

## Гистерезис ОЦК–ГПУ перехода в твердом растворе $^3\text{He}$ в $^4\text{He}$

А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, К.А. Чишко

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

Статья поступила в редакцию 18 июня 2009 г., после переработки 23 июля 2009 г.

В образцах твердого раствора 1%  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ , выращенных методом блокировки капилляра, с помощью прецизионной барометрии обнаружен гистерезис при ОЦК–ГПУ переходе. Показано, что линии равновесных переходов ОЦК–ГПУ и ГПУ–ОЦК на  $P$ – $T$ -диаграмме при охлаждении и нагреве не совпадают (линия охлаждения соответствует более высокому давлению). В процессе термоциклирования в двухфазной области система совершает замкнутый термодинамический цикл, две ветви которого отвечают «нормальному» ОЦК–ГПУ превращению с наклоном  $dP/dT = 6\text{--}12$  бар/К, а две другие — «аномальному» превращению с наклоном  $dP/dT = 2,5\text{--}7$  бар/К (наклон растет с уменьшением молярного объема). Указанный эффект не наблюдается в кристаллах чистого  $^4\text{He}$ , поэтому он может быть связан со свойствами примесной подсистемы  $^3\text{He}$ . Также установлена иерархия времен релаксации давления в системе, свидетельствующая о том, что механизмы превращения на разных ветвях цикла различны. Предложена интерпретация наблюдаемых эффектов в рамках модели гетерофазной полидоменной сверхструктуры, образованной из доменов второй фазы, локализованных на примесях  $^3\text{He}$  в матрице  $^4\text{He}$ .

У зразках твердого розчину 1%  $^3\text{He}$  у  $^4\text{He}$ , які вирощувалися методом блокування капіляру, за допомогою прецизійної барометрії виявлено гістерезис при ОЦК–ГЩП переході. Встановлено, що лінії рівноважних переходів ОЦК–ГЩП та ГЩП–ОЦК на  $P$ – $T$ -діаграмі при охолодженні та нагріві не співпадають (лінія охолодження відповідає більшому тиску). У процесі термоциклювання у двофазній області система здійснює термодинамічний цикл, дві гілки якого відповідають «нормальному» ОЦК–ГЩП перетворенню з нахилом  $dP/dT = 6\text{--}12$  бар/К, а дві інші — «аномальному» перетворенню з нахилом  $dP/dT = 2,5\text{--}7$  бар/К (нахил збільшується при зменшенні молярного об'єму). Вказаний ефект не спостерігається у кристалах чистого  $^4\text{He}$ , тому він може бути пов'язаний з властивостями домішкової підсистеми  $^3\text{He}$ . Також встановлено ієрархію часів релаксації тиску у системі, яка свідчить на користь того, що механізми перетворення на різних гілках циклу неоднакові. Запропоновано інтерпретацію ефектів, що спостерігаються, у рамках моделі гетерофазної полідоменної надструктури, яка формується з доменів другої фази, що локалізовані на домішках  $^3\text{He}$  в матриці  $^4\text{He}$ .

PACS: 67.60.–g Растворы  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ ;  
61.72.Sc Кинетика образования дефектов и отжиг;  
61.72.S– Примеси в кристаллах.

Ключевые слова: твердый раствор  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ , ОЦК–ГПУ переход, гистерезис, кинетика, примеси.

### 1. Введение

Твердые растворы изотопов гелия представляют собой одну из простейших конденсированных атомарных систем, которая, тем не менее, демонстрирует чрезвычайно широкий спектр разнообразных физических свойств, обусловленных в конечном счете квантовой

спецификой межатомного взаимодействия в твердом гелии. Фазовая диаграмма чистых кристаллов как  $^3\text{He}$ , так и  $^4\text{He}$  имеет тройную точку, в которой наряду с жидкой сосуществуют также объемно-центрированная (ОЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) фазы (в случае  $^4\text{He}$  таких точек оказывается две). С увеличением давления при фиксированной температу-

ре твердые изотопы гелия приобретают ГПУ структуру, которая при дальнейшем повышении давления переходит в гранецентрированную кубическую (ГЦК) фазу [1]. Такие же переходы наблюдаются и в твердых растворах  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ , однако здесь, наряду с упомянутыми решеточными превращениями, имеет место еще один переход первого рода — фазовое расслоение (твердофазный распад), обусловленное ограниченной растворимостью компонентов смеси  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  [1].

Согласно современным представлениям физики твердого тела, фазовый переход первого рода ОЦК–ГПУ в кристаллах является мартенситным превращением [2,3], на характер протекания которого влияет, в частности, наличие внутренних напряжений в образце. Конечно, внутренние напряжения всегда присутствуют в твердых растворах, составленных из компонентов с различными атомными параметрами. Растворы  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  оказываются уникальными в том плане, что они представляют собой смесь изотопов существенно различающихся по массе и атомному объему. Кроме того, изотопы гелия являются единственными представителями простейших атомарных диэлектриков, где имеет место сосуществование равновесных ОЦК и ГПУ структур [4]. 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, ввиду чистоты этих систем, которые в твердой фазе не содержат никаких посторонних примесей.

В отличие от фазового расслоения, осуществляемого путем диффузионного массопереноса, превращение ОЦК–ГПУ является бездиффузионным. При этом термодинамика и кинетика этого перехода в твердых растворах изотопов гелия исследована недостаточно полно, и на сегодняшний день здесь остается ряд проблем, нуждающихся в дальнейшем изучении. Одной из таких проблем является несовпадение линий межфазного ОЦК–ГПУ равновесия на  $P$ – $T$ -диаграммах, получаемых при охлаждении и нагреве твердого раствора  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ . Впервые эффект несовпадения диаграмм нагрева и охлаждения в таких системах был отмечен в работе [5], где также было установлено, что указанное явление не наблюдается в чистых кристаллах как  ${}^4\text{He}$ , так и  ${}^3\text{He}$ . Авторы работы [5] не исследовали подробно обнаруженный ими феномен и не дали ему никакой интерпретации, что объясняется как невысокой точностью измерений давления, так и тем, что эксперименты были проведены в недостаточно широких областях изменения температур и давлений.

Наши эксперименты, выполненные методом прецизионной барометрии, позволили установить, что несовпадающие линии равновесия ОЦК–ГПУ фаз в твердом растворе  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  являются ветвями гистерезиса — замкнутого термодинамического цикла на

$P$ – $T$ -диаграмме, представляющего собой воспроизводимую последовательность состояний двухфазной системы, проходимых ею при последовательных многократных охлаждениях–нагревах в заданном интервале температур. Целью настоящей работы является систематическое экспериментальное исследование гистерезисных эффектов на линии ОЦК–ГПУ перехода в твердом растворе  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ , содержащем 1%  ${}^3\text{He}$ , и интерпретация этого эффекта.

