

## Кинетика ОЦК–ГПУ перехода в $^4\text{He}$ вне кривой плавления

А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский

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

Статья поступила в редакцию 22 марта 2006 г.

Методом прецизионной барометрии проведено исследование кинетики структурного фазового перехода ОЦК–ГПУ в  $^4\text{He}$  в области давлений 25–31 бар и температур 1,25–1,90 К. В условиях постоянного объема регистрировалась кинетика изменения давления и температуры в области молярных объемов  $V_m = 20,85\text{--}21,10 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Обнаружено, что процесс охлаждения сопровождается необычной двухэтапной релаксацией давления: вначале происходит экспоненциальное уменьшение давления, связанное с термическим сжатием переохлажденной ОЦК фазы, а затем очень быстро происходит сам структурный переход. При этом последний сопровождается четко выраженным тепловым эффектом, обусловленным выделением тепла фазового перехода. Показано, что обратный фазовый переход ГПУ–ОЦК происходит в один этап (без задержки) и сопровождается поглощением теплоты перехода. Получены также экспериментальные данные об изменении давления в однофазных областях ОЦК и ГПУ и вдоль линии фазового равновесия ОЦК–ГПУ.

За допомогою методу прецизійної барометрії проведено дослідження кінетики структурного фазового перетворення ОЦК–ГЩП у  $^4\text{He}$  в області тисків 25–31 бар та температур 1,25–1,90 К. В умовах постійного об'єму реєструвалася кінетика зміни тиску та температури в області молярних об'ємів  $V_m = 20,85\text{--}21,10 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Виявлено, що процес охолодження супроводжується незвичною двоетапною релаксацією тиску: спочатку відбувається експоненційне зменшення тиску, яке пов'язане з термічним стисканням переохолодженої ОЦК фази, а далі дуже швидко відбувається саме структурне перетворення. При цьому останнє супроводжується чітким тепловим ефектом, який зумовлений виділенням теплоти фазового перетворення. Показано, що зворотне перетворення ГЩП–ОЦК відбувається одноетапно (без затримки) та супроводжується поглинанням теплоти перетворення. Також отримані експериментальні дані щодо змінення тиску в однофазних областях ОЦК та ГЩП та вздовж лінії фазової рівноваги ОЦК–ГЩП.

PACS: 67.80.–s, 67.80.Gb

**Ключевые слова:** твердый He, фазовый переход, кинетика, прецизионная барометрия.

### 1. Введение

Кинетика структурного фазового перехода в твердом теле между двумя сильно отличающимися кристаллографическими фазами ОЦК и ГПУ остается мало изученной. Новые возможности в исследовании этой проблемы открывает твердый гелий, где можно исключить примеси и легко реализовать диффузионные процессы.

Эксперименты последних лет [1–7] позволили установить ряд неожиданных особенностей в свой-

ствах твердого  $^4\text{He}$  и слабых растворов  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  вблизи перехода ОЦК–ГПУ: 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 [2], ЯМР [3–4], метод нейтронного рассеяния [5], прецизионная барометрия [6], движение сверхпроводя-

щей проволоочки, замороженной в твердый гелий [1], акустический метод [7].

В ряде работ высказано предположение о возможном переплавлении исходного кристалла в процессе структурного фазового перехода [3,4,6,7]. Был также зарегистрирован дополнительный диффузионный процесс с аномально высоким значением коэффициента диффузии, близким к соответствующему значению для жидкого гелия [3,4].

Новые особенности перехода ОЦК–ГПУ установлены в районе верхней и нижней тройных точек на кривой плавления  $^4\text{He}$  [2,6]. Очень информативным оказался метод прецизионного измерения давления [6]. В настоящей работе этот же метод использовался для исследования кинетики перехода ОЦК–ГПУ при более высоких давлениях, когда в исходном состоянии системы нет жидкой фазы.

