

Кинетика зародышеобразования при структурном ОЦК–ГПУ переходе в твердом гелии

А.П. Бирченко¹, Е.О. Вехов¹, Н.П. Михин¹, Э.Я. Рудавский¹, В.Г. Байдаков²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: birchenko@ilt.kharkov.ua

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения РАН
ул. Амундсена, 106, г. Екатеринбург, Свердловская область, 620016, Россия

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2012 г.

Проведено экспериментальное исследование кинетики образования зародышей ГПУ фазы в переохлажденной ОЦК фазе твердого ${}^4\text{He}$ и раствора ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, содержащего 1% ${}^3\text{He}$. Использован метод прецизионного измерения давления кристалла при его охлаждении вдоль изохор вблизи линии фазового равновесия ОЦК–ГПУ. Обнаружено, что в ${}^4\text{He}$ время жизни метастабильной ОЦК фазы имеет сложную зависимость от величины переохлаждения, которая может быть описана с привлечением двух механизмов зародышеобразования — гомогенного и гетерогенного. Показано, что при больших переохлаждениях ОЦК фазы в тщательно отожженных кристаллах реализуется гомогенный механизм нуклеации, а при малых переохлаждениях — гетерогенный механизм, характеризующийся значениями активационных коэффициентов, которые на несколько порядков меньше гомогенных. Исследовано также влияние дефектов и примесей на процесс зародышеобразования. Обнаружено, что в неотожженных (дефектных) кристаллах ${}^4\text{He}$ частота зародышеобразования испытывает огромный разброс значений, что свидетельствует о плохой воспроизводимости от кристалла к кристаллу. Установлено, что для отожженных образцов раствора ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ полученные данные о кинетике нуклеации могут быть описаны лишь механизмом гетерогенного зародышеобразования.

Проведено експериментальне дослідження кінетики утворення зародків ГЦП фази в переохолодженій ОЦК фазі твердого ${}^4\text{He}$ і розчину ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, що містить 1% ${}^3\text{He}$. Використано метод прецизійного вимірювання тиску кристалла при його охолодженні уздовж ізохор поблизу лінії фазової рівноваги ОЦК–ГЦП. Виявлено, що в ${}^4\text{He}$ час життя метастабільної ОЦК фази має складну залежність від величини переохолодження, яка може бути описана із залученням двох механізмів зародкоутворення — гомогенного та гетерогенного. Показано, що при великих переохолодженнях ОЦК фази в ретельно відпалених кристаллах реалізується гомогенний механізм нуклеації, а при малих переохолодженнях — гетерогенний механізм, який характеризується значеннями активаційних коефіцієнтів, які на декілька порядків є менші за гомогенні. Досліджено також вплив дефектів і домішок на процес зародкоутворення. Виявлено, що в невідпалених (дефектних) кристаллах ${}^4\text{He}$ частота зародкоутворення демонструє величезний розкид значень, що свідчить про погану відтворюваність від кристалла до кристалла. Встановлено, що для відпалених зразків розчину ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ дані про кінетику нуклеації, які отримано, можуть бути описані лише механізмом гетерогенного зародкоутворення.

PACS: **67.80.–s** Квантовые кристаллы;
67.60.–g Смешанные системы; жидкие смеси ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$.

Ключевые слова: твердый гелий, структурный фазовый переход, метастабильная фаза, зародышеобразование.

1. Введение

Структурный фазовый переход, как и другие фазовые переходы первого рода, предполагает возможность образования метастабильного состояния, которое характеризуется определенным временем жизни. Как известно, переход из метастабильного в равновесное устойчивое состояние происходит после преодоления определенного потенциального барьера. При этом образование зародышей новой фазы может осуществляться либо термofлуктуационным путем, что соответствует гомогенному зародышеобразованию, либо за счет образования зародышей на готовых центрах нуклеации (посторонних включениях или дефектах), что соответствует гетерогенному зародышеобразованию.

В настоящее время оба механизма зародышеобразования при фазовых переходах первого рода — гомогенный и гетерогенный — достаточно подробно исследованы как экспериментально, так и теоретически (см., например, [1–4]). Было установлено, что при зародышеобразовании в жидких и газообразных системах могут реализоваться оба механизма. Что же касается твердых тел, то сложилось мнение, что в них может реализоваться только гетерогенное зародышеобразование, поскольку твердое тело обычно содержит дефекты решетки (вакансии, междоузлия, дислокации, межкристаллитные границы и т.п.), а также имеет внешнюю поверхность образца, где гетерогенное зародышеобразование облегчено геометрическими условиями [2]. Тем не менее в работах [5,6] было показано, что данные по кинетике низкотемпературного фазового расщепления для высококачественных кристаллов твердых растворов ^3He – ^4He можно описать в рамках теории гомогенной нуклеации.

Специфические особенности кинетики структурного ОЦК–ГПУ перехода в твердом ^4He были замечены еще в экспериментах [7–11]. Это обнаруженная асимметрия ОЦК–ГПУ перехода и образование переохлажденной ОЦК фазы, при этом эксперименты проводились, в основном, на кривой плавления. Возможная причина асимметрии обсуждалась в работе [12]. Подробное исследование процессов зародышеобразования при ОЦК–ГПУ переходе в ^4He вдали от кривой плавления было проведено в работе [13]. Полученные в ней данные позволили впервые построить линию достижимых переохлаждений и сопоставить ее с расчетом в рамках теории гомогенного зародышеобразования. При этом было показано, что хорошее согласие между экспериментом и теорией имеет место при разумных значениях основных параметров теории — поверхностного натяжения на границе ОЦК–ГПУ и критического размера зародышей.

