

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

На правах рукописи

БИРЧЕНКО Александр Петрович

УДК 538.941

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В СЛАБОМ
ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ^3He в ^4He**

01.04.09 – физика низких температур

диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Михин Николай Петрович
доктор физ.-мат. наук

Харьков – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1	15
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОМ ГЕЛИИ (ОБЗОР).....	15
1.1 Фазовые <i>PT</i> диаграммы слабых твердых растворов ^3He - ^4He	15
1.2 Зародышеобразование при фазовых превращениях в твердом гелии.....	21
1.3 Методы и результаты экспериментального исследования метастабильных жидких включений в кристаллах гелия.....	28
1.3.1 ЯМР исследования	28
1.3.2 Влияние качества кристалла и отжига	32
1.3.3 Оптическое наблюдение жидких капель в кристаллах гелия.....	33
1.3.4 Акустические эксперименты.....	39
1.3.5 Использование колеблющейся проволочки, замороженной в кристалл гелия	40
Выводы и постановка задачи.....	43
РАЗДЕЛ 2	46
МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	46
2.1 Рефрижератор испарения ^4He для получения низких температур	46
2.2 Измерительные ячейки.....	50
2.2.1 Ячейка для прецизионного измерения давления	51
2.2.2 Ячейка для проведения ЯМР измерений в быстро охлажденных образцах.....	53
2.3 Постановка эксперимента.....	55
2.3.1 Метод импульсного ЯМР	55
2.3.2 Прецизионное измерение давления.....	58

2.3.3 Система низкотемпературной термометрии	62
Краткие выводы	63
РАЗДЕЛ 3	65
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДОГО РАСТВОРА 1% ^3He в ^4He . КИНЕТИКА ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДА И ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В СЛАБОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ^3He в ^4He	65
3.1 Построение фазовой диаграммы раствора, содержащего 1% ^3He в ^4He . Гистерезис ОЦК-ГПУ перехода	66
3.2 Кинетика изменения давления в области сосуществования ОЦК и ГПУ фаз.....	73
3.3 Влияние примеси ^3He на механизм гистерезиса ОЦК-ГПУ перехода	79
3.4 Процессы нуклеации при ОЦК-ГПУ переходе в кристаллах гелия....	85
3.4.1 Время задержки ОЦК-ГПУ перехода и частота зародышеобразования. Сравнение с теорией гомогенной нуклеации.....	85
3.4.2. Особенности гетерогенной нуклеации при ОЦК-ГПУ переходе: роль дефектов и изотопической примеси ^3He	93
Краткие выводы	99
РАЗДЕЛ 4	102
НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ТВЕРДОМ ГЕЛИИ	102
4.1 Условия образования жидких включений в ГПУ фазе. Коэффициент диффузии в жидких включениях	103
4.2 Спин-спиновая релаксация в неравновесных жидких включениях .	111
4.3 Спин-решеточная релаксация в однофазных образцах ГПУ и массивной жидкости	115
4.3.1 Спин-решеточная релаксация в ГПУ фазе	116
4.3.2 Спин-решеточная релаксация в массивной жидкости	119
4.4 Спин-решеточная релаксация в неравновесных жидких включениях	120
Краткие выводы	128
РАЗДЕЛ 5	130

ЭВОЛЮЦИЯ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ: ГПУ МАТРИЦА И ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ	130
5.1 Магнитная релаксация в неупорядоченных включениях.....	131
5.1.1 Спин-спиновая релаксация в неупорядоченных включениях.....	131
5.1.2 Спин-решеточная релаксация в неупорядоченных включениях ...	137
5.2 Образование промежуточной ОЦК фазы в процессе эволюции жидких включений	140
Краткие выводы	146
ВЫВОДЫ.....	148
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	151

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОЦК – объемноцентрированная кубическая

ГПУ – гексагональная плотноупакованная

T – температура

P – давление

V – молярный объем

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

T_2 – время спин – спиновой релаксации

T_1 – время спин – решеточной релаксации

D – коэффициент диффузии

J – частота зародышеобразования

ВВЕДЕНИЕ

Данная диссертационная работа основывается на результатах экспериментальных исследований, связанных с изучением кинетических процессов в твердом гелии. Основное внимание уделяется выяснению условий образования и существования нестабильных (неравновесных) и метастабильных термодинамических фаз в кристаллах гелия.

Актуальность темы. Интерес к кинетическим свойствам метастабильных конденсированных фаз гелия обусловлен двумя основными причинами. Во-первых, твердый и жидкий гелий, один из немногих наиболее квантовых, по определению Де Бура [1], систем, где в макроскопических масштабах наблюдались и подробно исследованы квантовые эффекты (сверхтекучесть и квантовая диффузия с переносом массы), которые не имеют аналогов в конденсированных веществах, исключая, пожалуй, сверхтекучесть в некоторых металлах. С другой стороны, обладая многими свойствами классических кристаллов и жидкостей, твердый и жидкий гелий являются простой и удобной моделью для экспериментального исследования процессов, сопровождающих, например, фазовые переходы.

После обнаружения Е.Кимом и М.Чаном аномального явления Supersolidity в твердом ^4He [2] особый интерес представляли метастабильные неупорядоченные включения (жидкие и твердые), наличием которых в образцах твердого гелия можно объяснить [3,4] невовлечение части массы образца в торсионные колебания экспериментальной ячейки, обнаруженное в работе [2]. Было показано, что эффект потери инерционных свойств усиливается в деформированных или быстро охлажденных образцах, то есть в кристаллах, находящихся в заведомо неравновесном состоянии. В работе [5] прямым визуальным наблюдением было показано, что именно в таких образцах твердого гелия неравновесные остаточные включения исходной жидкой фазы могут сохраняться, по крайней мере, в течение нескольких

часов. Тем не менее, жидкостный характер указанных объектов не был однозначно доказан.

Исследование свойств быстро выращенного кристалла гелия методом прецизионного измерения давления показало значительный вклад неупорядоченной фазы в таких образцах [6]. Опираясь на выводы работы [7], авторы [6] предполагают, что наблюдаемая ими неупорядоченная фаза является, по своей природе, квантовым стеклом. Однако, следует упомянуть скептическое отношение авторов [8] к реализации действительно стекольного состояния в гелии, - веществе с очень низким сферически симметричным потенциалом межатомного взаимодействия между частицами. Добавка в образцы малого количества ³He позволяет реализовать методики ЯМР измерений, практически безальтернативно определяющие фазовый состав образца «*in situ*».

Наличие перечисленных выше нерешенных проблем делает важным проведение систематических экспериментальных исследований кинетических свойств метастабильных конденсированных фаз гелия при низких температурах. Этим определяется тема данной диссертационной работы и ее несомненная **актуальность**.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнялась в отделе «Квантовых жидкостей и кристаллов» Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины. Результаты, на которых основана настоящая диссертация, получены в ходе выполнения ведомственных тематических программ Национальной Академии наук Украины: «Новые эффекты в квантовых жидкостях и кристаллах при низких и сверхнизких температурах» (номер государственной регистрации 0106U002557, срок выполнения 2006–2010), «Объемные и поверхностные наносистемы в квантовых жидкостях и кристаллах» (номер государственной регистрации 0110U007894, срок выполнения 2011–2015) и совместного научного проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований «Метастабильные

состояния простых конденсированных систем» (номер государственной регистрации 0112U003554, срок выполнения 2012 – 2013). Работа также частично проводилась в рамках проектов Украинского научно-технологического центра (УНТЦ) «Нейтральные и заряженные наноструктуры в жидком и твердом гелии» (№ 3718, 2008–2010), «Поиск и моделирование новых наносистем в конденсированном гелии» (№ 5211, 2010–2012).

Цель и задачи исследования. *Цель* диссертационной работы заключается в экспериментальном выявлении особенностей метастабильных фаз и установлению их кинетических характеристик в слабом твердом растворе ^3He в ^4He при низких температурах.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо было решить следующие *задачи*:

- экспериментально исследовать кинетику и особенности механизма фазового ОЦК-ГПУ перехода в твердом растворе 1% ^3He - ^4He и построить фазовую P - T диаграмму данного раствора;
- определить механизмы зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в кристаллах гелия и провести их количественное описание в рамках современной теории нуклеации;
- исследовать влияние дефектов и примесей ^3He на кинетику зародышеобразования;
- разработать ЯМР методику для исследования процессов диффузии и магнитной релаксации в многокомпонентных системах – образцах твердого гелия, которые содержат включения метастабильных неупорядоченных фаз;
- изучить условия образования и свойства метастабильного неупорядоченного состояния в кристаллах гелия, а также влияние условий роста кристалла и отжига;
- исследовать диффузию и процессы магнитной релаксации в кристаллах гелия при низких температурах.

Объект исследования: кинетические процессы при фазовых превращениях в твердом гелии.

Предмет исследования: механизмы фазовых превращений и эволюции гетерофазных структур в твердых растворах ^3He - ^4He и особенности кинетики фазового ОЦК-ГПУ перехода в чистом ^4He и слабых твердых растворах ^3He - ^4He .

Методы исследования:

- прецизионное измерение давления в образцах твердого гелия при постоянном объеме с использованием емкостных датчиков давления Страти-Адамса;
- методика выращивания деформированных кристаллов гелия путем их быстрого охлаждения в условиях блокировки капилляра заполнения;
- метод импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР), основанный на применении последовательностей радиочастотных импульсов к исследуемой системе.

Научная новизна полученных результатов. В ходе выполнения данной диссертационной работы получен ряд новых научных результатов, имеющих приоритетный характер:

1. Впервые экспериментально обнаружено кинетическое явление - гистерезис на фазовой диаграмме твердого раствора ^3He в кристаллической решетке ^4He и установлена его связь с деформацией этой решетки атомами ^3He при ОЦК-ГПУ переходе.
2. Установлено, что в чистом ^4He реализуются как гомогенный, так и гетерогенный механизмы зародышеобразования, а в слабом твердом растворе ^3He в ^4He доминирует режим гетерогенного зародышеобразования. Впервые проведено количественное описание механизмов зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в твердом гелии. Получены значения энергии активации для гомогенного и

гетерогенного зародышеобразования и показано, что его частота чувствительна к качеству кристаллов гелия.

3. Впервые выявлено, что закаленные ГПУ кристаллы слабого твердого раствора ^3He в ^4He содержат включения метастабильной и неравновесной жидкой фазы, которые были идентифицированы по значениям коэффициента диффузии и характерными временами магнитной релаксации. Показано, что отожженные ГПУ кристаллы гелия не содержат в себе таких включений.
4. Впервые определены времена спин-спиновой и спин-решеточной магнитной релаксации в жидких метастабильных включениях в твердом растворе гелия. Показано, что спин-спиновая релаксация происходит в них таким же образом, как в объемном жидкости гелия, а время спин-решеточной релаксации определяется скоростью релаксации спинов непосредственно на ГПУ матрице твердого гелия.
5. Впервые обнаружен структурный переход метастабильных жидких включений в твердое неупорядоченное состояние, сопровождающийся существенным уменьшением скорости спин-спиновой релаксации и коэффициента диффузии.

Практическое значение полученных результатов. Полученные в работе результаты носят фундаментальный характер и расширяют наше представление о природе неравновесных метастабильных состояний в таких системах, как квантовые кристаллы гелия. Новые данные об условиях формирования и свойствах неупорядоченных метастабильных включений в кристаллах гелия могут составить физическую основу для разработки методов и условий получения такого рода структур в других системах, в частности в физике металлов и полупроводников, а также в поиске новых кристаллических систем с особыми свойствами. Они позволяют выяснить условия наблюдения аналогичных эффектов в классических кристаллах и криокристаллах, а также в неупорядоченных стеклообразных средах. Экспериментально обнаруженные и исследованные в работе переход

метастабильных жидких включений в кристаллах гелия в твердое некристаллическое состояние и эффект гистерезиса ОЦК-ГПУ превращения являются принципиально новыми научными результатами в понимании кинетических процессов, происходящих в квантовых кристаллах. Новые данные об особенностях кинетики ОЦК-ГПУ перехода в слабом твердом растворе гелия значительно расширяют существующие представления о влиянии примесей на наблюдаемые кинетические и термодинамические характеристики кристалла при фазовом ОЦК-ГПУ превращении. Они также стимулируют проведение новых исследований на твердых растворах гелия с различным процентным соотношением изотопов, а также в других системах, где может быть реализован ОЦК-ГПУ переход. Разработанная ЯМР методика, которая позволяет измерять диффузию и магнитную релаксацию в гетерофазных образцах гелия, может быть использована и в других физических системах, где возможно сосуществование жидких и твердых фаз. Разработанные оригинальные решения в создании системы автоматизации, сбора и обработки экспериментальных данных могут быть использованы для изучения кинетики фазовых превращений в различных конденсированных системах при низких и сверхнизких температурах.

Личный вклад соискателя. Все результаты, обобщенные в диссертационной работе, получены в соавторстве при непосредственном участии автора. Автор принимал активное участие на всех этапах научного исследования: в постановке задачи, настройке низкотемпературного экспериментального оборудования и проведении эксперимента, разработке и внедрении системы автоматизации эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов и написании статей. Автором самостоятельно созданы экспериментальные ячейки для ЯМР исследований твердого гелия. Соискателем впервые экспериментально обнаружено кинетическое явление – гистерезис на фазовой диаграмме твердого раствора ^3He в кристаллической решетке ^4He . Диссертантом лично установлено, что в закаленных образцах твердого гелия могут содержаться

метастабильные включения жидкой фазы, которые впоследствии переходят в твердое неупорядоченное состояние. Автором обнаружено, что в чистом ^4He реализуются как гомогенный, так и гетерогенный механизмы зародышеобразования, а в слабом твердом растворе ^3He в ^4He доминирует режим гетерогенного зародышеобразования. Диссертантом самостоятельно выполнены обработка и анализ основных экспериментальных данных и получено значение энергии активации для гомогенного и гетерогенного зародышеобразования. Полученные результаты докладывались автором на международных конференциях, школах молодых ученых и семинарах. Таким образом, личный вклад автора является определяющим.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работ докладывались на таких отечественных и международных научных конференциях:

- Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 20 – 23 травня, 2008, Харків, Україна;
- 7th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, July 31st -August 5th, 2008, Wroclaw, Poland;
- 25th International Conference on Low Temperature Physics, August 6–13, 2008, Amsterdam, The Netherlands;
- International Conference on Ultra Low Temperature Physics ULT 2008, August 13 – 17, 2008, London, UK;
- Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 1 – 5 червня, 2009, Харків, Україна;
- 35 Совещание по физике низких температур (НТ-35), 29 сентября – 2 октября, 2009, Черноголовка, Россия;
- International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2009, August 5–11, 2009, Evanston, USA;
- 1st International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 7–11, 2010, Kharkiv, Ukraine;

- International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2010, August 1–7, 2010, Grenoble, France;
- 8th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, July 26–31, 2010, Chernogolovka, Russia;
- International Conference «Cryoconference 2010», September 9 – 15, 2010, Kosice, Slovakia;
- 2nd International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 6–10, 2011, Kharkiv, Ukraine;
- 26th International Conference on Low Temperature Physics, August 10–17, 2011, Beijing, China;
- 3rd International Conference on Quantum Electrodynamics and Statistical Physics, QEDSP2011, August 29–September 02, 2011, Kharkov, Ukraine;
- International Conference on Ultra Low Temperature Physics ULT 2011, August 29 – September 2, 2011, Daejeon, Republic of Korea;
- 3rd International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», May 14–18, 2012, Kharkiv, Ukraine;
- 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, September 2–8, 2012, Odessa, Ukraine;
- International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2012, August 15–21, 2012, Lancaster, UK;
- 4th International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 3–7, 2013, Kharkiv, Ukraine;
- International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2013, August 1–6, 2013, Kunibiki Messe, Japan;
- Конференция с международным участием «VIII ВСЕРОССИЙСКИЙ СЕМИНАР ВУЗОВ ПО ТЕПЛОФИЗИКЕ И ЭНЕРГЕТИКЕ», 12–14 ноября, 2013, Екатеринбург, Россия;
- 5th International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 2–6, 2014, Kharkiv, Ukraine.

Публикации. Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 7 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах [9-15], и в 22 тезисах докладов на международных конференциях [16-37].

РАЗДЕЛ 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОМ ГЕЛИИ (ОБЗОР)

1.1 Фазовые P - T диаграммы слабых твердых растворов ^3He - ^4He

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 ^3He , так и ^4He (рис. 1.1) [38-42] имеет тройную точку, в которой наряду с жидкой, сосуществуют также объемно-центрированная (ОЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) фазы (в случае ^4He таких точек оказывается две), которые при определенных условиях могут претерпевать взаимную трансформацию. С увеличением давления при фиксированной температуре твердые изотопы гелия приобретают ГПУ структуру, которая при дальнейшем повышении давления переходит в гранецентрированную кубическую (ГЦК) фазу [43]. Такие же переходы наблюдаются и в твердых растворах ^3He - ^4He , однако здесь, наряду с упомянутыми решеточными превращениями, имеет место еще один переход первого рода — фазовое расслоение (твердофазный распад), обусловленное ограниченной растворимостью компонентов смеси ^3He - ^4He [43].

Фазовая P - T диаграмма растворов ^3He - ^4He весьма сложна и существенно видоизменяется при изменении соотношения концентраций изотопов ^3He и ^4He . Первые сведения о виде фазовой P - T диаграммы слабого раствора ^3He в ^4He в области существования ОЦК фазы были получены из звуковых экспериментов [44], посвященных изучению ОЦК-ГПУ перехода как в чистом ^4He , так и в растворах ^3He в ^4He . В работе [44] была построена фазовая диаграмма раствора 5.03 % ^3He в ^4He , которая показана на рис. 1.2.

Однако, авторами [44] не была отмечена область смеси ОЦК и ГПУ фаз, которая, согласно правилу фаз Гиббса, должна существовать в растворе, т.к. наличие изотопической примеси вносит дополнительную степень свободы в систему, что делает возможным наличие области сосуществования ОЦК и ГПУ фаз на фазовой P - T диаграмме растворов.

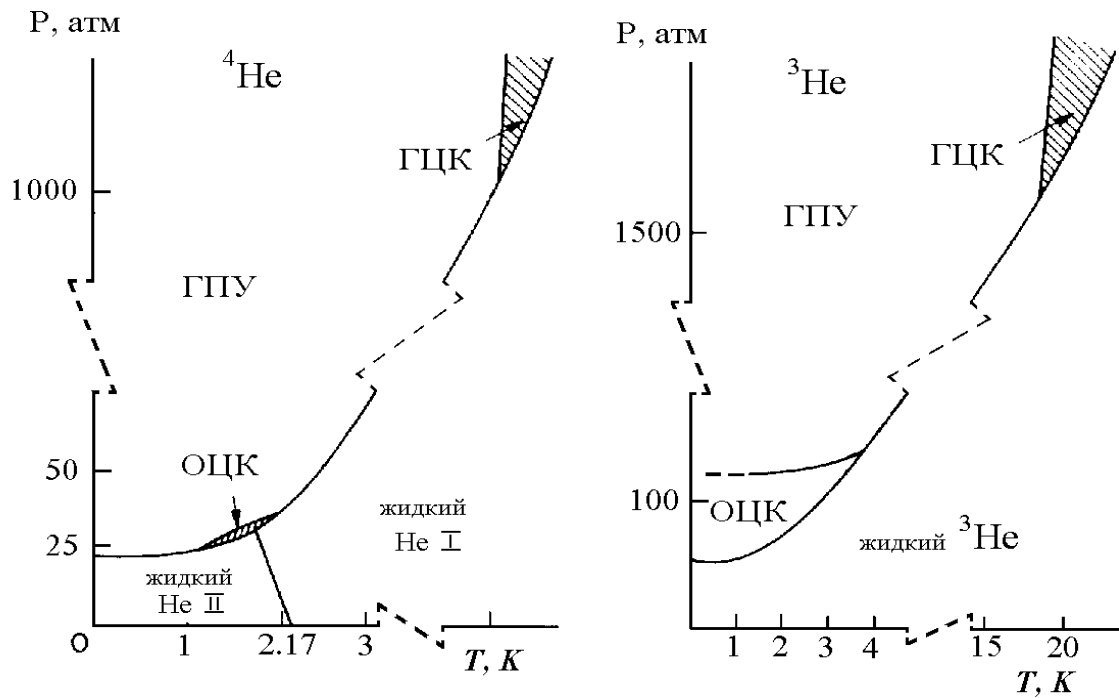


Рис.1.1. Схематическое представление фазовой P - T диаграммы чистых изотопов гелия ^3He и ^4He .

Удобным инструментом для получения сведений о концентрации примеси ^3He и фазовом составе образца, представляющего собой раствор изотопов гелия, является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Так, в 1970 г. в работе [45] при помощи ЯМР методики были построены фазовые P - T диаграммы слабых растворов ^3He - ^4He с концентрациями примеси ^3He 1.94 и 7.78, которые показаны на рис.1.3 и рис.1.4 соответственно.

Для построения фазовых диаграмм авторы, наряду с данными о давлении и температуре образца, также использовали полученные в процессе ЯМР измерений данные о величинах времен спин-решеточной T_1 и спин-

спиновой T_2 релаксации в различных фазах растворов. Таким образом, для растворов с вышеуказанными концентрациями были определены границы области смеси ОЦК и ГПУ фаз, а также кривая плавления-кристаллизации.

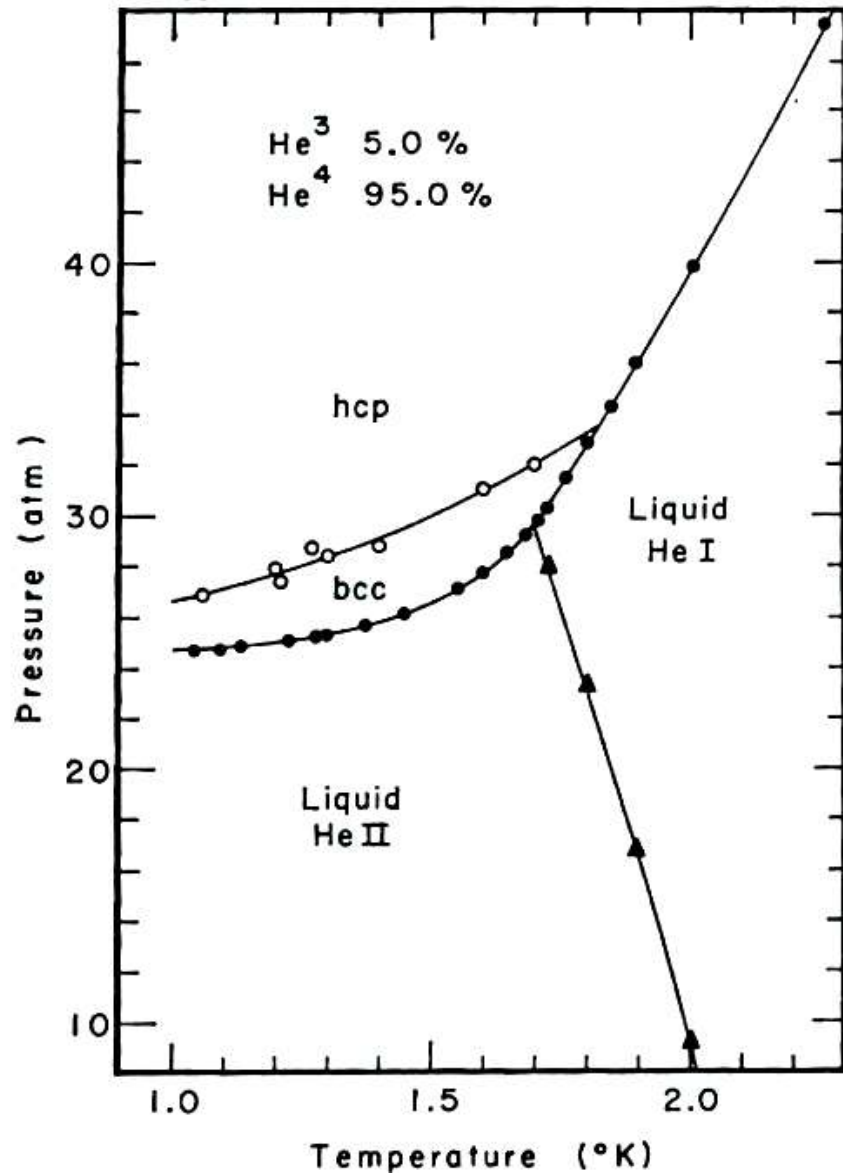


Рис.1.2 Фазовая диаграмма раствора 5.03% ^3He в 94.97% ^4He , построенная путем измерений скорости звука [44].

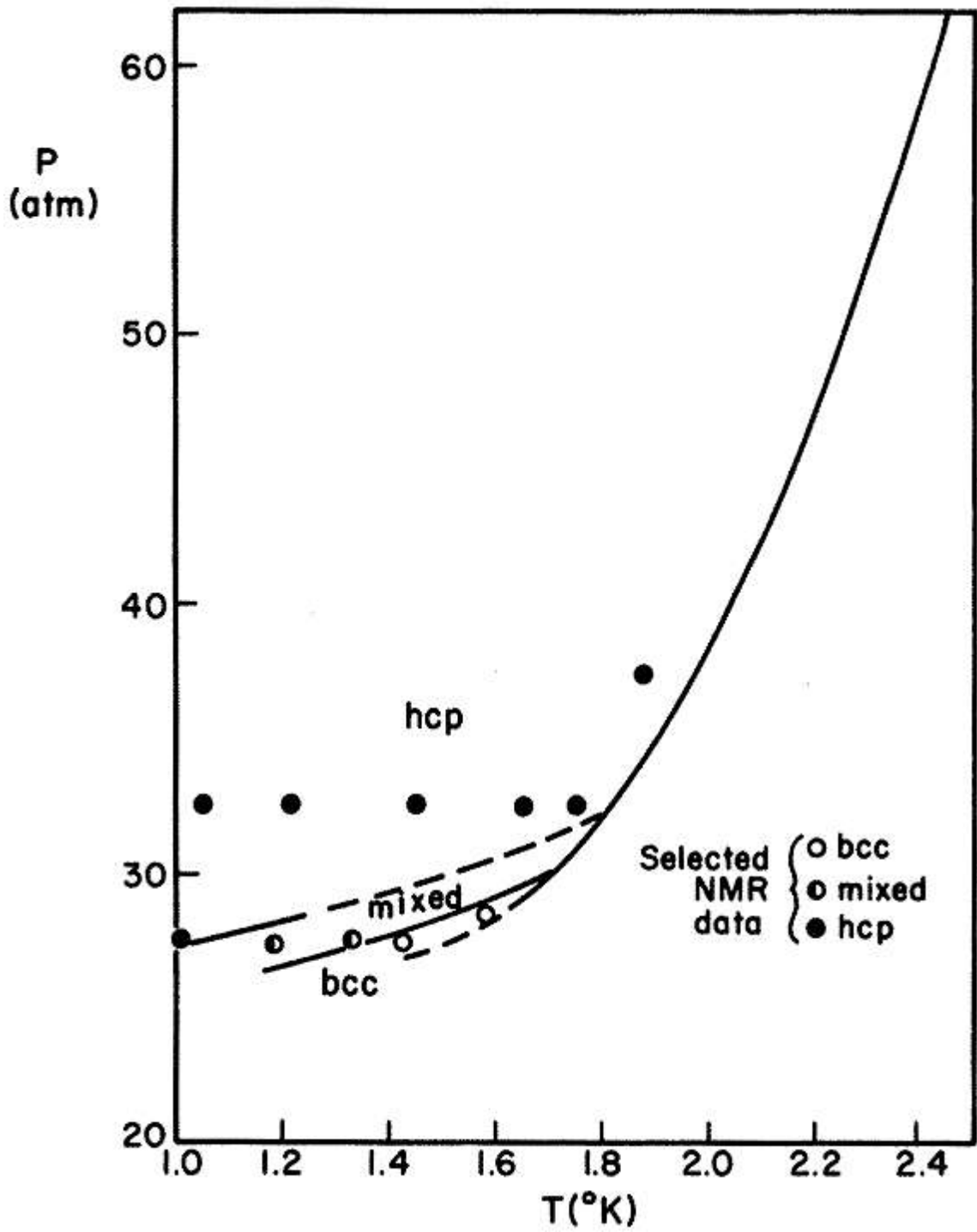


Рис.1.3 Фазовая диаграмма раствора ^3He - ^4He , содержащего 1.94% примесей ^3He [45].

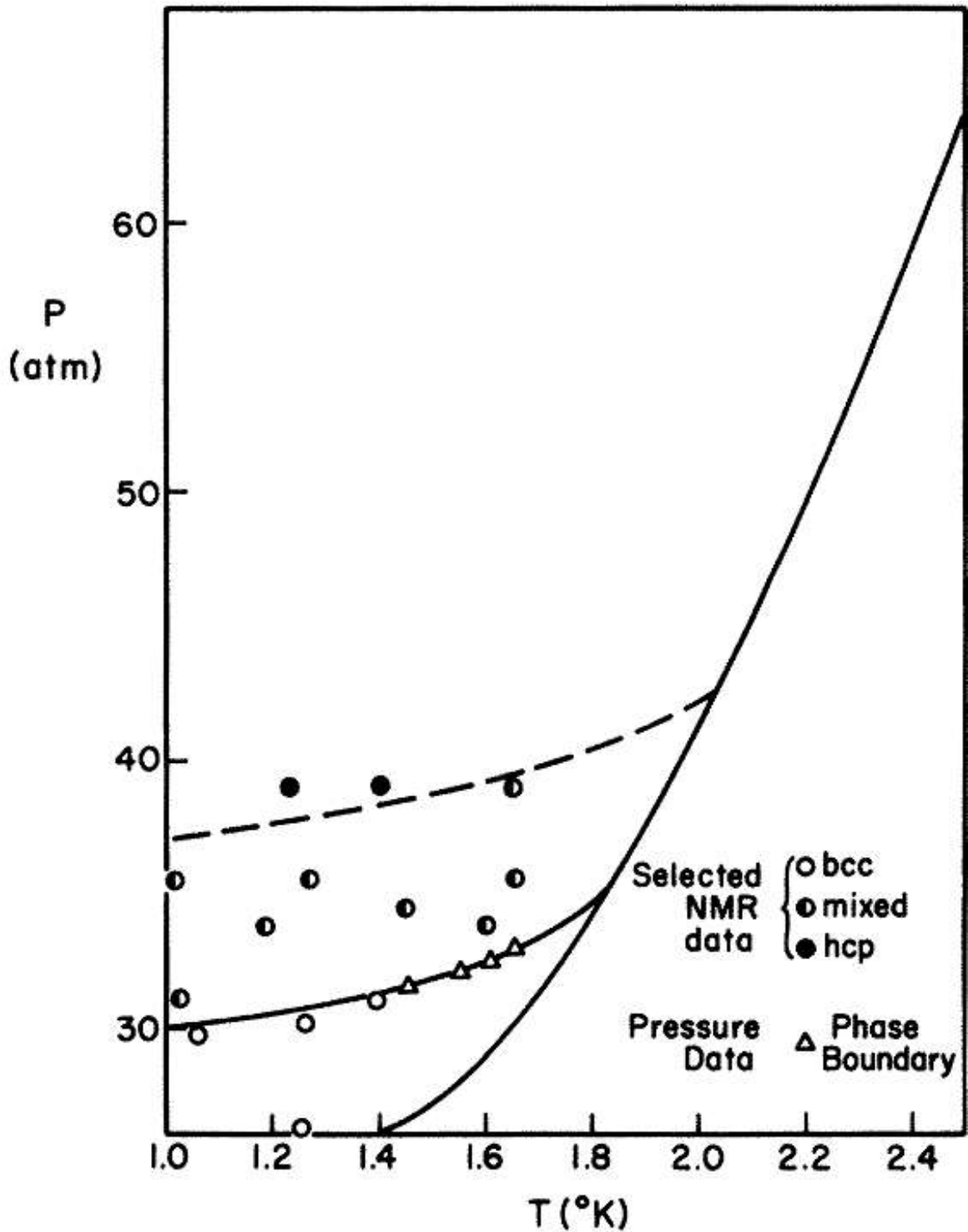


Рис.1.4 Фазовая диаграмма раствора ^3He - ^4He , содержащего 7.78% примесей ^3He [45]. Пунктирная линия – граница между областью смеси ОЦК и ГПУ фаз и чистой ГПУ фазой.

Из рис.1.3 и 1.4 также видно, что увеличение концентрации примесей ^3He ведет к уширению указанной области сосуществования ОЦК и ГПУ фаз.

Однако следует отметить, что точность измерения давления в работе [45] составляла 0.5 бар, что для образца с концентрацией 1.94 %, сравнимо с размерами самой области.

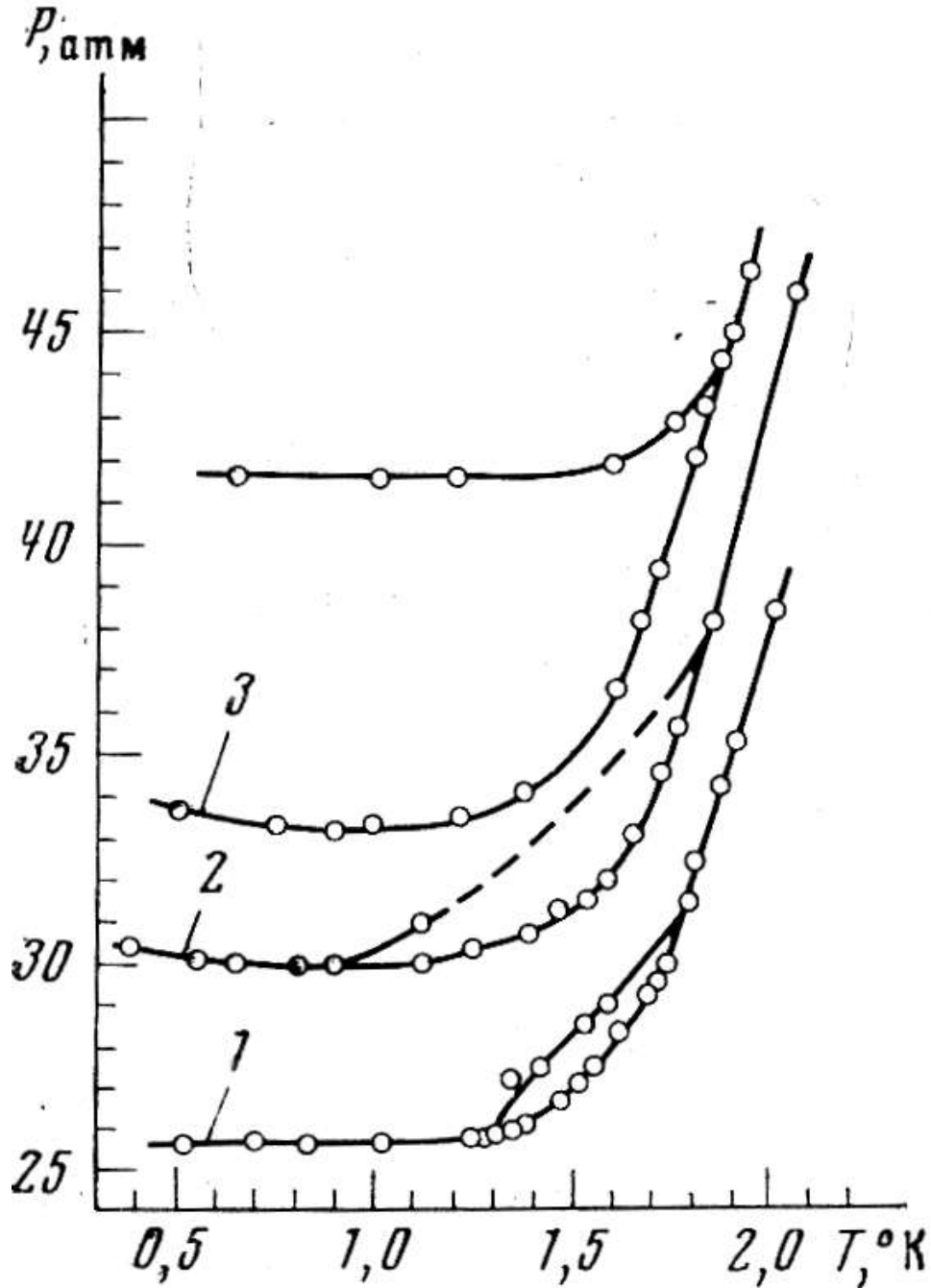


Рис.1.5 Фазовые диаграммы растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$: 1 – 0.75%, 2 – 2.17%, 3 – 6.3% ${}^3\text{He}$ [46].

Позднее, в работе [46] на основании данных о коэффициентах диффузии при ОЦК-ГПУ переходе, полученных при помощи ЯМР измерений, были построены фазовые диаграммы для слабых твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$, которые показаны на рис.1.5.

Как видно из рис. 1.5, авторами [46] были проведены довольно подробные исследования, демонстрирующие влияние концентрации ${}^3\text{He}$ (0.75, 2.17, и 6.3 %) на вид фазовых диаграмм в области $25 \text{ атм} < P < 47 \text{ атм}$ и $0.48 \text{ К} < T < 2 \text{ К}$. При этом, как и в работе [44], область смеси ОЦК и ГПУ фаз вообще не была построена, поскольку в условиях постоянства объема образца при блокировке капилляра, P - T диаграмма образца, полученная по показаниям термометра и датчика давления, совпадает с изохорами, соединяющими линии ликвидуса и солидуса в условиях сосуществования твердой и жидкой фаз, а в условиях сосуществования ОЦК и ГПУ фаз – проходящих через область равновесного сосуществования указанных фаз.

Это же замечание можно отнести ко всем данным, полученным в работах [44-46]. Отметим, что построение истинных фазовых диаграмм смесей изотопов гелия в условиях блокировки капилляра требует на порядок больших затрат времени эксперимента. Возможно, что это – одна из основных причин, по которой подробные данные о фазовых диаграммах смесей с малым (~ 1 %) содержанием ${}^3\text{He}$ отсутствуют в доступной литературе.

1.2 Зародышеобразование при фазовых превращениях в твердом гелии.

Известно, что процесс фазового перехода первого рода проходит в три этапа. На первом этапе происходит образование устойчивых зародышей новой фазы, на втором этапе происходит рост отдельных зародышей, а третьим этапом является их коалесценция, то есть слияние отдельных областей в сплошной образец новой фазы. 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 термофлуктуационным 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, [47 - 50]). Было установлено, что при зародышеобразовании в жидких и газообразных системах могут реализоваться оба механизма. Вопросы относительно механизмов нуклеации твердого гелия из передавленной жидкости являются также подробно изученными [51, 52].

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 [48]. Специфика твердого гелия заключается в том, что он не содержит никаких посторонних примесей, кроме собственных изотопов, а существующие методики позволяют выращивать высококачественные кристаллы гелия с минимумом структурных дефектов. Более того, при выращивании под давлением из кристалла будут уходить краевые дислокации и вакансии за счет градиента давления.

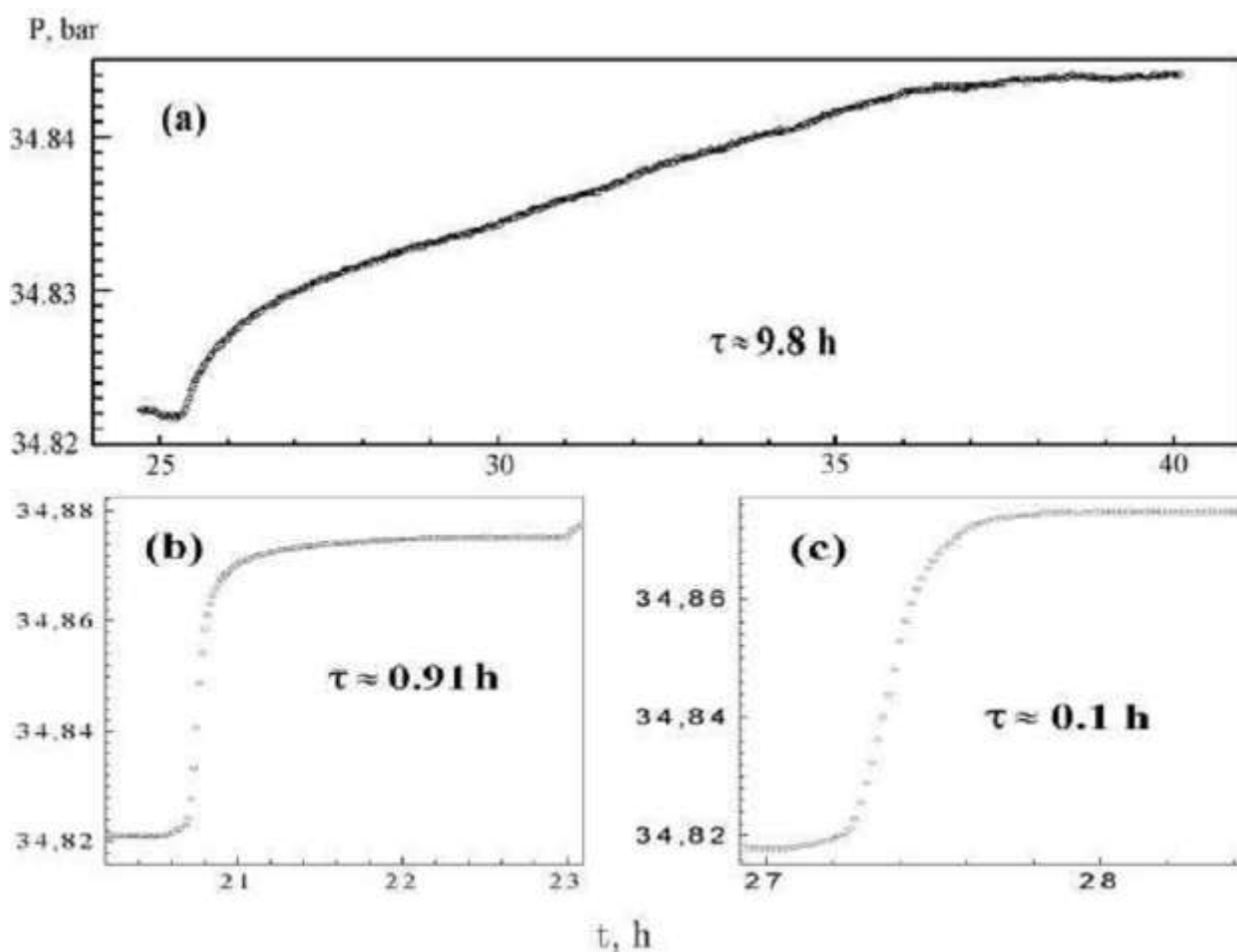


Рис.1.6 Типичные данные по кинетике фазового расслоения при различных T_f : (a) 176 мК, (b) 165 мК, (c) 150 мК [53].

Указанные обстоятельства дали основания полагать, что в кристаллах гелия может реализовываться гомогенное зародышеобразование. Так, в работах [53,54] было показано, что данные по кинетике низкотемпературного фазового расслоения для высококачественных кристаллов твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ можно описать в рамках теории гомогенной нуклеации. Авторы работы [53], изучая кинетику фазового расслоения твердого раствора 2% ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ при различных величинах переохлаждения (рис.1.6) методом прецизионного измерения давления, обнаружили, что изменение давления со временем можно описать экспоненциальной функцией. При этом в случае малых переохлаждений характерная постоянная времени затухания экспоненты τ не зависит от конечной температуры T_f , соответствующей равновесной концентрации, и составляет примерно 10 часов, что, по мнению

авторов [53], является результатом гетерогенного зародышеобразования. Было обнаружено, что в узком интервале T_f величина τ значительно уменьшалась, а при больших переохлаждениях τ вновь переставало зависеть от конечной температуры. Такое поведение укладывалось в рамки теоретического описания кинетики фазового распада при гомогенной нуклеации. В результате сравнения полученных данных с современной теорией гомогенного зародышеобразования авторами [53] было получено значение коэффициента межфазного поверхностного натяжения σ , одного из основных параметров теории гомогенного зародышеобразования. Таким образом, коэффициент межфазного поверхностного натяжения σ , между ОЦК ^3He и ГПУ фазами ^4He был равен: $\sigma = 5.8 \cdot 10^{-6}$ Дж/м².

