германия).

Личный вклад автора состоит из участия на равных основаниях с другими соавторами работ в постановке задачи, проведении эксперимента, обсуждении и объяснении полученных результатов, формулировании выводов и написании статей. Значительную часть обработки экспериментальных данных и разработки системы автоматизации эксперимента автором диссертации выполнено лично. В работе [1] диссертантом было предложено адекватное описание термодинамических свойств твердого гелия, которое достигается сочетанием дебаевской фононной модели и модели Хезерингтона для широкозонных вакансионных. Им лично также получены универсальные зависимости температуры Дебая и энергии активации вакансий от молярного объема для ОЦК ^3He и ГПУ ^4He . Таким образом, вклад автора является определяющим.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы докладывались: на всеукраинской конференции по физике (Всеукраїнський з'їзд "Фізика в Україні", Україна, Одеса, 2005 р.), на международных конференциях по физике низких температур (НТЗ4, Ростов-на-Дону, Россия, 2006 г.; LT24, Орландо, Флорида, США, 2005 г.), на международной конференции по криокристаллам (СС-2006, Харьков, Украина, 2006 г.), на международных симпозиумах по физике квантовых жидкостей и кристаллов (QFS-2007, Казань, Россия, 2007 г.; QFS-2006, Киото, Япония, 2006 г.) и на международной конференции по физике конденсированного состояния (СМД21, Дрезден, Германия, 2006 г.).

Публикации. Результаты, представленные в диссертации опубликованы в 4 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах [1–4], в статье, опубликованной в трудах международной научной конференции [5] и в 7 тезисах докладов в трудах международных конференций [6–12].

РАЗДЕЛ 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Фазовая диаграмма ^4He в области ОЦК-ГПУ перехода

Как и многие другие криокристаллы, твердый ^4He является ГПУ-кристаллом в довольно обширной области фазовой диаграммы. До 1960-х годов считалось, что ^4He состоит исключительно из ГПУ фазы, и лишь в 1961 году при акустических измерениях [13] впервые было обнаружено наличие новой (не ГПУ) фазы. Затем ее кристаллическая структура была идентифицирована как ОЦК в последующих рентгеновских экспериментах [14].

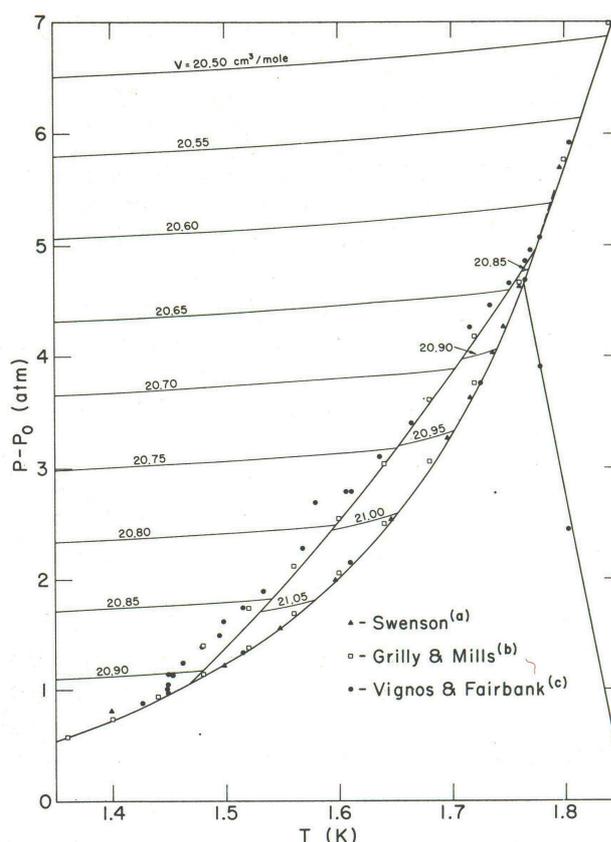


Рис. 1.1. Фазовая P-T диаграмма ^4He , $P_0 = 24.99$ атм [15]. Цифрами над линиями отмечены молярные объемы соответствующих изопикналей (линий постоянной плотности)

На рис. 1.1 показана фазовая P-T диаграмма ${}^4\text{He}$ [15] в области существования ОЦК фазы. Видно, что ОЦК фаза занимает очень узкую область, примыкающую к кривой плавления на диаграмме. Также стоит отметить, что λ -линия упирается в кривую плавления всего на 10 мК ниже верхней тройной точки. Таким образом в верхней тройной точке (ВТТ) в равновесии находятся ОЦК, ГПУ фазы и нормальный жидкий гелий (He I), а в нижней (НТТ) – ОЦК, ГПУ фазы и сверхтекучий жидкий гелий (He II). На фазовой диаграмме также показаны линии постоянной плотности (изопикналы) как для ГПУ, так и для ОЦК фазы. Они показывают возможный ход по диаграмме для образцов, находящихся в условиях постоянства исследуемого объема, при изменении температуры.

Таким образом, в интересующей нас области фазовой диаграммы ${}^4\text{He}$ имеется несколько фазовых переходов: He II-He I – переход второго рода; He I-ГПУ, He II-ОЦК и ОЦК-ГПУ – переходы первого рода. В контексте данной диссертационной работы основное внимание будет уделяться фазовому структурному переходу ОЦК-ГПУ, который может реализовываться как на кривой плавления, так и вдали от нее.

1.2. Механизм мартенситного ОЦК-ГПУ перехода в кристаллах

Согласно современным представлениям физики твердого тела фазовый переход первого рода ОЦК-ГПУ в кристаллах трактуется как мартенситное превращение [16, 17], то есть происходит бездиффузионным образом путем сдвига кристаллографических плоскостей. Изотопы гелия оказываются уникальными в том смысле, что они являются единственными представителями затвердевших инертных газов, где имеет место сосуществование равновесных ОЦК и ГПУ структур [18]. С другой стороны, кристаллы ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$, а также их твердые растворы представляют собой чрезвычайно удобный объект для исследования явлений, связанных с ОЦК-ГПУ превращением. Помимо чистоты этих систем, которые в твердой фазе не содержат никаких посторонних примесей, в них отсутствуют дальнедействующие корреляционные эффекты,

за которые в металлах ответственны коллективизированные электроны проводимости. Таким образом, можно ожидать, что на кристаллах гелия могут быть изучены в чистом виде структурные свойства ОЦК-ГПУ превращения.

Кристаллография ОЦК-ГПУ фазового перехода впервые была подробно описана Бюргерсом [19], и с тех пор она является общепринятой. Такой мартенситный переход выполняется посредством перестройки плоскостей кубической системы $\{110\}_c$, которая заключается в растяжении каждой отдельной плоскости в направлении $[110]_c$ и сжатии ее же в направлении $[001]_c$ (в кубической системе координат) [16, 20, 21] (см. рис. 1.2). Указанная деформация преобразует плоскости кубической системы $\{110\}_c$ в плотноупакованные базисные плоскости $\{0001\}_h$ гексагональной системы, после чего эти плоскости должны быть сдвинуты таким образом, чтобы каждая вторая из них сдвинулась в плоскости $(0001)_h$ до образования пространственной ГПУ (2H) структуры [16].

Переход ГПУ-ОЦК происходит в обратном порядке: перетасовка базисных плоскостей гексагональной системы $\{0001\}_h$, затем растяжение каждой из этих плоскостей в направлении $[\bar{2}110]_h$ с одновременным сжатием в направлении $[01\bar{1}0]_h$. Конечно, описанную последовательность деформаций в процессе превращения не следует понимать буквально, в том смысле, что сжатие-растяжение в плоскости может осуществляться одновременно с относительным сдвигом плоскостей в стопке, а может и предшествовать этому сдвигу. Важно подчеркнуть, что кубическая система $\{110\}_c$ и гексагональная система $\{0001\}_h$ – это одна и та же система плоскостей, так что обсуждаемое здесь ОЦК-ГПУ превращение весьма близко по своей механике к переходу ГЦК-ГПУ (или ГПУ-ГЦК), который осуществляется чистым сдвигом каждого второго элемента в стопке плотноупакованных плоскостей системы $\{111\}$ ГЦК структуры или стопки $\{0001\}$ в ГПУ структуре. Такой сдвиг, в свою очередь, может быть ассоциирован с эволюцией некоторого скопления частичных дислокаций, которые принято называть дислокациями превращения. Можно сказать, что деформация решетки при переходе ОЦК-ГПУ проходит в два этапа, один из которых есть дилатация (сжатие-расширение с изменением удельного объема), а второй – чистый сдвиг, аналогичный превращению ГЦК-ГПУ.

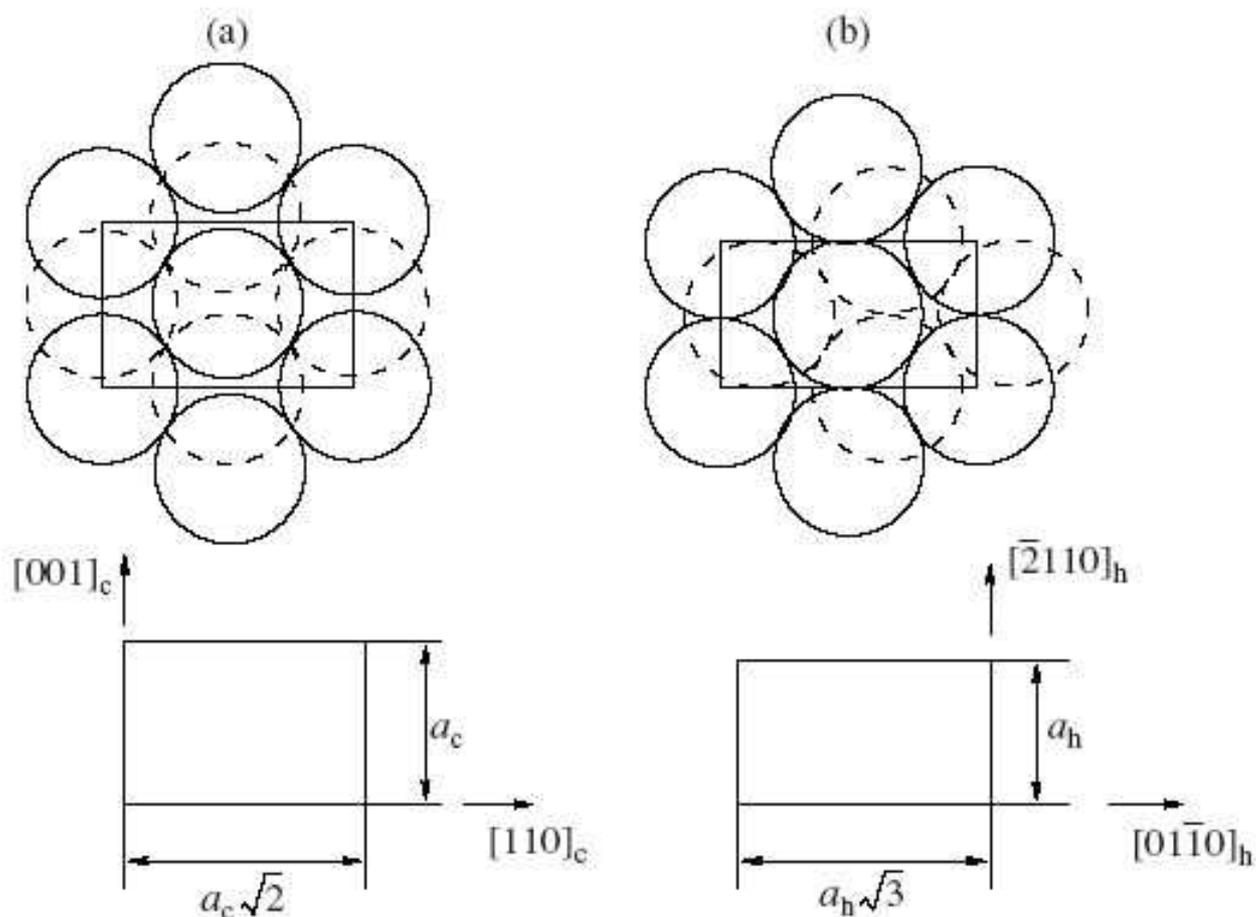


Рис. 1.2. Схема, иллюстрирующая мартенситный ОЦК-ГПУ переход путем сдвига определенных кристаллографических плоскостей в определенных направлениях [21] (смотри текст). Показаны наиболее плотно упакованные плоскости ОЦК решетки (a), и ГПУ решетки (b).

1.3. Методы и результаты экспериментального исследования твердого гелия вблизи ОЦК-ГПУ перехода

Данный подраздел, совместно с подразделом 1.4, посвящен анализу экспериментальных работ, в которых различными методами исследовались кинетические, термодинамические и структурные свойства твердого гелия вблизи фазового ОЦК-ГПУ перехода. Результаты этих исследований позволили обнаружить много принципиальных и интересных особенностей, которые будут проанализированы в данном разделе, но в то же время они показали наличие ряда нерешенных вопросов, таких как: а) механизм скачка теплоемкости при

ОЦК-ГПУ переходе, а именно, вклад каких возбуждений определяет данный эффект; б) механизм образования и природа неупорядоченной структуры, образующейся на ОЦК-ГПУ межфазной границе в неотожжённых кристаллах гелия; в) механизмы зародышеобразования при фазовых переходах в твердом гелии.

Экспериментальные методики, используемые разными авторами для исследования свойств твердого гелия вблизи данного фазового перехода, можно условно разделить на три группы:

- термодинамические: измерение теплоемкости [15, 22, 23] и измерение давления [24] при постоянном объеме;
- кинетические: ядерный магнитный резонанс [25–30], прецизионная барометрия [31, 32], движение постороннего тела, замороженного в твердый гелий [33–37], акустические исследования [38], визуальные наблюдения фазовых переходов [39–41];
- структурные: рентгеновские [42, 43] и нейтронные измерения [44–46].

1.3.1. Термодинамические исследования. Пожалуй, самой обширной и подробной работой по измерению теплоемкости твердого гелия вблизи ОЦК-ГПУ перехода можно считать работу [15]. На рис. 1.3 показана температурная зависимость теплоемкости ^4He на различных участках фазовой Р-Т диаграммы. Начиная с самых низких температур, показана теплоемкость для чистой ГПУ фазы (hcr), смеси ГПУ фазы и сверхтекучего жидкого гелия (hcr+II), ГПУ-ОЦК перехода (hcr+bcc), чистой ОЦК фазы (bcc), смеси ОЦК фазы и He II (bcc+II), а также скачок теплоемкости в λ -точке на кривой плавления и перегрев ОЦК кристалла выше верхней тройной точки (подробнее см. на вставке), теплоемкость для смеси ГПУ фазы и He I (hcr+I) и теплоемкость нормального жидкого гелия (I). Анализируя данные работы [15], отметим, что значения теплоемкости на ОЦК/ГПУ линии (участок кривой $b - c$), а также на других двухфазных участках, по-видимому, не являются истинными, потому что тепловые импульсы, нагревающие образец для оценки теплоемкости,

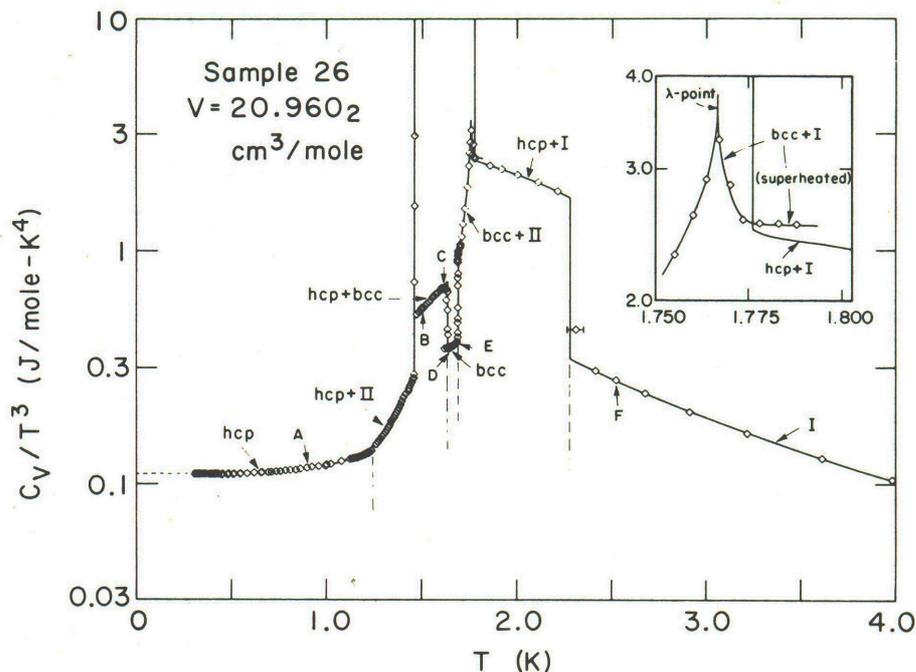


Рис. 1.3. Теплоемкость образца твердого ${}^4\text{He}$ с молярным объемом $20,96 \text{ cm}^3/\text{mole}$ в координатах C_V/T^3 vs T [15]. На вставке показан скачок теплоемкости на кривой плавления в λ -точке, а также перегрев ОЦК кристалла выше ВТТ.

должны были приводить к фазовому переходу, что давало дополнительный существенный вклад в измеряемую теплоемкость.

Видно, что теплоемкость ОЦК фазы (участок кривой $d-e$) в несколько раз превосходит теплоемкость ГПУ фазы (участок кривой при $T < 1,0 \text{ K}$), то есть речь идет о скачке теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе. Такой скачок теплоемкости, с одной стороны, кажется вполне тривиальным для фазового перехода первого рода, но, с другой стороны, оставалось не ясным, вклад каких возбуждений является доминирующим в данном эффекте – фононов или вакансионных. Ответу на данный вопрос посвящен раздел 5 данной диссертационной работы.

1.3.2. Кинетические исследования

Ядерный магнитный резонанс. Первые сведения о кинетических процессах, происходящих при ОЦК-ГПУ переходе в твердом гелии, были получены

с помощью ЯМР исследований, проведенных во ФТИНТ НАНУ. Результаты ЯМР исследований относятся к слабым изотопическим растворам ^3He в ^4He . В работе [29] с помощью импульсного ЯМР проводились исследования диффузионных процессов на линии фазового равновесия ОЦК/ГПУ. Используемые методики спинового эха позволили разделить вклады, вносимые всеми сосуществующими фазами в сигнал ЯМР. Было установлено, что наряду со вкладом, соответствующим равновесным фазам – ОЦК и ГПУ, проявляется дополнительный диффузионный процесс, характеризующийся аномально высоким коэффициентом диффузии (см. рис. 1.4). В работе было показано, что последний близок к величине коэффициента диффузии для жидкого гелия, а сама диффузия является пространственно ограниченной. Также в работе было высказано предположение, что наблюдаемый эффект может быть связан с возникновением жидких капель в процессе ОЦК-ГПУ перехода, поскольку наблюдался только при сосуществовании указанных фаз.

В работе [30] ЯМР исследования проводились на кривой плавления. Аналогично [29], при сосуществовании ОЦК и ГПУ фаз, кроме соответствующих коэффициентов диффузии, был обнаружен новый дополнительный диффузионный процесс, который был связан авторами с пространственно ограниченной диффузией. Весовой множитель данного процесса составлял 3 – 5%, значение истинного коэффициента диффузии $D \sim 10^{-4}$ см²/с, характерный размер пространственного ограничения ~ 20 мкм. При исчезновении одной из твердых фаз сигнал ЯМР от дополнительного диффузионного процесса также не наблюдался. Полученные данные показаны на рис. 1.5.

Авторы в работе [30], как и в работе [29], интерпретируют полученные результаты как образование "жидкоподобных включений" при сосуществовании ОЦК и ГПУ фаз. Проведенный анализ показал, что указанные объекты могли бы быть жидкими каплями или квазидвумерными приграничными областями на межфазной ОЦК-ГПУ границе. В пользу такой модели также свидетельствуют результаты работы [32], на которых остановимся более подробно. Также отметим, что в работах [29, 30] не уделялось особого внимания отжигу образцов, что, по-видимому, указывает на плохое качество исследуемых кристаллов.

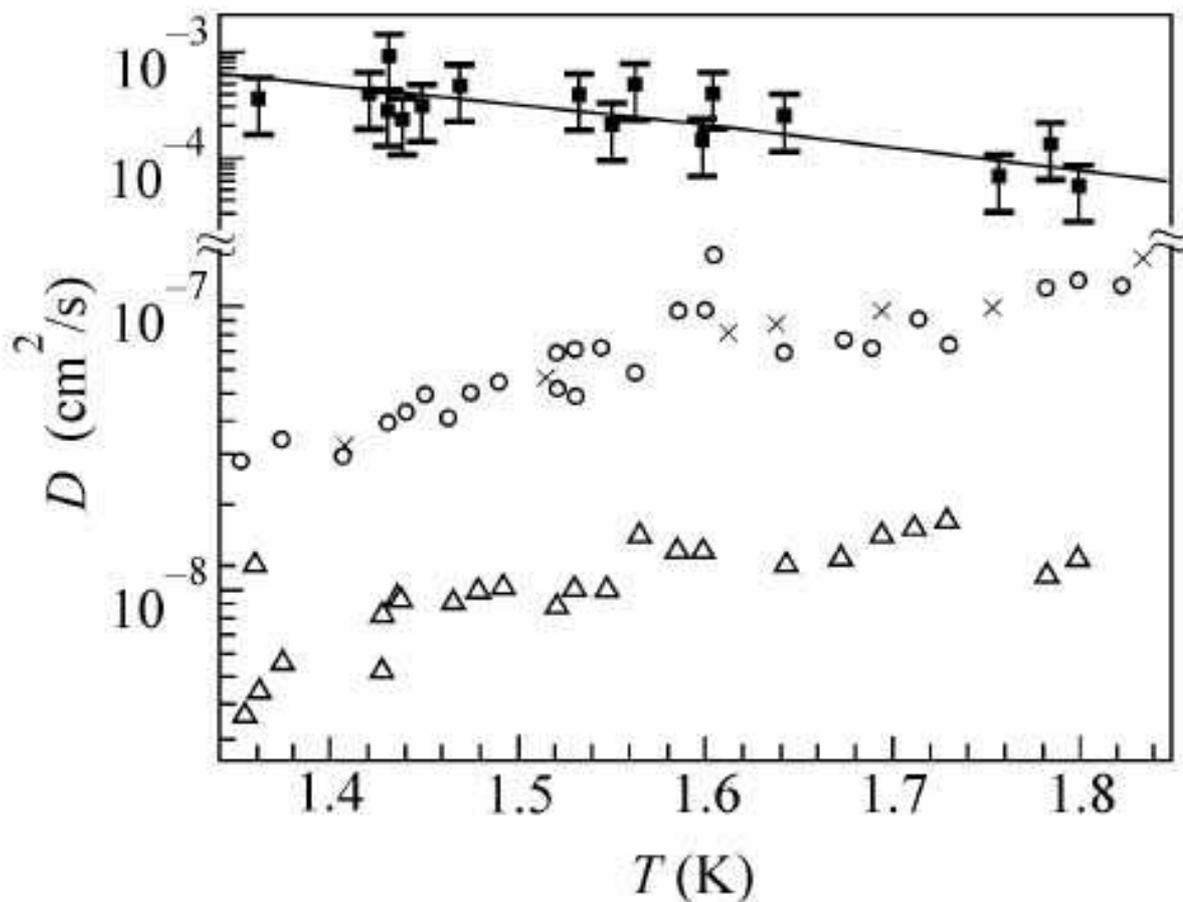


Рис. 1.4. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в различных фазах твердого 1% раствора ^3He в ^4He . Δ – ГПУ фаза, \circ – ОЦК фаза, \blacksquare – дополнительный диффузионный процесс [29]; \times – ОЦК фаза [26], сплошная линия – температурная зависимость коэффициента спиновой диффузии в объемной жидкости при давлении 19 атм [47]

Прецизионная барометрия. Другим удобным методом изучения кинетики ОЦК-ГПУ перехода являются прецизионные измерения давления твердого гелия при постоянном объеме. В отличие от ЯМР методики, этот метод может быть использован для исследования чистого ^4He . Регистрируемое в эксперименте изменение давления при фазовом переходе дает важную информацию о процессах, происходящих в исследуемой системе. В работе [32] было исследовано несколько десятков кристаллов ^4He в области ОЦК-ГПУ перехода. Для изучения кинетики такого перехода использовался метод прецизионной барометрии. Данный метод является очень информативным методом для исследования кристаллов гелия, которые, из-за своей квантовости, не могут иметь

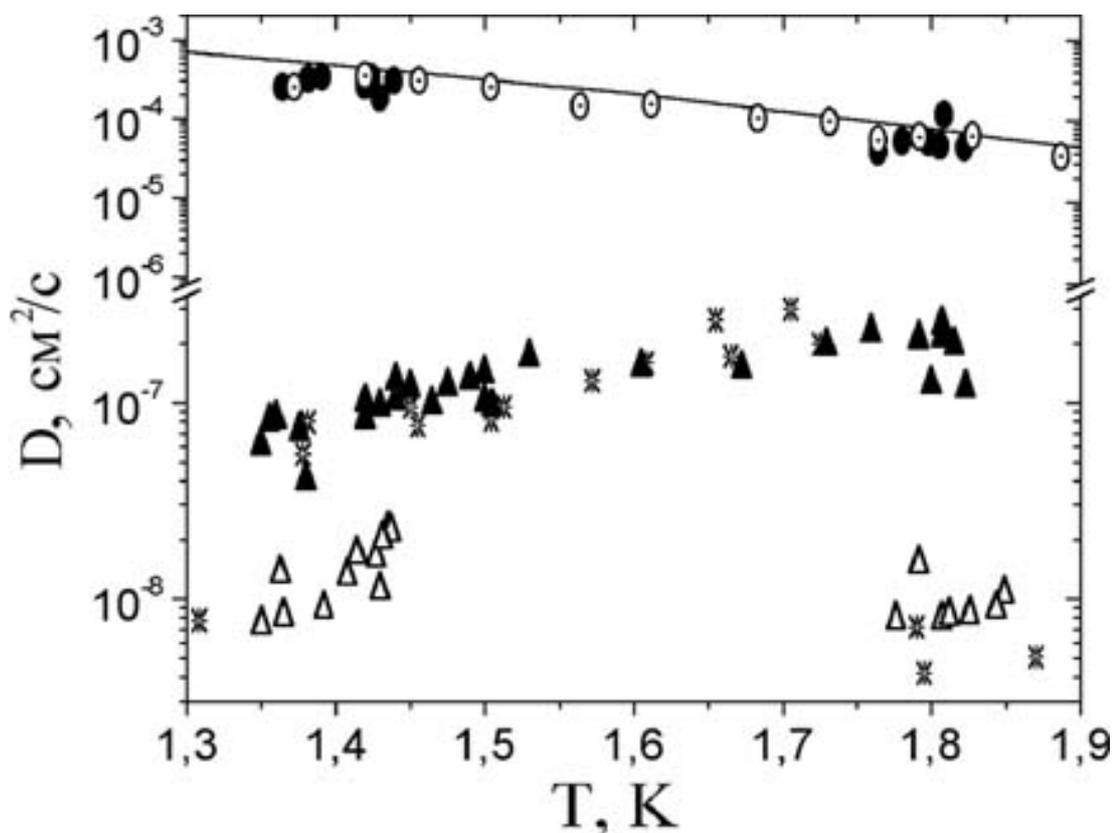


Рис. 1.5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в различных фазах на кривой плавления 1% раствора ^3He в ^4He . Δ – ГПУ фаза, \blacktriangle – ОЦК фаза, \circ – массивная жидкость, \bullet – дополнительный диффузионный процесс [30]; \times – ОЦК и ГПУ фазы [48], сплошная линия – температурная зависимость коэффициента спиновой диффузии в объемной жидкости при давлении 19 атм [47]

свободной поверхности (на фазовой P-T диаграмме отсутствует тройная точка газ-жидкость-кристалл), поэтому все процессы, происходящие с твердым (и жидким) гелием, в условиях постоянства исследуемого объема сказываются на давлении, которое удобно измерять *in situ* в процессе эксперимента (подробнее об этом методе, как об основном экспериментальном методе данной диссертационной работы, см. в главе 2).

Особое внимание уделялось качеству образцов: измерения проводились как на свежеприготовленных неотожженных образцах плохого качества, так и на образцах, предварительно подвергнутых процедуре отжига – качественных кристаллах. В процессе измерения проводилось ступенчатое изменение температуры образца, параллельно с чем регистрировалось давление при по-

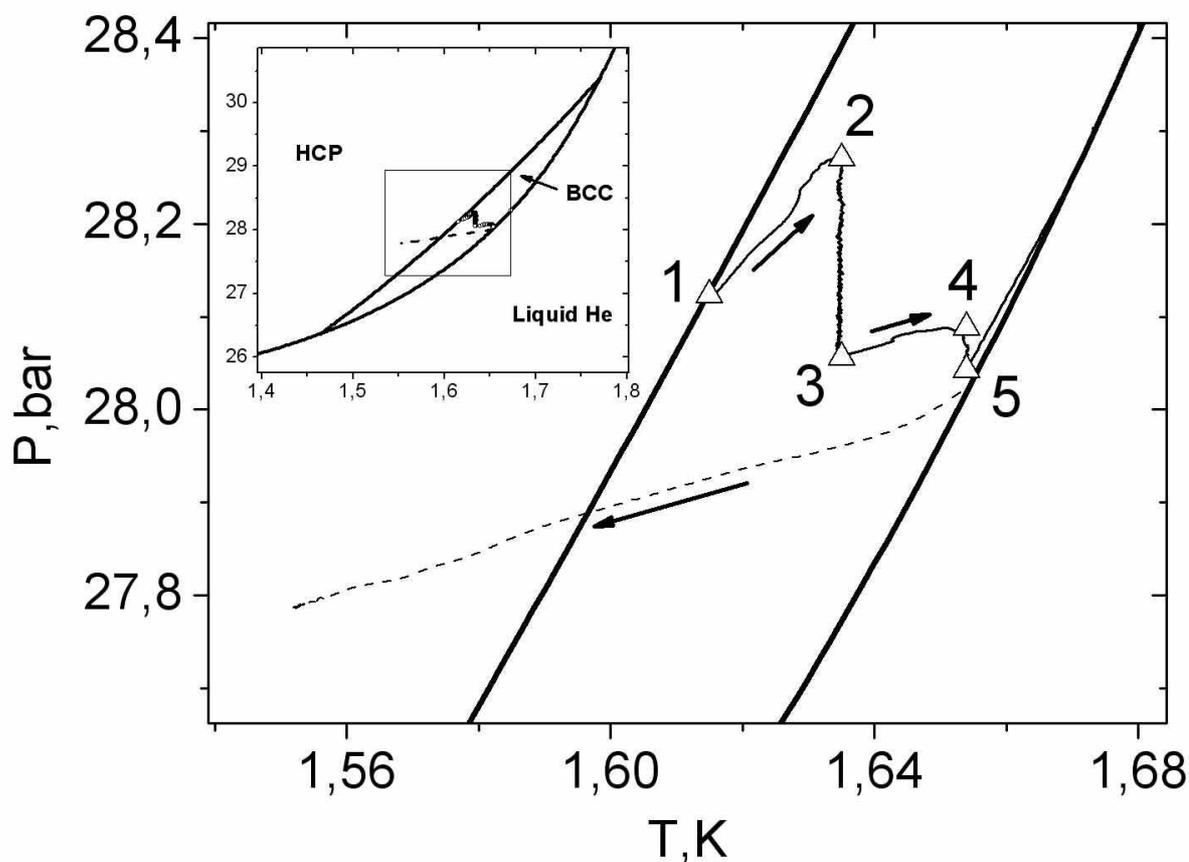


Рис. 1.6. Изменение давления при ступенчатом отогреве неотожженного кристалла [32]. Δ – равновесные значения P и T при отогреве, штриховая линия – изохора охлаждения ОЦК фазы после отжига. Стрелки указывают направление изменения температуры.

стоянном объеме исследуемой системы.

Типичные данные для поведения неотожженных образцов при ступенчатом отогреве в области ОЦК-ГПУ перехода показаны на рис. 1.6, а кинетика данного процесса иллюстрируется на рис. 1.7. Видно, что при исчезновении ГПУ фазы, а следовательно и межфазной ОЦК/ГПУ границы, наблюдалось падение давления на величину до 0,2 бар (от точки 2 до точки 3). По оценкам, такое уменьшение давления в образце с молярным объемом $21,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ при температуре 1,63 К может быть обусловлено кристаллизацией жидкости, занимающей около 1% объема образца, что согласуется с данными работ [29, 30]

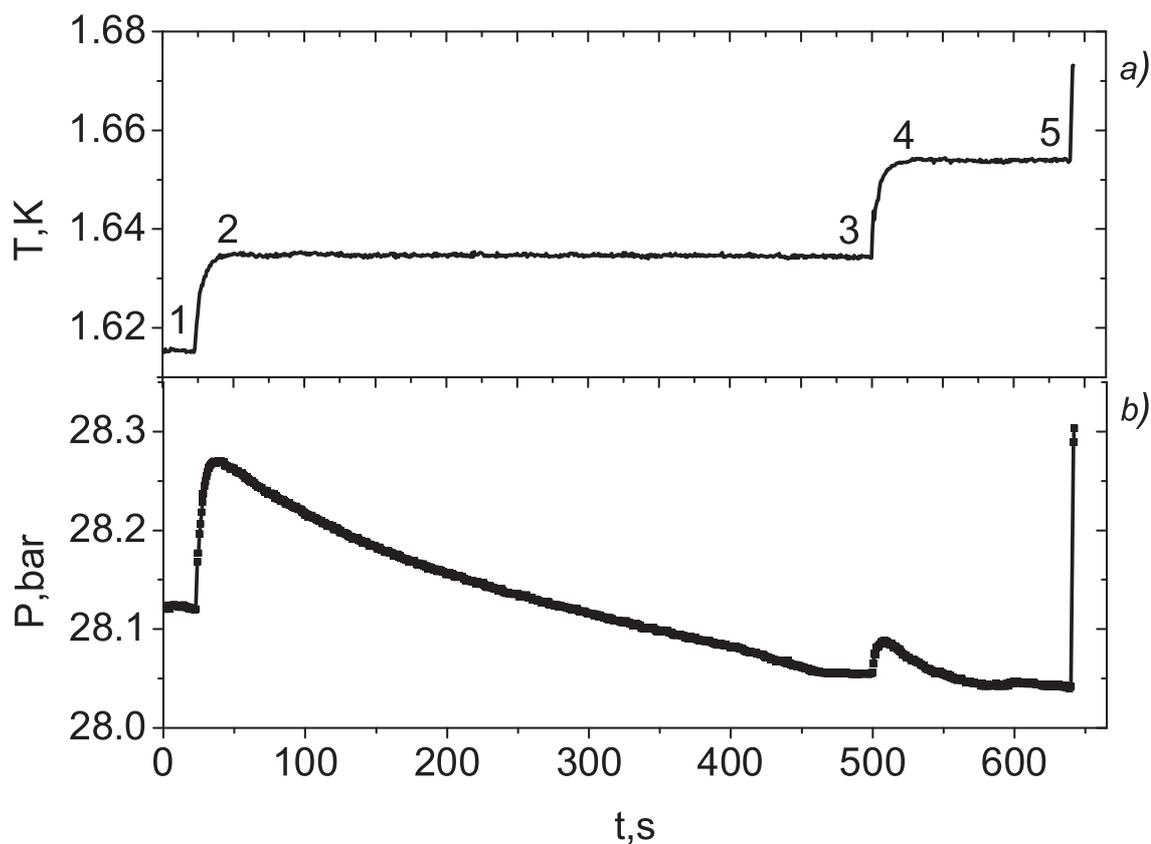


Рис. 1.7. Кинетика изменения давления при ступенчатом отогреве неотожженного кристалла [32]. Цифры соответствуют номерам точек на рис. 1.6.