## 2. Методика эксперимента

Измерительная ячейка, в которой проводились эксперименты, подробно описана в работе [6]. Исследуемый образец создавался методом блокировки капилляра заполнения при некотором исходном давлении, которое подбиралось таким образом, чтобы после окончания кристаллизации образец представлял собой кристалл с соответствующим постоянным молярным объемом.

Обычно в эксперименте осуществлялось ступенчатое охлаждение или отогрев образца вдоль выбранной изохоры с шагом 10–250 мК. Состояние исследуемой системы регистрировалось с помощью одновременного измерения температуры и давления образца, а постоянной поддерживалась температура источника холода, с которым образец имел слабую тепловую связь. Точность измерения температуры  $\pm 5$  мК, в то время как разрешение термометра составляло  $\pm 1$  мК, а точность измерения давления –  $\pm 5$  мбар при разрешении датчика  $\pm 1$  мбар. Типичный ход эксперимента на фоне фазовой диаграммы иллюстрирует рис. 1. 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.

Для получения хорошо воспроизводимых результатов приготовленные образцы требовали спе-

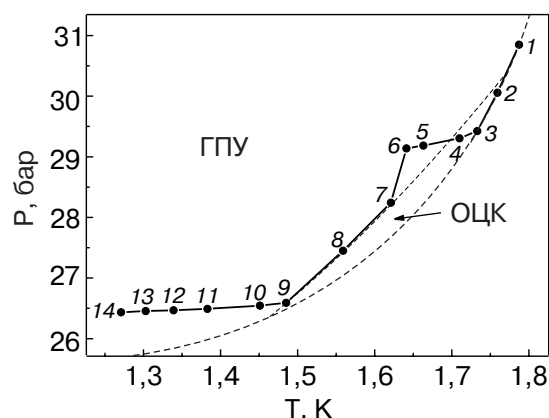


Рис. 1. Типичная картина изменений давления при охлаждении образца с молярным объемом  $20,91 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Точки 1–14 соответствуют равновесным состояниям системы (объяснение см. в тексте).

циальной термообработки. Эксперименты показали, что наиболее эффективна трехэтапная термообработка. Первый этап соответствует отжигу образца на кривой плавления в течение 10–15 мин. Дальнейшее улучшение качества кристалла достигалось в результате термоциклирования в однофазной ОЦК или ГПУ областях с амплитудой 20–70 мК. Свидетельством этого являлось уменьшение давления кристалла по мере термоциклирования (рис. 2). Обычно было достаточно 8–10 циклов, чтобы давление кристалла стабилизировалось, причем для ГПУ фазы (рис. 2,б) эффект термоциклирования был

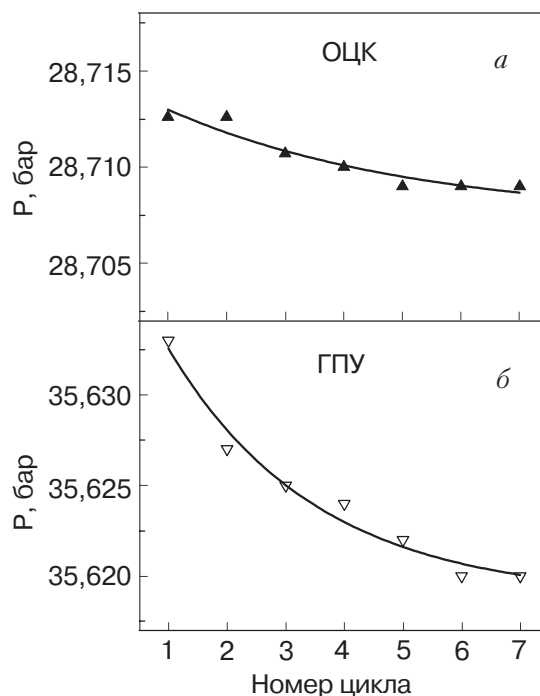


Рис. 2. Изменение давления исследуемого образца в результате его термоциклирования: ОЦК (а) и ГПУ (б) фазы.