## 2. Методика эксперимента

Эксперименты были проведены на ячейках двух типов. Первая ячейка (назовем ее  $A$ ) представляла собой медный корпус с полостью диаметром 10 мм и высотой 1,5 мм, где и выращивался исследуемый кристалл. При этом дно полости являлось подвижной мембраной емкостного датчика давления типа Стратти–Адамса. Вторая ячейка ( $B$ ) представляла собой медный цилиндр диаметром 6 мм и длиной 14 мм; два емкостных датчика давления располагались с торцов ячейки. Основное отличие данных экспериментальных ячеек состоит в различном отношении поверхности ячейки к ее объему. Для ячейки  $A$ :  $S/V = 2,4 \text{ мм}^{-1}$ , для ячейки  $B$ :  $S/V = 0,8 \text{ мм}^{-1}$ , т.е. можно сказать, что влияние поверхности в случае ячейки  $A$  примерно в три раза выше, чем в случае ячейки  $B$ . Как и ожидалось, такое отличие сказалось, прежде всего, на кинетике релаксации давления и температуры.

Точность измерения температуры составляла 3 мК, а разрешение термометра 1 мК; точность измерения давления — 5 мбар, разрешение датчика — 1 мбар. Более подробно ячейка  $A$  описана в работе [6].

Образцы выращивали методом блокировки капилляра при постоянном исследуемом объеме. После этого осуществляли трехступенчатый отжиг кристаллов гелия: отжиг на кривой плавления (30–60 мин) для выравнивания концентрации примеси в образце, термоциклирование внутри однофазной ОЦК области и отжиг при температуре ниже температуры плавления на 10–15 мК. В результате отжига происходило снижение давления на несколько десятков миллибар, а критерием качества образцов являлось постоянство давления со временем.

Изучение ОЦК–ГПУ перехода и фазовой  $P$ – $T$ -диаграммы слабых растворов  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  в области существования ОЦК фазы проводилось при различных постоянных молярных объемах исследуемых образцов в интервале давлений плавления 27–33 бар. Для этого осуществляли одновременное измерение давления и температуры исследуемой системы при ступенчатом изменении температуры холодоподвода на 10–50 мК.

Заметим, что данные, показанные на всех рисунках, за исключением рис. 2, относятся к ячейке  $A$ .

### 3. Результаты эксперимента

#### 3.1. Гистерезис ОЦК–ГПУ перехода

Типичный ход эксперимента показан на рис. 1. Здесь точки 1–16 соответствуют ступенчатому охлаждению, точки 17–26 — ступенчатому нагреву образца. Каждая указанная точка отвечает равновесному состоянию системы, когда давление и температура не изменяются во времени. Исходное состояние образца соответствует точке 1, где кристалл находится в ОЦК фазе. Затем до точки 8 кристалл охлаждается в пределах ОЦК области, после чего наблюдается резкое падение давления (точка 9), что связано с началом ОЦК–ГПУ перехода. Отметим, что, как и в случае чистого  $^4\text{He}$  [7], для раствора также наблюдается переохлаждение ОЦК фазы (точка 8). Таким образом, в точке 8 ОЦК фаза является метастабильной.

Дальнейшее охлаждение (точки 9–14) сопровождается фазовым ОЦК–ГПУ переходом, который завершается между точками 14 и 15 (точки 15 и 16 — чистая ГПУ фаза). Таким образом, в области между точками 9–14 сосуществуют ОЦК и ГПУ фазы. Затем осуществляется нагрев исследуемого кристалла: точки 17–24 соответствуют обратному ГПУ–ОЦК переходу, а точки 25 и 26 — чистой ОЦК фазе. Что же касается обратного фазового перехода из ГПУ в ОЦК фазу, то как в  $^4\text{He}$ , так и в растворе не наблюдается заметного перегрева ГПУ фазы. Видно, что линия нагрева, где происходит фазовый переход, лежит заметно ниже линии охлаждения, в то время как линии нагрева и охлаждения однофазных областей совпадают, т.е. в однофазных областях гистерезис отсутствует.

Другой пример такого гистерезиса для образца меньшей плотности подробно показан на рис. 2. Если ступенчатое охлаждение образца, содержащего ОЦК и ГПУ фазы (линия 14–15), сменить ступенчатым на-

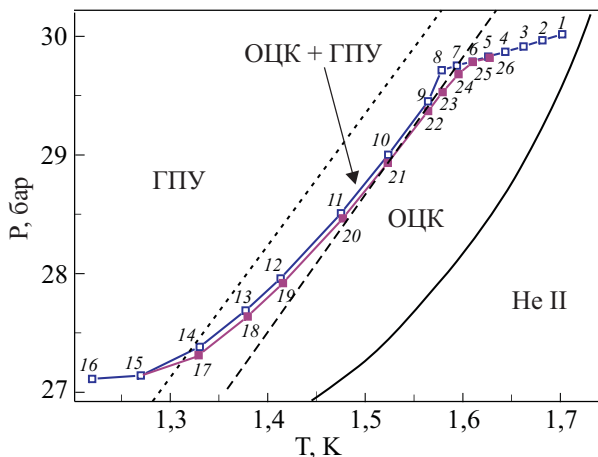


Рис. 1. Ступенчатые охлаждение и нагрев внутри ОЦК–ГПУ области. Нумерация точек соответствует последовательности ступенек.

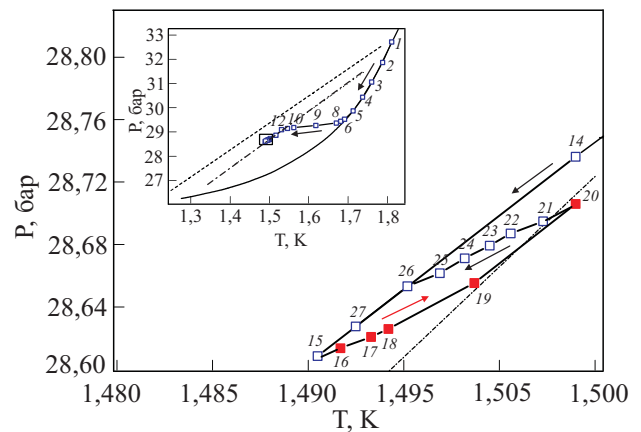


Рис. 2. Ступенчатые охлаждение и нагрев внутри ОЦК–ГПУ области. Нумерация точек соответствует последовательности ступенек. На вставке — полный проход по фазовой диаграмме ( $P$ – $T$ -диаграмма для раствора, см. разд. 3.3), прямоугольником показана увеличенная на рисунке область. Данные для ячейки В.