Позднее, в работе [54] при помощи независимых методик: ЯМР и измерения давления был подтвержден вывод, сделанный в работе [53] о возможности гомогенной нуклеации при фазовом расслоении слабого твердого раствора ^3He - ^4He . Авторы [54] показали, что условия гомогенного зародышеобразования могут реализовываться в высококачественных кристаллах, которые выращивались при постоянном давлении. Результаты экспериментов в этом случае, обладали хорошей воспроизводимостью. При этом значение коэффициента межфазного поверхностного натяжения σ , которое было определено из двух независимых экспериментов (в одном эксперименте измеряли характерные времена фазового расслоения, а во втором – ограниченную диффузию), составило $\sigma = 1.27 \cdot 10^{-6}$ Дж/м².

Что же касается чистого твердого ^4He , то специфичные особенности кинетики структурного ОЦК-ГПУ перехода в нем были замечены еще в экспериментах [55-61]. Это, прежде всего, обнаруженная в [56-60] асимметрия ОЦК-ГПУ перехода, а также образование переохлажденной ОЦК фазы [58, 61]. При этом эксперименты проводились в основном на кривой плавления. Легкость образования переохлажденной из He II ОЦК фазы при повышении давления была объяснена в работе [55] на основе анализа процессов зародышеобразования. В связи с тем, что межфазное

поверхностное натяжение для системы ОЦК-He II на ~25% меньше, чем для системы ГПУ-He II, величина энергетического барьера, который должен быть преодолен при образовании новой фазы, для ОЦК фазы заметно ниже, чем для ГПУ при том же давлении. Это и приводит к более легкому образованию ОЦК фазы и к асимметрии ОЦК-ГПУ перехода на кривой плавления. Подробное исследование процессов зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в ^4He вдали от кривой плавления было проведено в работе [62]. Полученные в ней данные позволили впервые построить линию достижимых переохлаждений, которая показана на рис.1.7 и сопоставить ее с расчетом в рамках теории гомогенного зародышеобразования.

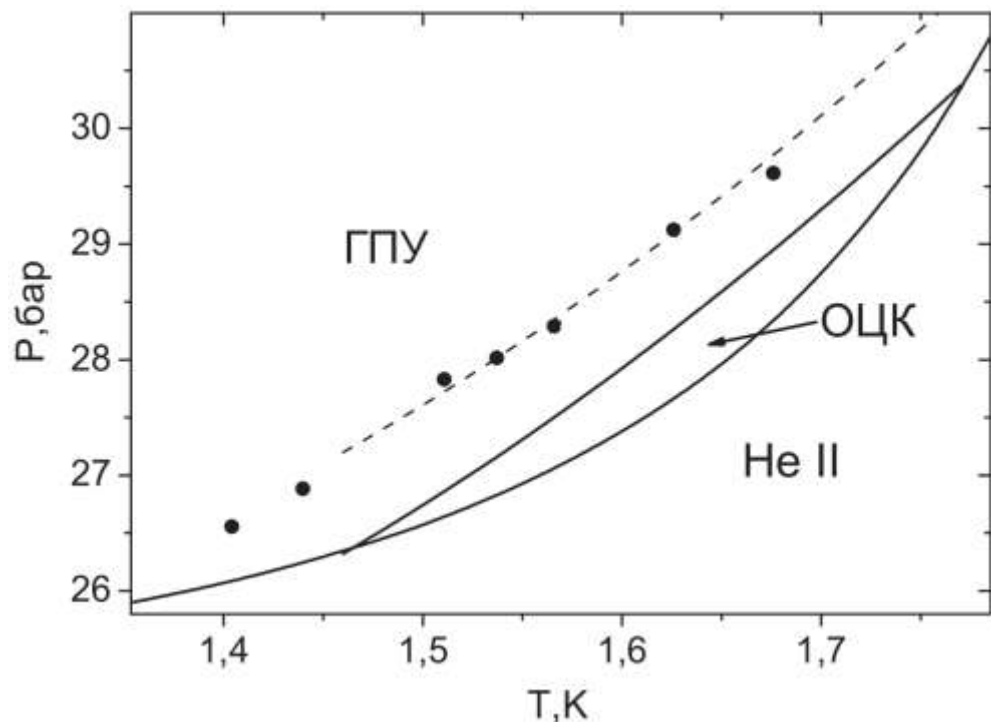


Рис.1.7 Фазовая P - T - диаграмма ^4He в области ОЦК-ГПУ перехода [62]. Точки – экспериментальные данные по максимально достижимым переохлаждениям ОЦК фазы в эксперименте. Штриховая линия – линия достижимого переохлаждения ОЦК фазы, рассчитанная по формуле 1.4.

Штриховая линия, показанная на рис.1.7, отображает рассчитанные в [62] значения передавливания ΔP для всей области молярных объемов ОЦК

фазы. Единственным подгоночным параметром служил коэффициент поверхностного натяжения между ОЦК и ГПУ фазой σ_{HB} , который получился равным $\sigma_{HB} = 3.7 \cdot 10^{-3}$ эрг/см². Из рис.1.7 видно, что полученная зависимость хорошо описывает экспериментальные данные по достижимым переохлаждениям ОЦК фазы, и, по мнению авторов [62], свидетельствует в пользу гомогенного зародышеобразования в рассмотренных условиях.

Во время охлаждения ОЦК фазы от линии равновесного ОЦК-ГПУ перехода начинают создаваться условия для образования закритических ГПУ зародышей. Такой начальный процесс ОЦК-ГПУ перехода характеризуется средним временем ожидания зародыша (или временем жизни метастабильной фазы) τ , которое связано с частотой зародышеобразования J следующим соотношением [63, 64]:

$$J = \frac{1}{\tau \cdot V}, \quad (1.1)$$

где V – объем исследуемой системы.

В рамках теории гомогенной нуклеации частота J определяется разностью свободных энергий Гиббса ΔG между начальным состоянием системы (которому, в данном случае, соответствует метастабильная ОЦК фаза) и состоянием, при котором формируется критический ГПУ-зародыш, а также коэффициентом межфазного поверхностного натяжения σ_{HB} [63, 64]:

$$J = N_0 \omega \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{HB}^3 V_{ОЦК}^2}{3k_B T (\Delta G)^2}\right), \quad (1.2)$$

где N_0 – концентрация потенциальных центров зародышеобразования, ω – частота гетерофазных флуктуаций.

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

$$\Delta G = (V_{\text{ОЦК}} - V_{\text{ГПУ}})\Delta P, \quad (1.3)$$

где $V_{\text{ГПУ}}$ и $V_{\text{ОЦК}}$ – молярные объемы ГПУ и ОЦК фаз, соответственно.

Таким образом, для нахождения разности давления ΔP между метастабильной ОЦК фазой и равновесным давлением на ОЦК-ГПУ линии фазовой диаграммы авторами [62] были использованы выражения (1.1) - (1.3) и получено следующее выражение:

$$\Delta P = \sqrt{\frac{16\pi}{3k_B T} \cdot \frac{\sigma_{\text{НВ}}^3 V_{\text{ОЦК}}^2}{\ln(N_0 \omega \Delta t V) (V_{\text{ОЦК}} - V_{\text{ГПУ}})^2}} \quad (1.4)$$

Авторами [62] также была построена зависимость частоты нуклеации J от разности давлений ΔP для одного образца с $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$, которая показана на рис 1.8

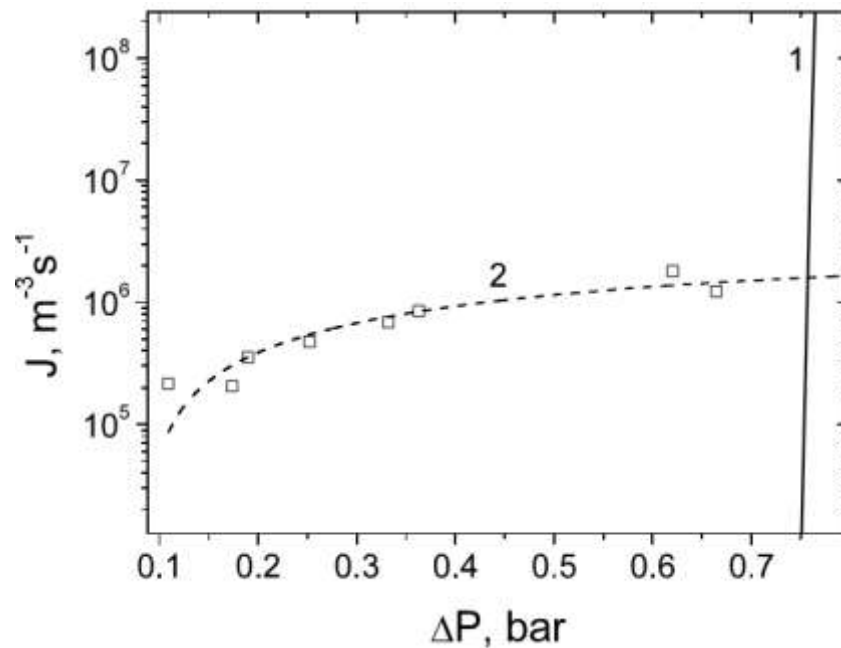


Рис.1.8 Зависимость частоты зародышеобразования от избыточного давления для ОЦК-ГПУ перехода в ${}^4\text{He}$ [62]: линия 1 – расчет по (1.1) с учетом (1.3) и (1.4); линия 2 – аппроксимация экспериментальных данных (\square), пересчитанных из измеренных при постоянных условиях значений τ по (1.2).

Зависимость значений частоты зародышеобразования J от величины избыточного давления ΔP для одного образца с $V_m=21 \text{ см}^3/\text{моль}$ приведены на рис.1.8. Здесь величины J были получены из данных о времени жизни τ в соответствии с (1.1). Данные для малых ΔP (линия 2 на рис.1.8), как отмечают авторы, являются менее надежными и могут быть использованы лишь для сравнения по порядку величины. Линия 1, показанная на рис.1.8, соответствует расчету, проведенному авторами в рамках теории гомогенной нуклеации по формулам (1.2) и (1.3) с использованием полученного в результате подгонки значения σ_{HV} . Проведя анализ зависимостей, показанных на рис.1.8, авторы [62] делают вывод о том, что механизмы гетерогенной нуклеации на кристаллических дефектах доминируют в случае малых ΔP , в то время как процессы гомогенной нуклеации становятся определяющими в случае больших значений ΔP , приближающихся по величине к линии максимальных перенасыщений (переохлаждений). Однако, следует отметить, что в работе [62] не были получены экспериментальные данные по значениям J для случая больших перенасыщений (см. рис.1.8).

Авторами [62] было отмечено, что обратный ГПУ-ОЦК переход всегда происходил без перегрева. По-видимому, это было связано с «остатками» ОЦК фазы в ГПУ кристалле, т.к. ГПУ кристалл в условиях рассматриваемого эксперимента было невозможно получить без ОЦК-предыстории. Возможная причина асимметрии ОЦК-ГПУ перехода вдали от кривой плавления обсуждается в работе [65].

1.3 Методы и результаты экспериментального исследования метастабильных жидких включений в кристаллах гелия

1.3.1 ЯМР исследования

Первые исследования на микроскопическом уровне жидкоподобных включений, образованных вследствие ОЦК-ГПУ перехода в слабом твердом

растворе ^3He - ^4He были проведены во ФТИНТ НАНУ с использованием метода импульсного ЯМР, который позволил четко идентифицировать вклады, вносимые в ЯМР сигнал от всех сосуществующих в образце фаз [66, 67]. Авторами этих работ исследовались диффузионные процессы в твердом растворе с концентрацией 1.05% ^3He в ^4He . Исследования диффузионных процессов проводились как на линии фазового равновесия ОЦК/ГПУ [66], так и в тройных точках на кривой плавления [67]. В обоих случаях, помимо вкладов от равновесных фаз, авторы наблюдали вклад в амплитуду спинового эха от дополнительного диффузионного процесса. Так, в работе [66] наблюдался дополнительный вклад от быстрого диффузионного процесса, характеризующегося аномально высоким значением коэффициента диффузии (см.рис.1.9), сравнимым по величине с коэффициентом диффузии в жидком гелии.

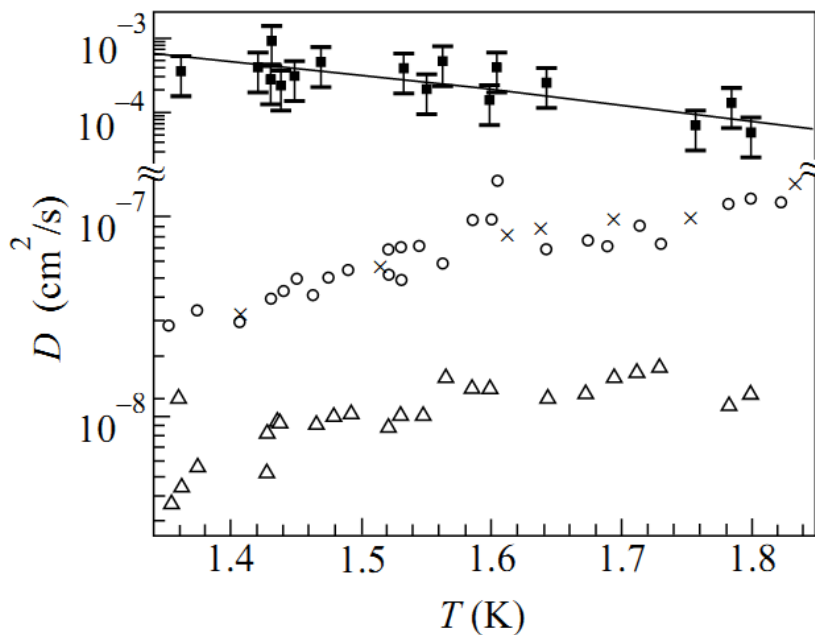


Рис.1.9 Температурная зависимость коэффициентов диффузии в различных сосуществующих фазах твердого раствора 1% ^3He в ^4He . Δ - ГПУ фаза; \circ - ОЦК фаза; \blacksquare - дополнительный диффузионный процесс [66]; \times - ОЦК фаза [46]; сплошная линия - температурная зависимость коэффициента спиновой диффузии в объемной жидкости при давлении 19 атм [69].

Также была обнаружена зависимость коэффициента диффузии дополнительного процесса от промежутка времени τ между зондирующими ЯМР импульсами (см.рис.1.10), что указывало на пространственно ограниченный характер диффузии. Авторами было выдвинуто предположение о возможном образовании жидких капель при ОЦК-ГПУ переходе. Отметим, что единственным из известных к тому времени случаев образования капель жидкости, заключенных в матрице твердого гелия вдали от кривой плавления-кристаллизации, было фазовое расслоение. Так, в работе [68] в расслоившемся твердом растворе 1% ^3He в ^4He с помощью ЯМР методики были измерены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в жидких каплях ^3He , находящихся в ГПУ матрице ^4He .

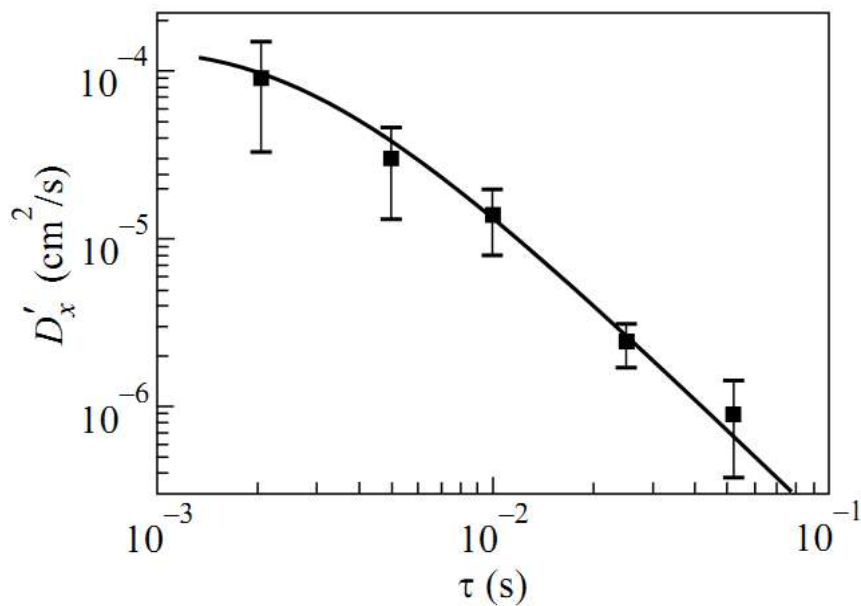


Рис. 1.10 Зависимость измеренного эффективного коэффициента диффузии, характеризующего дополнительный диффузионный процесс, от времени между ЯМР импульсами при $T = 1.6 \text{ K}$, $P = 29.9 \text{ K}$ [66].

В работе [67] в тройных точках фазовой диаграммы, когда в условиях термодинамического равновесия находятся ОЦК и ГПУ фазы, а также массивная жидкость, был обнаружен новый дополнительный диффузионный процесс. Этот процесс, как и в [66], имел пространственно ограниченный

характер, с характерным размером ограничения ~ 20 мкм. Полученные данные о коэффициентах диффузии показаны на рис.1.11. Значение коэффициента диффузии нового процесса составляло порядка $D \sim 10^{-4}$, а весовой множитель варьировался в пределах 3 - 10%. Как и в работе [66], появление дополнительного пространственно ограниченного диффузионного процесса авторы объясняют образованием жидких капель, заключенных в матрицу твердого гелия или квазидвумерных приграничных областей на границе ОЦК и ГПУ фаз. Следует отметить, что в работах [66, 67] не производился отжиг образцов, что, принимая во внимание использованную авторами методику выращивания кристалла, указывает на плохое качество образцов.

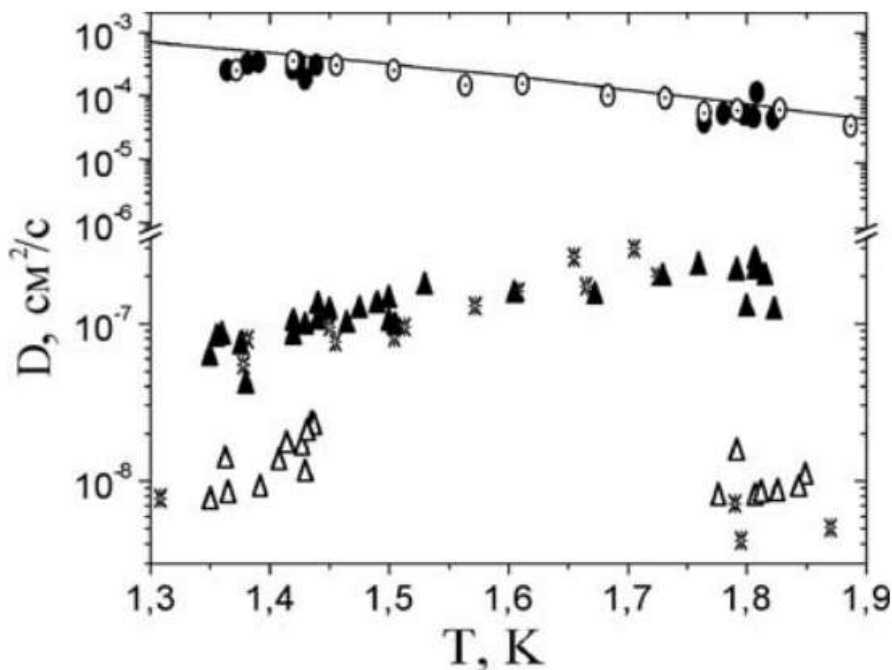


Рис.1.11 Температурная зависимость коэффициентов диффузии в различных фазах на кривой плавления 1% раствора ^3He в ^4He . Δ - ГПУ фаза; \blacktriangle - ОЦК фаза; \circ - массивная жидкость; \bullet - дополнительный диффузионный процесс [67]; \ast - ОЦК и ГПУ фазы [70]; сплошная линия - температурная зависимость коэффициента спиновой диффузии в объемной жидкости при давлении 19 атм [69].

1.3.2 Влияние качества кристалла и отжига

Исследование влияния качества выращиваемых кристаллов чистого ^4He на фазовый ОЦК-ГПУ переход проводилось методом прецизионной барометрии в работе [71]. Кристаллы выращивались блокировкой капилляра заполнения ячейки. В одном случае измерения проводились на свежера выращенных образцах в области ОЦК-ГПУ перехода. Такие кристаллы были плохого качества, т.к. они не были подвергнуты предварительному отжигу. Во втором случае исследовались образцы, прошедшие предварительный отжиг. На рис.1.12 показаны типичные данные относительно поведения давления свежера выращенных образцов в области ОЦК-ГПУ перехода при ступенчатом отогреве.

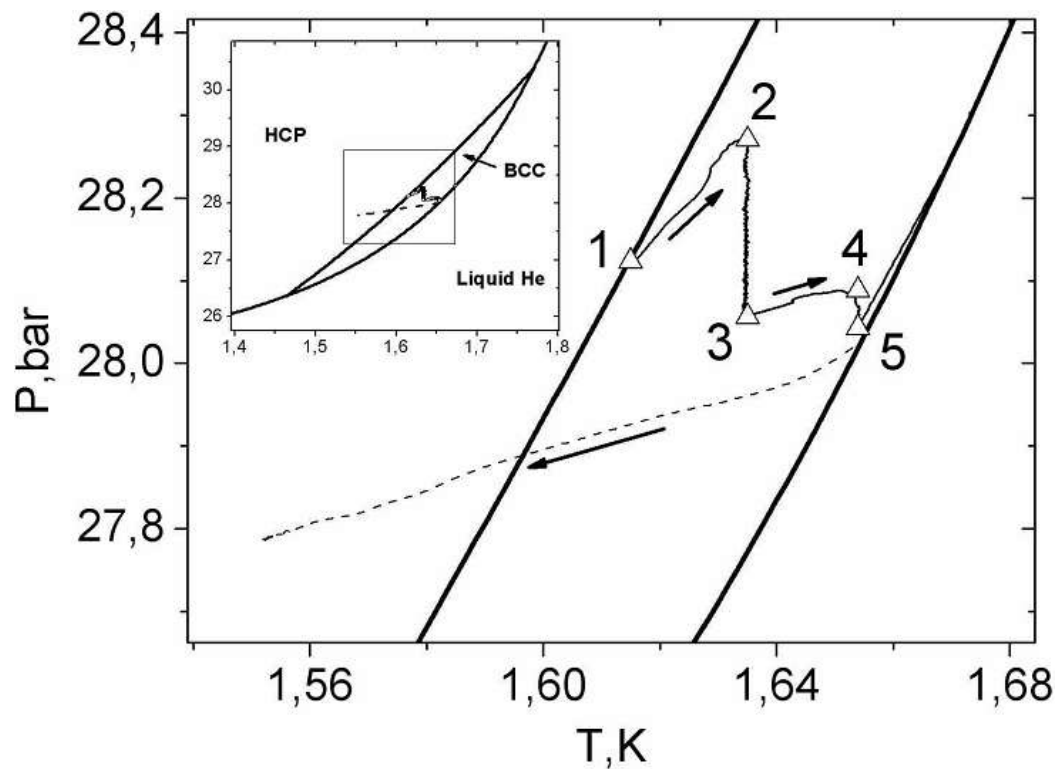


Рис. 1.12 Изменение давления при ступенчатом отогреве кристалла плохого качества [34]. Δ – равновесные значения P и T при отогреве; штриховая линия – изохора охлаждения ОЦК фазы после отжига. Стрелки указывают на направление изменения температуры.

На рис.1.12 хорошо видно, что после отогрева от ОЦК-ГПУ линии из точки 1 в точку 2, где ГПУ фаза исчезает, наблюдается падение давления (из точки 2 в точку 3) при постоянной температуре. Проведенные оценки показали, что уменьшение давления на величину $\sim 0,2$ бар (см.рис.1.12) в образце с молярным объёмом $21,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ при температуре $1,63 \text{ К}$ может быть вызвано кристаллизацией жидкости, составляющей 1% от всего объёма образца. Дальнейший отогрев образца из точки 3 в точку 4 инициировал начало эффективного отжига образца, за счет чего вновь наблюдалось падение давления из точки 4 в точку 5 при условиях постоянства температуры. В случае с хорошо отожженными качественными образцами падения давления при их ступенчатом нагреве не наблюдалось. Отметим, что значительная релаксация давления при отжиге в свежевыращенном кристалле ^4He наблюдалась также и авторами работы [6], посвященной исследованию твердого гелия в области «суперсолид» методом прецизионного измерения давления. Разность давлений до и после отжига составляла ~ 2 бар, что по оценкам авторов могло соответствовать кристаллизации примерно 5% жидкости от всего объема образца.

1.3.3 Оптическое наблюдение жидких капель в кристаллах гелия

Возможность образования жидких капель в гелии при ОЦК-ГПУ переходе была наглядно продемонстрирована в оптических экспериментах [5]. На рис.1.13 на серии снимков показан процесс роста кристалла ^4He с использованием методики блокировки капилляра заполнения. Процесс кристаллизации осуществлялся путем охлаждения вдоль кривой плавления с прохождением через верхнюю и нижнюю тройные точки. На снимке (а) показано начало кристаллизации, происходящей из нормальной жидкости на дне ячейки при температуре $2,19 \text{ К}$. Затем происходит медленный рост ГПУ

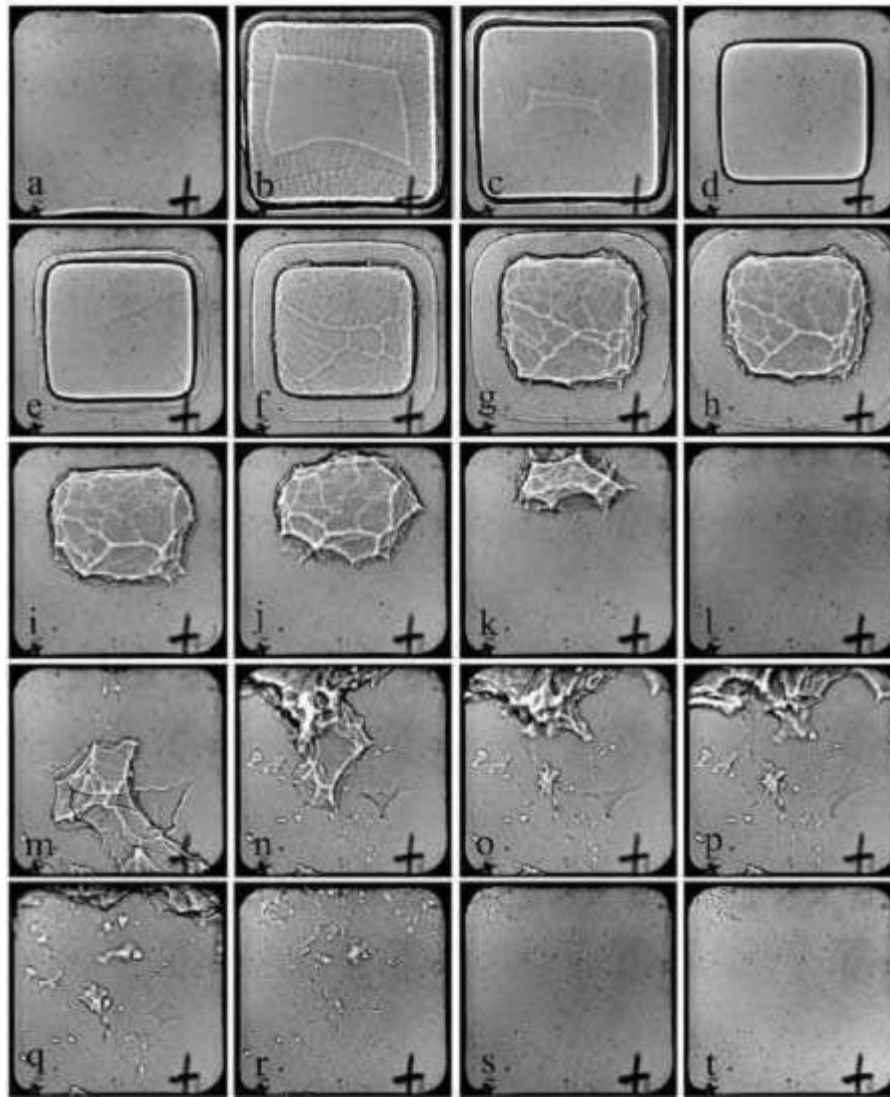


Рис.1.13 Выращивание кристалла гелия методом блокировки капилляра [5].

фазы во время охлаждения (b - d). Далее, на границе ГПУ фазы с жидкостью начинает образовываться ОЦК фаза и происходит ГПУ-ОЦК переход (e - h). Между снимками (f) и (g) происходит переход жидкого гелия из нормального в сверхтекучее состояние. На снимке (i) при 1.70 К ГПУ фаза полностью переходит в ОЦК, после чего ОЦК фаза начинает расти внутрь области массивной сверхтекучей жидкости (j - k) до тех пор, пока полностью не заполняет ячейку (l). При температуре 1,46 К начинается превращение ОЦК фазы в ГПУ фазу, которое сопровождается внезапным появлением капель жидкого гелия на дне ячейки (m), которые за несколько десятков секунд

всплывают к верху ячейки (n - p). При дальнейшем охлаждении до 1 К ещё продолжается рост ГПУ фазы, в то время как капли жидкого гелия уменьшаются в размерах (q - s). При дальнейшем понижении температуры вплоть до 35 мК в течение 15 часов в ГПУ кристалле все еще наблюдалось наличие жидкостных включений.

Известно, что жидкие капли в твердом гелии могут образовываться не только в процессе ОЦК-ГПУ перехода. Так, в работе [72] наблюдалось образование пузырьков жидкости в ОЦК кристалле. Изучаемая система представляла собой твердый раствор 9.2% ^3He - ^4He . Авторы [72] исследовали оптическим методом ОЦК фазу, находящуюся в равновесии с жидкостью на кривой плавления – кристаллизации. При охлаждении образца от 1 К до 0.9 К они наблюдали образование пузырьков жидкого гелия (см. рис.1.14), которые проходили сквозь ОЦК фазу и аннигилировали на границе раздела кристалла и равновесной жидкости.

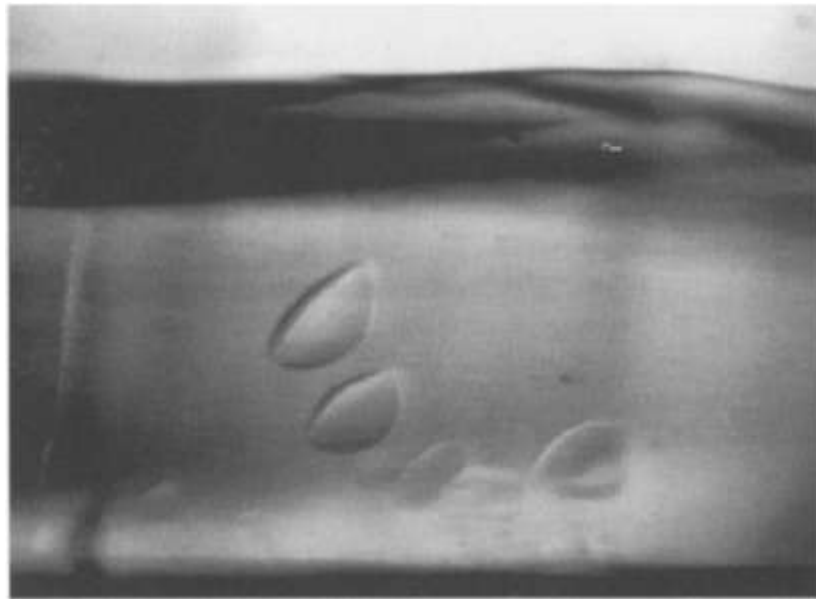


Рис.1.14 Образование пузырьков жидкости в кристалле 9.2% ^3He - ^4He во время охлаждения от 1К до 0.9К [72].

Указанный процесс, по словам авторов, напоминал «вскипание воды», и был связан с сегрегацией атомов ^3He , из которых и образовывались пузырьки жидкости во время охлаждения.

Образование пузырьков жидкости в твердом гелии также может быть вызвано при помощи звуковой волны. Так, в работе [73] формирование таких пузырьков в твердом ^4He инициировалось посредством возбуждения в ячейке стоячих звуковых волн. Эксперименты проводились в оптическом криостате на кривой плавления – кристаллизации и условно разделялись на два типа.

Первый тип экспериментов проводился в области высоких температур, когда образец представлял собой систему из ОЦК фазы и сверхтекучей жидкости, а второй проводился в области низких температур, когда в равновесии находились ГПУ кристалл и сверхтекучий гелий. В ячейке с образцом возбуждался звуковой импульс, после которого непосредственно на волновом возбудителе образовывался пузырек жидкого гелия, который впоследствии постепенно всплывал внутри твердого гелия в силу разницы плотностей твердого и жидкого гелия и аннигилировал, достигнув границы раздела между сверхтекучей жидкостью и кристаллом. Размер пузырьков строго зависел от мощности и длительности звукового импульса.

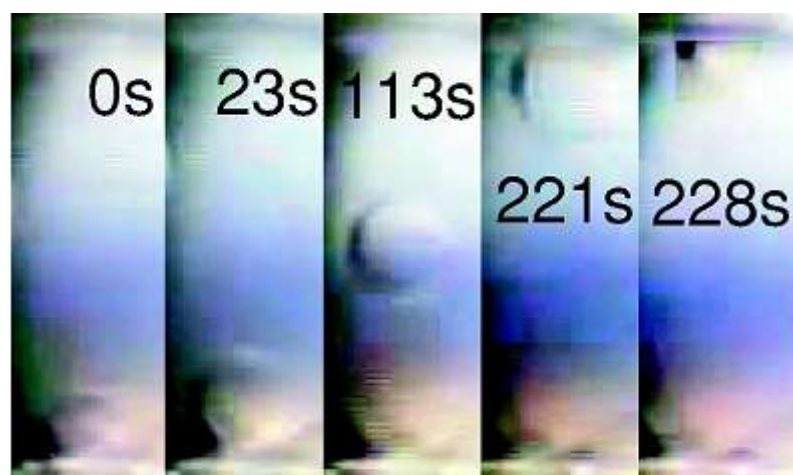


Рис.1.15 Образование и дальнейшая эволюция пузырьков жидкости сферической формы в ОЦК кристалле гелия [73].

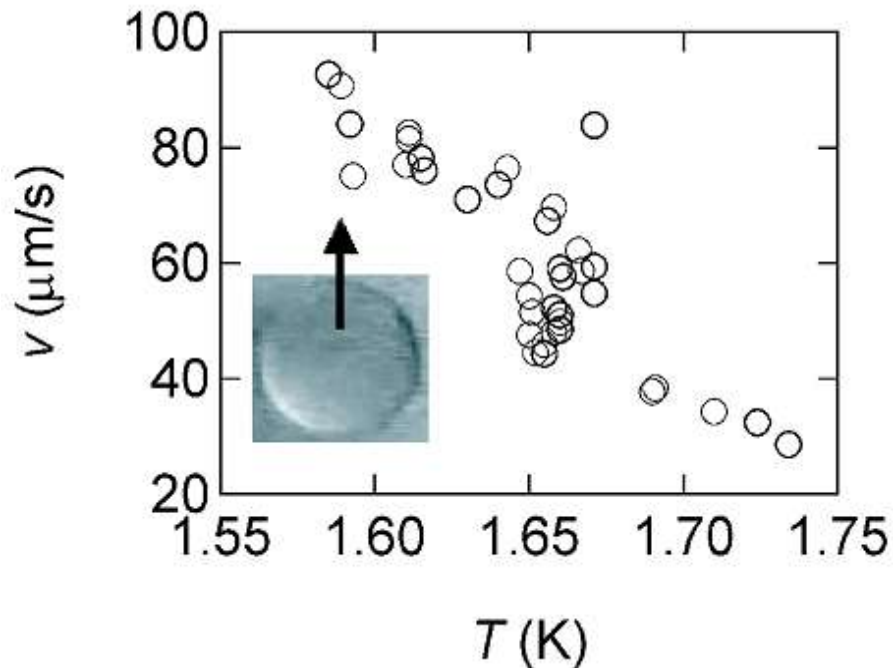


Рис.1.16 Температурная зависимость скорости пузырьков жидкости диаметром 2.7 ± 0.3 мм в ОЦК фазе [73]. На вставке показано увеличенное изображение пузырька, а стрелка показывает направление его движения.

На рис.1.15 на серии последовательных снимков показан описанный процесс для случая высоких температур, когда пузырек зарождается внутри ОЦК фазы. Видно, что пузырек имеет сферическую форму, и, зародившись на дне ячейки, всплывает к границе раздела сквозь ОЦК кристалл строго в вертикальном направлении. Морфология и динамика пузырька были достаточно изотропны и не зависели от ориентации ОЦК матрицы. Проведенный авторами работы [73] анализ серий снимков различных пузырьков позволил получить показанную на рис.1.16 зависимость скорости всплытия пузырька от температуры. Видно, что при низких температурах скорость всплытия пузырьков увеличивается. Заметный разброс данных на рис.1.16 обусловлен наличием распределения по размерам пузырьков, - пузырьки большего размера всплывают быстрее.

При низких температурах, когда твердый образец состоял из ГПУ фазы, форма и динамика сверхтекучих пузырьков существенно отличались от рассмотренного выше случая. На рис.1.17 видно что форма пузырька существенно отклонялась от сферической, что обусловлено началом появления выделенных направлений (огранки) пузырька как зародыша новой фазы. В верхней части появилось c - направление, параллельно которому пузырек всплывает к границе раздела. Видно, что нижняя часть пузырька, в отличие от верхней, имеет бóльшую кривизну поверхности.

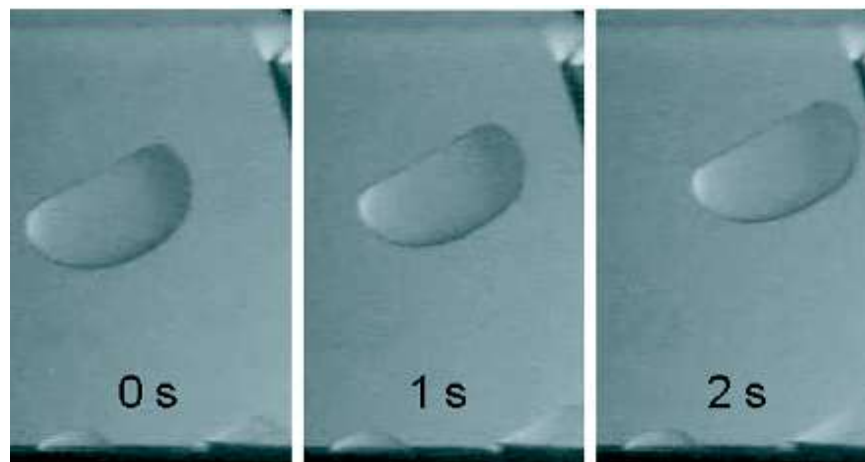


Рис.1.17 Движение пузырьков жидкости и начало их огранки в ГПУ кристалле гелия при температуре 0.96 К [73].

На зависимости $v(T)$, показанной на рис.1.18, хорошо видно, что при $T=0.9$ К скорость пузырьков заметно снижется. Такое поведение вызвано появлением выделенного направления (a - плоскости) на границе пузырька и ГПУ матрицы. Морфология и динамика пузырька в данном случае демонстрируют высокую степень анизотропии и подверженность влиянию статических (поверхностной жесткости) и динамических (сопротивление росту кристалла) свойств ГПУ кристалла, внутри которого образовался пузырек.

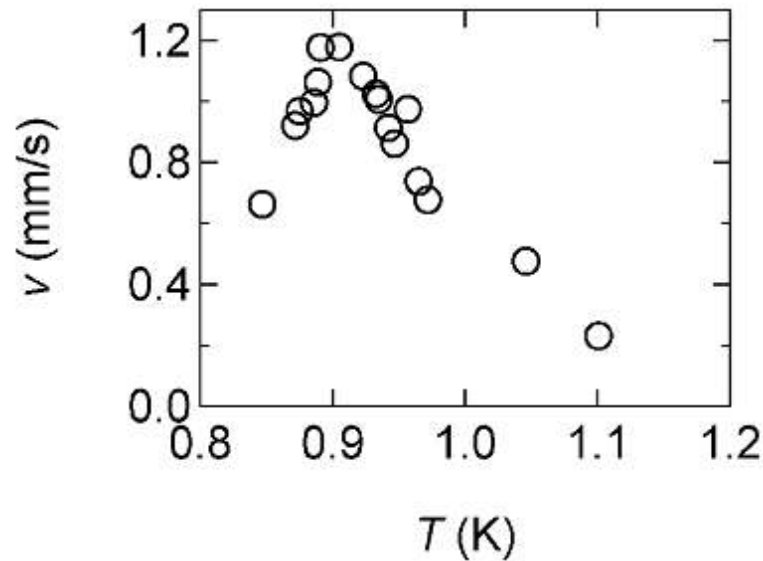


Рис.1.18 Температурная зависимость скорости пузырьков жидкости диаметром 3.4 ± 0.3 мм в ГПУ фазе [73]. При температуре ниже 0.9 К снижение скорости происходит благодаря возникновению плоскости а.

1.3.4 Акустические эксперименты

Образование жидких капель в твердом ^4He при ОЦК-ГПУ переходе также было зарегистрировано в ходе акустических экспериментов [74]. Было обнаружено, что при охлаждении через нижнюю тройную точку фазовой диаграммы ^4He амплитуда прошедшей волны первого звука возрастала на порядок, о чем свидетельствует четкий пик при $T \approx 1.41$ К на зависимости напряжения сигнала на приемнике от температуры (см.рис.1.19), и наблюдалось прямое прохождение первого и второго звука от излучателя к приемнику, как если бы вся ячейка заполнилась сверхтекучим гелием.

Скорость второго звука при этом была близка по величине к скорости на кривой плавления-кристаллизации, а его амплитуда была в два раза меньше чем в сверхтекучем гелии вблизи кривой плавления-кристаллизации.

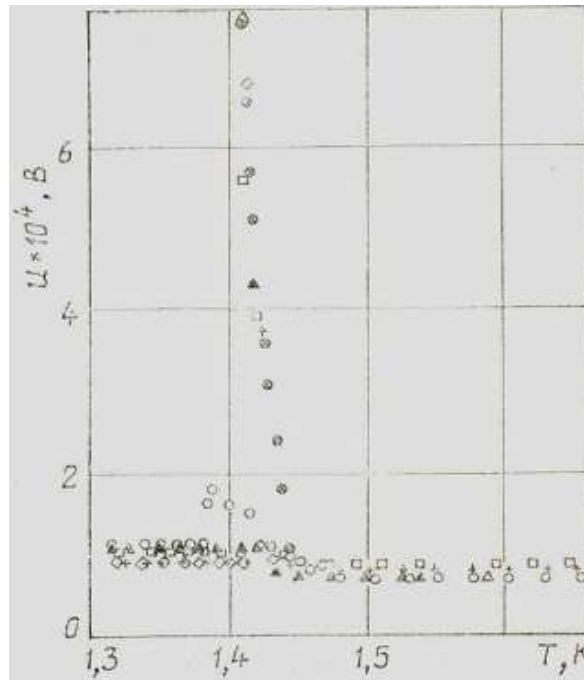


Рис.1.19 Температурная зависимость напряжения сигнала на приемнике, возникающего от прошедшей волны первого звука [74]. Различные точки соответствуют разным образцам.