о вкладе дополнительного диффузионного процесса. Дальнейший отогрев подводил образец довольно близко к кривой плавления и в результате наступившего отжига также наблюдалось падение давления, что подтверждало плохое качество исходного образца. При исследовании отожженных качественных образцов, типичные данные для которых показаны на рис. 1.8, падение давления не наблюдалось.

Авторы работы [32] трактуют полученные результаты как образование неупорядоченной структуры на ОЦК/ГПУ границе в образцах плохого качества.

В теоретической работе [49] была рассмотрена схожая ситуация: образование зародыша ГПУ фазы в ОЦК матрице ${}^4\text{He}$. Исходя из существенного

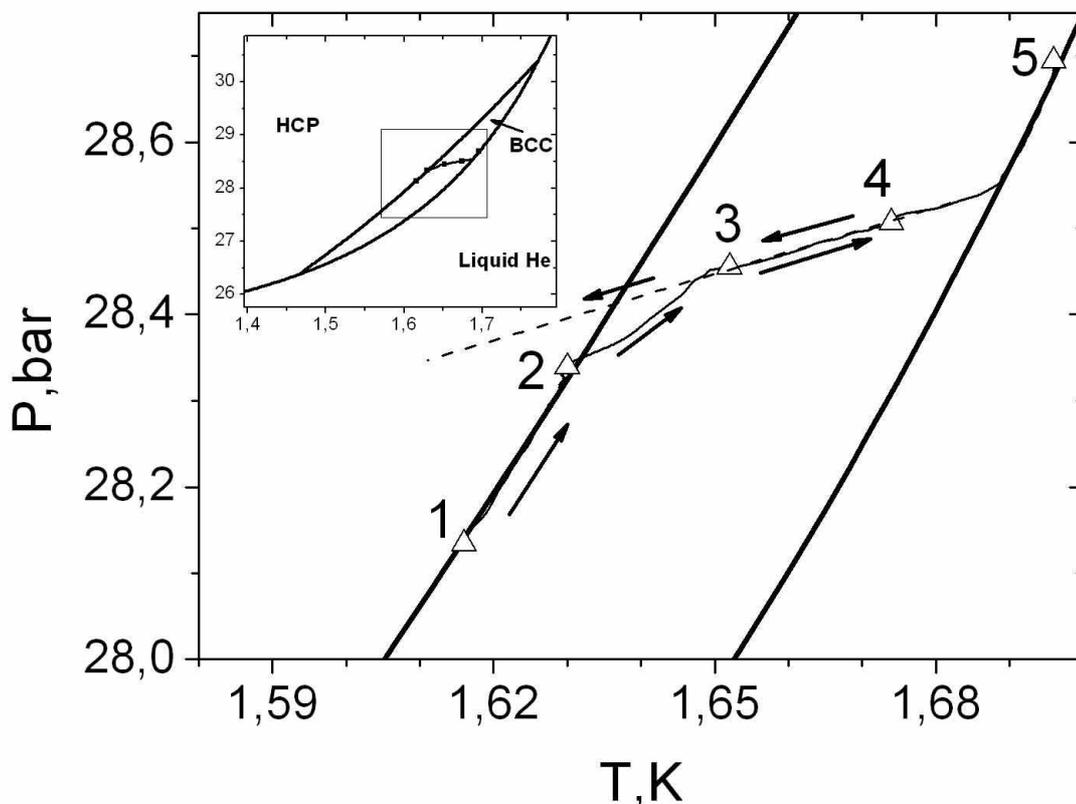


Рис. 1.8. Изменение давления при ступенчатом отогреве отожженного кристалла [32]. Δ – равновесные значения P и T при отогреве, штриховая линия – изохора последующего охлаждения ОЦК фазы. Стрелки указывают направление изменения температуры.

отличия молярных объемов сосуществующих фаз (около 1% [50]) и близости линии ОЦК-ГПУ перехода к кривой плавления (рис. 1.1), автор показал возможность плавления некоторой области вокруг ГПУ зародыша (т.н. гетерофазная флуктуация). Предполагается, что переплавление межфазной границы обеспечивает непрерывный переход между сильно отличающимися по своей структуре ОЦК и ГПУ фазами.

Отметим, что прецизионная барометрия ОЦК-ГПУ перехода в твердом гелии также впервые была использована во ФТИНТ НАНУ, а данная работа является продолжением данных исследований.

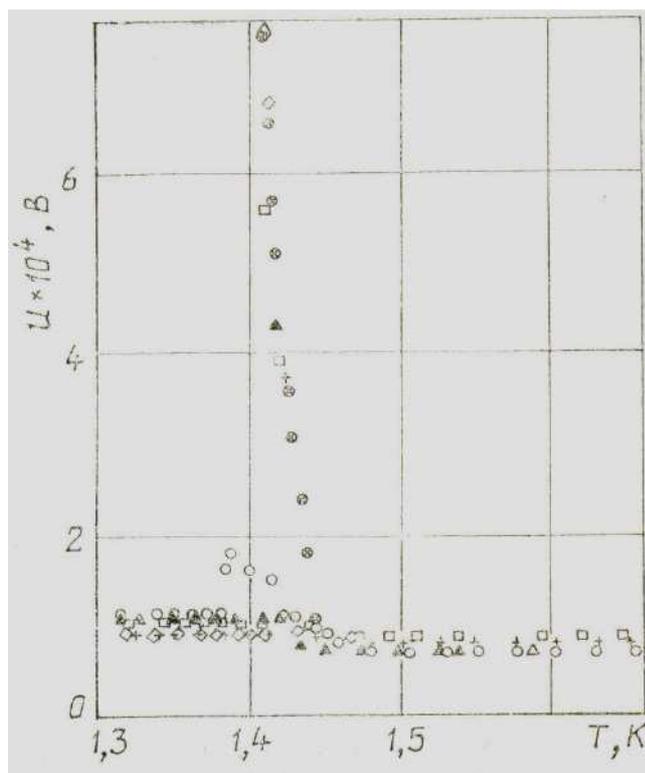


Рис. 1.9. Температурная зависимость напряжения сигнала на приемнике, возникающего от прошедшей волны первого звука [38]. Различные точки соответствуют разным образцам.

Акустические измерения. Образование жидкости при ОЦК-ГПУ переходе также было обнаружено при акустических исследованиях ^4He [38]. Было установлено, что при охлаждении через нижнюю тройную точку на кривой плавления амплитуда прошедшей волны первого звука возрастала почти на порядок (см. рис. 1.9, пик при $T \approx 1,41$ К) и наблюдалось прямое прохождение первого и второго звука от излучателя к приемнику, как если бы вся ячейка была заполнена He II. При этом скорость распространения второго звука была близка к скорости на кривой плавления, а его амплитуда в два раза меньше, чем в He II вблизи кривой плавления. Время, в течение которого можно было наблюдать прямое прохождение звука, составляло ~ 1 с. Затем появлялись сигналы первого и второго звуков, соответствующие трансформации на границе ГПУ – He II.

Движение тела, замороженного в твердый гелий. Остановимся теперь подробнее на целом цикле экспериментальных работ [33–35], посвященных изу-

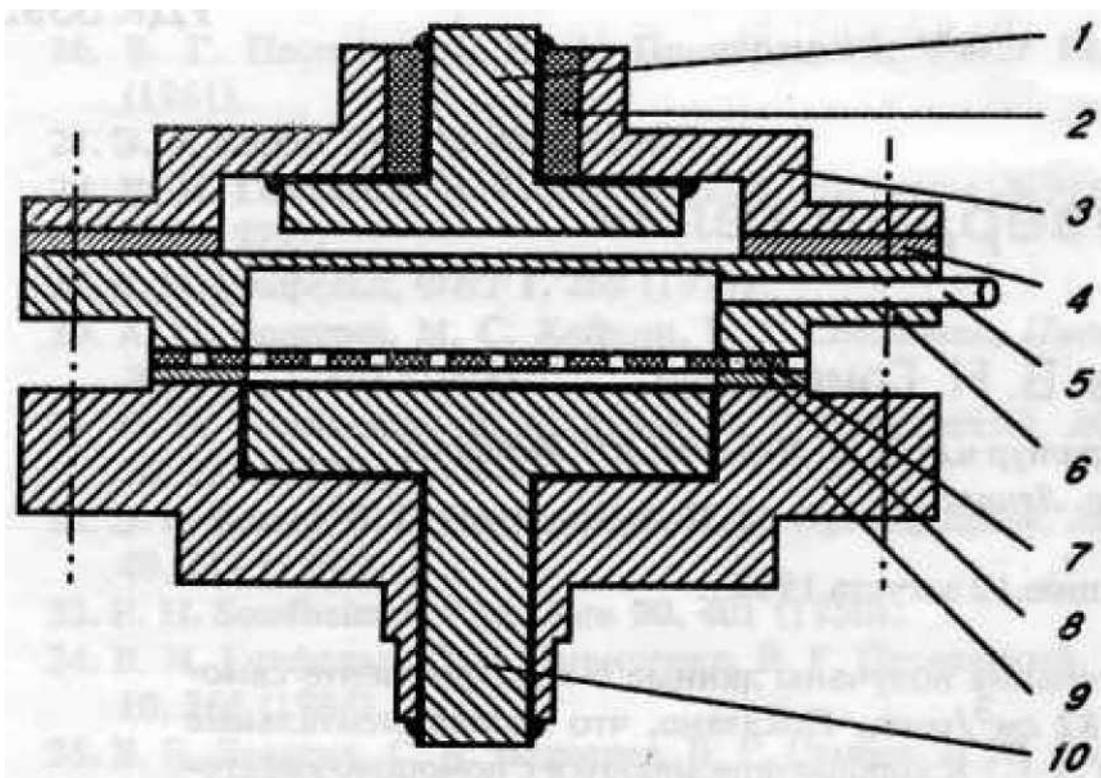


Рис. 1.10. Схема измерительной ячейки для изучения скорости течения твердого гелия [35]. 1 и 10 – электроды, 2 и 4 – непроводящий клей стайкаст, 3, 6 и 9 – детали корпуса ячейки, 5 – капилляр заполнения, 7 – подвижная перфорированная мембрана из лавсана толщиной ~ 10 мкм, 8 – прокладка.

чению диффузионных свойств ГПУ ^4He в интервале температур 1,1 – 1,7 К и выполненных во ФТИНТ НАНУ. Идея данных исследований заключалась в изучении подвижности вакансий с помощью колебания перфорированной мембраны (пористостью $\sim 12\%$), замороженной в твердый гелий. Схема такой экспериментальной ячейки показана на рис. 1.10. Движение проводящей мембраны (7) осуществлялось путем приложения электрического потенциала к электродам 1 и 10. Характерный размер отверстий в мембране составлял ~ 3 мкм.

Проведя такие исследования авторы сделали вывод, что движение мембраны осуществлялось путем самодиффузии атомов ^4He , которая, в свою очередь, обусловлена квантовой подвижностью вакансий. Отсюда следует, что роль вакансий и, особенно, их квантовых свойств должны сказываться на ОЦК-ГПУ переходе, который в ^4He происходит при таких же температурах.

Следует также отметить еще одну работу [37], посвященную изучению диффузионных свойств ^4He вблизи ОЦК-ГПУ перехода. На рис. 1.11 показана

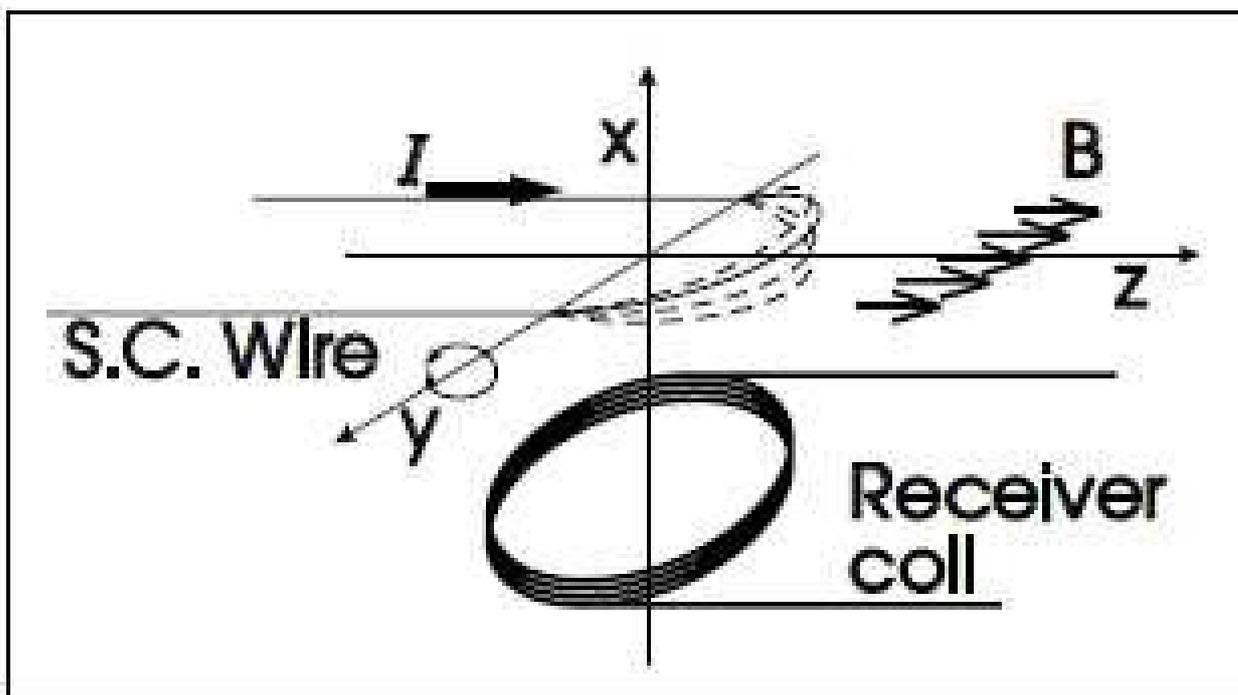


Рис. 1.11. Схематическое изображение колебательного комплекса для исследования модуля сдвига в гелии [37].

схема экспериментальной методики, использующей колебание сверхпроводящей проволоочки (S.C. Wire) диаметром 80 мкм во внешнем постоянном магнитном поле (B). Через проволоочку пропускался постоянный ток (I), заставляя ее двигаться под действием силы Лоренца. Движущаяся часть проволоочки представляла собой петельку с радиусом 28 мм. Петелька вмораживалась в кристалл гелия, а измерения проводились на кривой плавления. Скорость смещения петли под действием рассчитанной силы измерялась с помощью приемной катушки (Receiver coil).

В результате проведенных экспериментов авторы работы [37] получили неожиданный результат (см. рис. 1.12) – четко выраженный пик на температурной зависимости скорости колеблющейся проволоочки при температуре $\sim 1,77$ К, что соответствует верхней тройной точке, где в равновесии находятся ОЦК и ГПУ фазы твердого гелия и нормальная фаза жидкого гелия. Авторы объясняют наблюдаемый эффект как результат возникновения мягких (низкоэнергетичных) фононных мод. Однако, как следует из последующих работ [29, 30, 32, 49, 51], возможно и другое объяснение данного эффекта, если

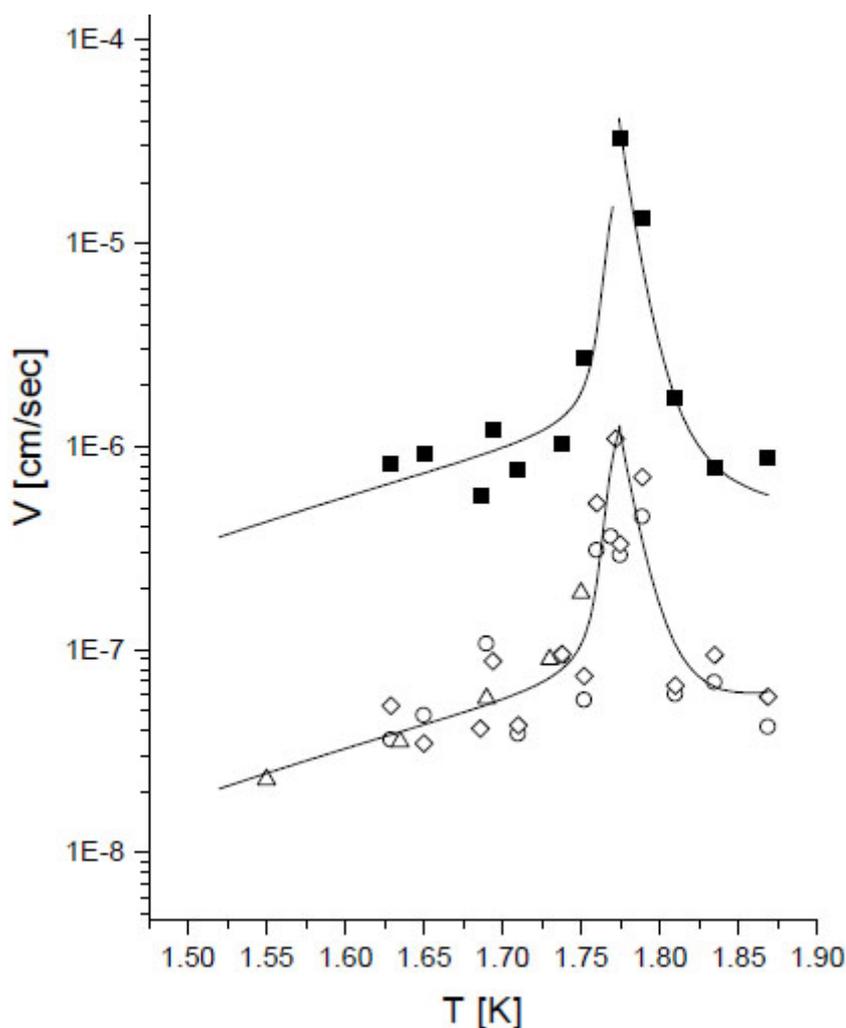


Рис. 1.12. Температурная зависимость скорости (V) колеблющейся проволочки, замороженной в твердый гелий. Пустые символы – линейный режим, заполненные символы – нелинейный режим (при больших нагрузках) [37].

представить межфазную границу как неупорядоченную жидкоподобную область. Появление такой границы должно приводить к увеличению скорости движения проволочки, что и наблюдалось в эксперименте.

Таким образом результаты экспериментальных работ [29, 30, 32, 37] и теоретической работы [49] указывают на возможность образования жидкоподобных включений на межфазной ОЦК/ГПУ границе в кристаллах ^4He и в слабых изотопических растворах ^3He в ^4He . Данное обстоятельство довольно необычно для классических кристаллов, поэтому природа эффекта, по-видимому, кроется в квантовом характере исследуемой системы. На это

указывают и результаты экспериментальных работ [33–35], которые показали квантовую природу вакансий в твердом ^4He , что, как будет видно в разделе 5, играет важную роль при выборе теоретической модели для описания вакансионных возбуждений. По всей видимости, квантовость также должна оказывать влияние и на другие свойства кристаллов гелия, например, кинетику ОЦК-ГПУ перехода, которую, как оказалось, довольно удобно изучать в пластичных кристаллах ^4He .

Визуальные наблюдения. Еще один класс экспериментальных работ посвящён непосредственно визуальному (оптическому) наблюдению процессов, происходящих в гелии при ОЦК-ГПУ переходе. Эти эксперименты [39–41] дают наглядное представление о кинетике фазовых переходов в гелии. На рис. 1.13

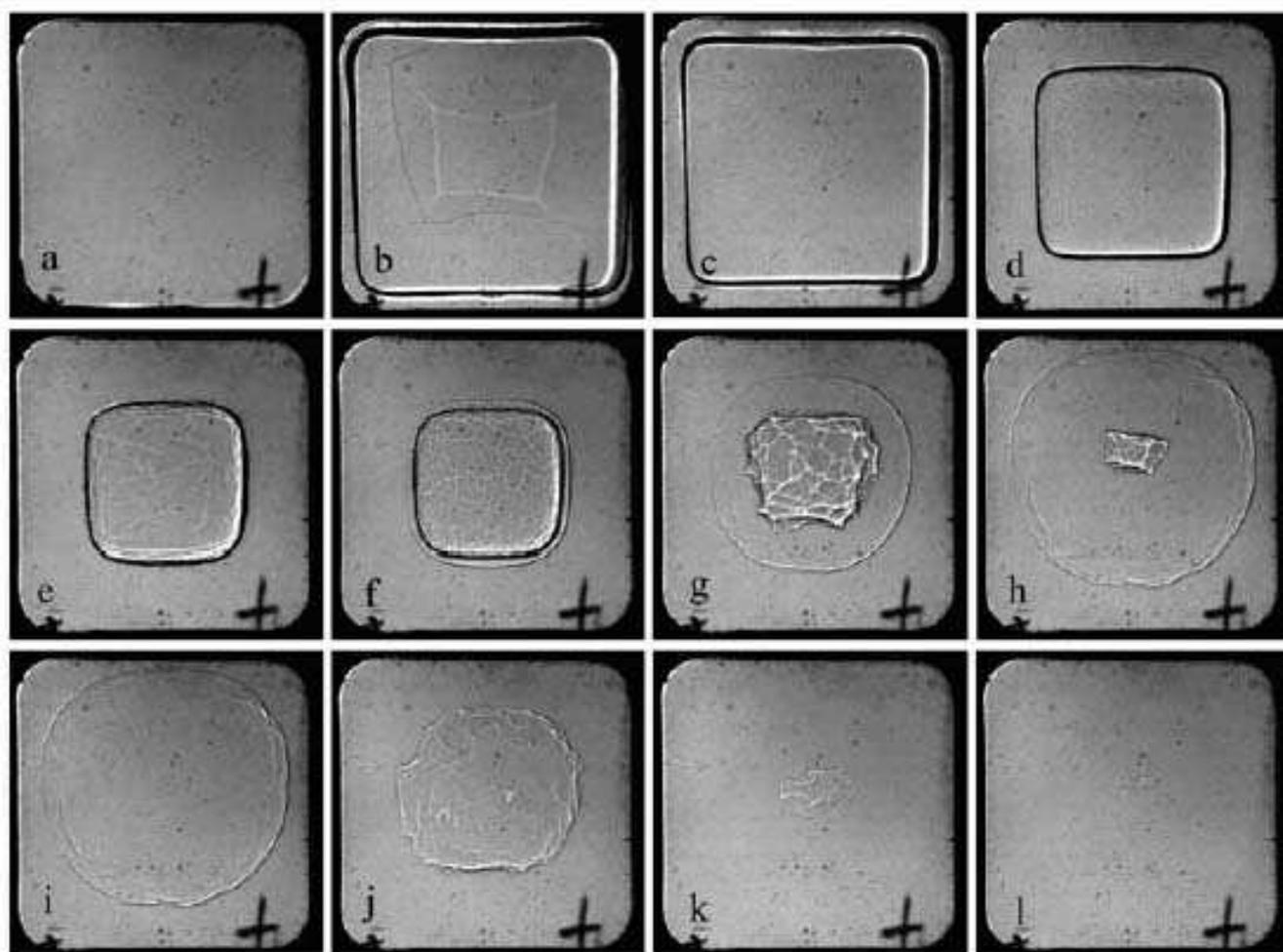


Рис. 1.13. Кристаллизация гелия методом блокировки капилляра [41].

Пояснения в тексте.

на серии последовательных снимков показан рост кристалла ^4He методом блокировки капилляра заполнения [41]. Кристаллизация начинается на дне ячейки в нормальной жидкости при температуре 2,36 К, что показано на первом снимке (*a*). Затем ГПУ кристалл медленно растёт, охлаждаясь вдоль кривой плавления во время охлаждения (*b – c*). При 1,77 К на границе кристалла с жидкостью появляется ОЦК фаза (*f*). Далее, в следствие ГПУ-ОЦК перехода, ОЦК область расширяется во все стороны, принимая форму диска (*g – i*). При 1,66 К сверхтекучий гелий полностью замерзает (*i*). При дальнейшем охлаждении ОЦК область уменьшается (*j, k*) и, в конечном счете, исчезает (*l*) при 1,59 К. Весь процесс занимает 3 часа (для данного эксперимента).

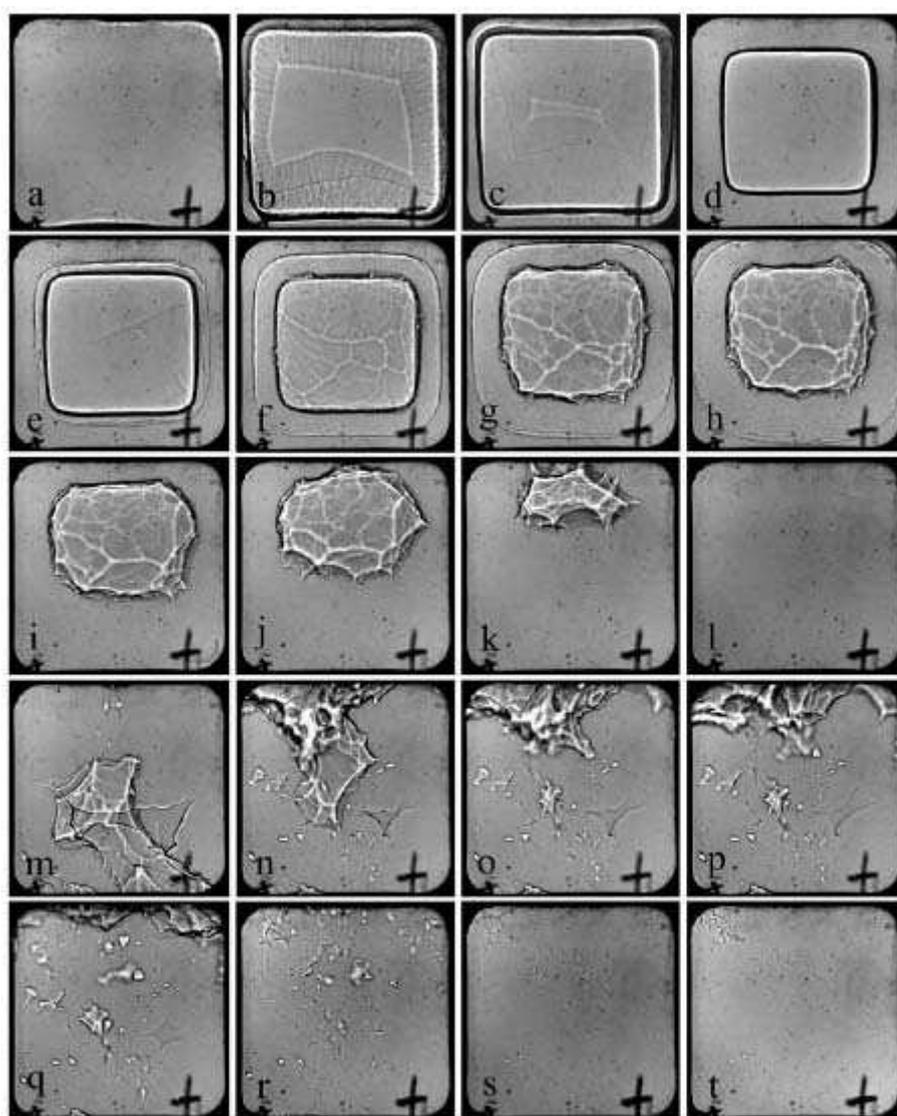


Рис. 1.14. Кристаллизация гелия методом блокировки капилляра [41].

Пояснения в тексте.

На рис. 1.14 на серии последовательных снимков показан рост другого кристалла гелия меньшей плотности [41]. Процесс кристаллизации происходил через верхнюю и нижнюю тройные точки на кривой плавления ${}^4\text{He}$. Кристаллизация начиналась в нормальной жидкости при 2,19 К (*a*), затем при дальнейшем охлаждении осуществляется медленный рост ГПУ фазы (*b* – *d*). ОЦК фаза появляется, как и в предыдущем случае (см. рис. 1.13), на границе жидкого и твердого гелия. После чего происходит ГПУ-ОЦК переход (*e* – *h*). Жидкость становится сверхтекучей между (*f*) и (*g*). Вся ГПУ фаза переходит в ОЦК при 1,70 К (*i*). Затем ОЦК кристалл прорастает внутрь области сверхтекучего гелия (*j* – *k*). Ячейка полностью заполняется ОЦК кристаллом (*l*). При достижении температуры 1,46 К ОЦК фаза начинает трансформироваться в более плотную ГПУ фазу, что сопровождается неожиданным появлением жидкости на дне ячейки (*m*). За несколько десятков секунд области жидкого гелия поднимаются к верху ячейки (*n* – *p*). В процессе дальнейшего охлаждения до 1 К ГПУ кристалл продолжает расти, а жидкие области уменьшаются (*q* – *s*). Когда через 15 часов температура ячейки достигает 35 мК в ГПУ кристалле все еще остаются жидкие капли.

Таким образом, визуальное наблюдение появления жидкости при ОЦК-ГПУ переходе, является прямым подтверждением предложенной в работе [32] интерпретации для наблюдаемого эффекта падения давления при исчезновении межфазной ОЦК/ГПУ границы.

Отметим еще одно интересное визуальное наблюдение ОЦК-ГПУ перехода в изотопическом растворе 2% ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$. На рис. 1.15 показан такой переход на кривой плавления [40]. Здесь видно, что ОЦК кристалл растет из ГПУ кристалла, что свидетельствует об их хорошей взаимной смачиваемости. Также хорошо видна огранка ГПУ кристалла.

1.3.3. Структурные исследования. В классических кристаллах, которые исследуются в нормальных условиях (при наличии свободной поверхности), параметр решетки с ростом температуры обычно возрастает, что приводит к тепловому расширению твердого тела. В случае квантовых кристаллов гелия, которые обычно изучаются при постоянном объеме, ситуация значи-

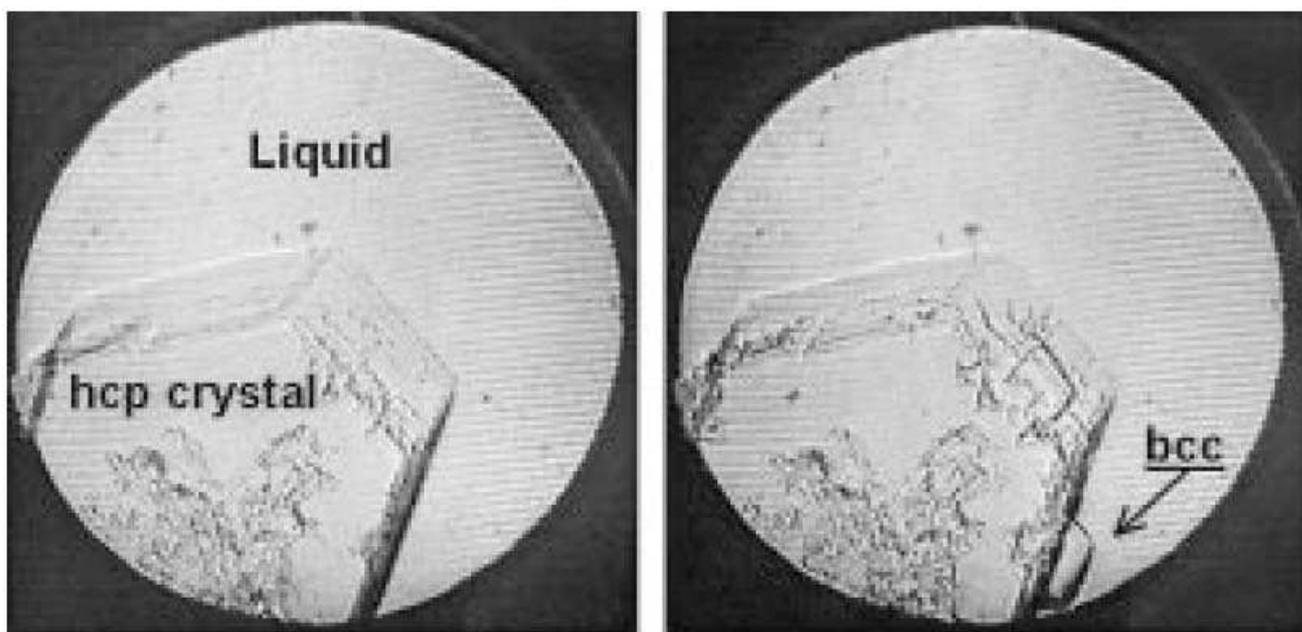


Рис. 1.15. ГПУ-ОЦК переход в растворе 2% ^3He в ^4He при $T = 0,68$ К [40]. Слева ограниченный ГПУ кристалл ниже температуры перехода, справа ОЦК кристалл растёт из ГПУ кристалла. Размер кристаллов около нескольких миллиметров.

тельно отличается. С ростом температуры, как было показано в рентгеновских работах, например, [42, 43], увеличивается концентрация равновесных вакансий (см. рис. 1.16), а поскольку объем кристалла ограничен стенками экспериментальной ячейки, то такой рост количества вакансий неизбежно должен привести к уменьшению параметра решетки, что и наблюдается в эксперименте.

Такое необычное влияние вакансий должно, по-видимому, также сказываться и на фазовом ОЦК-ГПУ переходе, где на межфазной границе может возникать избыточная концентрация вакансий [52]. Действительно, как будет показано в разделе 5, вакансии вносят доминирующий вклад в термодинамику ОЦК фазы, которая в ^4He существует только в предплавильной области.

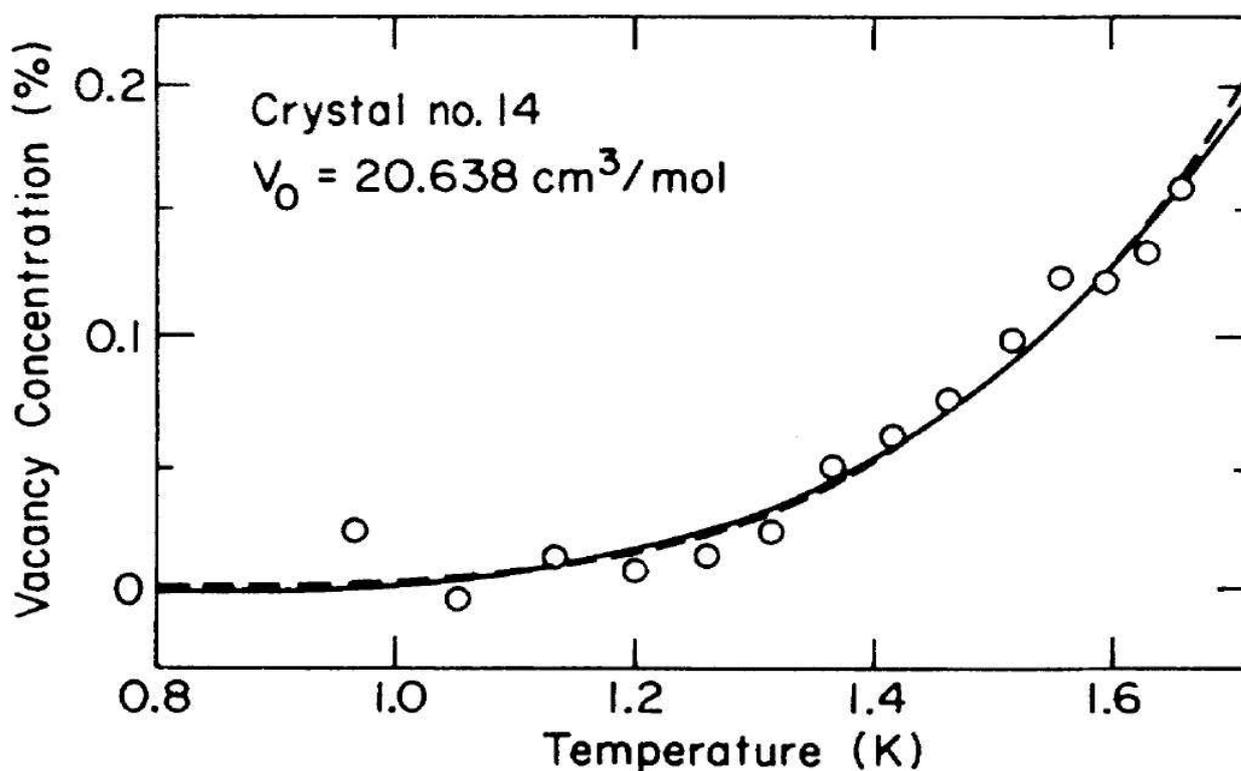


Рис. 1.16. Температурная зависимость концентрации вакансий, полученная из рентгеновских измерений [43] в образце ГПУ ${}^4\text{He}$ с молярным объемом $V = 20,638 \text{ см}^3/\text{моль}$

1.4. Проблема зародышеобразования при фазовых переходах в твердом гелии

Как известно, процесс фазового перехода состоит из нескольких этапов: образование устойчивых зародышей новой фазы, рост зародышей и последующая их коалесценция. Процесс зародышеобразования (нуклеация), в свою очередь, может быть реализован двумя путями: гетерогенным (образование зародышей на готовых центрах нуклеации – дефектах структуры, примесях и т.д.) и гомогенным (образование зародышей без готовых центров нуклеации, исключительно флуктуационным путем). Обычно гомогенная нуклеация реализуется в перегретых, либо переохлажденных жидкостях [53]. Эксперименты по изучению такого зародышеобразования дают информацию о размере критического зародыша (т.е. минимальный размер флуктуации, который приводит к началу фазового перехода) и времени его пребывания в метастабильной фазе.

