

## Рост и растворение жидких капель $^3\text{He}$ в кристаллической матрице $^4\text{He}$

А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, А. А. Пензев,  
Э. Я. Рудаковский, А. С. Рыбалко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: rudavskii@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 17 января 2000 г.

С помощью измерений давления исследуется кинетика расслоения твердых растворов  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  в условиях после перехода образуется двухфазная система, состоящая из жидких капель концентрированной фазы (почти чистого  $^3\text{He}$ ) в кристаллической матрице разбавленной фазы (почти чистого  $^4\text{He}$ ). Показано, что при ступенчатом охлаждении двухфазного образца рост жидких капель может быть описан суперпозицией двух экспоненциальных функций процессов с большой и малой постоянными времени. Это связано с сильным влиянием напряжений, возникающих в кристалле при фазовом переходе вследствие большого различия молярных объемов обеих фаз и, вероятно, приводящих к пластической деформации матрицы и созданию в ней неравновесной концентрации  $^3\text{He}$ . При этом перенос атомов  $^3\text{He}$  осуществляется лишь в меру релаксации напряжений. Установлено, что циклические процессы роста и растворения жидких капель сильно ухудшают качество кристалла и приводят к росту давления. Анализируется также возможность существования в каплях смеси жидкости и кристалла.

За допомогою вимірювань тиску досліджується кінетика розшарування твердих розчинів  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  в умовах, коли після переходу утворюється двофазна система, що складається з рідких крапель концентрованої фази (майже чистого  $^3\text{He}$ ) в кристалічній матриці розбавленої фази (майже чистого  $^4\text{He}$ ). Показано, що при ступінчастому охолодженні двофазного зразка зростання рідких крапель може бути описано суперпозицією двох експоненціальних функцій процесів з великою і малою постійними часу. Це пов'язано з сильним впливом напружень, які виникають в кристалі при фазовому переході внаслідок великої відмінності молярних об'ємів обох фаз і, що ймовірно, приводять до пластичної деформації матриці і створенню в ній нерівноважної концентрації  $^3\text{He}$ . При цьому перенесення атомів  $^3\text{He}$  здійснюється лише в міру релаксації напружень. Встановлено, що циклічні процеси зростання і розчинення рідких крапель сильно погіршують якість кристалла і приводять до зростання тиску. Аналізується також можливість існування в краплях суміші рідини і кристалла.

PACS: 67.80.Mg, **67.60.**–g

### 1. Введение

Фазовая диаграмма системы  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  является, как известно, весьма сложной и допускает различные сочетания конденсированных фаз, находящихся в равновесии друг с другом. При этом существенным обстоятельством является изменение вида фазовой диаграммы с давлением. Давления плавления чистых изотопов  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ , как видно на рис. 1, сильно отличаются, что позволяет при исследовании растворов  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  исполь-

зовать давление как параметр, определяющий фазовый состав кристалла.

В данной работе продолжают начатые ранее [1–4] исследования кинетических процессов в твердом растворе, содержащем 2,05%  $^3\text{He}$ . Линия плавления этого раствора практически совпадает с линией плавления чистого  $^4\text{He}$  в масштабе рис. 1, а линия расслоения — штрих-пунктир. Ранее в работах [1–4] эксперименты по кинетике проводились при давлении, превышающем давление плавления чистого  $^3\text{He}$  при  $T = 0$  (линия 1), и при давлении, превышающем минимум на кривой