В то же время характер полученной в [13] зависимости частоты зародышеобразования от переохлаждения исходной ОЦК фазы указывает на реализацию не

менее двух механизмов нуклеации. Таким образом, оставался невыясненным вопрос об идентификации механизмов зародышеобразования и их количественном описании в рамках современной теории нуклеации. Отдельного рассмотрения требовал также вопрос о влиянии дефектов и примесей ^3He на процесс зародышеобразования. Исследованию этих проблем посвящена настоящая работа, которая является продолжением работы [13].

2. Методика эксперимента

Исследуемые кристаллы ОЦК фазы выращивали методом блокировки капилляра заполнения в медной ячейке, конструкция которой была описана ранее [11] (ячейка А). Образец имел форму диска диаметром 9 мм и толщиной 1,5 мм, его объем составлял $0,1 \text{ см}^3$. Для выяснения возможного влияния объема образца на частоту зародышеобразования в ряде экспериментов использовали еще одну ячейку с большим объемом образца (ячейка В) — $0,5 \text{ см}^3$. В ней исследуемый кристалл имел форму цилиндра диаметром 7,5 мм и длиной 14 мм с двумя емкостными датчиками давления с торцов ячейки.

Для улучшения качества образцов использовали специальную трехэтапную термообработку [14] — отжиг на кривой плавления (при этом плавилось несколько процентов кристаллической фазы), затем отжиг при температуре на $\sim 10 \text{ мК}$ ниже кривой плавления и термоциклирование в однофазной ОЦК области. Об улучшении качества кристаллов в процессе отжига свидетельствовало уменьшение давления в образце на $\sim 10^{-2}$ бар. Проведенные исследования нескольких десятков образцов показали, что критерием высокого качества кристаллов является неизменность давления при постоянной температуре, которая на несколько милликельвинов ниже кривой плавления. Именно такие образцы демонстрировали высокую воспроизводимость результатов.

В настоящей работе исследованы образцы чистого ^4He и раствора ^3He – ^4He , содержащего 1,0% ^3He . Для измерения давления образца использовали емкостной датчик давления Стратти–Адамса, а температуру измеряли с помощью термометра сопротивления с чувствительностью $\pm 1 \text{ мК}$. Постоянство температуры образца определялось параметрами используемого термостабилизатора и составляло $\pm 2 \text{ мК}$, а чувствительность датчика давления $\pm 5 \text{ мбар}$. Эксперименты проводили в области температур 1,3–1,8 К и в области молярных объемов 20,86–21,09 $\text{см}^3/\text{моль}$.

Рисунок 1 иллюстрирует используемую в работе экспериментальную процедуру. Исходным состоянием системы была равновесная ОЦК фаза (точка 1), которая затем подвергалась быстрому охлаждению вдоль выбранной изохоры в область существования равно-

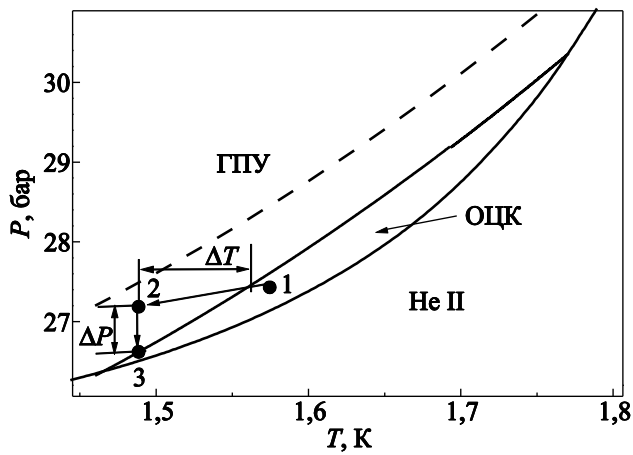


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая методику проведения эксперимента по определению времени зародышеобразования при ОЦК–ГПУ переходе (на фоне P – T диаграммы ^4He). Пунктирная линия соответствует линии максимально достижимых переохлаждений ОЦК фазы (см. [13]).

весной ГПУ фазы (точка 2). Переохлаждение образца относительно равновесной линии ОЦК–ГПУ перехода составляло ΔT . Отметим, что момент перехода из ОЦК в ГПУ фазу сопровождался резким уменьшением давления, что связано с образованием более плотной фазы при постоянном объеме. Таким образом, давление в результате перехода уменьшалось на величину ΔP , и система переходила в состояние, отмеченное точкой 3.

Количественной характеристикой кинетики зародышеобразования было время задержки фазового перехода. Способ нахождения этого времени показан на рис. 2(а) и (б), где приведены типичные зависимости изменения температуры и давления отожженного образца ОЦК ^4He после достаточно быстрого охлаждения из ОЦК в ГПУ фазу на величину ΔT от линии фазового равновесия. В эксперименте измерялась температура ячейки, которая может отличаться от температуры образца твердого гелия в меру конечной скорости теплопередачи между корпусом ячейки и образцом. Поэтому более точная информация о состоянии образца может быть получена из измерений давления, емкостной датчик которого находится непосредственно в контакте с твердым гелием и несет прямую информацию о состоянии кристалла. При этом, как видно на рис. 1, переохлаждение на величину ΔT соответствует падению давления на величину ΔP в результате фазового перехода.