Чем же интересен твердый гелий в контексте изучения проблемы зародышеобразования? Как известно, твердый гелий не содержит посторонних примесей (кроме контролируемых концентраций изотопов гелия), а кристаллы гелия можно получить достаточно высокого качества, т.е. с минимальной концентрацией структурных дефектов. Данные обстоятельства дают основание полагать, что в кристаллах гелия можно реализовать механизм гомогенной нуклеации. Отметим, что нам не известны случаи наблюдения гомогенного зародышеобразования при твердофазных превращениях в других системах.

При рассмотрении данной проблемы также стоит уделить внимание циклу работ по изучению нуклеации твердой фазы из жидкой. Так, в работах [54, 55] рассматривалась ситуация, при которой твердая фаза гомогенным образом зарождалась при передавливании жидкого гелия. Более того, анализируя полученные результаты, авторы пришли к выводу, что в такой ситуации может реализоваться квантовое зарождение кристалла из жидкой фазы, что также, безусловно, является отличительной чертой изучаемого в данной работе объекта.

Пожалуй, первой экспериментальной работой, в которой была показана возможность реализации гомогенной нуклеации в твердом гелии стала работа [56], где методом прецизионной барометрии изучалась кинетика фазового расслоения 2% ^4He в ^3He при различных величинах переохлаждения (рис. 1.17). При этом изменение давления со временем описывалось экспоненциальной функцией. При малых переохлаждениях постоянная времени τ практически не зависела от конечной температуры T_f и составляла около 10 часов, что рассматривалось как результат гетерогенной нуклеации. В узком интервале T_f величина τ уменьшалась более, чем на порядок. При больших переохлаждениях τ снова переставало зависеть от T_f . Такое поведение качественно согласуется с теоретическим рассмотрением кинетики фазового расслоения при гомогенном зародышеобразовании. Сравнивая экспериментальные данные с теорией, был получен один из главных параметров в теории зародышеобразования – коэффициент межфазного поверхностного натяжения σ , в данном случае между ОЦК ^3He и ГПУ ^4He , $\sigma = 5,8 \cdot 10^{-6}$ Дж/м².

В последующей работе [57] вывод о возможности гомогенного зародыше-

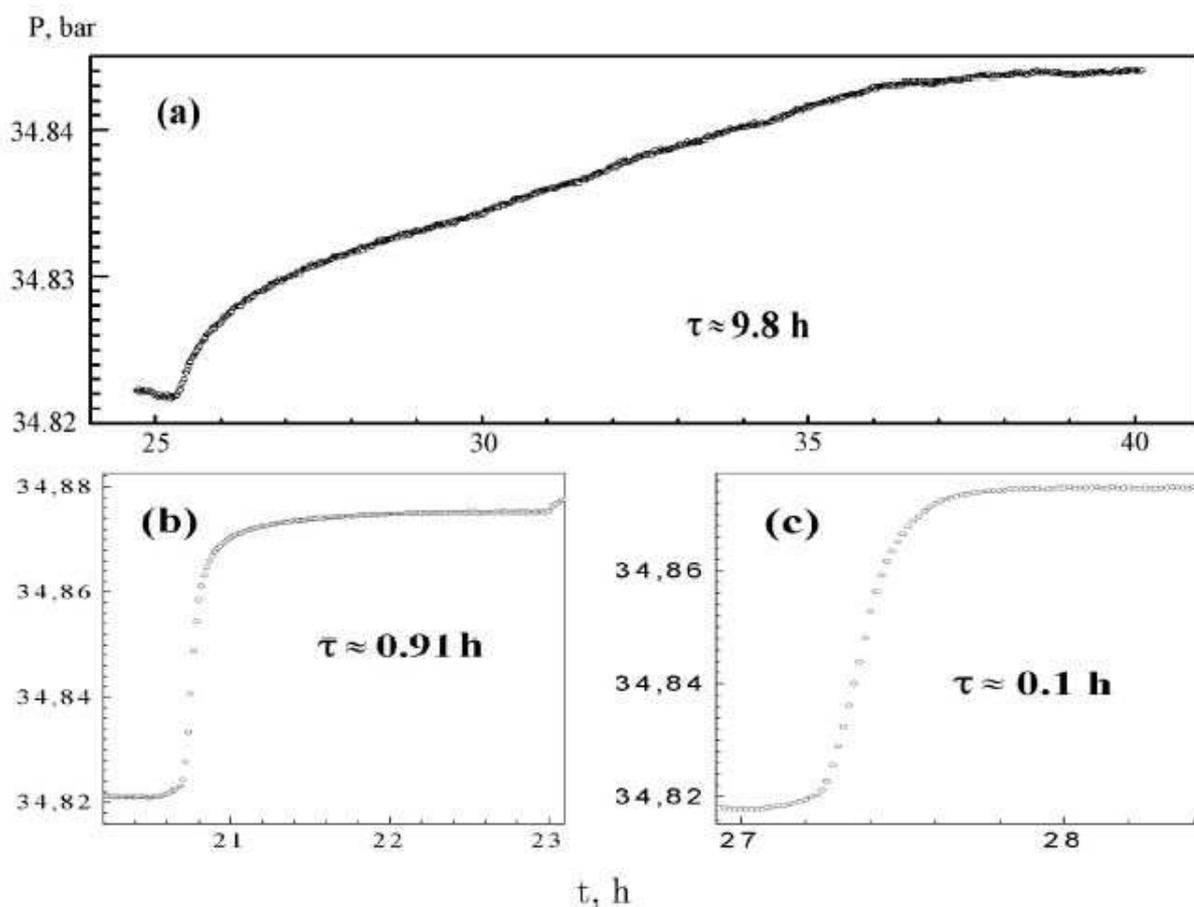


Рис. 1.17. Типичная кинетика фазового расслоения при различных T_f : (а) 176 мК, (б) 165 мК, (с) 150 мК [56].

образовании также был подтвержден с помощью двух независимых методик: ЯМР и измерения давления. Была исследована кинетика фазового расслоения слабых твердых растворов ^3He в ^4He и показано, что условия гомогенной нуклеации могут реализовываться в высококачественных кристаллах (полученных благодаря выращиванию при постоянном давлении или благодаря термоциклированию в двухфазной области). Значение коэффициента поверхностного межфазного натяжения в данном случае составляло $\sigma = 1,27 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², которое удалось оценить из двух независимых экспериментов – измерения ограниченной диффузии и характерных времен фазового расслоения.

Результаты работ [56, 57] стали одной из основных мотиваций для проведения аналогичных исследований в рамках данной диссертационной работы. Возник естественный вопрос: можно ли реализовать случай гомогенного зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в ^4He ? Для ответа на данный вопрос

сначала проанализируем имеющиеся в литературе данные, касающиеся получения различных метастабильных состояний при данном фазовом переходе.

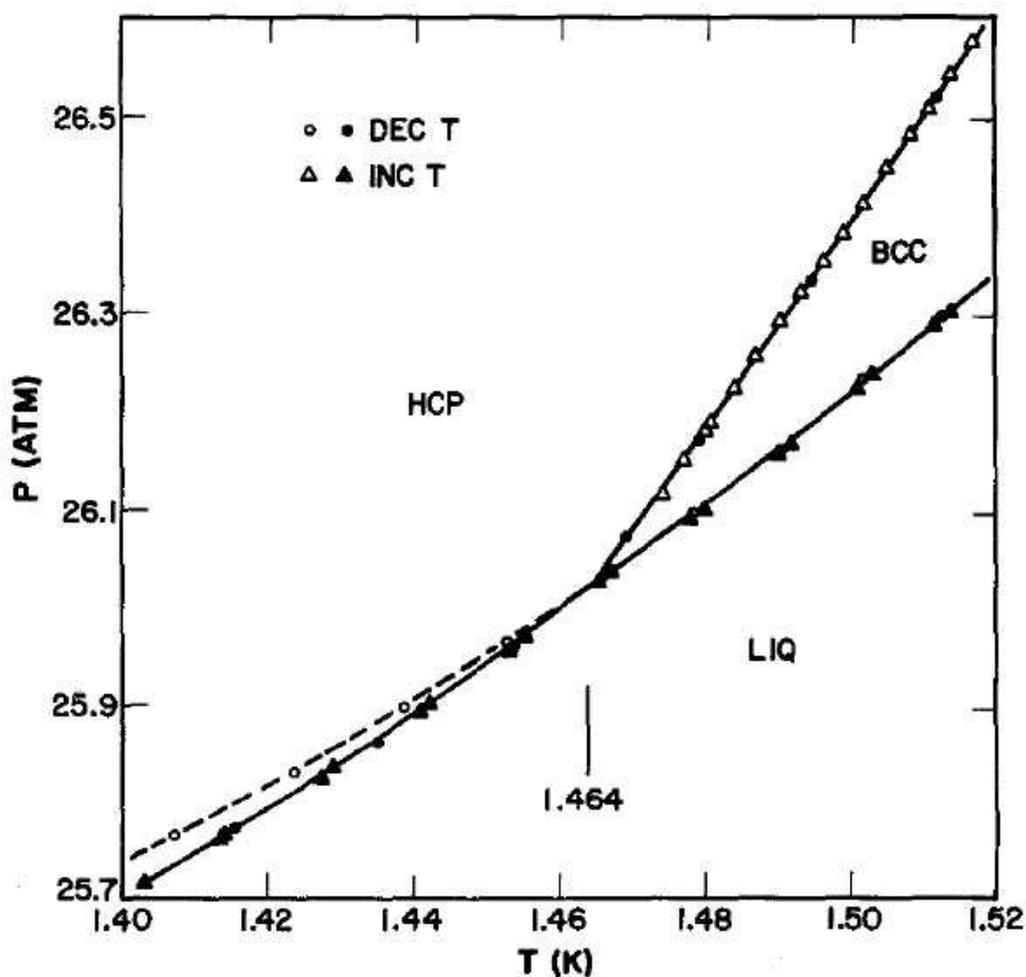


Рис. 1.18. Фазовая диаграмма ^4He возле нижней тройной точки [50].

Сплошные линии соответствуют равновесным фазовым границам, а пунктирная линия – давлению плавления метастабильной ОЦК фазы (при переохлаждении смеси жидкого и ОЦК твердого гелия ниже НТТ)

Начнем с работы [50], где была показана возможность переохлаждения смеси сверхтекучего гелия и ОЦК фазы в область ниже тройной точки (НТТ). На рис. 1.18 символами (○) показано полученное переохлаждение. Здесь также было отмечено, что смесь ГПУ фазы и жидкого гелия не удалось перегреть выше НТТ.

Переохлаждение и перегрев ОЦК-ГПУ перехода в ^4He на кривой плавления изучался также в работе [39] с помощью как визуального наблюдения,

так и измерения давления и температуры. Было обнаружено, что в НТТ новая фаза зарождается в некоторой точке на стенке ячейки в контакте со сверхтекучей жидкостью и растет внутрь сверхтекучей области. Нуклеация не связана с уже существующей твердой фазой. Ситуация практически одинакова для обоих переходов ОЦК-ГПУ (охлаждение) и ГПУ-ОЦК (нагрев). В верхней тройной точке (ВТТ) новая фаза образуется сразу во многих местах внутри старой твердой фазы, что, как утверждают авторы, соответствует типичному мартенситному переходу. Поскольку данный переход является переходом первого рода, то также наблюдались эффекты переохлаждения и перегрева. Было показано, что затягивание ОЦК фазы как в НТТ, так и в ВТТ (ее переохлаждение и перегрев, соответственно) существенно больше затягивания ГПУ фазы. Это качественно объясняется тем, что коэффициент поверхностного натяжения системы "ГПУ-жидкость" значительно превосходит аналогичный коэффициент для системы "ОЦК-жидкость".

Исследованию ОЦК-ГПУ перехода в тройных точках, была посвящена еще одна работа [31]. Здесь методом прецизионной барометрии было установлено, что при движении вдоль кривой плавления на P-T фазовой диаграмме, как и в работах [39, 50], ОЦК-ГПУ переход может заметно затягиваться в область существования ГПУ фазы, а обратный переход происходит практически без задержки. Кроме того, что касается верхней тройной точки, то и здесь было отмечено, что ОЦК-ГПУ переход значительно затягивается, т.е. ОЦК фаза перегревается в область ГПУ; обратный же переход происходит без заметного переохлаждения. Переохлаждение ОЦК фазы в область ГПУ вдали от кривой плавления в кристаллах ${}^4\text{He}$ было отмечено также в работе [15]. А в работе [58] оптические наблюдения зародышеобразования при переходе из He II в ГПУ фазу в области температур $T < T_{НТТ}$ показали, что вначале появляется метастабильная ОЦК фаза, которая затем исчезает, и в жидкости образуется новая ГПУ фаза.

Таким образом, к началу работы над данной диссертацией было ясно, что в ${}^4\text{He}$ ОЦК фаза может находиться в метастабильном состоянии. Данное обстоятельство и мотивировало исследования зародышеобразования ГПУ фазы в метастабильной переохлажденной ОЦК фазе твердого ${}^4\text{He}$.

1.5. Фононы и вакансии в твердом гелии

Термодинамические и кинетические свойства твердого тела, как известно, могут быть описаны в рамках различных квазичастичных моделей. В твердом ${}^4\text{He}$ такими квазичастицами являются фононы и вакансии. Поэтому, для понимания природы эффектов, происходящих в изучаемом объекте при ОЦК-ГПУ переходе, следует детально разобраться со вкладами этих возбуждений в различные экспериментально измеряемые свойства.

Многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями свойств твердого гелия установлено, что наряду с фононными возбуждениями, существенную роль в кристаллах гелия играют вакансии. Несмотря на теоретическое предсказание нулевых вакансионных [59], т.е. квазичастиц, концентрация которых не зависит от температуры и отлична от нуля при $T=0$, до сих пор отсутствуют экспериментальные свидетельства их существования. Поэтому речь далее пойдет о термоактивационных вакансиях. Впервые проявление вакансий в кинетических свойствах твердого гелия было обнаружено в [25] при исследовании ЯМР в ${}^3\text{He}$, а несколько позже в [22] авторы показали, что теплоемкость твердого ${}^3\text{He}$ невозможно самосогласованно описать без учета вклада тепловых вакансий. Более подробные данные о теплоемкости ${}^3\text{He}$ и их тщательная обработка была проведена в работе [60], где вакансии рассматривались как классические дефекты Шоттки, и был определен их основной параметр – энергия активации Q_V в интервале молярных объемов $V_{\text{ОЦК}} = 21,5 - 24,5 \text{ см}^3/\text{моль}$. В дальнейшем [61] было показано, что лучшее описание данных работы [60] может быть получено, если в соответствии с представлениями Хезерингтона [62, 63] и Андреева-Лифшица [59], вакансии представить как широкозонные квазичастицы. В рамках таких представлений в [61] были проанализированы и некоторые другие данные для ${}^3\text{He}$.

Естественно полагать, что аналогичный подход может быть использован и применительно к ${}^4\text{He}$. Однако в большей части работ по теплоемкости и сжимаемости кристаллов ${}^4\text{He}$ вообще игнорировалось наличие вакансий, а наблюдаемые отклонения от дебаевской зависимости теплоемкости целиком приписывались влиянию ангармонизмов решетки или учитывались чисто формаль-

ным введением температурной зависимости дебаевской температуры $\Theta_D(T)$. В то же время исследования кинетических свойств: диффузии, подвижности ионов – однозначно свидетельствовали о наличии значительных концентраций вакансий в твердом ${}^4\text{He}$ в высокотемпературной области. Предпринятые немногочисленные попытки учета вакансий при рассмотрении термодинамических свойств ${}^4\text{He}$ (напр. [64, 65]) были недостаточно последовательными, поскольку, как и в [61], обработке подвергались данные об избыточных свойствах, полученные как разность экспериментальных данных и фононных вкладов. Более последовательным представляется анализ исходных экспериментальных данных как суммы вкладов фононов и вакансий, где температура Дебая и энергия активации вакансий выступали бы в качестве равноправных подгоночных параметров. Такому анализу посвящен раздел 5 данной работы.

1.6. Выводы и постановка задачи

Проведенный выше анализ имеющихся исследований ОЦК-ГПУ перехода в гелии показал, что к началу выполнения данной диссертационной работы было известно следующее:

- Надежно установлена фазовая P-T диаграмма ${}^4\text{He}$ в области ОЦК-ГПУ перехода.
- На примере металлических систем детально описан механизм мартенситного ОЦК-ГПУ перехода.
- Было установлено, что при переходе из ГПУ фазы в ОЦК в ${}^4\text{He}$ теплоемкость испытывает скачок. Однако оставался невыясненным механизм такого поведения теплоемкости.
- Показана возможность затягивания ОЦК фазы ${}^4\text{He}$ в область ГПУ, как на кривой плавления, так и вдали от нее.
- Практически полностью отсутствовали экспериментальные данные о кинетике ОЦК-ГПУ перехода в твердом гелии.

- Экспериментально обнаружено и теоретически рассмотрено образование неупорядоченных структур с аномально высоким коэффициентом диффузии на межфазной ОЦК/ГПУ границе в твердом гелии, а также образование жидкости при ОЦК-ГПУ переходе вблизи кривой плавления.
- Показана возможность реализации гомогенного зародышеобразования при низкотемпературном ОЦК-ГПУ переходе в процессе фазового расслоения изотопических растворов гелия. В то же время полностью отсутствовали исследования нуклеации при ОЦК-ГПУ переходе в чистом ^4He .
- Предложен ряд теоретических моделей для описания вакансионного вклада в термодинамические свойства твердого гелия. Однако отсутствовал единый подход, который мог бы описать все имеющиеся термодинамические и структурные измерения.

Поэтому в процессе выполнения данной диссертационной работы было естественно сосредоточить основное внимание на исследовании следующих нерешенных проблем, связанных с ОЦК-ГПУ переходом в гелии:

1. Детально изучить кинетику ОЦК-ГПУ перехода в ^4He и выяснить применимость модели мартенситного перехода.
2. Изучить характер зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в твердом ^4He и выяснить возможность гомогенной нуклеации в изучаемой системе.
3. Объяснить природу скачка теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе, путем разработки модели, учитывающей вклады фононных и вакансионных возбуждений в термодинамические свойства системы.

Для исследование этих нерешенных проблем потребовалась надежная экспериментальная база, позволяющая производить измерения при низких температурах и высоких давлениях. Для исследования зародышеобразования

и последующей кинетики ОЦК-ГПУ перехода необходимо было модернизировать метод прецизионной барометрии, который является очень информативным при решении данных задач. Вместе с тем, необходимо было усовершенствовать методику получения высококачественных образцов, обеспечивающих воспроизводимость экспериментальных результатов. Эксперимент также требовал создания современной системы автоматизации управления измерениями, а также сбором и обработкой экспериментальных данных, что позволило исследовать быстротекущие процессы в реальном масштабе времени. Методика проведения экспериментов и основные физические результаты описаны в разделах 2 – 5 данной диссертационной работы.

РАЗДЕЛ 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДА В ТВЕРДОМ ГЕЛИИ

2.1. Криостат для получения низких температур

Для проведения экспериментов использовался криостат испарения ${}^4\text{He}$, подробно описанный в [66]. Его низкотемпературная часть показана на рис. 2.1. Для теплоизоляции от внешней ванны с жидким ${}^4\text{He}$ она помещена в вакуумную рубашку (1) с индиевым уплотнением на фланце. Криостат содержал одну ступень охлаждения – камеру испарения ${}^4\text{He}$ (одноградусную камеру (11) [67]). Одноградусная камера заполнялась через фильтр (7), заборную трубку (2) и дроссель (4). Фильтр из спрессованного медного порошка предотвращал закупорку дросселя частицами отвердевших газов и масла, которые могли оказаться в жидком гелии. Вакуумная термоизоляция заборной трубки не допускала ее перегрев выше температуры жидкого гелия даже при достаточно низком уровне гелия (ниже фланца вакуумной рубашки). Дроссель (4) с гидродинамическим сопротивлением $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ представлял собой скрученный отрезок тонкостенного капилляра с внутренним диаметром 0,3 мм и длиной около 1 м предназначался для ограничения потока жидкого гелия из внешней ванны. Пары над жидким гелием откачивались механическим насосом, что приводило к понижению температуры примерно до $\sim 1,2 \text{ K}$.

Для работающей одноградусной камеры существуют два основных вида теплопритоков: паразитные теплопритоки (по трубке откачки, покрывающейся внутри пленкой сверхтекучего ${}^4\text{He}$, поток жидкого гелия поступающего через дроссель из внешней ванны) и полезная нагрузка (охлаждаемая экспериментальная ячейка). Остальные теплопритоки – по измерительным проводам, излучение и т.п. – можно считать пренебрежимыми. Стационарный режим работы камеры испарения определяется соотношением между суммарным теплопритоком и холодопроизводительностью рефрижератора, определяемой скоростью откачки паров гелия. Этот режим поддерживается автоматически за счет

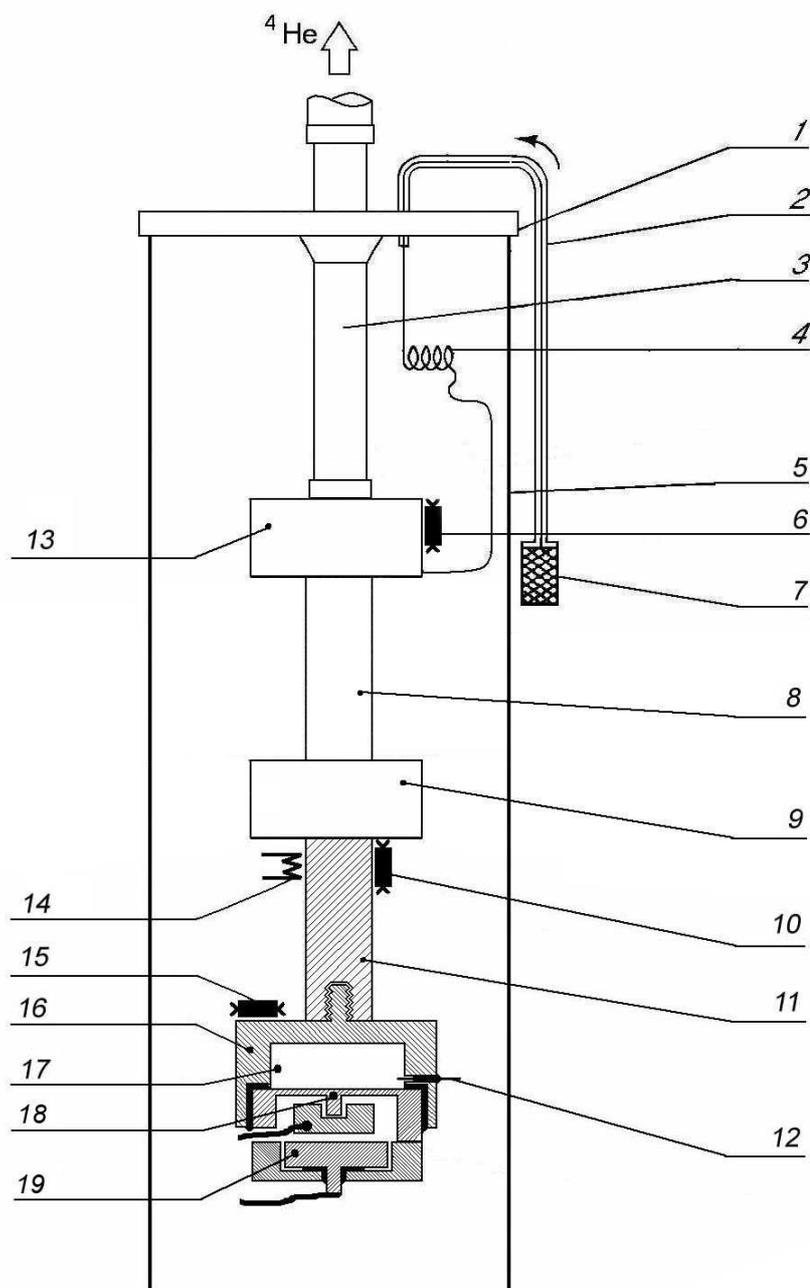


Рис. 2.1. Схема низкотемпературной части криостата испарения с экспериментальной ячейкой. 1 - фланец вакуумной рубашки, 2 - заборная трубка, 3 - откачная трубка, 4 - дроссель, 5 - вакуумная рубашка, 6 - термометр одноградусной камеры, 7 - фильтр заборной трубки, 8 - слабая тепловая связь, 9 - камера испарения (не использовалась), 10 - термометр системы термостабилизации, 11 - холодоподвод к измерительной ячейке, 12 - капилляр заполнения, 13 - одноградусная камера, 14 - нагреватель системы термостабилизации, 15 - термометр ячейки, 16 - медный корпус ячейки, 17 - полость для образца, 18 и 19 - подвижная и неподвижная мембраны емкостного датчика давления, соответственно.

изменения уровня жидкости в камере: при понижении теплопритока в одноградусной камере испаряется меньше жидкости и ее уровень растет до тех пор, пока увеличивающийся теплоприток от фланца вакуумной рубашки не остановит этот рост. Увеличение же теплопритока ведет к обратному эффекту – понижению уровня гелия в камере вплоть до нулевого значения, где происходит срыв стационарного режима (при критическом значении теплопритока, которое обычно составляет несколько мВт). На рис. 2.2 показан тепловой режим работы одноградусной камеры для наших условий. Горизонтальный участок зависимости температуры в одноградусной камере от тепловой нагрузки соответствует ее стационарному режиму работы. Критическое значение теплопритока соответствует излому на этой зависимости и составляет для нашей конструкции ~ 8 мВт.

Поэтому использование одноградусной камеры позволяет проводить эксперимент сколь угодно длительное время (при условии своевременного подлива гелия во внешнюю ванну), что является значительным преимуществом при проведении низкотемпературного эксперимента, по сравнению с откачкой гелия из внешней ванны (без одноградусной камеры).

Критическая холодопроизводительность сильно зависит от сопротивления дросселя и уменьшается с ростом сопротивления. Поэтому расчет режима работы одноградусной камеры сводится к определению сопротивления дросселя [68]:

$$Z = \frac{\Delta P}{nV^*} \quad (2.1)$$

где разность давлений ΔP в камере и во внешней ванне обычно берется 1 атм, V^* – скорость откачки паров, n – среднее значение вязкости жидкого ^4He в дросселе. Выбранный дроссель с сопротивлением $Z = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ является оптимальным, т.к. минимальная достижимая температура одноградусной камеры в этих условиях (1, 2 К) является вполне достаточной для исследования ОЦК-ГПУ перехода в твердом ^4He . В то же время холодопроизводительность одноградусной камеры при $\sim 1,25$ К оказалась достаточной для проведения измерений.

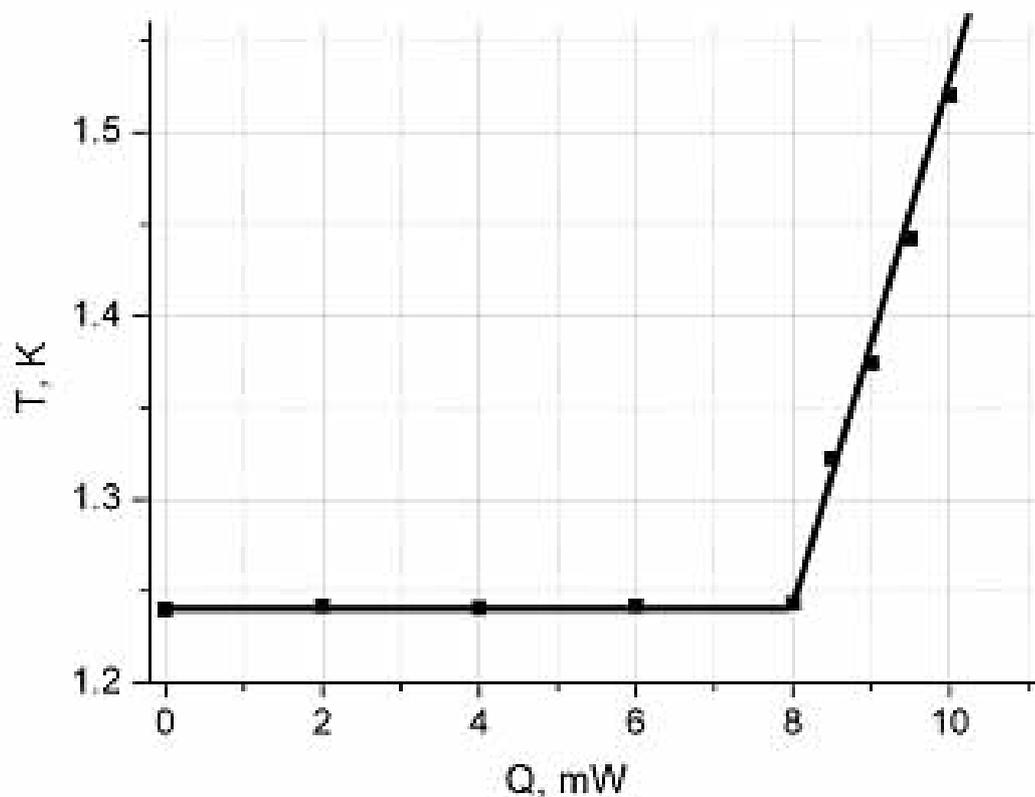


Рис. 2.2. Зависимость температуры в одноградусной камере от тепловой нагрузки при максимальной скорости откачки 5 л/с при сопротивлении дросселя $Z = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$

2.2. Конструкция измерительной ячейки

Все эксперименты проводились в ячейке, схема которой приведена на рис. 2.1. Медный корпус ячейки (16) имеет полость (17) в виде диска диаметром 10 мм и высотой 1,5 мм, где выращивался исследуемый кристалл. Дно полости представляет собой подвижную мембрану (18) емкостного датчика давления типа Страти-Адамса [69]. Ячейку крепили к хладопроводу (11), который был связан с источником холода (градусной камерой) через слабую тепловую связь (8). Последняя представляла собой трубку из нержавеющей стали, заполненную небольшим количеством газообразного ^4He , чтобы связь ячейки и градусной камеры осуществлялась в основном через гелиевую пленку

на внутренней поверхности трубки. Такая тепловая связь, во-первых, позволяла качественно наблюдать тепловые эффекты, которые сопровождали изучаемый фазовый переход в твердом гелии, не зарезая их термостабилизацией. Во-вторых, даже при отогреве до кривой плавления образец оставался при изохорических условиях, поскольку в месте контакта капилляра заполнения с одноградусной камерой всегда сохранялась "пробка" твердого гелия.

Отметим, что выбранная форма полости в медном корпусе, в котором выращивались образцы твердого гелия, оказалась очень удобной для исследований ОЦК-ГПУ перехода. Форма плоской "таблетки" обеспечивала хороший тепловой контакт образцов со стенками ячейки (при используемых температурах, >1 К, сопротивлением Капицы можно пренебречь [70]), а следовательно позволяла получать качественные и хорошо воспроизводимые образцы из-за уменьшения влияния неоднородностей, которые могут появляться при выращивании образцов методом блокировки капилляра.

Стабилизация температуры ячейки осуществлялась с помощью термометра, расположенного на холодоподводе, и регулируемого нагревателя. Нагреватель являлся нагрузкой усилителя мощности (УМ), на вход которого подавался сигнал разбаланса термометрического моста $S - 72A$, при этом ток в нагревателе был пропорционален величине разбаланса при переохлаждении образца и выключался при перегреве. Чтобы избежать перехода такой системы с отрицательной обратной связью в автоколебательный режим, УМ был снабжен стабилизирующими интегрирующими и дифференцирующими RC цепочками. Время релаксации такой термостабилизирующей системы зависело от содержимого экспериментальной ячейки. Так, для пустой ячейки при типичном изменении температуры на $10 - 50$ мК время релаксации составляло ~ 1 с, для ячейки, заполненной твердым или жидким гелием, $2 - 3$ с.

Говоря о термостабилизации, следует отметить, что термометр (10) и нагреватель (14) данной системы располагались на некотором удалении от корпуса экспериментальной ячейки (см. рис. 2.1), что позволяло качественно наблюдать тепловые эффекты, сопровождающие процессы, происходящие в ячейке. Данное обстоятельство позволило дать интерпретацию эффектам,

наблюдаемым при ОЦК-ГПУ переходе и описанным в разделе 3.

2.3. Метод прецизионного измерения давления

Для изучения кинетики процессов, происходящих при фазовом ОЦК-ГПУ переходе, использовалась прецизионная барометрия. Как уже отмечалось в разделе 1, успех применения данного метода для кристаллов гелия заключается в отсутствии у них свободной поверхности (твердый гелий может граничить с жидким, но не с газообразным гелием ввиду отсутствия тройной точки газ-жидкость-кристалл на фазовой P-T диаграмме). Для прецизионного измерения давления применялся датчик типа Страти-Адамса [69], схема которого приведена на рис. 2.1. Неподвижная обкладка (19) емкостного датчика выполнялась из меди, а подвижная (18) из сплава BeCu (бериллиевая бронза), который обладает хорошими упругими свойствами. Изменение давления в экспериментальной ячейке деформировало мембрану, что приводило к изменению расстояния между электродами емкостного датчика и, в свою очередь, к изменению емкости между электродами. Отметим, что характерная величина прогиба мембраны (~ 1 мкм) пренебрежимо мала по сравнению с толщиной дисковой полости в ячейке (~ 1 мм), где располагался образец, т.е. с точностью $\sim \pm 10^{-3}$ объем полости не менялся. Таким образом задача по измерению давления в ячейке сводилась к задаче по измерению емкости датчика давления.

Существует два способа измерения емкости: непосредственное измерение специальным емкостным мостом и измерение резонансной частоты LC-контрура, в который включена измеряемая емкость. Имеющийся в лаборатории емкостной мост E7-8 имеет разрешение в рабочем диапазоне емкостей (5 – 15 пФ) $\sim 0,01$ пФ, т.е. $\Delta C/C \sim 10^{-3}$. При чувствительности нашего емкостного датчика давления 0,15 пФ/бар разрешение по давлению в этом случае составляет ~ 70 мбар, что не удовлетворяет требованиям прецизионного измерения давления.