Время, за которое наблюдалось прямое прохождение звуковых волн составляло 1с, после чего появлялись сигналы первого и второго звуков, соответствующие трансформации на межфазной границе ГПУ – He II.

1.3.5 Использование колеблющейся проволочки, замороженной в кристалл гелия

В контексте рассматриваемой проблемы представляют интерес результаты работ [75, 76], которые посвящены исследованию диффузионных свойств твердого ^4He [75] и слабых твердых растворов ^3He - ^4He [76] вблизи ОЦК-ГПУ перехода. Авторы [75, 76] в своих исследованиях использовали колебания сверхпроводящей проволочки, замороженной в твердый гелий. На рис. 1.20 изображена схема примененной экспериментальной методики.

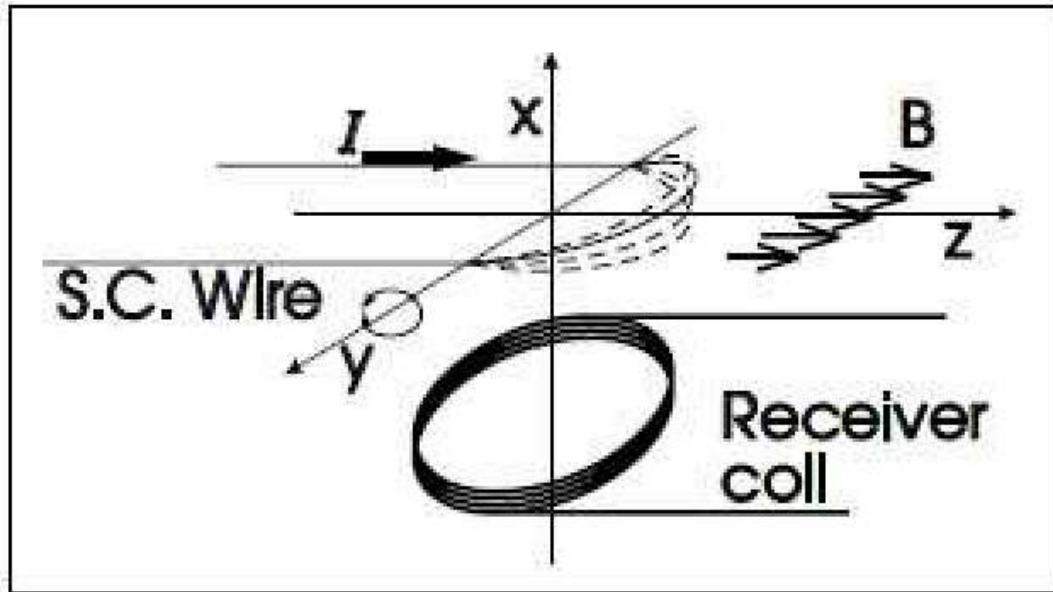


Рис.1.20 Схематическое изображение колебательного комплекса, применяемого для исследований модуля сдвига в гелии [74].

Через сверхпроводящую проволоку диаметром 80 мкм, находящуюся во внешнем постоянном магнитном поле (B), пропускался постоянный ток (I). Это вызывало колебательное движение сверхпроводящей проволоки, изогнутой в виде полукруга с радиусом 28 мм, под действием силы Лоренца. Скорость смещения проволоки измерялась посредством приемной катушки.

В результате проведенных экспериментов в работе [75] был получен выраженный максимум на температурной зависимости скорости осциллирующей проволоки (см.рис.1.21) при температуре, соответствующей верхней тройной точке фазовой диаграммы ${}^4\text{He}$. Похожий максимум во время ОЦК-ГПУ перехода в твердом растворе 1.4% ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ наблюдался и на температурной зависимости коэффициента самодиффузии [76], которая показана на рис.1.22, при этом максимальное значение коэффициента самодиффузии было сопоставимо с характерным значением в жидком гелии.

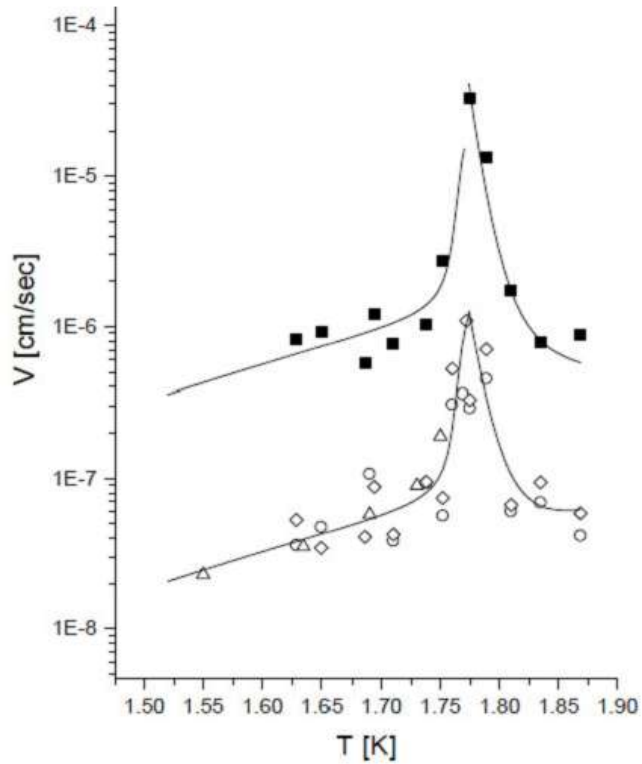


Рис.1.21 Температурная зависимость скорости (V) колеблющейся проволоки, замороженной в твердый гелий. Пустые символы – линейный режим, заполненные символы – нелинейный режим (при больших нагрузках) [75].

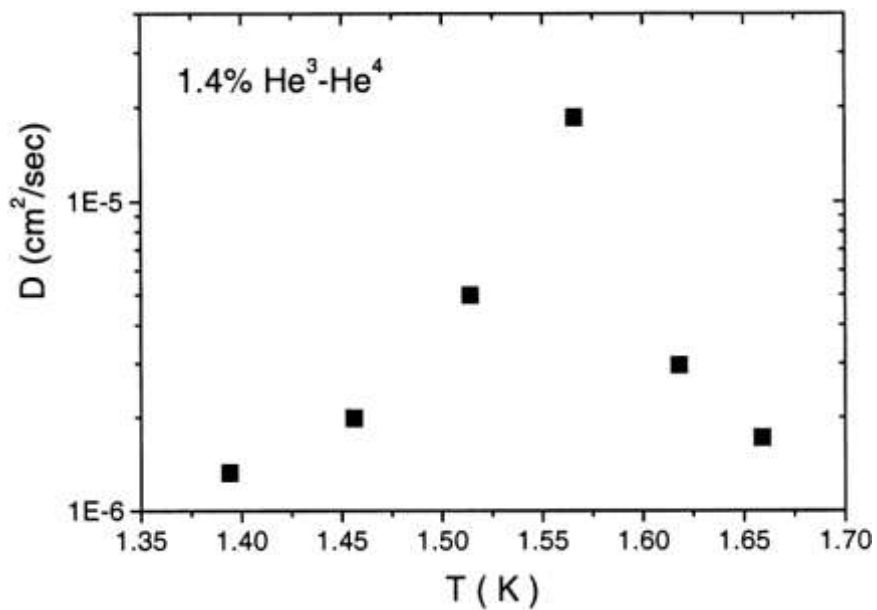


Рис.1.22 Значения коэффициента самодиффузии твердого раствора 1.4% ^3He в ^4He вблизи ОЦК-ГПУ перехода [76].

Как следует из ряда уже рассмотренных в данном подразделе работ [5, 66, 67, 71, 74], появление максимума могло быть связано с возникновением жидкости на границе ОЦК и ГПУ фаз, что приводило к увеличению скорости колебаний сверхпроводящей проволоки. Однако отметим, что авторы [75, 76] трактуют появление максимума в терминах т.н. мягких фононных мод и связывают с пластическим течением гелия.

Выводы и постановка задачи

Проведенный в данном разделе анализ экспериментальных исследований твердого гелия при низких температурах показал, что к моменту выполнения данной диссертационной работы была следующая ситуация:

1. Были построены фазовые диаграммы слабых твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ в области существования ОЦК фазы, приблизительно обозначена область смеси ОЦК и ГПУ фаз для растворов с концентрацией 1.94% и 7.78% ${}^3\text{He}$. При этом кинетика ОЦК-ГПУ перехода в слабых твердых растворах ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ оставалась неисследованной.
2. Показана возможность реализации гомогенного зародышеобразования как при низкотемпературном ОЦК-ГПУ переходе в процессе фазового расслоения твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$, так и в отожженных кристаллах чистого ${}^4\text{He}$. При этом оставались невыясненными вопросы, касающиеся идентификации процессов зародышеобразования в слабых твердых растворах ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ при ОЦК-ГПУ переходе, происходящем до фазового расслоения при более высоких температурах и влиянии дефектов и примесей ${}^3\text{He}$ на механизм зародышеобразования.
3. Экспериментально обнаружены неупорядоченные (возможно жидкие) структуры, образование которых наблюдалось как при

ОЦК-ГПУ переходе, так и могло быть инициировано звуковой волной либо быстрым охлаждением (закалкой) образцов твердого гелия. В связи с отсутствием однозначного понимания природы беспорядка, наблюдаемого в кристаллах гелия, требуются дополнительные эксперименты, позволяющие надежно идентифицировать фазовый состав образцов.

Поэтому, целью данной диссертационной работы было исследование следующих нерешенных вопросов:

1. С помощью прецизионного измерения давления гелия при постоянном объеме исследовать кинетику ОЦК-ГПУ перехода твердого раствора 1% ^3He - ^4He и построить надежную фазовую P - T диаграмму данного раствора.
2. Исследовать механизмы кинетики зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в твердом гелии и провести их количественное описание в рамках современной теории нуклеации.
3. Выяснить влияние дефектов и примесей ^3He на процессы зародышеобразования.
4. Выяснить условия образования и свойства жидких включений в ГПУ фазе твердого раствора 1% ^3He - ^4He , а также влияние условий роста кристалла и отжига.
5. Разработать ЯМР методику для исследования процессов диффузии и магнитной релаксации в быстро охлажденных образцах твердого гелия для проведения надежной идентификации их фазового состава.
6. Исследовать дальнейшую гомогенизацию образца твердого гелия, содержащего жидкие включения.

Для выполнения поставленных задач потребовалась сложная экспериментальная база, основу которой составил созданный в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины комплекс для физических исследований при сверхнизких температурах,

получивший статус Национального достояния Украины. Вместе с тем, для решения поставленных задач потребовалось создать новую экспериментальную ЯМР ячейку и усовершенствовать ЯМР методику для исследования быстро охлажденных образцов твердого гелия, что обеспечило надежную идентификацию фазового состава образцов. Кроме того, была усовершенствована система сбора, обработки и хранения первичных экспериментальных данных.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование свойств конденсированных фаз гелия проводятся в основном при температурах ниже 4,2 К (температура кипения гелия при нормальном давлении), поэтому, кроме емкости с жидким гелием, требуют дополнительное криогенное оборудование (герметичные экспериментальные ячейки) для приготовления образцов из газообразных смесей изотопов ^3He и ^4He при давлениях более 25 бар. Ячейки должны быть герметичны и снабжены специальными устройствами для непрерывного измерения «in situ» давления в образце, а также измерения и регулирования температуры ячейки. Для реализации поставленных в работе физических задач был осуществлен ряд принципиально новых технических и методических разработок, включающих, кроме указанного выше, аппаратуру для проведения исследований методом импульсного ЯМР. Поскольку каждая ячейка и сопутствующая аппаратура разрабатываются под конкретную задачу и изготавливаются в единственном экземпляре, изготовителем и наладчиком ее, как правило, является сам экспериментатор. Описанию таких приборов, использованных в настоящей работе при проведении экспериментов, посвящен данный раздел.

2.1 Рефрижератор испарения ^4He для получения низких температур

Для проведения экспериментов использовался криостат испарения ^4He , который был детально описан в [77]. Данный рефрижератор является частью низкотемпературного комплекса, получившего статус Национального Достояния Украины («Комплекс для физических исследований при сверхнизких температурах», постановление Кабинета министров Украины № 1709 от 19.12.2001 г.).

На рис.2.1 изображена часть рефрижератора, которая помещена в вакуумную рубашку (1) с целью теплоизоляции от внешней ванны с жидким ^4He . В рефрижераторе реализована одна ступень охлаждения - камера испарения ^4He (одноградусная камера (11) [78]). Жидкий ^4He из внешней ванны поступал в одноградусную камеру через фильтр (7), состоящий из спрессованного медного порошка, заборную трубку (2) и дроссель (4). Фильтр предотвращал блокировку дросселя посторонними частицами, которые могли оказаться в жидком гелии. Для предотвращения перегрева заборной трубки выше 4.2 К при низком уровне жидкого гелия во внешней ванне она помещена в вакуумированную трубчатую оболочку. Дроссель (4) с гидродинамическим сопротивлением $2.7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ представлял собой отрезок тонкостенного капилляра из нержавеющей стали длиной около 0,8 м с внутренним диаметром 0,3 мм и служил ограничителем потока жидкого гелия из внешней ванны. Откачка паров над жидким гелием в одноградусной камере (6) производилась через трубку (3) механическим насосом 2НВР-5ДМ и позволяла охлаждать детали (6), (8), (9), (11) до температуры $\sim 1,24 \text{ К}$.

Можно выделить два основных источника тепловой нагрузки на работающую одноградусную камеру. Первым источником являются паразитные теплопритоки по трубке откачки, которая внутри покрывается пленкой сверхтекучего гелия, и теплоприток с потоком жидкого гелия, поступающего через дроссель из внешней ванны. Второй источник – это тепловыделение охлаждаемого объекта, роль которого, в данном случае, играет экспериментальная ячейка. Остальные теплопритоки, например, по измерительным проводам и мощности, выделяемые при электрических измерениях, являются пренебрежимо малыми.

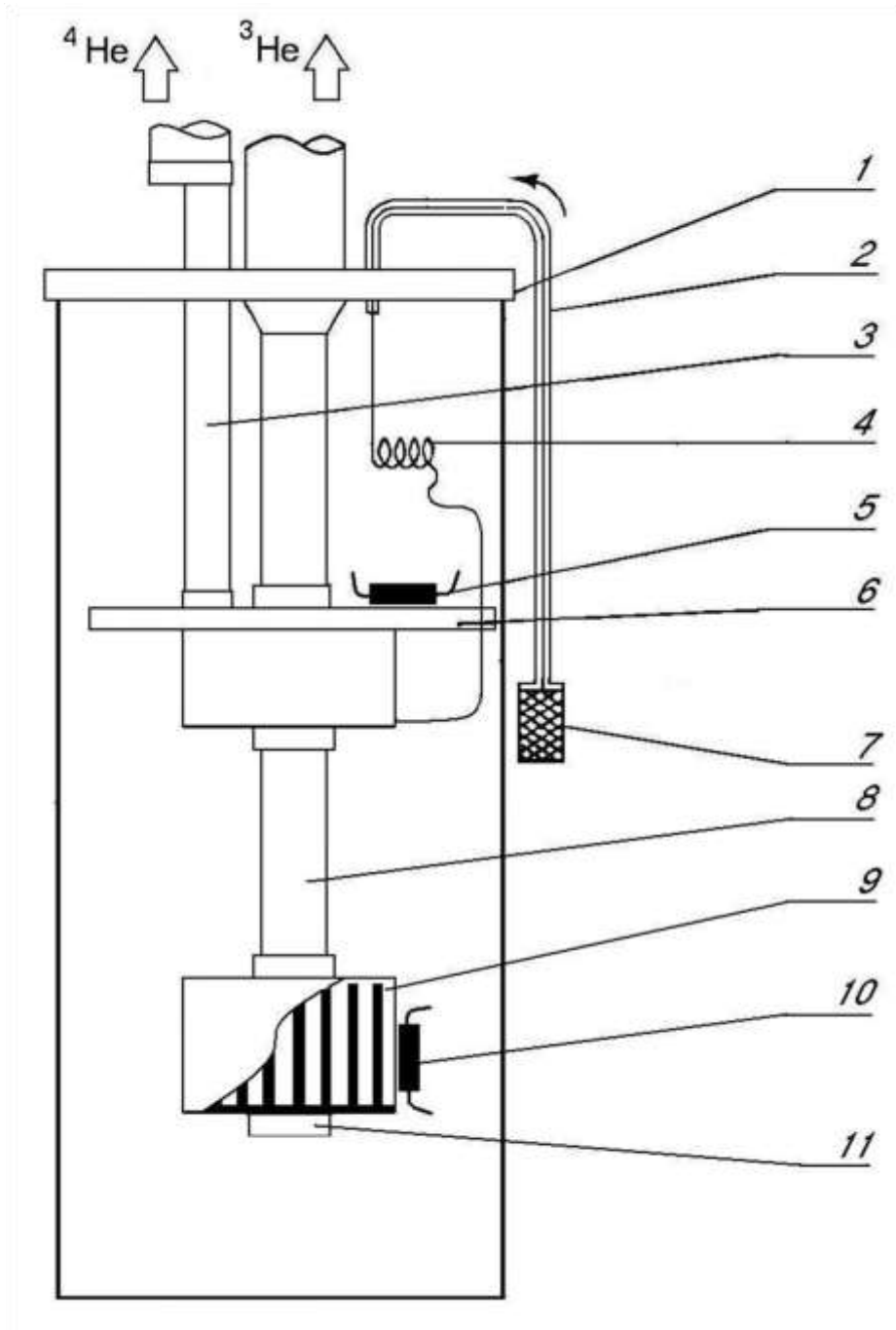


Рис.2.1. Схема рефрижератора испарения ^4He .

1 — вакуумная рубашка , 2 — капилляр заполнения в вакуумированной оболочке, фильтр, 3 — трубка откачки паров ^4He , 4 — дроссель, 5 — термометр одноградусной камеры, 6 — 1 К камера, 7 — входной фильтр ^4He , 8 — трубка откачки паров ^3He , 9 — камера ^3He с медными пластинами внутри (не использовалась), 10 — термометр камеры ^3He , 11 — медное гнездо с резьбой для крепления ячейки с образцом

Стационарный режим работы одноградусной камеры определяется соотношением между суммарным теплопритоком к ней и скоростью откачки паров гелия. Он поддерживается автоматически за счет изменения уровня жидкости в камере: при понижении теплопритока от экспериментальной ячейки в одноградусной камере испаряется меньше жидкого гелия и его уровень растет до тех пор, пока его не остановит увеличивающийся теплоприток от фланца вакуумной рубашки. Увеличение теплопритока ведет к понижению уровня жидкого гелия в одноградусной камере до нулевой отметки. В этот момент величина теплопритока достигает критического значения, в данном случае 8 мВт, происходит срыв стационарного режима работы камеры (см.рис.2.2). Из рис.2.2 легко видеть, что при значениях тепловой нагрузки $Q < 8$ мВт, одноградусная камера работает в стационарном режиме.

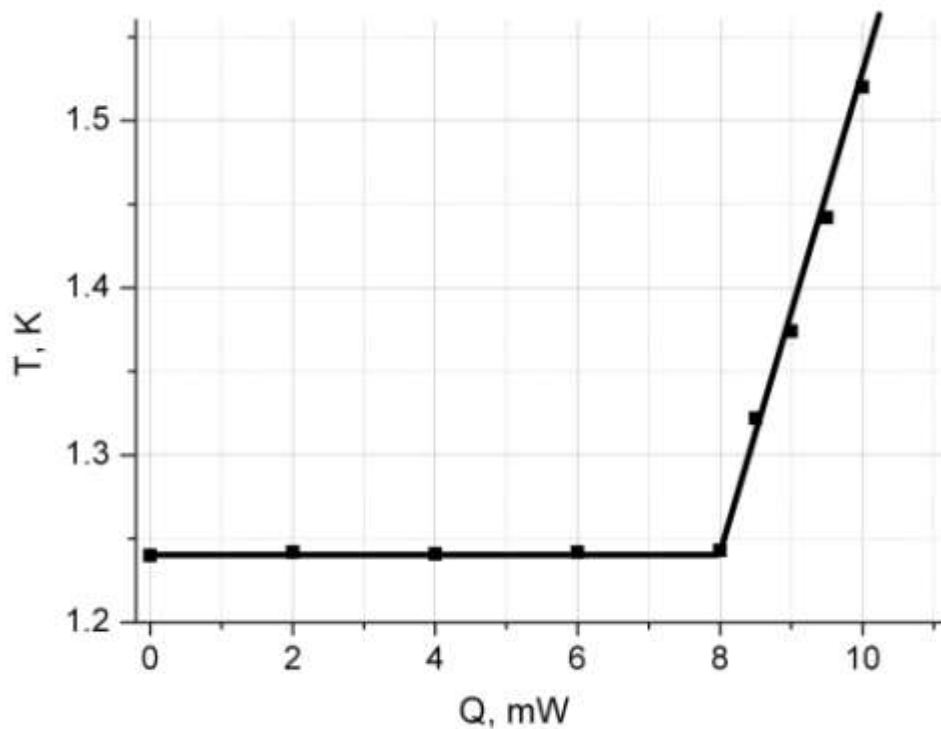


Рис.2.2. Зависимость температуры в одноградусной камере от тепловой нагрузки при максимальной скорости откачки 5 л/с при сопротивлении дросселя $Z = 2.7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$

Следовательно, использование одноградусной камеры предоставляет возможность проводить непрерывный эксперимент при условии своевременного подлива гелия во внешнюю ванну, что является значительным преимуществом по сравнению с откачкой паров гелия непосредственно из внешней ванны.

Известно, что расчет режима работы одноградусной камеры сводится к определению сопротивления дросселя [79]:

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

где V^* - скорость откачки паров из одноградусной камеры, ΔP - разность давлений в одноградусной камере и во внешней ванне (обычно берется 1 атм), n - усредненное значение вязкости жидкого ^4He в дросселе.

Очень важен подбор дросселя с оптимальным сопротивлением, от которого сильно зависит критическая холодпроизводительность одноградусной камеры. С увеличением сопротивления дросселя стационарная температура одноградусной камеры уменьшается, но, одновременно, падает критическая холодпроизводительность. Использованный в данном рефрижераторе дроссель с сопротивлением $Z=2.7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ является оптимальным, поскольку температура одноградусной камеры в стационарном режиме составляет $T=1,24 \text{ К}$, а её холодпроизводительности оказалось достаточно для успешного решения поставленных в данной работе задач в диапазоне температур $1,24 - 2 \text{ К}$.

2.2 Измерительные ячейки

Поскольку для проведения исследований в работе применялись две независимые методики – метод импульсного ядерного магнитного резонанса и метод прецизионного измерения давления образца, требовалось создать разные экспериментальные ячейки, каждая из которых бы максимально

отвечала ряду технических и конструкционных критериев, предъявляемых соответствующей методикой.

Основное отличие экспериментальных ячеек состояло в различном отношении экспериментальной поверхности ячейки к ее объему. Для ячейки, используемой в методике прецизионной барометрии, в дальнейшем будем называть ее ячейка А: $S/V=1,7 \text{ мм}^{-1}$, для ЯМР ячейки (далее – ячейка В): $S/V=0,8 \text{ мм}^{-1}$, т.е. можно сказать, что влияние поверхности в случае ячейки А примерно в три раза выше, чем в случае ячейки В. Данное обстоятельство было использовано для выяснения возможного влияния объема экспериментальной полости, в которой выращивался образец, на частоту зародышеобразования и на кинетику релаксации давления и температуры при ОЦК-ГПУ переходе.

2.2.1 Ячейка для прецизионного измерения давления

Ячейка для прецизионного измерения давления (рис.2.3), назовем ее ячейка А, 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 [80]. Точность измерения давления составляла ± 5 мбар при разрешении датчика ± 1 мбар. Ячейка крепилась к хладопроводу 4, который был связан с источником холода (градусной камерой, которая показана на рис.2.1) через слабую тепловую связь, которой являлась трубка из нержавеющей стали, заполненная небольшим количеством газообразного ^4He , чтобы связь ячейки и градусной камеры осуществлялась, в основном, через гелиевую пленку на внутренней поверхности трубки. Капилляр заполнения ячейки сделанный из нержавеющей стали был тепловым образом закорочен на градусную камеру.

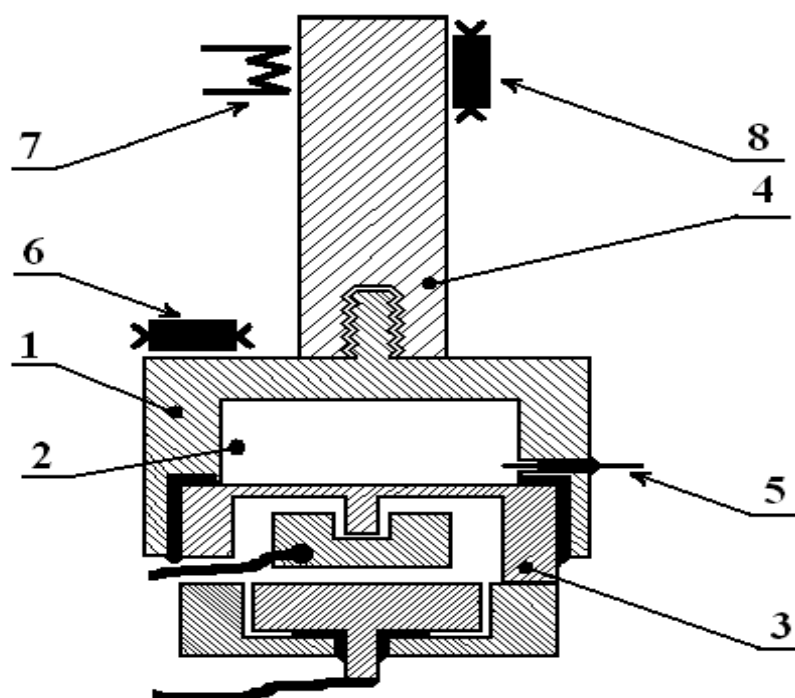


Рис.2.3 Схема конструкции измерительной ячейки А.

1 – корпус, 2 - объем образца, 3 - емкостной датчик давления, 4 – хладопровод, 5 – капилляр заполнения, 6 – термометр сопротивления ячейки, 7 – нагреватель, 8 – термометр сопротивления для термостабилизации.

Таким образом, при понижении температуры в самом холодном месте капилляра вблизи градусной камеры образовывалась «пробка» твердого гелия, а дальнейший рост кристалла происходил в условиях постоянного объема. Температура хладопровода могла поддерживаться постоянной с помощью термостабилизатора, имеющего нагреватель 7 и термометр. Таким образом, заданная температура хладопровода (от 1,25 до 2,0 К) поддерживалась с точностью не хуже 2-3 мК. При этом, температура градусной камеры оставалась низкой (~ 1,19 К) благодаря слабой тепловой связи с ячейкой, и ее стабильная работа не нарушалась даже при нагреве ячейки термостабилизатором до ~ 2 К. Это позволило избежать нежелательных явлений, связанных с возможным переплавлением образца

при продавливании «пробки» твердого гелия внутри капилляра заполнения. Характерное время выравнивания температур ячейки и градусной камеры при неработающем термостабилизаторе составляло от 1 - 3 с в зависимости от того, была ли ячейка пустая или содержала образец. В эксперименте обычно осуществлялось ступенчатое охлаждение или отопгрев ячейки с шагом 10 - 100 мК при помощи термостабилизатора, а время релаксации температуры хладопровода при этом составляло 1 – 3 с, а температуры ячейки с образцом - 20 – 50 с. Отметим, что нагреватель (7) и термометр (8) системы термостабилизации располагались на некотором удалении от самого корпуса ячейки (см.рис.2.3). Это позволило наблюдать тепловые эффекты, сопровождающие процессы фазовых переходов, которые происходили в исследуемом образце, с помощью термометра (6).

Форма полости ячейки в виде плоского цилиндра обеспечивала хороший тепловой контакт образцов со стенками ячейки (при $T > 1$ К сопротивлением Капицы можно пренебречь [81]) и позволяла избегать возможного образования неоднородностей и существенных градиентов давления в процессе роста кристалла. Выращенные образцы подвергались отжигу вблизи кривой плавления (технологические подробности отжига описаны в разделе 3), в результате чего были получены хорошо воспроизводимые образцы достаточно высокого качества.

Состояние исследуемой системы регистрировалось путем одновременного измерения температуры при помощи термометра сопротивления 6 (точность ± 5 мК; чувствительность ± 1 мК) и давления в образце датчиком давления типа Стратти-Адамса (3) (см.рис.2.4).

2.2.2 Ячейка для проведения ЯМР измерений в быстро охлажденных образцах

На рис.2.4 показана схема второй экспериментальной ячейки (ячейка В), позволяющей проводить ЯМР измерения в образце твердого гелия. Полость ячейки (1), заполняемая гелием, представляла собой цилиндр

диаметром 6 мм и длиной 14 мм. Вокруг полости (образца) намотана ЯМР катушка (2). Датчики давления типа Стратти-Адамса (3) располагались на обоих торцах цилиндра и имели разрешение ± 2 мбар. Капилляр заполнения ячейки из нержавеющей стали (4) с внутренним диаметром 0.1 мм был тепловым образом закорочен на одноградусной камере для реализации метода блокировки капилляра при выращивании образцов твердого гелия.

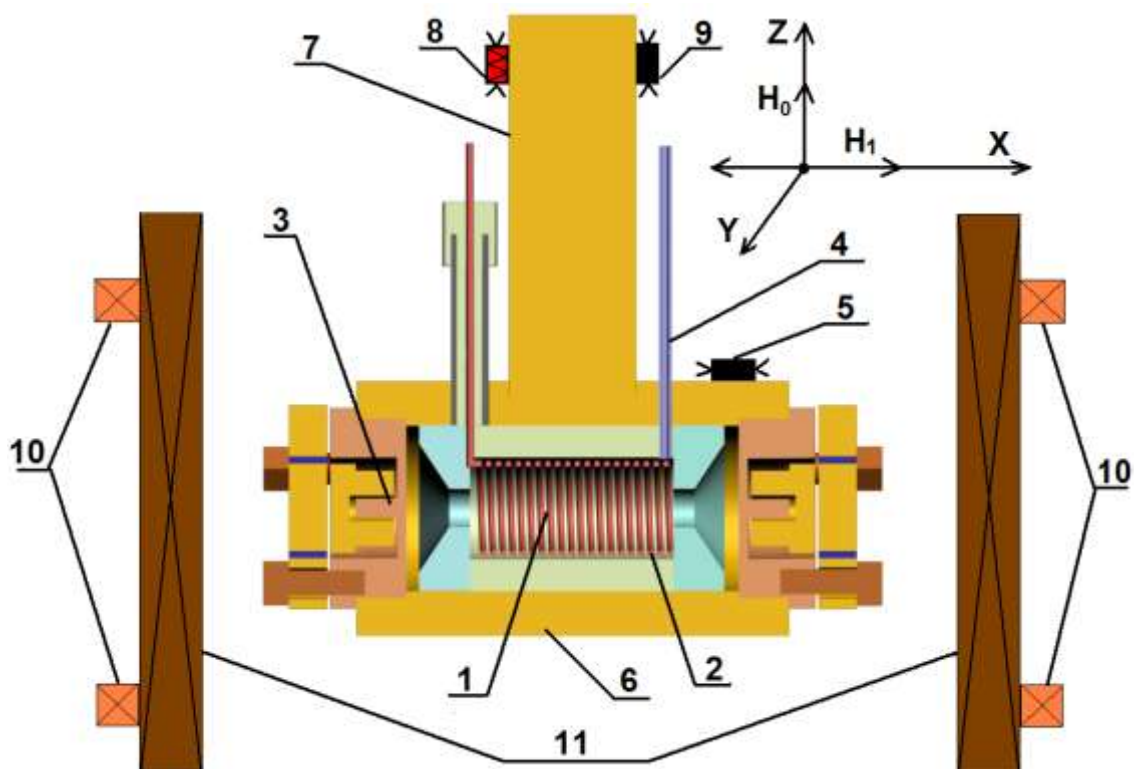


Рис.2.4 Схема конструкции измерительной ячейки В.

1 – полость ячейки, 2 – приемопередающая ЯМР катушка, 3 - емкостной датчик давления (BeCu), 4 – капилляр заполнения, 5 – термометр сопротивления ячейки, 6 – корпус ячейки (Cu), 7 – хладопровод, 8 – нагреватель, 9 – термометр сопротивления для термостабилизации, 10 – градиентные катушки, 11 - соленоид поля H_0

На медном корпусе ячейки (6) располагался термометр сопротивления (5) для измерения температуры образца с точностью ± 5 мК и чувствительностью

± 1 мК, а система термостабилизации (нагреватель (8) и термометр (9)) располагалась в верхней части медного холодоподвода (7) и позволяла стабилизировать температуру с точностью ± 5 мК. Системы термометрии, термостабилизации, барометрии, ЯМР измерений были полностью автоматизированы.

Внешнее поле H_0 создавалось сверхпроводящим соленоидом (11), а градиент магнитного поля G - градиентными катушками (10), которые были намотаны из медной проволоки. Магнитное поле H_1 создавалось приемо-передающей ЯМР катушкой (2). Магнитная система (10) и (11) была размещена в ванне с жидким гелием.

Исследуемый образец создавался методом блокировки капилляра заполнения ячейки при некотором исходном давлении, которое подбиралось таким образом, чтобы после окончания кристаллизации образец представлял собой кристалл с соответствующим постоянным молярным объемом.

2.3 Постановка эксперимента

2.3.1 Метод импульсного ЯМР

Измерения методом импульсного ЯМР проводились согласно схеме, приведенной на рис.2.5. На передатчик ЯМР спектрометра с определенной частотой подавались прямоугольные импульсы заданной амплитуды и длительности; в то же время на него поступал и синусоидальный сигнал с синтезатора частот. Управление генератором импульсов и синтезатором частот проводилось при помощи программного пакета LabView 8.2. Частота синусоиды, подаваемой на передатчик, соответствовала учетверенной частоте резонансного ЯМР контура, а длительность видеоимпульсов подбиралась таким образом, чтобы соответствовать повороту вектора магнитной индукции на 90^0 и 180^0 . В передатчике происходило деление на четыре частоты, поступавшей с синтезатора, и заполнение ею видеоимпульсов. Такая особенность передатчика позволяла сдвигать на четверть периода (на $\pi/2$, π , $3\pi/2$) фазу колебаний, которым заполнялись

видеоимпульсы передатчика. После заполнения импульсов резонансной частотой происходило их десятикратное усиление и далее они поступали в блок согласования на колебательный LC контур, настроенный на резонансную частоту. Входящая в этот контур приемно-передающая катушка индуктивности, заполненная образцом (см.рис.2.4), воздействовала на последний, управляя направлением вектора его намагниченности. Сигнал спинового эха, наведенный этим вектором в катушке, усиливался предусилителем и после фазового детектирования поступал на цифровой осциллограф и записывался на жесткий диск ПК. Согласно основной формуле ядерного магнитного резонанса $2\pi f_0 = \gamma B_0$, используемой в работе резонансной частоте $f_0 = 9.15$ МГц соответствовало магнитное поле $B_0 \sim 0.2821$ Тл (для ^3Ne гиромагнитное отношение $\gamma = 20376217$ рад \cdot с $^{-1}\cdot$ Тл $^{-1}$).



Рис.2.5 Схема измерений методом импульсного ЯМР.

В эксперименте с помощью ЯМР методики измерялись времена ядерной магнитной релаксации и коэффициент спиновой диффузии. Измерения производились на частоте $f_0 = 9.15$ МГц в большинстве случаев с

использованием последовательностей двух зондирующих импульсов метода Карра-Парсела (CP) $90^0\text{-}\tau\text{-}180^0$ [6], где τ — временной промежуток между импульсами.

Для определения времени спин-спиновой релаксации T_2 и коэффициента спиновой диффузии D в эксперименте измерялась зависимость относительной амплитуды эхо-сигнала h/h_0 от временного промежутка между зондирующими импульсами τ . При использовании метода (CP) такая зависимость имеет вид [82]:

$$\frac{h}{h_0} = \sum_i \alpha_i \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_{1i}}\right) \right] \exp\left[-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{2}{3} \gamma^2 \tau^3 G^2 D_i\right], \quad (2.2)$$

где Δt — временной промежуток между последовательностями импульсов, G — градиент магнитного поля, $(T_1)_i$ — время спин-решеточной релаксации в i -ой фазе, $(T_2)_i$ — время спин-спиновой релаксации в i -ой фазе, D_i и α_i — соответственно коэффициент диффузии и относительное объемное содержание i -ой фазы, причем $\sum \alpha_i = 1$, γ — гиромагнитное отношение.

Как видно из (2.2), обрабатывая экспериментально полученные зависимости $h/h_0(\Delta t)$, $h/h_0(\tau)$ и $h/h_0(G^2)$, можно определить значения T_1 , T_2 , и D как подгоночных параметров. При изменении параметра Δt и фиксировании остальных параметров зависимость $h/h_0(\Delta t)$ дает значение времени спин-решеточной релаксации T_1 . При минимальном градиенте магнитного поля G (близко к нулю), изменяя τ при фиксированном Δt , измеряется зависимость $h/h_0(\Delta t)$, которая позволяет получить время спин-спиновой релаксации T_2 . Наконец, коэффициент диффузии D получается из зависимости $h/h_0(\tau)$ при использовании ненулевого градиента магнитного поля и фиксированных Δt .

Если исследуемая система содержит несколько подсистем (сосуществующих фаз), то формула (2.2) дает сумму соответствующих экспонент, и искомые кинетические коэффициенты получаются из анализа полученной зависимости. Подтверждением надежности полученных данных

служат контрольные ЯМР эксперименты в однофазных областях исследуемого раствора, которые дали времена релаксации, согласующиеся с литературными данными [45, 83] для раствора 1.94% ^3He , а коэффициент диффузии - с данными [84, 85] для раствора 0.75% и 2.17% ^3He с учетом различия в концентрациях ^3He .

2.3.2 Прецизионное измерение давления

Для прецизионного измерения давления в обеих ячейках применялся емкостной датчик типа Стратти-Адамса, который изображен на рис.2.3 и рис.2.4. Принцип работы такого датчика состоит в том, что изменение давления в экспериментальной ячейке причиняет деформацию мембраны, изготовленной из сплава BeCu , который обладает высокой упругостью. Деформация мембраны, в свою очередь, приводит к изменению расстояния между электродами емкостного датчика (один из электродов прикреплен к мембране), а, следовательно, - к изменению емкости между электродами, играющими роль обкладок конденсатора. Характерная величина прогиба мембраны составляла ~ 1 мкм и являлась пренебрежимо малой по сравнению с толщиной образца, следовательно, прогиб мембраны не причинял существенных изменений объема образца.

Измерения емкости можно производить как непосредственно мостом переменного тока - ёмкостемером, так и путем измерения резонансной частоты колебательного LC -контур, в котором C – электрическая емкость датчика. В данной работе применялись оба указанных метода. В случае ячейки А датчик включался в LC_1 -контур и проводились измерения резонансной частоты с разрешением 1 Гц и чувствительностью $\Delta f/f \sim 10^{-7}$ при помощи частотомера Актаком АСН-1300. Чувствительность емкостного датчика составляла 10^4 Гц/бар, а разрешение по давлению ~ 1 мбар.

Ячейка В, как уже говорилось, имела два датчика давления, один из которых был включен колебательный LC_1 -контур, а емкость второго измерялась непосредственно емкостным мостом Instek-816 (точность измерения 0.1%). На рис.2.6 в его левой части приведена электрическая схема резонансного измерения емкости. Она состоит из параллельного

колебательного LC_1 – контура и активной части – туннельного диода D . Сопротивление R применялось для подавления высокочастотных гармоник. Активная часть может располагаться как в непосредственной близости от LC_1 – контура, так и на некотором отдалении при комнатной температуре. Преимуществом последнего варианта является легкая доступность активной части для настройки и ремонта даже во время проведения эксперимента. Однако, в таком случае, слишком длинная линия связи между активной частью и колебательным LC_1 – контуром, который находится при низких температурах, может привести к возникновению «микрофонного» эффекта и появлению зависимости паразитной емкости линии связи от уровня гелия в криостате, что существенно снизит точность измерений. Наличие указанных негативных факторов в данном случае является неприемлемым, т.к. речь идет об измерениях частоты с чувствительностью $\Delta f/f \sim 10^{-7}$. Поэтому, в данной работе резонансный LC_1 – контур и активная часть располагались в вакуумной рубашке при низких температурах, а усиление сигнала происходило уже при комнатной температуре (см.рис.2.6).

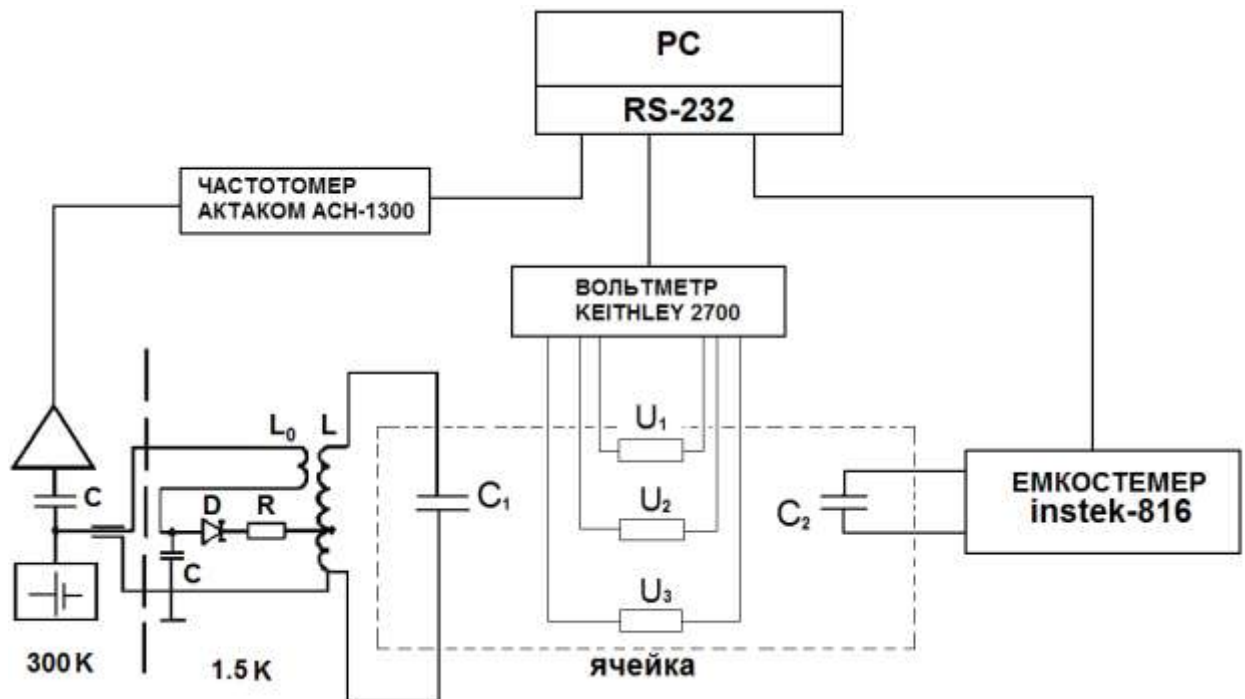


Рис.2.6 Схема измерения давления и температуры

Туннельный диод D и катушка L располагались на плите одноградусной камеры и находились при постоянной температуре, что обеспечивало высокую стабильность при измерениях. Влияние паразитной емкости линии связи уменьшалось путем использования катушки обратной связи L_0 ($L_0/L \sim 200$).