При переохлаждении ОЦК фазы в область существования равновесной ГПУ фазы становится возможным образование ГПУ зародыша закритического размера. Этот первоначальный процесс фазового перехода характеризуется временем жизни метастабильных фаз (или средним временем ожидания зародыша τ). За начало отсчета времени τ принимался момент перехода через линию равновесия ОЦК–ГПУ, что определялось

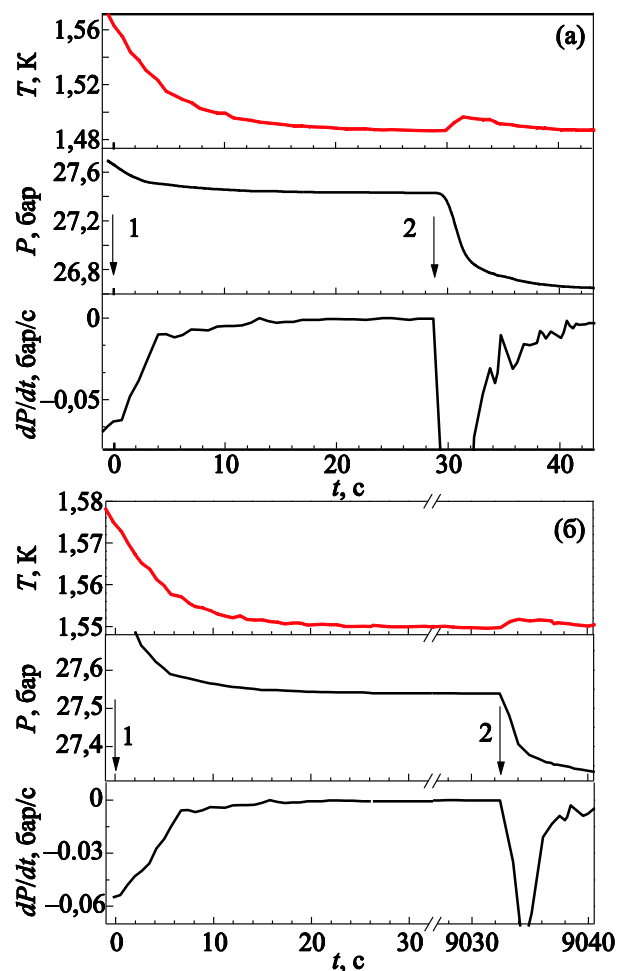


Рис. 2. Типичная кинетика изменения температуры и давления в процессе зародышеобразования и фазового перехода при двух разных переохлаждениях ΔT , К: 0,08 (а); 0,004 (б). Молярный объем $V_m = 21,00 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{моль}$.

из известной фазовой диаграммы [8]. Сам момент реального ОЦК–ГПУ перехода, соответствующий интенсивному росту закритического зародыша, регистрировался по резкому уменьшению давления при переходе из состояния 2 в состояние 3 (рис. 1). Этот момент соответствует окончанию отсчета времени τ , и он обозначен стрелкой на рис. 2. Более четко он виден на зависимости производной dP/dt от времени. Как видно на рис. 2, этот переход также сопровождался характерным всплеском температуры, вызванным выделением теплоты фазового перехода. Из рис. 2 также следует, что время жизни метастабильной фазы уменьшается с ростом переохлаждения ΔT .

3. Время задержки фазового перехода и частота зародышеобразования. Сравнение с теорией гомогенной нуклеации

Полученные значения характерных времен жизни τ метастабильной переохлажденной ОЦК фазы в зависимости от температуры T для отожженных образцов

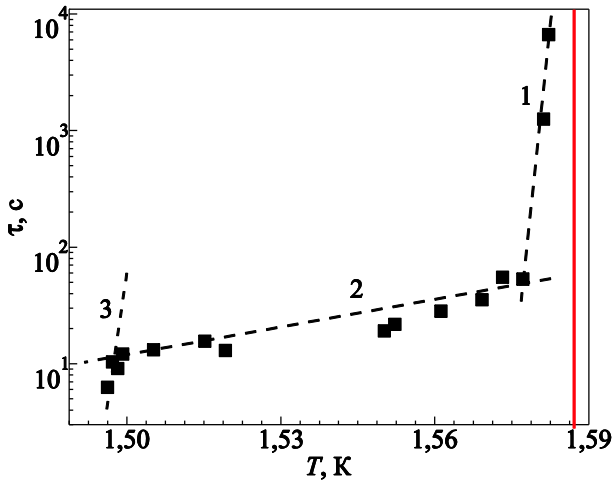


Рис. 3. Типичная температурная зависимость времени задержки τ ОЦК–ГПУ перехода. Вертикальной линией справа отмечена граница области существования равновесной ОЦК фазы при данном молярном объеме. Пунктирные линии проведены по экспериментальным точкам, а характерные области зависимости $\tau(T)$ обозначены цифрами (см. текст).