Второй способ (резонансный) для наших условий оказался более точным. Здесь емкостной датчик давления является составной частью колебательного LC-контрура. Изменение давления, действующего на подвижный элек-

трод (18) датчика (верхний электрод на рис. 2.1), приводит к изменению резонансной частоты контура, которая с достаточно высокой точностью измерялась частотомером. Используемый в лаборатории частотомер АСН-1300 позволял измерять частоту с разрешением 1 Гц, что при типичных резонансных частотах ~ 10 МГц дает чувствительность $\Delta f/f \sim 10^{-7}$. При чувствительности нашего емкостного датчика давления 10^4 Гц/бар (см. рис. 2.4) разрешение по давлению в этом случае составляло ~ 1 мбар, что значительно лучше, чем позволяет метод непосредственного измерения емкости имеющимися в лаборатории емкостными мостами.

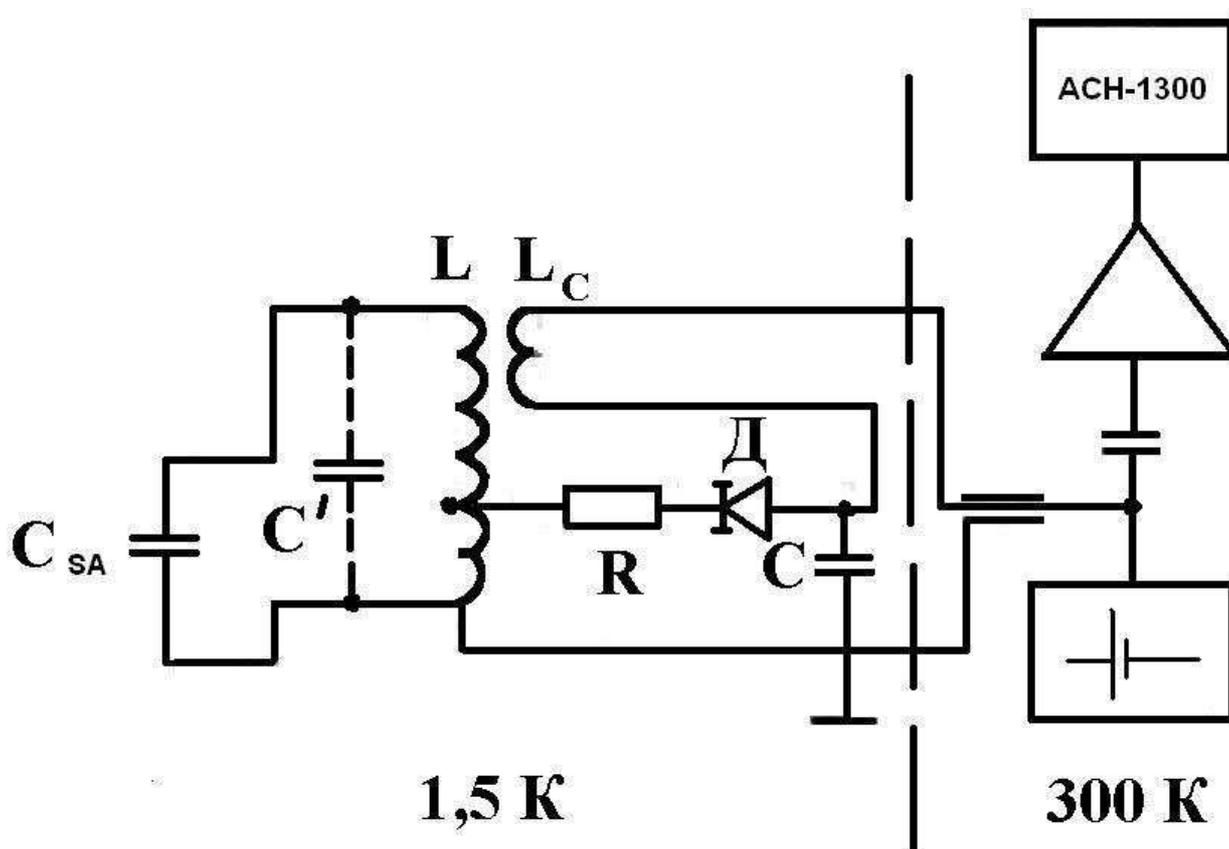


Рис. 2.3. Принципиальная схема генератора на туннельном диоде для прецизионного измерения емкости датчика давления.

На рис. 2.3 показана принципиальная электрическая схема используемого генератора. Она включает в себя параллельный колебательный LC-контур, расположенный при низких (рабочих) температурах, и активную часть на туннельном диоде Д, которая, в принципе, может располагаться как при низких, так и при комнатной температуре. Расположение активной части при комнат-

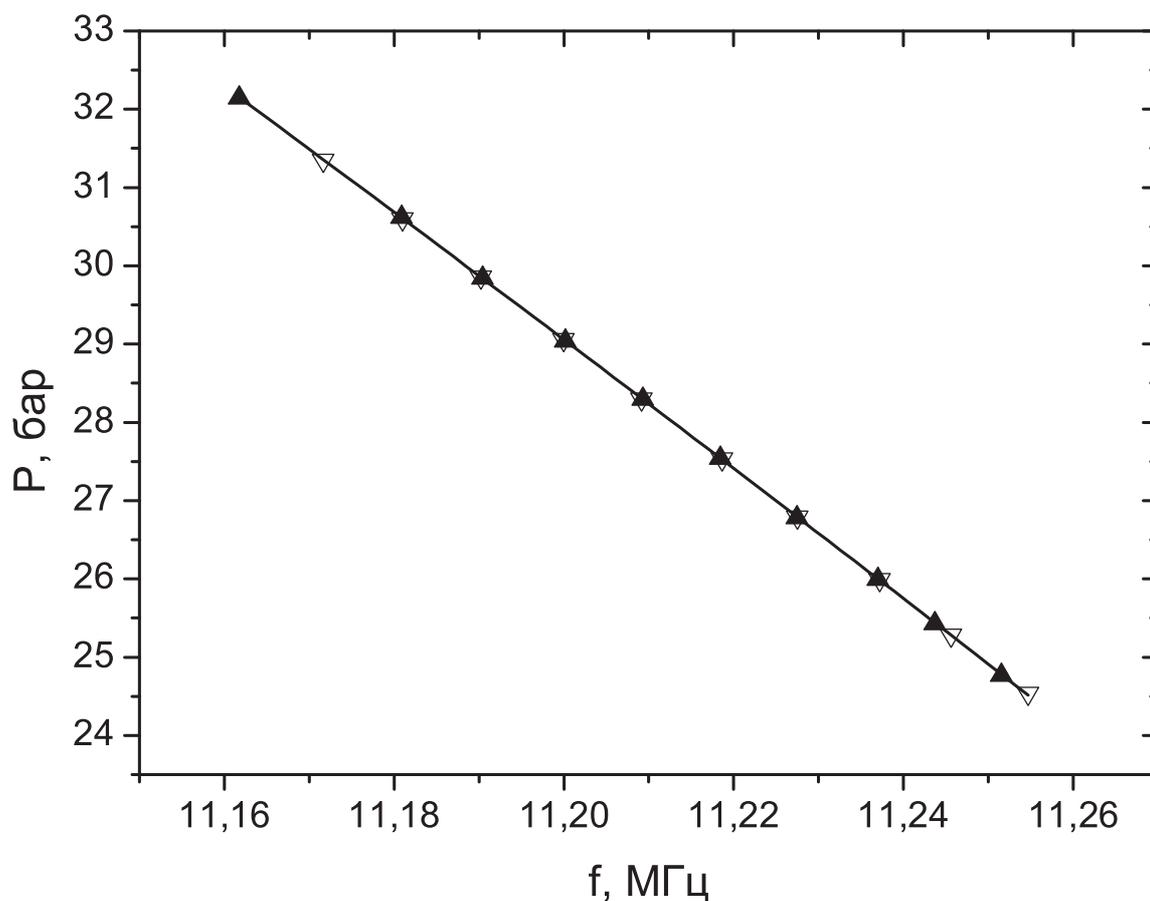


Рис. 2.4. Калибровочная зависимость давления в ячейке от резонансной частоты LC-контура. ▲ – калибровка при повышении давления, ▽ – калибровка при понижении давления в ячейке.

ной температуре с одной стороны значительно облегчает подстройку системы, а с другой, слишком длинная линия связи между активной частью и колебательным контуром может приводить к появлению "микрофонного" эффекта и зависимости паразитной емкости линии связи от уровня гелия в криостате, что значительно ухудшает точность измерений. Поэтому LC-контур и активная часть на туннельном диоде располагались в вакуумной рубашке криостата при низких температурах. При этом влияние паразитной емкости линии связи уменьшалось в меру малости индуктивности L_C катушки обратной связи ($L_C/L \sim 200$).

Калибровка емкостного датчика давления производилась при температуре $\sim 2,5$ К. При этой температуре ^4He остается жидким во всей области рабочих давлений. При этом снималась зависимость резонансной частоты генератора f от показаний образцового манометра P , который находился при комнатной температуре. При калибровке датчика давления также большое внимание уделялось возможному наличию гистерезиса при прохождении вверх и вниз по давлению. Как видно из рис. 2.4, в нашем случае гистерезис был меньше чувствительности датчика, т.е. менее 1 мбар. Полученный в результате калибровки данные описывались следующим полиномом:

$$P(f) = a_0 + a_1 f + a_2 f^{1/2} \quad (2.2)$$

где a_0 , a_1 и a_2 – подгоночные коэффициенты. Таким образом, измеряя значение частоты, можно однозначно определить величину давления в ячейке.

Большая скорость релаксации датчика (данные с датчика могут поступать на персональный компьютер 1 раз в секунду и чаще, см. подраздел 2.6) позволяет достаточно эффективно исследовать кинетику процессов, происходящих при фазовых переходах в таких системах.

Таким образом, описанный метод прецизионного измерения электрической емкости может использоваться как универсальная методика для проведения различных экспериментов при низких температурах.

2.4. Термометрия низких температур

Для термометрии в исследуемом интервале температур 1,2 – 2,0 К использовались термометры сопротивления: полупроводниковый GaAs и угольный Speer-Carbon, которые располагались на медном корпусе экспериментальной ячейки и крепились клеем с хорошей теплопроводностью (варниш), что обеспечивало очень малую инерционность измерительной системы.

В исследуемом диапазоне температур термометры сопротивления калибровались по упругости пара ^4He и ^3He с помощью конденсационных термометров [68], имевших хорошую тепловую связь с калибруемыми термометрами. Давление насыщенных паров как ^4He , так и ^3He , измерялось U-образным

ртутным монометром. Измерение сопротивления осуществлялось с помощью моста переменного тока Cryo Bridge S-72A. На рис. 2.5 приведена типичная калибровка одного из термометров, который использовался для измерения температуры экспериментальной ячейки (полупроводниковый термометр GaAs). Второй термометр (угольный Speer-Carbon) имел схожую калибровочную зависимость.

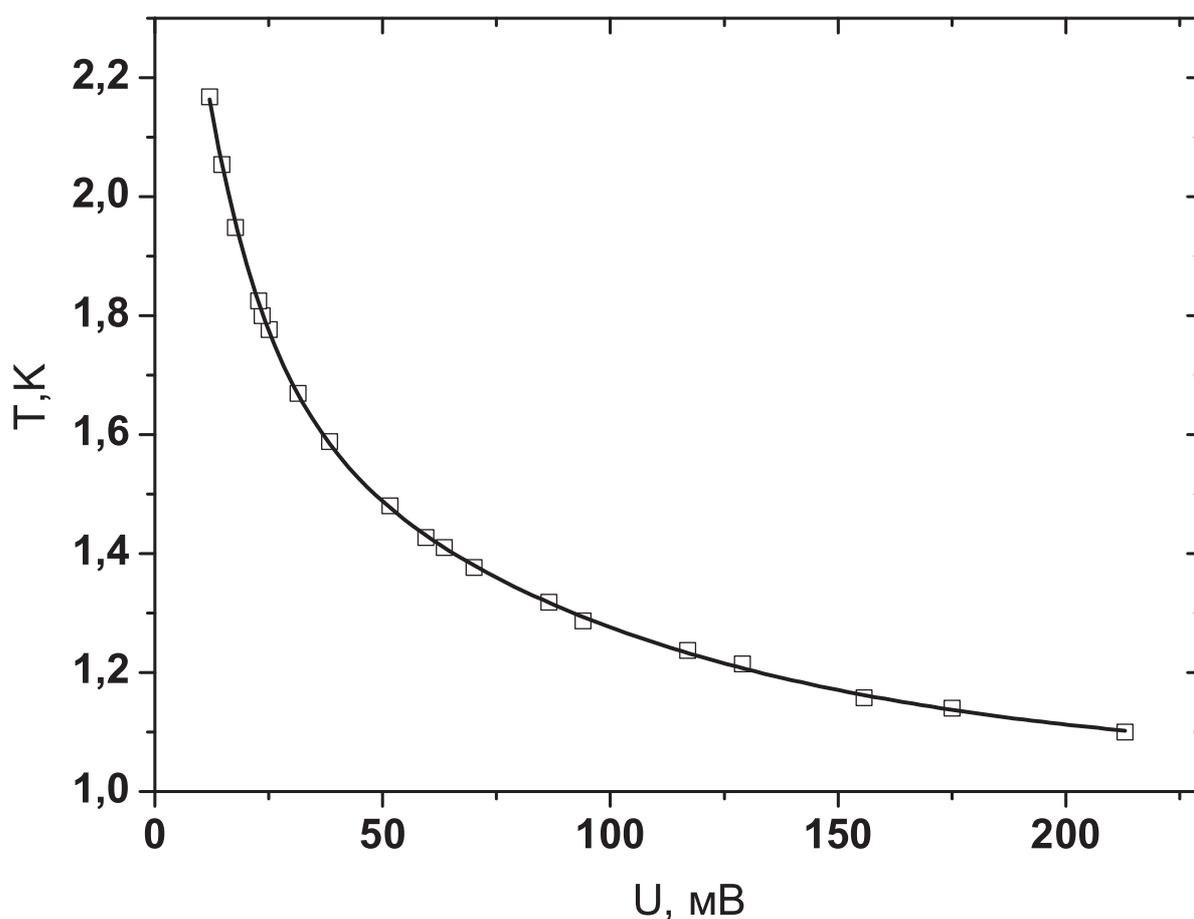


Рис. 2.5. Калибровочная зависимость температуры от величины падения напряжения на термометре сопротивления GaAs при постоянном токе 1 мкА

Данные термометры имеют ряд достоинств: простота измерений, высокая чувствительность, дешевизна и хорошая воспроизводимость. Наряду с достоинствами существуют и возможности перегрева измерительным током и

наводкой от электромагнитных полей, которые могут заметно перегревать термометр, особенно при самых низких температурах. Что же касается возможности перегрева измерительным током, то здесь важно правильно подобрать величину этого тока. Так через термометр GaAs пропусклся постоянный ток 1 мкА, а через термометр Speer-Carbon – 10 мкА, что не перегревало термометры и в то же время было достаточным для измерительной аппаратуры.

Таким образом, термометры сопротивления успешно выполняли измерение температуры экспериментальной ячейки и других низкотемпературных частей установки (одноградусной камеры, фланца вакуумной рубашки, дна гелиевого криостата).

2.5. Методика получения высококачественных кристаллов гелия

В данной работе использовался метод выращивания кристаллов гелия при постоянном объеме, который также называется – методом блокировки капилляра заполнения. Применение данного метода обычно приводит к получению мелкодисперсных поликристаллов. Для отжига структурных дефектов, а также для рекристаллизации свежевыращенных образцов в работе была разработана и успешно использовалась специальная термообработка, состоящая из трех этапов:

1. отжиг на кривой плавления (до 30 – 60 минут);
2. термоциклирование в однофазной области (8 – 10 циклов);
3. отжиг при температуре на 5 – 30 мК ниже кривой плавления (до 30 минут).

Отжиг на кривой плавления применялся с целью быстрой релаксации градиентов давления, возникающих в образце при его росте в условиях блокировки капилляра заполнения, когда разница начального и конечного давлений кристаллизации составляет около 20 бар. При этом эффективность отжига на данном этапе обеспечивалась большей пластичностью кристалла из-за его

существования с жидким гелием. В то же время коэффициент самодиффузии на кривой плавления, как известно, достигает максимального значения. Оба эти обстоятельства обеспечивали максимальную скорость релаксационных процессов как в макро-, так и в микро-масштабах.

В результате применения второго и третьего этапов отжига наблюдалось *in situ* уменьшение давления в образце на десятки мбар [2], что свидетельствовало об улучшении качества кристаллов.

На рис. 2.6 показано уменьшение давления отжигаемого образца в результате термоциклирования кристалла гелия, имеющего как ОЦК (а), так и ГПУ (б) структуру. Обычно было достаточно 8 – 10 циклов, чтобы давление кристалла стабилизировалось, причем для ГПУ фазы эффект термоциклирования был значительно сильнее, чем для ОЦК. Это, по-видимому, связано с условиями роста кристалла: ГПУ кристалл растет в нормальной жидкости, а ОЦК – частично в сверхтекучей, что обеспечивает для ОЦК кристалла более высокую однородность распределения температуры в образце, а следовательно и высокую однородность получаемого кристалла. Ранее термоциклирование использовалось в работах [24, 71, 72].

Последним этапом термообработки был отжиг исследуемого кристалла при температуре ниже кривой плавления на 5 – 30 К в течении 10 – 30 мин. При этих условиях исследуемый кристалл еще не плавится и, в то же время, в образце присутствует довольно большая концентрация равновесных вакансий, обеспечивающих максимальную пластичность кристалла. В результате давление образца падало еще на несколько мбар и затем выходило на насыщение.

Такая термообработка (отжиг) приводила к снятию напряжений в свежеработанных образцах, рекристаллизации (укрупнению зерен), уменьшению концентрации структурных дефектов (таких как дислокаций, границ зерен и т.д.) и зарастанию, так называемых, "карманов", образование которых на неоднородностях стенок экспериментальной ячейки было рассмотрено в работе [73]. Последним и самым важным аргументом в пользу высокого качества кристаллов, приготовленных по описанной выше методике, был факт хорошей воспроизводимости результатов, полученных на них, в частности, процессов зародышеобразования при фазовых переходах.

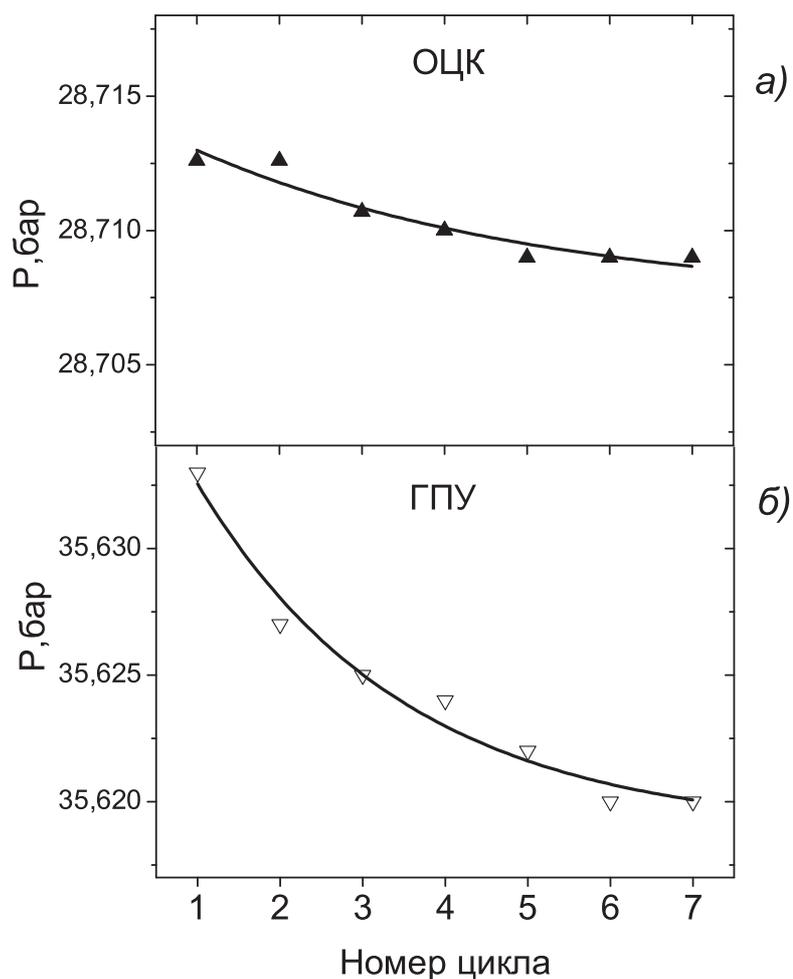


Рис. 2.6. Изменение давления исследуемого образца в результате термоциклирования

Отметим, что в ряде экспериментальных работ по исследованию различных свойств твердого гелия для отжига свежеразращенных кристаллов часто вовсе не применяли первые два этапа, а третий этап проводили при более низких температурах. Как следствие для отжига кристаллов требовалось затрачивать десятки часов. В нашем же случае весь отжиг занимал до двух часов без ухудшения качества отожженных кристаллов.

2.6. Система автоматизации эксперимента и программное обеспечение измерений

В процессе выполнения данной диссертационной работы автором была разработана и успешно внедрена система автоматизации сбора первичной экспериментальной информации. Речь идет о системе термометрии (два термометра сопротивления на корпусе измерительной ячейки, термометр сопротивления градусной камеры криостата испарения) и системе прецизионной барометрии (емкостной датчик давления типа Страти-Адамса [69]).

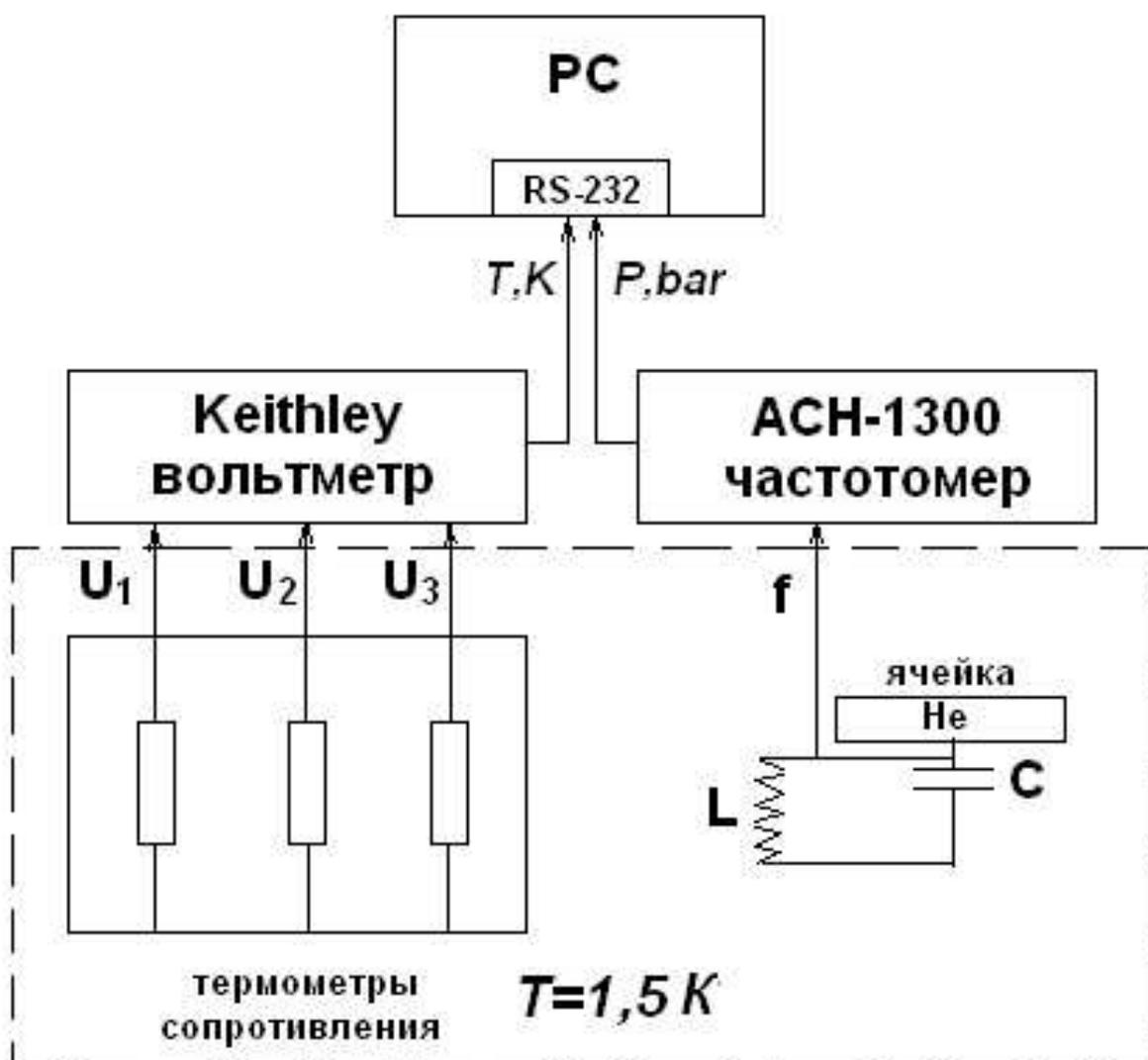


Рис. 2.7. Схема, иллюстрирующая автоматизацию сбора первичных данных о температуре и давлении на персональный компьютер.

Как уже отмечалось выше, для термометрии использовались термомет-

ры сопротивления, падение напряжения на которых измерялось высокоточным многоканальным мультиметром *Keithley 2700* (позволяет одновременно измерять до 20 термометров), а для измерения давления по резонансной методике использовался универсальный частотомер *ACH – 1300* (см. рис. 2.7). Данные с этих приборов 1 раз в секунду передавались на персональный компьютер (PC) (через интерфейс RS-232). Такая скорость считывания данных позволяла изучать быстротекущие процессы при фазовом ОЦК-ГПУ переходе.

Программное обеспечение. Для сбора и обработки поступающих на PC первичных экспериментальных данных от термометров сопротивления (падение напряжения) и емкостного датчика давления (резонансная частота LC-контура) использовалась стандартная программная среда LabView. При этом на экране монитора отображалась не только первичная информация, но и пересчитанные по калибровочным полиномам значения температуры каждого термометра и давление в измерительной ячейке. Строилась временная зависимость этих величин, что необходимо для изучения кинетики наблюдаемых процессов. Также программа отображала текущее местоположение на фазовой P-T диаграмме гелия, что значительно облегчало проведение эксперимента.

2.7. Краткие выводы

1. Разработана методика трехступенчатого отжига кристаллов гелия, позволяющая получать высококачественные и воспроизводимые образцы для исследования ОЦК-ГПУ перехода.
2. Разработана методика автоматизации сбора и обработки первичных экспериментальных данных, позволяющая изучать кинетику ОЦК-ГПУ перехода в гелии, а благодаря внедрению системы визуализации было упрощено управление ходом экспериментов.
3. Использованный в работе компактный криостат с откачкой ^4He позволял достаточно быстро и с малыми затратами жидкого гелия получать необходимые для исследования низкие температуры до 1,2 К.

4. Разработанная экспериментальная ячейка оказалась очень удобной для исследования кинетических и термодинамических свойств твердого гелия при ОЦК-ГПУ переходе.
5. Используемая слабая тепловая связь нагревателя с источником холода позволяла наблюдать быстротекущие процессы выделения и поглощения тепла, связанные с ОЦК-ГПУ переходом в гелии.
6. Использованный метод прецизионной барометрии показал себя как надежный и практически безынерционный метод для исследования кинетических и термодинамических свойств квантовых кристаллов.

РАЗДЕЛ 3

КИНЕТИКА ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ ГЕЛИЯ

Кинетика структурного фазового перехода в твердом теле между двумя сильно отличающимися кристаллографическими фазами ОЦК и ГПУ оставалась мало изученной. Новые возможности в исследовании этой проблемы открывает твердый гелий, где можно исключить примеси, а диффузионные процессы достаточно интенсивны даже вдали от кривой плавления.

Эксперименты последних лет [29–31, 36, 38, 39, 74] позволили установить ряд неожиданных особенностей в свойствах твердого ^4He и слабых растворов ^3He в ^4He вблизи ОЦК-ГПУ перехода: аномальное поведение коэффициента диффузии, спонтанные структурные изменения в ОЦК-состоянии, помутнение и последующее разрушение исходного кристалла при фазовом переходе. При этом были использованы различные экспериментальные методики: оптическая [39], ЯМР [29, 30], метод нейтронного рассеяния [74], движение сверхпроводящей проволоочки, замороженной в твердый гелий [36], акустический метод [38].

В ряде работ было высказано предположение о возможном переплавлении исходного кристалла в процессе структурного фазового перехода [29, 30, 74]. Был также зарегистрирован дополнительный диффузионный процесс с аномально высоким значением коэффициента диффузии, близким к соответствующему значению для жидкого гелия.

Данный раздел посвящен изучению кинетики ОЦК-ГПУ перехода в ^4He в различных условиях: на кривой плавления (подраздел 3.1), когда в равновесии находятся жидкий и твердый гелий, и вдали от кривой плавления (подраздел 3.2), т.е. при отсутствии жидкого гелия. Как оказалось, различие условий существенным образом влияет на характер протекания изучаемого фазового перехода. Если вдали от кривой плавления такой переход происходит за несколько секунд с соответствующими тепловыми эффектами (по-видимому, мартенситный переход), то присутствие в системе жидкого гелия (на кривой плавления) изменяет характер наблюдаемой в эксперименте релаксации давления и температуры, что свидетельствует о переплавлении исходного кристалла

при ОЦК-ГПУ переходе. В то же время, такое различие в характере ОЦК-ГПУ перехода на кривой плавления и вдали от нее практически не сказывается на наблюдаемой асимметрии перехода – и в том, и в другом случае образование ОЦК фазы из ГПУ демонстрирует заметную задержку, в то время, как для обратного перехода задержка не наблюдается.

3.1. ОЦК-ГПУ переход на кривой плавления гелия

Как отмечалось в разделе 2, образцы ^4He для исследования кинетики ОЦК-ГПУ фазового перехода выращивались методом блокировки капилляра заполнения. Измерение давления осуществлялось при ступенчатом изменении температуры холодоподвода (см. рис. 2.1) в условиях постоянства исследуемого объема, а система термостабилизации была выполнена таким образом, чтобы дать возможность наблюдать тепловые эффекты (поглощение и выделение тепла), происходящие в измерительной ячейке. Поэтому на последующих рисунках данной главы показана лишь кинетика изменения температуры образца (термометр располагался непосредственно на корпусе ячейки), а температура холодоподвода изменялась практически ступенчатообразно и не показана на рисунках.

На рис. 3.1 показана фазовая P-T диаграмма ^4He в области кривой плавления. Исследования проводились на кривой плавления как при охлаждении, так и при отогреве смеси жидкого и твердого гелия.

Как оказалось, вдали от тройных точек на кривой плавления при ступенчатом изменении температуры холодоподвода давление в образце релаксирует по экспоненциальному закону [31]:

$$P(t) = P_0 \pm \Delta P \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.1)$$

где P_0 - конечное давление, ΔP - полное изменение давления, знак (+) соответствует охлаждению системы, (-) - нагреву. При этом характерные времена релаксации составляют ~ 10 секунд и не зависят от знака изменения температуры.

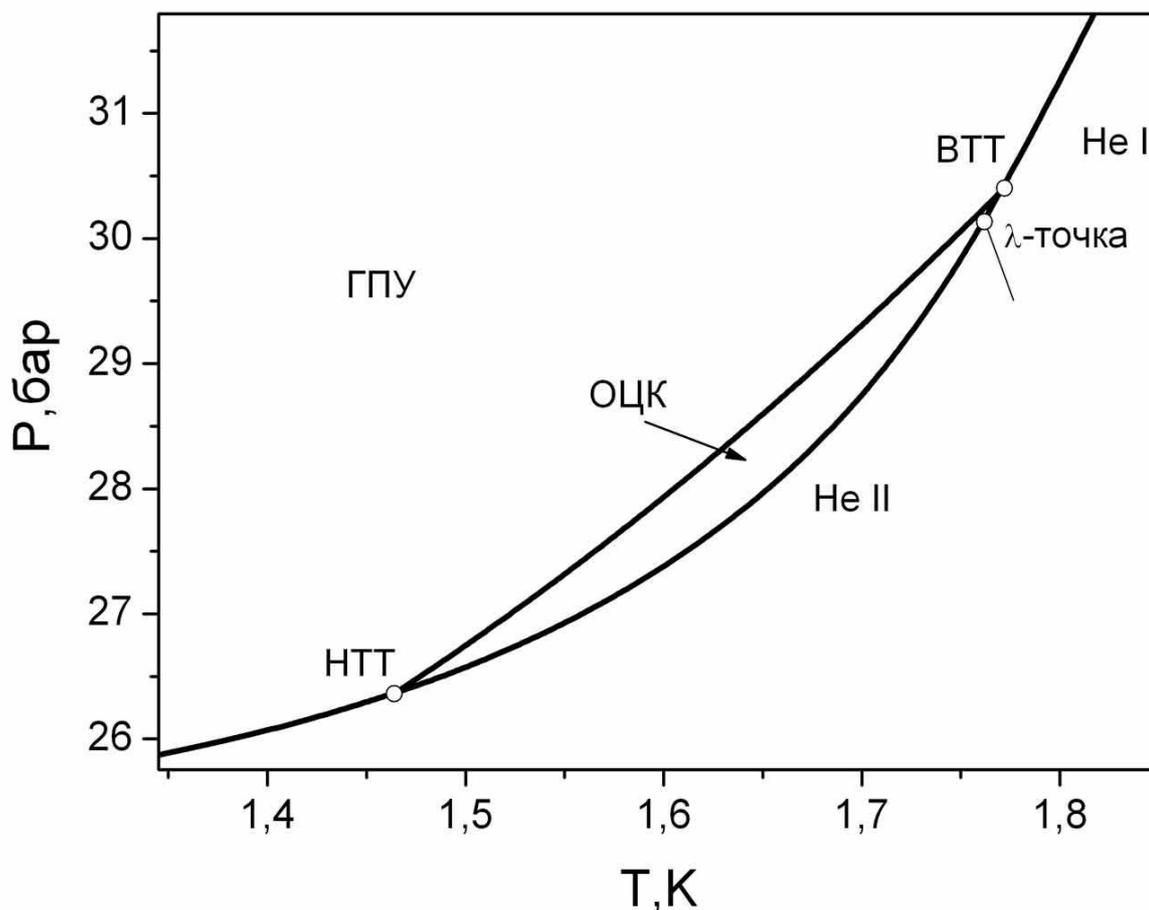


Рис. 3.1. Фазовая P - T диаграмма ^4He в области кривой плавления [15]

При пересечении тройных точек (ВТТ и НТТ) было обнаружено аномальное поведение давления (отличное от экспоненциального). На рис. 3.2 показана типичная кинетика изменения температуры и давления в ячейке при охлаждении образца через ВТТ. Видно, что примерно через 10 с после начала охлаждения монотонное уменьшение как температуры, так и давления сменяется их заметным ростом и последующей релаксацией. Отметим, что при охлаждении через НТТ наблюдается аналогичная аномалия. На рис. 3.2с показано разделение зависимости давления от времени на две составляющие: экспоненциальную зависимость и некоторый добавочный немонотонный вклад с максимумом. Естественно предположить, что такое немонотонное поведение

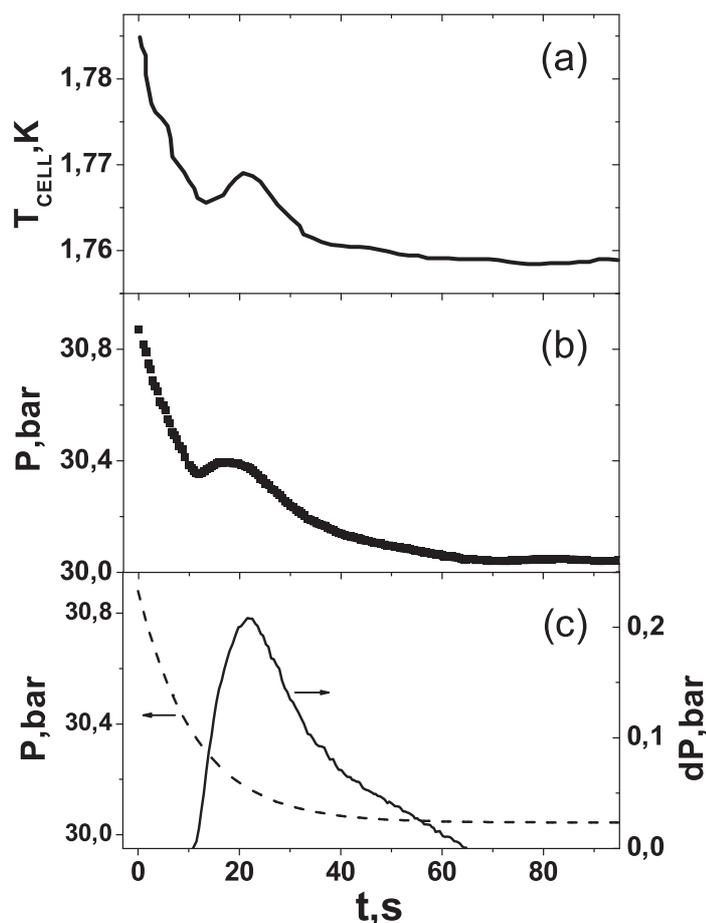


Рис. 3.2. Типичные временные зависимости температуры (а) и давления (b) при охлаждении через ВТТ; (с) – разделение данных о давлении на экспоненциальное изменение согласно (3.1) (пунктирная линия) и дополнительный вклад (сплошная линия)

давления обусловлено фазовым ГПУ-ОЦК переходом в тройной точке. Следует также отметить, что при охлаждении через ВТТ, когда исходная фаза является ГПУ, наблюдаемая аномалия практически точно совпадает с равновесной тройной точкой, т.е. фазовый переход из ГПУ фазы в ОЦК начинается практически без задержки. Что же касается охлаждения через НТТ, когда исходная фаза – ОЦК, аномалия наблюдается после заметного переохлаждения ниже равновесной тройной точки.