значительно сильнее, чем для ОЦК фазы (рис. 2,а). Ранее улучшение качества кристаллов гелия с помощью термоциклирования использовалось в работах [8–10]. Третьим этапом термообработки был отжиг исследуемого кристалла при температуре ниже кривой плавления на 5–30 мК в течение 10 мин. При этих условиях исследуемый кристалл еще не плавится. В результате давление образца падало еще на несколько миллибар и затем выходило на насыщение. Такой отжиг обеспечивается более высокой концентрацией равновесных вакансий.

В работе исследованы кристаллы  $^4\text{He}$  с молярным объемом 20,85–21,10 см<sup>3</sup>/моль, что соответствовало давлениям 25–31 бар и температурам 1,25–1,90 К.

### 3. Кинетика изменения давления в однофазных областях

#### 3.1. ОЦК фаза

На фазовой  $P$ – $T$ -диаграмме  $^4\text{He}$  ОЦК фаза занимает узкую область (шириной не более 50 мК) вблизи кривой плавления. Внутри этой области при изменении температуры на величину  $\Delta T$  давление в образце обычно изменялось со временем по экспоненциальному закону (рис. 3,а):

$$P(t) = P_0 \pm \Delta P \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где  $P_0$  — конечное давление,  $\Delta P$  — полное изменение давления,  $\tau$  — постоянная времени, знак «+» соответствует охлаждению системы, «–» — нагреву. При этом характерные времена релаксации составляют 3–5 с и не зависят от знака изменения температуры.

Измеренные значения полного изменения давления  $\Delta P$  хорошо согласуются с рассчитанными по формуле

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial T} \Delta T, \quad (2)$$

где значения производной  $\partial P/\partial T$  взяты из работы [10]. На рис. 3,а расчетное значение давления образца после его охлаждения показано нижней пунктирной линией, а значение давления после отогрева, как видно из графика, хорошо совпадает с исходным.

#### 3.2. ГПУ фаза

В ГПУ фазе кинетика изменения давления при изменении температуры, как и в случае ОЦК фазы, описывается выражением (1). Характерные времена релаксации давления в этом случае составляют 1–2 с и, как и в ОЦК, не зависят от знака изменения

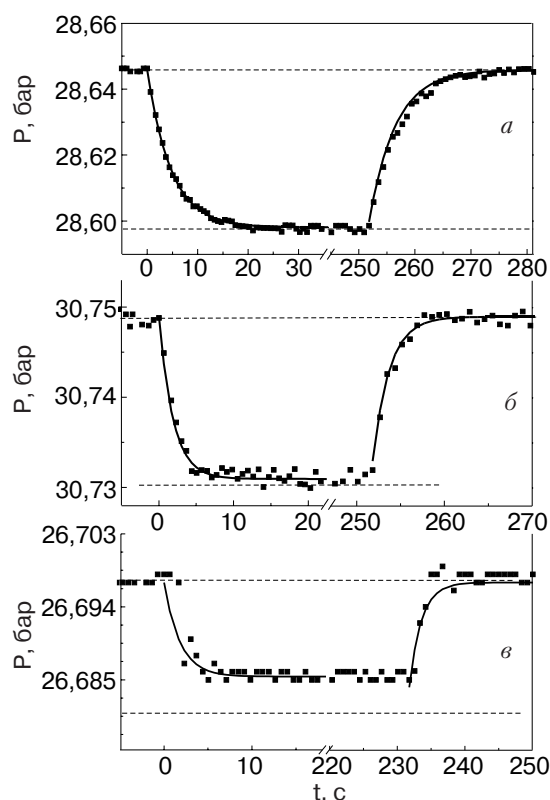


Рис. 3. Кинетика изменения давления при ступенчатом изменении температуры: а — образец с ОЦК структурой ( $V_m = 20,95$  см<sup>3</sup>/моль,  $\tau = 4,7$  с); б — образец с ГПУ структурой, полученный кристаллизацией жидкости ( $V_m = 20,58$  см<sup>3</sup>/моль,  $\tau = 1,9$  с); в — образец с ГПУ структурой ( $V_m = 20,88$  см<sup>3</sup>/моль,  $\tau = 1,8$  с), полученный после прохождения вдоль линии ОЦК–ГПУ малыми ступеньками. Верхние горизонтальные штриховые линии — усредненные значения давления перед началом охлаждения и после окончания отогрева, нижние — расчет давления по формуле (2) с учетом данных [10]. Сплошные кривые — обработка экспериментальных данных по формуле (1).