^4He с близкими значениями молярного объема ($21,00 \pm \pm 0,01$) $\text{см}^3/\text{моль}$ представлены на рис. 3. На графике каждая экспериментальная точка по температуре соответствует температуре реального ОЦК–ГПУ перехода, которая отмечена точками 2 и 3 на рис. 1.

Отметим, что в условиях данного эксперимента оказалось затруднительным использование статистических методов определения времени τ с помощью соответствующей гистограммы. Это связано, во-первых, с тем, что после перехода переохлажденной ОЦК фазы в ГПУ фазу и повторного возврата системы в исходное состояние (равновесная ОЦК фаза) последующее охлаждение обычно приводит к эффекту уменьшения времени задержки τ в связи с образованием новых дефектов. Во-вторых, если отжечь эти дефекты в предплавленной области по описанной выше методике, то происходит размягчение «пробки», блокирующей капилляр заполнения, что обычно ведет к перемещению «пробки». Поэтому при повторном охлаждении отожженного кристалла образец будет иметь уже другой молярный объем. По этой причине в работе использовали неусредненные данные о τ , которые, тем не менее, как видно на рис. 3, имеют небольшой разброс.

Температурную зависимость на рис. 3 можно разделить на 3 области. Наибольшие времена жизни τ наблюдались, как было указано в разд. 2, при малых переохлаждениях (область 1 на рис. 3), при этом значения τ для ОЦК кристаллов резко уменьшались при понижении температуры от $\sim 2,5$ часов при $\sim 1,59$ К до нескольких минут при $\sim 1,58$ К. При дальнейшем охлаждении до $\sim 1,5$ К (область 2) τ уменьшается почти на

порядок, а ниже 1,5 К снова наблюдалось резкое уменьшение τ , которое описывается почти вертикальной прямой 3. Измерение значений τ , меньших ~ 1 с, теряет смысл, поскольку автоматизированная запись экспериментальных параметров происходила раз в 0,8 с.

Такое сложное поведение времени жизни указывает на реализацию различных механизмов нуклеации при разных степенях переохлаждения. Для идентификации механизмов зародышеобразования полученные экспериментальные данные удобно представить в зависимости от величины переохлаждения ΔT (или, как указывалось выше, от «избыточного давления» ΔP , равного падению давления в образце после окончания ОЦК–ГПУ перехода в условиях постоянства объема). Поскольку ключевой характеристикой процесса нуклеации является удельная частота зародышеобразования J , то также удобно перейти от времени жизни метастабильной фазы τ к частоте зародышеобразования J . Величина J связана с временем жизни метастабильной фазы или средним временем ожидания зародыша τ следующим соотношением [4]:

$$J = 1/\tau V, \quad (1)$$

где V — объем образца.

На рис. 4 представлена зависимость экспериментальных данных о частоте зародышеобразования J , полученных по (1), от избыточного давления в переохлажденном ОЦК кристалле. Поскольку величина J в соответствии с (1) зависит от объема образца, то для проверки надежности результатов был проведен специальный эксперимент в ячейке с другим объемом (ячейка В). Как видно на рис. 4, результаты, полученные при использовании обоих объемов ячейки, дают единую зависимость, что указывает на пренебрежимо малый вклад стенок ячейки в гетерогенную нуклеацию. На этом же рисунке также показаны и соответствующие значения времени τ для ячейки А (правая ось).

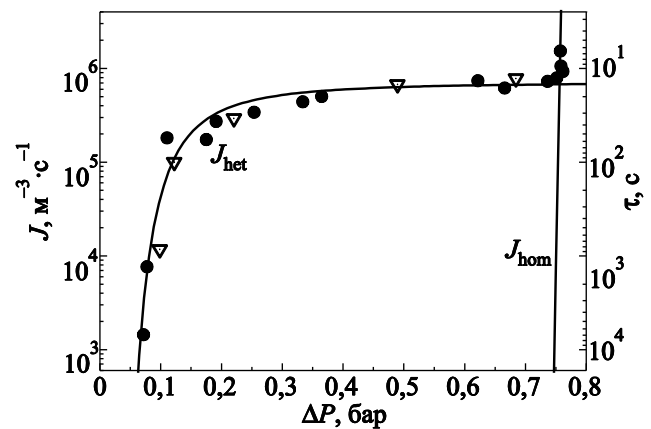


Рис. 4. Зависимость частоты нуклеации от избыточного давления в переохлажденном ОЦК образце. Ячейка А (●); ячейка В (▽). Сплошные линии J_{hom} и J_{het} — расчет по формулам (4) и (5) соответственно (см. текст).

Как видно на рис. 4, в поведении $J(\Delta P)$ можно выделить те же три характерных области: быстрый рост J при малых пересыщениях $\Delta P < 0,1$ бар, затем режим плавного насыщения по мере роста избыточного давления при $0,1 \text{ бар} < \Delta P < 0,75 \text{ бар}$ и, наконец, снова быстрый рост величины J при $\Delta P \sim 0,75 \text{ бар}$.