Калибровка емкостных датчиков давления производилась в начале каждого эксперимента при температуре ~ 2.6 К, когда гелий остается в жидком состоянии во всем диапазоне рабочих давлений. Процесс калибровки состоял в снятии зависимости резонансной частоты LC_1 контура для одного датчика и емкости C_2 для другого датчика от показаний образцового манометра P , который находился при комнатной температуре. При калибровке датчиков давления важным фактором было отсутствие гистерезиса на зависимостях $P(f)$ и $P(C_2)$ (см. рис.2.7 и рис.2.8) при прохождении вверх и вниз по давлению, что являлось свидетельством качества датчиков давления. Отметим, что перед началом калибровки иногда целесообразно проводить "тренировку" датчиков давления, которая заключается в циклическом изменении давления ($\sim 8-12$ циклов) в рабочем диапазоне. Указанная процедура препятствует появлению гистерезиса при увеличении (уменьшении) давления за счет снятия неравномерных локальных термических напряжений, возникающих при охлаждении от комнатной температуры из-за различия коэффициентов температурного расширения деталей емкостных датчиков давления.

Из рис.2.7 видно, что величина гистерезиса в данном случае является меньше, чем чувствительность датчика давления, а полученные в процессе калибровки данные описываются следующим уравнением:

$$P(f) = k_0 + k_1 f + k_2 f^{1/2}, \quad (2.3)$$

где k_0 , k_1 и k_2 – подгоночные коэффициенты.

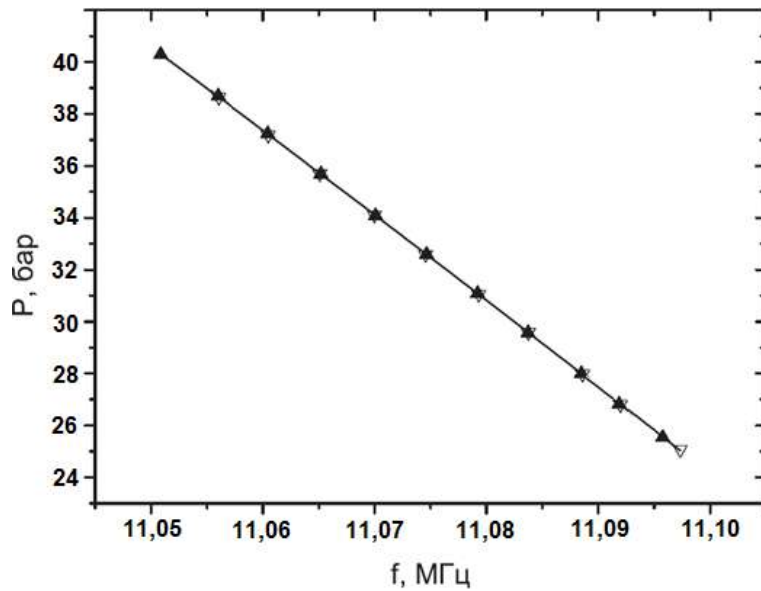


Рис.2.7 Калибровочная зависимость давления в ячейке от резонансной частоты LC_1 -контура. ▲ – калибровка при повышении давления, ▽ – калибровка при понижении давления в ячейке.

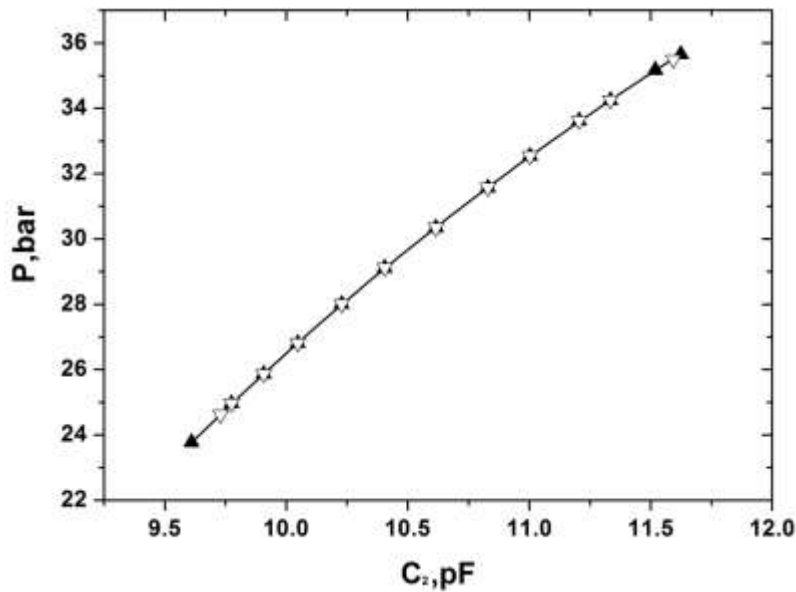


Рис.2.8 Калибровочная зависимость давления в ячейке от емкости C_2 .

▲ – калибровка при повышении давления, ▽ – калибровка при понижении давления в ячейке.

Таким образом, метод прецизионной барометрии может быть эффективно применен для исследований кинетики процессов происходящих при фазовых переходах в кристаллах гелия.

2.3.3 Система низкотемпературной термометрии

Для термометрии в исследуемом интервале температур 1,2 — 2,0 К использовались полупроводниковый GaAs и угольный Speer-Carbon термометры сопротивления. Термометры, как уже говорилось выше, крепились на корпусе экспериментальной ячейки клеем Varnish, обладающим хорошей теплопроводностью. Термометры сопротивления были откалиброваны по упругости пара ^4He и ^3He при помощи конденсационных термометров [79]. На рис.2.9 приведена типичная калибровка полупроводникового термометра GaAs, который использовался в экспериментах.

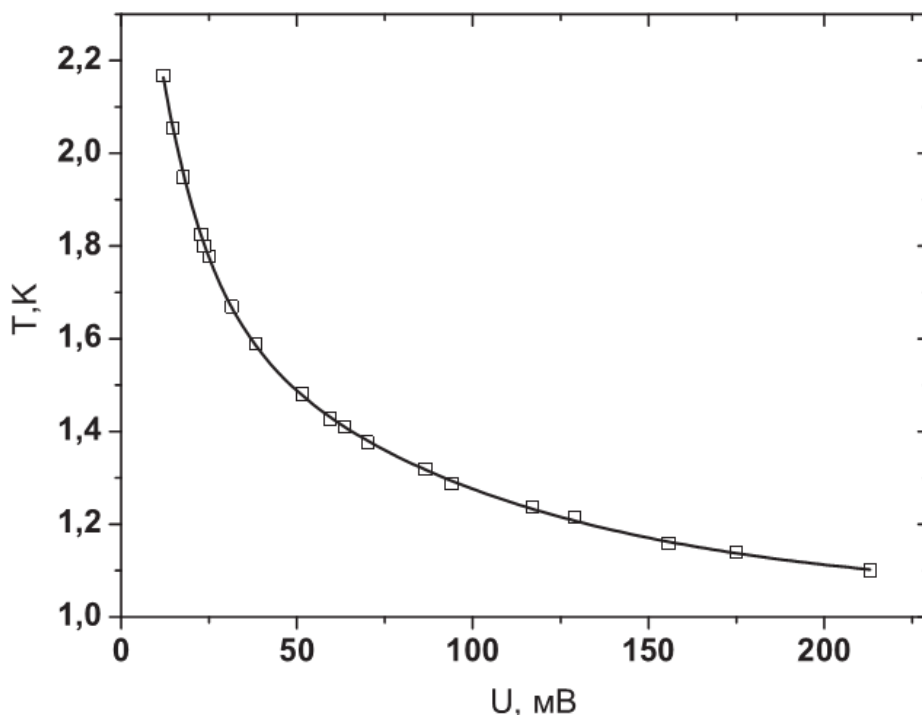


Рис.2.9 Калибровочная зависимость температуры от величины падения напряжения на термометре сопротивления GaAs при постоянном токе $I = 1 \text{ мкА}$

Угольный термометр Speer-Carbon имел схожую калибровочную зависимость. Для подведения измерительного тока к термометрам использовался высокостабильный источник постоянного тока.

Через полупроводниковый термометр GaAs проходил ток величиной 1 мкА, а через угольный термометр Speer-Carbon - 10 мкА. Используемые величины измерительных токов не приводили к перегреву термометров и, в то же время, были достаточными для проведения измерений.

Падение напряжения на термометрах измерялось высокоточным многоканальным вольтметром *Keithley 2700*. Данные с вольтметра *Keithley 2700*, емкостного моста *Instek-816* и универсального частотомера *ACH* — 1300 1 раз в секунду передавались на персональный компьютер (PC) (см. рис.2.6) через интерфейс RS-232. Для сбора поступающих на PC первичных экспериментальных данных была использована стандартная программная среда LabView 8.2.

Краткие выводы

1. Использованный в работе компактный криостат с откачкой ^4He позволял получать необходимые для проведения исследований низкие температуры до 1,2 К и быстро охлаждать деформированные образцы твердого гелия.
2. Используемая слабая тепловая связь измерительной ячейки с одноградусной камерой позволяла осуществлять локальный перегрев ячейки, не перегревая при этом одноградусную камеру, что, в свою очередь, предотвращало расплавление «пробки» твердого гелия. Реализация слабой тепловой связи также позволила наблюдать быстротекущие процессы выделения и поглощения тепла, связанные с ОЦК-ГПУ переходом в гелии.
3. Разработаны и внедрены экспериментальные ячейки для исследования кинетических процессов в кристаллах твердого гелия при помощи методик ЯМР и прецизионной барометрии.

4. Разработанная методика автоматизации сбора и обработки первичных экспериментальных данных позволяла проводить ЯМР измерения и изучать кинетику ОЦК-ГПУ перехода в гелии.

РАЗДЕЛ 3

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДОГО РАСТВОРА 1% ^3He в ^4He . КИНЕТИКА ОЦК-ГПУ ПЕРЕХОДА И ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В СЛАБОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ^3He в ^4He

Согласно современным представлениям физики твердого тела, фазовый переход первого рода ОЦК–ГПУ в кристаллах является мартенситным превращением [86,87], 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 ^3He – ^4He 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 [88]. С другой стороны, кристаллы ^4He и ^3He , 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 ^3He – ^4He . Впервые эффект несовпадения диаграмм нагрева и охлаждения в таких системах был отмечен в работе [44], где также было установлено, что указанное явление не наблюдается в чистых

кристаллах как ^4He , так и ^3He . Авторы работы [44] 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. Таким образом, для успешного выполнения задач, поставленных в данной диссертационной работе, необходимо было надежно установить фазовую диаграмму твердого раствора $1\% ^3\text{He}-^4\text{He}$ в области ОЦК-ГПУ перехода и исследовать эффекты, связанные с указанным переходом.

В данном разделе будут изложены результаты систематических экспериментальных исследований методом прецизионной барометрии кинетики ОЦК-ГПУ прехода, процессов нуклеации ГПУ фазы и гистерезисных эффектов в области смеси ОЦК и ГПУ фаз в твердом растворе $^3\text{He}-^4\text{He}$, содержащем $1\% ^3\text{He}$.

3.1 Построение фазовой диаграммы раствора, содержащего $1\% ^3\text{He}$ в ^4He . Гистерезис ОЦК-ГПУ перехода

Образцы выращивали методом блокировки капилляра при постоянном исследуемом объеме. После этого осуществляли трехступенчатый отжиг кристаллов гелия: отжиг на кривой плавления (30–60 мин; при этом плавилось несколько процентов кристаллической фазы), затем отжиг при температуре на ~ 10 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.

Изучение ОЦК–ГПУ перехода и построение фазовой P - T -диаграммы слабых растворов ^3He – ^4He в области существования ОЦК фазы проводилось при различных постоянных молярных объемах (20.86 – 21.09 см³/моль) исследуемых образцов в интервале температур 1.3 - 1.8 К. Для этого осуществляли одновременное измерение давления и температуры исследуемой системы при ступенчатом изменении температуры холодоподвода на 10–50 мК. Эксперименты проводились в обоих типах ячеек. Как и ожидалось, отличие объемов ячеек сказалось, прежде всего, на кинетике релаксации давления и температуры.

Типичный ход эксперимента показан на рис.3.1.

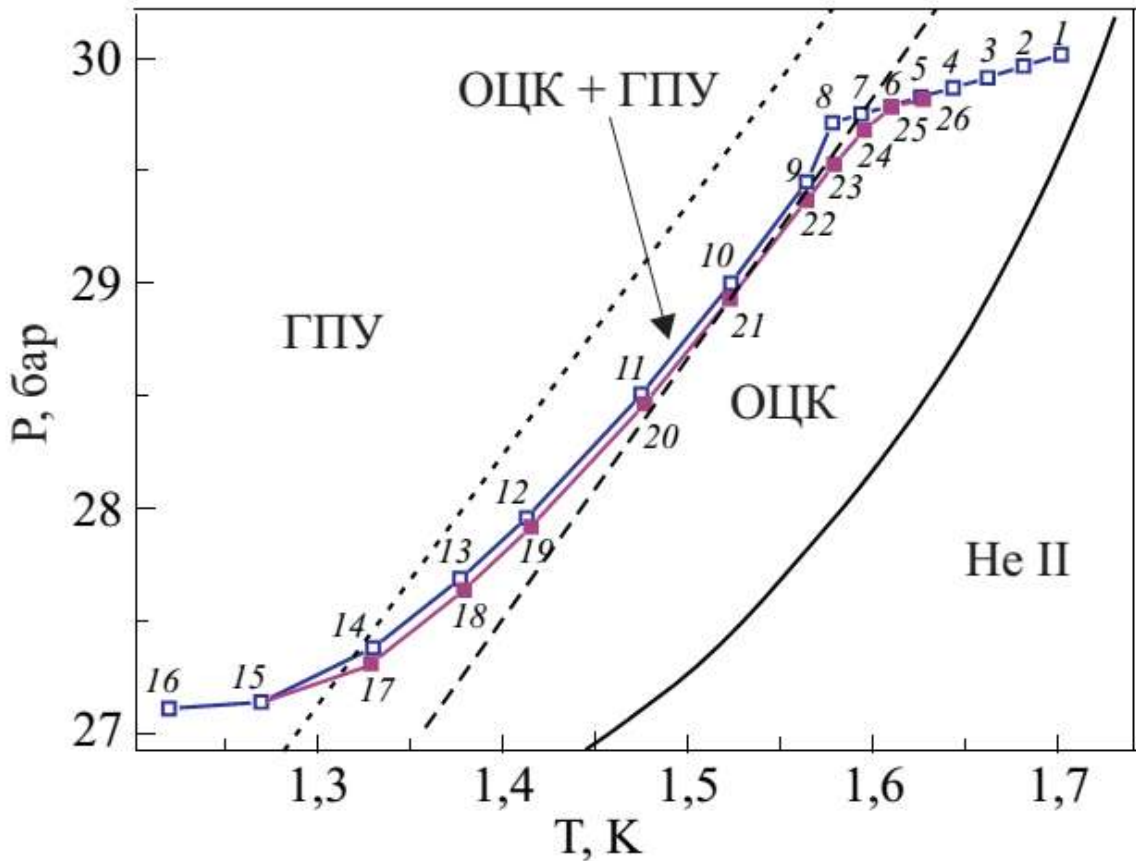


Рис.3.1. Охлаждение и нагрев внутри ОЦК-ГПУ области. Нумерация точек соответствует последовательности ступенек.

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 ${}^4\text{He}$ [89], 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.3.2. Если ступенчатое охлаждение образца, содержащего ОЦК и ГПУ фазы (линия *14–15*), сменить ступенчатым нагревом (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 бóльшим 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).

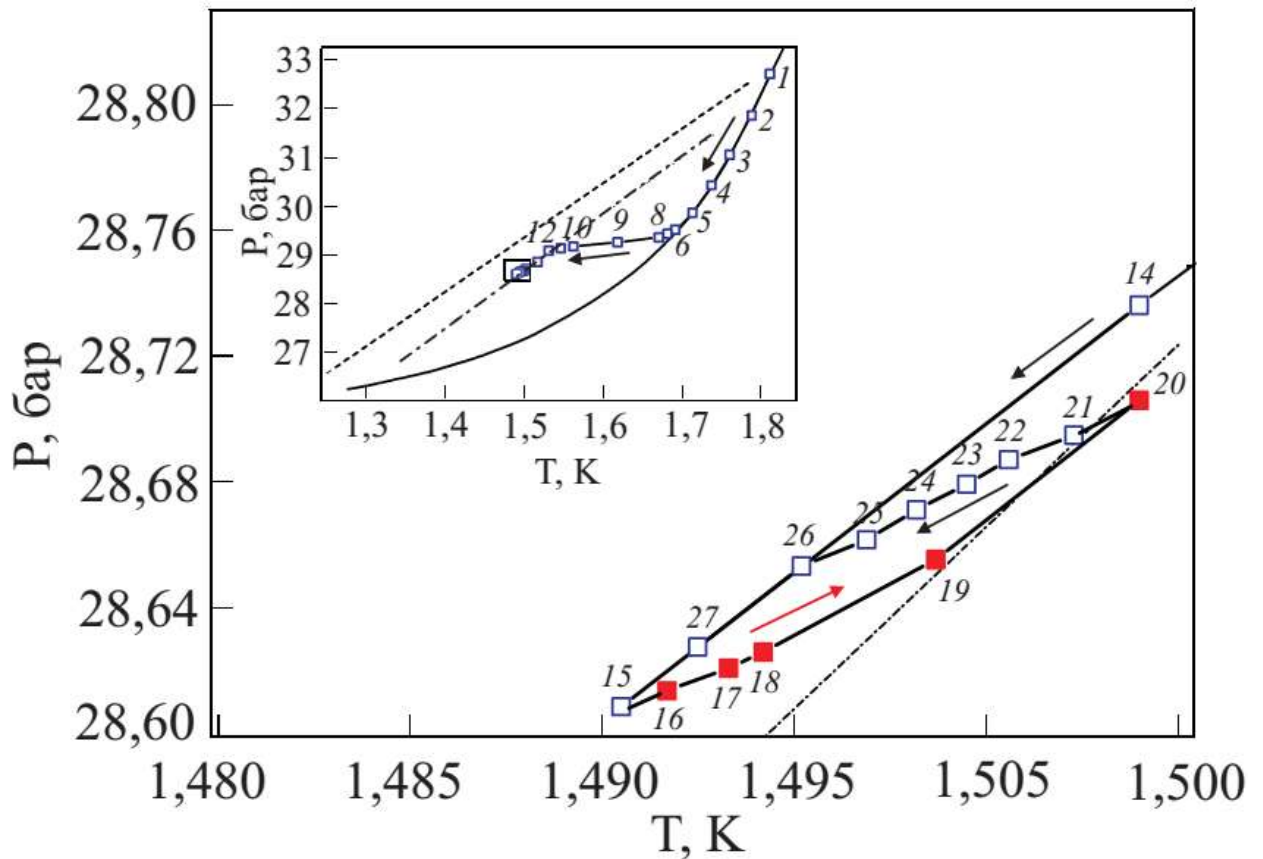


Рис.3.2. Ступенчатые охлаждение и нагрев внутри ОЦК–ГПУ области. Нумерация точек соответствует последовательности ступенек. На вставке — полный проход по фазовой диаграмме (P – T -диаграмма для раствора), прямоугольником показана увеличенная на рисунке область. Данные для ячейки В.

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.

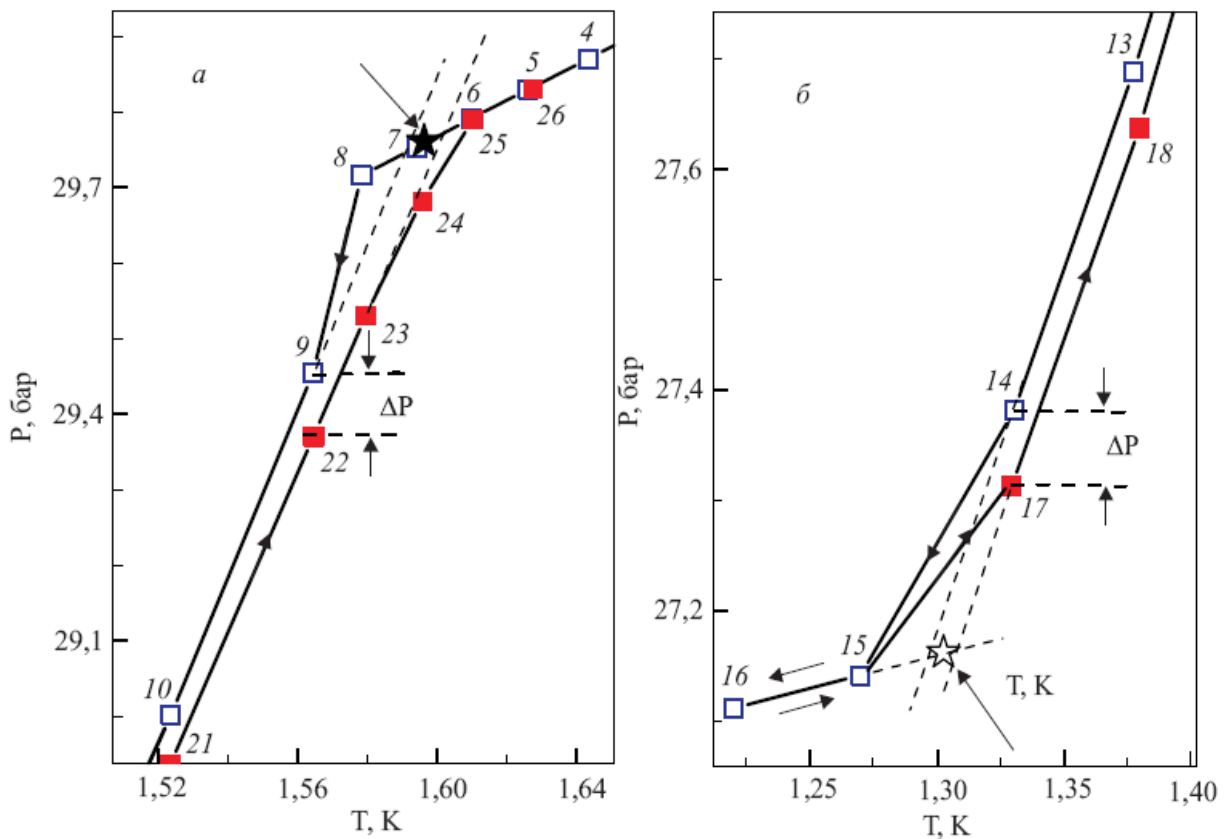


Рис.3.3. Схема построения фазовой P – T -диаграммы для образцов 1% раствора ^3He в ^4He в районе ОЦК–ГПУ перехода: ★ — точки начала ОЦК–ГПУ перехода (а), ☆ — точки завершения ОЦК–ГПУ перехода (показаны стрелками) (б). Нумерация точек соответствует рис.3.1.

На рис.3.3 показан использованный в настоящей работе алгоритм нахождения точек начала (★) и завершения (☆) ОЦК–ГПУ перехода для

изучаемого изотопического раствора. Например, точка начала ОЦК–ГПУ перехода (★) (рис.3.3,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 (☆) (рис.3.3,б). При этом экстраполировались линии (13–14), (15–16) и (17–18).

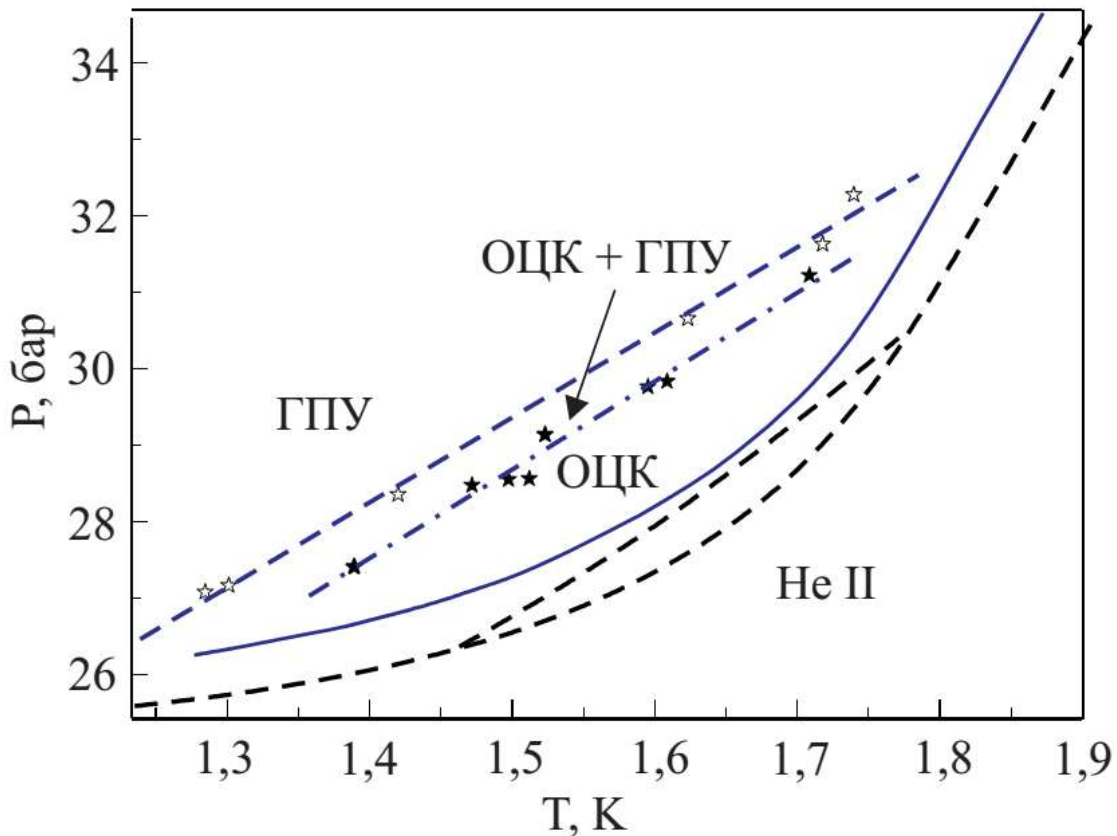


Рис.3.4. Фазовая P – T -диаграмма, полученная для образцов 1% раствора ^3He в ^4He в районе ОЦК–ГПУ перехода: сплошная линия — кривая плавления; штрих-пунктирная и пунктирная линии — линейная аппроксимация данных, соответственно, для начала и завершения ОЦК–ГПУ перехода; штриховые линии — аналогичная диаграмма для чистого ^4He [58].

Полученные таким образом точки затем наносились на фазовую P – T -диаграмму (рис.3.4) и образовывали область сосуществования ОЦК и ГПУ фаз. Эта область представляет собой проекцию на P – T -плоскость трехмерного пространства с третьей осью, по которой можно отложить молярный объем кристаллов гелия.

На рис.3.4 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. Таким образом, из рис.3.4 видно, что добавление 1% примеси ^3He заметно видоизменяет фазовую диаграмму по сравнению с аналогичной диаграммой для чистого ^4He (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. Наличие области смеси уже отмечалось в работе [45] для образцов различных концентраций. Самая малая концентрация здесь была 1,94% ^3He . Однако, следует учесть, что точность измерения давления в работе [45] составляла 0,5 бар, что на два порядка хуже, чем в наших экспериментах, и сравнима с размерами самой области. В работе же [46] 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 оказалось полезным для исследования процессов нуклеации в этой системе.

3.2 Кинетика изменения давления в области сосуществования ОЦК и ГПУ фаз

Начало фазового ОЦК-ГПУ перехода идентифицировали 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.3.1), так и по импульсному тепловыделению, которое регистрировалось по всплеску температуры (аналогичный эффект наблюдался в работе [89] для чистого ^4He). 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.3.1). Ситуация качественно подобна той, которая наблюдалась при данном фазовом переходе в чистом ^4He [89].

На рис.3.5 показаны первичные экспериментальные данные по кинетике изменения давления при ступенчатом охлаждении (рис.3.5,а) и нагреве (рис.3.5,б) двухфазного ОЦК/ГПУ образца 1% раствора ^3He - ^4He . Полученные данные могут быть аппроксимированы суперпозицией двух экспоненциальных функций:

$$P(t) = P_0 \pm \Delta P \left[\alpha \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \alpha) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad (3.1)$$

где P_0 — конечное давление; ΔP — полное изменение давления; знак (+) соответствует охлаждению системы; (-) — нагреву, α и $(1 - \alpha)$ — весовые множители, отражающие удельные вклады каждого экспоненциального процесса; τ_1 и τ_2 — постоянные времени релаксации давления для обоих процессов; t — время. Для процессов, показанных на рис.3.5, 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.

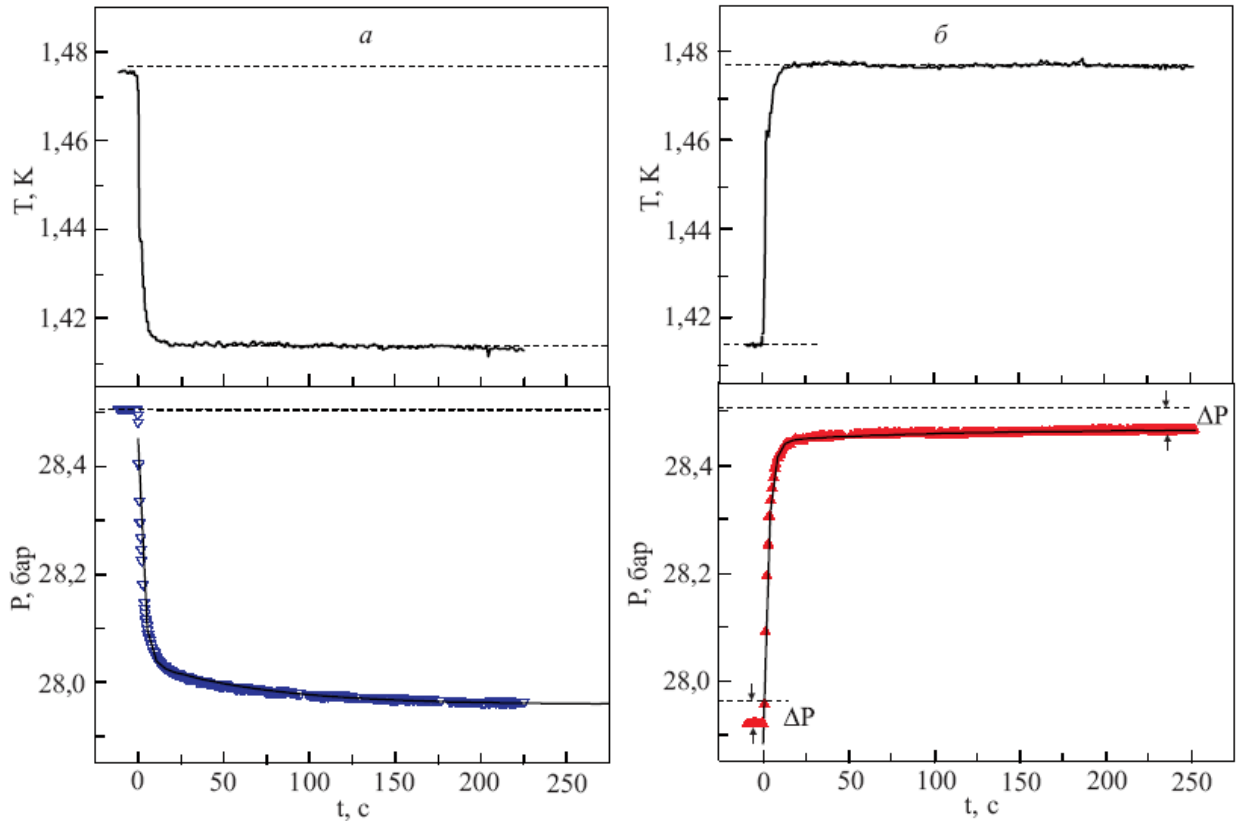


Рис.3.5 Кинетика изменения температуры и давления при ступенчатом охлаждении (∇ от точки 11 до 12, рис. 1, $T_i = 1,475$ K, $T_f = 1,413$ K) (а) и нагреве (\blacktriangle от точки 19 до 20, рис. 1, $T_i = 1,415$ K, $T_f = 1,476$ K) двухфазного образца 1% ^3He - ^4He (б). Сплошные линии - обработка зависимостей $P(t)$ согласно (3.1).

Идентификация фазового состава образцов проводилась как по величине производной dP/dT , так и по временам релаксации давления τ_1 и τ_2 , полученным из выражения (3.1). Характерные значения dP/dT и времен релаксации τ_1 и τ_2 в чистом ^4He и в 1% растворе ^3He - ^4He приведены в табл.3.1.

Как следует из таблицы, типичные значения времен релаксации давления при ОЦК-ГПУ переходе для растворов на нормальных ветвях

гистерезиса соответствовали $\tau_1 \sim 3-7$ с и $\tau_2 \sim 65-100$ с для ячейки А и $\tau_1 \sim 50-100$ с и $\tau_2 \sim 600-1000$ с для ячейки В.

Таблица 3.1. Термодинамические и кинетические данные, полученные для твердого гелия вблизи ОЦК–ГПУ перехода

Фазовый состав	x , % ^3He	dP/dT , бар/К	τ_1 , с (A)	τ_2 , с (A)	τ_1 , с (B)	τ_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: А и В — данные для соответствующих ячеек.

Релаксация давления на ветвях аномального превращения происходила с единственным временем релаксации $\tau \sim 100$ с для ячейки В (для ячейки А время релаксации не измерялось), величина которого лежит в области между τ_1 и τ_2 . Этот факт, помимо различия в наклонах ветвей гистерезиса на $P-T$ диаграмме (см. подразд. 3.1), позволяет утверждать, что механизм превращения на аномальных ветвях имеет свою специфику. Для сравнения укажем, что в чистом ^4He 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 и 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 τ_1 — 2–5 с, τ_2 — 10–20 с [89] для ячейки *A* и τ_1 — 10–40 с, τ_2 — 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 τ_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 (3.1) (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, во-первых, в том, что в твердом растворе эта релаксация всегда является двухэкспоненциальной и, во-вторых, время релаксации τ_2 раствора на порядок превышает соответствующие значения для чистой матрицы.

На рис.3.6 показаны данные рис.3.5, перестроенные для наглядности в полулогарифмических координатах с ординатой $\ln(|P(t) - P_0|) / \Delta P$ (где $P(t)$ — текущее значение давления, P_0 — конечное значение давления, ΔP — 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 (3.1), т.е.

добавление изотопической примеси приводит к появлению двух четко выраженных релаксационных процессов.

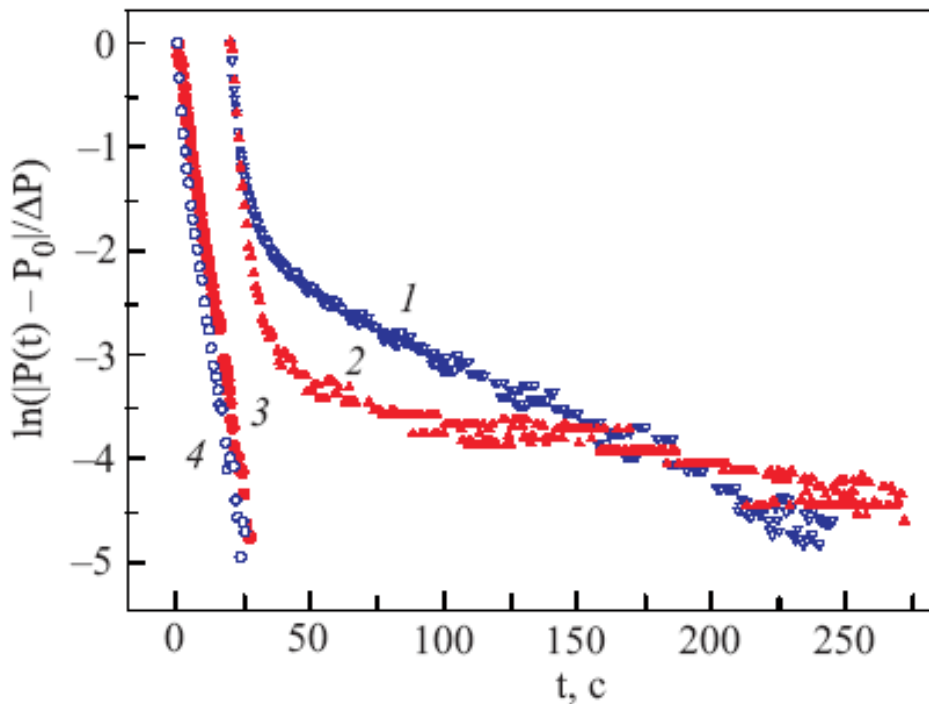


Рис.3.6. Сравнение кинетики изменения давления при ступенчатом охлаждении (∇ , кривая 1) и нагреве (\blacktriangle , кривая 2) двухфазного образца 1% ^3He - ^4He (подробности см. рис 3.5) с аналогичными кривыми для ^4He - нагрев (\bullet кривая 3) ($T_i=1,550\text{ K}$, $T_f=1,648\text{ K}$) и охлаждение (\circ , кривая 4) ($T_i=1,681\text{ K}$, $T_f=1,667\text{ K}$). Для наглядности данные для раствора по оси абсцисс смещены относительно нуля на 20 с. Данные для ячейки А.

Кроме того, по сравнению с данными для чистого ^4He , 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 ^4He 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 τ_l больше в 1,5–2 раза. Что же касается времен

релаксации τ_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 секунд сменяется описанной выше двухэкспоненциальной релаксацией давления (см. рис.3.7, где указанная задержка наблюдается левее пунктирной линии, а правее заметны два прямолинейных участка, соответствующие двум релаксационным процессам с характерными временами τ_1 и τ_2). Существенно, что время такой задержки коррелирует со временем установления температуры в системе, т.е. наблюдение медленного уменьшения давления однозначно свидетельствует о начале некоего процесса, который через 1-2 с плавно переходит в уже наблюдаемую ранее двухэкспонентную кривую.

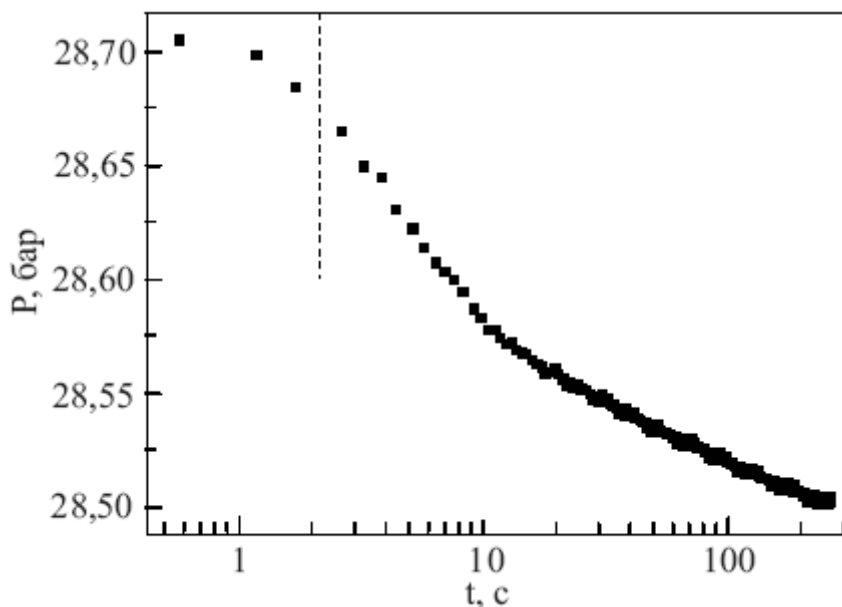


Рис.3.7. Типичная кинетика установления давления на линии охлаждения при ОЦК–ГПУ переходе, представленная в полулогарифмическом масштабе (нормальная ветвь гистерезиса, ячейка А). Вертикальная штриховая линия – условная граница «медленного» процесса.

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 Влияние примеси ${}^3\text{He}$ на механизм гистерезиса ОЦК-ГПУ перехода

Термоупругое мартенситное превращение ОЦК– ГПУ является обратимым фазовым переходом первого рода. Кристаллография ОЦК–ГПУ превращения впервые была подробно описана Бюргерсом [90], и с тех пор она является общепринятой. Переход выполняется посредством перестройки плоскостей кубической системы $\{1\ 1\ 0\}_c$ посредством растяжения в направлении $[1\ 1\ 0]_c$ и сжатия в направлении $[00\ 1]_c$ [86, 91, 92]. При этом плоскости кубической системы $\{1\ 1\ 0\}_c$ преобразуются в плотноупакованные базисные плоскости $\{0001\}_h$ гексагональной системы, после чего каждая вторая из них должна быть сдвинута до образования пространственной ГПУ (2H) структуры [86] (см. рис.3.8). Переход ГПУ–ОЦК происходит в обратном порядке: сдвиг базисных плоскостей гексагональной системы $\{0001\}_h$, затем растяжение каждой из этих плоскостей в направлении $[\bar{2}\ 110]_h$ с одновременным сжатием в направлении $[01\ \bar{1}0]_h$. Продвижение фронта превращения идет вдоль строго определенных направлений, перпендикулярных системам плоскостей ($\{110\}_c$ в ОЦК решетке или $\{0001\}_h$ 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 [93]. 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 $\{0001\}_h$, где может зародиться

пластина новой фазы, однако здесь имеется шесть направлений, вдоль которых может распространяться зародыш.

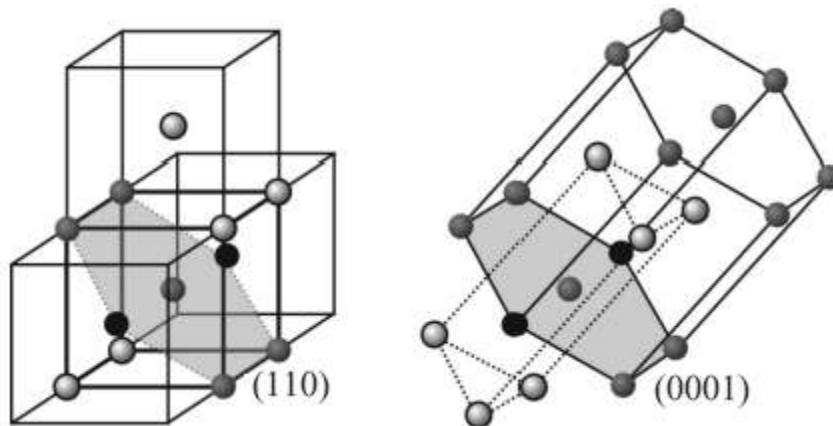


Рис. 3.8. Схема перестройки кристаллической решетки при ОЦК–ГПУ переходе.

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 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 $\{0001\}_h$, 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 $\{0001\}h$ (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 [86]. 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:

$$\frac{T}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{d \ln T} = \frac{q}{A_{T,P}}, \quad (3.2)$$

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, 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 (3.2).

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 [86]. 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 τ_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.3.7) 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 τ_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.3.2) 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.3.2). Наличие когерентности полидоменной сверхструктуры на примесях отвечает условиям в системе с памятью формы [86], и потому 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.

3.4 Процессы нуклеации при ОЦК-ГПУ переходе в кристаллах гелия

3.4.1 Время задержки ОЦК-ГПУ перехода и частота зародышеобразования. Сравнение с теорией гомогенной нуклеации

Типичный ход по фазовой P - T -диаграмме, применяемый в экспериментах по исследованию процессов нуклеации при ОЦК-ГПУ переходе иллюстрирует рис.3.9. Исходным состоянием системы была равновесная отожженная ОЦК фаза (точка 1), которая затем подвергалась быстрому охлаждению вдоль выбранной изохоры в область существования равновесной ГПУ фазы (точка 2). Переохлаждение образца относительно равновесной линии ОЦК – ГПУ перехода составляло ΔT .

