

## Гетерофазные флуктуации в твердом гелии вблизи линии фазового превращения ГПУ–ОЦК и кривой плавления

А.И. Карасевский

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина  
E-mail: akaras@imp.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 10 января 2006 г., после переработки 13 февраля 2006 г.

Показано, что в кристаллах, на *PT*-фазовой диаграмме которых вблизи кривой плавления располагается линия структурного перехода, гетерофазные флуктуации могут иметь кристалложидкостную структуру и представлять собой кристаллик неравновесной фазы, окруженный слоем жидкости. Показано, что подобного типа кристалложидкостные включения могут образовываться в ОЦК фазе  $^4\text{He}$  кристалла, что объясняет особенности кинетических, термодинамических и структурных свойств  $^4\text{He}$  кристалла в ОЦК области.

Показано, що в кристалах, на *PT*-фазовій діаграмі яких поблизу кривої плавлення знаходиться лінія структурного переходу, гетерофазні флуктуації можуть мати кристалорідинну структуру та являть собою кристалик нерівноважної фази, яка оточена шаром рідини. Показано, що подібного типу кристалорідинні включення можуть утворюватись в ОЦК фазі  $^4\text{He}$  кристалла, що обумовлює особливості кінетичних, термодинамічних і структурних властивостей  $^4\text{He}$  кристалла в ОЦК області.

PACS: 64.70.Kb, 64.70.Rh, **67.80.-s**

**Ключевые слова:** гетерофазные флуктуации, твердый гелий, ОЦК фаза.

Ряд кристаллов вблизи кривой плавления претерпевает структурные переходы, сопровождающиеся скачком объема. Примерами являются твердый  $^4\text{He}$  (ГПУ–ОЦК переход [1]), цирконий (ГПУ–ОЦК переход [2]) и др. Недавние экспериментальные исследования ОЦК–ГПУ перехода в твердом  $^4\text{He}$  с использованием импульсного ядерного магнитного резонанса [3,4] выявили наличие аномально быстрой пространственно ограниченной диффузии  $^3\text{He}$  примеси в области ОЦК–ГПУ перехода.

Усиление пластического течения в объеме ОЦК фазы вблизи ОЦК–ГПУ перехода обнаружено как в чистом кристалле  $^4\text{He}$ , так и в слабом твердом растворе  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  [5]. Прецизионные измерения давления в твердом  $^4\text{He}$  показали [6], что в области структурного перехода наблюдается аномальное поведение давления и температуры образца, что может свидетельствовать о переплавлении кристалла. Изучение дифракции нейтронов в ОЦК и ГПУ фазах

твердого  $^4\text{He}$  [7], в свою очередь, показали наличие структурных спонтанных изменений в ОЦК фазе, которые согласуются с вращением макроскопических кристаллических зерен. В ГПУ фазе  $^4\text{He}$  кристалла подобные структурные изменения не наблюдаются [7].

В настоящей работе проведено феноменологическое рассмотрение нового типа кристалложидкостных включений, которые могут флуктуационно возникать в твердой ОЦК фазе, расположенной на фазовой диаграмме между линией структурного ОЦК–ГПУ перехода и кривой плавления. Для определенности изложение статьи проводится на примере  $^4\text{He}$  кристалла.

Будем исходить из того, что при образовании в ОЦК фазе  $^4\text{He}$  кристалла (фаза I) участка ГПУ фазы (фаза II) объемом  $\Omega_2$  объем этого участка будет меньше, чем соответствующий объем  $\Omega_1$  фазы I, содержащей такое же число атомов  $^4\text{He}$ . Дефицит объема  $\Delta\Omega = (\Omega_2 - \Omega_1) < 0$  вокруг зародыша ГПУ

фазы приведет к возникновению упругих напряжений, которые эквивалентны появлению отрицательного давления в кристаллической среде, окружающей зародыш. Растяжением самого зародыша ГПУ фазы окружающей средой пренебрегаем, например вследствие его капиллярного сжатия. Следуя [8], можно показать, что в случае возникновения сферического зародыша ГПУ фазы в ОЦК матрице уменьшение радиального давления по границе включения  $R_2$  равно

$$\Delta P_r = \frac{2E}{(1 + \sigma)} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{\omega_1}, \quad (1)$$