Сравним полученные экспериментальные данные с теорией гомогенной нуклеации. В рамках этой теории частота зародышеобразования J_{hom} определяется разностью свободных энергий Гиббса ΔG между начальным состоянием системы (метастабильной ОЦК фазой) и состоянием, соответствующим образованию критического ГПУ зародыша, а также межфазным поверхностным натяжением σ_{hb} [4]:

$$J_{\text{hom}} = N_0 \omega \exp \left(- \frac{16\pi\sigma_{hb}^3 V_{bcc}^2}{3k_B T (\Delta G)^2} \right), \quad (2)$$

где N_0 — плотность потенциальных центров нуклеации ($N_0 = N_A/V_m = 2,8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, N_A — число Авогадро, молярный объем ОЦК фазы $V_{bcc} \approx 21 \text{ см}^3/\text{моль}$), ω — частота гетерофазных флуктуаций (например, дебаевская частота $\omega_D \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$).

Поскольку процесс происходит практически при постоянной температуре, то разность свободных энергий Гиббса в расчете на один моль можно записать в виде

$$\Delta G = (V_{bcc} - V_{hcp}) \Delta P, \quad (3)$$

где V_{hcp} — молярный объем ГПУ фазы после окончания фазового перехода. Таким образом, выражение (2) с учетом (3) сводится к зависимости вида $J_{\text{hom}}(\Delta P)$:

$$J_{\text{hom}} = a_{\text{hom}} \exp \left(- \frac{W_{\text{hom}}}{\Delta P^2} \right). \quad (4)$$

Использование выражения (2) в виде (4) избавляет, во-первых, от вычислений энтропийного члена, в общем случае входящего в ΔG . Во-вторых, поскольку ΔP получается прямыми измерениями, нет необходимости определять его с использованием фазовой диаграммы. Последнее обстоятельство особенно актуально в случае экспериментов с твердым раствором ^3He – ^4He , где после ОЦК–ГПУ перехода давление падает до соответствующей изохоры в области термодинамически равновесного сосуществования указанных фаз. Координаты такой изохоры нелинейно зависят как от молярного объема исходного ОЦК кристалла, так и от величины его переохлаждения [15].

Результат расчета частоты гомогенного зародышеобразования по формуле (4) показан на рис. 4 сплошной линией J_{hom} . Как видно на графике, теория гомогенного зародышеобразования хорошо описывает полученные экспериментальные данные при $a_{\text{hom}} = 6 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $W_{\text{hom}} = 42,6 \text{ бар}^2$. Полученное значение W_{hom} дает разумную величину поверхностного натяжения между ОЦК и ГПУ фазами $\sigma = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ эрг/см}^2$. Таким образом, теория гомогенного зародышеобразования хоро-

шо описывает экспериментальные данные лишь при больших значениях ΔP . Резкая смена зависимости $J(\Delta P)$ при $\Delta P < 0,75 \text{ бар}$ указывает на реализацию в этой области переохлаждений другого механизма нуклеации — гетерогенного.

4. Особенности гетерогенной нуклеации при ОЦК–ГПУ переходе

Частота гетерогенной нуклеации J_{het} обычно записывается в виде, аналогичном (2) [2], но для сравнения активационных коэффициентов гомогенной и гетерогенной нуклеации удобно перейти к виду, аналогичному (4):

$$J_{\text{het}} = N_{\text{het}} \omega_{\text{het}} \exp \left(- \frac{W_{\text{het}}}{\Delta P^2} \right), \quad (5)$$

где N_{het} — число потенциальных центров гетерогенной нуклеации, которое в твердом теле обычно на порядки меньше N_0 [1–3], поскольку в этом случае потенциальными центрами зародышеобразования являются не все атомы образца, а атомы, связанные с дефектами кристаллической структуры. Частотный множитель, ω_{het} аналогично (2) обычно считается равным или меньше ω_D .

Активационный барьер гетерогенной нуклеации W_{het} часто записывается в виде [2,3]

$$W_{\text{het}} = W_{\text{hom}} F(\Theta). \quad (6)$$

Множитель $F(\Theta) < 1$ иногда трактуется как функция от угла смачивания Θ и зависит от геометрии контактирующей с зародышем поверхности гетерогенного центра [2]. В общем случае F является коэффициентом понижения активационного барьера гетерогенной нуклеации, и он может зависеть от множества факторов.

Обработка методом наименьших квадратов показала, что данные $J(\Delta P)$ (рис. 4) для $\Delta P < 0,75 \text{ бар}$ хорошо описываются формулой (5) при значениях предэкспоненциального множителя $a_{\text{het}} = N_{\text{het}} \omega_{\text{het}} = 7,1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и активационного множителя $W_{\text{het}} = 0,028 \text{ бар}^2$.

Сравним значения W_{hom} с данными для W_{het} , это позволяет в рамках формулы (6) получить значения функции $F(\Theta) = 6 \cdot 10^{-5}$ при близких температурах. Полученные значения активационного множителя W_{het} , как и ожидалось [2–4], сильно отличаются от соответствующего множителя W_{hom} для гомогенной нуклеации.

Для идентификации возможных центров нуклеации следует обратить внимание на то, что полученное значение коэффициента $F(\Theta)$ очень мало, и тогда в соответствии с [1–3] угол смачивания между зародышем новой фазы и матрицей также мал. Это означает, что зародыш не должен иметь сферическую симметрию, а наиболее вероятными центрами зародышеобразования являются либо вершины кристаллитов, либо ребра кристаллитов, либо плоские межкристаллитные границы [2]. В работе [2] на рис. 10, 14 приведены зависимости

$F(\Theta)$ для трех указанных центров нуклеации. Анализ значения $F(\Theta)$, полученного в настоящей работе для ОЦК–ГПУ перехода, показал, что величина $F(\Theta)$ мала настолько, что невозможно однозначно сделать выбор в пользу какого-либо из этих трех указанных типов центров зародышеобразования.