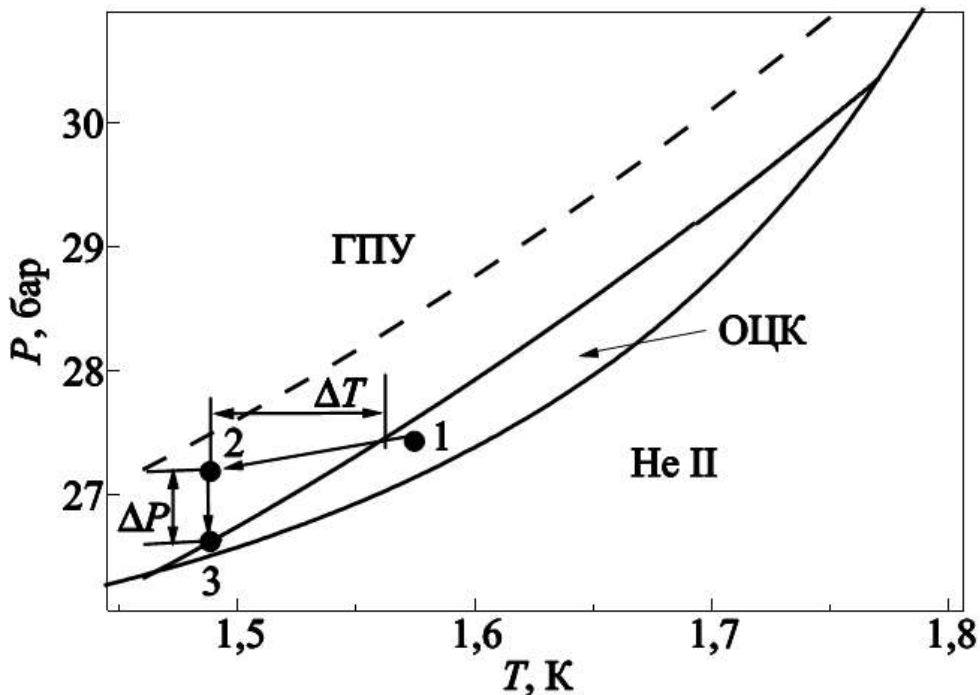


Рис.3.9. Схема, иллюстрирующая методику проведения эксперимента по определению времени зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе (на фоне P - T -диаграммы ^4He). Пунктирная линия соответствует линии максимально достижимых переохлаждений ОЦК фазы (см. [62]).

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.3.10 (*a* и *b*), 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.3.9, 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 из известной фазовой диаграммы [58]. 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.3.9). Этот момент соответствует окончанию отсчета времени τ , и он обозначен стрелкой на рис.3.10. Более четко он виден на зависимости производной dP/dt от времени. Как видно на рис.3.10, этот

переход также сопровождался характерным всплеском температуры, вызванным выделением теплоты фазового перехода.

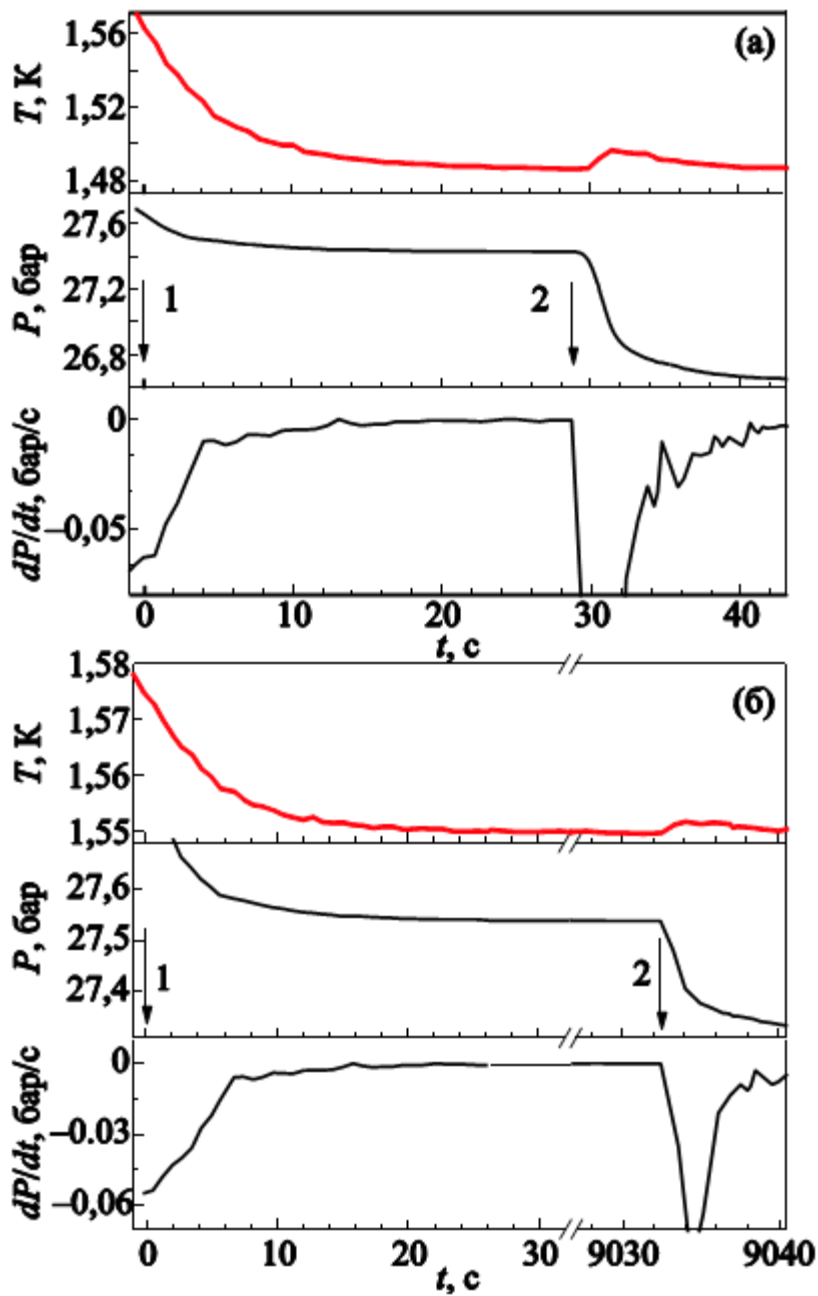


Рис.3.10. Типичная кинетика изменения температуры, давления и производной dP/dT в процессе зародышеобразования и фазового перехода при двух разных переохлаждениях ΔT , К: а – $\Delta T=0.08$ К; б – $\Delta T=0.004$ К. Молярный объем $V_m = 21.00 \pm 0,01$ см³/моль.

Из рис.3.10 также следует, что время жизни метастабильной фазы уменьшается с ростом переохлаждения ΔT .

Полученные значения характерных времен жизни τ метастабильной переохлажденной ОЦК фазы в зависимости от температуры T для отожженных образцов ${}^4\text{He}$ с близкими значениями молярного объема (21.00 ± 0.01) $\text{см}^3/\text{моль}$ представлены на рис.3.11. На графике каждая экспериментальная точка по температуре соответствует температуре реального ОЦК-ГПУ перехода, которая отмечена точками 2 и 3 на рис.3.9.

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 предплавильной 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 использовались неусредненные данные о τ , которые, тем не менее, как видно из рис.3.11, имеют небольшой разброс.

Температурную зависимость на рис.3.11 можно разделить на 3 области. Наибольшие времена жизни τ наблюдались, как уже было указано, при малых переохлаждениях (область 1 на рис.3.11), при этом значения τ для ОЦК кристаллов резко уменьшались при понижении температуры от ~ 2.5 часов при ~ 1.59 К до нескольких минут при ~ 1.58 К. При дальнейшем охлаждении до ~ 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.

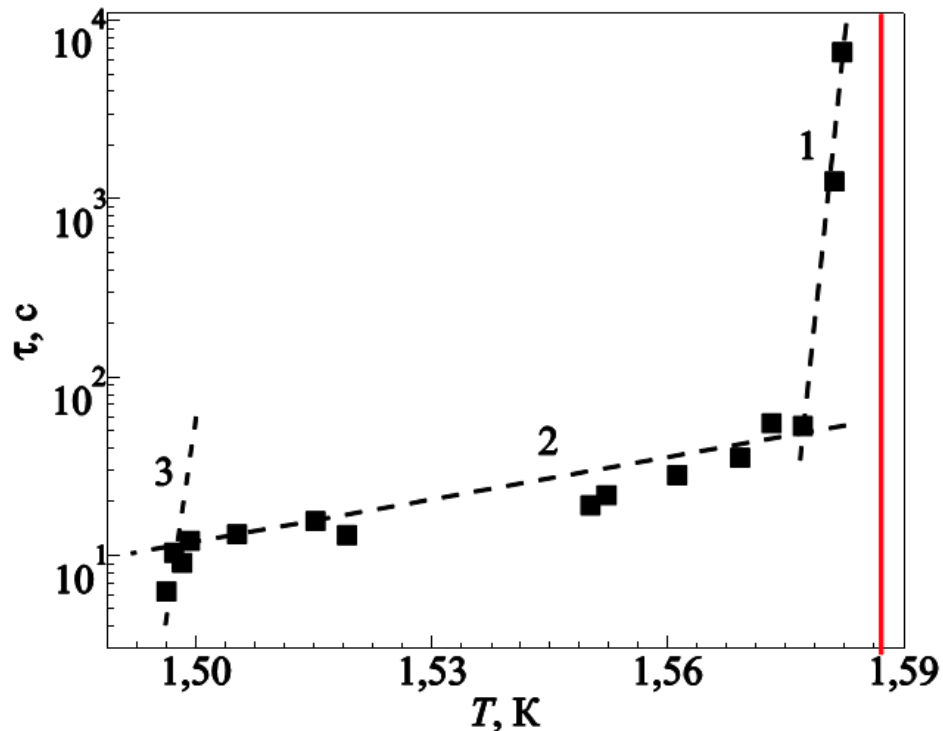


Рис.3.11. Типичная температурная зависимость времени задержки τ ОЦК-ГПУ перехода. Вертикальной сплошной линией справа отмечена граница области существования равновесной ОЦК фазы при данном молярном объеме. Пунктирные линии проведены по экспериментальным точкам, а характерные области зависимости $\tau(T)$, обозначены цифрами (см. текст).

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 со временем жизни метастабильной фазы или средним временем ожидания зародыша τ следующим соотношением [63]:

$$J = \frac{1}{\tau V} \quad (3.3)$$

где V – объем образца.

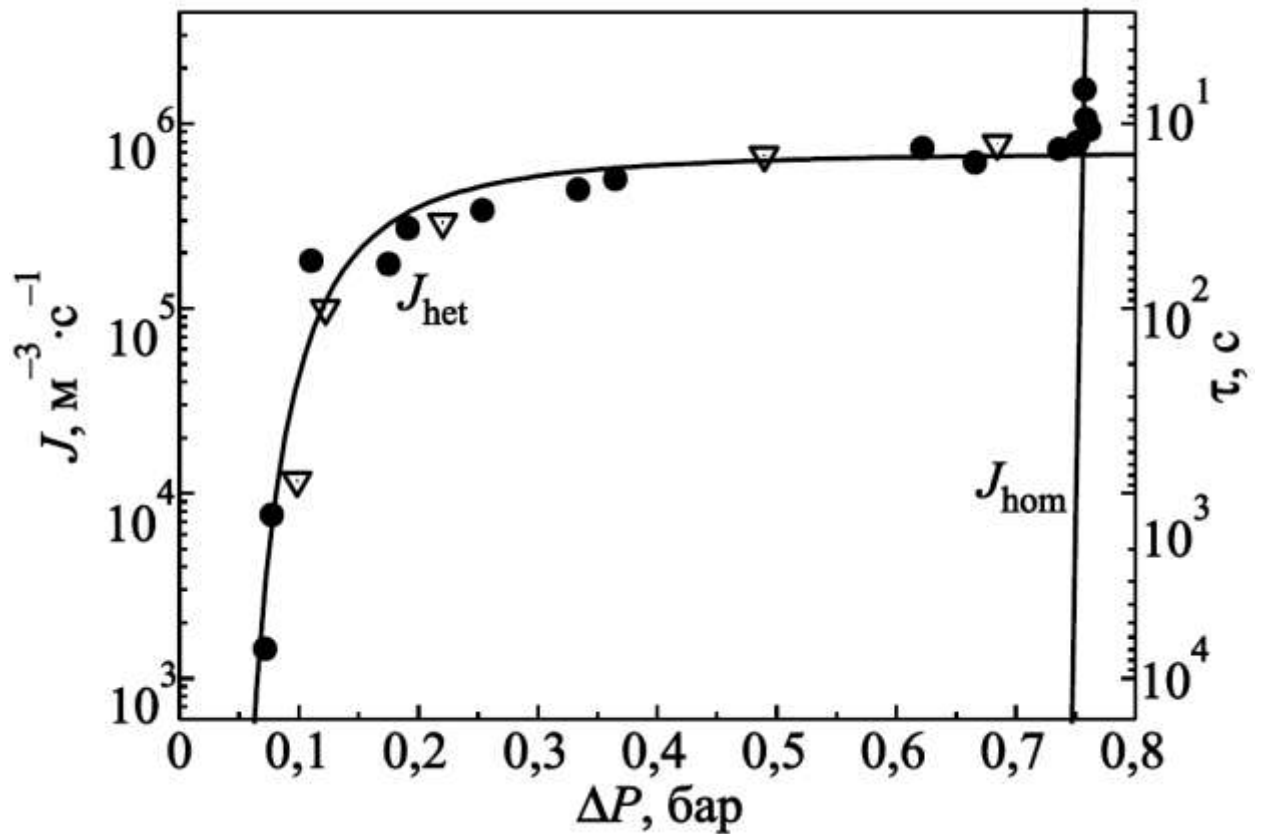


Рис.3.12 Зависимость частоты нуклеации от избыточного давления в переохлажденном ОЦК образце. Ячейка А (●); ячейка В (▽). Сплошные линии J_{hom} и J_{het} - расчет по формулам (3.6) и (3.7) соответственно. (см. текст).

На рис.3.12 представлена зависимость экспериментальных данных о частоте зародышеобразования J , полученных по (3.3), от избыточного давления в переохлажденном ОЦК кристалле. Поскольку величина J в соответствии с (3.3) зависит от объема образца, то для проверки надежности результатов был проведен специальный эксперимент в ячейке с другим объемом (ячейка В). Как видно из рис.3.12, 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).

Как видно на рис.3.12, 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 $0.1 \text{ бар} < \Delta P < 0.75$ бар и, наконец, снова быстрый рост величины J при $\Delta P \sim 0.75$ 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} [63]:

$$J_{\text{hom}} = N_0 \omega \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{hb}^3 V_{bcc}^2}{3k_B T (\Delta G)^2}\right) \quad (3.4)$$

Где N_0 – плотность потенциальных центров нуклеации ($N_0 = N_A \cdot V_m = 2,8 \cdot 10^{28} \text{ м}^3$, N_A – число Авагадро, 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:

$$\Delta G = (V_{bcc} - V_{hcp})\Delta P, \quad (3.5)$$

где V_{hcp} – молярный объем ГПУ фазы после окончания фазового перехода. Таким образом, выражение (3.4) с учетом (3.5) сводится к зависимости вида $J_{hom}(\Delta P)$:

$$J_{hom} = a_{hom} \exp\left(-\frac{W_{hom}}{\Delta P^2}\right) \quad (3.6)$$

Использование выражения (3.4) в виде (3.6) 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 ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$, 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.

Результат расчета частоты гомогенного зародышеобразования по формуле (3.6) показан на рис.3.12 сплошной линией J_{hom} . Как видно на графике, теория гомогенного зародышеобразования хорошо описывает полученные экспериментальные данные при $a_{hom} = 6 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $W_{hom} = 42.6 \text{ бар}^2$. 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 хорошо описывает экспериментальные данные лишь при больших значениях ΔP . Резкая смена зависимости $J(\Delta P)$ при $\Delta P < 0.75$ бар указывает на реализацию в этой области переохлаждений другого механизма нуклеации – гетерогенного.

3.4.2. Особенности гетерогенной нуклеации при ОЦК-ГПУ переходе: роль дефектов и изотопической примеси ^3He

Частота гетерогенной нуклеации J_{het} обычно записывается в виде, аналогичном (3.4) [48], но для сравнения активационных коэффициентов гомогенной и гетерогенной нуклеации удобно привести её к виду, аналогичному (3.6):

$$J_{het} = N_{het} \omega_{het} \exp\left(-\frac{W_{het}}{\Delta P^2}\right), \quad (3.7)$$

где N_{het} - число потенциальных центров гетерогенной нуклеации, которое в твердом теле обычно на порядки меньше N_0 [47-49], поскольку в этом случае потенциальными центрами зародышеобразования являются не все атомы образца, а только атомы, связанные с дефектами кристаллической структуры. Частотный множитель ω_{het} аналогично (3.4) обычно считается равным, или меньше ω_D .

Активационный барьер гетерогенной нуклеации W_{het} часто записывается в виде [48, 49]:

$$W_{het} = W_{homo} F(\Theta). \quad (3.8)$$

Множитель $F(\Theta) < 1$ иногда трактуется, как функция от угла смачивания Θ зародышем новой фазы поверхности, на которой он растет, и зависит от геометрии контактирующей с зародышем поверхности гетерогенного центра [48]. 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.3.12) для $\Delta P < 0.75$ бар хорошо описываются формулой (3.7) при значениях предэкспоненциального множителя $a_{het} = N_{het}\omega_{het} = 7.1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ и активационного множителя $W_{het} = 0.028 \text{ бар}^2$.

Сравним значения W_{hom} с данными для W_{het} , это позволяет в рамках формулы (3.8) получить значения функций $F(\Theta) = 6 \cdot 10^{-5}$ при близких температурах. Полученные значения активационного множителя W_{het} , как и ожидалось [48, 49, 63], сильно отличаются от соответствующего множителя W_{hom} для гомогенной нуклеации.

Для идентификации возможных центров нуклеации следует обратить внимание на то, что полученное значения коэффициента $F(\Theta)$ очень мало, и тогда в соответствии с [47-49] 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 [48]. В работе [48] приведены зависимости $F(\Theta)$ для трех указанных центров нуклеации. Анализ значения $F(\Theta)$, полученного в настоящей работе для ОЦК-ГПУ перехода, показал, что эта величина 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 (3.7), который представляет собой произведение числа возможных центров нуклеации на частоту гетерофазных флуктуаций. Если в случае гомогенного зародышеобразования предэкспоненциальный множитель в (3.4) составлял $\sim 10^{33} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$, то в случае гетерогенного

зародышеобразования этот множитель оказался на много порядков меньше ($\sim 10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$).

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 [63, 94-96] и показано, что уровень $J_{hom} \sim 10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ 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.

Проведенные эксперименты показали, что отоженные 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 иллюстрируется на рис.3.13, где представлено сравнение процессов зародышеобразования в отоженных и неотоженных образцах. Как видно на рисунке, для неотоженных образцов значения частоты зародышеобразования испытывают разброс на два порядка величины, что свидетельствует о плохой воспроизводимости неотоженных образцов, поскольку от кристалла к кристаллу изменяется количество и структура дефектов. Для сравнения на рис.3.13 приведены также соответствующие данные для отоженных кристаллов, где видна четкая зависимость J от ΔP , показанная сплошной 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.

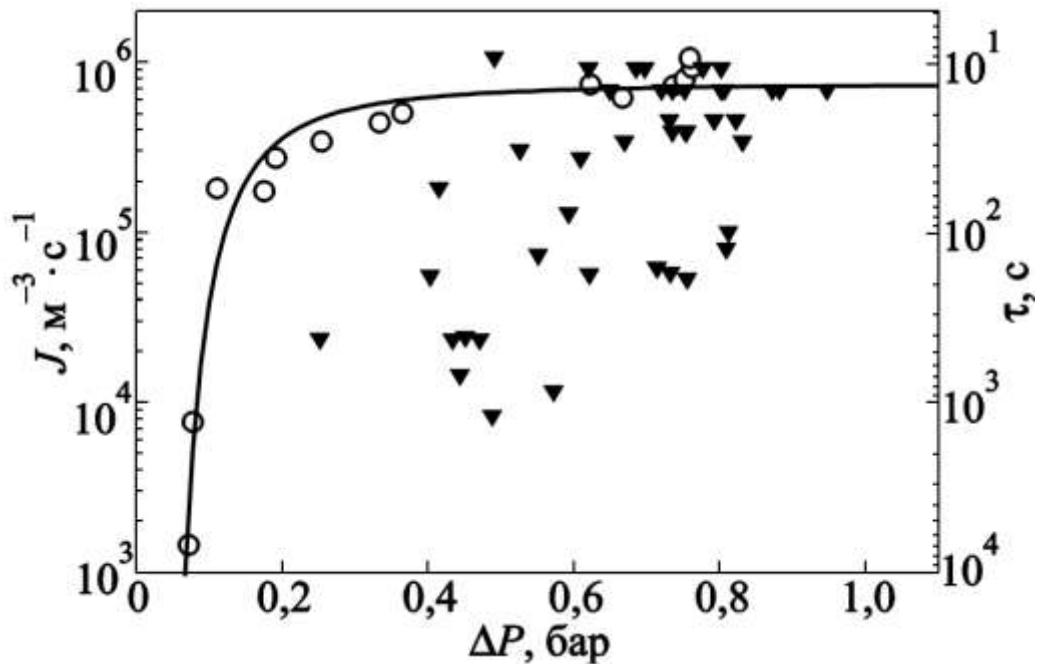


Рис.3.13 Сравнение зависимостей частоты зародышеобразования от величины переохлаждения для отожженных (○) и неотожженных (▼) образцов ${}^4\text{He}$. Сплошная линия проведена по экспериментальным данным для отожженных кристаллов.

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.3.14, где наблюдается большой разброс данных и видна тенденция к немонотонной зависимости ΔP от

номера цикла. После первых трех циклов величина ΔP уменьшалась, что 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 [97], где исследовалась кинетика фазового расслоения твердых растворов ^3He - ^4He .

Как было показано в [62], в случае отожженных образцов при охлаждении ОЦК фазы в область ГПУ фазы с той же скоростью была получена четкая монотонная линия предельно достижимого переохлаждения. 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.

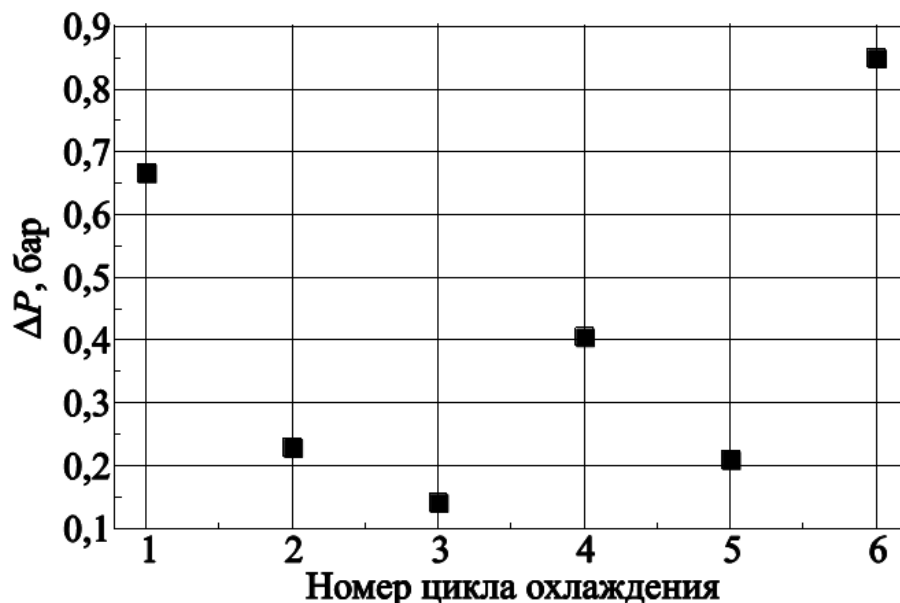


Рис.3.14 Влияние циклического переохлаждения ОЦК образца на достижимое избыточное давление ΔP для молярного объема $21,05 \text{ см}^3/\text{моль}$.

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 отожденными кристаллами твердого раствора ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$, содержащего 1.0% ${}^3\text{He}$. Полученные результаты приведены на рис.3.15, где для сравнения пунктирной кривой показана также зависимость $J(\Delta P)$ для кристаллов чистого ${}^4\text{He}$ при тех же условиях.

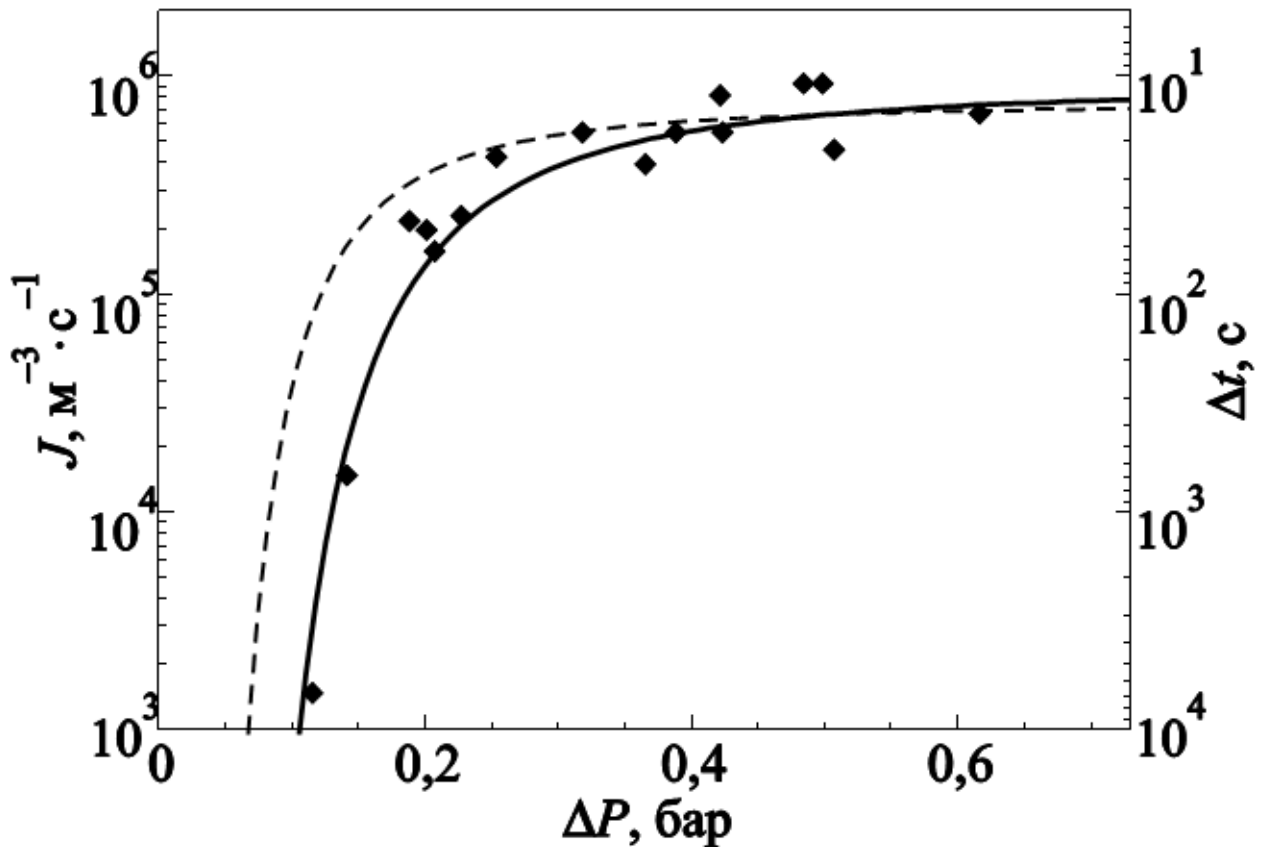


Рис.3.15. Зависимость удельной частоты нуклеации от избыточного давления при ОЦК-ГПУ переходе в растворе ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ с концентрацией 1.0% ${}^3\text{He}$ ($V_m=20.98 \text{ см}^3/\text{моль}$). Сплошная линия – расчет по формуле (3.9), штриховая линия – данные для переохлажденных отожденных образцов ОЦК фазы чистого ${}^4\text{He}$ при том же молярном объеме.

Анализ показал, что зародышеобразование в растворах носит гетерогенный характер, однако с другими количественными

характеристиками. Зависимость $J(\Delta P)$ в этом случае может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией:

$$J(\Delta P) = a_3 \exp(-W_3/\Delta P^2), \quad (3.9)$$

где предэкспоненциальный множитель $a_3 = 9 \cdot 10^5 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и активационный параметр $W_3 = 7.6 \cdot 10^{-2} \text{ бар}^2$ малы и сравнимы по величине с аналогичными параметрами для чистого ^4He при гетерогенном зародышеобразовании.

Отметим, что в случае раствора не удавалось получить пересыщение больше, чем 0.61 бара, 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 . Можно указать две причины этого. Во-первых, 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.3.1). Подчеркнем, что в случае раствора, в отличие от чистого ^4He , не было обнаружено никаких признаков гомогенного зародышеобразования.

Краткие выводы

1. Обнаружено два типа гистерезиса при ОЦК-ГПУ переходе на фазовой диаграмме слабого твердого раствора 1% ^3He - ^4He – «большой гистерезис», имеющий термодинамическое происхождение, и «малый» (кинетический) гистерезис.

2. Обнаруженная область «малого гистерезиса» (кинетического) между ветвями «большого» термодинамического 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.
3. Построена фазовая P - T -диаграмма для твердого раствора 1% ^3He в ^4He в области сосуществования ОЦК и ГПУ фаз с учетом гистерезиса превращения. На этой основе дана интерпретация примесной подсистемы в растворах ^3He - ^4He как источника формирования в матрице раствора специфической полидоменной сверхструктуры, не наблюдаемой в чистых кристаллах ^3He и ^4He .
4. Гистерезис ОЦК-ГПУ перехода означает, что двухфазное состояние раствора реализуется не вдоль линии на P - T -диаграмме, а в некоей конечной области, ограниченной ветвями полного термодинамического цикла, осуществляемого между температурами, отвечающими однородным ОЦК и ГПУ фазам.
5. 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.
6. Показано, что частота зародышеобразования очень чувствительна к качеству кристаллов гелия. Надежные воспроизводимые результаты

достигаются лишь на отоженных высококачественных кристаллах, полученных после специальной трехэтапной термообработки. При использовании неотожженных дефектных кристаллов наблюдается большой разброс значений частоты нуклеации, достигающий двух порядков величины.

7. Обнаружено, что 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.

РАЗДЕЛ 4

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ТВЕРДОМ ГЕЛИИ

Обнаруженное в 2004г. аномальное поведение твердого гелия при низких температурах [98], которое вначале приписывалось его возможной сверхтекучести (supersolidity), в настоящее время связывают с изменением его пластических свойств и наличием в кристалле неупорядоченных областей [99-102].

Известно, что одним из наиболее простых способов внесения беспорядка в кристалл гелия является его резкое переохлаждение [6], т.к. кристаллы гелия обладают большим коэффициентом теплового расширения ($\sim 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ при $T=1.6 \text{ K}$). Альтернативный путь – деформировать кристаллы гелия прямым механическим воздействием, достаточно эффективным, благодаря малости критического напряжения сдвига (см., например, [103]). Однако реализация такого способа внесения беспорядка в кристалл является довольно сложной методически.

Возможными формами беспорядка могут быть дефекты решетки (вакансии, примеси, дислокации), а также границы зерен, стеклоподобное (неупорядоченное) состояние твердого тела или жидкие включения в кристаллической матрице [6, 66, 67, 100-103]. Таким образом, к началу выполнения настоящей работы актуальной проблемой являлось надежное определение типа дефектов, образующихся в кристаллах твердого гелия, а в случае макроскопических размеров таких нарушений - определения их фазового состояния.

В этой связи представляют интерес эксперименты, позволяющие однозначно определить фазовый состав образцов твердого гелия в различных условиях и идентифицировать тип образованного в них беспорядка. Удобным инструментом для получения такой информации может служить импульсный ядерный магнитный резонанс (ЯМР), позволяющий измерять, по крайней мере, три параметра: коэффициент D самодиффузии ^3He , времена

продольной (спин-решеточной) релаксации T_1 и поперечной (спин-спиновой) релаксации T_2 . Прямые расчеты и результаты экспериментов, проведенных с образцами конденсированных фаз смесей ^3He - ^4He десятки лет назад, показали (см., например, [69, 104]), что, по крайней мере, два из трех упомянутых параметров всегда значительно (чаще всего на порядок и более) отличаются по величине в зависимости от фазового состава образца, его температуры и давления. Единственным дополнительным условием реализации метода ЯМР является наличие в образце небольшой примеси ^3He , ядра которого имеют магнитный момент. Известно [38], что такая добавка незначительно изменяет параметры термодинамических фаз гелия и фазовые диаграммы. Таким образом, в экспериментах, изложенных в данном и последующем разделах, использовались образцы слабого раствора 1.0% ^3He в ^4He .

4.1 Условия образования жидких включений в ГПУ фазе. Коэффициент диффузии в жидких включениях

Цель первой серии экспериментов - путем измерения коэффициентов диффузии D определить фазовый состав образцов твердого гелия, выращенных при различных скоростях охлаждения, оценить количественное соотношение фаз в таких образцах, а также выяснить влияние последующего отжига на указанные параметры. В предварительных экспериментах было исследовано влияние скорости охлаждения выращиваемого твердого образца с ГПУ решеткой на образование в нем инородных включений (см. рис.4.1). Во всех случаях образцы охлаждались от кривой плавления при начальном давлении 60 бар до минимальной температуры $T \sim 1.3\text{K}$, где давление в них соответствовало $P = 36 \pm 0,5$ бар (выше верхней тройной точки ОЦК-ГПУ-жидкость фазовой P - T -диаграммы).

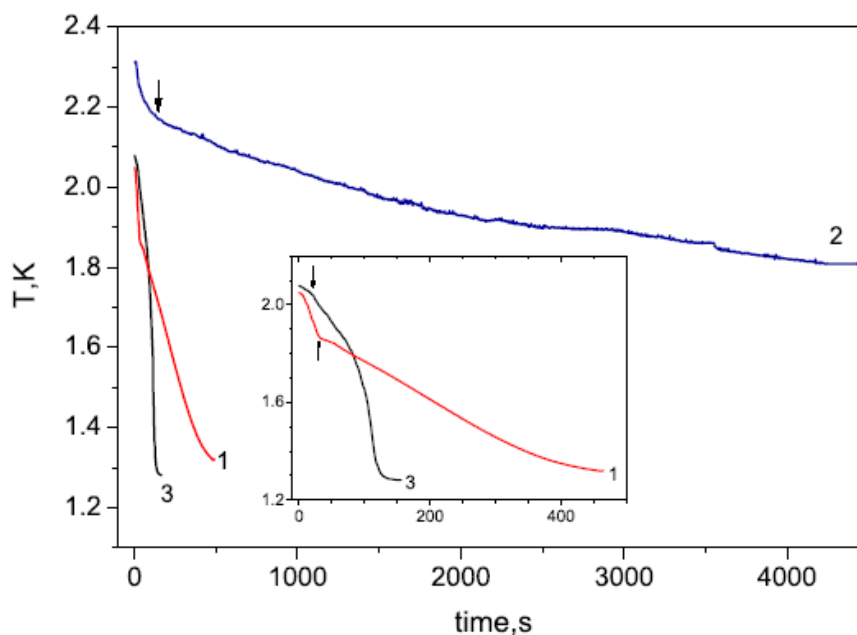


Рис.4.1 Кинетика изменения температуры в процессе роста кристаллов геля при разных скоростях охлаждения. Кривая 1 - 2 мК/с, кривая 2 – 0.08 мК/с, кривая 3 – 8 мК/с. Стрелками отмечено начало кристаллизации.

Было установлено, что при скорости охлаждения более ~ 1.5 мК/с твердые образцы содержали включения, свойства которых резко отличались от свойств ГПУ матрицы. С увеличением скорости охлаждения относительный вклад от таких включений в сигнал ЯМР увеличивался и при скорости 8 мК/с достигал $\sim 30\%$. После отжига таких образцов вблизи кривой плавления они становились монофазными, и тщательные ЯМР измерения не обнаруживали никаких следов присутствия включений, отличных от ГПУ фазы.

В начале эксперимента были проведены измерения коэффициента диффузии D на кривой плавления, где в равновесии сосуществуют ГПУ фаза и жидкость. Такие эксперименты представлялись целесообразными с точки зрения проверки правильности работы аппаратуры и методики обработки исходных данных.

Для этого при скорости охлаждения ~ 0.08 мК/с были выращены заведомо равновесные образцы, находящиеся на кривой плавления на фазовой P - T -диаграмме и содержащие около 20% жидкости.

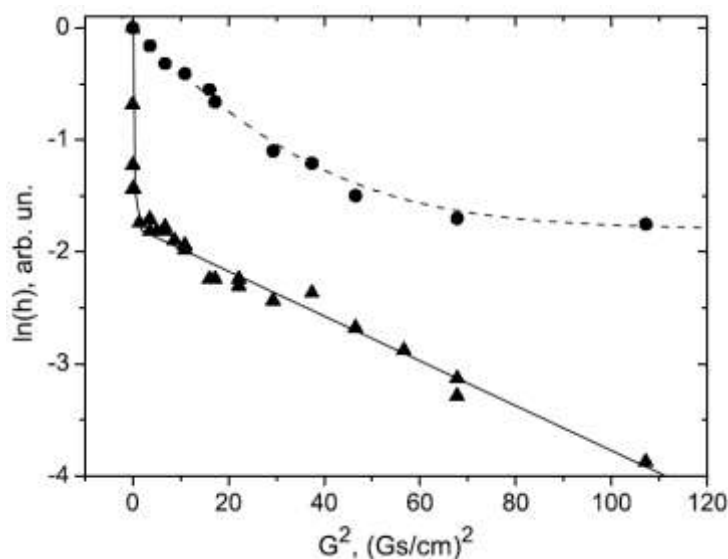


Рис.4.2 Затухание амплитуды эхо-сигнала в образце на кривой плавления: ▲ – данные, полученные при использовании методики стимулированного эха при $\tau_1=80$ мс и $\tau_2=1$ с. Сплошная кривая – результат обработки по формуле (4.2), которая дает значения $D_l=1\cdot 10^{-5}$ см²/с и $D_h=1.8\cdot 10^{-8}$ см²/с; ● – данные, полученные с использованием последовательности импульсов Карра-Парселла при $\tau=40$ мс. Пунктирная линия – результат обработки по формуле (4.1), которая дает $D_l=1\cdot 10^{-5}$ см²/с.

Типичные результаты таких измерений приведены на рис.4.2 в виде зависимости амплитуды эхо-сигнала от квадрата градиента магнитного поля h (G^2). Анализируя представленные на рис.4.2 данные, полученные с использованием методики стимулированного эха (представлены в виде ▲), можно выделить два участка – с крутым (при малых G) и пологим (при больших G) наклонами, которые соответствуют двум различным коэффициентам диффузии.

Анализ экспериментальных данных согласно формулам для двухимпульсной методики Карра-Парселла (КП) (4.1) и для трехимпульсной методики стимулированного эха (СтЭ) (4.2):

$$\frac{h}{h_0} = \sum_i \alpha_i \exp\left(-\frac{2}{3}\gamma^2 G^2 \tau^3 D_i\right), \quad (4.1)$$

$$\frac{h}{h_0} = \sum_i \alpha_i \exp\left[-\gamma^2 G^2 D_i \tau_1^2 \left(\tau_2 - \frac{\tau_1}{3}\right)\right], \quad (4.2)$$

дает значение $D_L = (1 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ см²/с при малых G , что соответствует значению коэффициента диффузии в массивной жидкости [69] и $D_h = 1.8 \cdot 10^{-8}$ см²/с для интервала значений $G^2 = 2-110$ (Гц/см)², что соответствует значению коэффициента диффузии в ГПУ фазе [104, 105]. Соотношение фаз в таком случае составляет $\alpha_l/\alpha_h \sim 1/5$.

Если образец выращивался со скоростью охлаждения 8 мК/с (кривая 3 на рис.4.1) до 1.3 К (область ГПУ фазы на фазовой диаграмме в координатах P - T), то результаты ЯМР измерений, проведенных методами КП и СтЭ (см. рис.4.3), оказывались подобны полученным ранее на равновесных образцах жидкость+ГПУ. Анализ полученных зависимостей показал наличие существенного вклада ($\sim 17\%$) фазы, в которой наблюдался быстрый диффузионный процесс ($D_l = 1 \cdot 10^{-4}$ см²/с). Величина D была близка к соответствующим значениям для массивного жидкого раствора 1.0% ³He-⁴He ниже кривой плавления при $T=1,3$ К. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о образовании жидких включений в ГПУ матрице, которые, возможно, были “захвачены” в процессе быстрого охлаждения (роста) кристалла от кривой плавления.

Подобная ситуация наблюдалась в оптических экспериментах с чистым ⁴He [5, 106, 107]. Напомним, что ранее [66, 67] формирование жидких капель также наблюдалось в ЯМР экспериментах с раствором 1.0% ³He-⁴He, когда образец представлял собой ОЦК и ГПУ фазы, находящиеся в равновесии. Существование жидких включений в ГПУ матрице при температурах 1.3-1.8 К приводит к предположению, что давление в них соответствует условиям кривой плавления-кристаллизации ($\sim 26,2$ бар), поскольку измеренное значение D_l не расходится существенно с данными, полученными нами для массивной жидкости при $P \sim 25$ бар и

существующими в литературе [69] для $P \sim 19$ бар (см. ниже рис.4.5 и рис.4.6), а сами включения можно считать метастабильными (неравновесными).

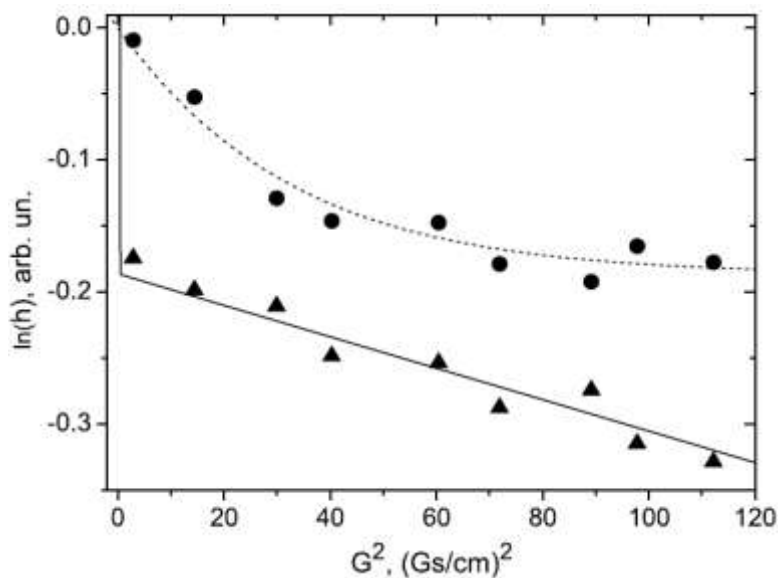


Рис.4.3 Затухание амплитуды эхо-сигнала в закаленном ГПУ кристалле вдали от кривой плавления (1.3 К, 35.0 бар). ● – данные, полученные с использованием последовательности импульсов Карра-Парселла при $\tau=25$ мс. Пунктирная линия – результат обработки по формуле (4.1), которая дает $D_1=1 \cdot 10^{-4}$ см²/с. ▲ – данные, полученные с использованием методики стимулированного эха при $\tau_1=14$ мс и $\tau_2=20$ с. Сплошная кривая – результат обработки по формуле (4.2), которая дает значения $D_h=8 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

Следует отметить, что жидкие включения содержались во всех исследуемых ГПУ образцах, которые охлаждались со скоростями более 1 мК/с. ЯМР измерения коэффициента диффузии D , а также времен спин-решеточной T_1 и спин – спиновой релаксации T_2 (о которых будет идти речь в следующих подразделах) не выявили наличия дополнительных вкладов в амплитуду сигнала спинового эха в образцах, охлажденных со скоростью 0.08 мК/с, что, в свою очередь, подтверждает сделанное предположение о значительном влиянии скорости охлаждения на качество кристалла.