На рис. 3.3 показана типичная кинетика изменения температуры и давления в ячейке при ступенчатом нагреве образца через ВТТ. На рисунке отчет-

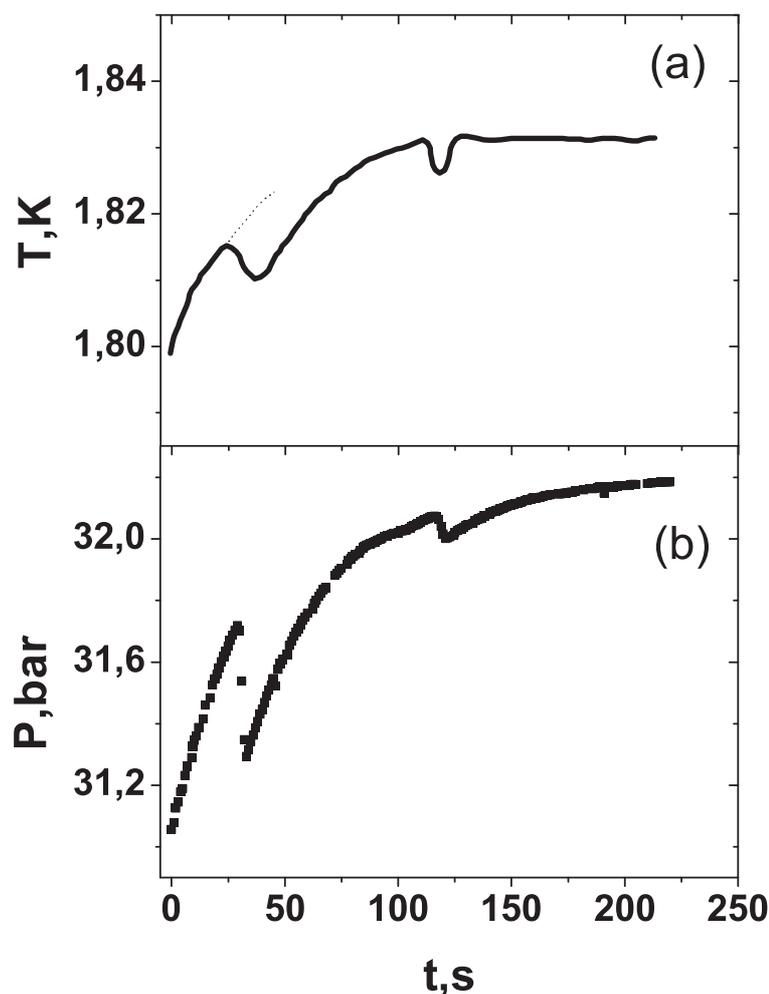


Рис. 3.3. Типичные временные зависимости температуры (а) и давления (b) при нагреве через ВТТ

ливо заметны две аномалии с временным интервалом в ~ 100 с как на релаксации температуры, так и на релаксации давления, которые заключаются в их синхронном падении на некоторую величину с последующим ростом. Как и в предыдущем случае, эти аномалии естественно связать с ОЦК-ГПУ переходом в ВТТ. Отметим также, что в отличие от охлаждения через ВТТ и нагрева через НТТ (где не наблюдается заметной задержки перехода), в данном случае аномалии наблюдаются после существенного перегрева образца выше равновесной тройной точки, т.е. ОЦК фаза затягивается в область ГПУ (как и при охлаждении через НТТ). Что же касается нагрева изучаемой системы через НТТ, то здесь ситуация схожа со случаями охлаждения через ВТТ и НТТ: на-

ряду с экспоненциальным изменением давления наблюдается дополнительный немонотонный вклад с максимумом.

Дополнительный немонотонный вклад, который наблюдается при нагреве и охлаждении через НТТ и охлаждении через ВТТ, может объясняться частичным или полным переплавлением в процессе структурного фазового перехода. Такое предположение хорошо согласуется с ЯМР экспериментами [29, 30] и не противоречит оптическим наблюдениям [39], в которых отмеченное помутнение кристалла в ВТТ возможно происходило из-за образования небольших жидких капель. Следует также отметить, что эффект переплавления при ОЦК-ГПУ фазовом переходе был ранее замечен в акустических экспериментах [38].

Обращает на себя внимание отличие в характере наблюдаемых аномалий при ОЦК-ГПУ переходе в случае 1) нагрева через НТТ и охлаждения через НТТ и ВТТ (см. рис. 3.2) и в случае 2) нагрева через ВТТ (см. рис. 3.3). Данное отличие можно объяснить, если учесть, что в первом случае твердый гелий находится в равновесии со сверхтекучим жидким гелием, который обеспечивает практически мгновенную термолизацию системы (из-за высокой теплопроводности He-II [75]), что приводит к отсутствию скачков давления и монотонности наблюдаемых аномалий. Во втором случае твердый гелий находится в равновесии с нормальной жидкостью, которая имеет малую теплопроводность [75]. В этом случае аномалия проявляется как резкий скачок давления после заметного перегрева системы на величину до 0,1 К

3.2. ОЦК-ГПУ переход вдали от кривой плавления гелия

Как уже было отмечено в подразделе 3.1, были обнаружены интересные особенности при ОЦК-ГПУ переходе на кривой плавления ^4He в районе верхней и нижней тройных точек [5, 39]. При этом очень информативным оказался метод прецизионного измерения давления [5]. Поэтому этот же метод использовался для исследования кинетики ОЦК-ГПУ перехода и при более высоких давлениях, когда в исходном состоянии системы нет жидкой фазы.

Обычно в эксперименте осуществлялось ступенчатое охлаждение или

отогрев образца вдоль выбранной изохоры с шагом 10 – 250 мК. Типичный ход эксперимента на фоне фазовой диаграммы иллюстрируется на рис. 3.4. После блокировки капилляра, когда исследуемый образец приобретал постоянный объем, исходному состоянию системы соответствовало ее положение на кривой плавления. Далее, по мере охлаждения образца состояние системы изменялось вдоль изохоры (точки 1-14), причем каждая отмеченная точка соответствует стационарному состоянию, которое достигалось после изотермической выдержки в течение нескольких минут, что гораздо больше наблюдаемых времен релаксации. Точки 5 и 6 соответствуют метастабильному состоянию переохлажденной ОЦК фазы, которое обычно наблюдается в таких экспериментах.

Полученные экспериментальные данные удобно анализировать отдельно для однофазных областей и для области структурного фазового перехода.

3.2.1. Кинетика изменения давления в однофазных областях

ОЦК фаза. На фазовой P-T диаграмме ^4He ОЦК фаза занимает узкую область (шириной не более 50 мК) вблизи кривой плавления. Внутри этой области при изменении температуры на величину ΔT давление в образце обычно изменялось со временем по экспоненциальному закону (3.1) (см. рис. 3.5а, где верхние горизонтальные штриховые линии – усредненные значения давления перед началом охлаждения и после окончания отогрева, нижние горизонтальные штриховые линии – расчетное значение давления по формуле (3.2) с учетом данных [24]). При этом характерные времена релаксации составляют 3 – 5 секунд и не зависят от знака изменения температуры. Что же касается величины полного изменения давления, то измеренные значения ΔP хорошо согласуются с расчетными значениями по формуле (3.2),

$$\Delta P = \frac{\delta P}{\delta T} \Delta T \quad (3.2)$$

где значения производной $\frac{\delta P}{\delta T}$ были взяты из работы [24]. На рис. 3.5а расчетное значение давления образца после его охлаждения показано нижней пунктир-

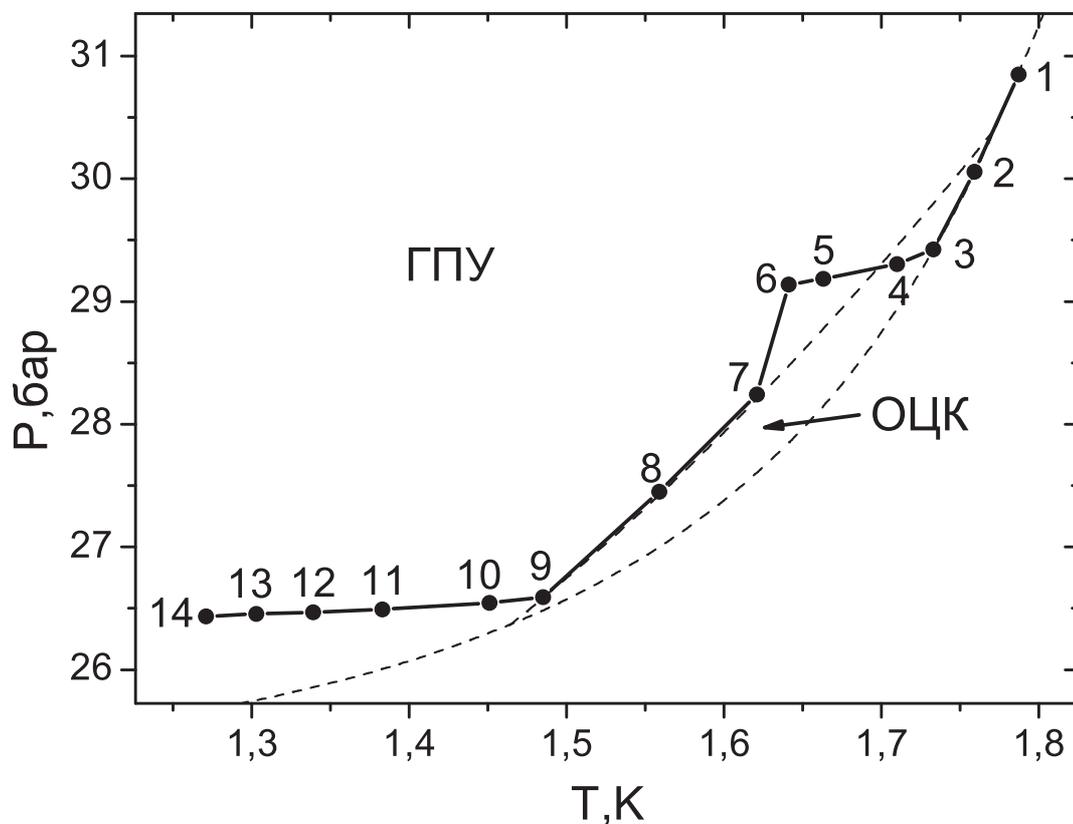


Рис. 3.4. Типичные изменения давления при охлаждении образца с молярным объемом $20,91 \text{ см}^3/\text{моль}$. Точки 1-4 и 7-14 соответствуют равновесным состояниям системы, а точки 5,6 – переохлажденной (метастабильной) ОЦК фазе (объяснение см. в тексте).

ной линией, а значение давления после отогрева, как видно из графика, хорошо совпадает с исходным.

ГПУ фаза. В ГПУ фазе кинетика изменения давления при изменении температуры, как и в случае ОЦК фазы, описываются выражением (3.1). Характерные времена релаксации давления в этом случае составляют 1 – 2 секунды и, как и в ОЦК, не зависят от знака изменения температуры. Более короткие времена релаксации здесь можно объяснить меньшей теплоемкостью (примерно в 15 раз [15]) и большей теплопроводностью ГПУ фазы по сравнению с ОЦК

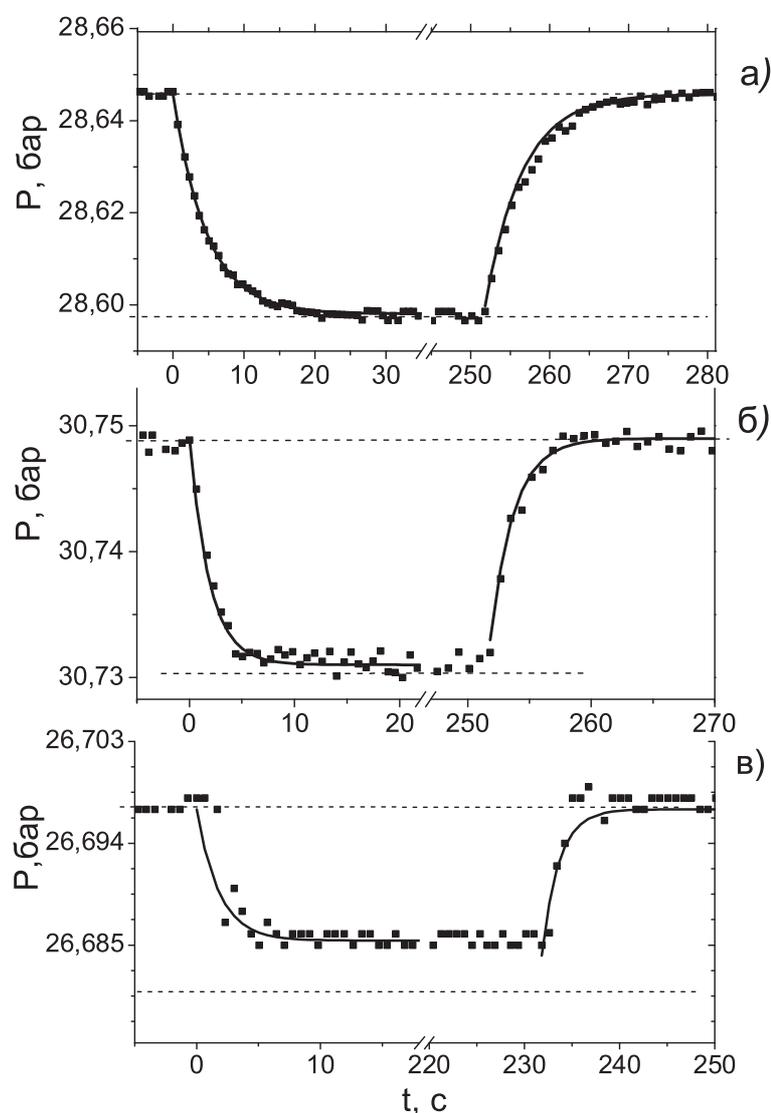


Рис. 3.5. Кинетика изменения давления при ступенчатом изменении температуры. (а) - образец с ОЦК структурой ($V = 20,95 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\tau=4,7 \text{ с}$); (б) - образец с ГПУ структурой, полученный кристаллизацией жидкости ($V = 20,58 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\tau=1,9 \text{ с}$); (в) - образец с ГПУ структурой ($V = 20,88 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\tau=1,8 \text{ с}$), полученный после прохождения вдоль линии ОЦК-ГПУ малыми ступеньками. Сплошные линии – описание экспериментальных точек одноэкспоненциальной функцией (3.1).

[75].

Что же касается термодинамического поведения системы, то величина изменения давления в ГПУ фазе после соответствующего изменения температуры сильно зависит от предыстории образца. При этом можно выделить два случая.

1. В ГПУ фазе, выращенной из жидкости, ситуация аналогична описанному выше поведению ОЦК фазы, полученной таким же образом (рис. 3.5б). Наблюдаемое изменение давления P в пределах экспериментальной ошибки согласуется с расчетом по формуле (3.2).
2. Ситуация сильно изменяется, если ГПУ фаза получена из ОЦК кристалла. В этом случае наблюдаемое значение P оказывалось на 20 – 30% меньше расчетного (рис. 3.5в). По-видимому, это связано с тем, что в результате структурного ОЦК-ГПУ перехода в кристалле образуется много дефектов (дислокаций), которые снижают его термическую сжимаемость (наклеп).

Следует отметить, что в образце, претерпевшем неоднократный структурный переход ОЦК-ГПУ без промежуточной термообработки, наблюдалось еще большее различие между измеренными и расчетными значениями ΔP , т.е. качество кристалла заметно ухудшалось, а воспроизводимость результатов становилась очень плохой.

3.2.2. Двухэтапная релаксация давления. Для исследования кинетики структурного ОЦК-ГПУ перехода исследуемый ОЦК кристалл быстро охлаждался в область ГПУ фазы (рис. 3.6а). Характер соответствующего изменения давления оказался необычным (рис. 3.6б): в отличие от температуры, давление релаксирует в два этапа. Первая стадия процесса (этап I) характеризуется экспоненциальным изменением давления по закону (3.1) с характерной постоянной времени, совпадающей с постоянной времени изменения температуры, $\tau = 3 - 5$ секунд. Этот этап естественно связать с термическим сжатием переохлажденной ОЦК фазы. Измеренная при этом величина $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ совпадает

с известным значением производной $\frac{\delta P}{\delta T}$, полученным экстраполяцией данных работы [15] для ОЦК фазы в область низких температур.

Вторая стадия релаксации давления (этап II, рис. 3.6б) характеризуется более сложной временной зависимостью давления $P(t)$, которую не удастся описать с помощью одной экспоненты. Как показал анализ, измеренную зависимость $P(t)$, как и в случае релаксации давления на кривой плавления [31], можно описать суперпозицией двух экспоненциальных функций, соответствующих быстрой релаксации с характерной постоянной времени $\tau_1 = 1 - 2$ с и медленной релаксации с $\tau_2 = 5 - 10$ с:

$$P(t) = P_0 \pm \Delta P \left[\alpha \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \alpha) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad (3.3)$$

где α и $(1 - \alpha)$ – весовые множители, отражающие вклады соответственно быстрой и медленной релаксации, причем вклад быстрой релаксации является доминирующим и составляет около 90%. Поскольку основное изменение давления при охлаждении кристалла из точки 2 в точку 3 (вставка γ на рис. 3.6б) обусловлено структурным ОЦК-ГПУ переходом, то быстрый процесс релаксации естественно связать непосредственно с данным переходом. Учитывая отсутствие посторонних примесей, а также анализ кинетики ОЦК-ГПУ превращения (см. раздел 1 и работы [76, 77]) можно предположить, что в данных условиях переход реализуется по *мартенситному* (бездиффузионному) типу. Физический смысл более медленного процесса, возможно, связан с релаксацией давления при отжиге дефектов, образовавшихся при перестройке решетки.

Подтверждением того обстоятельства, что этап II соответствует непосредственно ОЦК-ГПУ переходу, является наблюдаемый в эксперименте четко выраженный тепловой эффект, совпадающий по времени с началом этапа II. За счет выделения теплоты фазового перехода температура образца повышается в разных случаях на $\delta T = 5 - 25$ мК (см. вставку на рис. 3.6а). Рассчитаем тепловыделение, которое может привести к повышению температуры образца на 25 мК, предполагая адиабатичность системы:

$$Q = C\delta T \frac{V_S}{V}, \quad (3.4)$$

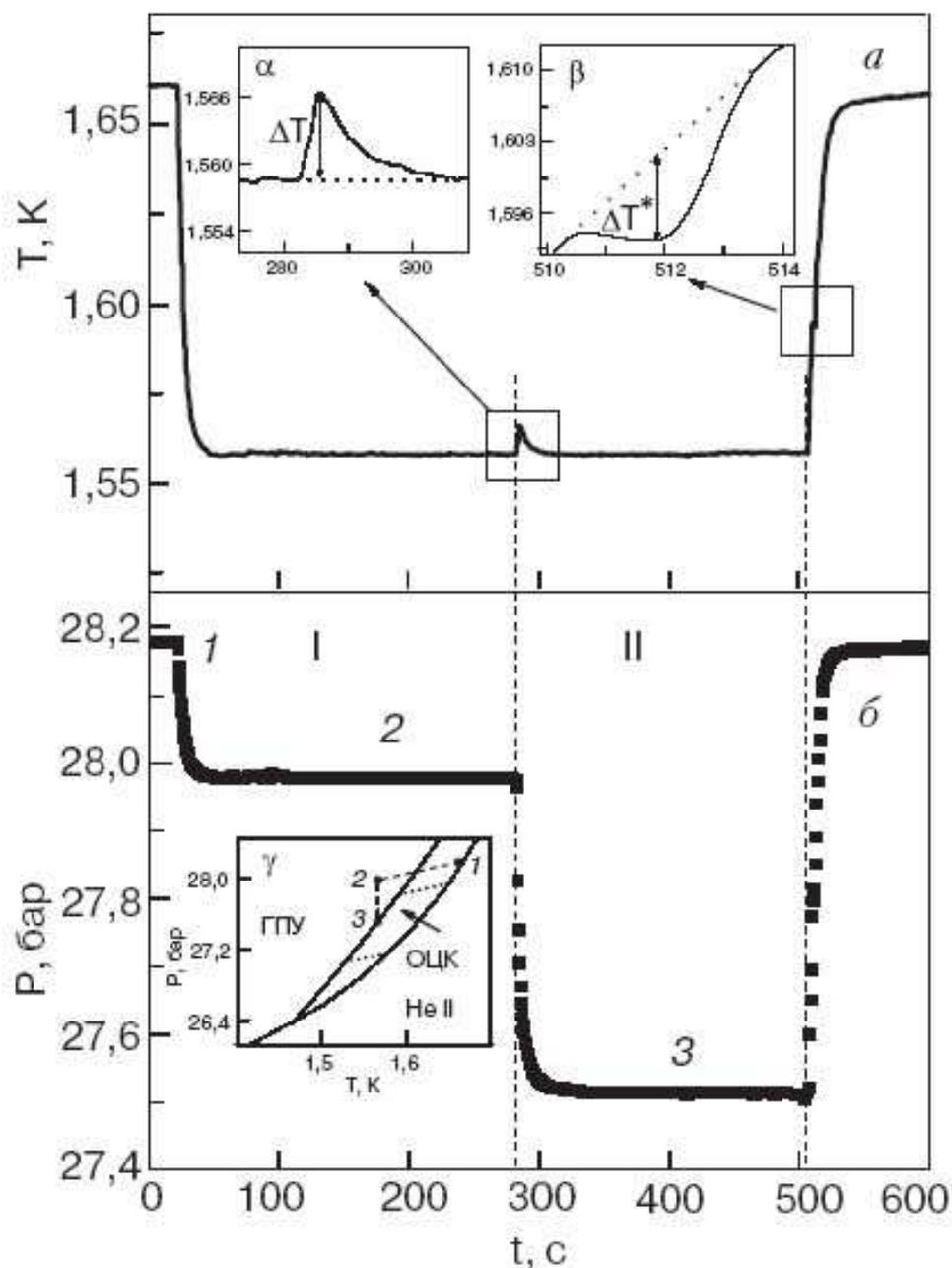


Рис. 3.6. Кинетика изменения температуры (а) и давления образца (б) при ОЦК-ГПУ переходе (вставки α и β – увеличенные участки кривых с тепловыми эффектами, выделенные квадратами; вставка γ – фазовая P-T диаграмма ^4He [75]; пунктирные линии на вставке – изопикнали для ОЦК фазы, вдоль которых проводились измерения [15]; точка 1 – равновесная ОЦК фаза, 2 – переохлажденная метастабильная ОЦК фаза, 3 – точка на кривой равновесия ОЦК-ГПУ).

где теплоемкость ОЦК фазы – $C \sim 1,5$ Дж/моль К [15], объем образца – $V_S = 7,85 \cdot 10^{-8}$ м³, молярный объем – $V \sim 21$ см³/моль [15]. Получаем $Q = 1,4 \cdot 10^{-4}$ Дж. Это на порядок меньше перегрева, ожидаемого для образца в адиабатических условиях, поскольку теплота (в данном случае $2,7 \cdot 10^{-3}$ Дж), выделенная за несколько секунд быстро компенсируется холодопроизводительностью рефрижератора ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Вт). Как показал проведенный анализ результатов, количество выделенного тепла в каждом эксперименте было пропорционально доле новой фазы, образовавшейся в процессе фазового перехода. Например, $\delta T = 25$ мК характерно для практически полного перехода образца в новую фазу.

Анализируя скорость мартенситного ОЦК-ГПУ превращения, отметим, что такой переход представляет собой динамический процесс, протекающий со скоростями, сравнимыми со скоростью первого звука, которая в твердом гелии составляет сотни м/с [75], что значительно быстрее наблюдаемых в эксперименте процессов. Однако, эффекты выделения/поглощения тепла при фазовом переходе первого рода имеют существенно большие времена релаксации, поэтому в эксперименте наблюдаются именно более медленные процессы, обусловленные теплопроводностью системы.

Как видно из рис. 3.6б, ОЦК-ГПУ переход начинается после некоторой задержки Δt , отсчитываемой от момента переохлаждения исходной ОЦК фазы, т.е. на этапе I ОЦК фаза находится в метастабильном состоянии. Установлено, что величина этой задержки Δt (длительности этапа I) зависит от степени переохлаждения образца ΔT и может составлять от нескольких секунд до нескольких часов. Как обычно, при фазовых переходах I рода большему переохлаждению соответствует меньшая задержка по времени.

На рис. 3.6 также приведена кинетика обратного перехода ГПУ-ОЦК после быстрого отогрева. В данном случае временная задержка фазового перехода практически не наблюдалась, что обусловлено наличием ОЦК фазы в исходном состоянии (точка 3). Однако, следует отметить, что отсутствие задержки наблюдается и в том случае, если нагрев производится из области чистой ГПУ фазы. Это означает, что ГПУ фазу не удавалось перегреть ни в область ОЦК фазы, ни в область жидкой фазы. Несимметричность кинети-

ки ОЦК-ГПУ и ГПУ-ОЦК переходов согласуется с результатами, полученными ранее на кривой плавления [39, 58] и может быть объяснена меньшим (на $\sim 20\%$) значением коэффициента межфазного поверхностного натяжения для системы "ОЦК-жидкость", чем для системы "ГПУ-жидкость". Альтернативное объяснение наблюдаемой асимметрии предложено в работе [77]. Авторы рассматривают структуру межфазной ОЦК/ГПУ границы и объясняют безактивационный механизм обратного ГПУ-ОЦК перехода наличием топологических дефектов, несущих в себе "память" об ОЦК фазе.

Тепло, которое поглощается при ГПУ-ОЦК переходе, вызывает охлаждение образца на величину ΔT^* , что в крупном масштабе показано на вставке β , рис. 3.6а. При этом, как показал анализ, величина ΔT^* практически совпадает с повышением температуры ΔT , наблюдавшееся при ОЦК-ГПУ переходе (вставка α , рис. 3.6а).

3.2.3. Фазовый переход вдоль линии ОЦК-ГПУ. Изменение давления при ступенчатом нагреве вдоль линии ОЦК-ГПУ на фазовой P-T диаграмме (например, рис. 3.4, точки 7 и 8) показано на рис. 3.7. В этих условиях фазовый переход ОЦК-ГПУ происходит при наличии обеих фаз, т.е. речь идет не о зародышеобразовании, а уже о росте новой фазы, что отличается от случая, рассмотренного в подразделе 3.2.2. При этом изменение давления описывается двухэкспоненциальной временной зависимостью (3.3) с постоянными времени $\tau_1 < 1$ с и $\tau_2 = 4 - 6$ с, причем вклад первой экспоненты в общее изменение давления составляет 5 - 25%.

Физический смысл первой экспоненты здесь может быть связан с термическим расширением исследуемого кристалла. Вторую экспоненту, по видимому, следует связать с ростом давления (в случае ступенчатого нагрева) за счет изменения фазового состава при ГПУ-ОЦК переходе. Причем наблюдается заметный переход от первого (быстрого) экспоненциального закона изменения давления ко второму (медленному). Такой переход также сопровождается аномалией в поведении температуры образца, которая заключается в небольшом эффекте поглощения тепла (рис. 3.7а). Это может быть связано с моментом начала фазового перехода ГПУ-ОЦК.

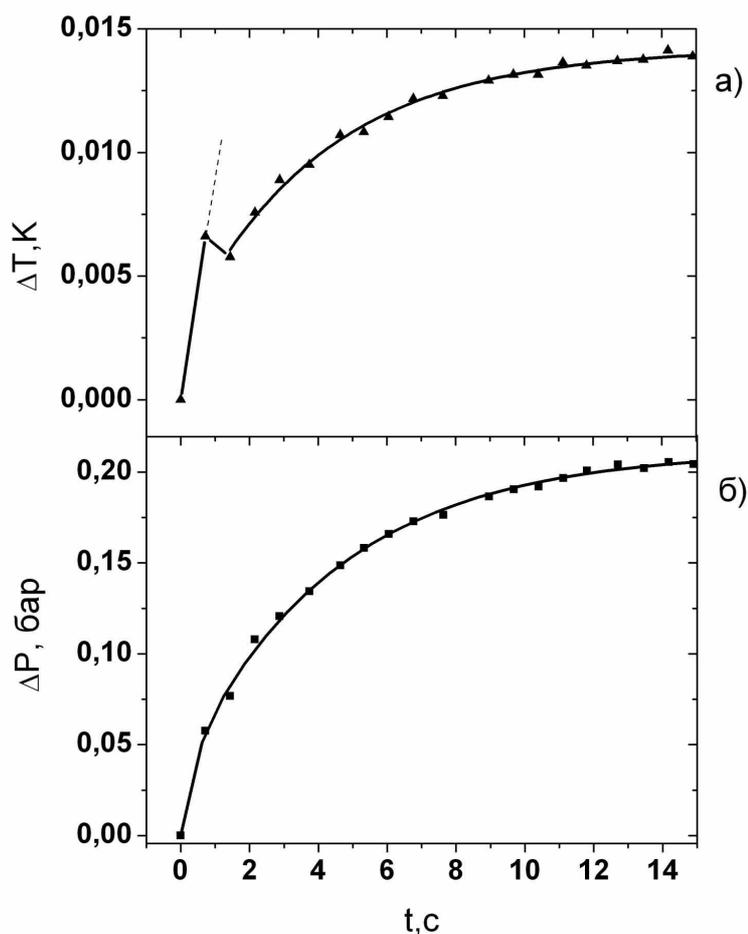


Рис. 3.7. Кинетика изменения температуры (а) и давления (б) образца при ступенчатом нагреве вдоль линии ОЦК-ГПУ. Сплошная линия на рис. 3.7а – обработка зависимости $T(t)$ по закону (3.1), $\tau=4,0$ с. Сплошная линия на рис. 3.7б – обработка зависимости $P(t)$ по закону (3.3), $\tau_1=0,4$ с, $\tau_2=4,5$ с.

При аналогичном ступенчатом охлаждении системы вдоль линии сосуществования ОЦК и ГПУ фаза описанная выше ситуация повторяется, только лишь меняется знак изменения давления и температуры (рис. 3.8).

3.3. Краткие выводы

Проведенный цикл экспериментальных исследований кинетики ОЦК-ГПУ перехода в ${}^4\text{He}$ при различных условиях позволил выявить ряд новых особенностей.

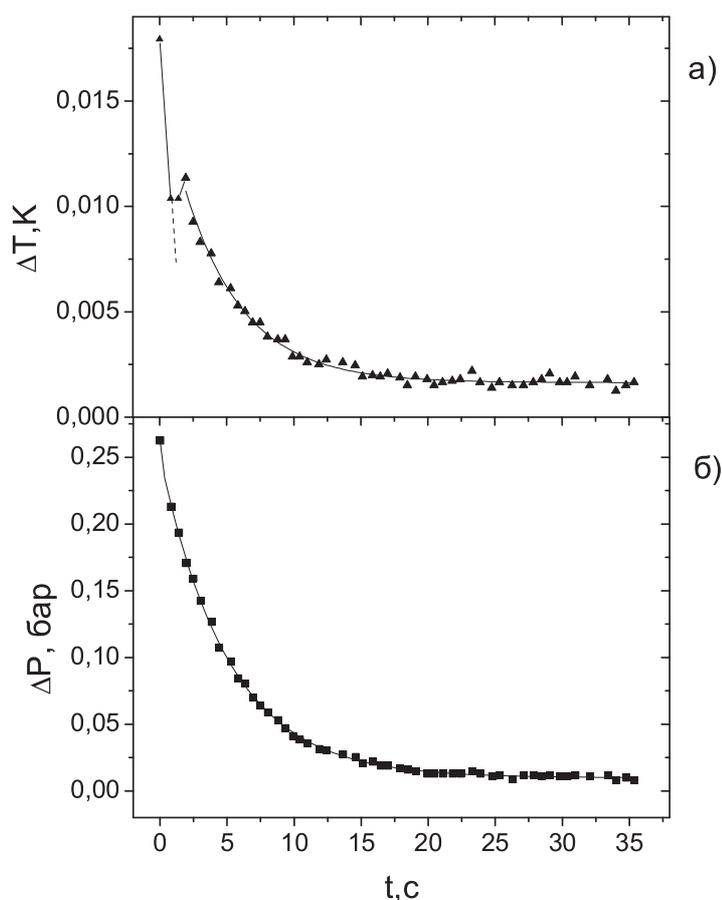


Рис. 3.8. Кинетика изменения температуры (а) и давления образца (б) при ступенчатом охлаждении вдоль линии ОЦК-ГПУ кривой. Кривая на рис. 3.8а - обработка зависимости $T(t)$ по закону (3.1), $\tau=4,4$ с. Кривая на рис. 3.8б - обработка зависимости $P(t)$ по закону (3.3), $\tau_1=0,01$ с, $\tau_2=5,0$ с.

1. Обнаружено аномальное поведение давления при ступенчатом изменении температуры на кривой плавления ${}^4\text{He}$ в районе верхней и нижней тройных точек. Данные аномалии связаны с ОЦК-ГПУ переходом и свидетельствуют о переплавлении кристалла в процессе структурного превращения. Если твердая фаза сосуществует с нормальной жидкостью (нагрев через ВТТ), то аномалия выглядит в виде резкого скачка давления; в случае же сосуществования со сверхтекучей фазой – аномалия представляет собой плавные пички на релаксационных кривых давления.