Еще одна особенность гетерогенного зародышеобразования при ОЦК–ГПУ переходе проявляется при анализе значений предэкспоненциального множителя в (5), который представляет собой произведение числа возможных центров нуклеации на частоту гетерофазных флуктуаций. Если в случае гомогенного зародышеобразования предэкспоненциальный множитель в (2) составлял $\sim 10^{33} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, то в случае гетерогенного зародышеобразования этот множитель оказался на много порядков меньше ($\sim 10^6 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$).

В ряде случаев частоту гетерогенной нуклеации можно сильно изменить за счет внешних воздействий на образец. Например, в экспериментах с криогенными жидкостями было обнаружено заметное уменьшение времени жизни метастабильного состояния при воздействии γ -облучения [4,16–18] и показано, что уровень $J_{\text{hom}} \sim 10^6 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ можно связать с уровнем природного радиационного фона. В настоящей работе были предприняты попытки искусственно увеличить вибрационный или звуковой фон в криостате, однако они не привели к заметному уменьшению времени жизни переохлажденных кристаллов.

5. Влияние дефектов и примесей

Проведенные эксперименты показали, что отожженные образцы с близкими молярными объемами, приготовленные описанным выше образом, обладали сходными характеристиками кинетики зародышеобразования. Однако в кристаллах, претерпевших ОЦК–ГПУ–ОЦК переход в результате циклического охлаждения, наблюдалось заметное снижение времени задержки τ фазового перехода. Это связано с понижением потенциального барьера образования зародышей ГПУ фазы за счет накопления в исследуемом кристалле структурных дефектов, которые могут играть роль дополнительных центров гетерогенного зародышеобразования.

Влияние дефектов на частоту зародышеобразования проиллюстрировано на рис. 5, где представлено сравнение процессов зародышеобразования в отожженных и неотожженных образцах. Как видно на рисунке, для неотожженных образцов значения частоты зародышеобразования испытывают разброс на два порядка величины, что свидетельствует о плохой воспроизводимости неотожженных образцов, поскольку от кристалла к кристаллу изменяется количество и структура дефектов. Для сравнения на рис. 5 приведены также соответствующие данные для отожженных кристаллов, где видна четкая зависимость J от ΔP , показанная сплошной

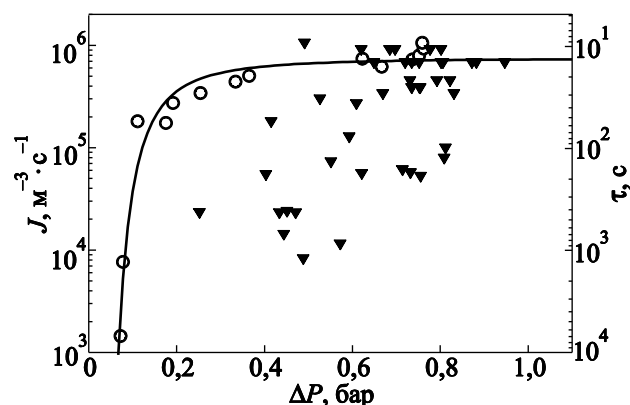


Рис. 5. Сравнение зависимостей частоты зародышеобразования от величины переохлаждения для отожженных и неотожженных образцов ^4He . Отожженные кристаллы (O), неотожженные кристаллы (▲). Сплошная линия проведена по экспериментальным данным для отожженных кристаллов.

линией. В дефектных образцах величина достигнутого избыточного давления оказалась большей, чем даже при гомогенной нуклеации в отожженных кристаллах. Возможно, это объясняется большими внутренними напряжениями, стопорящими движение атомов, необходимое для инициации структурного фазового перехода в таких образцах.

Влияние дефектов на время жизни τ метастабильной ОЦК фазы проявилось также в специальных экспериментах, где проводилось циклическое охлаждение неотожженных образцов ОЦК фазы в ГПУ область со скоростью 0,5 мК/с. В эксперименте регистрировали величину переохлаждения ΔT (или избыточное давление ΔP) в момент времени, когда происходил фазовый переход. Полученная зависимость величины ΔP от номера цикла охлаждения приведена на рис. 6, где наблюдается большой разброс данных и видна тенденция к немонотонной зависимости ΔP от номера цикла. После первых трех циклов величина ΔP уменьшалась, что

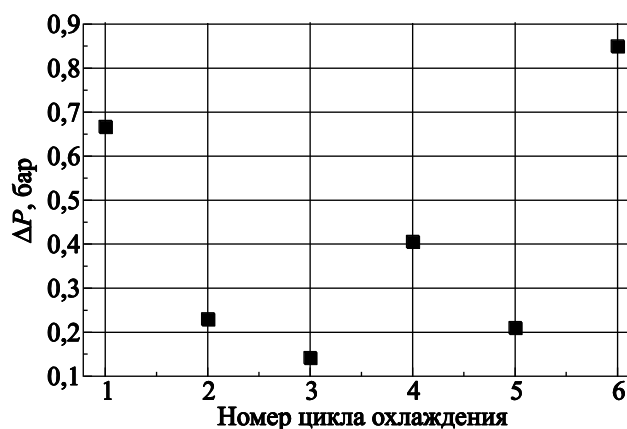


Рис. 6. Влияние циклического переохлаждения ОЦК образца на достижимое избыточное давление ΔP для молярного объема $21,05 \text{ см}^3/\text{моль}$ (пояснения в тексте).

