

## Влияние кинетики фазового расслоения на кинетику гомогенизации твердых растворов ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$

И.А. Гриценко, В.А. Майданов, С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко

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

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2017 г., опубликована онлайн 26 февраля 2018 г.

В области температур 0,1–0,5 К обнаружены новые особенности кинетики фазового расслоения и последующей гомогенизации твердого раствора  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$ . Расслоение инициировалось как быстрым охлаждением однородного раствора, так и его охлаждением малыми ступеньками по температуре. Информация о кинетике фазовых переходов была получена с помощью прецизионного измерения давления твердого гелия при постоянном объеме. Установлено, что кинетика гомогенизации существенно зависит от кинетики предшествующего расслоения. При быстром охлаждении в область расслоения постоянные времени гомогенизации более чем в 5 раз меньше, чем в случае медленного охлаждения. Полученные результаты согласуются с моделью гомогенного зародышеобразования.

В області температур 0,1–0,5 К знайдено нові особливості кінетики фазового розшарування та подальшої гомогенізації твердого розчину  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$ . Розшарування було ініційовано як швидким охолодженням однорідного розчину, так і його охолодженням малими сходинками по температурі. Інформацію про кінетику фазових переходів було одержано за допомогою прецизійного вимірювання тиску твердого гелію при постійному об'ємі. Встановлено, що кінетика гомогенізації суттєво залежить від кінетики попереднього розшарування. При швидкому охолодженні в область розшарування величини сталої часу гомогенізації більше ніж у 5 разів менше, ніж у випадку повільного охолодження. Одержані результати узгоджуються з моделлю гомогенного зародкоутворення.

PACS: 67.80.dj Дефекты, примеси, диффузия;  
64.70.K– Переходы кристалл–кристалл.

Ключевые слова: твердые растворы  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ , фазовые переходы, расслоение, гомогенизация, кинетика фазового перехода.

### 1. Введение

Твердые растворы  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  — удобный и интересный объект для изучения фазовых переходов первого рода. В этой системе при температурах ниже  $\sim 0,38$  К происходит фазовое расслоение, в результате которого образуется двухфазное состояние при отсутствии единой поверхности, разделяющей фазы. Обычно включения одной фазы распределены по всему объему другой фазы, а эволюция системы осуществляется путем диффузионных процессов.

В работах [1,2] было показано, что экспериментальное исследование кинетики изотопического фазового расслоения твердых растворов  ${}^3\text{He}$  в  ${}^4\text{He}$  удобно проводить методом прецизионного измерения давления при постоянном объеме. Аналитический анализ фазового расслоения в растворах изотопов гелия проведен в ра-

боте [3], где получены выражения для скачка первых производных от термодинамического потенциала при фазовом переходе.

В экспериментах расслоение вызывалось при помощи ступенчатого охлаждения однородного раствора в область фазового расслоения с последующей стабилизацией температуры на каждой ступеньке. Интересным оказался и обратный фазовый переход из расслоившегося раствора в гомогенное состояние [4], который происходит при отогреве раствора выше температуры расслоения. Было обнаружено, что расслоение и гомогенизация имеют различную кинетику, а процесс гомогенизации обеспечивается аномально быстрым переносом вещества в кристалле.

Последующие эксперименты [4,5] показали, что при фазовом расслоении твердых растворов изотопов гелия реализуется гомогенное зародышеобразование [6,7].

Фазовый переход происходит в пересыщенном растворе путем флуктуационного образования зародышей новой фазы. При этом устойчивыми являются только зародыши с числом частиц, превышающим некоторое критическое значение.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию еще одного аспекта кинетики фазового перехода — влияния скорости охлаждения раствора из однородного состояния в область расслоения на кинетику последующей гомогенизации.

## 2. Методика эксперимента

В эксперименте использовалась измерительная ячейка, представляющая собой емкостной датчик Straty-Adams [8], заполненный исследуемым твердым раствором  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ . Образцы выращивались из газовой смеси, содержащей  $\approx 90\%$   ${}^3\text{He}$ , методом блокировки капилляра заполнения и имели форму цилиндра диаметром 32 мм и высотой 0,2 мм. Измерения проводились в области температур 0,1–1,5 К, которые достигались с помощью рефрижератора растворения. Температура регистрировалась термометром сопротивления, расположенным на корпусе ячейки.

В отличие от предыдущих экспериментов [1–4, 7, 8], где измерительная ячейка находилась в постоянном тепловом контакте с плитой камеры растворения, в данной работе ячейка была связана с камерой растворения через слабую тепловую связь. Это позволяло с помощью терморегулятора изменять температуру ячейки в широких пределах по сравнению с базовой температурой рефрижератора. Быстрое охлаждение образцов осуществлялось после выключения нагревателя терморегулятора, когда ячейка быстро принимала температуру камеры растворения. Чтобы достичь медленного охлаждения образцов, использовалось понижение температуры небольшими ступеньками.