гревом (линия 15–20), то эта линия ляжет заметно ниже по давлению (в данном случае на 30 мбар). При этом линию (15–20) можно разделить на два участка с разным наклоном: первый участок (15–19) — внутри гистерезиса и второй участок (19–20) — непосредственно линия нагрева при ГПУ–ОЦК переходе. Для определенности в дальнейшем участок с большим наклоном будем называть линией «нормального» перехода, а участок с меньшим наклоном (область внутри гистерезиса) — линией «аномального» перехода. Основное их отличие заключается в том, что если нагрев сменить охлаждением, то в случае первого («аномального») участка (15–19) охлаждение пойдет по линии нагрева, а в случае второго («нормального») участка (19–20) — по новой линии (20–27). Аналогичным образом линию (20–27) также можно разделить на два участка со сходными свойствами: «аномальный» участок (20–26) и «нормальный» участок (26–27). В основной своей части линия нагрева идет параллельно линии охлаждения, т.е. при определенном давлении линии охлаждения и нагрева имеют одинаковый наклон  $dP/dT$ , однако линия нагрева сдвинута относительно линии охлаждения в сторону более низких давлений на 20–100 мбар (для различных образцов). Ширина гистерезиса практически не зависит от температуры в пределах одного образца, т.е. линии нагрева и охлаждения параллельны.

Следует также отметить, что наклон ветвей «аномального» перехода возрастает с уменьшением молярного объема смеси, т.е. с возрастанием среднего давления в системе.

3.2. Кинетика изменения давления  
в двухфазной области

Начало фазового ОЦК–ГПУ перехода идентифицировалось как по резкому падению давления (из-за переохлаждения ОЦК фазы и последующего скачкообразного выхода из метастабильного состояния в более плотную ГПУ фазу между точками (8–9) на рис. 1), так и по импульсному тепловыделению, которое регистрировалось по всплеску температуры (аналогичный эффект наблюдался в работе [7] для чистого  $^4\text{He}$ ). Обратный же переход из ГПУ фазы в ОЦК начинался довольно плавно (без задержек) и идентифицировался по увеличению производной  $dP/dT$ , т.е. по перегибу на изопикнали (участок между точками (16–17) на рис. 1). Ситуация качественно подобна той, которая наблюдалась при данном фазовом переходе в чистом  $^4\text{He}$  [7].

На рис. 3 показаны первичные экспериментальные данные по кинетике изменения давления при ступенчатом охлаждении (рис. 3,а) и нагреве (рис. 3,б) двухфазного ОЦК/ГПУ образца 1% раствора  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ . Полученные данные могут быть аппроксимированы суперпозицией двух экспоненциальных функций:

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

где  $P_0$  — конечное давление,  $\Delta P$  — полное изменение давления, знак (+) соответствует охлаждению системы, (–) — нагреву,  $\alpha$  и  $(1-\alpha)$  — весовые множители, отражающие удельные вклады каждого экспоненциального процесса,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — постоянные времени релаксации давления для обоих процессов,  $t$  — время. Для процессов, показанных на рис. 3, были получены следующие значения времен релаксации: охлаждение  $\tau_1 = 2,9$  с (вклад процесса 83%),  $\tau_2 = 66,6$  с и нагрев  $\tau_1 = 3,0$  с (96%),  $\tau_2 = 91,2$  с.

Идентификация фазового состава образцов проводилась как по величине производной  $dP/dT$ , так и по временам релаксации давления  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , полученным из выражения (1). Характерные значения  $dP/dT$  и времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в чистом  $^4\text{He}$  и в 1% растворе  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  приведены в табл. 1.

Как следует из таблицы, типичные значения времен релаксации давления при ОЦК–ГПУ переходе для растворов на нормальных ветвях гистерезиса соответствовали  $\tau_1 \sim 3\text{--}7$  с и  $\tau_2 \sim 65\text{--}100$  с для ячейки А и  $\tau_1 \sim 50\text{--}100$  с и  $\tau_2 \sim 600\text{--}1000$  с для ячейки В.

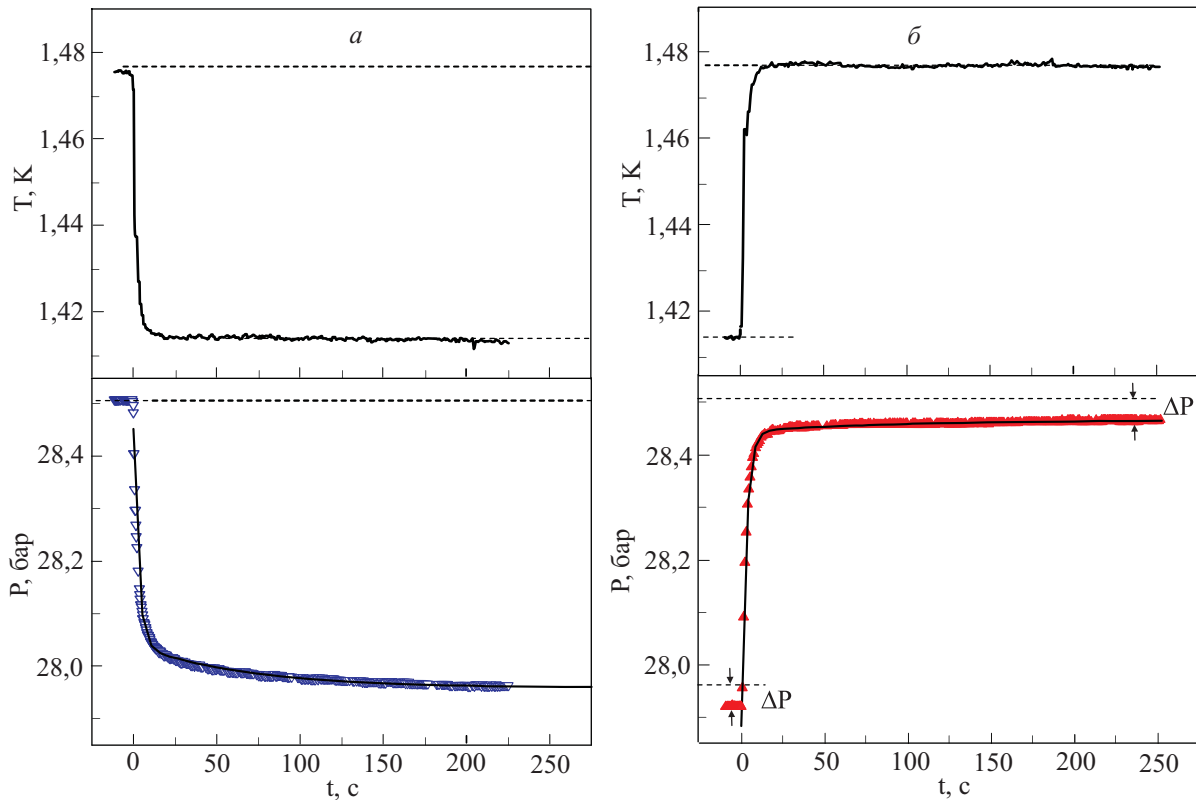


Рис. 3. Кинетика изменения давления при ступенчатом охлаждении ( $\nabla$ , от точки 11 до 12, рис. 1,  $T_i = 1,475$  К,  $T_f = 1,413$  К) (а) и нагреве ( $\blacktriangle$ , от точки 19 до 20, рис. 1,  $T_i = 1,415$  К,  $T_f = 1,476$  К) двухфазного образца 1%  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  (б). Сплошные линии — обработка зависимостей  $P(t)$  согласно (1). Данные для ячейки А.