2. Показано, что на кривой плавления ${}^4\text{He}$ ОЦК фаза может существенно затягиваться в область "ГПУ-жидкость", в то время как для ГПУ фазы такой эффект практически не наблюдается. Данное обстоятельство, по-видимому, объясняется меньшим коэффициентом межфазного поверхностного натяжения для системы "ОЦК-жидкость", чем для системы "ГПУ-жидкость".
3. Обнаружена двухэтапная релаксация давления при ОЦК-ГПУ переходе вдали от кривой плавления, т.е. переход происходит после заметной задержки (образуется метастабильная ОЦК фаза), в то время как обратный ГПУ-ОЦК переход происходит в один этап без задержки.
4. Кинетика релаксации давления и тепловые эффекты при ОЦК-ГПУ переходе первого рода вдали от кривой плавления свидетельствуют в пользу мартенситного характера перехода, а скорость превращения лимитируется процессами выделением/поглощением тепла, которые контролируются теплопроводностью системы.
5. Обнаружено, что ОЦК-ГПУ переход по ОЦК/ГПУ линии на P-T диаграмме происходит без задержки, т.к. не требуется образование зародышей новой фазы.

РАЗДЕЛ 4

ПРОЦЕССЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДЕ

Данный раздел посвящен детальному исследованию начального этапа ОЦК-ГПУ перехода – образованию устойчивых зародышей новой фазы. Полученные данные анализируются в рамках классической теории нуклеации, что позволило впервые построить зависимость частоты зародышеобразования от степени метастабильности системы, а также получить коэффициент межфазного поверхностного натяжения.

4.1. Задержка ОЦК-ГПУ перехода

Типичный ход по фазовой P-T диаграмме для исследования процессов зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе показан на рис. 4.1. Исходному состоянию исследуемого кристалла обычно соответствовала точка на кривой плавления ${}^4\text{He}$ выше точки 2 примерно на 17 бар. Далее при охлаждении образца его состояние изменялось вдоль изохоры вначале по кривой плавления до некоторой температуры окончания кристаллизации (точка 2), а затем при охлаждении до точки 3 система становилась однофазной (ОЦК фаза). Последующее охлаждение (точки 4–6) уже соответствовало переохлажденной метастабильной ОЦК-фазе, а точка 7 соответствует состоянию на линии фазового равновесия ОЦК-ГПУ.

Типичное поведение температуры и давления при охлаждении ОЦК фазы показано на рис. 4.2 для одного из исследованных молярных объемов. Следует отметить, что переохлаждение ОЦК фазы (линия 4 – 6, см. рис. 4.1) соответствует изохоре для равновесной ОЦК фазы (линия 2 – 4), ее наклон $\delta P/\delta T \approx 2$ бар/К, что совпадает с известными данными для ОЦК фазы [15]. Стрелкой *a* обозначен момент начала понижения температуры от 1,591 К до 1,582 К (от точки 5 до точки 6) в пределах уже переохлажденной ОЦК фазы. Как видно из рисунка, в поведении как температуры, так и давления образца

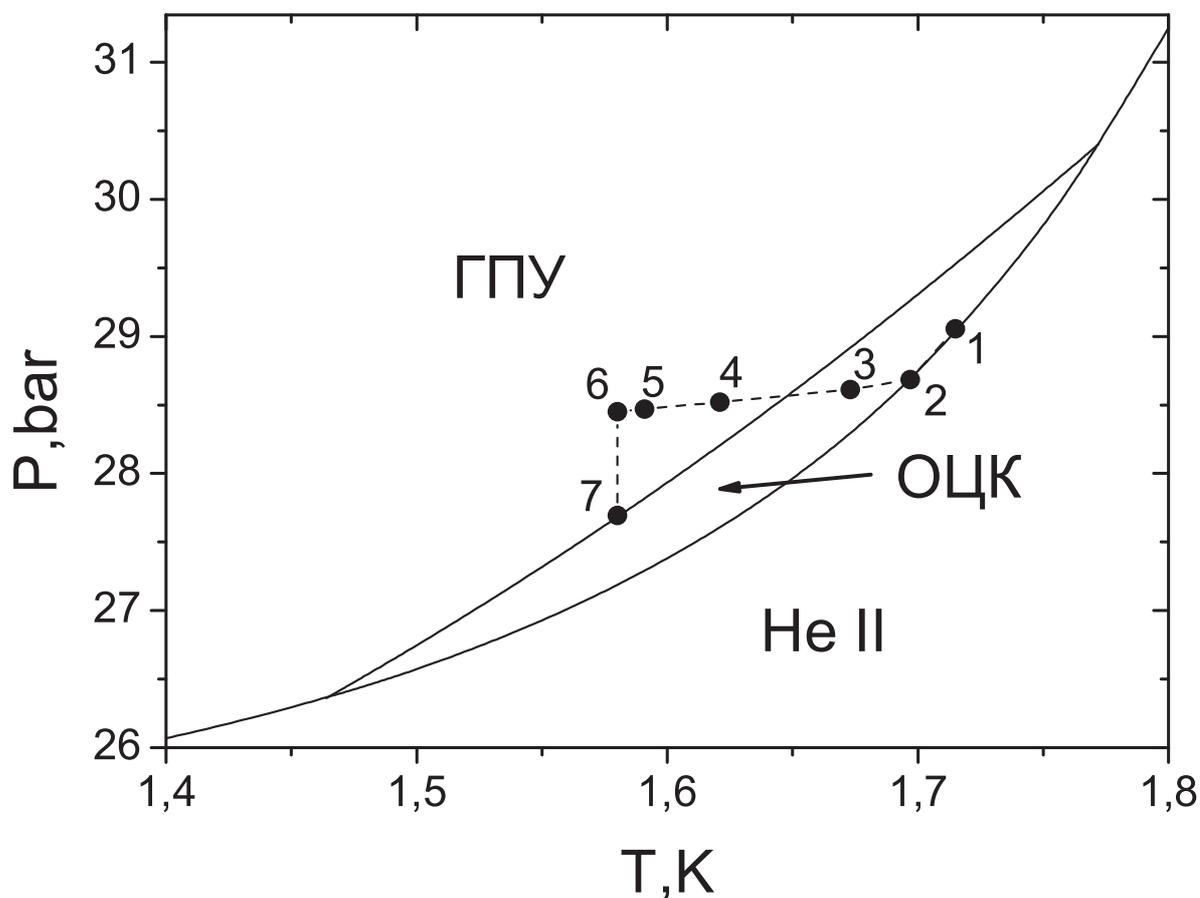


Рис. 4.1. Изменение состояния исследуемого кристалла ${}^4\text{He}$ в ходе его охлаждения на фоне фазовой P-T диаграммы. Молярный объем образца $20,96 \text{ см}^3/\text{моль}$.

наблюдаются две особенности, обозначенные стрелками *b* и *c*. Аномалия *b* проявляется в виде синхронного роста давления и температуры и их последующей релаксации до исходного значения в течение нескольких секунд. Особенность *c* проявляется в резком уменьшении давления (на величину до 1 бар) и одновременном заметном нагреве образца на 5 – 25 мК. Этот эффект длится 15 – 30 с и является следствием ОЦК-ГПУ фазового перехода.

Как показано на рис. 4.1 и 4.2, при охлаждении ОЦК фазы ее переход в ГПУ фазу происходит после заметной задержки, которая в зависимости от степени переохлаждения может составлять от нескольких секунд до нескольких

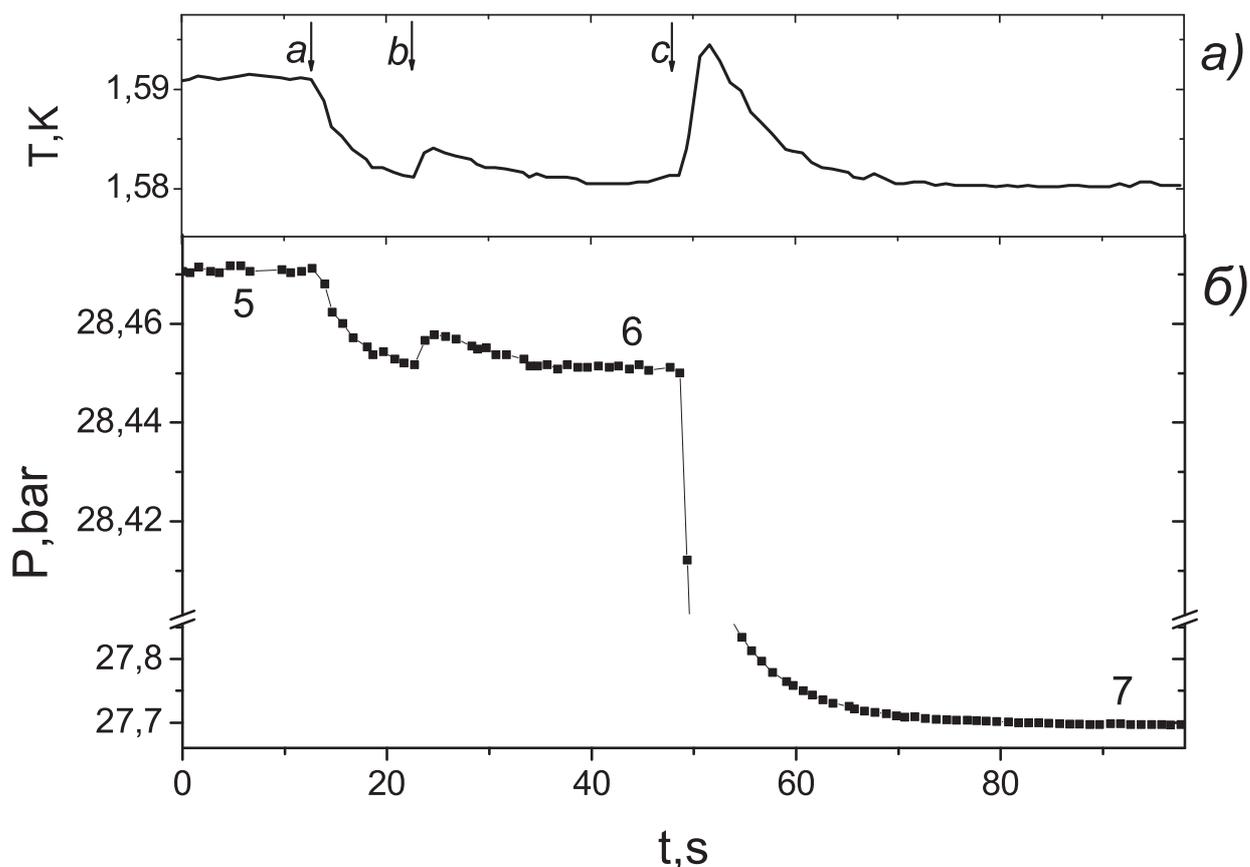


Рис. 4.2. Кинетика изменения температуры (а) и давления (б) вдоль изохоры 3 – 6 (рис. 4.1). Молярный объем $20,93 \text{ см}^3/\text{моль}$. Объяснения в тексте.

часов [2] (см. подраздел 3.2), в течение которой ОЦК фаза находится в метастабильном переохлажденном состоянии. Эксперименты показали, что хорошо отоженный ОЦК кристалл допускает переохлаждение в область ГПУ фазы на величину до $\sim 100 \text{ мК}$.

При охлаждении ОЦК фазы вдоль изохоры по мере ее переохлаждения, удаление от равновесной линии ОЦК-ГПУ перехода создает условия для образования закритических зародышей ГПУ фазы. Этот начальный процесс фазового перехода обычно характеризуется временем жизни метастабильной фазы (или средним временем ожидания зародыша, Δt). Величина Δt связана с другой важной характеристикой фазового перехода – частотой нуклеации J

($\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) следующим соотношением [53, 78]:

$$J = \frac{1}{\Delta t \cdot V}, \quad (4.1)$$

где V – объем исследуемой системы ($V = 7,85 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$).

4.2. Линия достижимых переохлаждений ОЦК фазы ${}^4\text{He}$. Сравнение с теорией гомогенной нуклеации

Изучение переохлажденной ОЦК-фазы проводилось двумя способами.

1) *Зародышеобразование при постоянных внешних условиях.*

Из равновесной ОЦК-фазы образец быстро (за 2 – 5 секунд) охлаждался в область равновесной ГПУ-фазы (например, охлаждение от точки 3 до точки 6, рис. 4.1, и при данном постоянном переохлаждении ΔT измерялось время жизни метастабильной ОЦК-фазы Δt . При этом с уменьшением величины переохлаждения время жизни метастабильной ОЦК-фазы возрастало от нескольких секунд до нескольких часов. Отметим, что в условиях данного эксперимента оказалось затруднительным построение зависимости $\Delta t(\Delta T)$ и соответствующей гистограммы. Это связано с тем, что после перехода переохлажденной ОЦК-фазы в ГПУ-фазу и повторного возврата системы в исходное состояние равновесной ОЦК-фазы последующее охлаждение приводит к эффекту уменьшения как времени задержки Δt , так и достижимой величины ΔT_{max} .

Эффект уменьшения времени жизни переохлажденной ОЦК фазы от номера цикла (ОЦК-ГПУ-ОЦК) для величины переохлаждения $\Delta T = 50 \text{ мК}$ показан на рис. 4.3. Данный эффект можно объяснить, если предположить, что в результате такого циклирования происходит накопление структурных дефектов в исследуемом кристалле ${}^4\text{He}$, которые способствуют снижению потенциального барьера образования зародышей ГПУ фазы, т.е. образуются эффективные центры гетерогенного зародышеобразования. Использование промежуточного отжига перед каждым последующим охлаждением качественно не улучшало ситуацию. Кроме того, отжиг на кривой плавления часто приводил к неконтролируемому изменению молярного объема изучаемого кристалла

из-за релаксационных процессов в капилляре заполнения, что препятствовало набору статистических данных о зародышеобразовании в рамках одного и того же образца.

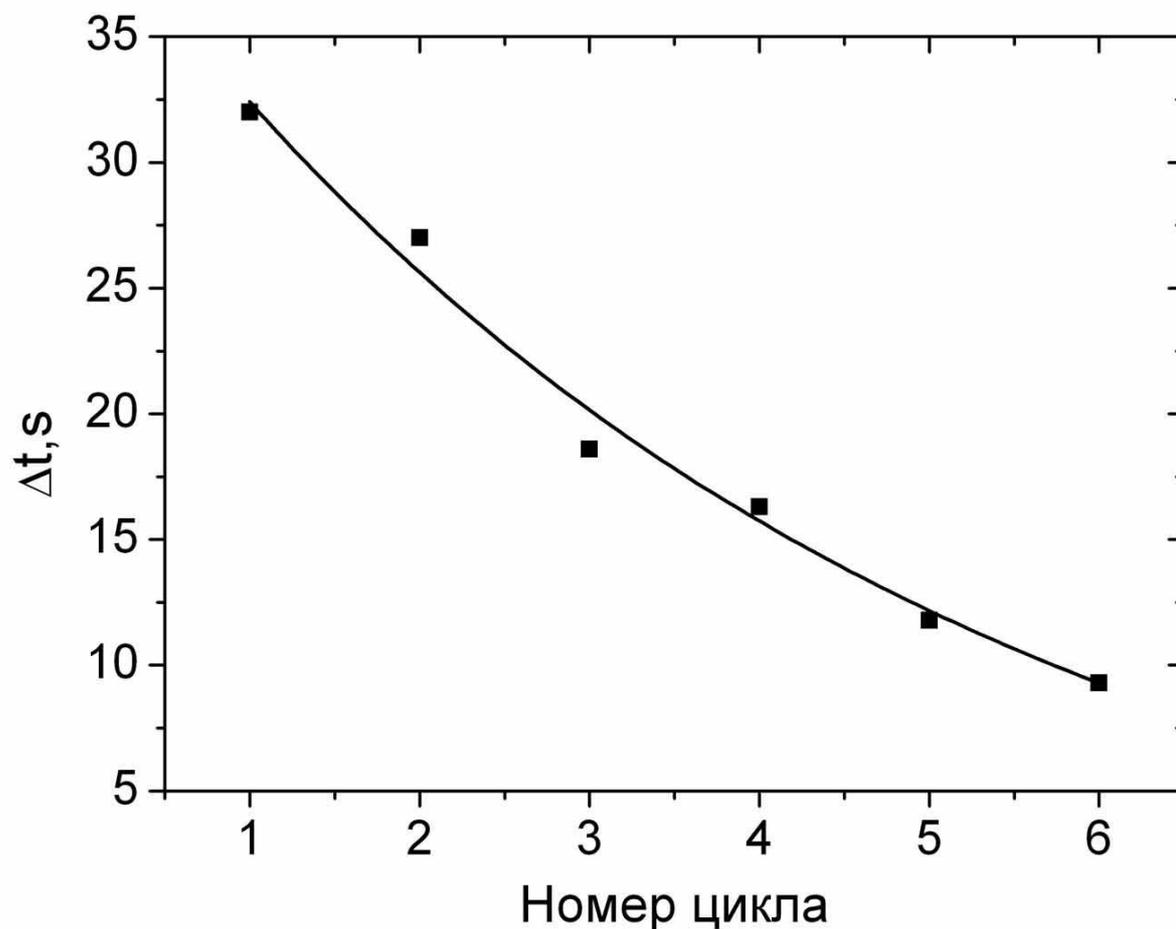


Рис. 4.3. Характерная зависимость времени задержки Δt фазового структурного перехода от номера цикла ОЦК-ГПУ-ОЦК для переохлаждения ОЦК-фазы на величину $\Delta T = 50$ мК.

2) Зародышеобразование при переменных внешних условиях.

Охлаждение равновесного ОЦК-кристалла в область равновесной ГПУ-фазы осуществлялось маленькими ступеньками по 5 – 10 мК со средней скоростью $\sim 0,5$ мК/с, при этом система постоянно изменяла свое термодинамическое состояние. С учетом описанной выше ситуации (рис. 4.3), регистрировалось максимально достижимое переохлаждение (ΔT_{max}) ОЦК-фазы для первого ОЦК-

ГПУ цикла (до начала ОЦК-ГПУ перехода). Результаты исследований для различных молярных объемов представлены на фоне фазовой P-T диаграммы ^4He (рис. 4.4). Отметим также, что значения ΔT_{max} , полученные как первым, так и вторым методом практически совпадают. При одноступенчатом переохлаждении на величину большую, чем ΔT_{max} временная задержка фазового перехода не превосходит времени тепловой релаксации образца (2 – 3 с), т.е. практически не наблюдается.

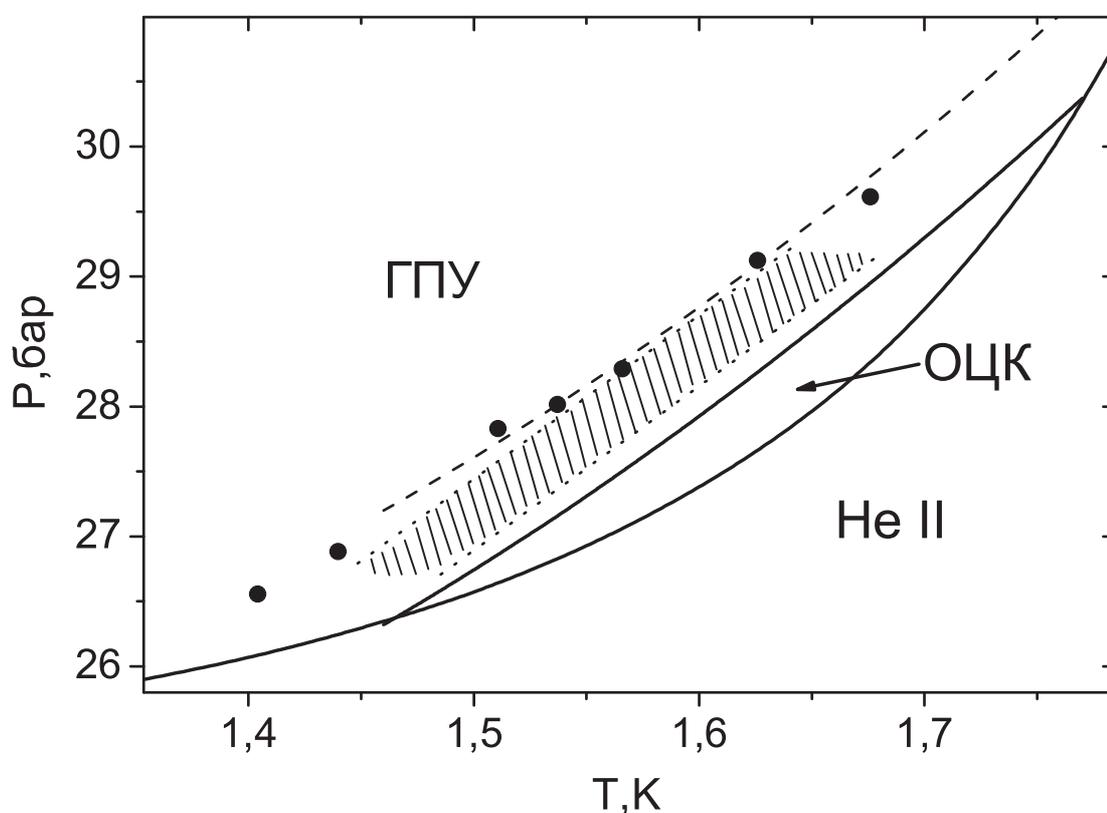


Рис. 4.4. Линия достижимого переохлаждения ОЦК фазы – экспериментальные точки. Штриховая линия – расчет по (4.4). Заштрихованная область – область обнаружения аномального поведения давления и температуры на фазовой P-T диаграмме ^4He для различных молярных объемов.

Таким образом, впервые была получена линия максимально достижимого переохлаждения ОЦК фазы ^4He для различных молярных объемов (см.

рис. 4.4).

Кинетика фазового перехода первого рода, как известно, в значительной мере определяется механизмом зародышеобразования. Гетерогенное зародышеобразование обычно проявляется при небольших величинах переохлаждения, когда новая фаза зарождается на дефектах, чье количество практически не зависит от степени переохлаждения. Для гомогенного зародышеобразования размер критического зародыша быстро уменьшается с переохлаждением (уменьшается энергетический барьер фазового перехода). При довольно больших переохлаждениях механизм гомогенного зародышеобразования становится доминирующим и обеспечивает высокую скорость фазового перехода. В частности, как уже отмечалось, такая ситуация наблюдалась при фазовом расслоении твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ [56]. Рассмотрение, приведенное выше, позволяет нам предположить, что очень малые значения Δt , которые наблюдались в экспериментах вблизи линии максимального переохлаждения, соответствуют гомогенному зародышеобразованию.

В рамках теории гомогенного зародышеобразования частота нуклеации J определяется разностью свободных энергий Гиббса ΔG между начальным состоянием системы (метастабильная ОЦК фаза) и состоянием, где формируется критический ГПУ-зародыш, а также коэффициентом межфазного поверхностного натяжения σ_{HB} [53, 78]:

$$J = N_0 \omega \cdot \exp \left(- \frac{16\pi\sigma_{HB}^3 V_{\text{ОЦК}}^2}{3k_B T (\Delta G)^2} \right), \quad (4.2)$$

где N_0 – концентрация потенциальных центров зародышеобразования, ω – частота гетерофазных флуктуаций, которую мы берем равной дебаевской частоте $\omega \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$.

Так как процесс происходит практически при постоянной температуре, то разность свободных энергий Гиббса на один моль есть:

$$\Delta G = (V_{\text{ОЦК}} - V_{\text{ГПУ}})\Delta P, \quad (4.3)$$

где $V_{\text{ГПУ}}$ и $V_{\text{ОЦК}}$ – молярные объемы ГПУ и ОЦК фаз, соответственно. Для дальнейшего рассмотрения удобно использовать (4.2) и (4.3) для нахождения

разности давления ΔP между метастабильной ОЦК фазой и равновесным давлением на ОЦК-ГПУ линии фазовой диаграммы (избыточное давление):

$$\Delta P = \sqrt{\frac{16\pi}{3k_B T} \cdot \frac{\sigma_{HB}^3 V_{\text{ОЦК}}^2}{\ln(N_0 \omega \Delta t V)(V_{\text{ОЦК}} - V_{\text{ГПУ}})^2}}. \quad (4.4)$$

Значения избыточных давлений ΔP в (4.4) можно сравнить с экспериментальными данными, полученными на линии максимально достижимого переохлаждения. В этих условиях фазовый переход происходит за время порядка времени тепловой релаксации, которое использовалось в качестве Δt в (4.4). Заметим, что из-за логарифмической зависимости изменение времени Δt даже в несколько раз слабо влияет на результат анализа, а наиболее чувствительным параметром подгонки является σ_{HB} , что связано с его степенью ($\sigma_{HB}^{3/2}$) в (4.4). Напротив, изменение величины N_0 , стоящей под логарифмом, слабо влияло на среднеквадратичную ошибку. В качестве N_0 бралось значение объемной концентрации атомов гелия ($N_0 = N_A/V_{\text{ОЦК}} = 2.9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для $V_{\text{ОЦК}} = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($V_{\text{ОЦК}}$ – молярный объем ОЦК фазы), N_A – число Авагадро). При таком подходе единственным параметром подгонки оставался коэффициент поверхностного межфазного натяжения σ_{HB} .

Штриховая линия на рис. 4.4 отображает значения ΔP для всей области молярных объемов ОЦК фазы, рассчитанных согласно (4.4) с единственным подгоночным параметром $\sigma_{HB} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ эрг}/\text{см}^2$. Полученная зависимость довольно хорошо описывает экспериментальные данные для линии максимально достижимых переохлаждений ОЦК фазы, так что это указывает в пользу гомогенного зародышеобразования в рассмотренных условиях. Нам не известны результаты непосредственных измерений коэффициента поверхностного натяжения на ОЦК-ГПУ границе. Заметим однако, что оцененные значения σ_{HB} в несколько раз меньше аналогичных значений для расслоившихся твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ [56, 57] и практически на порядок величины меньше, чем данные для коэффициента поверхностного натяжения [79, 80], полученные как разница между поверхностными натяжениями для систем "ОЦК-жидкость" и "ГПУ-жидкость" на кривой плавления. Полученное нами значение коэффициента поверхностного межфазного натяжения можно также сравнить с данными прямых измерений аналогичных коэффициентов для си-

стем "ОЦК-жидкость" и "ГПУ-жидкость" на кривой плавления гелия-4, взяв разность этих двух коэффициентов. Оцененное таким образом значение σ_{HB} из работы [81] дает величину в несколько единиц на 10^{-3} , что хорошо согласуется с нашими данными. Пользуясь же данными работы [79] для аналогичных условий получаем $\sigma_{HB} \sim 7 \cdot 10^{-2}$, что более чем на порядок превосходит наше значение, однако здесь следует отметить существенный разброс точек для системы "ГПУ-жидкость". Такое различие может быть описано следующим образом. В большинстве теоретических рассмотрений предполагалось, что зародыши имеют сферическую форму. Однако фазовый переход в кристалле по своей природе анизотропен; форма зародышей может отличаться от сферической, принимая форму линз или игл [82–85]. Значительно большие поверхности таких критических зародышей могут обеспечивать адекватный вклад поверхностной энергии посредством меньших значений коэффициента поверхностного натяжения. Иными словами, значения эффективных радиусов кривизны поверхности в формуле Лапласа, применяемой при выводе формулы (4.2), могут иметь значения, существенно отличные от половины размера зародыша. В то же время из [86] следует совпадение по порядку величины значений σ_{HB} и σ , полученного из выражения (4.5). Это соотношение связывает коэффициент поверхностного натяжения с разностью энтальпий соседствующих фаз ΔH и было получено для большого количества различных веществ:

$$\sigma = \gamma \frac{\Delta H}{N_A^{1/3} V^{2/3}}, \quad (4.5)$$

где ΔH – скрытая теплота фазового перехода, V – молярный объем наиболее плотной фазы и γ – численный множитель, обычно принимающий значения $0,4 < \gamma < 0,6$. Однако, следует иметь в виду, что для системы "жидкий гелий – твердый гелий" соотношение (4.5) можно использовать лишь для оценки коэффициента поверхностного натяжения.

Однако, следует отметить, что полученное здесь меньшее значение коэффициента поверхностного натяжения, чем следует из косвенных оценок с помощью других методов, не удивительно, так как такая ситуация реализуется всегда при анализе нуклеационных процессов.

Можно также оценить радиус критического зародыша (в предположении его сферичности) воспользовавшись известным соотношением [78]:

$$R_c = \frac{2\sigma_{HB}}{\Delta G/V_{\text{ГПУ}}}. \quad (4.6)$$

Оцененные значения для критического радиуса в исследуемом температурном интервале: $5 < R_c < 12$ нм, что соответствует $\sim 10^3 - 10^4$ атомов на зародыш.

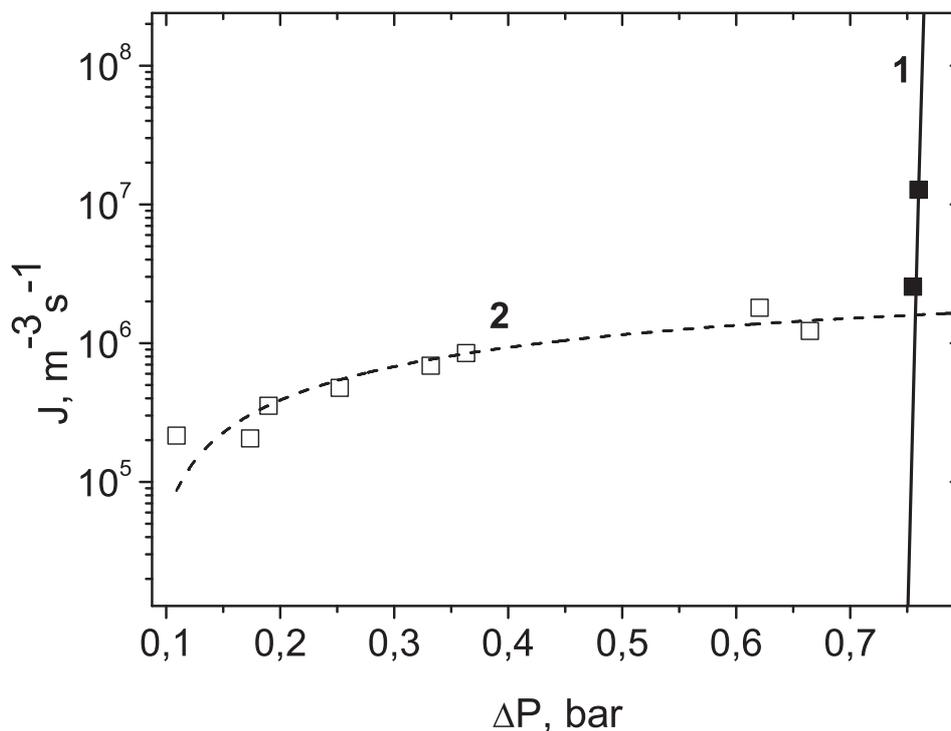


Рис. 4.5. Зависимость частоты зародышеобразования от разности давлений между переохлажденной ОЦК фазой и равновесным давлением на линии ОЦК-ГПУ перехода в ^4He (избыточного давления). Линия 1 – расчет согласно (4.1), (4.3) и (4.4); ■ – экспериментальные данные, полученные на линии максимально достижимого переохлаждения ОЦК фазы, измеренные при переменных внешних условиях; линия 2 – аппроксимация экспериментальных данных (□), измеренных при постоянных внешних условиях

Зависимость величины частоты нуклеации J от разности давлений ΔP для одного образца с $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$ показана на рис. 4.5 (□ - при постоянных внешних условиях и ■ - при переменных внешних условиях). Значения J были

получены из данных по времени жизни Δt с помощью (4.1). Как было отмечено выше, данные, полученные при постоянных внешних условиях (\square), менее надежны и поэтому они показаны лишь для сравнения по порядку величины. Зависимость $J(\Delta P)$ для гомогенного зародышеобразования также показана на рис. 4.5 (линия 1). Она получена при использовании значения σ_{HB} , полученного как подгоночный параметр при обработке наших экспериментальных данных с помощью уравнений (4.2) и (4.3). Видно, что линия 1 хорошо описывает данные, полученные на линии максимально достижимых переохлаждений (\blacksquare). Таким образом можно увидеть, что при малых значениях ΔP доминирует гетерогенная нуклеация (на кристаллических дефектах, примесях ^3He , стенках ячейки), в то время как гомогенная нуклеация более интенсивна при больших значениях ΔP , близких к линии максимально достижимых переохлаждений.

Можно также заметить, что обратный ГПУ-ОЦК переход всегда происходит без перегрева [2, 15, 31, 39, 87]. Возможно это связано с влиянием остатков ОЦК фазы в ГПУ кристалле, так как в условиях наших экспериментов невозможно получить ГПУ кристалл не проходя предварительно через ОЦК фазу. Но, быть может, эта причина не единственная.

4.3. Аномальное поведение давления и температуры

Во время охлаждения ОЦК кристалла как при постоянных, так и при переменных внешних условиях, давление и температура в большинстве случаев демонстрируют аномалию, которая заключается в их одновременном быстром росте и последующей релаксации до начального состояния за несколько секунд (рис. 4.2, стрелка *b*). Как правило, такие "пички" появлялись через несколько секунд после начала изменения температуры, т.е. когда давление и температура выходили на плато. Такое увеличение давления и температуры происходило на величины $\delta P = 5 - 15$ мбар и $\delta T = 3 - 5$ мК, соответственно. Соотношение $\Delta P/\Delta T$ находится в хорошем согласии с расчетом, используя данные $\delta P/\delta T$ [2, 56] для ОЦК фазы, экстраполированные в область более низких температур.

Этот эффект обычно наблюдался при величинах переохлаждения ΔT^* ,

которые были довольно близки к максимальным при этих условиях переохлаждениям ΔT_{max} . Заштрихованная область на рис. 4.4 на фоне фазовой диаграммы ${}^4\text{He}$ показывает область обнаружения данного эффекта в областях различной плотности. Заметим также, что пички не наблюдались ни в равновесной ОЦК фазе, ни при нагреве переохлажденной ОЦК фазы. Обнаружено также, что ΔT^* не зависит от скорости переохлаждения ОЦК кристалла в интервале скоростей 0,3 – 50 мК/с.

Интересно также, что в случае несовершенных кристаллов (которые не отжигались, либо уже претерпели ОЦК-ГПУ фазовый переход), где значения ΔT_{max} уменьшались, пички либо совсем не обнаруживались, либо проявлялись сразу после ОЦК-ГПУ перхода (см. рис. 4.6).