Фазовое расслоение исследуемого раствора инициировалось понижением температуры ячейки от исходного значения  $T_i$  выше температуры расслоения  $T_{PS}$  до значения  $T_f$  в области расслоения. При этом использовались два способа охлаждения: быстрое и медленное понижение температуры. После достижения в системе полного расслоения инициировался обратный фазовый переход в гомогенное состояние. Для этого расслоившийся твердый раствор быстро отогревался до температуры выше кривой фазового расслоения. Скорость отогрева лимитировалась только скоростью установления теплового равновесия в системе. Как было отмечено в работе [9], нижний предел постоянной времени изменения температуры  $\tau_T$  ограничивается тепловым сопротивлением Капицы на границе твердый гелий–стенка ячейки.

В эксперименте кинетика фазового расслоения и кинетика гомогенизации исследовались с помощью пре-

цизионных измерений давления твердого гелия при постоянном объеме в зависимости от времени.

## 3. Кинетика гомогенизации раствора при различных скоростях фазового расслоения

В работе было экспериментально исследовано 8 случаев фазового расслоения раствора и его последующей гомогенизации при различных скоростях расслоения: 3 фазовых перехода при быстром расслоении и 5 переходов при медленном расслоении. Полученные результаты хорошо воспроизводятся, и на рис. 1, 2 приведены типичные временные зависимости давления  $P(t)$  твердого раствора в процессе фазового расслоения и последующей гомогенизации при разных скоростях расслоения, а также соответствующие временные зависимости температуры  $T(t)$  измерительной ячейки.

Рисунок 1 соответствует условиям медленного охлаждения от некоторой начальной температуры  $T_i \approx 420$  мК в область ниже температуры фазового расслоения с помощью ступенчатого понижения температуры на 10–15 мК в каждой ступеньке. Обычно при таких условиях зародыши новой фазы возникают на первой ступеньке охлаждения, а при последующем охлаждении происходит диффузионный рост зародышей. Расслоение завершается примерно через 6 ч, а затем, в результате резкого нагрева, происходит гомогенизация раствора за очень короткое время.

Рисунок 2 соответствует условиям быстрого охлаждения в область расслоения с помощью одной большой ступеньки с  $T_{PS} - T_f \sim 40 - 50$  мК за короткое время. В этом случае в растворе достигается большое пересыщение от концентрации  $c_0$  в однородном растворе до концентрации  $c_f$  в расслоившемся растворе, охлажденном до температуры  $T_f$ . Фазовое расслоение завершается уже практически через час после начала охлаждения.

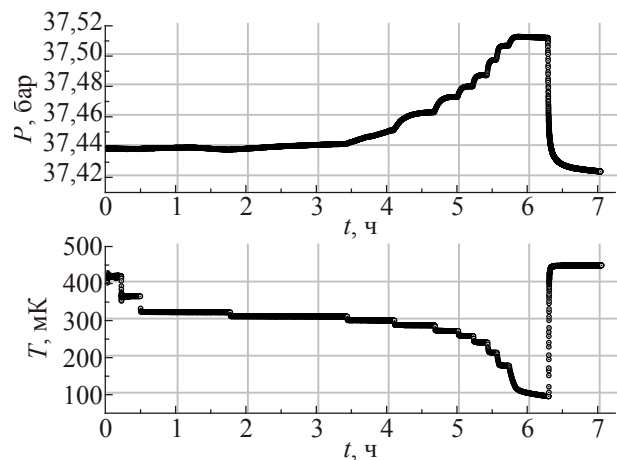


Рис. 1. Изменение температуры и соответствующее изменение давления в процессе медленного ступенчатого расслоения и последующей гомогенизации.

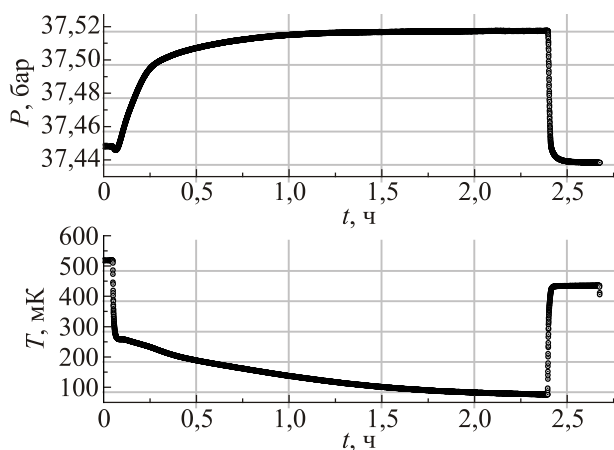


Рис. 2. Кинетика расслоения и последующей гомогенизации при быстром расслоении.