Таблица 1. Термодинамические и кинетические данные, полученные для твердого гелия вблизи ОЦК–ГПУ перехода

Фазовый состав	$x$ , % ${}^3\text{He}$	$dP/dT$ , бар/К	$\tau_1$ , с (A)	$\tau_2$ , с (A)	$\tau_1$ , с (B)	$\tau_2$ , с (B)
ОЦК	0	2,0–2,5	3–5	0	6–10	0
ГПУ	0	0,25–1,0	1–2	0	2,5–5	0
ОЦК + ГПУ	0	11–16	2–5	0; 10–20	10–40	100–300
ОЦК	1	1,4–3,2	3–5	0	30–40	0
ГПУ	1	0,5–1,5	1–2	0	4–10	0
ОЦК + ГПУ	1	6–12	3–7	65–100	50–100	600–1000

Примечание: A и B — данные для соответствующих ячеек (см. разд. 2).

Релаксация давления на ветвях аномального превращения происходила с единственным временем релаксации  $\tau \sim 100$  с для ячейки B (для ячейки A время релаксации не измерялось), величина которого лежит в области между  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Этот факт, помимо различия в наклонах ветвей гистерезиса на  $P$ – $T$ -диаграмме (см. разд. 3.1), позволяет утверждать, что механизм превращения на аномальных ветвях имеет свою специфику. Для сравнения укажем, что в чистом  ${}^4\text{He}$  двухэкспоненциальная релаксация давления наблюдалась в основном на первой ступени охлаждения однородной ОЦК решетки, после которого система входит в двухфазную область. Такой эффект, очевидно, является следствием переохлаждения однородной ОЦК фазы, которая ниже температуры равновесного перехода становится метастабильной, а при дальнейшем охлаждении до спинодали скачком переходит в двухфазное состояние путем быстрого развития «заторможенных» доменов ГПУ фазы. Резкое тепловыделение в образце, сопровождающее распад метастабильного состояния, влияет на кинетику изменения давления, поскольку давление и температура (тепловыделение) в двухфазной области контролируется соотношением Клапейрона–Клаузиуса. Для этого случая в чистом  ${}^4\text{He}$  было получено  $\tau_1 \sim 2$ – $5$  с,  $\tau_2 \sim 10$ – $20$  с [7] для ячейки A и  $\tau_1 \sim 10$ – $40$  с,  $\tau_2 \sim 100$ – $300$  с для ячейки B. При последующих ступенчатых изменениях температуры чистого  ${}^4\text{He}$  (как при нагреве, так и охлаждении) давление обычно изменялось по одноэкспоненциальному закону с характерным временем  $\tau_1$  (с  $\tau_2 = 0$ ) для ячейки A и двухэкспоненциальному закону для ячейки B. Отметим, что в ряде экспериментов кинетика изменения давления могла быть описана с помощью соотношения (1) (с  $\tau_2 \neq 0$ ) для ячейки A и для последующих ступенек. Подчеркнем, что данные для  ${}^4\text{He}$  получены в тех же условиях (методика, экспериментальные ячейки), что и данные для растворов. Таким

образом, основное отличие процесса релаксации давления в изотопическом растворе  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  от чистого  ${}^4\text{He}$  заключается прежде всего в том, что в твердом растворе эта релаксация всегда является двухэкспоненциальной и, во-вторых, время релаксации  $\tau_2$  раствора на порядок превышает соответствующие значения для чистой матрицы.

На рис. 4 показаны данные рис. 3, перестроенные для наглядности в полулогарифмических координатах с ординатой

$$\ln \frac{|P(t) - P_0|}{\Delta P}$$

( $P(t)$  — текущее значение давления,  $P_0$  — конечное значение давления,  $\Delta P$  — полное изменение давления на температурной ступеньке,  $t$  — время), вместе с результатами для чистого  ${}^4\text{He}$ . Видно, что представленные в таком виде данные для раствора можно разделить на два практически прямолинейных участка, тангенс угла наклона которых равен обратной постоянной времени из выражения (1), т.е. добавление изотопической примеси приводит к появлению двух четко выраженных релаксационных процессов. Кроме того, по сравнению с данными для чистого  ${}^4\text{He}$ , видно, что время процесса релаксации давления резко увеличивается. В то же время отчетливо наблюдается несовпадение кривых охлаждения и нагрева двухфазной системы в случае раствора (для  ${}^4\text{He}$  эти кривые совпадают). А именно, как уже отмечалось, в случае охлаждения системы (ОЦК–ГПУ переход) вклад быстрого процесса в изменение давления заметно меньше (на 15–20%) аналогичного вклада при нагреве (ГПУ–ОЦК переход), а время релаксации давления  $\tau_1$  больше в 1,5–2 раза. Что же касается времен ре-

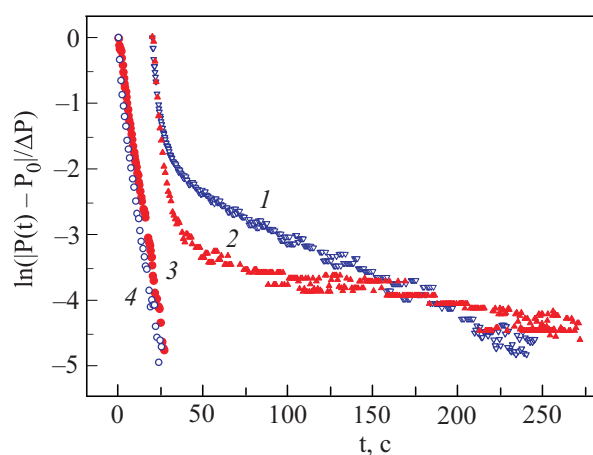


Рис. 4. Кинетика изменения давления при ступенчатом охлаждении ( $\nabla$ , кривая 1) и нагреве ( $\blacktriangle$ , кривая 2) двухфазного образца 1%  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  (подробности см. рис. 3); нагреве ( $\bullet$ , кривая 3) ( $T_i = 1,550$  К,  $T_f = 1,648$  К) и охлаждении ( $\circ$ , кривая 4) ( $T_i = 1,681$  К,  $T_f = 1,667$  К) чистого  ${}^4\text{He}$ . Для наглядности данные для раствора по оси абсцисс смещены относительно нуля на 20 с. Данные для ячейки A.