температуры. Более короткие времена релаксации можно объяснить меньшей теплоемкостью (примерно в 15 раз [11]) и большей теплопроводностью ГПУ фазы по сравнению с ОЦК [12].

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,б). Наблюдаемое изменение давления  $\Delta P$  в пределах экспериментальной ошибки согласуется с расчетом по формуле (2).

2. Ситуация сильно изменяется, если ГПУ фаза получена из ОЦК кристалла. В этом случае наблюдаемое значение  $\Delta P$  оказывалось на 20–30% меньше расчетного (рис. 3, в). По-видимому, это связано с тем, что в результате структурного перехода ОЦК–ГПУ 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  $\Delta P$ , т.е. качество кристалла заметно ухудшалось, а воспроизводимость результатов становилась очень плохой.

#### 4. Переход ОЦК–ГПУ. Двухэтапная релаксация давления

Для исследования кинетики структурного перехода ОЦК–ГПУ исследуемый ОЦК кристалл быстро охлаждался в область ГПУ фазы (рис. 4, а). Соответствующее изменение давления оказалось необычным (рис. 4, б): в отличие от температуры давление релаксирует в два этапа. Первая стадия процесса (этап I) характеризуется экспоненциальным изменением давления по закону (1) с характерной постоянной времени, совпадающей с постоянной времени изменения температуры,  $\tau = 3\text{--}5$  с. Этот этап естественно связать с термическим сжатием переохлажденной ОЦК фазы. Измеренная при этом величина  $\Delta P/\Delta T$  совпадает с известным значением производной  $\partial P/\partial T$ , полученным экстраполяцией данных работы [11] для ОЦК фазы в область низких температур.

Вторая стадия релаксации давления (этап II, рис. 4, б) 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 [6], можно описать суперпозицией двух экспоненциальных функций, соответствующих быстрой релаксации с характерной постоянной времени  $\tau_1 = 1\text{--}2$  с и медленной релаксации с  $\tau_2 = 5\text{--}10$  с:

$$P(t) = P_0 \pm \Delta P \left[ \alpha \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad (3)$$

где  $\alpha$  и  $(1 - \alpha)$  — весовые множители, отражающие вклады соответственно быстрой и медленной релаксации, причем вклад быстрой релаксации доминирующий и составляет около 90%. Поскольку основное изменение давления при охлаждении кристалла