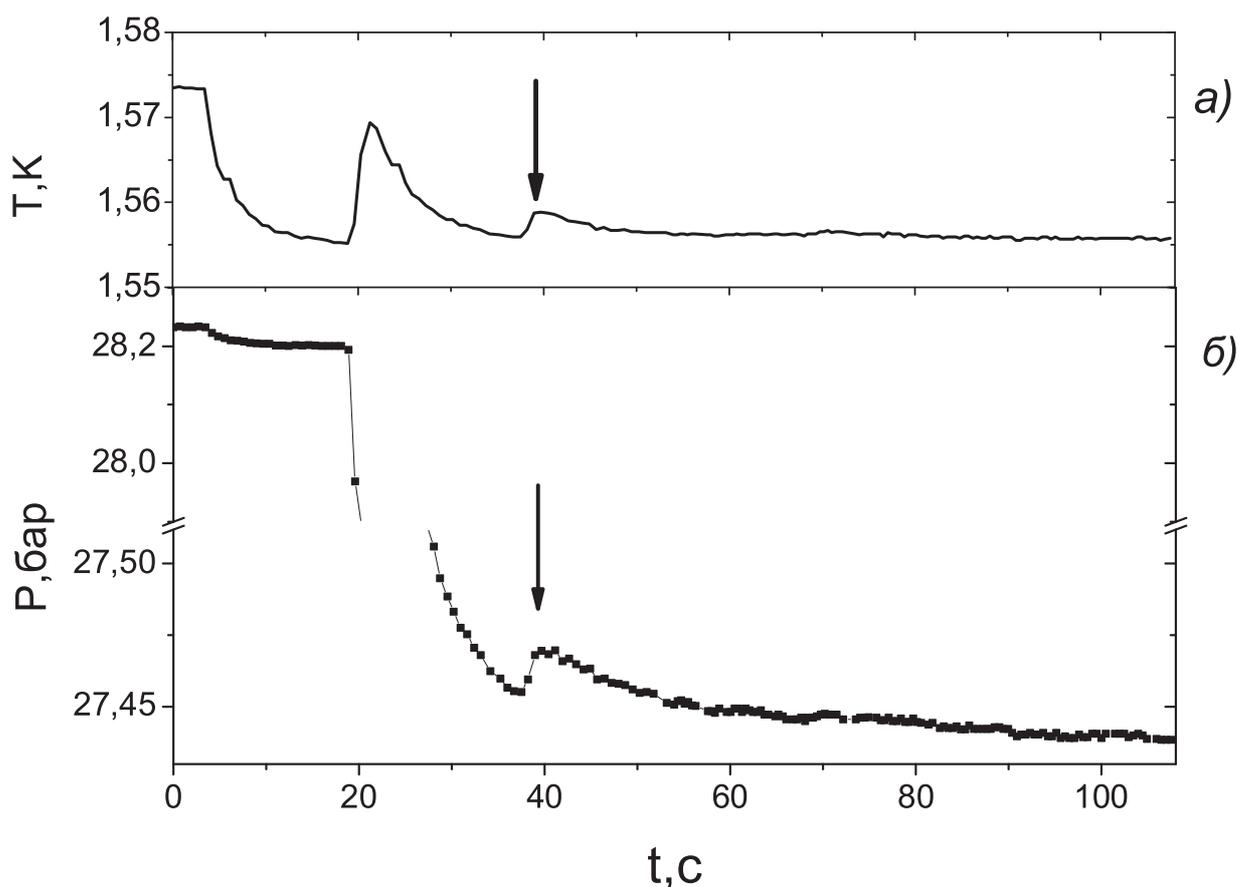


Рис. 4.6. Кинетика изменения температуры (а) и давления (б) при ОЦК-ГПУ переходе (стрелка указывает на "пичок" после фазового перехода)

Если считать, что изменение давления и температуры однозначно связаны между собой P-T соотношениями, то естественно возникает вопрос: изменение какой из величин – давления или температуры – является первичным? Если предположить, что давление растет из-за некоего неизвестного процесса в кристалле, то рост температуры на 3 – 5 мК должен быть частично компенсирован холодопроизводительностью рефрижератора. В результате значение δT должно быть меньше, чем рассчитанное из соотношения $\delta P/\delta T$. Такое выделение тепла, по оценкам, должно быть скомпенсированным за 1 с, что противоречит эксперименту, где продолжительность наблюдаемого пика примерно на порядок величины больше. Таким образом, инициирующий процесс, вызывающий данный эффект, очевидно является выделением тепла, а регистрируемые значения δT – нижней границей роста температуры.

Одной из причин такого выделения тепла в образце может быть тепловыделение при ОЦК-ГПУ переходе в капилляре заполнения (может инициироваться охлаждением), где давление и температура могут немного отличаться от аналогичных параметров в ячейке. А регистрируемое термометром значение δT является нижним пределом тепловыделения при таком переходе. Уменьшение давления, сопровождающее этот переход, не может передаться в ячейку, если ОЦК/ГПУ граница остается в капилляре. Оценка соответствующего количества твердого гелия, переходящего в ГПУ фазу, дает объем кристалла, который занимает длину капилляра длиной 2 – 3 см.

Следует также подчеркнуть, что такое anomальное поведение давления и температуры не наблюдалось в последующих экспериментах с 1% твердым раствором ^3He в ^4He . Это может быть объяснено длительным временем процесса перераспределения ^3He между ОЦК и ГПУ фазами, что тормозит процесс фазового перехода, а следовательно, выделяемое тепло успевает отводиться от образца на холодоподвод.

Однако эта причина наблюдения пиков может быть не единственной. Например, структурные релаксации на межфазных границах, такие как уход доменных стенок и/или плоско-параллельных дефектов [88] может также вносить вклад в аналогичное поведение давления и температуры кристаллов (см. рис. 4.2, стрелка *b*).

4.4. Краткие выводы

Изучение переохлажденной ОЦК фазы ${}^4\text{He}$ и анализ полученных экспериментальных данных дали новое понимание процессов нуклеации в твердом гелии.

1. Проведенные эксперименты впервые позволили получить данные о кинетике зародышеобразования при структурном фазовом переходе из ОЦК фазы в ГПУ для ${}^4\text{He}$.
2. Впервые построена линия максимально достижимых переохлаждений ОЦК фазы.
3. Показано, что полученные данные по зародышеобразованию при ОЦК-ГПУ переходе можно описать в рамках классической теории нуклеации с разумными значениями коэффициента межфазного поверхностного натяжения и радиуса критического зародыша.
4. Показано, что при больших степенях метастабильности (ΔP больших, чем $\sim 0,75$ бар) один механизм зародышеобразования (гетерогенный) сменяется другим, по-видимому, гомогенным, о чем свидетельствует характер зависимости $J(\Delta P)$.
5. Впервые было наблюденно аномальное поведение давления и температуры (кратковременный их рост) в области переохлажденной ОЦК фазы.

РАЗДЕЛ 5

РОЛЬ ФОНОННЫХ И ВАКАНСИОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПРИ ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДЕ

Данный раздел посвящен термодинамическому исследованию ОЦК-ГПУ перехода в ${}^4\text{He}$. Основное внимание уделяется вкладу фононов и вакансий в термодинамику твердого гелия. На основании анализа имеющихся данных о термодинамических свойствах твердого ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ был предложен единый подход, использующий дебаевскую модель фононов и модель широкозонных вакансионных возбуждений. В результате удалось получить универсальные зависимости температуры Дебая и энергии активации вакансий от молярного объема кристаллов, отвечающие постоянным (независящим от молярного объема) значениям коэффициентов Грюнайзена. Было также установлено, что скачок термодинамических величин (теплоемкости и давления) при ОЦК-ГПУ переходе обусловлен поведением вакансионных возбуждений.

5.1. Вклад фононов и вакансий в теплоемкость и изменение давления

Были проанализированы данные всех имеющихся в литературе подробных измерений термодинамических свойств кристаллов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$: теплоемкости [15, 22, 23, 60, 89–92] и $\delta P/\delta T$ [24]. Все данные обрабатывались как сумма вкладов фононных и вакансионных возбуждений. Такое рассмотрение предполагает независимость фононных и вакансионных возбуждений. В то же время ясно, что наличие вакансий изменяет свойства решетки. Обычно считается, что появление вакансий ослабляет межатомные связи в решетке, и это должно приводить к понижению Θ_D . Но, с другой стороны, в условиях постоянного объема и энергетической невыгодности образования междоузлий появление вакансий означает увеличение числа узлов решетки, т.е. уменьшение среднего межатомного расстояния и соответствующее возрастание Θ_D . Наличие таких двух противодействующих факторов может существенно скомпенсировать воз-

действие вакансий на фононные возбуждения.

Фононы естественно рассматривать в рамках дебаевской модели. Поскольку речь шла о температурах много меньших дебаевской Θ_D , то дебаевская функция полагалась равной ее низкотемпературному пределу. В литературе имеется ряд работ, в которых рассчитывалась дебаевская температура с учетом специфики кристаллов гелия. Однако, сами авторы отмечают (напр. [93, 94]) желательность дальнейших уточнений проведенных расчетов.

Что же касается вакансий, то в соответствии с теорией Андреева и Лифшица [59] они рассматриваются как идеальный газ квазичастиц с квадратичным законом дисперсии и шириной зоны $\Delta > T$. Этому соответствует корневая зависимость плотности состояний вакансий $\rho(E)$, и их концентрация представляется в виде:

$$x_v = \alpha \left(\frac{T}{\Delta} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{W - \frac{\Delta}{2}}{T} \right], \quad (5.1)$$

где W - энергия образования локализованной вакансии (энтропия образования предполагается равной нулю), α - численный коэффициент порядка единицы, зависящий от кристаллографической структуры и модели, использованной для описания вакансий. Предпринятая нами попытка обработки данных с использованием (5.1) не привела к получению самосогласованных результатов. Подобное обстоятельство отмечалось также в [64, 65, 95].

Более успешной оказалась обработка с помощью широкозонной модели вакансионных, предложенной Хезерингтоном [63] и использованной в [61] для обработки данных [60]. В этой модели плотность состояний вакансий

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{(E-Q_V)^2}{Q_V^3}, & E \geq Q_V, \\ 0, & E < Q_V, \end{cases} \quad (5.2)$$

где Q_V - энергия активации широкозонных вакансионных.

С учетом (5.2) можно найти равновесную концентрацию вакансий:

$$x_v = \left(\frac{T}{Q_V} \right)^3 \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right], \quad (5.3)$$

вакансионный вклад в давление (P_{vac}) и теплоемкость (C_{vac}):

$$P_{vac} = R \left(\frac{T}{Q_V} \right)^3 \left(1 + 3 \frac{T}{Q_V} \right) \frac{\gamma_Q}{V} Q_V \cdot \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right], \quad (5.4)$$

$$C_{vac} = R \left(\frac{T}{Q_V} + 6 \frac{T^2}{Q_V^2} + 12 \frac{T^3}{Q_V^3} \right) \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right], \quad (5.5)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Достоинством формул (5.3), (5.4) и (5.5) для обработки экспериментальных данных является наличие в них единственного подгоночного параметра Q_V , что, по-видимому, и обеспечивает успех применения данного подхода.

5.1.1. Твердый ^3He . В соответствии с ранее сформулированным предположением температурные зависимости теплоемкости и давления записывались в виде суммы дебаевского вклада и вакансионного, в частности, для теплоемкости:

$$C = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + R \left(\frac{T}{Q_V} + 6 \frac{T^2}{Q_V^2} + 12 \frac{T^3}{Q_V^3} \right) \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right]. \quad (5.6)$$

Из обработки экспериментальных зависимостей согласно (5.6) по методу наименьших квадратов находились Θ_D и Q_V .

Для ОЦК фазы ^3He наиболее тщательные измерения теплоемкости были выполнены в [60]. Для обработки использовались интерполированные автором табличные данные. Как уже отмечалось, результаты [60] были проанализированы в [61] с учетом вклада вакансий. Естественно, что величины Θ_D и Q_V , найденные нами и в [61], мало отличались. Небольшое различие обусловлено лишь тем, что мы рассматривали Θ_D и Q_V как полностью равноправные параметры, максимальное отличие Q_V не превосходило 5%.

Аналогичным образом были обработаны и данные работы [22, 89]. Авторы также обрабатывали свои данные с учетом вакансионного вклада, но использовали формулы, соответствующие узкозонным квазичастицам. Поскольку в литературе неоднократно отмечалась неадекватность модели узкозонных вакансионов [64, 95, 96], то неудивительно, что в [22, 89] получены значения Q_V , превосходящие наши приблизительно в 2 раза (значения Θ_D отличались не более, чем на 4%). В несколько более узком диапазоне молярных объемов были измерены теплоемкости в работах [91, 92]. Работа [91] оказалась одной из редких, содержащих первичные данные, которые и были подвергнуты обработке по общей схеме. В качестве примера на рис. 5.1 представлены экспериментальные данные [91] для $V_{\text{ОЦК}} = 21,67 \text{ см}^3/\text{моль}$ и соответствующая

(5.6) кривая с найденными параметрами $\Theta_D = 24,56$ К и $Q_V = 4,90$ К, иллюстрирующая адекватность проведенной обработки. Штрих-пунктирной линией здесь представлен фононный вклад в теплоемкость, пунктирной - вакансионный, последний становится существенным лишь при $T \geq 0,9$ К, а при 1,4 К достигает почти 40%. Ошибки параметров, превышающие 1%, были получены только при обработке данных для самых плотных образцов. В работе [22, 89] была измерена также теплоемкость ГПУ фазы ^3He . Обработка этих данных показала, что в ГПУ фазе вакансионный вклад заметно меньше и его удалось определить только для 3-х наибольших молярных объемов.

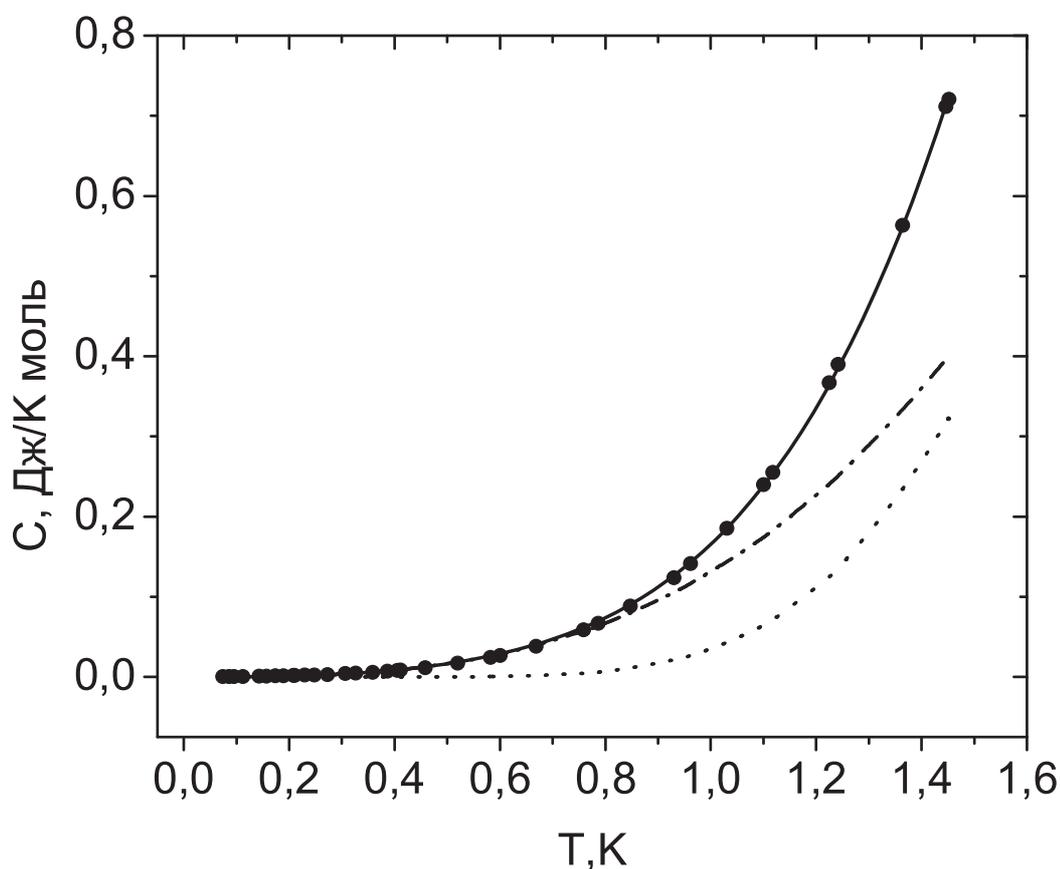


Рис. 5.1. Температурная зависимость теплоемкости для образца ОЦК ^3He , $V = 21,67$ см³/моль (●) [91], сплошная линия - обработка согласно (5.6), штрих-пунктирная линия - фононный вклад, пунктирная - вакансионный вклад в теплоемкость.

5.1.2. Твердый ${}^4\text{He}$. Наиболее подробные данные о теплоемкости ГПУ ${}^4\text{He}$ были получены в работе [90], где данные анализировались без учета вакансий. Мы обрабатывали приведенные в таблицах, интерполированные автором данные. В области максимальных молярных объемов имеются также данные [15, 91]. В [91] приведены первичные данные, а для обработки результатов работы [15] использованы значения $C(T)$, найденные с помощью предложенной авторами интерполяционной полиномиальной формулы. Помимо данных о теплоемкости для ГПУ ${}^4\text{He}$, имеются также данные о $\delta P/\delta T$ [24]. Эти данные обрабатывались с помощью следующего соотношения [61]:

$$\frac{\delta P(T)}{\delta T} = \frac{12\pi^4}{5} R \frac{\gamma_\Theta}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + R \frac{\gamma_Q}{V} \left(\frac{T}{Q_V} + 6 \frac{T^2}{Q_V^2} + 12 \frac{T^3}{Q_V^3} \right) \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right], \quad (5.7)$$

где γ_Θ и γ_Q – параметры Грюнайзена $\gamma_i \equiv -\frac{\delta \ln i}{\delta \ln V}$, где i – любое термодинамическое свойство системы.

Как известно, ОЦК фаза ${}^4\text{He}$ существует в очень узкой области температур и давлений, и это существенно затрудняет надежное определение температурных зависимостей термодинамических параметров. Фактически имеется лишь одна работа [15], в которой получены пригодные для обработки данные о теплоемкости ОЦК ${}^4\text{He}$. Полученные результаты представлены на рис. 5.2 в виде зависимостей найденных величин Θ_D и Q_V от молярного объема, представленных в двойном логарифмическом масштабе.

5.2. Энергия активации вакансий и температура Дебая

Главным и довольно неожиданным результатом данной работы явилось получение универсальных зависимостей энергии активации вакансий и дебаевской температуры от молярного объема ОЦК ${}^3\text{He}$ и ГПУ ${}^4\text{He}$, найденных путем единообразной обработки экспериментальных данных о термодинамических свойствах кристаллов в рамках дебаевской модели фононов и модели Хезерингтона для широкозонных вакансий. Следует заметить, что универсальность Θ_D была уже показана в работах [22, 89]. Заметное отклонение от универсальности установлено только для Θ_D и Q_V ГПУ ${}^3\text{He}$ и Q_V ОЦК ${}^4\text{He}$. Можно полагать, что найденная универсальность качественно отражает опре-

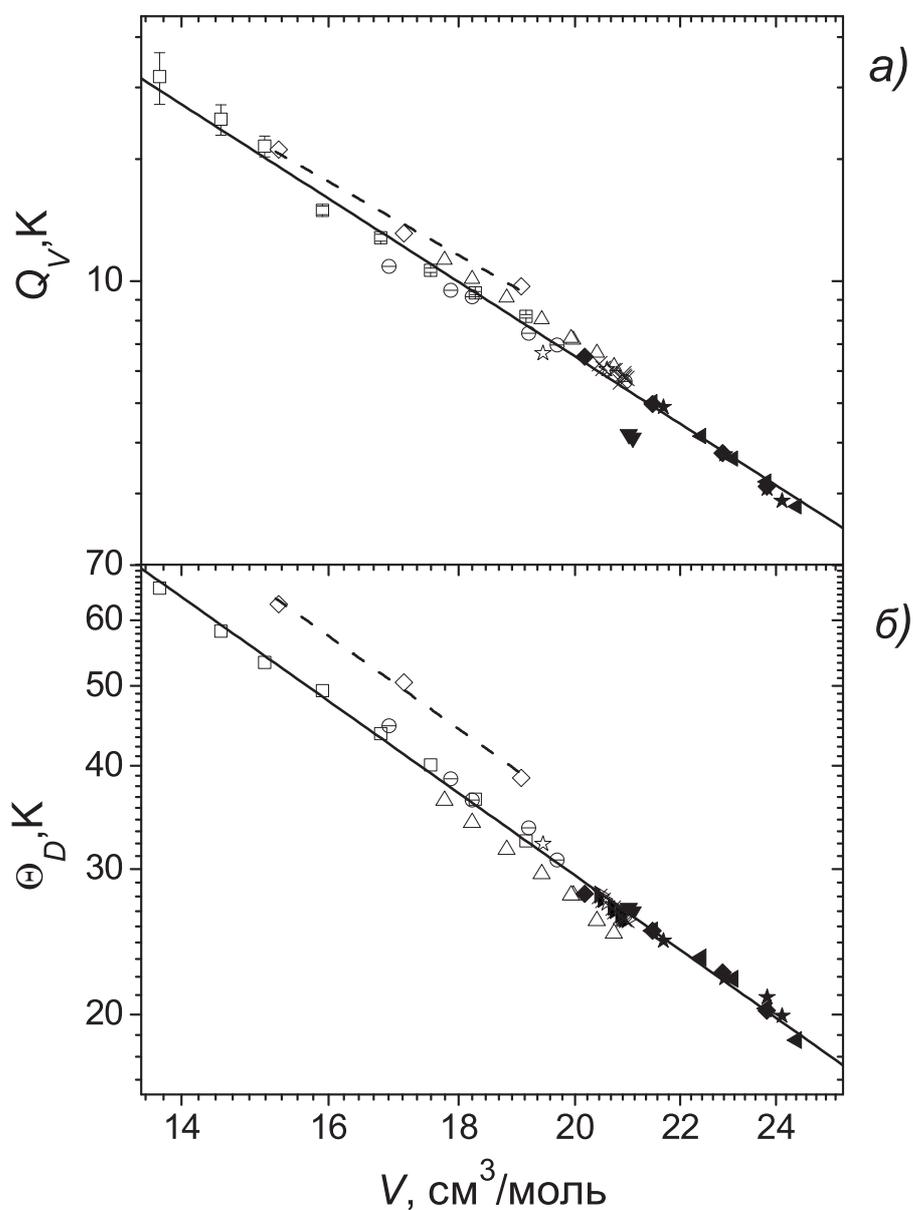


Рис. 5.2. Энергия активации вакансий Q_V (а) и температура Дебая Θ_D (б) для твердого гелия в зависимости от молярного объема V в двойном логарифмическом масштабе; значения получены при обработке данных различных работ: \square - ГПУ ^4He [90], \triangle - ГПУ ^4He [24], \blacklozenge - ОЦК ^3He и \diamond - ГПУ ^3He [22, 89], \blacktriangleleft - ОЦК ^3He [60], \blacktriangledown - ОЦК ^4He [15], \star - ОЦК ^3He и \star - ГПУ ^4He [91], \times - ОЦК ^3He [23], \ominus - ГПУ ^4He [92].

деляющую роль расстояния между атомами, совершенно естественную для квантовых кристаллов. Однако количественное обоснование этого обстоятельства, если оно не случайно, можно искать, по-видимому, только при микроскопическом рассмотрении. Впрочем, независимо от возможности теоретического объяснения, полученные универсальные зависимости, несомненно, могут быть полезны для различных интерполяций термодинамических свойств твердого гелия. Отметим также то, что успех проведенного анализа дает дополнительные основания считать постулированную Хезерингтоном [63] модель вакансионных, достаточно адекватно отражающей основные черты их поведения в кристаллах гелия.

Возможность единого подхода к описанию данных для ^3He и ^4He говорит о том, что игнорирование вакансий при анализе данных о теплоемкости ^4He в работах [15, 90, 91] не оправдано. Справедливость такой точки зрения подтверждает также рис. 5.3, где представлена зависимость от молярного объема относительного вклада вакансий в теплоемкость ОЦК ^3He и ГПУ ^4He на кривой плавления. Здесь также в пределах разброса точек наблюдается единая зависимость. Значительный разброс точек связан в основном с неопределенностью экстраполяции данных к температуре плавления.

5.3. Параметры Грюнайзена

На рис. 5.2, где $\Theta_D(V)$ и $Q_V(V)$ представлены в двойном логарифмическом масштабе, видно, что обе зависимости с хорошей точностью являются линейными (попытка обработки квадратичной зависимостью дала ошибки в коэффициенте перед квадратичным членом, превышающие его величину). Это свидетельствует о постоянстве обоих параметров Грюнайзена во всей изученной области молярных объемов ($\gamma_\Theta = 4,013 \pm 0,06$ и $\gamma_Q = 2,178 \pm 0,06$) и дает возможность предложить простые интерполяционные формулы, пригодные для обеих фаз ОЦК ^3He и ГПУ ^4He :

$$\lg Q_V = 6,036 - 4,013 \cdot \lg V, \quad (5.8)$$

$$\lg \Theta_D = 4,30 - 2,178 \cdot \lg V, \quad (5.9)$$

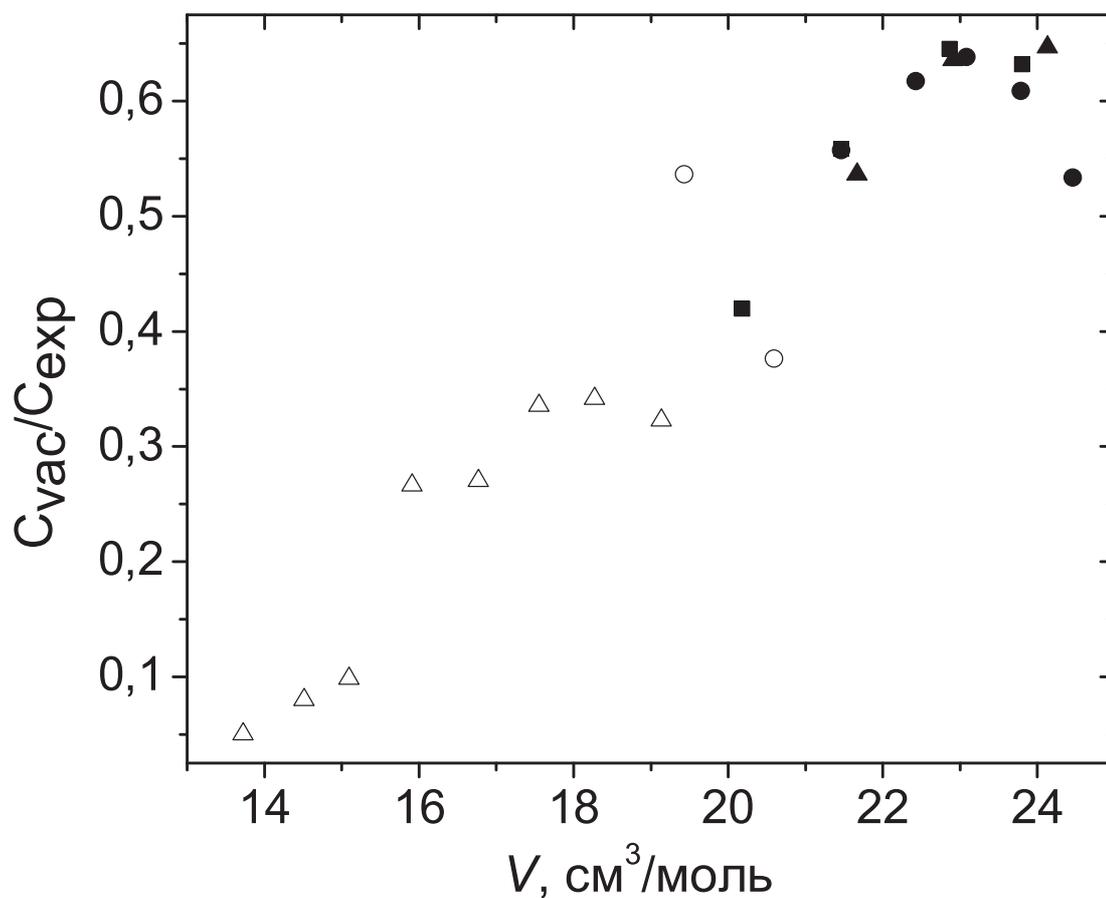


Рис. 5.3. Относительный вклад вакансий в теплоемкость ³He и ⁴He на кривой плавления в зависимости от молярного объема: Δ - ГПУ ⁴He [90], ○ - ГПУ ⁴He [91], ■ - ОЦК ³He [22, 89], ● - ОЦК ³He [60], ▲ - ОЦК ³He [91].

Для ГПУ ³He:

$$\lg Q_V = 5,513 - 3,54_5 \cdot \lg V, \quad (5.10)$$

$$\lg \Theta_D = 4,403 - 2,19_6 \cdot \lg V. \quad (5.11)$$

5.4. Сравнение с данными других работ

5.4.1. Температура Дебая и параметр Грюнайзена. В подразделе 5.1.1 приведены некоторые количественные оценки отличия найденных нами значений Θ_D и Q_V от полученных в предшествующих работах. Такое отличие целиком обусловлено использованием других методов обработки, которые, по нашему мнению, не вполне адекватны, и это обстоятельство лишает реального смысла более детальные сопоставления. Для ${}^4\text{He}$ основной причиной различия данных о Θ_D является игнорирование в прежних работах вклада вакансий. Величину этого эффекта можно оценить, сравнив представленную на рис. 5.4б зависимость $\Theta_D(V)$, соответствующую формуле (5.9), с предложенной в работе [97] аналогичной зависимостью, которая была получена в результате комплексного анализа термодинамических свойств ГПУ ${}^4\text{He}$ без учета вакансионного вклада. Видно, что различие между кривыми нарастает по мере увеличения молярного объема, что обусловлено возрастанием вклада вакансий.

Более показательным является сравнение полученных значений Θ_D с дебаевскими температурами, найденными из упругих постоянных кристаллов гелия при достаточно низких температурах, когда концентрация вакансий пренебрежимо мала. Такие данные, полученные в работах [100, 102–104, 106] на основании измерений скорости звука в монокристаллах при различных ориентациях, представлены точками на рис. 5.4б. Для ГПУ ${}^4\text{He}$ данные восстановлены из графиков в работах [102, 103], для ОЦК ${}^3\text{He}$ данные для двух молярных объемов (24,45 и 21,66 см³/моль) приведены в работе [100], а остальные данные рассчитаны с использованием таблиц Де-Лонья [107] по значениям упругих констант приведенных в обзоре [101]. Видно, что почти все точки в пределах погрешности совпадают с найденной нами зависимостью, что можно рассматривать как весомый аргумент в пользу ее универсальности. По поводу единственной заметно выпадающей точки при $V = 21,66$ см³/моль можно отметить, что она характеризуется максимальной погрешностью (в [100] для нее приведено значение $\Theta_D = 22,6_{-1,7}^{+1,4}$ K). На рис. 5.4б представлены также результаты теоретических расчетов Хорнера [105] Θ_D для ОЦК ${}^3\text{He}$, которые

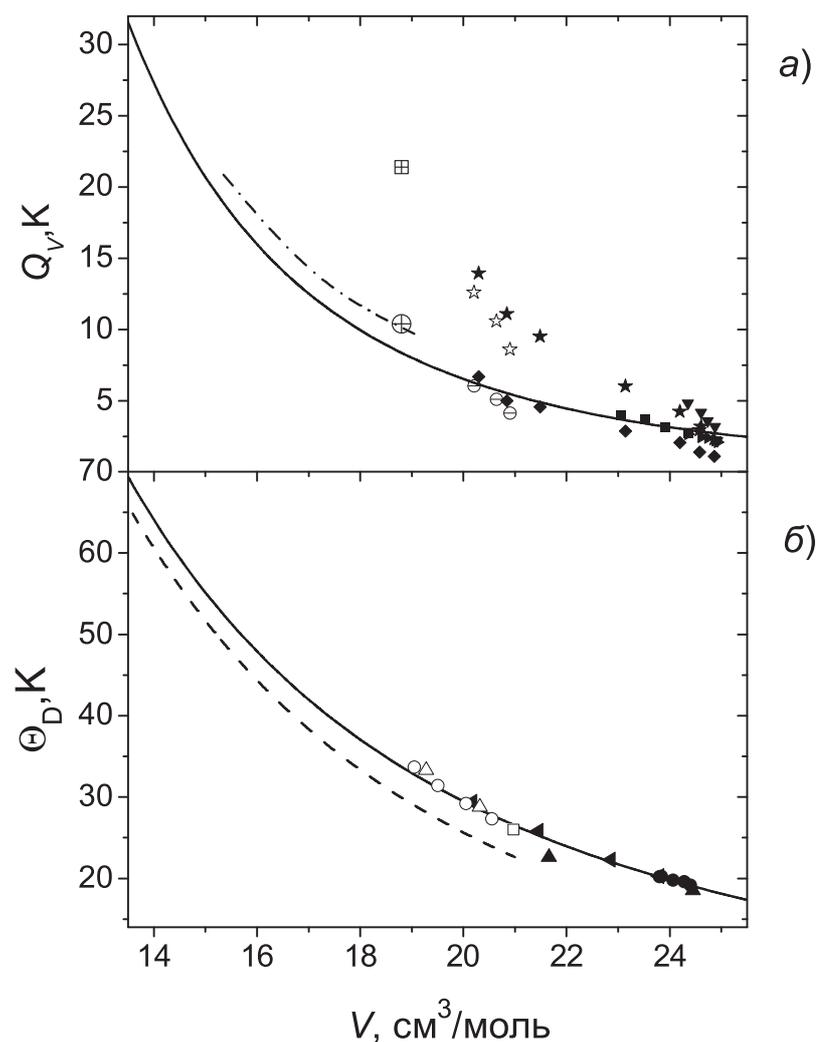


Рис. 5.4. Сравнение зависимостей энергии активации вакансий (а) и температуры Дебая (б) от молярного объема с результатами других работ. Сплошные линии - аппроксимация результатов, полученных в данной работе для ОЦК ${}^3\text{He}$ и ГПУ ${}^4\text{He}$. Энергия активации вакансий: по данным рентгеновских измерений \star - [98] ОЦК ${}^3\text{He}$, \boxplus - ГПУ ${}^3\text{He}$, \star - [42] ГПУ ${}^4\text{He}$; \blacklozenge , \oplus , \ominus - пересчитанные согласно (5.3) данные рентгеновских измерений для ОЦК ${}^3\text{He}$, ГПУ ${}^3\text{He}$ и ГПУ ${}^4\text{He}$ соответственно; \blacktriangle и \blacktriangleright - по данным измерения давления [99] в ОЦК ${}^3\text{He}$ и пересчитанные согласно (5.4) соответственно; штрихпунктирная линия - аппроксимация результатов данной работы для ГПУ ${}^3\text{He}$. Температура Дебая: по данным об упругих модулях ОЦК ${}^3\text{He}$ \blacktriangle - [100], \bullet - [101]; ГПУ ${}^4\text{He}$ - \triangle [102], \circ - [103], \square - [104]; \blacktriangleleft - ОЦК ${}^3\text{He}$, данные теоретического расчета [105]; штриховая линия - ГПУ ${}^4\text{He}$, данные [97].

хорошо соответствуют нашим данным. В более ранних теоретических работах [94, 108–110] были получены значения Θ_D как больше, так и меньше наших величин с разбросом порядка 10%. Нам известна только одна статья [110], в которой рассчитывалась температура Дебая и для ОЦК ${}^3\text{He}$, и для ГПУ ${}^4\text{He}$. При одинаковых молярных объемах в [110] получено, что значения Θ_D в ОЦК ${}^3\text{He}$ (эти значения уточнены в [108]) и ГПУ ${}^4\text{He}$ отличаются менее, чем на 5%. Хорошее совпадение найденных нами значений Θ_D с дебаевскими температурами, полученными из упругих констант Θ_D^{el} , представляется в достаточной мере неожиданным. В обычных кристаллах Θ_D^{el} совпадает с дебаевской температурой из калориметрических данных только до $T/\Theta_D \leq (1 - 2) \cdot 10^{-2}$ (см. напр. [107]). В нашей обработке использовались экспериментальные данные вплоть до $T/\Theta_D \geq 0,1$ и никакого систематического отклонения при максимальных T/Θ_D значений Θ_D от усредненной зависимости (5.9) не было обнаружено. Это дает основание предполагать, что в кристаллах гелия, несмотря на большую ангармоничность, закон $C_{Ph} \sim T^3$ выполняется до более высоких приведенных температур, чем в обычных твердых телах.