лаксации  $\tau_2$ , то в случае нагрева (ГПУ–ОЦК переход) они превосходят аналогичные величины для охлаждения (ОЦК–ГПУ переход) на 10–30%.

Важной особенностью кинетики установления давления в системе является также то, что на линии охлаждения при ОЦК–ГПУ переходе в ряде случаев наблюдается «задержка», проявляющаяся в замедленном падении давления на начальном участке очередной ступени охлаждения, которое через 3–5 с сменяется описанной выше двухэкспоненциальной релаксацией давления (см. рис. 5, где указанная задержка наблюдается левее пунктирной линии, а правее — заметны два прямолинейных участка, соответствующие двум релаксационным процессам с характерными временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ ). Существенно, что время такой задержки коррелирует со временем установления температуры в системе. Еще раз подчеркнем, что данный эффект наблюдается (если наблюдается вообще) только в процессе перехода при охлаждении. Указанный эффект не наблюдается в чистом  $^4\text{He}$ .

### 3.3. Фазовая $P$ - $T$ -диаграмма 1% раствора $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$

На рис. 6 показан использованный в настоящей работе алгоритм нахождения точек начала ( $\star$ ) и завершения ( $\star$ ) ОЦК–ГПУ перехода для изучаемого изотопического раствора. Например, точка начала ОЦК–ГПУ перехода ( $\star$ ) (рис. 6,а) строилась, исходя из данных для охлаждения (точки 4–9) и нагрева (точки 22–26) образца вблизи ОЦК фазы и определялась на участке переохлажденной ОЦК фазы на середине между двумя штриховыми линиями, которые являются линейной экстраполяцией линий (10–9) и (22–23). Аналогичным образом определялась точка завершения ОЦК–ГПУ перехода ( $\star$ ) (рис. 6,б). При этом экстраполировались линии (13–14), (15–16) и (17–18). По-

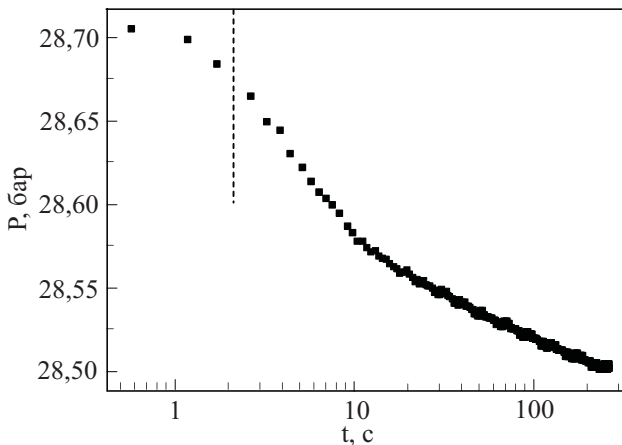


Рис. 5. Типичная кинетика установления давления на линии охлаждения при ОЦК–ГПУ переходе, представленная в полулогарифмическом масштабе (нормальная ветвь гистерезиса, ячейка А).

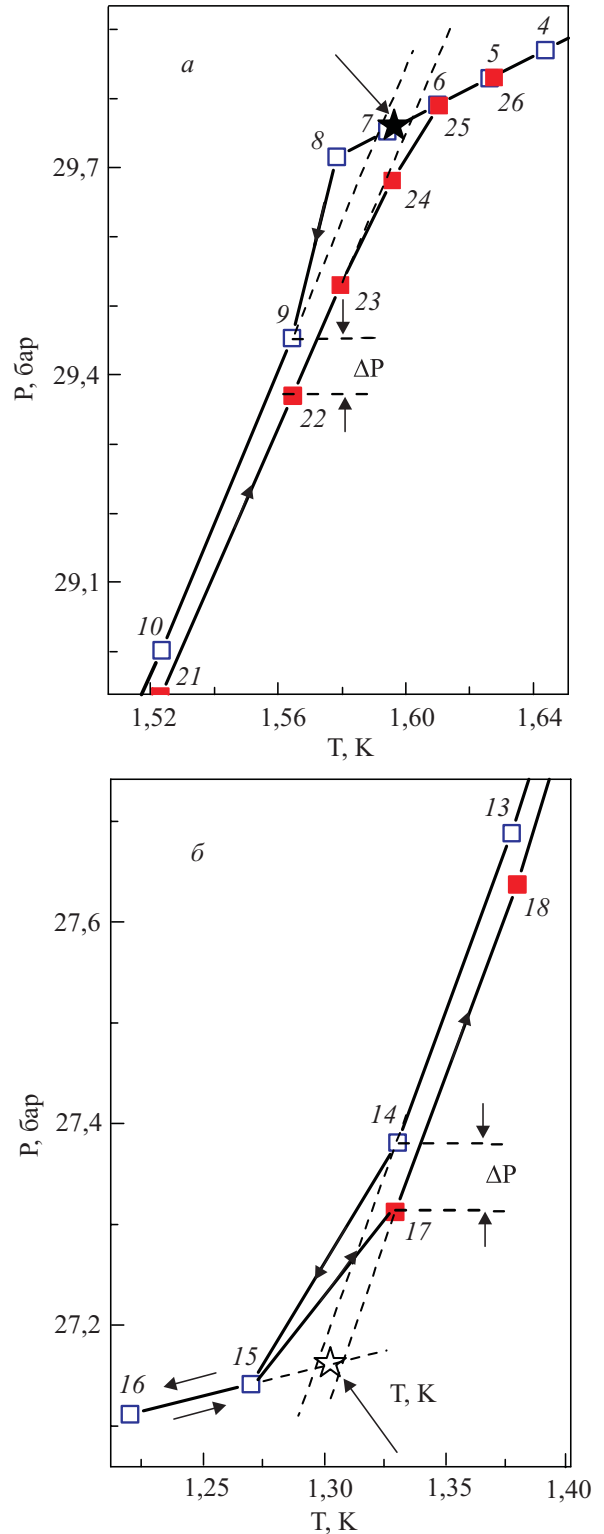


Рис. 6. Схема построения фазовой  $P$ - $T$ -диаграммы для образцов 1% раствора  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  в районе ОЦК–ГПУ перехода:  $\star$  — точки начала ОЦК–ГПУ перехода (а),  $\star$  — точки завершения ОЦК–ГПУ перехода (показаны стрелками) (б). Нумерация точек соответствует рис. 1.