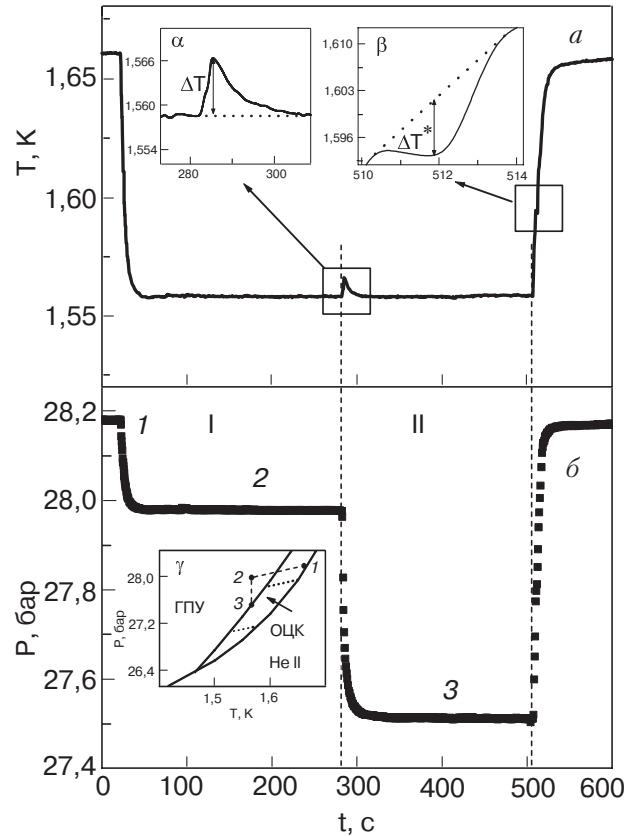


Рис. 4. Кинетика изменения температуры (а) и давления (б) образца при переходе ОЦК–ГПУ (вставка  $\gamma$  — фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма  $^4\text{He}$  [12]; пунктирные линии на вставке  $\gamma$  — изопикнали для ОЦК фазы, вдоль которых проводились измерения [11]; точка 1 — равновесная ОЦК фаза, 2 — переохлажденная метастабильная ОЦК фаза, 3 — точка на кривой равновесия ОЦК–ГПУ).

из точки 2 в точку 3 (вставка  $\gamma$  на рис. 4, б) обусловлено структурным переходом ОЦК–ГПУ, быстрый процесс релаксации естественно связать непосредственно с данным переходом. Учитывая быстрое протекание фазового перехода ( $\tau_1 = 1\text{--}2$  с), можно предположить, что в данных условиях переход реализуется по *мартенситному* 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 переходу ОЦК–ГПУ, 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  $\Delta T = 5\text{--}25$  мК (см. вставку  $\alpha$  на рис. 4, а). Это на порядок меньше перегрева, ожидаемого для образца в адиабатических условиях, поскольку выделенная теплота ( $2,7 \cdot 10^{-3}$  Дж) быстро компенсируется холодопроизводительностью рефрижератора ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Вт) даже при работающем

терморегуляторе. Как показал проведенный анализ результатов, количество выделенного тепла в каждом эксперименте пропорционально доле новой фазы, образовавшейся в процессе фазового перехода. Например,  $\Delta T = 25$  мК характерно для полного перехода образца в новую фазу.

Таким образом, как видно на рис. 4,б, переход ОЦК–ГПУ начинается после некоторой задержки  $\Delta t$ , отсчитываемой от момента охлаждения исходной ОЦК фазы. Установлено, что величина этой задержки  $\Delta t$  (длительность этапа I) зависит от степени переохлаждения образца  $\Delta T$  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. 4 также приведена кинетика обратного перехода ГПУ–ОЦК после быстрого отогрева. В этом случае временная задержка фазового перехода практически не наблюдалась. Это 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 удалось перегреть ни в область ОЦК фазы, ни в область жидкой фазы. Несимметричность кинетики переходов ОЦК–ГПУ и ГПУ–ОЦК согласуется с результатами, полученными ранее [2,13].

Тепло, которое поглощается при переходе ГПУ–ОЦК, вызывает охлаждение образца на величину  $\Delta T^*$ , что в крупном масштабе показано на вставке  $\beta$  рис. 4,а. При этом, как показал анализ, величина  $\Delta T^*$  практически совпадает с повышением температуры  $\Delta T$ , наблюдавшимся при переходе ОЦК–ГПУ (вставка  $\alpha$ , рис. 4,а).

### 5. Фазовый переход вдоль линии ОЦК–ГПУ

Изменение давления при ступенчатом нагреве вдоль линии ОЦК–ГПУ на фазовой  $P$ – $T$ -диаграмме (например, рис. 1, точки 7, 8) показано на рис. 5. В этих условиях фазовый переход ОЦК–ГПУ происходит при наличии обеих фаз, т.е. речь идет не о зародышеобразовании, а о росте новой фазы, что отличается от случая, рассмотренного в разд. 4. При этом изменение давления описывается двухэкспоненциальной временной зависимостью (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 может заключаться в термическом расширении исследуемого кристалла. Вторую экспоненту, по-видимому, следует связать с ростом давления (в случае ступенчатого нагрева) вследствие перехода ГПУ–ОЦК. Причем наблюдается заметный переход