где  $E$  и  $\sigma$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона ОЦК  ${}^4\text{He}$  кристалла;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — удельный молярный объем ОЦК и ГПУ фаз соответственно. Необходимо отметить, что, кроме уменьшения давления в радиальном направлении  $\Delta P_r < 0$ , происходит также тангенциальное сжатие среды, которое на границе включения создает дополнительное тангенциальное давление, равное  $-\Delta P_r / 2 > 0$ , т.е., строго говоря, данная задача есть задача о локальном плавлении неоднородно деформированного кристалла. Однако проблема, связанная с неоднородным распределением давления вокруг зародыша ГПУ фазы, снимается после образования слоя жидкости, давление в которой изотропно. Если понижение давления  $\Delta P_r$  достаточно велико, так что кристаллическая среда вблизи зародыша выводится в область жидкости на  $PT$ -диаграмме, то вокруг зародыша ГПУ фазы образуется слой жидкости (фаза III). Так, например, в случае ГПУ — ОЦК перехода, происходящего при  $P \approx 28,5$  атм,  $T \approx 1,65$  К, при котором удельный молярный объем кристалла изменяется от  $\omega_2 \approx 20,75$  см<sup>3</sup>/моль в ГПУ фазе до  $\omega_1 \approx 20,95$  см<sup>3</sup>/моль в ОЦК фазе [9], и упругих модулях фазы I, равных  $E \approx 2 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>,  $\sigma \approx 0,5$ , уменьшение радиального давления  $\Delta P_r$  на границе сферического зародыша ГПУ фазы равно  $\approx -2,57$  атм, что в пять раз превышает расстояние от точки перехода до кривой плавления ( $\Delta P_{\text{ph}} \approx -0,5$  атм) на  $PT$ -диаграмме. Отсюда следует, что флуктуационное образование зародыша ГПУ фазы в ОЦК  ${}^4\text{He}$  кристалле всегда должно сопровождаться плавлением ОЦК кристалла вокруг кристаллического ГПУ зародыша. При этом вследствие большего по сравнению с кристаллом удельного объема жидкости  $\Omega_3$  отрицательный дефицит объема, созданный участком ГПУ фазы, будет компенсироваться избыточным объемом жидкости, окружающей зародыш фазы II. Именно степенью этой компенсации и будет определяться радиус кристалло-жидкостных включений в ОЦК фазе  $R_3$ . Естественным условием для нахождения  $R_3$  можно счи-

тать условие, при котором остающийся дефицит объема приводит к дефициту давления, равному  $\Delta P_{\text{ph}}(T, P)$ , т.е. условию  $\Delta P_r(R_3) = \Delta P_{\text{ph}}(T, P)$ . Однако, учитывая, что  $|\Delta P_r(R_2)| > |\Delta P_{\text{ph}}(T, P)|$ , для определения  $R_3$  можно воспользоваться значительно более простым условием

$$\Delta P_r(R_3) = 0, \quad (2)$$

которое дает несколько завышенное значение  $R_3$ , но позволяет установить простую связь между  $R_2$  и  $R_3$ :

$$R_3 = R_2 \left[ \frac{\omega_1 (\omega_3 - \omega_2)}{\omega_2 (\omega_3 - \omega_1)} \right]^{1/3}. \quad (3)$$

Здесь  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$  — удельные молярные объемы ОЦК, ГПУ кристаллических фаз и жидкости соответственно. При значениях  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , которые принимались выше и  $\omega_3 \approx 21,57$  см<sup>3</sup>/моль,  $R_3 \approx 1,1R_2$ , т.е. вокруг включения ГПУ фазы образуется достаточно тонкая прослойка жидкости, которую вряд ли можно отождествить с объемной жидкостью.

Оценим вероятность образования кристалло-жидкостных включений в ОЦК фазе. Как известно (см., например, [10]) вероятность флуктуационного образования зародыша новой фазы пропорциональна  $\exp(-R_{\text{min}}/T)$ , где  $R_{\text{min}}$  — минимальная работа, которую необходимо затратить на его образование. Если бы при постоянной температуре происходило образование однофазного зародыша, то

$$R_{\text{min}}^{\text{hom}} = n_2 [\mu_2(P) - \mu_1(P)] + \sigma_{12} S_{12}, \quad (4)$$

где  $\mu_i(P)$  — химический потенциал атомов  $i$ -й фазы,  $\sigma_{ij}$  и  $S_{ij}$  — удельная поверхностная энергия и площадь границы  $i$ -й и  $j$ -й фаз,  $n_2$  — число атомов в зародыше ГПУ фазы. Однако в процессе образования ГПУ зародыша в фазе I совершается также работа по упругой деформации и плавлению кристалла. В результате жидкофазная часть включения окажется под пониженным давлением  $\Delta P_{\text{ph}}(T, P) < 0$ , и минимальную работу образования кристалло-жидкостного включения в ОЦК фазе можно записать в виде

$$R_{\text{min}}^{\text{het}} = n_2 [\mu_2(P) - \mu_1(P)] + q(T)\Omega_3 + \Delta P_{\text{ph}}\Omega_3 + \sigma_{23}S_{23} + \sigma_{31}S_{31}. \quad (5)$$