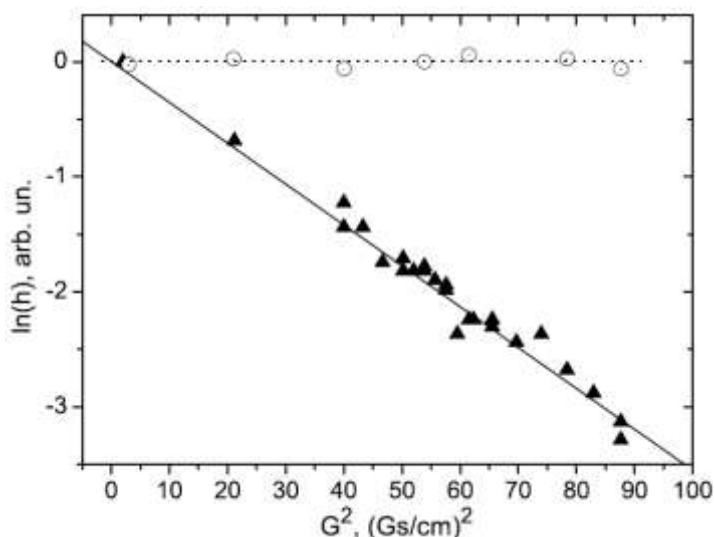


Рис.4.4 Затухание амплитуды эхо-сигнала в хорошо отожженном и медленно охлажденном ГПУ кристалле (1.3 К, 35.0 бар). \circ – данные, полученные с использованием последовательности импульсов Карра-Парселла при $\tau=20$ мс. Пунктирная линия – результат обработки по формуле (4.1), которая дает $D \leq 1 \cdot 10^{-9}$ см²/с. \blacktriangle - данные, полученные при использовании методики стим-эхо с $\tau_1=70$ мс и $\tau_2=20$ с. Сплошная линия – результат обработки по формуле (4.2), которая дает значения $D_h=8.7 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

В дальнейшем образец, содержащий жидкие включения, отогревался к кривой плавления и отжигался в течение нескольких часов, после чего уже отожженный кристалл медленно охлаждался (со средней скоростью 20-30 мК/мин) до 1.3 К (ГПУ область), и вновь проводились ЯМР измерения. Результаты измерений представлены на рис.4.4.

Сравнительный анализ результатов, представленных на рисунках 4.3 и 4.4, показывает, что ни данные, полученные с использованием методики стимулированного эха Хана при $\tau_1=70$ мс и $\tau_2=20$ с, ни данные, полученные путем использования последовательности импульсов Карра-Парселла при $\tau=20$ мс, не выявили существования жидких включений в отожженных кристаллах.

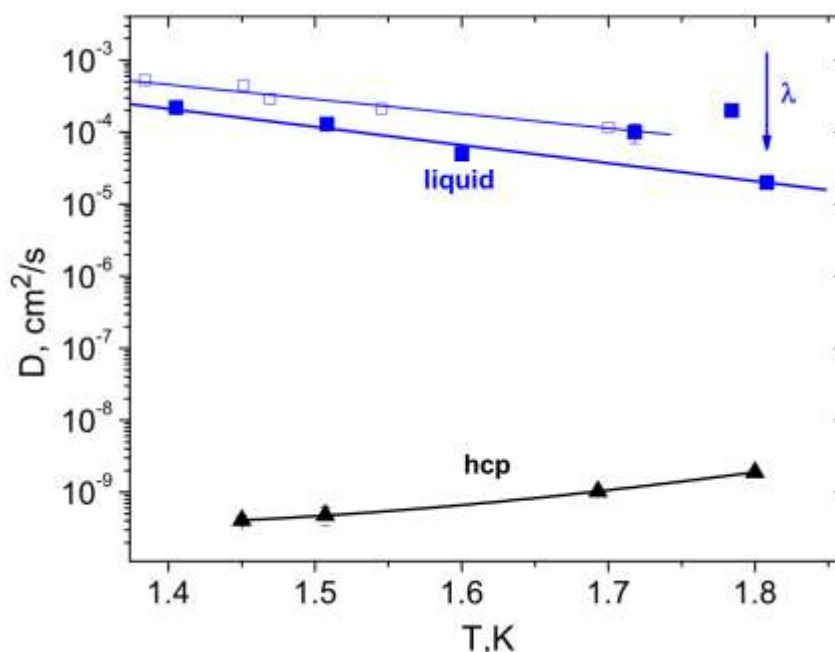


Рис.4.5 Температурная зависимость коэффициента диффузии для отожженных однофазных ГПУ образцов при $P \sim 35$ бар (▲), и образцов массивной жидкости при $P \sim 25$ бар (■). Данные для $P \sim 19$ бар (□) взяты из [69] и нанесены для сравнения.

Экспериментальный факт независимости амплитуды эха от градиента магнитного поля для $\tau=20$ мс после отжига кристалла, в котором до отжига были обнаружены жидкие включения ($D_L = 1 \cdot 10^{-4}$ см²/с), а также одноэкспоненциальный характер зависимости $h(G^2)$ для данных по стим-эхо (см.(4.2)) указывают на отсутствие быстрого диффузионного процесса в отожженных кристаллах. На рис.4.5 показаны полученные в ходе экспериментов данные по коэффициентам диффузии D в отожженных ГПУ образцах и однофазных образцах массивной жидкости, используемые нами для сравнения со значениями коэффициентов диффузии D в жидких включениях (см. рис.4.6). Из рис.4.6 хорошо видно, что величины D в жидких включениях при низких температурах близки по величине к образцам массивной жидкости.

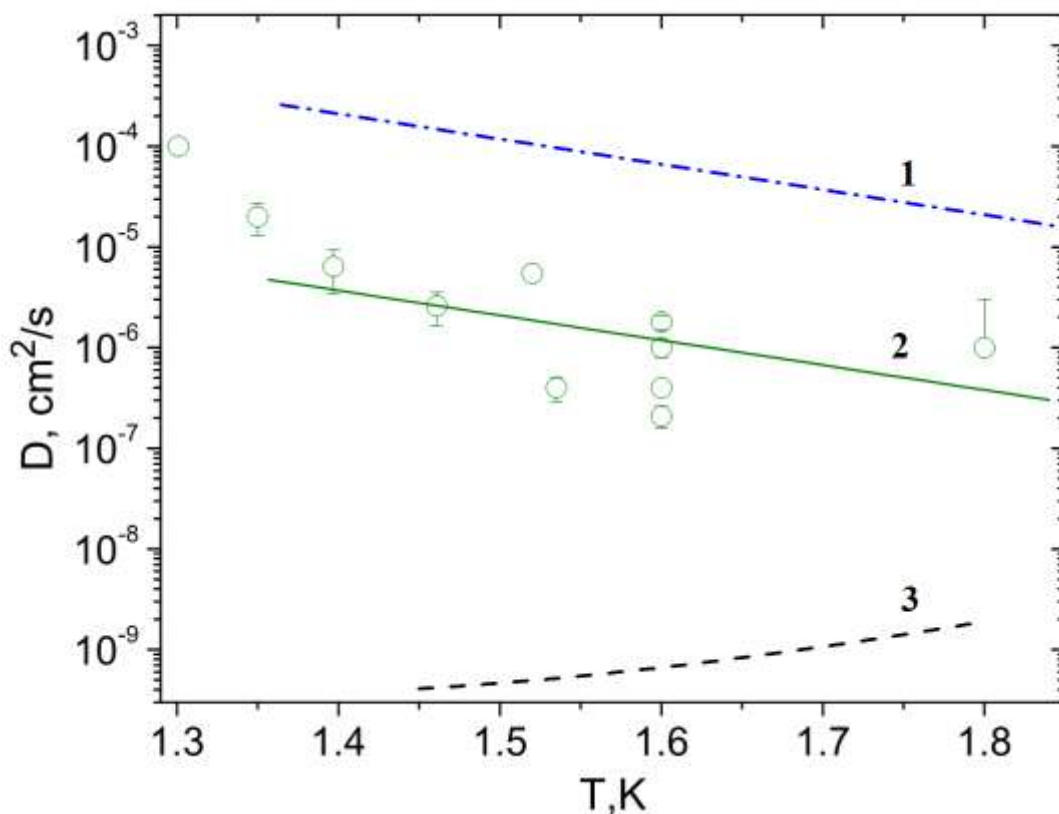


Рис. 4.6. Температурная зависимость коэффициента диффузии D в метастабильных жидких включениях (\circ) Штрих пунктирная линия 1 и штриховая линия 3 нанесены для сравнения и соответствуют значениям коэффициентов диффузии в массивной жидкости при $P = 25$ бар и отождженном ГПУ образце при $P = 35$ бар. Сплошная линия 2 - усреднение экспериментальных данных для метастабильных жидких включений.

Уменьшение величины D в метастабильных жидких включениях с повышением температуры можно объяснить уменьшением их размеров с течением времени (явление пространственно ограниченной диффузии). Об этом свидетельствуют и данные по коэффициенту диффузии в жидких включениях, представленные на рис.4.7, когда двухфазная система выдерживалась в течение 12 часов при температуре 1.5 К. При этом, коэффициент диффузии в жидких включениях уменьшался с течением времени, что является косвенным свидетельством начала их постепенного затвердевания.

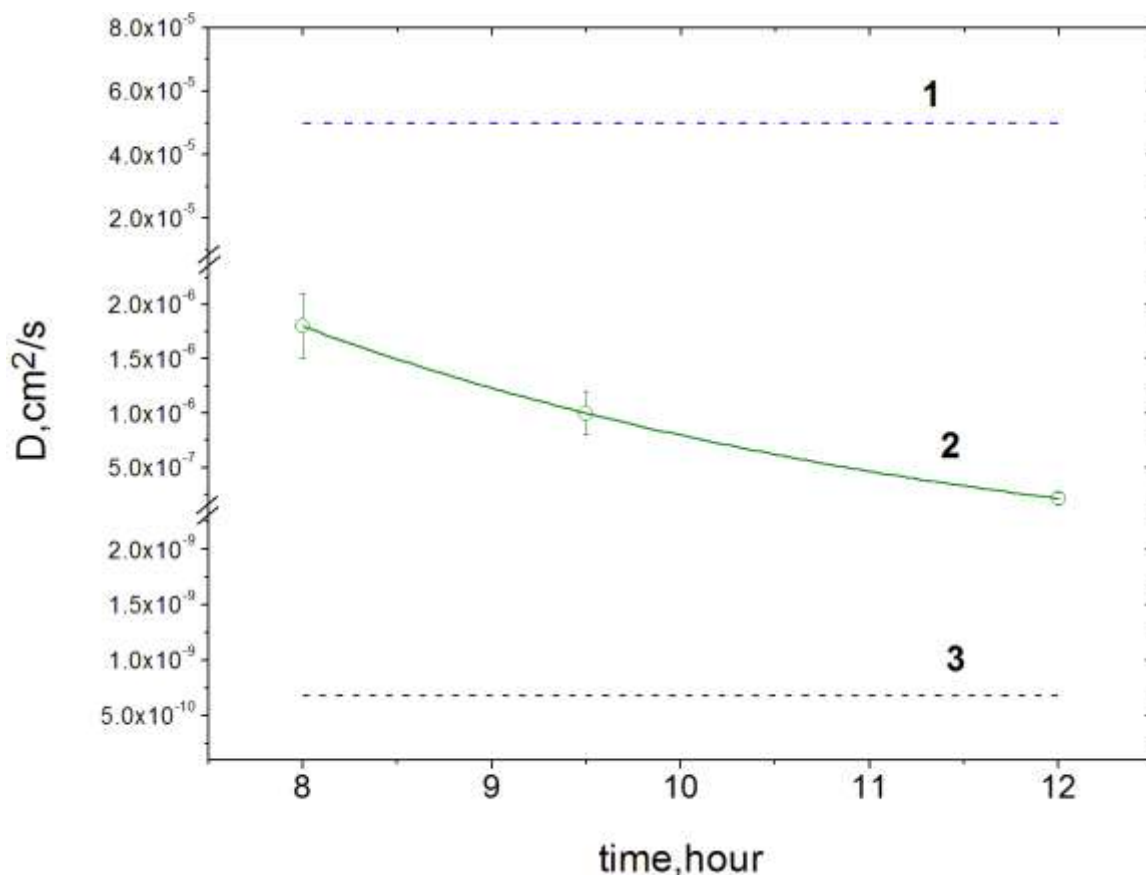


Рис. 4.7. Изменение величины коэффициента диффузии D в жидких включениях во время изотермической выдержки образца при $T = 1.5$ К. Линия 1 и линия 3 нанесены для сравнения и соответствуют значениям коэффициентов диффузии в массивной жидкости при $P = 25$ бар и отождествленном ГПУ образце при $P = 35$ бар; \circ – экспериментальные данные о значениях коэффициента диффузии D в жидких включениях; линия 2 – усреднение экспериментальных данных.

4.2 Спин-спиновая релаксация в неравновесных жидких включениях

С точки зрения идентификации фазового состава образца, состоящего из двух и более фаз, наряду со сведениями о диффузии, которые уже рассматривались выше, измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 являются столь же информативными. Параметр T_2 несет информацию об

изменении интенсивности движения спинов, что часто используют для изучения свойств твердого гелия (например, в работах [104,108]). В соответствии с моделью Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП) [109] скорость спин-спиновой релаксации становится тем медленнее, чем интенсивнее движение ядер с ненулевым магнитным моментом (ядер ^3He) друг относительно друга. Такая связь между временем T_2 и коэффициентом D была подробно рассмотрена в монографии [110]. С другой стороны, в отсутствие дополнительного сильного магнитного влияния (как-то: ферро- и диамагнитных примесей [111]) величина T_2 , в отличие от коэффициента D , не зависит от формы и размеров мелкодисперсных объектов, что делает время спин-спиновой релаксации удобным и однозначным признаком термодинамического фазового состояния исследуемого объекта.

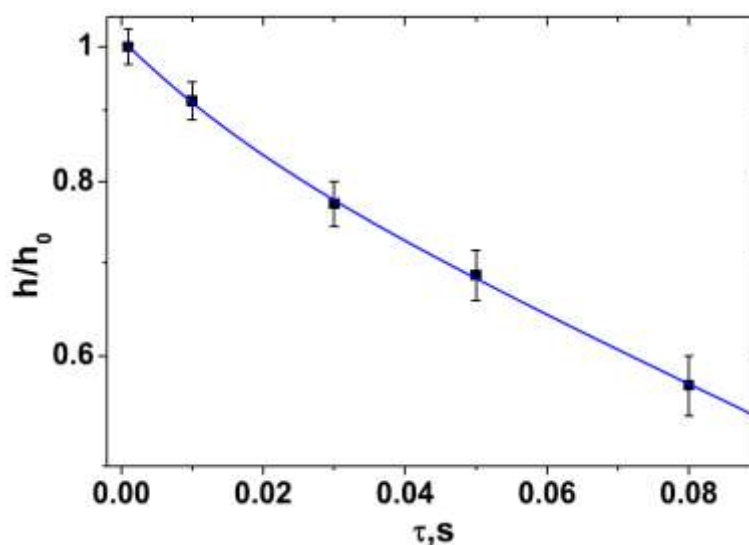


Рис 4.8. Зависимость амплитуды спинового эха (в полулогарифмических координатах) от промежутка времени между зондирующими импульсами ($G = 0$) для образца, выращенного при быстром охлаждении. $T = 1,7 \text{ K}$, $P = 35 \text{ бар}$ ($\Delta t = 150 \text{ с}$). Сплошные линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов (МНК) в соответствии с (4.4).

В двухфазном образце (ГПУ матрица + жидкие включения) восстановление намагниченности описывается суммой двух

экспоненциальных функций с весовыми множителями h_{0H} и h_{0L} , соответствующими относительным вкладом фаз:

$$h = h_{0H}[1 - \exp(-\Delta t/T_{1H})] \cdot \exp(-2\tau/T_{2H}) + h_{0L}[1 - \exp(-\Delta t/T_{1L})] \cdot \exp(-2\tau/T_{2L}), \quad (4.3)$$

где T_{1H} , T_{2H} и T_{1L} , T_{2L} – времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации для ГПУ матрицы и жидких включений, а $h_{0H} + h_{0L} = h_0$. Поскольку Δt при измерениях T_2 не меняется, множители вида $\exp(-\Delta t/T_{1i})$, описывающие спин-решеточную релаксацию, являются константами и входят в соответствующие весовые множители h_{0i} .

Для удобства обработки результатов и получения надежных значений времен спин-спиновой релаксации в системе ГПУ матрица+ сверхтекучие включения удобно переписать уравнение (4.3) в виде:

$$\frac{h}{h_0} = \frac{h_{0H}}{h_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_{1h}}\right) \right] \exp\left[-\frac{2\tau}{T_{2h}}\right] + \frac{h_{0L}}{h_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_{1L}}\right) \right] \exp\left[-\frac{2\tau}{T_{2L}}\right] \quad (4.4)$$

На рис.4.8 приведены первичные экспериментальные данные о зависимостях $h/h_0(\tau)$ для закаленного кристалла ГПУ фазы, выращенного при охлаждении вдоль кривой плавления со скоростью ~ 5 мК/с. Зависимость $h/h_0(\tau)$ имеет два наклона, соответствующие двум процессам: быстрому процессу релаксации со временем $T_2 = 36 \pm 21$ мс и медленному процессу релаксации $T_2 = 362 \pm 62$ мс, и описывается выражением (4.4) для случая двухфазной системы.

Полученное значение T_2 для быстрого процесса при $T \geq 1.7$ К хорошо согласуется со временем спин-спиновой релаксации для массивной жидкости при $P \sim 25$ бар (см.рис.4.9), а для медленного процесса это время соответствует ГПУ фазе. Эти данные для однофазных состояний (отожженный ГПУ кристалл, а также массивная жидкость) исследуемой системы были получены в специальных калибровочных экспериментах.

Таким образом, полученные результаты подтверждают вывод о том, что в быстро выращенных кристаллах твердого гелия легко образуются метастабильные жидкие включения.

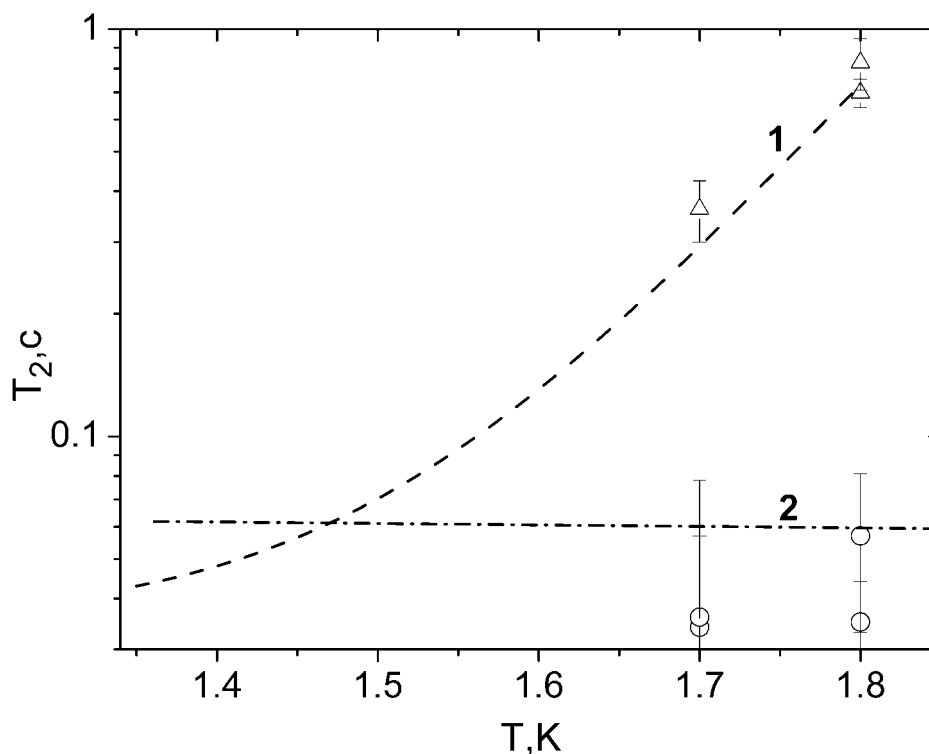


Рис. 4.9 Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 в: (\circ) — метастабильных жидких включениях, (Δ) — ГПУ фазе в присутствии метастабильных жидких включений. Линия 1 — данные для однофазного ГПУ образца при $P \sim 35$ бар, линия 2 — данные для массивной жидкости при $P \sim 25$ бар.

Для жидкой фазы значения T_2 практически не зависят от температуры (в пределах разброса экспериментальных точек) в исследуемой области температур, далекой от температуры вырождения, в то время как в ГПУ фазе время T_2 уменьшается с понижением температуры, и при $T=1.5$ К значения T_2 для кристалла и жидкости практически совпадают. Это случайное совпадение обусловлено тем, что в исследованной области температур скорость спин-спиновой релаксации в кристалле определяется, в основном,

концентрацией и подвижностью вакансий, которые интенсифицируют движение примесных атомов ^3He . При этом, в соответствии с теорией БПП [109], происходит более эффективное усреднение влияния магнитных полей соседних ядерных спинов и, как следствие, замедление спин-спиновой релаксации. Таким образом, T_2 с понижением температуры кристалла уменьшается в соответствии с законом Аррениуса. Поэтому вклад от жидких включений практически невозможно выделить при $T < 1.7$ К.

4.3 Спин-решеточная релаксация в однофазных образцах ГПУ и массивной жидкости

Перед началом измерений времен спин-решеточной релаксации в системе, содержащей жидкие включения, представлялось целесообразным проведение контрольных калибровочных измерений времени спин-решеточной релаксации в образцах, находящихся в аналогичном однофазном состоянии - ГПУ фазе и сверхтекучей жидкости. При этом ГПУ кристаллы исследовались в области молярных объемов и температур, близких к соответствующим значениям для двухфазных образцов. Полученные данные о температурной зависимости T_1 в однофазных образцах впоследствии оказались важными для анализа результатов, полученных для двухфазных систем.

Традиционный способ Карра-Парселла [82] применялся для измерения T_1 в однофазных образцах. К образцу с равновесной намагниченностью прикладывалась последовательность радиоимпульсов 90° - τ - 180° , и после временного интервала τ наблюдался сигнал спинового эха с амплитудой h_0 , соответствующей равновесной намагниченности. В результате такого воздействия продольная намагниченность образца обращается в нуль. Затем, после выжидания времени Δt и повторного приложения последовательности радиоимпульсов 90° - τ - 180° наблюдалось спиновое эхо с амплитудой h , пропорциональной намагниченности,

восстановленной за время Δt . В этом случае зависимость h от Δt описывается произведением двух решений системы уравнений Блоха:

$$h = h_0 [1 - \exp(-\Delta t/T_1)] \cdot \exp(-2\tau/T_2), \quad (4.5)$$

где T_2 – время спин-спиновой релаксации. Обычно при исследовании спин-решеточной релаксации в однофазных системах время τ выбирают из условия $\tau \ll T_2$, при котором второй сомножитель в (4.5) приобретает своё максимальное значение, т.е. становится близким к единице. Таким образом практически исключается влияние спин-спиновой релаксации на амплитуду спинового эха. Тогда обработка экспериментальных зависимостей вида $h(\Delta t)$ (4.5) позволяет методом наименьших квадратов получить значение T_1 .

4.3.1 Спин-решеточная релаксация в ГПУ фазе

Экспериментальные исследования спин-решеточной релаксации в ГПУ кристаллах ранее проводились в широком интервале температур, концентраций и молярных объемов [45, 112-115]. Было установлено, что температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 имеет сложный немонотонный характер, который может быть описан в рамках модели Гарвина-Ландесмана [115]. Результаты, полученные в данной работе и представленные на рис.4.10, относятся к высокотемпературной области. На рис.4.10 также приведены данные работы [45], относящиеся к этой же области температур. Для сравнения этих результатов проведем их анализ в рамках модели Гарвина–Ландесмана [115].

Согласно этой модели, при достаточно высоких температурах передача энергии от зеемановской подсистемы, связанной с взаимодействием спинов ^3He с внешним магнитным полем, к ГПУ решетке определяется релаксацией в системе ^3He -вакансии с характерным временем релаксации τ_v . Тогда, в соответствии с [115]:

$$T_1^{-1} = M_2(x_3)\tau_v \left[\frac{1}{1+(\omega_0\tau_v)^2} + \frac{4}{1+4(\omega_0\tau_v)^2} \right], \quad (4.6)$$

где ω_0 - ларморовская частота, $M_2(x) = (9C\gamma^4 h^2)x/(20a^5)$ - второй момент Ван-Флека [110, 116], a - период решетки, x - концентрация примеси ^3He , $\gamma = 20376 \text{ с}^{-1}\text{Гс}^{-1}$ - гиромагнитное отношение для ^3He , константа $C = 14.45$ для ГПУ решетки [116].

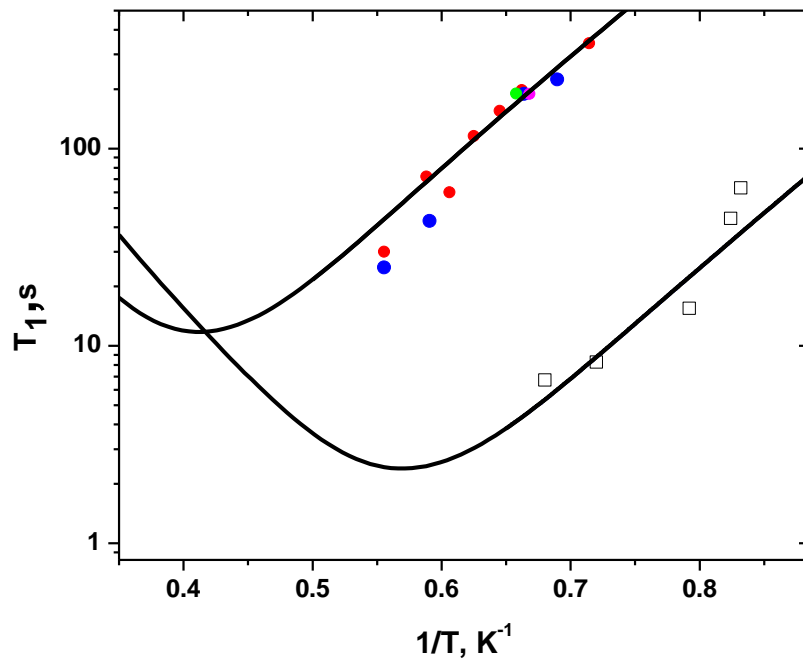


Рис. 4.10. Зависимость времени T_1 от обратной температуры. Точки (\bullet) – результаты данной работы для различных образцов с близкими молярными объемами, квадраты (\square) - данные работы [45] для ГПУ раствора 1.94% ^3He с $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\omega_0/2\pi = 3.5 \text{ МГц}$, сплошные кривые - расчет с помощью формулы (4.6) для обоих случаев.

Величина, обратная времени τ_v , равна $x_v z J_{34}$, где z - число ближайших соседей ($z = 12$ для ГПУ решетки), J_{34} - обменный интеграл, описывающий частоту обмена местами атомов ^3He и ^4He (в данной области температур - посредством вакансий) [115]. Концентрация вакансий определялась с помощью соотношения, предложенного в работе [117] для описания широкозонных вакансионных:

$$x_v = \left(\frac{T}{Q_v} \right)^3 \exp\left(-\frac{Q_v}{T} \right), \quad (4.7)$$

где Q_v - энергия образования вакансий. Отметим, что такая вакансионная модель была успешно применена для систематического описания термодинамических свойств обоих изотопов гелия как в ОЦК, так и в ГПУ фазе [117].

Анализ температурной зависимости времени T_1 , описываемой формулой (4.6), показывает, что функция $T_1(T)$ имеет минимум, связанный с резонансным эффектом, когда частота ларморовской прецессии спинов ω_0 совпадает с характерной частотой самодиффузии вакансий τ_v^{-1} . Минимум наблюдается при $\omega_0 \tau_v \sim 1$, а значение T_1 в минимуме можно оценить, используя следующее соотношение [118]:

$$T_1^{\min} = 3K \frac{\omega_0}{M_2}, \quad (4.8)$$

где K - число, зависящее от вида спектральной функции плотности, выбранной для экспоненциальной корреляционной функции (подробнее см., например, работы [118, 119]).

На рис.4.10 температурная зависимость времени T_1 , рассчитанная с помощью формулы (4.6), показана сплошными линиями. При использовании трех подгоночных параметров: частоты обмена J_{34} , энергии образования вакансий Q_v и K , было получено хорошее согласие с результатами обоих экспериментов. Обработка данных методом наименьших квадратов позволила получить следующие значения параметров: $J_{34} = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и $Q_v = 8.5 \text{ К}$, а минимум функции (4.6) соответствует значению $K = 0.35 \text{ К}$. Отметим, что аналогичная обработка данных для ГПУ раствора 1.94% ^3He при $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$ [45] дает иные значения для $J_{34} = 8.7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и $Q_v = 9.3 \text{ К}$

(из-за различия молярных объемов и концентраций ^3He), но такое же значение $K = 0,35 \text{ К}$.

Таким образом, из рис.4.10 следует, что, во-первых, уменьшение концентрации ^3He и применение большей частоты ЯМР смещает минимум на зависимости T_1 в сторону высоких температур и больших значений T_1 в полном соответствии с моделью Гарвина-Ландесмана [115]. Во-вторых, проведенный анализ подтверждает адекватность широкозонной модели вакансионной [117].

4.3.2 Спин-решеточная релаксация в массивной жидкости

Полученные значения времени спин-решеточной релаксации в сверхтекучем растворе, содержащем 1% ^3He , приведены на рис.4.11.

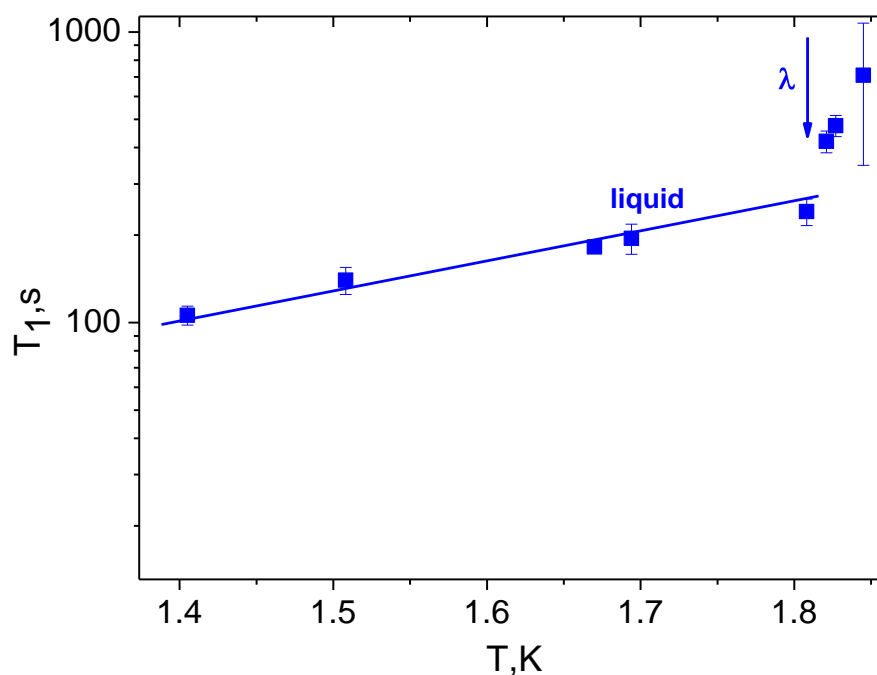


Рис. 4.11 Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации в жидком растворе. Стрелкой указана температура сверхтекучего перехода.

Как и ожидалось, время релаксации медленно увеличивается с повышением температуры и испытывает излом в λ -точке. Такое поведение согласуется с полученными ранее данными [69] для раствора с такой же концентрацией, но с другим молярным объемом.

Обычно спин-решеточная релаксация в жидкости обеспечивается двумя механизмами – объемным и стеночным. Последний связан с тем, что на стенках сосуда всегда содержится много магнитоактивных примесей и дефектов, где характерные релаксационные времена составляют секунды или даже доли секунды. Поэтому, при достаточно высоких значениях коэффициента диффузии D атомов ^3He в сверхтекучей жидкости и малых размерах сосуда R наблюдаемое время T_1 определяется, в основном, временем диффундирования частицы из глубины сосуда к стенкам. Оба механизма реализуются одновременно, а определяющим является самый быстрый процесс.

В условиях данного эксперимента самым быстрым процессом является стеночная релаксация. Действительно, при использовании измеренных в данной работе значений D и значений T_1 (рис.4.11) оценка среднеквадратичной диффузионной длины по формуле Эйнштейна $l^2 = 6DT_1$ дает значение $l = 0.38 \pm 0,04$ см, что близко к величине радиуса измерительной ячейки ($R = 0,4$ см).

4.4 Спин-решеточная релаксация в неравновесных жидких включениях

Для надежного определения времен спин-решеточной релаксации в каждой из сосуществующих фаз применялась специальная методика. Вместо последовательности двух зондирующих импульсов 90° - τ - 180° использовалась трехимпульсная методика 90° - τ_1 - 180° - τ_2 - 180° . В этом случае в системе наблюдалось два эхо-сигнала – после второго и после третьего зондирующего импульса. На рис.4.12 в режиме реального времени

представлены три зондирующих импульса (1, 2, 4) и оба эхо-сигнала (3 и 5). Первый эхо-сигнал наблюдается через время $2\tau_1$ после первого зондирующего импульса, а второй эхо-сигнал – через время $2\tau_2$ после появления первого эха.

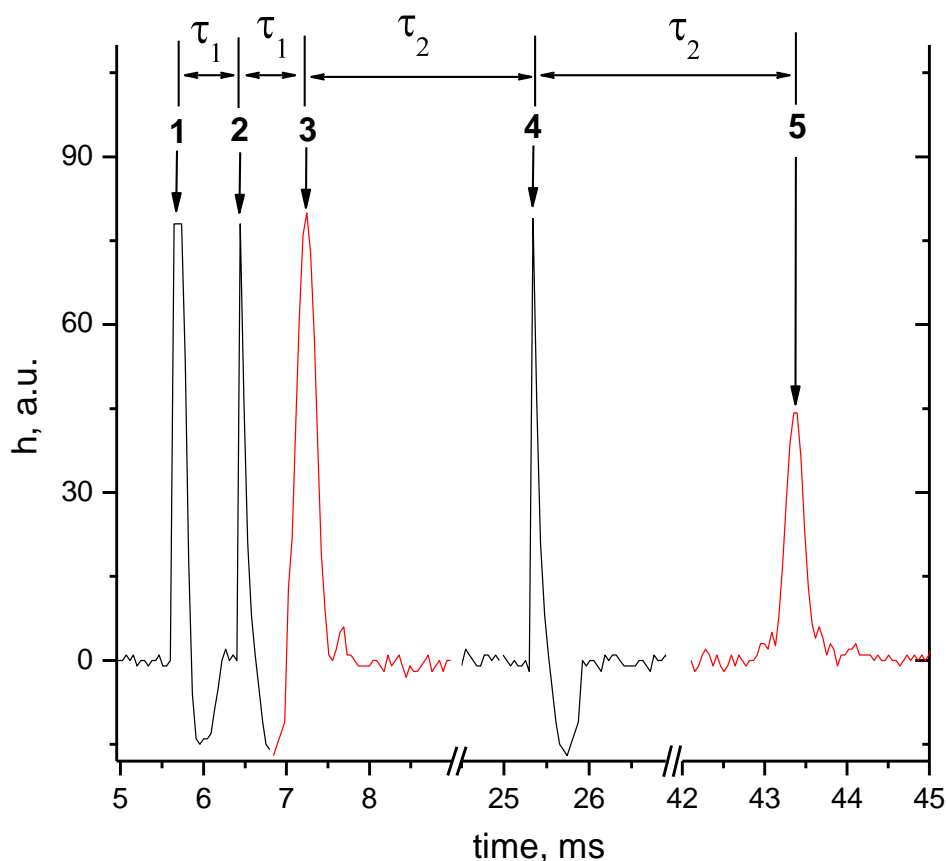


Рис. 4.12. Схема трехимпульсной методики ЯМР измерений T_1 . 1, 2, 4 – зондирующие импульсы 90° , 180° и 180° , соответственно. 3, 5 – первое и второе спиновое эхо.

При этом время τ_1 выбиралось много меньше меньшего времени спин-спиновой релаксации (в данном случае T_{2L}), чтобы получить максимальную амплитуду первого эха. Время τ_2 соответствовало условию $T_{2L} \ll \tau_2 < T_{2H}$, чтобы успела завершиться более быстрая спин-спиновая релаксация в жидкой фазе и, таким образом, вклад этой фазы во второй эхо-сигнал ЯМР стал пренебрежимо мал. Тогда по зависимости амплитуды второго эхо-

сигнала от Δt можно надежно определить значение T_{IH} , а используя полученное значение T_{IH} , с помощью первого эха, содержащего вклады обеих фаз, найти значение T_{IL} .

Для получения надежных значений времен спин-решеточной релаксации в системе ГПУ + сверхтекучие включения, кроме использования трехимпульсной методики, удобно переписать зависимость (4.3) амплитуды первого эхо-сигнала h_1 от временного интервала Δt между последовательностями импульсов в виде:

$$(1-h_1/h_0)=A \exp(-\Delta t/T_{IH})+B \exp(-\Delta t/T_{IL}), \quad (4.9)$$

где $A = h_{0H}/h_0$ и $B = h_{0L}/h_0$ – относительные вклады двух фаз, причем $A+B=1$. Представление зависимости $h/h_0(\Delta t)$ в виде (4.9) ранее было использовано при исследованиях спин-решеточной релаксации в двухфазных кристаллах ^3He - ^4He , образованных в результате фазового расслоения [120], и облегчило выбор начальных значений подгоночных параметров при обработке результатов методом наименьших квадратов.

Эффективность такой процедуры иллюстрирует рис.4.13, на котором приведен типичный вариант обработки экспериментальных данных об амплитуде эхо-сигналов для нахождения времен спин-решеточной релаксации в двухфазной системе. Несмотря на то, что время спин-решеточной релаксации в ГПУ матрице и в жидких включениях отличаются почти в 2 раза, в случае обработки по формуле (4.4) из-за естественного разброса экспериментальных данных (3-5%) значения h/h_0 оказываются весьма близкими для чистой ГПУ матрицы и для ГПУ матрицы со сверхтекучими включениями. Поэтому при формальной компьютерной обработке трудно различить значения T_1 для матрицы и для включений.

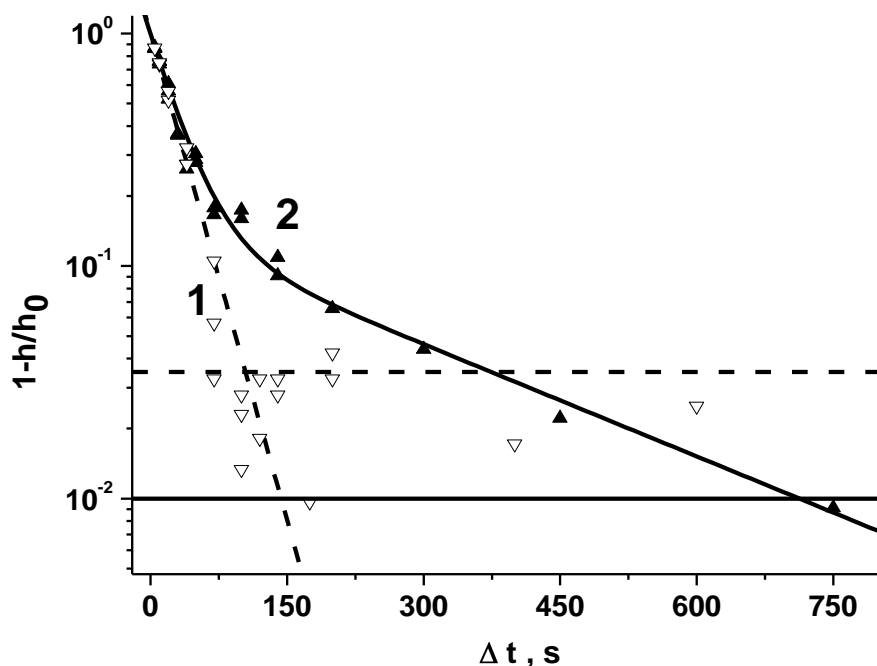


Рис. 4.13. Типичная зависимость относительной амплитуды эхо сигналов h/h_0 от временного интервала Δt между последовательностями импульсов для ГПУ кристалла со сверхтекучими включениями. Температура образца 1.8 К, давлении 35 бар. Обработка по формуле (4.9): 1 – данные для ГПУ матрицы ($\tau_2=30$ мс, второе эхо), 2 - данные для ГПУ матрицы с сверхтекучими включениями ($\tau_1=1,2$ мс, первое эхо). Горизонтальные линии соответствуют относительному уровню шумов: штриховая – для сигнала от ГПУ-матрицы, сплошная - для суммарного сигнала от ГПУ+включения. Пояснения в тексте.

Обработка экспериментальных данных в новых координатах, соответствующих формуле (4.9), (рис.4.13) позволяет получить надежные и адекватные значения T_1 для каждой из сосуществующих фаз. В этом случае линия 2, описывающая релаксацию в двухфазной системе «матрица + сверхтекучие капли», демонстрирует два разных наклона – более крутой наклон соответствует времени релаксации T_{IH} в матрице, а меньший наклон - времени релаксации T_{IL} в жидких каплях. Подчеркнем, что наклон линии 1, описывающей релаксацию в матрице, совпадает с соответствующим наклоном кривой 2 вплоть до уровня шумов, который показан

горизонтальной пунктирной линией. При этом линия 1 позволила независимо и надежно определить время $T_{IH} = 271 \pm 8$ с, а с помощью кривой 2 было найдено время $T_{IL} = 30 \pm 2.1$ с. Количество подгоночных параметров в (4.9) уменьшилось, поскольку значение T_{IH} , уже известно.

Рис.4.13 также иллюстрирует описанную выше методику выбора времен τ_1 и τ_2 между зондирующими импульсами. Кривая 2 была получена при очень малом τ_1 (меньше 1 мс) и отражает релаксацию в обеих фазах, в то время как кривая 1, полученная при $\tau_2 = 30$ мс, описывает лишь релаксацию в матрице. Описанная методика была использована для определения значений T_I во всех исследуемых двухфазных системах.

Образцы твердого гелия, представляющие собой ГПУ матрицу и сверхтекучие включения в ней, как было указано в пункте 4.1, были получены при охлаждении от кривой плавления со скоростью $\sim 2-8$ мК/с. Типичные результаты измерений времени спин-решеточной релаксации в каждой из сосуществующих фаз приведены на рис.4.14 для образца, выращенного при охлаждении со скоростью 5 мК/с. Для сравнения на рис.4.14 также показаны значения T_I , которые были получены для этого же раствора в контрольных калибровочных экспериментах с однофазными образцами. Как видно из рис.4.14, время спин-решеточной релаксации в ГПУ матрице при наличии включений прекрасно согласуется с соответствующими значениями для однофазного ГПУ кристалла (штриховая линия 1).