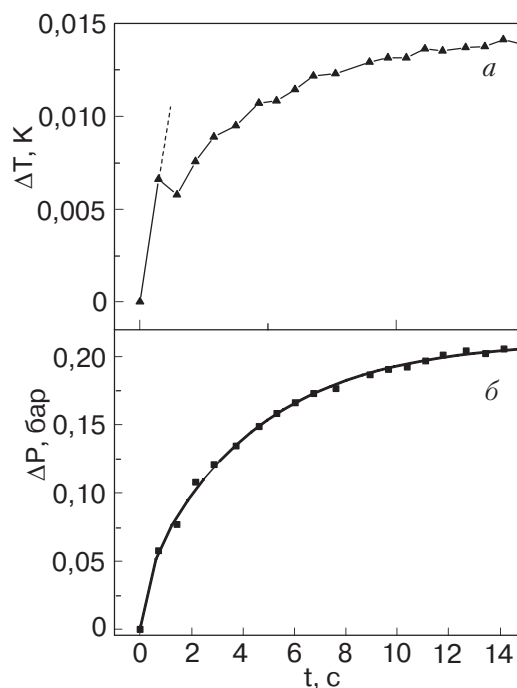


Рис. 5. Кинетика изменения температуры (а) и давления (б) образца при ступенчатом нагреве вдоль линии ОЦК–ГПУ: а – обработка зависимости  $\Delta T(t)$  по закону (1),  $\tau = 4,0$  с; б – обработка зависимости  $P(t)$  по закону (3),  $\tau_1 = 0,4$  с,  $\tau_2 = 4,5$  с.

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. 5,а). Это может быть обусловлено моментом начала фазового перехода ГПУ–ОЦК.

При аналогичном ступенчатом охлаждении системы вдоль линии сосуществования фаз ОЦК и ГПУ описанная выше ситуация повторяется, только меняется знак изменения давления и температуры (рис. 6).

### 6. Заключение

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

Если фазовый переход происходит через тройные точки на кривой плавления, то процесс сопровождается аномальным поведением давления и температуры (при постоянном объеме системы). Как было показано в [6], наблюдаемые эффекты можно объяснить предположением о переплавлении исходного кристалла при структурном фазовом переходе. Здесь переход ОЦК–ГПУ, в отличие от обратного перехода ГПУ–ОЦК, происходит с заметной задержкой.

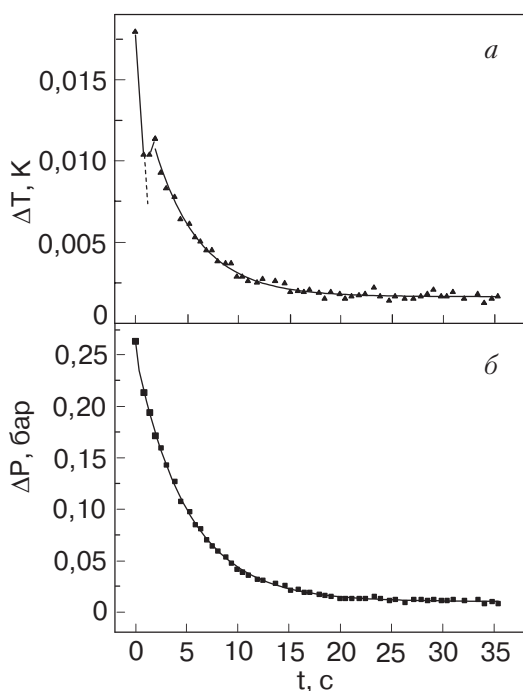


Рис. 6. Кинетика изменения температуры (а) и давления (б) образца при ступенчатом охлаждении вдоль линии ОЦК–ГПУ: а – обработка зависимости  $\Delta T(t)$  по закону (1),  $\tau = 4,4$  с; б – обработка зависимости  $P(t)$  по закону (3),  $\tau_1 = 0,01$  с,  $\tau_2 = 5,0$  с.