Так как рассматривается область устойчивой ОЦК фазы, то  $\mu_2(P) \geq \mu_1(P)$ ; удельная теплота плавления  ${}^4\text{He}$  кристалла  $q(T) > 0$ , и, как следует из (5), при фиксированной температуре минимальное значение  $R_{\text{min}}^{\text{het}}$  достигается в ОЦК фазе вблизи ОЦК — ГПУ перехода, где  $\mu_2(P) \approx \mu_1(P)$  и  $-\Delta P_{\text{ph}}(T, P)$  максимально. С приближением к кри-

вой плавления увеличивается  $\mu_2(P)$  и уменьшается  $-\Delta P_{ph}(T, P) < 0$ , что приводит к росту  $R_{min}^{het}$  и уменьшению вероятности образования кристалло-жидкостных включений. Следуя обычной процедуре [10], можно показать, что в случае кристалло-жидкостных включений  $R_{min}^{het}$  монотонно возрастает при увеличении  $R_3$ , т.е. критический радиус у такого типа включений не достигается. Сами же включения являются флуктуационными гетерофазными образованиями, представление о которых было введено Я.И. Френкелем [11].

В заключение еще раз подчеркнем, что причиной образования столь своеобразных гетерофазных флуктуаций в ОЦК фазе  $^4\text{He}$  кристалла является близость расположения на  $PT$ -диаграмме линии ГПУ–ОЦК перехода и кривой плавления, а также достаточно большое изменение удельного объема при структурном переходе, которое, согласно (1), обеспечивает выход среды вблизи зародыша в область жидкости. Необходимо также отметить, что образование гетерофазных ГПУ включений в чисто упругой ОЦК среде требовало бы значительной работы ( $\approx 100$  К, см., например, [12]) по упругой деформации матрицы, что, по-видимому, и является причиной отсутствия ОЦК включений в ГПУ фазе  $^4\text{He}$  [7]. Аномально большой коэффициент диффузии в пластически деформируемой среде может быть также связан с генерацией дислокаций [13], однако данный механизм, применительно к  $^4\text{He}$  кристаллам, требует отдельного рассмотрения.

Переплавление  $^4\text{He}$  кристалла в процессе ОЦК–ГПУ перехода, которое было обнаружено недавно в [6], также может быть обусловлено упругим растяжением межфазной границы в ОЦК фазе при образовании в ней более плотной, структурно несовместимой ГПУ фазы. Именно переплавление межфазной границы как раз и обеспечивает непрерывный переход между структурно-несовместимыми ОЦК и ГПУ фазами.

В заключение автор выражает благодарность Э.Я. Рудаевскому за привлечение внимания к проблеме и обсуждение полученных результатов и Е.О. Вехову за помощь с подбором экспериментальных данных.

1. Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьев, В.Г. Иванцов, Э.Я. Рудаевский, *Свойства жидкого и твердого гелия*, Изд-во стандартов, Москва (1978).
2. Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, *Металловедение редкоземельных металлов*, Наука, Москва (1975).
3. Н. Михин, А. Полев, Э. Рудаевский, *Письма ЖЭТФ* **73**, 531 (2001).
4. A. Polev, N. Mikhin, and E. Rudavskii, *J. Low Temp. Phys.* **127**, 279 (2002).
5. I. Berenet and E. Polturak, *J. Low Temp. Phys.* **112**, 337 (1998).
6. Е.О. Вехов, Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаевский, *ФНТ* **31**, 1341 (2005).
7. O. Pelleg, M. Shay, S.G. Lipson, E. Polturak, J. Bosny, J.C. Marmeggi, K. Horibe, E. Farhi, and A. Stunault, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 024301 (2006).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1965).
9. J.K. Hoffer, W.R. Gardner, C.G. Waterfield, and N.F. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 63 (1976).
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
11. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
12. А.И. Карасевский, *ФНТ* **31**, 1323 (2005).
13. A. Pogorelov and A. Zhuravlev, *Scitec Public.* **194–199**, 1247 (2001).

#### Heterophase fluctuations in a solid helium near the line of hcp–bcc phase transition and melting curve

A.I. Karasevskii

It has been shown that in crystals with a special type of  $PT$  phase diagram, in which the line of the structural phase transition is near the melting curve, heterophase fluctuations can have crystal-liquid structure existing in the form of small of non-equilibrium phase crystals surrounded by the liquid layer. It is shown that such crystal-liquid inclusion can form in the bcc phase of  $^4\text{He}$  crystal. The kinetic, thermodynamic and structural peculiarities of the bcc phase of  $^4\text{He}$  are determined by this type of fluctuations.

**Keywords:** heterophase fluctuations, solid He, bcc phase.