лученные таким образом точки затем наносились на фазовую  $P$ - $T$ -диаграмму (рис. 7) и образовывали область сосуществования ОЦК и ГПУ фаз. Эта об-

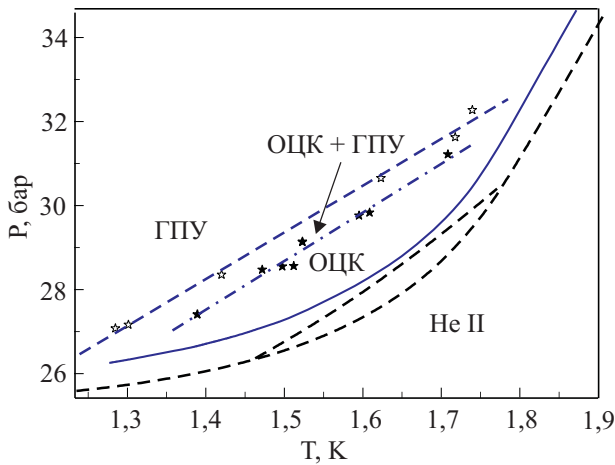


Рис. 7. Фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма, полученная для образцов 1% раствора  ${}^3\text{He}$  в  ${}^4\text{He}$  в районе ОЦК–ГПУ перехода: сплошная линия — кривая плавления; штрих-пунктирная и пунктирная линии — линейная аппроксимация данных, соответственно, для начала и завершения ОЦК–ГПУ перехода; штриховые линии — аналогичная диаграмма для чистого  ${}^4\text{He}$  [8].

ласть представляет собой проекцию на  $P$ - $T$ -плоскость трехмерного пространства с третьей осью, по которой можно отложить молярный объем кристаллов гелия.

Таким образом, видно, что добавление 1% примеси  ${}^3\text{He}$  заметно видоизменяет фазовую диаграмму по сравнению с аналогичной диаграммой для чистого  ${}^4\text{He}$  (пунктирные линии): область ОЦК фазы значительно расширяется по температуре (более чем в 3 раза), нижняя тройная точка смещается в область более низких температур, верхняя тройная точка смещается к более высоким температурам. Вместе с этим наблюдается появление области сосуществования ОЦК и ГПУ фаз. На рис. 7 штрих-пунктирной линией показана линейная аппроксимация точек начала ОЦК–ГПУ перехода (линия ОЦК), пунктирной линией — точек завершения ОЦК–ГПУ перехода (линия ГПУ) для образцов различных молярных объемов. Наличие области смеси уже отмечалось в работе [9] для образцов различных концентраций. Самая малая концентрация здесь была 1,94%  ${}^3\text{He}$ . Однако следует учесть, что точность измерения давления в работе [9] составляла 0,5 бар, что на два порядка хуже, чем в наших экспериментах, и сравнима с размерами самой области. В работе же [10] область смеси вообще не была построена, а в качестве границы ОЦК и ГПУ фаз использовался проход по области сосуществования этих фаз на  $P$ - $T$ -диаграмме для одного из изучаемых молярных объемов. Поэтому в настоящей работе впервые была надежно построена область сосуществования ОЦК и ГПУ фаз, что необходимо для запланированных в дальнейшем ЯМР исследований этой системы.

#### 4. Механизм гистерезиса ОЦК–ГПУ превращения в матрице ${}^4\text{He}$ с примесью ${}^3\text{He}$

Термоупругое мартенситное превращение ОЦК–ГПУ является обратимым фазовым переходом первого рода. Кристаллография ОЦК–ГПУ перехода впервые была подробно описана Бюргерсом [11], и с тех пор она является общепринятой. Переход выполняется посредством перестройки плоскостей кубической системы  $\{110\}_c$  посредством растяжения в направлении  $[110]_c$  и сжатия в направлении  $[001]_c$  [2,12,13]. При этом плоскости кубической системы  $\{110\}_c$  преобразуются в плотноупакованные базисные плоскости  $\{000\}_h$  гексагональной системы, после чего каждая вторая из них должна быть сдвинута до образования пространственной ГПУ ( $2H$ ) структуры [2] (см. рис. 8). Переход ГПУ–ОЦК происходит в обратном порядке: сдвиг базисных плоскостей гексагональной системы  $\{000\}_h$ , затем растяжение каждой из этих плоскостей в направлении  $[\bar{2}110]_h$  с одновременным сжатием в направлении  $[01\bar{1}0]_h$ . Продвижение фронта превращения идет вдоль строго определенных направлений, перпендикулярных системам плоскостей ( $\{110\}_c$  в ОЦК решетке или  $\{000\}_h$  в ГПУ решетке), т.е. зародыши растут в виде расширяющихся пластин (доменов) ГПУ или ОЦК фазы, соответственно, в ОЦК или ГПУ материнском кристалле, аналогично развитию двойников [14]. В идеальной ОЦК решетке имеется шесть равноправных систем  $\{110\}_c$ , где могут возникнуть пластины новой фазы, и, следовательно, двенадцать направлений, в которых может прорасти зародыш ГПУ фазы. В идеальной ГПУ решетке существует только одна система базиса  $\{000\}_h$ , где может зародиться пластина новой фазы, однако здесь имеется шесть направлений, вдоль которых может распространяться зародыш.

Центр дилатации в анизотропной решетке создает вокруг себя сложнапряженное состояние, в пределах которого имеются зоны, где напряжения могут быть релаксированы благодаря возникновению доменов новой фазы. В результате такой релаксации в окрестности каждой примеси формируется структура

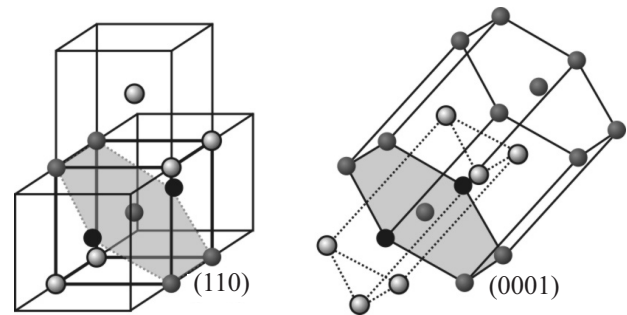


Рис. 8. Схема перестройки кристаллической решетки при ОЦК–ГПУ переходе.