Вдали от кривой плавления переход ОЦК–ГПУ происходит, как и на кривой плавления, в два этапа, т.е. после заметной задержки, а обратный переход ГПУ–ОЦК происходит в один этап, т.е. без наблюдаемой задержки. В обоих случаях наблюдаются тепловые эффекты, связанные с поглощением или выделением теплоты фазового перехода. Отметим, что при этом не было обнаружено фактов, которые бы свидетельствовали о переплавлении кристалла или образовании жидких капель на межфазной границе. Более того, большая скорость фазового структурного перехода ОЦК–ГПУ (весь переход происходит за несколько секунд) свидетельствует в пользу мартенситного характера перехода.

Если фазовый переход ОЦК–ГПУ происходит при наличии зародышей новой фазы (по равновесной линии ОЦК–ГПУ), то задержки перехода не наблюдается.

Авторы выражают благодарность В.Н. Григорьеву за полезные дискуссии.

1. I. Berent and E. Polturak, *J. Low Temp. Phys.* **112**, 337 (1998).
2. Y. Okuda, H. Fujii, Y. Okumura, and H. Maekawa, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 725 (2000).
3. Н. Михин, А. Полев, Э. Рудаковский, *Письма ЖЭТФ* **73**, 531 (2001).

4. A. Polev, N. Mikhin, and E. Rudavskii, *J. Low Temp. Phys.* **127**, 279 (2002).
5. E. Polturak, O. Pelleg, M. Shay, S.G. Lipson, J. Bossy, J.C. Marmeggi, H. Kentaro, E. Farhi, and A. Stunault, *arXiv:cond-mat/0505763*, v1, 31 May (2005).
6. Е.О. Вехов, Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, *ФНТ* **31**, 1341 (2005).
7. В.Н. Григорьев, Н.Е. Дюмин, С.В. Сватко, *ФНТ* **15**, 253 (1989).
8. I. Iwasa, H. Suzuki, *J. Low Temp. Phys.* **62**, 1 (1986).
9. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Ю.А. Токарь, *ФНТ* **12**, 796 (1999).
10. J.F. Jarvis, D. Ramm, and H. Meyer, *Phys. Rev.* **170**, 320 (1968).
11. J.K. Hoffer, W.R. Gardner, C.G. Waterfield, and N.F. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 63 (1976).
12. Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов, Э.Я. Рудаковский, *Свойства жидкого и твердого гелия*, Изд-во стандартов, Москва (1978).
13. T.A. Johnson and C. Elbaum, *J. Low Temp. Phys.* **107**, 317 (1997).

#### The kinetics of bcc–hcp transition in $^4\text{He}$ out of the melting curve

A.P. Birchenko, Ye.O. Vekhov, N.P. Mikhin, A.V. Polev, and E.Ya. Rudavskii

The kinetics of bcc–hcp structural phase transition in  $^4\text{He}$  is studied by the precise barometry technique in the pressure range of 25 to 31 bar and temperature range of 1.25 to 1.90 K. Under constant volume conditions, the kinetics of pressure and temperature change is investigated in the molar volume range of 20.85 to 21.10  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . It is shown that the cooling process is accompanied by an unusual two-staged pressure relaxation. At first, an exponential pressure decrease in pressure is observed which can be explained by the thermal compression of the overcooled bcc phase. After that, there occurs a very fast structural phase transition. The phase transition is accompanied by a pronounced thermal effect caused by the phase transition heat release. The inverse hcp–bcc phase transition is shown to occur in one stage (without any delay) and is accompanied by absorption of phase transition heat. The experimental data on pressure change in the bcc and hcp monophase regions and along the bcc–hcp phase equilibrium line are obtained.

**Keywords:** solid  $^4\text{He}$ , phase transition, kinetics, precise barometry.