Полученные экспериментальные данные для сверхтекучих включений заметно отличаются от соответствующих значений для объемной жидкости (штриховая линия 2) (в то время как измеренные значения коэффициента диффузии D и времени спин-спиновой релаксации T_2 были близки к соответствующим значениям для объемной жидкости).

Причина отличия в поведении времени T_I в жидких каплях от поведения T_2 и D в них становится понятной, если проанализировать полученные результаты относительно вкладов объемной и стеночной спин-решеточной релаксации. Объемная релаксация описывается моделью Блумбергена-

Перселла-Паунда [109], согласно которой магнитная релаксация в системе осуществляется, как уже указывалось, за счет модуляции взаимодействия ядерных спинов диффузионным движением атомов. В рамках этой модели время объемной спин-решеточной релаксации T_{1bulk} в слабом сверхтекучем растворе ^3He в ^4He было рассчитано в работах [121]:

$$\frac{1}{T_{1bulk}} = \frac{2\pi}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 N_0}{aD}, \quad (4.10)$$

где N_0 - число атомов ^3He в единице объема, a - параметр наибольшего сближения атомов.

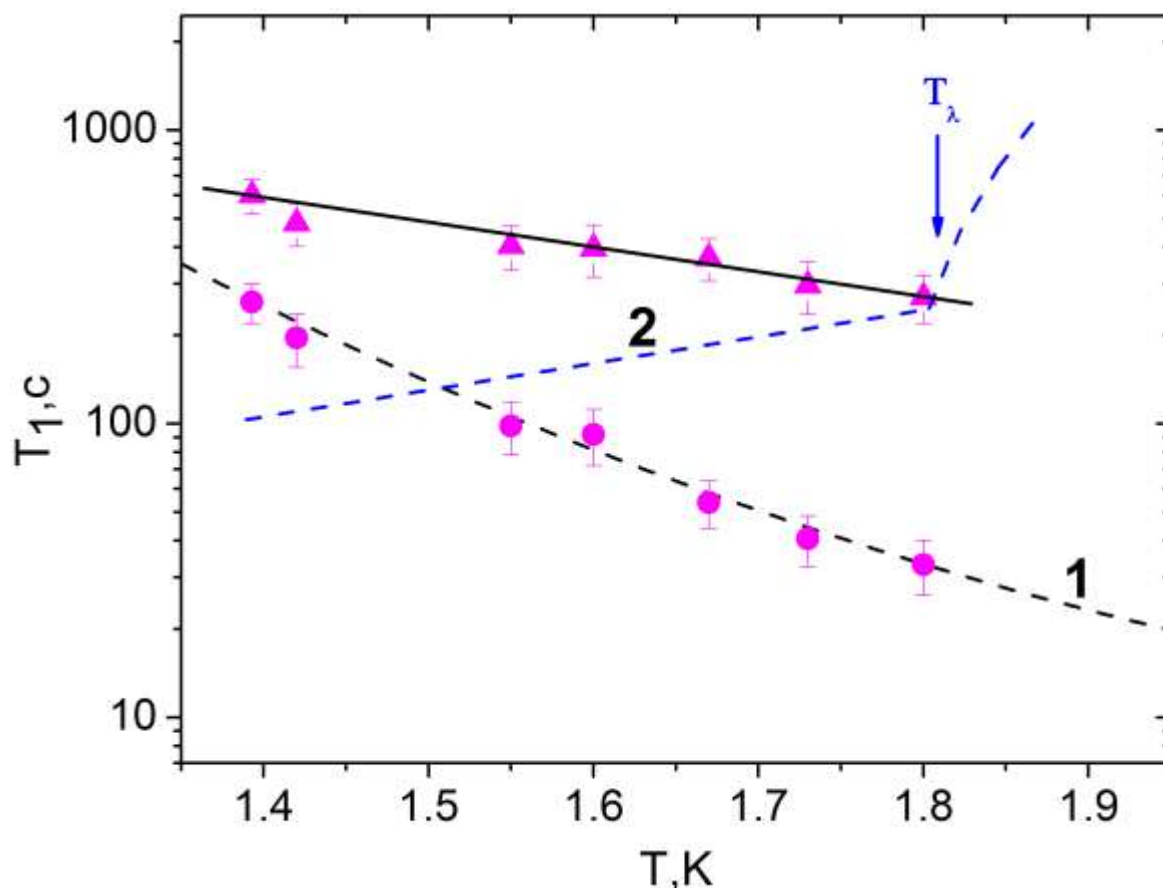


Рис. 4.14. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 в образце, представляющем ГПУ матрицу со сверхтекучими включениями. ● - ГПУ матрица, ▲ - включения. Штриховые линии соответствуют значениям T_1 , полученным в контрольных экспериментах с однофазными системами: 1 - ГПУ кристалл, 2 - объемная жидкость.

Оценка согласно (4.10) дает значение T_{1bulk} более 10^4 сек в исследованной области температур, что значительно превышает экспериментально полученные величины T_1 для жидких включений (рис.4.13). Такое отличие связано с тем, что формула (4.10) справедлива для объемной релаксации, в то время как в условиях данного эксперимента существенную роль играет стеночная релаксация. Время стеночной релаксации T_{1wall} можно оценить по следующей формуле [110]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1bulk}} + \frac{1}{T_{1wall}}, \quad (4.11)$$

что дает время T_{1wall} , практически совпадающее с измеренными значениями T_1 , а член $1/T_{1bulk}$ в (4.11) оказывается пренебрежимо малым.

Таким образом, как в объемной жидкости, так и в случае сверхтекучих включений, основную роль в спин-решеточной релаксации играет взаимодействие ядерных спинов ^3He с магнитными примесями, обычно находящимися на стенках. При этом скорость такой стеночной релаксации, в общем случае, определяется временем диффундирования T_D атомов ^3He к стенкам включений и временем T_W релаксации спинов непосредственно на стенке. Поскольку эти процессы проходят последовательно, то $T_{1wall} = T_D + T_W$ (см., например, [122]). Описанный механизм релаксации наглядно иллюстрирует схема, представленная на рис.4.15.

В массивной жидкости (см. пункт 4.3.2) стеночная релаксация происходит на металлических и полимерных поверхностях измерительной ячейки, обычно содержащих магнитные примеси (кислород, фтор, железо, никель и др.), свободные радикалы и другие эффективные магнитные «стоки». В таком случае, как отмечалось выше, время T_W пренебрежимо мало по сравнению с T_D .

В сверхтекучих включениях реализуется противоположная ситуация: оценка среднеквадратичного диффузионного времени $TD = 12/6D$ дает



Рис. 4.15 Пути спин-решеточной релаксации в сверхтекучем включении и массивном образце.

значения $T_D \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ с. При этом использовались измеренные и уже известные значения D и характерные размеры сверхтекучих включений ($l \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ см). Таким образом, для таких включений время T_D много меньше измеренного времени T_l , то-есть, реальное время спин-решеточной релаксации определяется более медленным процессом с временем T_w .

Условие $T_D \ll T_w$, для сверхтекучих капель может быть связано с тем, что единственными магнитными примесями в этом случае являются атомы ^3He , находящиеся в ГПУ матрице ^4He . Естественно, что ядерное магнитное взаимодействие $^3\text{He}-^3\text{He}$ на много порядков слабее, чем взаимодействие ^3He с «сильными» магнитными примесями в стенках ячейки в случае, когда образцом является объемная жидкость. Это приводит к тому, что измеренное

время спин-решеточной релаксации в каплях оказывается больше, чем в объемной жидкости.

Отметим, что по мере приближения к λ -точке, различие между измеренными значениями времен спин-решеточной релаксации в каплях и объемной жидкости становится меньше (рис.4.14). Это связано с тем, что диффузионный механизм стеночной релаксации в объемной жидкости зависит от температуры в меру коэффициента диффузии, который существенно уменьшается с ростом температуры.

Краткие выводы

Обнаружено, что при быстром охлаждении от кривой плавления ГПУ образцы твердого гелия содержат жидкие включения, идентифицируемые по измеренным значениям коэффициента диффузии D и временам спин-спиновой и спин решеточной релаксации.

Разработана специальная методика импульсного ядерного магнитного резонанса, основанная на применении трех зондирующих импульсов к исследуемой системе, в результате чего наблюдаются два сигнала спинового эха. Такая методика дала возможность впервые разделить вклады, вносимые в амплитуду спинового эха кристаллической матрицей и жидкими включениями при измерении времени спин решеточной релаксации.

Получены новые сведения о механизмах спин-решеточной релаксации в жидких включениях, образованных в ГПУ матрице гелия. Обнаружено, что в жидких включениях, образованных при быстром росте и охлаждении кристаллов гелия, механизм спин-решеточной релаксации отличается от соответствующего механизма в объемной жидкости. Показано, что в весьма сложной иерархии релаксационных времен наиболее быстрой является стеночная релаксация, которая фактически определяет время спин-решеточной релаксации, наблюдаемое в эксперименте как для объемной жидкости, так и для включений. Основное различие состоит в том, что в случае объемной жидкости самым малым временем является время

диффундирования атомов к стенкам ячейки, а для сверхтекучих включений, когда диффузионная длина превышает размер включений, наблюдаемое в эксперименте время T_1 определяется скоростью релаксации спинов непосредственно на стенке включений.

Показано, что если ГПУ кристалл выращен при охлаждении вдоль кривой плавления с достаточно малой скоростью, то включения жидкоподобной фазы не образуются. В быстро выращенных кристаллах они исчезают после тщательного отжига вблизи кривой плавления. При этом было показано, что включения жидкоподобной фазы формируются на стадии роста кристалла.

РАЗДЕЛ 5

ЭВОЛЮЦИЯ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ: ГПУ МАТРИЦА И ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Данный раздел посвящен ЯМР исследованиям эволюции жидких включений, образованных в закаленных ГПУ кристаллах, с помощью измерений характерных параметров параметрам T_1 , T_2 и D . Результаты исследований, вошедшие в данный раздел, являются логическим продолжением экспериментов, изложенных в разделе 4, который начинался с рассмотрения данных о коэффициенте диффузии D – одному из ключевых параметров, с помощью которого удалось обнаружить наличие жидких включений в ГПУ матрице. Однако, оставался невыясненным вопрос, какая эволюция происходит с жидкими включениями после их образования. Проведенные при этом измерения коэффициента диффузии D в такой двухфазной системе не позволили выделить вклада быстрого диффузионного процесса в затухание эха на фоне диффузии ГПУ фазы. Это означает, что все жидкие включения перешли в новое состояние (затвердели), и быстрый диффузионный процесс не наблюдался. Однако, измерения времен спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации в системе, претерпевшей эволюцию, показали, что образец по-прежнему состоит из двух фаз, одна из которых была четко идентифицирована как ГПУ матрица. Величины же времен T_1 и T_2 во второй фазе не были характерными для жидких включений.

Таким образом, можно сделать вывод, что жидкие включения через какое-то время после их образования перешли в новое состояние, отличное от обычной кристаллизации в материнскую ГПУ фазу. Коэффициент диффузии в этом состоянии меньше, либо того же порядка, что и значения D для ГПУ фазы. Поэтому основную информацию об эволюции двухфазной системы несут времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, а

уменьшение коэффициента диффузии D в сверхтекучих включениях является лишь косвенным признаком перехода жидких включений в некое новое состояние. По этой причине в данном разделе будет идти речь о временах магнитной релаксации T_1 и T_2 , т.к. именно они оказались основными параметрами, по которым была определена эволюция системы - ГПУ матрица с жидкими включениями.

5.1 Магнитная релаксация в неупорядоченных включениях

5.1.1 Спин-спиновая релаксация в неупорядоченных включениях

Неожиданный эффект был обнаружен в процессе измерений времен спин-спиновой релаксации, когда быстро охлажденный образец с метастабильными жидкоподобными включениями исследовался в течение ~3 часов при $T=1.7$ К (при изотермической выдержке). В этом случае полученная зависимость $h/h_0(\tau)$, также, как и обычно в случае наличия сверхтекучих включений, представляла собой суперпозицию двух экспонент (см. уравнение (4.4)) с декрементами затухания T_2 , характерными для ГПУ матрицы ($T_{2S} \sim 350 \pm 40$ мс) и для жидких включений ($T_{2L} \sim 50 \pm 10$ мс). В процессе измерения было отмечено, что характер зависимости $h/h_0(\tau)$ при малых значениях τ спонтанно и резко изменился, что соответствовало уменьшению T_{2L} почти на порядок величины. В то же время, наблюдаемая величина T_{2S} для ГПУ фазы практически не изменилась. Обработка новых данных методом наименьших квадратов подтвердила наблюдения: величина, соответствующая изменению T_{2L} , наблюдалась неоднократно в диапазоне измерений $\sim 1.35-1.7$ К, и всегда происходило спонтанно и достаточно быстро: в течение времени Δt одного измерения, т.е. не дольше $\sim 100-300$ с. Естественно предположить, что при этом в жидкоподобных включениях в матрице ГПУ фазы произошла какая-то эволюция, - возможно, фазовый переход.

Как следует из формулы (4.4), для корректной оценки относительного вклада α_{incl} в амплитуду эхо-сигнала сосуществующих фаз, временные промежутки Δt между последовательностями зондирующих импульсов при ЯМР измерениях выбирались в несколько раз большими, чем времена спин-решеточной релаксации в каждой из сосуществующих фаз. Именно при этих условиях весовой вклад каждой фазы в амплитуду сигнала ЯМР соответствует их массовому соотношению (если считать, что концентрация ^3He в каждой из фаз одинакова).

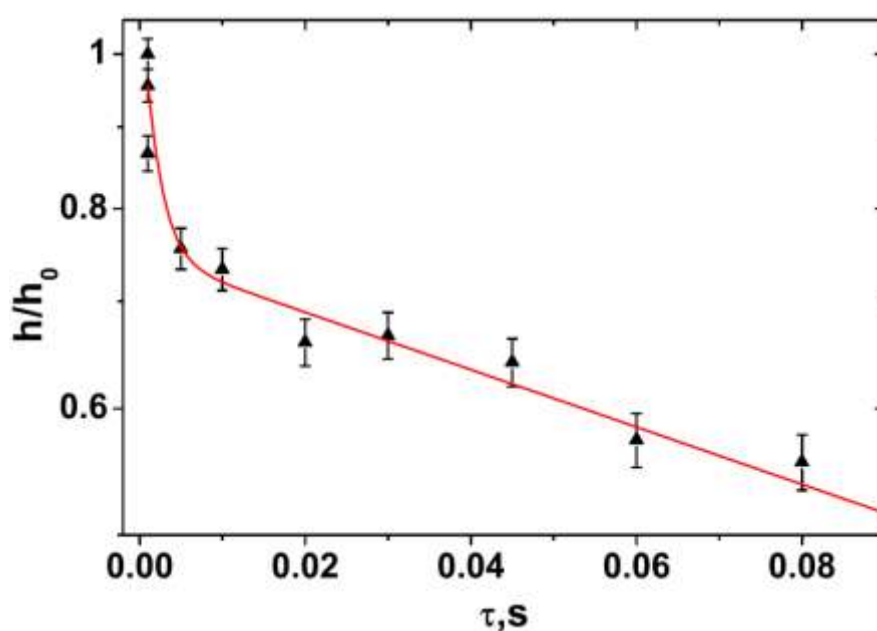


Рис 5.1. Зависимость амплитуды спинового эха от промежутка времени между зондирующими импульсами ($G = 0$) для того же образца, что и на рис.4.8 после 3-х часовой изотермической выдержки ($T = 1,7 \text{ K}$, $P = 35 \text{ бар}$, $\Delta t = 100 \text{ с}$) и перехода в новое состояние. Сплошная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов (МНК) в соответствии с (4.4).

Тогда суммарная амплитуда эхо-сигнала принимает максимальное значение, что позволяет получить истинные значения вкладов α_i каждой фазы. В противном же случае, - намагниченность некоторых из этих фаз в

момент ЯМР измерений может быть не полностью восстановленной в меру различия скоростей спин-решеточной релаксации в них, что приводит к неоднозначной трактовке полученного при обработке значения α_i . В реальных экспериментах это требование не всегда выполнялось, поскольку образец содержал метастабильные включения, которые претерпевали значительную эволюцию даже в процессе одного измерения D или T_2 . Поэтому можно говорить лишь о приблизительных величинах α_i , которые для метастабильных включений могли составлять до $\sim 20 - 30 \%$ (согласно оценкам с учетом использованного в эксперименте времени Δt и времени спин-решеточной релаксации T_1 , специально измеренного в настоящей работе для отожженных образцов ГПУ фазы).

Результаты, аналогичные приведенным на рис.5.1, были получены и при других температурах, что позволило получить данные о T_2 , показанные на рис.5.2.

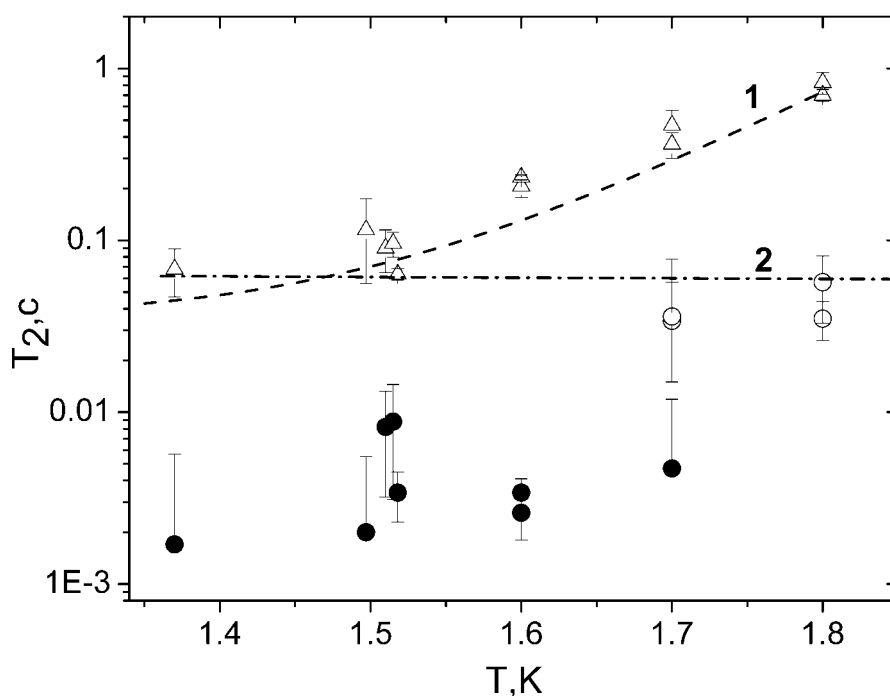


Рис. 5.2 Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 в: (○) — метастабильных жидких включений, (●) — твердых неупорядоченных включениях, (Δ) — ГПУ фазе в присутствии метастабильных жидких и неупорядоченных твердых включений. Штриховая линия (1) — данные для

ГПУ кристалла при $P \sim 35$ бар, штрих-пунктирная линия (2) — данные для массивной жидкости при $P \sim 25$ бар.

Для сравнения на этом рисунке приведены также экспериментальные данные для заведомо однофазных состояний системы, - массивной жидкости и ГПУ фазы, полученные в данной работе в специальном эксперименте.

Для сравнения на рис.5.2 также показаны значения T_2 для ГПУ фазы, содержащей жидкие включения. Из рис.5.2 можно легко видеть, что полученные значения T_2 после перехода оказались более чем на порядок ниже значений T_2 в жидких включениях во всем исследуемом интервале температур. Отметим, что переход жидких включений в новое состояние наблюдался в большинстве исследованных кристаллов, причем время задержки перехода составляло от 0,5 час до нескольких часов, и процесс происходил спонтанно, без какой-либо четкой корреляции с температурой.

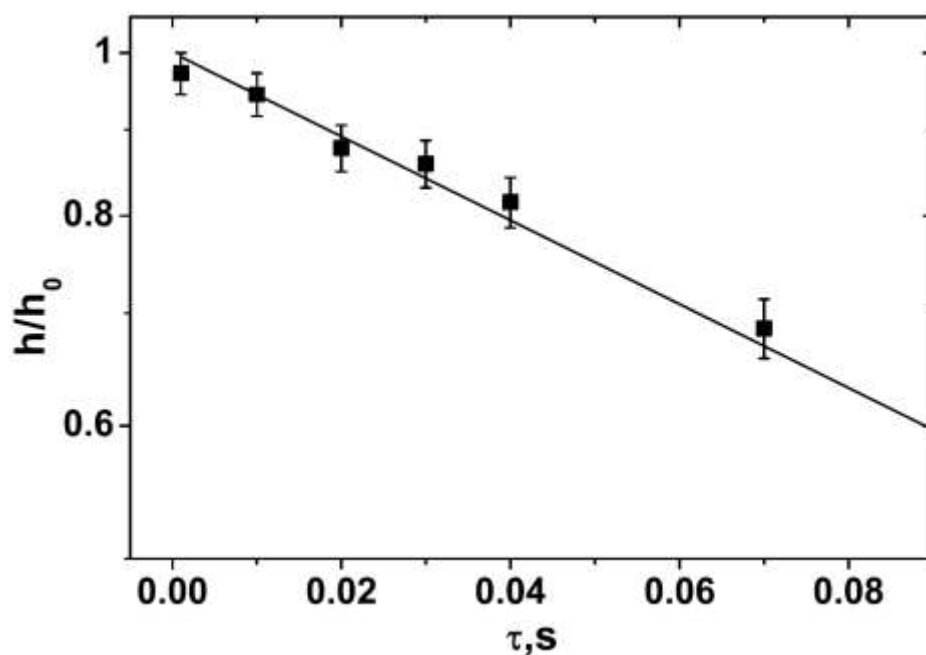


Рис.5.3. Зависимость амплитуды спинового эха от промежутка времени между зондирующими импульсами ($G = 0$) для того же образца, что и на рис.4.8 и 5.1, охлажденного до $T = 1,7$ К после отжига вблизи кривой плавления и ($\Delta t = 100$ с). Сплошная линия соответствует аппроксимации

экспериментальных данных по методу наименьших квадратов (МНК) в соответствии с (4.4).

После тщательного отжига образца вблизи температуры плавления ($T=1.95$ К) в течение ~2-3 часов и последующего охлаждения до $T=1.7$ К зависимость $h(\tau)$ может быть описана одной экспонентой с соответствующим $T_2=350\pm 19$ мс, свойственным ГПУ фазе при данной температуре (см. рис. 5.3). Это означает, что в результате отжига неравновесные включения практически полностью исчезли, и образец стал однофазным ГПУ кристаллом.

Одновременно с ЯМР измерениями проводился мониторинг датчиков давления и температуры образца (см. Раздел 2), однако, каких-либо особенностей в зависимостях $P(t)$ и $T(t)$, подобных обычно наблюдаемым при фазовых переходах (см. Раздел 3), не было замечено.

Исходя из вышесказанного, можно полагать, что обнаруженная новая фаза является долгоживущей и метастабильной. Она исчезает лишь после тщательного отжига образца, а ее свойства отличны как от ГПУ фазы, так и от жидкости. Уменьшение времени спин-спиновой релаксации наряду с уменьшением коэффициента диффузии D , является следствием снижения подвижности атомов ^3He в жидких включениях, согласно теории БПП [110]. Такая ситуация характерна для затвердевания жидкости без образования кристаллического порядка, т.е. когда реализуется переход в аморфное или стеклоподобное неупорядоченное состояние.

К сожалению, нам не известны данные о времени спин-спиновой релаксации T_2 , а также о коэффициенте диффузии в аморфной фазе гелия, что не дает полной уверенности в идентификации структуры полученной фазы. Однако, в пользу предположения об образовании твердой аморфной фазы свидетельствуют результаты прецизионного измерения давления в образцах твердого ^4He , выращенных при быстром охлаждении [6]. В этой работе, наряду с фононным вкладом в давление, наблюдался дополнительный вклад, пропорциональный $P_g \sim T^2$, что характерно для неупорядоченной

(стекольной) фазы. Образование аморфной фазы гелия было также зарегистрировано и в нейтронных экспериментах [123]. На основе анализа структурного фактора было показано, что жидкий гелий, заключенный в пористую среду, остается жидким вплоть до $P \sim 38$ bar и $T \sim 0.4$ K, а при его затвердевании образуется аморфная фаза. Однако, для надежного определения структуры обнаруженного в данной работе нового состояния, конечно же, необходимо одновременное применение структурных методов исследования и ЯМР.

Другой причиной снижения времени T_2 может быть кристаллизация жидких включений с образованием большого количества дислокаций. Известно, что дислокации в кристалле являются центрами притяжения примесей. В нашем случае это может привести к обогащению областей вокруг дислокаций атомами ^3He . А с повышением локальной концентрации атомов ^3He в данной области будет происходить уменьшение времени спин-спиновой релаксации, которое в этой области концентраций, как показано в работе [108], хорошо описывается зависимостью $T_2 = 7.5 \cdot 10^{-5} / x$ (с), где x — относительная концентрация атомов ^3He . Данная зависимость хорошо описывает результаты работ [45, 108, 112] и практически совпадает с расчетом по теории Торри [124].

В работе [111] рассмотрен еще один сценарий, приводящий к значительному снижению времени ядерной магнитной релаксации. Он связан с тем, что в условиях ограниченной геометрии процессы релаксации существенно ускоряются при наличии магнитных примесей на стенках. В данном эксперименте ограниченная геометрия могла быть реализована при прорастании кристаллических дендритов в объем жидких включений [125]. Что же касается магнитных примесей, то ими могли бы быть атомы ^3He , обладающие ядерным парамагнетизмом. Однако, в соответствии с законом Кюри, влияние таких примесей становится существенным лишь при достаточно низких температурах [126,127]. В условиях данного эксперимента такая ситуация маловероятна.

5.1.2 Спин-решеточная релаксация в неупорядоченных включениях

Дальнейшее исследование ядерной магнитной релаксации в жидких включениях, образованных в ГПУ матрице при помощи разработанной методики измерения времени T_1 в жидких включениях, дало возможность выяснить, что и время спин-решеточной релаксации испытывает аномалию при переходе сверхтекучих включений в новое аморфное неупорядоченное состояние.

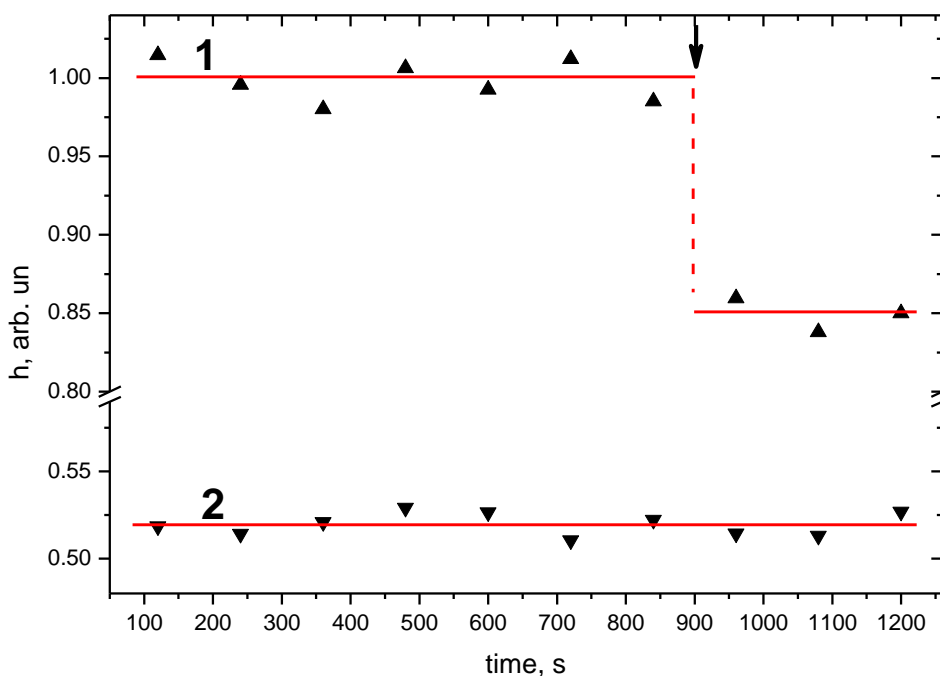


Рис.5.4 Зависимость амплитуды сигналов спинового эха от времени. 1- ▲ - первый эхо сигнал ($\tau_1 = 2.57$ мс) от ГПУ матрицы + включения, 2 - ▼ - второй эхо-сигнал ($\tau_2 = 20.07$ мс) от ГПУ матрицы. Температура образца – 1,5 К.

Рис. 5.4 наглядно демонстрирует кинетику изменения амплитуды эхо-сигналов от обеих сосуществующих фаз. Второй эхо-сигнал, соответствующий магнитной релаксации в ГПУ матрице, не испытывает никаких аномалий (кривая 2), в то время как амплитуда первого эхо-сигнала,

содержащая вклады от обеих сосуществующих фаз, показывает резкий скачок (отмечен стрелкой) в некоторый неконтролируемый момент времени. Чаще всего такой переход наблюдался через 1-3 часа после приготовления кристалла и происходил за время, меньшее ~ 100 сек. Однако, были случаи, когда новое состояние образовывалось через ~ 10 часов или, наоборот, – сразу после приготовления кристалла. По-видимому, эффект зависел от скорости охлаждения образца и связанной с этим жесткости кристалла.

Предложенная методика двух эхо-сигналов, которая описывалась в 4-м разделе, позволила найти времена спин-решеточной релаксации во включениях до и после перехода. На рис.5.5 для обоих состояний приведены зависимости амплитуд эхо-сигналов, которые представляют собой кривые с двумя наклонами: меньший наклон определяется процессами релаксации в матрице, а более крутой наклон — релаксацией во включениях.

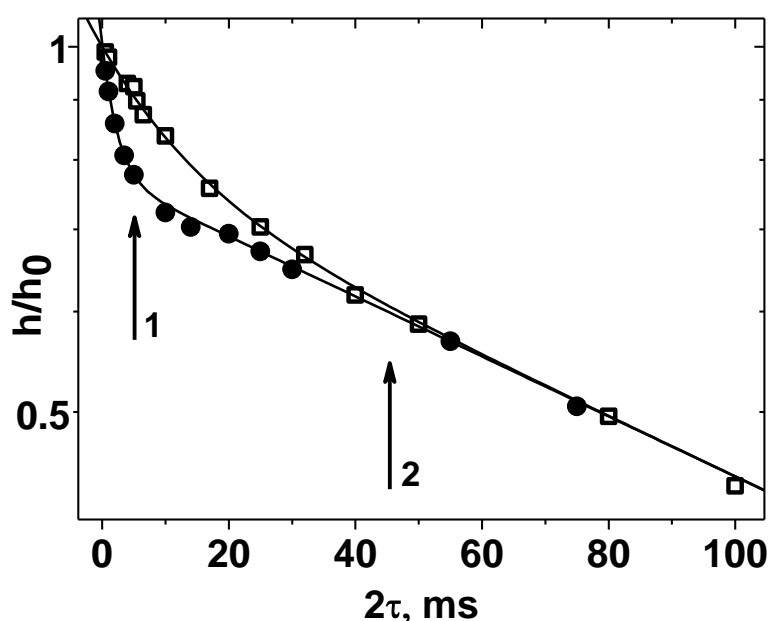


Рис.5.5 Зависимость амплитуды эхо-сигналов от временного интервала τ , для разных двухфазных состояний: \square - до и \bullet - после перехода в новое состояние (эксперимент). Стрелками 1 и 2 указаны моменты появления первого и второго эха, соответственно.

В момент появления второго эха (стрелка 2) спин-спиновая релаксация во включениях практически завершилась, и вклад в амплитуду сигнала вносит только матрица. Момент появления первого эхо-сигнала (стрелка 1) подбирался таким образом, чтобы существенный вклад в его амплитуду вносили также и сверхтекучие включения. Переход в новое состояние, как видно из рисунка 5.5, сопровождается появлением более резкого излома на зависимости $h(\tau)$, что соответствует более быстрой спин-спиновой релаксации при переходе включений в новое состояние. Таким образом, появление четкого излома (рис. 5.5) и соответствующего скачка амплитуды первого эхо-сигнала (рис. 5.4) служит наглядным признаком перехода, происходящего в сверхтекучих включениях.

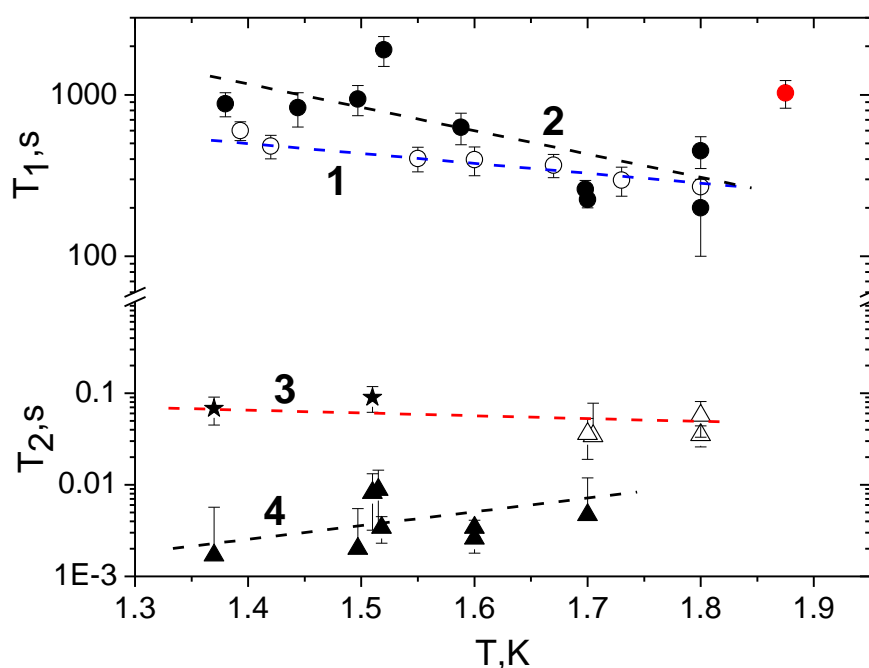


Рис. 5.6 Температурная зависимость времен ядерной магнитной релаксации в двухфазном образце. Время спин-решеточной релаксации: для жидких включений до (○) и после (●) перехода в новое состояние, соответственно. Время спин-спиновой релаксации: для жидких включений до (Δ) и после (▲) и перехода (нанесены для сравнения). Точки (★) были получены с меньшей достоверностью (см. текст). Штриховые линии 1-4 проведены по экспериментальным точкам.

Значения времен релаксации T_1 в сверхтекучих включениях до и после перехода в новое состояние показаны на рис.5.6 в зависимости от температуры (соответственно кривые 1 и 2). Экспериментальные данные, относящиеся к новому состоянию, испытывают большой разброс. Отметим, что при температуре 1,87 К значение T_1 заметно отклоняется от кривой 2. Это, по-видимому, связано с входением в предплавильную область, где становится заметной перестройка структуры образца.

Для сравнения на рис.5.6 представлены также данные о температурной зависимости времени T_2 . Для сверхтекучих включений, находящихся в ГПУ матрице, как было отмечено выше, времена спин-спиновой релаксации в интервале температур 1.4 – 1.6 К очень близки для обеих сосуществующих фаз. По этой причине при $T < 1,7$ К не были получены надежные значения времени T_2 для капель, и на рис.5.6 показаны два значения, найденные с меньшей достоверностью.

Отметим, что при переходе в новое состояние время T_1 увеличивается, а время T_2 уменьшается. Причина уменьшения T_2 обсуждалась выше и была связана с заметным уменьшением коэффициента диффузии D при переходе сверхтекучих включений в твердое неупорядоченное (аморфное) состояние. В соответствии с работами [69, 109, 110] время спин-решеточной релаксации определяется корреляционным временем τ_c , которое обратно пропорционально величине D . Поэтому уменьшение коэффициента диффузии приводит к росту T_1 .

5.2 Образование промежуточной ОЦК фазы в процессе эволюции жидких включений

Ввиду того, что диапазон температур в проводимых экспериментах составлял от 1.3-1.8 К, крайне важным было рассмотрение возможности образования включений ОЦК фазы, которая существует как раз в указанном диапазоне температур. Действительно, анализ результатов серии

проведенных экспериментов показал, что затвердевание сверхтекучих включений могло происходить также и путем образования промежуточной ОЦК фазы, но лишь в том диапазоне температур, который соответствовал ее существованию на равновесной фазовой P - T -диаграмме. Ниже рассмотрены типичные результаты серии экспериментов, где наряду с вкладом в сигнал спинового эха от метастабильных включений наблюдался дополнительный вклад, который можно связать с образованием ОЦК фазы.

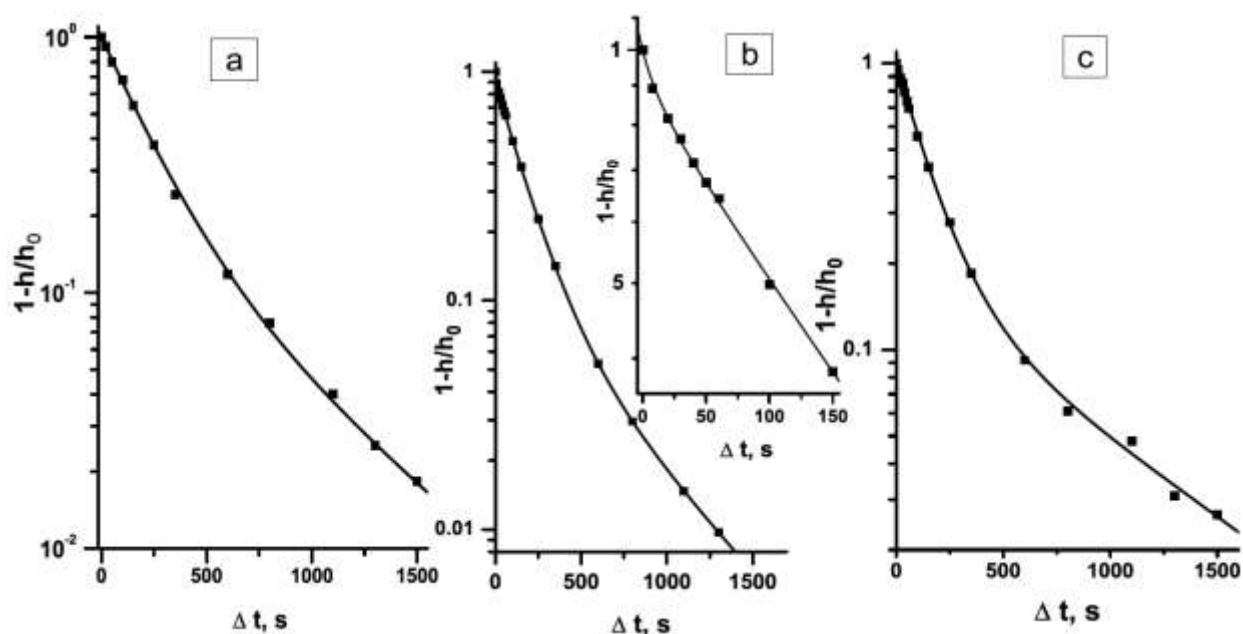


Рис. 5.7 Амплитуда первого эхо-сигнала в зависимости от временного интервала между последовательностями зондирующих импульсов. а – свежесвыращенный кристалл при $T=1.40\text{K}$; б – тот же кристалл при $T=1.48\text{K}$ (на вставке показаны данные для коротких Δt) ; в – тоже, что и (б) после нескольких часов. Сплошные линии построены по методу наименьших квадратов согласно формулам (5.1)-(5.3).

Рис.5.7 иллюстрирует типичную зависимость относительной амплитуды спинового эха от временного интервала между последовательностями зондирующих импульсов для ГПУ матрицы с

жидкими включениями при $T=1.4$ К. Эта зависимость может быть описана суммой двух экспоненциальных функций в соответствии с выражением (4.8):

$$1 - h_1 / h_0 = 0.8 \exp(-\Delta t / 210) + 0.2 \exp(-\Delta t / 614), \quad (5.1)$$

где $T_{IH} = 210$ с, что согласуется со временем спин-решеточной релаксации для ГПУ фазы при этой температуре, и $T_{IL} = 614$ с соответствует времени спин-решеточной релаксации для жидких включений. Относительные вклады этих фаз составляют 80% и 20% соответственно.

Ситуация меняется существенно в случае увеличения температуры до 1.48К (рис.5.7 б). В этом случае соотношения между $(1 - h_1 / h_0)$ и Δt не могут быть аппроксимированы суммой двух экспоненциальных функций. Надежное описание экспериментальных данных возможно лишь с учетом трех релаксационных процессов:

$$1 - h_1 / h_0 = 0.78 \exp(-\Delta t / 154) + 0.10 \exp(-\Delta t / 11) + 0.12 \exp(-\Delta t / 514), \quad (5.2)$$

где первый релаксационный процесс относится к ГПУ фазе со временем $T_{IH} = 154$ с, соответствующем новой температуре, второй процесс характеризуется значением времени спин-решеточной релаксации $T_{IB} = 11$ с, и третий процесс - со временем спин-решеточной релаксации $T_{IL} = 514$ с - соответствует жидким включениям при этой температуре. Проведенный анализ показал, что новый релаксационный процесс со временем $T_{IB} = 11$ с соответствует спин-решеточной релаксации в ОЦК фазе исследуемого раствора (специальные измерения T_{IL} в массивном ОЦК кристалле вблизи кривой плавления были проведены в отдельном эксперименте).

Дальнейшая эволюция включений показана на рис.5.7 с, где показаны результаты, относящиеся к тому же образцу, находящемуся при той же температуре, что и на рис.5.7 б, но несколько часов спустя после

формирования ОЦК фазы. В этом случае экспериментальные результаты вновь хорошо описываются суперпозицией двух экспонент:

$$1 - h_1 / h_0 = 0.83 \exp(-\Delta t / 147) + 0.17 \exp(-\Delta t / 800), \quad (5.3)$$

где первый член с $T_{1H} = 147\text{с}$ соответствует ГПУ матрице, а второй член отражает спин-решеточную релаксацию в затвердевших включениях. Полученное значение $T_{1G} = 800\text{с}$ хорошо согласуется с полученными нами величинами времен спин-решеточной релаксации в стекольных включениях.