из пластин второй фазы, ориентированных в радиальном по отношению к центру дилатации направлении и расположенных в системе плоскостей  $\{110\}_c$ , если примесь находится в кубической решетке, или, соответственно, в системе плоскостей базиса  $\{000\}_h$ , если центр дилатации расположен в гексагональной решетке. В матрице  ${}^4\text{He}$  с примесью 1%  ${}^3\text{He}$  расстояния между атомами примеси составляют пять–шесть параметров решетки, и, таким образом, домены превращенных областей, локализованных на соседних центрах дилатации, оказываются тесно состыкованными и как бы вложенными друг в друга, образуя «паркетную» полидоменную сверхструктуру в твердом растворе. При этом сверхструктура ГПУ пластин в ОЦК матрице состоит из доменов, расположенных под углом друг к другу (углы определяются взаимной ориентацией систем  $\{110\}_c$ ), в то время как пластины ОЦК в ГПУ матрице параллельны друг другу, но по разному ориентированы в базисной плоскости  $\{000\}_h$  (имеется шесть направлений для продвижения зародышей новой фазы). В обоих случаях между пластинами паркета имеется строгая когерентность, заданная кристаллографией системы. Как результат в примесной подсистеме возникают дальнедействующие пространственные корреляции, поскольку одним из условий возникновения полидоменной сверхструктуры является требование когерентного сопряжения соседних доменов в местах их соприкосновения [2].

Фронт превращения, двигаясь в полидоменной структуре, поглощает домены своей фазы, встретившиеся на его пути. Процесс такого поглощения требует как выполнения определенной механической работы  $A_{T,P}$ , так и выделения (поглощения) тепла в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{T}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{d \ln T} = \frac{q}{A_{T,P}}, \quad (2)$$

где  $q$  — удельная теплота перехода и  $A_{T,P}$  — изотермически-изобарическая работа процесса превращения. Этот процесс происходит с меньшими затратами работы  $A_{T,P} = A^{(n)}$  (и, соответственно, с большим значением производной  $dP/dT$ ) только в том случае, если встречный домен благоприятно ориентирован относительно движущейся границы превращения, что в итоге на  $P$ – $T$ -диаграмме дает линии «нормального» превращения. Поскольку же на каждой отдельной примеси как в ОЦК, так и в ГПУ матрице могут быть локализованы одновременно домены разных ориентаций, некоторые из этих доменов оказываются стопорами на пути границы. Для преодоления такого домена-стопора границе необходимо совершить определенную дополнительную работу, и это опять-таки есть работа  $A_{T,P} = A^{(n)}$ , которая фигурирует в формуле (2). Работа осуществляется по следующей схеме. Граница превращения, встретившая

на своем пути unlike-домен, оказывает на него давление, под действием которого домен начинает переориентироваться в благоприятное для продвижения границы положение, после чего поглощается границей. Возможность переориентации под давлением определяется когерентностью междоменного сопряжения. Давление, оказываемое границей превращения на ближайший к ней unlike-домен в момент начала движения, передается всем остальным unlike-доменам вследствие имеющихся в когерентной полидоменной сверхструктуре дальнедействующих корреляций. Таким образом, в начале своего движения граница «устанавливает» в лежащей перед ней сверхструктуре определенный порядок посредством переориентации невыгодно расположенных unlike-доменов в положение, благоприятное для поглощения фронтом нормального превращения. Подготовительный этап, соответствующий ветвям аномального превращения, требует большей механической работы ( $A^{(a)} > A^{(n)}$ ) по сравнению со стадией нормального превращения. Соответственно, ветви аномального превращения имеют на  $P$ – $T$ -диаграмме меньший наклон  $dP/dT$ , нежели ветви нормального превращения.

Наличие когерентности в полидоменной структуре обуславливает эффект памяти формы на стадии аномального превращения. Эффект состоит в том, что система, выведенная из начального состояния посредством любого термодинамического или механического воздействия, возвращается в исходное состояние после прекращения этого воздействия [2]. Именно по этой причине возврат на ветвях аномального превращения происходит в точности по линии исходного аномального процесса, если до возврата система не выведена на участок нормального перехода. Вследствие полной корреляции в полидоменной структуре релаксация давления на стадии аномального превращения происходит с одним временем  $\tau_1$ .

Линии перехода при охлаждении и нагреве не совпадают потому, что при ОЦК–ГПУ переходе система идет по «паркету» из доменов ГПУ в ОЦК материнской решетке, а обратно — по «паркету» из доменов ОЦК в ГПУ решетке, а это разные системы с точки зрения механики продвижения границы превращения. Домены квази-ГПУ фазы, расположенные в шести системах  $\{110\}_c$  ОЦК матрицы, ориентированные под углом друг к другу и локализованные на одной и той же примеси, затормаживают движение границы, формируя стопор в виде «ежа». Давление границы на такой стопор приводит к переориентации невыгодных доменов перед фронтом превращения (с этим связана работа на соответствующей ветви аномального превращения), после чего нормальное превращение идет по полидоменной сверхструктуре как по сплошной среде.



Обратный переход ГПУ–ОЦК из однородной ГПУ фазы происходит без перегрева и видимых задержек. Сопротивление, которое испытывает граница при ГПУ–ОЦК превращении, меньше, чем таковое при переходе ОЦК–ГПУ. В идеальной ГПУ решетке все домены локализованной на примесях квази-ОЦК фазы параллельны как друг другу, так и фронту превращения. Поэтому здесь нужна лишь перестройка, связанная с устранением невыгодных ориентаций в единственной плоскости базиса, что требует меньших затрат работы по сравнению с работой переориентации доменов квази-ГПУ фазы в ОЦК матрице.

Поскольку переход ОЦК–ГПУ в твердом растворе требует больших затрат механической работы по сравнению с переходом ГПУ–ОЦК, то практически на каждой ступени охлаждения наблюдается задержка (рис. 5) в продвижении границы превращения, что связано с необходимостью предварительной переориентации невыгодных (по отношению к ориентации фронта превращения) доменов ГПУ сверхструктуры перед движущейся границей ОЦК–ГПУ превращения. Этим также объясняется и то, что на каждой ступени охлаждения в течение первого (короткого) этапа релаксации устанавливается только примерно половина полного приращения давления, отвечающего (в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса) заданному приращению температуры, в то время как на ступени нагревания за первый (короткий) этап релаксации устанавливается более 80% полного приращения давления. Кроме того, «длинное» время релаксации  $\tau_2$  при охлаждении раствора оказывается больше такового при нагреве, что также свидетельствует о более сложной механике аккомодации полидоменной сверхструктуры при ОЦК–ГПУ переходе по сравнению с соответствующим процессом при обратном (ГПУ–ОЦК) превращении.

В рамках предлагаемой модели также понятен механизм малого гистерезиса. Переход от нагрева к охлаждению (или наоборот) внутри большого гистерезиса (рис. 2) означает перемещение уже существующей границы превращения в обратном направлении. Этому повороту предшествует подготовка полидоменной сверхструктуры, которая до того находилась за фронтом превращения и уже претерпела соответствующую релаксацию. Такая подготовка связана не с макроскопическим перемещением границы, а только с эволюцией полидоменной сверхструктуры на примесях, что соответствует на  $P$ – $T$ -диаграмме ветвям аномального превращения (участки 20–26 и 15–19 на рис. 2). Наличие когерентности полидоменной сверхструктуры на примесях отвечает условиям в системе с памятью формы [2], и поэтому при теплосмене на ветвях аномального превращения процесс идет в точности по той же линии в обратном направлении. Если же теплосмена выполняется с

линии нормального перехода, отвечающей движению макроскопического фронта превращения, то возврат в системе опять начнется с подготовки полидоменной сверхструктуры, и система пойдет по линии аномального превращения, выходящей из точки, в которой выполнена теплосмена.