свидетельствует о накоплении дефектов, облегчающих начало фазового перехода. Неожиданный рост ΔP после третьего цикла может означать некоторое улучшение качества кристалла в результате более длительного термоциклирования. Отметим, что улучшение качества кристалла в результате термоциклирования ранее было обнаружено в работе [19], где исследовалась кинетика фазового расслоения твердых растворов ^3He – ^4He .

В случае отожженных образцов при охлаждении ОЦК фазы в область ГПУ фазы с той же скоростью была получена четкая монотонная линия предельно достижимого переохлаждения (см. рис. 4 работы [13]). При быстром же охлаждении ОЦК фазы в ГПУ область (со скоростью 10–15 мК/с) на величину $\Delta T = 50$ мК наблюдалось монотонное уменьшение времени жизни метастабильной фазы в зависимости от номера цикла охлаждения (рис. 3 работы [13]).

Потенциальными центрами гетерогенного зародышеобразования в кристаллах могут быть не только дефекты, но и примеси. Для выяснения влияния примесей на частоту зародышеобразования в работе были проведены аналогичные эксперименты с отожженными кристаллами твердого раствора ^3He – ^4He , содержащего 1,0% ^3He . Полученные результаты приведены на рис. 7, где для сравнения пунктирной кривой показана также зависимость $J(\Delta P)$ для кристаллов чистого ^4He при тех же условиях.

Анализ показал, что и зародышеобразование в растворах носит гетерогенный характер, однако с другими количественными характеристиками. Зависимость $J(\Delta P)$ в этом случае может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией:

$$J(\Delta P) = a_3 \exp(-W_3/\Delta P^2), \quad (7)$$

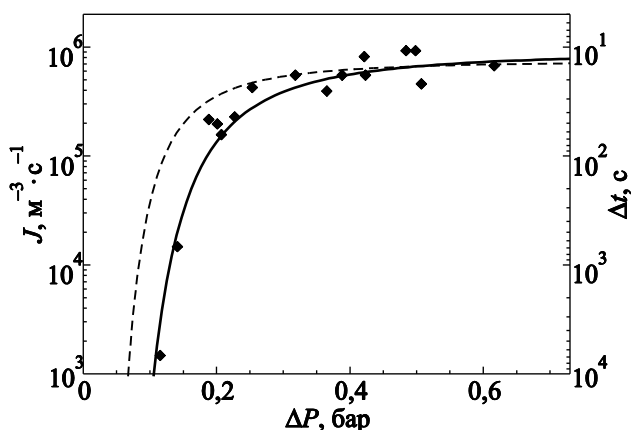


Рис. 7. Зависимость частоты нуклеации от избыточного давления при ОЦК–ГПУ переходе в растворе ^3He – ^4He с концентрацией 1,0% ^3He ($V_m = 20,98$ см³/моль). Сплошная линия — расчет по формуле (7), штриховая линия — данные для переохлажденных отожженных образцов ОЦК фазы чистого ^4He при том же молярном объеме.

где предэкспоненциальный множитель $a_3 = 9 \cdot 10^5$ м⁻³·с⁻¹ и активационный параметр $W_3 = 7,6 \cdot 10^{-2}$ бар² малы и сравнимы по величине с аналогичными параметрами для чистого ^4He при гетерогенном зародышеобразовании.

Отметим, что в случае раствора не удалось получить пересыщение больше, чем 0,61 бар, что свидетельствует о том, что эта величина соответствует предельному пересыщению в данных условиях. При этом величина предельного пересыщения для отожженного кристалла раствора на 0,145 бар меньше, чем для аналогичного образца чистого ^4He [13]. Можно указать две причины этого. Во-первых, как показано в работе [15], примесные атомы замещения ^3He , являясь центрами дилатации, облегчают перестройку исходной ОЦК решетки при ОЦК–ГПУ переходе. Во-вторых, на фазовой диаграмме растворов ^3He – ^4He по сравнению с чистым ^4He имеется дополнительная область, где ОЦК и ГПУ фазы находятся в равновесии. Именно в этой области находится изохора данного образца, причем по давлению она находится выше линии равновесного существования ОЦК фазы, т.е. изменение давления при фазовом переходе будет меньше (см. рис. 1 в [15]). Подчеркнем, что в случае раствора, в отличие от чистого ^4He , не было обнаружено никаких признаков гомогенного зародышеобразования.

6. Заключение

Проведенная серия экспериментов по исследованию кинетики зародышеобразования при ОЦК–ГПУ переходе в твердом гелии показала, что зависимость времени жизни переохлажденной ОЦК фазы от величины переохлаждения в область существования ГПУ фазы имеет два характерных участка. При больших переохлаждениях доминирует гомогенный механизм нуклеации, а при малых пересыщениях полученные экспериментальные данные можно аппроксимировать в рамках гетерогенного зародышеобразования. При этом как активационные коэффициенты, так и предэкспоненциальные множители для гомогенного и гетерогенного случаев отличаются на несколько порядков величины.