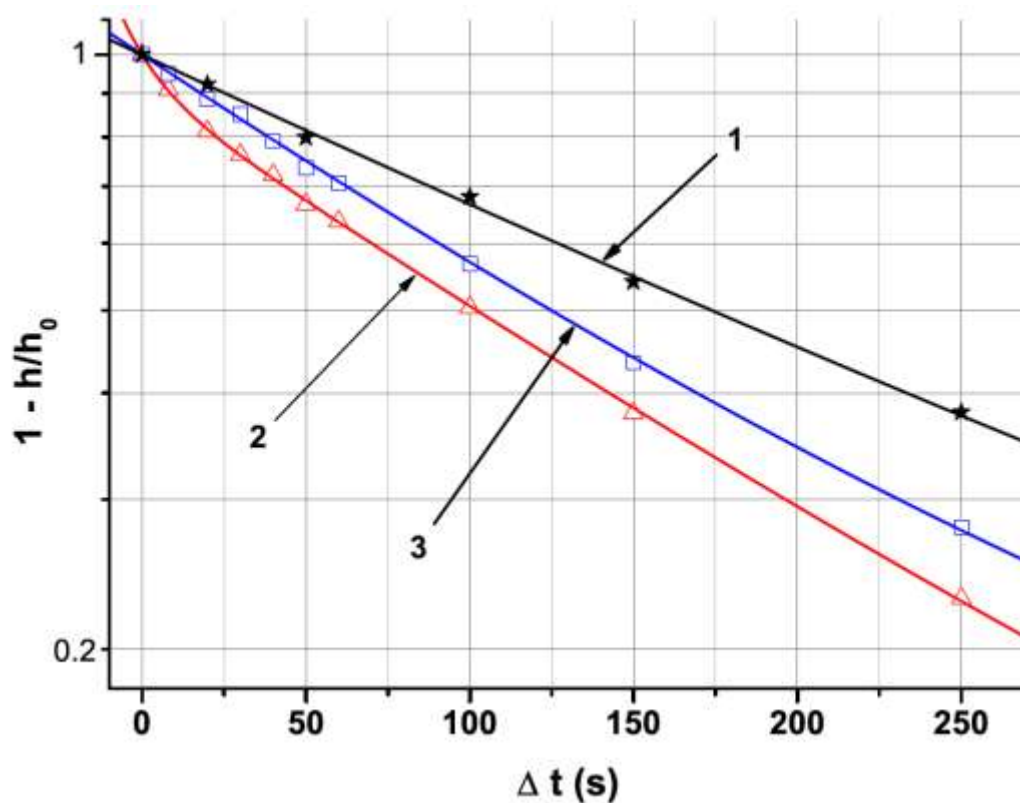


Рис. 5.8 Поведение амплитуды спинового эха для трех различных состояний в процессе эволюции жидких включений при коротких Δt . 1 – ГПУ матрица и жидкие включения ($T=1.4\text{K}$); 2 – ГПУ матрица и включения ОЦК фазы и жидкие включения ($T=1.48\text{K}$); 3 – ГПУ матрица и стекольные включения ($T=1.48\text{K}$).

Более четкое отличие между этими тремя стадиями показывает процесс эволюции двухфазной системы (ГПУ матрица и жидкие включения), показанный на рис.5.8, где данные с рис.5.7 показаны вместе.

Полученные значения времени спин-решеточной релаксации для всех фаз, сформировавшихся в процессе стеклования жидких включений, показаны на рис. 5.9 в зависимости от температуры. Отметим, что значения T_1 для ГПУ матрицы и для жидких включений оставались неизменными (вплоть до перехода системы в состояние ГПУ матрица – стекольные включения).

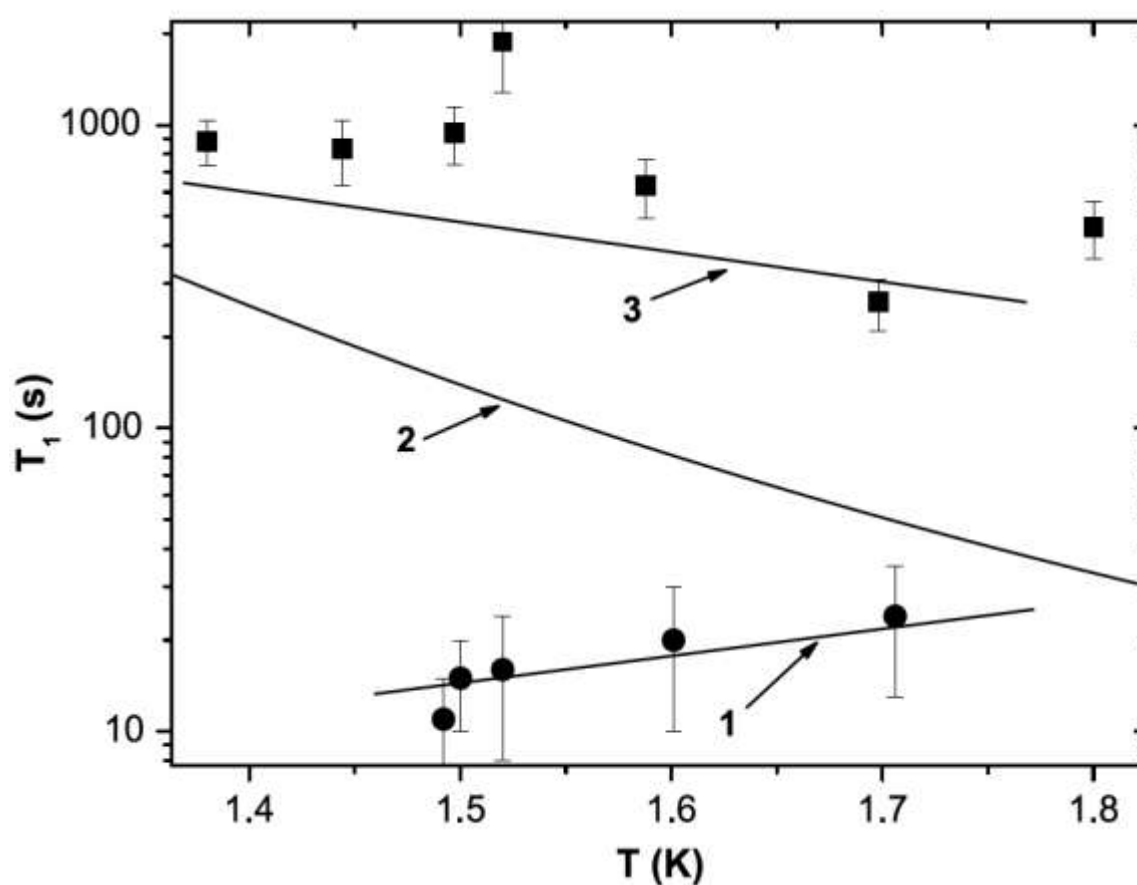


Рис. 5.9 Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации в каждой из сосуществующих фаз. Линия 1 – усредненные данные для массивной ОЦК фазы вблизи кривой плавления; (•) – экспериментальные данные для включений ОЦК фазы; Линия 2 – усредненные данные для ГПУ матрицы; (■) – экспериментальные точки для стекольных включений; Линия 3 – усредненные данные для жидких включений.

Экспериментальные данные, полученные для включений ОЦК фазы (●), хорошо согласуются со значениями T_1 для массивной ОЦК фазы вблизи кривой плавления (линия 1 - усреднение результатов, полученных в экспериментах со специально отожженным массивным ОЦК образцом).

Таким образом, было установлено, что в ряде случаев в интервале температур 1.48 – 1.72 К процесс эволюции жидкоподобных сверхтекучих включений в новое (стекольное) состояние может происходить путем формирования промежуточных включений ОЦК фазы. Физический механизм эволюции сверхтекучих включений в аморфное стекольное состояние путем формирования промежуточной ОЦК фазы на данный момент остается не совсем понятным. Можно отметить одно из возможных объяснений, которое связано с легким формированием дендритных структур во время затвердевания раствора ^3He - ^4He , что неоднократно наблюдалось в оптических экспериментах [128-131]. Возможно, в дальнейшем такие структуры облегчают формирование неупорядоченной (стекольной) фазы.

После затвердевания жидких включений и формирования стекольной фазы соответствующий процесс релаксации в них, как видно из рис.5.9, - самый медленный. Несмотря на значительный разброс данных по T_1 для стекольных включений (●), они, все же, остаются легко различимыми. Видно, что измеренные значения T_1 для стекольных включений (■) на рис.5.9) существенно превышают соответствующие значения T_1 для ГПУ фазы (линия 2 рис.5.9), что служит дополнительным подтверждением справедливости предположения об эволюции сверхтекучих включений в стекольное состояние, сделанного в подразделе 5.1.1 по данным о времени спин-спиновой релаксации T_2 и коэффициенте диффузии D .

Согласно модели [109], уменьшение времени спин-спиновой релаксации при переходе жидких включений в новое состояние означает снижение частоты спиновых обменов, что должно приводить к уменьшению коэффициента диффузии D . Действительно, как следует из проведенных экспериментов, величина коэффициента диффузии при этом существенно

уменьшается и становится меньше либо равной величине D в ГПУ матрице. Такая ситуация обычно наблюдается при затвердевании жидкости. Поэтому вполне естественно предположить, что переход сверхтекучих включений в новое (стекольное) состояние связан с их затвердеванием. Отметим, что ранее в термодинамических экспериментах с помощью прецизионной барометрии [6, 132, 133] и в экспериментах по рассеянию нейтронов в твердом гелии [123] было показано, что неравновесная стекольная фаза легко образуется в твердом гелии при быстром охлаждении.

Краткие выводы

Впервые исследована эволюция двухфазной системы, состоящей из ГПУ-матрицы и жидких включений в растворе 1% ^3He - ^4He .

С помощью одновременных измерений коэффициента диффузии D и времен спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации обнаружено, что измеренная величина D во включениях после примерно полуторачасовой изотермической выдержки становилась сравнимой со значением D в ГПУ матрице, что указывало на то, что жидкие включения затвердели. При этом измеренные значения T_1 и T_2 в метастабильных включениях существенно отличались от аналогичных значений в ГПУ матрице, указывая на то, что жидкие включения не кристаллизовались в ГПУ фазу, а перешли в новое состояние, отличное как от кристаллической ГПУ матрицы так и от жидкой фазы. Проведенный анализ времен спин-спиновой релаксации позволил сделать предположение о возможном переходе жидких включений в твердую некристаллическую (стеклоподобную) фазу.

Обнаружено, что в интервале температур 1.48 - 1.8 К в системе ГПУ матрица и жидкие включения наблюдается дополнительный релаксационный процесс. Время релаксации этого процесса равно времени спин-решеточной релаксации в ОЦК фазе. Этот эффект возникает только в интервале температур существования массивной ОЦК фазы на равновесной фазовой

диаграмме. Наблюдаемый эффект свидетельствует о том, что, несмотря на высокое давление в матрице, двухфазная система (ГПУ матрица + жидкие включения) сначала превращается в систему, состоящую из трех фаз (ГПУ матрица + включения ОЦК фазы+ жидкие включения), а через некоторое время вновь формируется двухфазная система (ГПУ + стеклоподобные включения).

Установлено, что новое состояние включений в ГПУ матрице является метастабильным долгоживущим состоянием, которое исчезает после тщательного отжига вблизи кривой плавления в течение нескольких часов. При этом система переходит в однофазное состояние.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что в закаленных ГПУ кристаллах слабого твердого раствора ^3He в ^4He образуются жидкие метастабильные включения, которые были идентифицированы как по величине коэффициента диффузии, так и по характерным для жидкого гелия значениям времен магнитной релаксации.
2. Установлено, что образование метастабильных жидких включений в ГПУ кристаллах зависит от скорости охлаждения при кристаллизации. Указанные включения не наблюдаются в медленно выращенных кристаллах, а в случае быстро охлажденных ГПУ кристаллов исчезают только после тщательного отжига.
3. Экспериментально обнаружен переход жидких включений, содержащихся в матрице твердого гелия в новое состояние. Проведенный анализ измеренных значений времен продольной и поперечной ядерной магнитной релаксации и коэффициента диффузии в новом состоянии позволил сделать вывод о затвердевании жидких включений в некристаллическое состояние.
4. Впервые исследована кинетика фазового перехода ОЦК-ГПУ в слабом твердом растворе ^3He в ^4He . Построена фазовая P-T диаграмма для твердого раствора 1% ^3He в ^4He и установлены границы области сосуществования смеси ОЦК и ГПУ фаз. В пределах указанной области при охлаждении и нагревании образца был обнаружен кинетический гистерезис, связанный с влиянием примесей ^3He на механизм перестройки кристаллической решетки. Выдвинуто предположение о том, что примеси ^3He могут служить центрами дилатации кристаллической решетки, на которых происходит зарождение новой фазы при фазовом ОЦК-ГПУ переходе.

5. Экспериментально исследована кинетика зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в чистом ${}^4\text{He}$ и в слабом твердом растворе ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$. Установлено, что в чистом ${}^4\text{He}$ реализуются как гомогенный, так и гетерогенный механизмы зародышеобразования, а в твердом растворе ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ доминирует гетерогенное зародышеобразования. Впервые проведено количественное описание механизмов зародышеобразования при ОЦК-ГПУ переходе в твердом гелии и получены значения энергии активации для гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.
6. Обнаружено, что частота зародышеобразования сильно зависит от качества кристаллов гелия. В свежевыращенных кристаллах всегда наблюдался большой разброс значений частоты нуклеации J на зависимости $J(\Delta P)$. Характер зависимости изменялся в первых термоциклах при отжиге, а полная воспроизводимость результатов достигалась лишь после применения специальной процедуры отжига кристаллов.

В заключение я хотел бы выразить глубокую благодарность моему научному руководителю, доктору физико-математических наук Михину Николаю Петровичу, за выбор направления моей научной деятельности, руководство, а также оказанные поддержку и заботу на всех этапах выполнения исследований.

Я искренне благодарен члену корреспонденту НАН Украины, доктору физико-математических наук, профессору Рудавскому Эдуарду Яковлевичу, за полезные дискуссии и участие в обсуждении результатов диссертационной работы, оказанную помощь на начальном этапе ее оформления, а также передачу большого объема знаний в области физики низких температур.

Я от всей души благодарен Неонете Анатолию Семеновичу за техническую помощь и передачу большого объема знаний в области радиотехники.

Я признателен кандидату физико-математических наук Е.О. Вехову за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Также выражаю большую благодарность Майданову Владимиру Андреевичу за его активное участие в обсуждении материалов статей и диссертации на совместных семинарах и в личных беседах, что не раз помогало найти истину в понимании полученных результатов.

Мне приятно поблагодарить всех вместе и каждого в отдельности сотрудников отдела «Квантовых жидкостей и кристаллов» ФТИНТ НАН Украины, чье доброжелательное отношение способствовало успешному выполнению настоящей работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Boer J. de Quantume theory of condensed permanent gases. The law of corresponding states / J. de Boer. // *Physica*. — 1948. — Vol. 14, № 1. — P. 139 - 148.
2. Kim E. Probable observation of a supersolid helium / E. Kim, M.H.W. Chan. // *Nature*. — 2004. — V. 427. — P. 225 - 227.
3. Rittner A. Absence of pressure-driven supersolid flow at low frequency / A.C. Rittner, W. Choi, E.J. Mueller, J.D. Reppy. // *Phys. Rev. B*. — 2009. — V. 80. — P. 224516(1- 7).
4. Reppy J.D. Nonsuperfluid Origin of the Nonclassical Rotational Inertia in a Bulk Sample of Solid / J.D. Reppy. // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — V. 104. — P. 255301(1-4).
5. Sasaki S. Optical Observations of Disorder in Solid Helium 4 / S. Sasaki, F. Caupin, S. Balibar. // *JLTP*. — 2008. — V. 153. — P. 43 - 76.
6. Observation of a glassy phase of ^4He in the region of supersolid effects/ V.N. Grigor'ev, V.A. Maidanov, V.Yu. Rubanskii et al. // *Phys. Rev. B*. — 2007. — V. 76, № 22. — P. 224524(1- 6).
7. Andreev A. Supersolidity of glasses / A. Andreev. // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 85(11). — P. 714 - 716.
8. Skripov Vladimir P. Faizullin Crystal-Liquid-Gas Phase Transitions and Thermodynamic Similarity / Vladimir P. Skripov and Z. Mars. — Weinheim : WILEY-VCH Verlag mbH & Co. KGaA, 2006. — P. 138.
9. Гистерезис ОЦК-ГПУ перехода в твердом рас творе ^3He в ^4He // **А.П. Бирченко**, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, К.А. Чишко // *ФНТ*. — 2009. — Т. 35, № 12. — С. 1177 - 1186.
10. Fast Diffusion Process in Quenched hcp Dilute Solid ^3He - ^4He Mixture / Ye.O. Vekhov, **A.P. Birchenko**, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii. // *J. Low Temp. Phys.* — 2010. — V. 158, №3/4. — P. 496 - 501.

11. Effect of Crystal Growth Rate on Liquid-like Droplets Formation in the hcp Solid Helium / N. Mikhin, **A. Birchenko**, A. Neoneta, E. Rudavskii, Ye. Vekhov. // J. Phys.: LT26 Journal of Physics: Conference Series. — 2012. — V.400, Part 1. — P. 012049-1 – 012049-4.
12. NMR Study of Disordered Inclusions in the Quenched Solid Helium / **A.P. Birchenko**, Ye.O. Vekhov, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii. // J. Low Temp. Phys. — 2012. — V. 169, №3/4. — P. 208 - 217.
13. Кинетика зародышеобразования при структурном ОЦК-ГПУ переходе в твердом гелии / **А.П. Бирченко**, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, Э.Я. Рудавский, В.Г. Байдаков. // ФНТ. — 2013. — Т. 39, № 6. — С. 627 - 634.
14. Спин-решеточная релаксация в сверхтекучих включениях, образованных в матрице твердого гелия / **А.П. Бирченко**, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, Э.Я. Рудавский. // ФНТ. — 2013. — Т. 39, № 9. — С. 1031 - 1040.
15. Vitrification of Liquid Inclusions in hcp ^3He - ^4He Crystal: the Role of an Intermediate bcc Phase / **A.P. Birchenko**, N.P. Mikhin, A.S. Neoneta, E.Ya. Rudavskii, V.G. Baidakov. // J. Low Temp. Phys. — 2014. — V. 175, №1/2. — P.154 - 159.
16. **Бирченко А.П.** Кинетика ОЦК-ГПУ перехода в 1% твёрдом растворе ^3He - ^4He / А.П. Бирченко, Е.О. Вехов. // Конференції молодих вчених „Фізика низьких температур”, Харків, Україна. – 2008. – С. 81.
17. Effect of ^3He impurities on the bcc-hcp phase transition kinetics in ^4He crystals / **A.P. Birchenko**, Ye. Vekhov, N. Mikhin, E. Rudavskii. // 7th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, Wroclaw, Poland. – 2008. – P. 94.
18. Oscillations of Coherent bcc – hcp Boundary in ^4He Quantum Crystal / Ye. Vekhov, N. Mikhin, **A. Birchenko**, E. Rudavskii. // 25th International Conference on Low Temperature Physics, Amsterdam. – 2008. – P. 77.

19. Bcc-hcp phase coexisting range in dilute ^3He - ^4He solid mixture / Ye. Vekhov, N. Mikhin, **A. Birchenko**. // ULT 2008 frontiers of low temperature physics, Royal Holloway University of London, UK. – 2008. – P.45.
20. **Бирченко А.П.** Особенности кинетики ОЦК-ГПУ перехода в слабых твердых растворах ^3He - ^4He / А.П. Бирченко, Н.П. Михин, Е. О. Вехов. // Конференції молодих вчених „Фізика низьких температур”, Харків, Україна. – 2009. – С. 130.
21. Зародышеобразование при ОЦК-ГПУ переходе в твердом гелии / Н.П. Михин, **А.П.Бирченко**, Е.О. Вехов, Э.Я. Рудаковский. // 35-е совещание по физике низких температур (НТ-35), Черногловка, Россия. – 2009. – С. 60.
22. The Hysteresis of bcc-hcp Transition in Solid ^3He - ^4He Mixture / N. Mikhin, **A. Birchenko**, Ye. Vekhov, K. Chishko. // International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2009, Illinois, USA – 2009. – P. 32.
23. **Бирченко А.П.** Обнаружение жидкоподобных включений в быстро охлажденных ГПУ кристаллах твердого раствора 1% ^3He в ^4He / А.П. Бирченко, Ye. Vekhov, N. Mikhin. // 1st International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics, Kharkiv, Ukraine. – 2010. – P.112.
24. The effect of the crystal quality on hcp phase nucleation in bcc ^4He overcooled / N.P. Mikhin., **A.P. Birchenko**, V.A Mайданов, Е.Я. Rudavskii, Ye. O. Vekhov. // International Symposium on Quantum Fluids and Solids, QFS2010, Grenoble, France. – 2010. – P.131.
25. The Effect of ^3He impurities on New Phase Nucleation Under BCC-HCP Phase transition in Helium Solid / N.P. Mikhin, **A.P. Birchenko**, Ye.O. Vekhov, E.Ya. Rudavskii. // 8th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals CC, Chernogolovka, Russia. – 2010. – P.23.
26. **Birchenko A.P.** Nucleation of hcp phase in metastable bcc region of solid helium. The role of ^3He impurities / A.P. Birchenko // Cryoconference 2010, Kosice, Slovakia. – 2010. – P.109.

27. **Birchenko A.P.** Spin-Spin relaxation time and diffusion coefficient in HCP dilute ^3He - ^4He mixture / A.P. Birchenko, N.P. Mikhin, Ye.O. Vekhov. // 2-nd International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics, ILTPE2011, Kharkiv, Ukraine. – 2011. – P.110.
28. Effect of Crystal Growth on Liquid-like Droplets Formation in the hcp Solid Helium / N.P. Mikhin, **A.P. Birchenko**, A.S. Neoneta, E.Ya. Rudavskii, Ye.O. Vekhov. // The 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Beijing, China. – 2011. – P.12.
29. Nucleation under bcc-hcp transition in ^4He / N. Mikhin, **A. Birchenko**, E. Rudavskii, Ye. Vekhov. // 3-rd International Conference on Quantum Electrodynamics and Statistical Physics, QEDSP2011, Kharkov, Ukraine – 2011. – P.162.
30. Nucleation of new phase in metastable bcc region of solid helium: The effect of ^3He impurities / **A. Birchenko**, N. Mikhin, E. Rudavskii, Ye. Vekhov. // Official Conference Book: ULT 2011 New frontiers of low temperature physics, KAIST Daejeon, Korea. – 2011. – PS2-25.
31. **Birchenko A.P.** Pressure relaxation in HCP 1% ^3He - ^4He crystals of the various quality / A.P. Birchenko, N.P. Mikhin. // 3-d International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics, ILTPE2012, Kharkiv, Ukraine – 2012. – P.126.
32. Pressure and magnetic relaxation in quenched HCP ^3He - ^4He crystal / N.P. Mikhin, **A.P. Birchenko**, E. Rudavskii, Ye.Vekhov. // 9-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2012), Odessa, Ukraine. – 2012. – P. 14 (poster I 4).
33. Spin-lattice relaxation in rapidly grown helium crystal with 1% impurity of ^3He / N.P. Mikhin, **A.P. Birchenko**, E.Y. Rudavskii, Ye.O. Vekhov. // International Conference on Quantum Fluids and Solids 2012 (QFS2012), Lancaster, UK. – 2012. – P. 3.39.
34. **Birchenko A.** Disordered inclusions in hcp matrix ^3He - ^4He : nuclear spin-lattice relaxation / A. Birchenko, N. Mikhin. // 4-th International Conference

- for Young Scientists Low Temperature Physics, ILTPE2013, Kharkiv, Ukraine. – 2013. – P.79.
35. Vitrification of liquid inclusions in hcp ^3He - ^4He crystal: the role of an intermediate bcc phase / N.P. Mikhin, **A.P. Birchenko**, A.S. Neoneta, E.Y. Rudavskii, V.G. Baidakov. // International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2013 (QFS2013), Kunibiki Messe, Japan. – 2013. – PS3.3 – P.81.
36. Иницированное и гетерогенное зародышеобразование в жидкости и кристалле / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, Н.П. Михин, **А.П. Бирченко**, Э.Я. Рудаковский. // ТЕПЛОФИЗИКА И ЭНЕРГЕТИКА, конференция с международным участием «VIII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике», Екатеринбург, Россия. – 2013. – С. 19.
37. **Birchenko A.P.** Formation of the metastable bcc structure in the hcp helium crystals with disordered inclusions / A.P. Birchenko, N.P. Mikhin. // 5-th International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics, ILTPE2014, Kharkiv, Ukraine. – 2014. – P.111.
38. Свойства жидкого и твердого гелия. Растворы ^3He - ^4He / Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов, Э.Я. Рудаковский. — К: Наукова думка, 1981. — С. 162.
39. Van Degriift C.T. Experimental constraints on the parameters describing unordered bcc ^3He / Craig T. Van Degriift . // QFS1983, AIP Conference Proceedings. — 1983. — №103. — P. 16.
40. Vignos J.H. New solid phase in ^4He / J.H. Vignos and H.A. Fairbank. // Phys. Rev. Lett. – 1961. — Vol. 6, №6. — P. 265 - 266.
41. Tedrow P.M. Liquid - solid phase transition in ^3He - ^4He He mixtures / P.M. Tedrow, D.M. Lee. // Phys. Rev. — 1969. — Vol.181, № 1. — P. 399 - 415.
42. The phase diagram of ^3He - ^4He mixture at pressures larger than the saturated vapour pressure / C. Le Pair, K.W Taconis, R. de Bruyn Ouboter et al. // Physica. —1965. — Vol. 31, № 6. — P. 764 - 812.

43. Свойства жидкого и твердого гелия / Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов, Э.Я. Рудавский. — М: Издательство Стандартов, 1978. — С. 128.
44. Vignos J.H. Sound Measurements in Liquid and Solid ^3He , ^4He , and ^3He - ^4He Mixtures / J.H. Vignos and H.A. Fairbank. // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 147. — P. 185 - 197.
45. NMR in solid ^3He - ^4He mixtures between 0,3 and 2,0 K / D.S. Miyoshi, R.M. Cotts, A.S. Greenberg, R.C. Richardson. // *Phys. Rev.* — 1970. — Vol. A2(3). — P. 870 - 882.
46. Григорьев В.Н. Диффузия ^3He в ОЦК и ГПУ фазах твердых растворов изотопов гелия / В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев. // *ЖЭТФ.* — 1974. — Т. 66, № 1. — С. 321 - 329.
47. Куни Ф.М. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара / Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин. // *УФН.* — 2001. — Т. 171. — С. 345 - 385.
48. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах, часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Дж. Кристиан. — М: Мир, 1978. — С. 624-636.
49. Gokhman Alexander R. Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach / Alexander R. Gokhman and Vladimir M. Fokin. // *J. Colloid Interface Science.* — 2004. — Vol. 272. — P. 109 - 133.
50. Байдаков В.Г. Перегрев криогенных жидкостей / В.Г. Байдаков. — Екатеринбург: УрО РАН, 1995. — С. 209-229.
51. Tsymbalenko V.L. A Possible Observation of Quantum Nucleation in Superfluid ^4He Near Crystallization / V.L. Tsymbalenko. // *JLTP.* — 1992. — Vol. 88, № 1/2. — P. 55–71.
52. Tsymbalenko V.L. Kinetics of the Crystal ^4He Growth at High Overpressurizations / V.L. Tsymbalenko. // *JLTP.* — 2000. — Vol. 121, № 1/2. — P. 53–79.

53. Influence of supercooling level on kinetics of phase separation in solid mixtures of ^4He in ^3He / A. Penzev, A. Ganshin, V. Grigor'ev et al. // *J. Low Temp. Phys.* — 2002. — Vol. 126. — P. 151 - 156.
54. Phase Separation in Solid ^3He - ^4He Mixtures: Comparison with Theory of Homogeneous Nucleation / A. Smith, V. Maidanov, E. Rudavskii et al. // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 67. — P. 245314 - 245320.
55. Johnson T. Nucleation of Non-Equilibrium Phase in a First Order Phase Transition / T. Johnson, C. Elbaum. // *J. Low Temp. Phys.* — 1997. — V. 107, № 3/4. — P. 317 - 326.
56. Supercool and Superheat in bcc-hcp Transition of Solid ^4He / Y. Okuda, H. Fujii, Y. Okumura, H. Maekawa. // *J. Low Temp. Phys.* — 2000. — Vol. 121, № 5-6. — P. 725 - 730.
57. Maekawa M. Nucleation of crystals at the bcc-hcp transition line in solid ^4He / M. Maekawa, Y. Okumura, and Y. Okuda. // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 65. — P. 144525 (1-6).
58. Thermodynamic Properties of ^4He . II. The bcc Phase and the P-T and V-T Phase Diagrams Below 2K / J.K. Hoffer, W.R. Gardner, C.G. Waterfield, N.F. Phillips. // *J. Low Temp. Phys.* — 1976. — Vol. 23, № 1/2. — P. 63 - 102.
59. Kinetic processes at the triple points on the melting curve of ^4He / E.O. Vekhov, N.P. Mikhin, A.V. Polev, and É.Ya. Rudavskii. // *J. Low Temp. Phys.* — 2005. — Vol. 31. — P. 1017 - 1023.
60. Kinetics of the bcc-hcp transition in ^4He off the melting curve / **A.P. Birchenko**, Y.O. Vekhov, N.P. Mikhin, A.V. Polev, E.Y. Rudavskii. // *J. Low Temp. Phys.* — 2006. — Vol. 32. — P. 1118 - 1122.
61. Grilly E.R. Pressure - Volume - Temperature Relations in Liquid and Solid ^4He / E.R. Grilly. // *J. Low Temp. Phys.* — 1973. — Vol. 11, № 1-2. — P. 33 - 52.

62. The bcc-hcp Phase Transition in ^4He : Comparison with the Theory of Homogeneous Nucleation / V.N. Grigor'ev, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii, Ye.O. Vekhov. // *J. Low Temp. Phys.* — 2008. — Vol. 150. — P. 47 - 56.
63. Baidakov V.G. Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids / V.G. Baidakov. — Wiley-VHC, 2007. — P. 352.
64. Ландау Л.Д. Курс теоретической физики / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. — М.: Наука, 1999. — Т. 5. — С. 556–558.
65. Lykah V.F. Theory of the Phase and Twin Boundaries in Solid Helium and Reversibility of the bcc-hcp Phase Transition / V.F. Lykah and E.S. Syrkin. // *J. Low Temp. Phys.* — 2010. — Vol. 160. — P. 179 - 194.
66. Михин Н.П. Наблюдение аномально быстрого диффузионного процесса в твердых растворах ^3He - ^4He вблизи ОЦК-ГПУ перехода / Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудавский. // *Письма в ЖЭТФ.* — 2001. — Т. 73, № 9. — С. 531 - 535.
67. Polev A. Spin Diffusion Processes in Solid ^3He - ^4He Mixtures near the BCC-HCP Phase Transition at the Melting Curve / A. Polev, N. Mikhin, E. Rudavskii. // *J. Low Temp. Phys.* — 2002. — Vol. 127, № 5-6. — P. 279 - 287.
68. NMR study of ^3He bubbles in phase-separated solid ^3He - ^4He mixtures / S.C.J. Kingsley, I. Kosarev, L. Roobol, V. Maidanov, et al. // *J. Low Temp. Phys.* — 1998. — Vol. 110, № 1/2. — P. 399 - 404.
69. Garwin R.L. Self diffusion and relaxation in ^3He / R.L. Garwin, H.A. Reich. // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 115. — P. 1478 - 1492.
70. Григорьев В.Н. Спиновая диффузия в твердых растворах ^3He - ^4He / В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев. // *ЖЭТФ.* — 1973. — Т. 64. — С. 608–611.
71. Effect of Crystal Quality on HCP-BCC Phase Transition in Solid He / N. Mikhin, A. Polev, E. Rudavskii, Ye. Vekhov. // *J. Low Temp. Phys.* — 2007. — Vol. 148, № 5-6. — P. 707 - 711.

72. NMR, Optical, and Plastic Flow Experiments in bcc ^3He - ^4He Mixture Crystals - in Pursuit of a Vacancy Fluid / E. Polturak, I. Schuster, I. Berent et al. // *J. Low Temp. Phys.* — 1995. — Vol. 101, № 1-2. — P. 177 - 183.
73. Yoneyama K. Dynamics and morphology of superfluid bubbles in ^4He quantum crystals / K. Yoneyama, R. Nomura, and Y. Okuda. // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Vol. 70, №2. — P. 021606(1) - 021606(5).
74. Дюмин Н.Е. Акустические исследования подвижности границы раздела ОЦК ^3He - ^4He II / Н.Е. Дюмин, В.Н. Григорьев, С.В. Сватко. // *ФНТ.* — 1989. — Т. 15, № 3. — С. 253–265.
75. Berent I. Critical Behavior of the Shear Resistance of Solid ^4He near a Structural Phase Transition / I. Berent, E. Polturak. // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 81, № 4. — P. 846–849.
76. Self Diffusion in Solid ^4He and ^3He - ^4He Mixtures Near the bcc-hcp Phase Transition / E. Polturak, I. Berent. // *JLTP.* — 1998. — Vol. 112, № 5/6. — P. 337–354.
77. Михин Н.П. Кинетические и магнитные свойства гетерогенных систем ^3He - ^4He при сверхнизких температурах: дисс. доктора физ.-мат. наук: 01.04.09 / Н.П. Михин. — Х., 2009. — С. 311.
78. De Long L.E. Continuously operating ^4He evaporation refrigerator / L.E. De Long, O.G. Symko, J.C. Wheatley. // *Rev. Sci. Instr.* — 1971. — Vol. 42. — P. 147-150.
79. Веркин Б.И. Методы получения и измерения низких температур и сверхнизких температур / Б.И. Веркин, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов. — Киев: Наукова Думка, 1987. — С. 198.
80. Straty G.C. Highly sensitive capacitive pressure gauge / G.C. Straty, E.D. Adams. // *Rev. Scient. Instrum.* — 1969. — Vol. 40, № 11. — P. 1393-1397.
81. Побелл Ф. Вещества и методы при низких температурах / Ф. Побелл; Под ред. В.А. Михеев, Э.Я. Рудавский. — Харьков: ФТИНТ, 1997. — С. 377.

82. Carr H.Y. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments / H.Y. Carr, E.M. Purcell. // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 94. — P. 630 - 638.
83. Guyer R. Excitations in Quantum Crystals (A Survey of NMR Experiments in Solid Helium) / R. Guyer, R. Richardson, L. Zane. // *Rev. Mod. Phys.* — 1971. — Vol. 43. — P. 532 - 600.
84. Spin diffusion in solid ^3He - ^4He solutions / V. Grigor'ev, B. Esel'son, V. Mikheev // *Sov. Phys.-JETP*, — 1973. — Vol. 37, № 2. — P. 309-310.
85. Diffusion of ^3He in bcc and hcp phases of solid solutions of helium isotopes / V. Grigor'ev, B. Esel'son, V. Mikheev // *Sov. Phys.-JETP*, — 1974. — Vol. 39, № 1. — P. 153-156.
86. Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах / Б.И. Николин. — Киев: Наукова Думка, 1984.— С. 74-147.
87. Nishiyama Z. Martensitic transformation / Z. Nishiyama. — New York: Academic Press., 1978. — P. 467.
88. Klein M.L. Rare Gas Solids / M.L. Klein, J.A. Venables. — New York: Academic Press., 1975. — P. 25 - 38.
89. Кинетика ОЦК-ГПУ перехода в ^4He вне кривой плавления / **А.П. Бирченко**, Е.О. Вехов, Н.П. Михин и др. // *ФНТ*. — 2006. — Т. 32, № 12. — С. 1471- 1476.
90. Burgers W.G. On the process of transition of the cubic-body centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium / W.G. Burgers. // *Physica*. — 1934. — Vol. 1, № 1. — P. 561 - 586.
91. Kashchenko M. P. Crystal Dynamics of the BCC-HCP Martensitic Transformation: I. Controlling Wave Process / M. P. Kashchenko, V. G. Chashchina. // *The Physics of Metals and Metallography*.— 2008.— Vol. 105, № 6.— 537 - 543.
92. Kashchenko M. P. Crystal Dynamics of the BCC-HCP Martensitic Transformation: II. Morphology / M. P. Kashchenko, V. G. Chashchina. // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2008. —106. — P. 14 - 23.

93. Бойко В.С. Обратимая пластичность кристаллов / В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич. — Москва: Наука, 1991. — С. 51-83.
94. Сеницын Е.М. Экспериментальное исследование кинетики вскипания перегретой жидкости / Е.М. Сеницын, В.П. Скрипов. // УФЖ — 1967. — Т. 12. — С. 99.
95. Fokin V. Diffusion coefficients for crystal nucleation and growth in deeply undercooled glass-forming liquids / V. Fokin, J. Schmelzer, M. Nascimento et al. // Phys. — 2007. — Vol. 126. — P. 234507(1) - 234507(6).
96. Leggett A. Nucleation of ^3He -B from the A Phase: A Cosmic-Ray Effect? / A. Leggett. // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — P. 1096 - 1099.
97. Influence of temperature cycling on the kinetics of new phase growth in two-phase solid ^3He - ^4He mixtures / Maidanov V., Ganshin A., Grigor'ev V. et al. // Physica B. — 2000. — Vol. 284 - 288. — P. 369-370.
98. Kim E. Probable observation of a supersolid helium / E. Kim, M.H.W. Chan. // Nature. — 2004. — Vol. 427. — P. 225 - 227.
99. Day J. Low-temperature shear modulus changes in solid ^4He and connection to supersolidity / J. Day, J. Beamish // Nature. — 2007. — V. 427. — P. 853–856.
100. Boninsegni M. Superglass phase of ^4He / M. Boninsegni, N. Prokof'ev, B. Svistunov. // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96. — P. 105301 - 105304.
101. Образование стекольной фазы в твердом ^4He . Вклад в давление в области суперсолид / В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, В.Ю. Рубанский и др. // ФНТ. — 2008. — Т. 34, № 4-5. — С. 431-439.
102. Entropy of solid ^4He : The possible role of a dislocation-induced glass / A.V. Balatsky, M.J. Graf, Z. Nussinov, S.A. Trugman. // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 75. — P. 094201 - 094205.
103. Образование неупорядоченной (стекольной) фазы в деформированном твердом ^4He в области суперсолид-состояния / И.А. Дегтярев, А.А. Лисунов, В.А. Майданов и др. // ЖЭТФ.— 2010.— Т. 138, № 4(10).— С. 699 - 708.

104. Allen A.R. Anomalous Temperature Dependence of D and T_2 for Dilute Solution of ^3He in Solid ^4He / A.R. Allen, M.G. Richards, J. Schratte. // J. Low Temp. Phys. — 1982. — Vol. 47, № 3-4. — P. 289 - 320.
105. Mikheev V.A. Quantum diffusion in solid solutions of helium isotopes with high localization of ^3He atoms / V.A. Mikheev, N.P. Mikhin and V.A. Maidanov. // Fizika Nizkih Temp. — 1983. — Vol. 9. — P. 901–912.
106. Balibar S. Supersolidity and disorder / S. Balibar, F. Caupin. // J. Phys: Cond. Mat. — 2008. — Vol. 20. — P. 173201 -173219.
107. Acoustic Properties of Solid ^4He in the Limit of Zero Impurity / X. Rojas, C. Pantalei, H.J. Maris, S. Balibar. // J. Low Temp. Phys. — 2010. — Vol. 158, № 3-4. — P. 478 - 484.
108. Nuclear spin-spin relaxation in ^3He - ^4He two-phase solid solutions at ultralow temperatures / N. Mikhin, A. Polev, E. Rudavskii et al. // J. Low Temp. Phys. — 2000. — Vol. 26. — P. 395 - 400.
109. Bloembergen N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound. // Phys. Rev. — 1948. — Vol. 73. — P. 679 - 712.
110. Cowan B. Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation / B. Cowan. — Cambridge: Cambridge University Press., 1997. — P.225-234.
111. Korb J.P. Multi-scales nuclear spin relaxation of liquids in porous media / J.P.Korb. // Comptes Rendus Physique. — 2010. — Vol. 11(2). — P. 192 - 203.
112. Greenberg A. Nuclear magnetic resonance studies of isotopic impurity tunneling in solid hcp ^4He / A. Greenberg, W. Thomlinson, R. Richardson. // J. Low Temp. Phys. — 1972. — Vol. 8(1-2). — P. 3 - 28.
113. NMR Studies on ^3He - ^4He and ^3He - ^4He tunneling motions in solid ^3He - ^4He mixtures / Y. Hirayoshi, T. Mizusaki, S. Maegawa, A. Hurai. // J. Low Temp. Phys. — 1978. — Vol. 30. — P. 137 - 151.

114. NMR measurements on dilute solutions of ^3He in solid ^4He / M.G. Richards, J. Pope, P.S. Tofts, J.H. Smith. // *J. Low Temp. Phys.* — 1976. — Vol. 24. — P. 1 - 24.
115. Garwin R.L. Nuclear Magnetic Resonance in Solid ^3He —The Exchange Bath / R.L. Garwin and A. Landesman. // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 133. — P A1503-A1514.
116. Bernier M.E.R. Vacancies in Solid ^3He / M.E.R. Bernier, J.H. Hetherington. // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39, № 16. — P. 11285 - 11295.
117. Grigor'ev V.N. The universality of energy spectrum parameters of phonon and vacancy excitations in solid helium / V.N. Grigor'ev, Ye.O. Vekhov. // *J. Low Temp. Phys.* — 2007. — Vol. 149, № 1/2. — P. 41 - 51.
118. Cowan B. Exchange and spin relaxation in solid ^3He / B. Cowan and M. Fardis. // *J. Low Temp. Phys.* — 1997. — Vol. 23. — P. 448 - 455.
119. Cowan B. Direct measurement of spin diffusion from spin relaxation times in solid ^3He / B. Cowan and M. Fardis. // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44. — P. 4304 - 4313.
120. Spin–lattice relaxation in phase-separated ^3He - ^4He solid solution / N. P. Mikhin, A. V. Polev, È. Ya. Rudavskii, V. A. Shvarts. // *J. Low Temp. Phys.* — 1997. — Vol. 23. — P. 455 - 460.
121. Low F.J. Nuclear Spin Relaxation in Liquid Helium 3 / F.J. Low and H.E. Rorschach. // *Phys. Rev.* — 1960. — Vol. 120. — P. 1111 - 1119.
122. Solodovnikov I.S. Nuclear magnetic resonance in liquid ^3He in a volume experimental geometry / I.S. Solodovnikov and N.V. Zavaritskii. // *J. Exp. Theor. Phys.* — 1996. — Vol. 83. — P. 1127 - 1134.
123. Bossy J. Amorphous solid helium in porous media / J. Bossy, T. Hansen, H. Glyde. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81. — P. 184507 - 184514.
124. Torrey H. Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion / H. Torrey. // *Phys. Rev.* — 1953. — Vol. 92. — P. 962 - 969.
125. Franck J. Dendritic crystal growth in pure ^4He / J. Franck, J. Jung. // *J. Low Temp. Phys.* — 1986. — Vol. 64, №3/4. — P. 165 - 186.

126. Михин Н.П. Уширение линии ЯМР в гетерофазных твердых растворах ^3He - ^4He ниже 50 мК / Н.П. Михин. // ФНТ. — 2004. — Т.30, № 6. — С. 575-578.
127. Mikhin N. The Broadening of NMR Line in Heterogeneous ^3He - ^4He Structures below 50 mK / N. Mikhin. // J. Low Temp. Phys. — 2005. — Vol. 138, № 3/4. — P. 817-822.
128. Carmi Y. Roughening transition in dilute ^3He - ^4He mixture crystals / Y. Carmi, E. Polturak, S.G. Lipson. // Phys. Rev. Lett. — 1989. — Vol. 62. — P. 1364 - 1367.
129. Rolley E. Growth shape of Helium 3 needle crystals / E. Rolley, S. Balibar, F. Graner. // Phys. Rev. E. — 1994. — Vol. 49. — P. 1500 - 1506.
130. Wagner R. The Observation of ^3He crystals at Temperatures Down to 1 mK Using a Cooled CCD Camera / R. Wagner: Ph.D. Dissertation — Leiden University: Kamerlingh Onnes Laboratory, 1995. — P. 91 - 95.
131. Carmi Y. Optical observation of growth and melting dynamics of ^3He - ^4He mixture crystals / Y. Carmi, I. Berent, E. Polturak // J. Low Temp. Phys. — 1995. — Vol. 101. — P. 665 - 670.
132. Formation of a glass phase in solid ^4He . Contribution to the pressure in the supersolid region / V.N. Grigorev, V.A. Maidaov, V.Yu. Rubanskii et al. // J. Low Temp. Phys. — 2008. — Vol. 34. — P. 344 - 350.
133. Search for a disordered phase in solid ^3He deformed in situ / V.N. Grigorev, V.A. Maidaov, V.Yu. Rubanskii et al. // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 83. — P. 132201 - 132204.