## 5. Заключение

1. Исследованный в настоящей работе эффект гистерезиса при фазовом ОЦК–ГПУ переходе представляет собой результат твердофазного мартенситного (бездиффузионного) превращения в твердом растворе, где примесная подсистема играет принципиальную роль в формировании наблюдаемых термодинамических, структурных и механических свойств.

Наличие гистерезиса на диаграмме состояния твердого раствора однозначно свидетельствует о термодинамическом характере наблюдаемого явления: необратимые кинетические процессы с массопереносом (диффузией) не могут привести к возникновению обратимого цикла на диаграмме состояния системы.

2. Гистерезис ОЦК–ГПУ перехода означает, что двухфазное состояние раствора реализуется не вдоль линии на  $P$ – $T$ -диаграмме, а в некой конечной области, ограниченной ветвями полного термодинамического цикла, осуществляемого между температурами, отвечающими однородным ОЦК и ГПУ фазам. Область внутри гистерезиса может быть интерпретирована как область смеси двух фаз, реализованная в форме когерентной полидоменной сверхструктуры, локализованной на примесях — центрах дилатации в анизотропных ОЦК или ГПУ решетках. Обратимость гистерезиса, наблюдаемого при твердофазном превращении, свидетельствует о наличии межфазной когерентности в структуре твердого раствора.

3. Результаты настоящей работы дают возможность построить фазовую  $P$ – $T$ -диаграмму для твердого раствора 1%  ${}^3\text{He}$  в  ${}^4\text{He}$  в области сосуществования ОЦК и ГПУ фаз с учетом гистерезиса превращения и на этой основе интерпретировать примесную подсистему в растворах  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  как источник формирования в матрице раствора специфической полидоменной сверхструктуры, не наблюдаемой в чистых кристаллах  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$ . Полидоменная сверхструктура, в дополнение к обычным фоновым модам решетки, обладает собственными механическими степенями свободы, наличие которых существенным образом изменяет кинематику твердого раствора. Проведенные эксперименты, в частности, показали, что добавление в кристалл  ${}^4\text{He}$  1% изотопической примеси  ${}^3\text{He}$  приводит к возникновению дополнительного механизма релаксации давления с характерным временем  $\tau_2 \gg \tau_1$ .

4. Необходимы более детальные экспериментальные исследования на смесях различных изотопических составов для выяснения концентрационной зависимости параметров гистерезиса. Было бы чрезвычайно интересно наблюдать гистерезис на слабых растворах  $^4\text{He}$  в матрице  $^3\text{He}$ , а также выяснить, существует ли пороговая концентрация изотопической примеси, начиная с которой в растворе наблюдается гистерезис ОЦК–ГПУ превращения.

5. Представленная в работе интерпретация лишь качественно объясняет основные черты наблюдаемого эффекта на основе хорошо известной общезначимой модели. Для получения более последовательных количественных результатов необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования. В частности, были бы полезны специальные рентгеноструктурные и нейтронографические исследования, непосредственно направленные на выяснения факта существования и характера гетерофазной сверхструктуры в твердых растворах  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ .

Авторы благодарны В.Н. Григорьеву, Э.Я. Рудаковскому и А.И. Прохватулову за полезные дискуссии.

Работа была частично поддержана STCU №3718, CRDF Program of Cooperation in Research and Education in Science and Technology for the 2008 Ukrainian Junior Scientist Research Collaboration и Министерством образования и науки Украины (договор М/386-2009).

1. Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов, Э.Я. Рудаковский, *Свойства жидкого и твердого гелия*, Изд-во стандартов, Москва (1978).
2. Б.И. Николин, *Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах*, Наукова думка, Киев (1984).
3. Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic Press, New York (1978).
4. M.L. Klein and J.A. Venables, *Rare Gas Solids*, Academic Press, New York (1975).
5. J.H. Vignos and H.A. Fairbank, *Phys. Rev.* **147**, 185 (1966).
6. Е.О. Вехов, Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, *ФНТ* **31**, 1341 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 1017 (2005)].
7. А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, *ФНТ* **32**, 1471 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1118 (2006)].
8. J.K. Hoffer, W.R. Gardner, C.G. Waterfield, and N.F. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 63 (1976).
9. D.S. Miyoshi, R.M. Cotts, A.S. Greenberg, and R.C. Richardson, *Phys. Rev.* **A2**, 870 (1970).
10. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, *ЖЭТФ* **66**, 321 (1974).
11. W.G. Burgers, *Physica* **1**, 561 (1934).
12. М.Р. Kashchenko and V.G. Chashina, *Phys. Met. Metallogr.* **105**, 571 (2008).
13. М.Р. Kashchenko and V.G. Chashina, *Phys. Met. Metallogr.* **106**, 14 (2008).
14. В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич, *Обратимая пластичность кристаллов*, Наука, Москва (1991).

### Hysteresis of bcc–hcp transition in dilute $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ mixture

A.P. Birchenko, Ye.O. Vekhov, N.P. Mikhin,  
and K.A. Chishko

A hysteresis at the bcc–hcp transition is observed using the precise barometry in solid mixture 1%  $^3\text{He}$  in  $^4\text{He}$  grown by blocking capillary technique. The coexisting lines bcc–hcp and hcp–bcc on  $P$ – $T$ -diagram at cooling and heating, respectively, do not coincide (the cooling run corresponds to higher pressure). The system demonstrates a closed thermodynamic cycle under thermocycling in the two-phase region. Two branches of this cycle correspond to the «normal» bcc–hcp transition with  $dP/dT = 6$ – $12$  bar/K and two other ones correspond to «anomalous» transition with  $dP/dT = 2.5$ – $7$  bar/K (the slope increases with decreasing the molar volume). The effect is not observed in pure  $^4\text{He}$  crystals, so that it could be associated with the properties of  $^3\text{He}$  impurity subsystem. A time hierarchy for pressure relaxation is also established. It suggests that the transition mechanisms are different for different branches of hysteresis. An interpretation of the experimentally observed phenomena is proposed within the model of heterophase polydomain superstructure formed by secondary phase domains localized on  $^3\text{He}$  impurities in  $^4\text{He}$  matrix.

PACS: **67.60.–g** Mixtures of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ ;  
61.72.Cc Kinetics of defect formation and annealing;  
61.72.S- Impurities in crystals.

Keywords: solid mixtures  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ , bcc–hcp transition, hysteresis, kinetics, impurities.