При быстром охлаждении на временной зависимости температуры образца заметно выделение теплоты фазового перехода благодаря использованию слабой тепловой связи между образцом и камерой растворения. В этом случае теплота перехода отводилась к источнику холода за достаточно большое время (не меньше часа), и термометр показывал заметный перегрев ячейки.

Изменение давления в кристалле  $P(t)$  при переходе в гомогенное состояние лучше всего описывается суммой двух экспонент:

$$P(t) = P_h + B_1 \exp(-t / \tau_{h1}) + B_2 \exp(-t / \tau_{h2}), \quad (1)$$

где  $\tau_{h1}$  и  $\tau_{h2}$  — постоянные времена гомогенизации расслоившегося раствора.

Как видно на рис. 3, 4, в первые 30–50 с линии гомогенизации раствора отличаются от экспоненциальной зависимости, а затем они хорошо описываются формулой (1). При этом кинетика гомогенизации сильно зави-

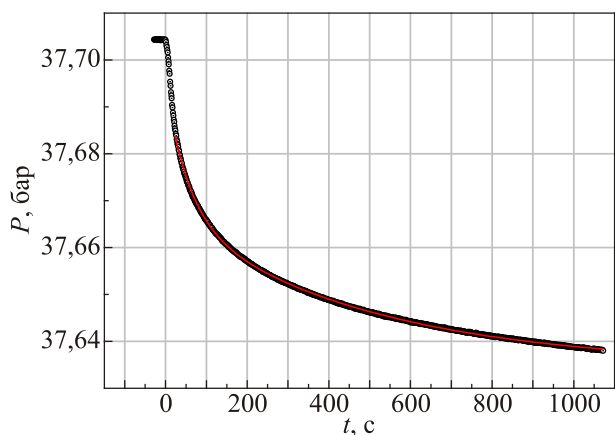


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Типичное изменение давления расслоившегося твердого раствора в процессе его гомогенизации для случая медленного расслоения. Сплошная линия — аппроксимация по формуле (1).

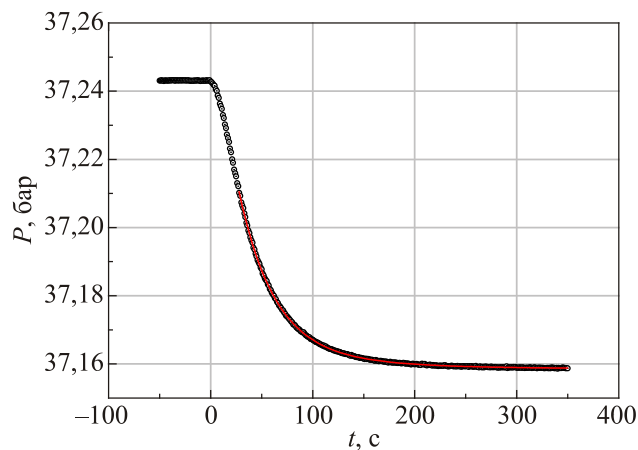


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Типичное изменение давления расслоившегося твердого раствора в процессе его гомогенизации для случая быстрого расслоения. Сплошная линия — аппроксимация по формуле (1).

сит от того, как был получен расслоившийся раствор — быстрым или медленным охлаждением. Постоянные времена гомогенизации  $\tau_{h1}$  и  $\tau_{h2}$ , входящие в (1), в случае быстрого расслоения в 5–7 меньше, чем при медленном расслоении.

Влияние кинетики фазового расслоения раствора на кинетику последующей гомогенизации более наглядно демонстрирует рис. 5, где приведено относительное изменение давления  $\Delta P(t) / \Delta P_{\max}$  в процессе гомогенизации. Здесь  $\Delta P_{\max}$  — полное изменение давления после завершения процесса гомогенизации. Графики показывают сильное влияние кинетики расслоения на кинетику последующей гомогенизации. Для случая быстрого охлаждения (кривая 2) гомогенизация раствора практически заканчивается через ~200 с, а при медленном охлаждении (кривая 1) гомогенизация продолжается даже через ~1000 с после начала перехода.