Ситуацию с параметрами Грюнайзена нагляднее всего можно проиллюстрировать сравнением с результатами [97] для ${}^4\text{He}$, где, как и в большинстве других работ, был найден заметный рост γ_Θ с увеличением молярного объема. Наименьшее различие γ_Θ наблюдается при наименьших молярных объемах и оно, естественно, возрастает с увеличением роли вакансий при больших V : при $V = 13 \text{ см}^3/\text{моль}$ различие меньше 2,5%, а при $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$ достигает 15%.

5.4.2. Энергия активации вакансий. В литературе довольно много данных об энергии активации вакансий (см. напр. [111]). Однако большая часть их получена при анализе данных о кинетических свойствах: диффузии, ЯМР релаксации, подвижности ионов. Энергия активации, определяющая эти свойства, может существенно отличаться от энергии образования вакансий, которая находится из термодинамических величин (подробнее см. [1]). Исключением являются только рентгеновские измерения Симмонса с сотрудниками [42, 43, 112], в которых наиболее прямым путем получены данные о concentra-

ции вакансий, и измерения температурной зависимости давления в кристаллах ${}^3\text{He}$ при больших молярных объемах Иваса и Сузуки [71, 99]. Результаты этих работ представлены на рис. 5.4а. Заполненными звездочками (★) обозначены результаты, приведенные в [112] для ОЦК фазы ${}^3\text{He}$, а незаполненными ★ для ГПУ ${}^4\text{He}$ [43] которые были получены при обработке экспериментальных данных о концентрации вакансий простой экспоненциальной зависимостью:

$$x_v = \exp\left(-\frac{Q_V}{T}\right) \quad (5.12)$$

и лежат существенно выше наших данных. Однако, если для определения Q_V по найденным в [43, 112] данным x_V воспользоваться соотношением (5.3), то получатся значения (представленные ◆ для ОЦК ${}^3\text{He}$ и ⊖ для ГПУ ${}^4\text{He}$) хорошо совпадающие с нашими. Такой же пересчет для единственного измерения в ГПУ ${}^3\text{He}$ (⊕) также привел к совпадению с нашими данными (⊕).

Аналогичная ситуация имеет место и для данных Иваса и Сузуки [71, 99]. Для обработки экспериментальных зависимостей $P(T)$ авторы использовали модель узкозонных вакансий и получили значения Q_V лежащие заметно выше нашей кривой. Однако, если по найденным в [71, 99] параметрам восстановить зависимости $P(T)$ и обработать их по нашей схеме, то получатся величины гораздо лучше совпадающие с нашими (см. рис. 5.4а).

Заметим, что в работах [71, 99] для получения хорошего описания экспериментальных данных авторами пришлось ввести отрицательную энтропию образования вакансий S . К аналогичному выводу они пришли и обрабатывая результаты Грейвола [60] для теплоемкости. Причем в последнем случае обнаружилось, что значения S зависели от интервала температур, в котором проводилась обработка, возрастая по абсолютной величине при более низких температурах. Наличие отрицательных S означает появление в выражениях типа (5.12) предэкспоненциального множителя меньшего единицы. Именно такие множители имеются в использованных нами соотношениях (5.4) и (5.5) и их изменение с температурой вполне соответствует найденному в [71, 99] поведению S . Отмеченные факты можно рассматривать как дополнительные свидетельства адекватности проведенной нами обработки.

5.5. Скачок теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе в ^4He

На рис. 5.5 представлены температурные зависимости теплоемкости, а также фононного и вакансионного вкладов, полученные с помощью обработки данных согласно процедуре описанной выше (5.6), для ГПУ и ОЦК ^4He при близких молярных объемах. Видно, что при переходе от ГПУ фазы к ОЦК резко возрастает теплоемкость кристалла. Причем, если фононные вклады в

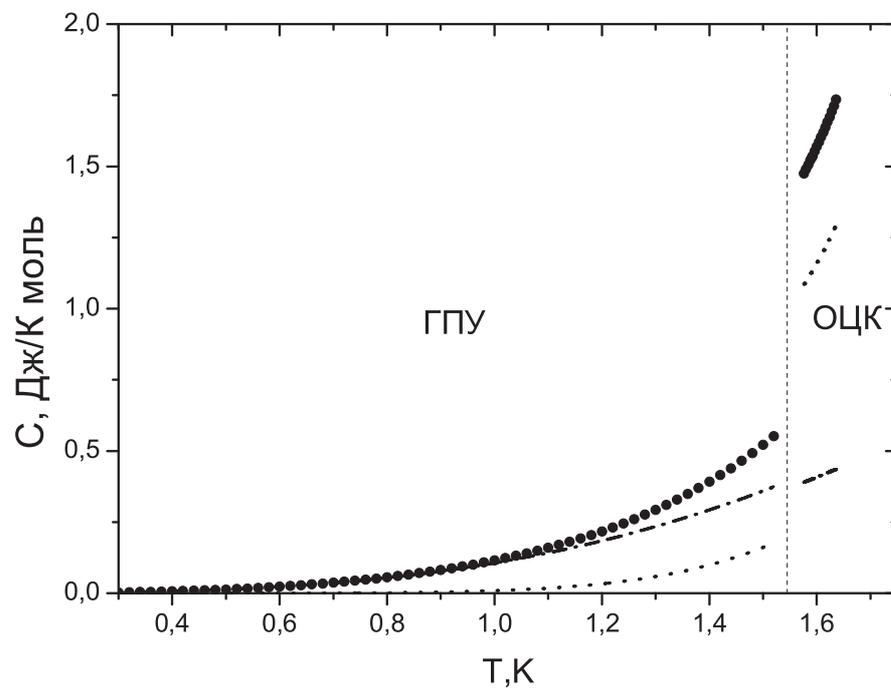


Рис. 5.5. Зависимость теплоемкости ГПУ [23] ($V = 20,846 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Theta_D = 26,30 \text{ К}$, $Q_V = 5,92 \text{ К}$) и ОЦК [15] ($V = 21,0 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Theta_D = 26,89 \text{ К}$, $Q_V = 4,19 \text{ К}$) фаз ^4He (\bullet), а также фононного (*штрих-пунктирная линия*) и вакансионного (*пунктирная линия*) вкладов от температуры; штриховая линия разделяет области ГПУ и ОЦК фаз.

обоих фазах практически не отличаются, то вакансионные вклады испытывают резкий скачок при переходе от ГПУ к ОЦК фазе – вклад вакансий в теплоемкость ОЦК фазы значительно превосходит аналогичный вклад в теплоемкость ГПУ фазы. Скачок вакансионного вклада можно объяснить мень-

шей (на $\sim 20\%$) энергией активации вакансий в ОЦК фазе по сравнению с ГПУ, что приводит к отличию в концентрациях вакансий примерно на порядок величины ($x_v \sim 4 \cdot 10^{-3}$ и $x_v \sim 5 \cdot 10^{-4}$ для ОЦК и ГПУ фаз, соответственно).

Отметим, что, несмотря на невысокую степень надежности обработанных данных для ОЦК фазы ${}^4\text{He}$ (из-за узости температурного интервала существования ОЦК фазы) наличие эффекта не вызывает сомнений, тем более, что он коррелирует с обнаруженным в [29, 48] скачком коэффициента вакансионной диффузии при ОЦК-ГПУ переходе в слабых растворах ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$.

Значительная роль вакансий при переходе из ГПУ в ОЦК фазу ${}^4\text{He}$ свидетельствует также в пользу предположения о вакансионной дестабилизации ГПУ решетки. Иными словами, с ростом температуры концентрация вакансий экспоненциально растет, достигая некоего критического значения, выше которого наступает дестабилизация плотной ГПУ фазы и ее переход к высокотемпературной ОЦК фазе с меньшей энергией образования вакансий.

5.6. Краткие выводы

1. Показано, что термодинамические свойства твердого гелия хорошо описываются в рамках дебаевской модели фононов и широкозонной вакансионной модели Хезерингтона.
2. Установлено, что зависимость дебаевской температуры и энергии активации вакансий от молярного объема носит универсальный характер для твердых ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$.
3. Предложены простые соотношения для нахождения дебаевской температуры и энергии активации вакансий в кристаллах ОЦК ${}^3\text{He}$ и ГПУ ${}^4\text{He}$ в широком интервале молярных объемов.
4. Установлено, что скачок теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе в ${}^4\text{He}$ практически полностью обусловлен различием вакансионных вкладов в ОЦК и ГПУ фазах, что коррелирует с обнаруженным ранее в ЯМР исследованиях скачком вакансионной диффузии при ОЦК-ГПУ переходе в слабых растворах ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации была решена важная научная задача по физике низких температур: были выяснены особенности кинетики и механизма ОЦК-ГПУ перехода, а также определено поведение основных термодинамических свойств твердого гелия при этом переходе. Для решения этой задачи были проведены экспериментальные исследования кинетики ОЦК-ГПУ перехода в разных условиях и предложена модель для описания термодинамических свойств твердого гелия с учетом фононных и вакансионных вкладов. Решение данной задачи показало, что твердый гелий владеет как классическими, так и квантовыми свойствами, что очень важно для понимания эффектов, которые изучаются на этом беспримесном объекте. Основные результаты работы можно сформулировать таким образом:

1. Обнаружено существенное переохлаждение ОЦК фазы ниже НТТ и ее перегрев выше ВТТ на кривой плавления ^4He (ГПУ фазу не удалось получить в метастабильном состоянии). Вдали от кривой плавления также проявляется сильная асимметрия ОЦК-ГПУ перехода: ОЦК фазу можно сильно переохладить, в то время как ГПУ фазу невозможно перегреть.
2. Обнаружено аномальное поведение давления при ступенчатом изменении температуры на кривой плавления ^4He в районе верхней и нижней тройных точек. Данные аномалии связаны с ОЦК-ГПУ переходом, а их характер свидетельствует о переплавлении кристалла в процессе структурного превращения.
3. Показано, что вдали от кривой плавления ^4He ОЦК-ГПУ переход имеет признаки мартенситного перехода, а его скорость ограничивается тепловыми эффектами в процессе превращения.

4. Впервые были получены данные о кинетике образования новой фазы при ОЦК-ГПУ переходе. Построена линия максимально достижимого переохлаждения ОЦК фазы.
5. Показано, что экспериментальные данные по кинетике перехода хорошо описываются в рамках классической теории зародышеобразования. Впервые оценено значение коэффициента межфазного поверхностного натяжения между ОЦК и ГПУ фазами.
6. Установлено, что при избыточных давлениях ΔP больших, чем $\sim 0,75$ бар происходит смена механизма зародышеобразования: гетерогенный механизм нуклеации переходит в гомогенный, на что указывает смена характера зависимости $J(\Delta P)$.
7. Впервые доказано, что термодинамические свойства твердых ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ можно описать при помощи сочетания дебаевской модели фононов и модели Хезерингтона для широкозонных вакансионных.
8. Найдены универсальные зависимости температуры Дебая и энергии активации вакансий от молярного объема твердого гелия.
9. Установлено, что скачок теплоемкости при ОЦК-ГПУ переходе ${}^4\text{He}$ практически полностью обусловлен различием вакансионных вкладов в теплоемкость ОЦК и ГПУ фаз. Это позволяет заключить, что ОЦК фаза в ${}^4\text{He}$, по-видимому, образуется из-за вакансионной дестабилизации ГПУ решетки.

* * *

Хочу выразить благодарность моему научному руководителю, члену-корреспонденту НАН Украины, профессору Э.Я. Рудавскому за помощь в постановке экспериментальных задач, осмыслении полученных результатов и подготовке публикаций, а также за высокие требования к диссертационной работе, которые, уверен, помогли сделать ее более понятной и информативной.

Отдельно хочу выразить благодарность доктору физ.-мат. наук Н.П. Михину как непосредственному своему начальнику, благодаря которому стало возможным проведение экспериментов с твердым гелием. Его участие в обсуждении полученных результатов также заслуживает отдельной благодарности.

Я признателен А.П. Бирченко за помощь в подготовке и проведении экспериментов. А также всем сотрудникам отдела, критика которых не раз помогала найти истину в понимании полученных результатов. Отдельно стоит отметить доктора физико-математических наук В.А. Майданова, принципиальность которого во многих ключевых вопросах часто помогала правильному осмыслению экспериментальных данных. Я благодарен А.С. Неонете за техническую помощь и содействие успешному проведению экспериментов.

Данную диссертационную работу я хотел бы посвятить светлой памяти профессора В.Н. Григорьева. Его доброжелательность к коллегам, а также безмерная эрудиция в физике гелия не раз помогали выходить из, казалось, безвыходных ситуаций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вклад фононных и вакансионных возбуждений в термодинамические свойства твердого гелия / Е.О. Вехов, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов и др. // ФНТ. — 2007. — Т. 33, № 8. — С. 835–843.
2. Кинетика ОЦК-ГПУ перехода в ^4He вне кривой плавления / А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин и др. // ФНТ. — 2006. — Т. 32, № 12. — С. 1471–1476.
3. Grigor'ev V.N. The universality of energy spectrum parameters of phonon and vacancy excitations in solid helium / V.N. Grigor'ev, Ye.O. Vekhov // JLTP. — 2007. — Vol. 149, № 1/2. — P. 41–51.
4. The bcc-hcp Phase Transition in ^4He : Comparison with the Theory of Homogeneous Nucleation / V.N. Grigor'ev, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii, Ye.O. Vekhov // JLTP. — 2008. — Vol. 150. — P. 47–56.
5. Kinetics of Phase Transition at the BCC-HCP-Liquid Triple Points of ^4He / E. Rudavskii, N. Mikhin, A. Polev, Ye. Vekhov // Low Temperature Physics: International Conference on Low Temperature Physics. — Vol. 850 of *American Institute of Physics Conference Series*. — 2006. — P. 343–344.
6. Кінетичні процеси у потрійних точках гелію-4 / Є.О. Вехов, Н.П. Міхін, А.В. Полев, Е.Я. Рудавський // Всеукраїнський з'їзд "Фізика в Україні", Україна, Одеса. — 2005. — 3-6 жовтня. — С. 218–219.
7. The Kinetics Asymmetry of the BCC-HCP Phase Transition in Solid Helium-4 / Ye. Vekhov, N. Mikhin, A. Polev et al. // 21st General Conference EPS Condensed Matter Division, Dresden, Germany. — 2006. — March 27-31. — P. 555.
8. Vacancy and Phonon Contributions to Pressure of Solid ^4He / Ye. Vekhov, V. Grigor'ev, N. Mikhin, E. Rudavskii // International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2006, Kyoto, Japan. — 2006. — August 1-6. — P. PA02.
9. Effect of Crystal Quality on HCP-BCC Phase Transition in Solid He / N. Mikhin, A. Polev, E. Rudavskii, Ye. Vekhov // International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2006, Kyoto, Japan. — 2006. — August 1-6. —

P. PA18.

10. Vekhov Ye. The Kinetic Features of Supercooled BCC Helium-4 / Ye. Vekhov, N. Mikhin, E. Rudavskii // Sixth International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals CC-2006, Kharkov, Ukraine. — 2006. — September 3-7. — P. 70.

11. Особенности метастабильной ОЦК фазы гелия-4 / Е.О. Вехов, Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудавский // 34-е совещание по физике низких температур (НТ-34), Ростов-на-Дону, п. Лоо. — 2006. — 26-30 сентября. — С. 218–219.

12. The bcc-hcp Phase Transition in ^4He : Comparison with Theory of Homogeneous Nucleation / Ye. Vekhov, V. Grigor'ev, N. Mikhin, E. Rudavskii // International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2007, Kazan, Russia. — 2007. — August 1-6. — P. 73.

13. Vignos J.H. New Solid Phase in ^4He / J.H. Vignos, H.A. Fairbank // Phys. Rev. Lett. — 1961. — Vol. 6, № 6. — P. 265–267.

14. Schuch A.F. Structure of the γ Form of Solid He^4 / A.F. Schuch, R.L. Mills // Phys. Rev. Lett. — 1962. — Vol. 8. — P. 469–470.

15. Thermodynamic Properties of ^4He . II. The bcc Phase and the P-T and V-T Phase Diagrams Below 2K / J.K. Hoffer, W.R. Gardner, C.G. Waterfield, N.F. Phillips // JLTP. — 1976. — Vol. 23, № 1/2. — P. 63–102.

16. Nikolin B.I. Multilayer structures and polytypism in metallic alloys / B.I. Nikolin. — Naukova Dumka, Kiev, 1984.

17. Nishiyama Z. Martensitic transformation / Z. Nishiyama. — Academic Press, New York, 1978. — P. 467.

18. Coufal H. Rare Gas Solids / H. Coufal. — Springer-Verlag, 1984. — P. 99.

19. Burgers W.G. On the process of transition of the cubic-body centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium / W.G. Burgers // Physica. — 1934. — Vol. 1, № 1. — P. 561–586.

20. Kashchenko M. P. Crystal Dynamics of the BCC–HCP Martensitic Transformation: I. Controlling Wave Process / M. P. Kashchenko, V. G. Chashchina // The Physics of Metals and Metallography. — 2008. — Vol. 105, № 6. — P. 537–543.

21. Kashchenko M. P. Crystal Dynamics of the BCC-HCP Martensitic Transformation: II. Morphology / M. P. Kashchenko, V. G. Chashchina // The Physics of Metals and Metallography. — 2008. — Vol. 106. — P. 14–23.
22. Sample H.H. Heat capacity of hcp and bcc solid helium-3 / H.H. Sample, C.A. Swenson // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 158. — P. 188–199.
23. W.R. Gardner N.E. Phillips. Thermodynamic Properties of ^4He . The hcp Phase at Low Densities / N.E. Phillips W.R. Gardner, J.K. Hoffer // Phys. Rev. A. — 1973. — Vol. 7. — P. 1029–1043.
24. Jarvis J.F. Measurement of $(\delta P/\delta T)_V$ and Related Properties in Solidified Gases. I. Solid ^4He . / J.F. Jarvis, D. Ramm, H. Meyer // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 170, № 1. — P. 320–327.
25. Reich H.A. Nuclear Magnetic Resonance in Solid ^3He / H.A. Reich // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 129, № 2. — P. 630–643.
26. Григорьев В.Н. Диффузия ^3He в ОЦК и ГПУ фазах твердых растворов изотопов гелия / В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев // ЖЭТФ. — 1974. — Т. 66, № 1. — С. 321–329.
27. Allen A.R. Anomalous Temperature Dependence of D and T_2 for Dilute Solution of ^3He in Solid ^4He / A.R. Allen, M.G. Richards, J. Schratte // JLTP. — 1982. — Vol. 47, № 3/4. — P. 289–320.
28. NMR, Optical, and Plastic Flow Experiments in bcc ^3He - ^4He Mixture Crystals – in Pursuit of a Vacancy Fluid / E. Polturak, I. Schuster, I. Berent et al. // JLTP. — 1995. — Vol. 101, № 1/2. — P. 177–183.
29. Михин Н.П. Наблюдение аномально быстрого диффузионного процесса в твердых растворах ^3He - ^4He вблизи ОЦК-ГПУ перехода / Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский // Письма в ЖЭТФ. — 2001. — Т. 73, № 9. — С. 531–535.
30. Polev A. Spin Diffusion Processes in Solid ^3He - ^4He Mixtures near the BCC-HCP Phase Transition at the Melting Curve / A. Polev, N. Mikhin, E. Rudavskii // JLTP. — 2002. — Vol. 127, № 5/6. — P. 279–287.
31. Кинетические процессы в тройных точках на кривой плавления ^4He / Е.О. Вехов, Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский // ФНТ. — 2005. — Т. 31, № 12. — С. 1341–1348.

32. Effect of Crystal Quality on HCP-BCC Phase Transition in Solid He / N. Mikhin, A. Polev, E. Rudavskii, Ye. Vekhov // JLTP. — 2007. — Vol. 148, № 5/6. — P. 707–711.
33. Дюмин Н.Е. Обнаружение диффузионного течения твердого гелия / Н.Е. Дюмин, С.В. Сватко, В.Н. Григорьев // ФНТ. — 1989. — Т. 15. — С. 524–527.
34. Дюмин Н.Е. Диффузионное течение ГПУ кристаллов ^4He малой плотности / Н.Е. Дюмин, Н.В. Зуев, В.Н. Григорьев // ФНТ. — 1990. — Т. 16, № 7. — С. 863–871.
35. Дюмин Н.Е. Самодиффузия в твердом гелии / Н.Е. Дюмин, Н.В. Зуев, В.Н. Григорьев // ФНТ. — 1993. — Т. 19, № 1. — С. 33–41.
36. Berent I. Self Diffusion in Solid ^4He and ^3He - ^4He Mixtures Near the bcc-hcp Phase Transition / I. Berent, E. Polturak // JLTP. — 1998. — Vol. 112, № 5/6. — P. 337–354.
37. Berent I. Critical Behavior of the Shear Resistance of Solid ^4He near a Structural Phase Transition / I. Berent, E. Polturak // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81, № 4. — P. 846–849.
38. Дюмин Н.Е. Акустические исследования подвижности границы раздела ОЦК ^4He - ^4He II / Н.Е. Дюмин, В.Н. Григорьев, С.В. Сватко // ФНТ. — 1989. — Т. 15, № 3. — С. 253–265.
39. Supercool and Superheat in bcc-hcp Transition of Solid ^4He / Y. Okuda, H. Fujii, Y. Okumura, H. Maekawa // JLTP. — 2000. — Vol. 121, № 5/6. — P. 725–730.
40. Markovitz T. Nucleation and Growth of bcc ^4He and of ^3He - ^4He Crystals on Cubic Substrates / T. Markovitz, E. Polturak // JLTP. — 2001. — Vol. 123, № 1/2. — P. 53–63.
41. Sasaki S. Optical Observations of Disorder in Solid Helium 4 / S. Sasaki, F. Caupin, S. Balibar // JLTP. — 2008. — Vol. 153. — P. 43–76.
42. Granfors P.R. Direct Measurements of Thermal Vacancies in bcc ^4He / P.R. Granfors, B.A. Fraass, R.O. Simmons // JLTP. — 1987. — Vol. 67, № 5/6. — P. 353–375.
43. Fraass B.A. X-ray measurements of thermal vacancies in hcp ^4He /

B.A. Fraass, P.R. Granfors, R.O. Simmons // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39, № 1. — P. 124–131.

44. Observation of a new excitation in bcc ^4He by inelastic neutron scattering / T. Markovich, E. Polturak, J. Bossy, E. Farhi // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Vol. 88. — P. 195301(1)–195301(4).

45. Inelastic Neutron Scattering Studies of First Order Phase Transitions in bcc Solid ^4He / T. Markovich, E. Polturak, S.G. Lipson et al. // *JLTP.* — 2002. — Vol. 129, № 1/2. — P. 65–77.

46. Anharmonic Effects in Neutron Scattering Studies of Lattice Excitations in BCC ^4He / O. Pelleg, J. Bossy, E. Farhi et al. // *JLTP.* — 2008. — Vol. 151. — P. 1164–1179.

47. Garwin R.L. Self diffusion and relaxation in ^3He / R.L. Garwin, H.A. Reich // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 115. — P. 1478–1492.

48. Григорьев В.Н. Спиновая диффузия в твердых растворах ^3He - ^4He / В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев // *ЖЭТФ.* — 1973. — Т. 64. — С. 608–611.

49. Карасевский А.И. Гетерофазные флуктуации в твердом гелии вблизи линии фазового превращения ГПУ-ОЦК и кривой плавления / А.И. Карасевский // *ФНТ.* — 2006. — Т. 32, № 10. — С. 1203–1205.

50. Grilly E.R. Pressure - Volume - Temperature Relations in Liquid and Solid ^4He / E.R. Grilly // *JLTP.* — 1973. — Vol. 11, № 1/2. — P. 33–52.

51. Михин Н.П. Спин-решеточная релаксация в ОЦК фазе расслоившихся твердых растворов ^3He – ^4He / Н.П. Михин, В.А. Майданов, А.В. Полев // *ФНТ.* — 2002. — Т. 28, № 4. — С. 344–348.

52. Наблюдение вакансионных кластеров Андреева–Пушкарова в распавшихся твердых растворах ^4He в ^3He / А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов и др. // *Письма в ЖЭТФ.* — 2001. — Т. 73, № 6. — С. 329–333.

53. Baidakov V.G. Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids / V.G. Baidakov. — Wiley, 2007. — P. 352. http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527405755_descCd-description.html.

54. Tsymbalenko V. L. A Possible Observation of Quantum Nucleation in

Superfluid He^4 Near Crystallization / V. L. Tsymbalenko // JLTP. — 1992. — Vol. 88, № 1/2. — P. 55–71.

55. Tsymbalenko V.L. Kinetics of the Crystal ^4He Growth at High Overpressurizations / V.L. Tsymbalenko // JLTP. — 2000. — Vol. 121, № 1/2. — P. 53–79.

56. Influence of supercooling level on kinetics of phase separation in solid mixtures of ^4He in ^3He / A. Penzev, A. Ganshin, V. Grigor'ev et al. // JLTP. — 2002. — Vol. 126. — P. 151–156.

57. Phase Separation in Solid ^3He - ^4He Mixtures: Comparison with Theory of Homogeneous Nucleation / A. Smith, V. Maidanov, E. Rudavskii et al. // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 67. — P. 245314(1)–245314(4).

58. Johnson T. Nucleation of Non-Equilibrium Phase in a First Order Phase Transition / T. Johnson, C. Elbaum // JLTP. — 1997. — Vol. 107, № 3/4. — P. 317–326.

59. Андреев А.Ф. Квантовая теория дефектов в кристаллах / А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. — 1969. — Т. 56. — С. 2057–2068.

60. Greywall D.S. Specific heat of bcc ^3He / D.S. Greywall // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 15. — P. 2604–2623.

61. Bernier M.E.R. Vacancies in Solid ^3He / M.E.R. Bernier, J.H. Hetherington // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39, № 16. — P. 11285–11295.

62. Hetherington J.H. Formation of Nonlocalized Vacancies in bcc ^3He / J.H. Hetherington // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 176, № 1. — P. 231–238.

63. Hetherington J.H. Vacancy Bandwidth in bcc ^3He as Determined by Specific Heat / J.H. Hetherington // JLTP. — 1978. — Vol. 32, № 1/2. — P. 173–183.

64. Вакансии в твердом ^4He / Н.Е. Дюмин, Н.В. Зуев, В.В. Бойко, В.Н. Григорьев // ФНТ. — 1993. — Т. 19. — С. 980–986.

65. On the properties of vacancies in solid ^4He as studied by pressure measurements / P. Remeijer, S.C. Steel, R. Jochemsen и др. // ФНТ. — 1997. — Т. 23. — С. 586–597.

66. Михин Н.П. Кинетические и магнитные свойства гетерогенных систем ^3He – ^4He при сверхнизких температурах: дисс. доктора физ.-мат. наук : 01.04.09 / Н.П. Михин. — Х. — С. 311.

67. De Long L.E. Continuously operating ^4He evaporation refrigerator / L.E. De Long, O.G. Symko, J.C. Wheatley // *Rev. Sci. Instr.* — 1971. — Vol. 42. — P. 147–150.
68. Веркин Б.И. Методы получения и измерения низких температур и сверхнизких температур / Б.И. Веркин, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов. — Киев: Наукова Думка, 1987. — С. 198.
69. Straty G.C. Highly sensitive capacitive pressure gauge / G.C. Straty, E.D. Adams // *Rev. Scient. Instrum.* — 1969. — Vol. 40, № 11. — P. 1393–1397.
70. Побелл Ф. Вещества и методы при низких температурах / Ф. Побелл; Под ред. В.А. Михеев, Э.Я. Рудаковский. — Из-во "ФТИНТ", 1997. — С. 377.
71. Iwasa I. Vacancies in bcc ^3He Studied by Pressure Measurements / I. Iwasa, H. Suzuki // *JLTP.* — 1986. — Vol. 62, № 1/2. — P. 1–13.
72. Кинетика роста и растворения включений ^3He в расслоившихся твердых растворах ^3He в ^4He / А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов и др. // *ФНТ.* — 1999. — Т. 12, № 8-9. — С. 796–814.
73. Косевич Ю.А. Возможный поверхностный механизм образования дислокаций в процессе роста монокристалла гелия / Ю.А. Косевич, С.В. Сватко // *ФНТ.* — 1983. — Т. 9. — С. 193–196.
74. Observation of macroscopic structural fluctuations in bcc solid ^4He / O. Pelleg, M. Shay, S.G. Lipson et al. // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 180301(1)–180301(4).
75. Свойства жидкого и твердого гелия / Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов, Э.Я. Рудаковский. — Москва: Издательство Стандартов, 1978. — С. 128.
76. Лыках В.А. Граница между ОЦК и ГПУ решетками в квантовом кристалле гелия-4 / В.А. Лыках, Е.С. Сыркин // *Известия РАН. Серия физическая.* — 2007. — Т. 71, № 8. — С. 1174–1179.
77. Лыках В.А. Двойниковые границы как зародыши новой фазы при ОЦК-ГПУ-переходах в твердом гелии / В.А. Лыках, Е.С. Сыркин // *ФТТ.* — 2010. — Т. 52, № 2. — С. 358–364.
78. Ландау Л.Д. Курс теоретической физики / Л.Д. Ландау, Е.М. Лив-

шиц. — М.: Наука, 1999. — Т. 5. — С. 556–558.

79. Interface between Superfluid and Solid ^4He / J. Landau, S.G. Lipson, L.M. Maattanen et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Vol. 45. — P. 31–35.

80. Gallet F. Luquid-solid ^4He interfacial tension: temperature variation near the superfluid transition / F. Gallet, P.E. Wolf, S. Balibar // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 52, № 25. — P. 2253–2256.

81. Balibar S. Surface Tension of Solid ^4He / S. Balibar, D.O. Edwards, C. Laroche // *Phys. Rev. Lett.* — 1979. — Vol. 42. — P. 782–784.

82. Анцыгина Т.Н. Теплоемкость твердых растворов ^3He - ^4He / Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, К.А. Чишко // *ФНТ.* — 1995. — Т. 21, № 6. — С. 583–588.

83. Анцыгина Т.Н. Особенности поведения теплоемкости распадающихся твердых растворов ^3He - ^4He / Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, К.А. Чишко // *ФТТ.* — 1998. — Т. 40, № 2. — С. 355–361.

84. Coarsening Kinetics with Elastic Effects / E.A. Brener, V.I. Marchenko, H. Muller-Krumbhaar, R. Spatschek // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84, № 21. — P. 4914–4917.

85. Mikhin N.P. The broadening of NMR line in heterogeneous ^3He - ^4He structures below 50 mK / N.P. Mikhin // *JLTP.* — 2005. — Vol. 138, № 3/4. — P. 817–822.

86. Schmelzer J. Ostwald's Rule of Stages: The Effect of Elastic Strains and External Pressure / J. Schmelzer, J. Moller, I. Gutzow // *Z. Phys. Chem.* — 1998. — Vol. 204. — P. 171–181.

87. Nucleation of crystals at the bcc-hcp transition line in solid ^4He / Y. Okuda, H. Fujii, Y. Okumura, H. Mackana // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65. — P. 144525(1)–144525(6).

88. Krainyukova N.V. On the Mechanism of the BCC-HCP Transformations in Small Lennard-Jones Crystals / N.V. Krainyukova // *JLTP.* — 2008. — Vol. 150, № 3/4. — P. 317–322.

89. Heltemes E.C. Heat Capacity of Solid ^3He / E.C. Heltemes, C.A. Swenson // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 128, № 4. — P. 1512–1519.

90. Ahlers G. Thermodynamic Properties of hcp He^4 / G. Ahlers // *Phys.*

Rev. A. — 1970. — Vol. 2. — P. 1505–1526.

91. Castles S.H. Specific Heat of Solid Helium / S.H. Castles, E.D. Adams // JLTP. — 1975. — Vol. 19, № 5/6. — P. 397–431.

92. Edwards D.O. Heat Capacity and Other Properties of Hexagonal Close-Packed Helium-4 / D.O. Edwards, R.C. Pandorf // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140. — P. A816–A825.

93. Horner H. Anharmonic Phonons and Lattice Specific Heat in bcc ^3He / H. Horner // Phys. Rev. Lett. — 1970. — Vol. 25, № 3. — P. 147–148.

94. Glyde H. R. Lattice Dynamics and Short Range Correlations in B.C.C. ^3He / H. R. Glyde, F. C. Khanna // Can. J. Phys. — 1971. — Vol. 49. — P. 2997–3009.

95. Burns C.A. Vacancies in Solid ^4He : Conflicting Experimental Evidence / C.A. Burns, J.M. Goodkind // JLTP. — 1994. — Vol. 95, № 5/6. — P. 695–714.

96. Lengua G.A. Elementary Excitations and a Collective Mode in hcp ^4He / G.A. Lengua, J.M. Goodkind // JLTP. — 1990. — Vol. 79, № 5/6. — P. 251–287.

97. Driessen A. Equation of State of Solid ^4He / A. Driessen, E. van der Poll, I.F. Silvera // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 33, № 5. — P. 3269–3388.

98. Heald S.M. Thermal Vacancies in Solid ^3He / S.M. Heald, D.R. Baer, R.O. Simmons // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 30, № 5. — P. 2531–2541.

99. Iwasa I. Vacancies in bcc ^3He at High Molar Volumes / I. Iwasa // J. Phys. Soc. Jpn. — 1987. — Vol. 56. — P. 1635–1637. <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/56/1635>.

100. Greywall D.S. Elastic Constants and Debye Temperature of bcc ^3He / D.S. Greywall // Phys. Rev. B. — 1975. — Vol. 11, № 3. — P. 1070–1085.

101. Trickey S. Thermodynamic, Elastic, and Magnetic Properties of Solid Helium / S. Trickey, W. Kirk, E. Adams // Rev. Mod. Phys. — 1972. — Vol. 44, № 4. — P. 668–715.

102. Franck J.P. Elastic constants of hcp ^4He / J.P. Franck, R. Wanner // Phys. Rev. Lett. — 1970. — Vol. 25, № 6. — P. 345–348.

103. Greywall D.S. Elastic Constants of hcp ^4He / D.S. Greywall // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 163, № 11. — P. 5127–5128.

104. Sound Propagation in hcp Solid Helium Crystals of Known Orientation / R.H. Crepeau, O. Heybey, D.M. Lee, S.A. Srauss // *Phys. Rev. A.* — 1971. — Vol. 3, № 3. — P. 1162–1174.
105. Horner H. Phonons and Thermal Properties of bcc and fcc Helium from a Self-Consistent Anharmonic Theory / H. Horner // *JLTP.* — 1972. — Vol. 8, № 5/6. — P. 511–529.
106. Greywall D.S. Elastic Constants of bcc ^4He / D.S. Greywall // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 13, № 3. — P. 1056–1068.
107. Ahlers G. *Physical Acoustics* / G. Ahlers. — Academic Press, New York, 1965. — Vol. IIIB. — P. 5.
108. Hetherington J.H. Theory of Quantum Crystals. II. Three-Body Term in the Cluster Expansion / J.H. Hetherington, W.J. Mullin, L.H. Nosanow // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 154, № 1. — P. 175–188.
109. de Wette F.W. Anomalous Specific Heat of bcc ^3He / F.W. de Wette, N.R. Werthamer // *Phys. Rev.* — 1969. — Vol. 184, № 1. — P. 209–214.
110. Nosanow L.H. Calculations of Sound Velocities in Crystalline Helium at Zero Temperature / L.H. Nosanow, N.R. Werthamer // *Phys. Rev. Lett.* — 1965. — Vol. 15, № 15. — P. 618–621.
111. Ефимов В.Б. Особенности в температурной и временной зависимости движения зарядов в твердом гелии / В.Б. Ефимов, Л.П. Межов-Деглин // *ФНТ.* — 1978. — Т. 4, № 3. — С. 397–401.
112. Fraass B.A. X-ray studies of high-temperature defects in concentrated isotopic helium solid solution / B.A. Fraass, R.O. Simmons // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 37, № 10. — P. 5058–5069.