Показано, что частота зародышеобразования очень чувствительна к качеству кристаллов гелия. Надежные воспроизводимые результаты достигаются лишь на отожженных высококачественных кристаллах, полученных после специальной трехэтапной термообработки. При использовании неотожженных дефектных кристаллов наблюдается большой разброс значений частоты нуклеации, достигающий двух порядков величины.

В случае слабого твердого раствора ^3He в ^4He (1% ^3He) уменьшается величина максимально достижимого переохлаждения, поскольку примеси ^3He являются деформационными центрами зародышеобразования. При

этом в условиях данного эксперимента не удается реализовать режим гомогенного зародышеобразования, а режим гетерогенного зародышеобразования можно аппроксимировать одной экспоненциальной функцией.

Работа была поддержана Российско-Украинским проектом «Метаустойчивые состояния простых конденсированных систем» (Договор № 10-2012 согласно совместному конкурсу НАН Украины (распоряжение Президиума НАН Украины от 29.03.2012 г. № 217) и Российского фонда фундаментальных исследований 2012 года (Проект № 12-02-90413_Укр.)

Авторы выражают благодарность А.С. Абызову, В.А. Майданову, А.И. Прохвятилову, В.В. Слезову, Й. Шмельцеру (J.W.P. Schmelzer) и Г.А. Шешину за интерес к работе и полезные дискуссии.

1. Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин, *УФН* **171**, 345 (2001).
2. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах, часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория*, Мир, Москва (1978).
3. Alexander R. Gokhman and Vladimir M. Fokin, *J. Colloid Interface Science* **272**, 109 (2004).
4. В.Г. Байдаков, *Перегрев криогенных жидкостей*, УрО РАН, Екатеринбург (1995).
5. A. Smith, V.A. Maidanov, E.Ya. Rudavskii, V.N. Grigor'ev, V.V. Slezov, M. Poole, J. Saunders, and B. Cowan. *Phys. Rev. B* **67**, 245314 (2003).
6. A. Penzev, A. Ganshin, V. Grigor'ev, V. Maidanov, E. Rudavskii, A. Rybalko, V. Slezov, and Ye. Symikov. *J. Low Temp. Phys.* **126**, 151 (2002).
7. E.R. Grilly, *J. Low Temp. Phys.* **11**, 33 (1973).
8. J.K. Hoffer, W.R. Gardner, C.G. Waterfield, and N.F. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 63 (1976).
9. T.A. Johnson and C. Elbaum, *J. Low Temp. Phys.* **107**, 317 (1997).
10. Y. Okuda, H. Fujii, Y. Okumura, and H. Mackana, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 725 (2000); *Phys. Rev. B* **65**, 144525 (2002).
11. Ye.O. Vekhov, N.P. Mikhin, A.V. Polev, and E.Ya. Rudavskii, *ФНТ* **31**, 1341 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 1017 (2005)].
12. V.F. Lykah and E.S. Syrkin. *J. Low Temp. Phys.* **160**, 179 (2010).
13. V. Grigor'ev, N. Mikhin, E. Rudavskii, and Ye. Vekhov, *J. Low Temp. Phys.* **150**, 47 (2008).
14. A.P. Birchenko, Y.O. Vekhov, N.P. Mikhin, A.V. Polev, and E.Y. Rudavskii, *ФНТ* **32**, 1471 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1118 (2006)].
15. А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, К.А. Чишко, *ФНТ* **35**, 1177 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 914 (2009)].
16. Е.М. Синицын, В.П. Скрипов, *УФЖ* **12**, 99 (1967).
17. А.М. Каверин, В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, А.Н. Катянов, *ЖТФ* **55**, 1220 (1985).
18. A. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1096 (1984).
19. V. Maidanov, A. Ganshin, V. Grigor'ev, N. Omelaenko, A. Penzev, E. Rudavskii, and A. Rybalko, *Physica B* **284–288**, 369 (2000).

Kinetics of nucleation under bcc–hcp structural transition in solid helium

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

An experimental study of the kinetics of formation of nuclei hcp phase in supercooled bcc phase of solid ^4He and ^3He – ^4He solution containing 1% ^3He is realized. The method precision measurement of pressure crystal cooled along isochore near the line of phase equilibrium bcc–hcp is used. It's found that in ^4He lifetime metastable bcc phase has a complex dependence on the magnitude of hypothermia, which can be described with the involvement of two mechanisms of nucleation — homogeneous and heterogeneous. It is shown that at large overcooling bcc phase of carefully annealed crystals homogeneous nucleation mechanism realized, and at low overcooling a heterogeneous mechanism realized, which is characterized by the values of activation coefficients several orders of magnitude less homogeneous. The effect of defects and impurities on the nucleation process is investigated. Revealed that in the unannealed (defective) ^4He crystal nucleation rate shows huge variation in the values, indicating poor reproducibility from crystal to crystal. It's found that for the annealed samples ^3He – ^4He data obtained on the nucleation kinetics can be described only by heterogeneous nucleation mechanism.

PACS: **67.80.–s** Quantum solids;
67.60.–g Mixtures of ^3He and ^4He .

Keywords: solid helium, phase transitions bcc–hcp, metastable phase, nucleation.