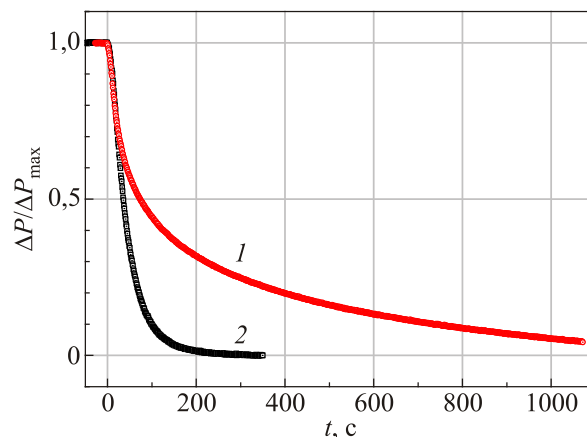


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Сравнение кинетики гомогенизации в образцах, где предшествующее фазовое расслоение было получено при медленном (кривая 1) и быстром (кривая 2) охлаждении.

Причина такого сильного влияния кинетики фазового расслоения на кинетику последующей гомогенизации может быть объяснена качественно в рамках модели гомогенного зародышеобразования [6,7]. Согласно этой модели, ключевой характеристикой кинетики фазового перехода является скорость зародышеобразования  $I_0$ , когда число частиц в зародыше достигает критического значения  $n_c$ . Было показано, что значение  $I_0$  экспоненциально зависит от степени пересыщения раствора  $c_0/c_f$  при расслоении:

$$I_0 = \sqrt{\frac{3\beta}{2\pi}} c_0^2 \exp\left(\frac{-\beta^3}{2 \ln^2(c_0/c_f)}\right), \quad (2)$$

где

$$\beta = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma a^2}{T_f}, \quad (3)$$

$\sigma$  — поверхностное натяжение на границе зародыш-матрица,  $a$  — межатомное расстояние.

Максимальная концентрация новой фазы

$$N_m = (4c_0)^{1/4} (I_0/\beta)^{3/4}. \quad (4)$$

Как следует из выражений (2) и (4), значения  $I_0$  и  $N_m$  сильно возрастают при быстром охлаждении, когда достигается большое пересыщение  $c_0/c_f$ . Это означает, что достигается более высокая концентрация зародышей, что существенно облегчает обратный фазовый переход в гомогенное состояние.

#### 4. Заключение

Проведенная серия экспериментов по кинетике фазового расслоения и гомогенизации твердого раствора  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  показала сильное влияние скорости охлаждения системы в область расслоения на кинетику последующей гомогенизации. Медленное охлаждение приводит к резкому возрастанию характерного времени гомогенизации, что качественно согласуется с теорией гомогенного зародышеобразования.

1. А.Н. Ганьшин, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 815 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 611 (1998)].
2. 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* **25**, 796 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 592 (1999)].
3. W.J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).

4. А.Н. Ганьшин, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 1117 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 840 (1998)].
5. A. Penzev, A. Ganshin, V. Grigorev, V. Baidanov, E. Rudavskii, A. Rybalko, V. Slezov, and Ye. Syrnikov, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 151 (2002).
6. A. Smith, V. Maidanov, E. Rudavskii, V. Grigorev, V. Slezov, M. Poole, J. Saunders, and B. Cowan, *Phys. Rev. B* **67**, 245314 (2003).
7. В.В. Слезов, Ж. Шмельцер, *ФТТ* **39**, 2210 (1997) [*Phys. Solid State* **39**, 1971 (1997)].
8. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, В.В. Слезов, Е.В. Сырников, *ФНТ* **30**, 177 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 128 (2004)].
9. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, А.В. Полев, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **31**, 43 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 32 (2005)].

#### Effect of the phase separation kinetics on the homogenization kinetics of solid mixtures of ${}^4\text{He}$ in ${}^3\text{He}$

I.A. Gritsenko, V.A. Maidanov, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavsky, and A.S. Rybalko

New features of the kinetics of phase separation and subsequent homogenization of the solid solution of  ${}^4\text{He}$  in  ${}^3\text{He}$  are found in the temperature range 0.1–0.5 K. The separation was initiated both by rapid cooling of a homogeneous mixture and by its cooling by small steps with respect to temperature. Information on the kinetics of phase transitions was obtained by means of a precision measurement of the pressure of solid helium at a constant volume. It is established that the homogenization kinetics essentially depends on the kinetics of the preceding separation. Under rapid cooling to the separation region, the homogenization time constants are more than 5 times smaller than in the case of slow cooling. The results obtained are consistent with the model of homogeneous nucleation.

PACS: 67.80.dj Defects, impurities, and diffusion;  
64.70.K– Solid-solid transitions.

Keywords: solid  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  mixtures, phase transitions, separation, homogenization, phase transition kinetics.