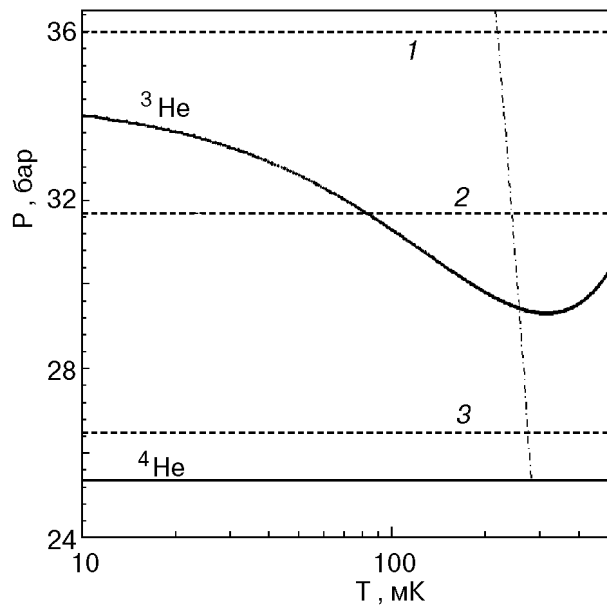


Рис. 1. Линии плавления чистых  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$  и фазового расслоения твердого раствора, содержащего 2%  $^3\text{He}$  (---). Пунктирные линии 1 и 2 соответствуют давлениям, при которых проводились измерения в [1–4], а 3 — в данной работе.

плавления  $^3\text{He}$ , но ниже давления плавления  $^3\text{He}$  при  $T = 0$  (линия 2). Во втором случае твердые включения  $^3\text{He}$ , образованные в результате фазового расслоения, при дальнейшем охлаждении (после пересечения кривой плавления  $^3\text{He}$ ) превращаются в жидкие капли  $^3\text{He}$ . Такая система изучалась также в экспериментах, проведенных в университете Флориды [5–7], где было зарегистрировано неполное плавление включений  $^3\text{He}$ .

В данной работе исследуется промежуточная область давлений — выше линии плавления  $^4\text{He}$  и ниже минимума на кривой плавления  $^3\text{He}$  (линия 3 на рис. 1). В этом случае в результате фазового расслоения возникает двухфазная система, состоящая из жидких капель концентрированной фазы (близкой по концентрации к чистому  $^3\text{He}$ ) в кристаллической матрице разбавленной фазы (почти чистый  $^4\text{He}$ ). В такой системе ранее были проведены исследования теплоемкости [8,9] и процессов магнитной релаксации [10,11]. Однако практически полностью отсутствовали сведения о кинетике роста и растворения жидких капель, возникающих в кристалле. Этот круг вопросов исследуется в данной работе.

## 2. Особенности экспериментальной методики

Кинетические процессы в двухфазных твердых растворах  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  с жидкими каплями изучались с помощью прецизионных измерений давления кристалла при постоянном объеме. Измери-

тельная ячейка и методика измерений описаны ранее [4]. Раствор с исходной концентрацией 2,05%  $^3\text{He}$  кристаллизовали методом блокировки капилляра, а затем отжигали в течение суток вблизи температуры плавления. Далее однородный отожженный кристалл охлаждали ниже температуры фазового расслоения, и производили термоциклирование двухфазного образца (аналогично [4]). Как показано в [4], такая обработка обычно приводит к улучшению качества кристалла и лучшей воспроизводимости результатов.

В эксперименте изучались следующие кинетические процессы:

- рост жидких капель при охлаждении двухфазной системы малыми ступеньками ( $\approx 10$  мК);
- растворение капель при ступенчатом нагреве;
- рост и растворение капель при резких охлаждениях и отогревах (большие ступеньки).

## 3. Влияние термоциклирования двухфазных образцов

На рис. 2 показаны изменение давления в двухфазном кристалле с жидкими каплями в процессе четырех циклов охлаждения—нагрева и соответствующая термограмма  $T(t)$ . Прежде всего следует отметить, что результат термоциклирования в этом случае резко отличается от аналогичного термоциклирования при высоком давлении ( $\approx 36$  бар), когда включения  $^3\text{He}$  являются твердыми [4].

В случае твердых включений после каждого цикла давление в кристалле становилось меньше исходного, что, по-видимому, было связано с устранением дефектов и улучшением качества кристалла. При этом наибольшее уменьшение давления наблюдалось после первого цикла, а затем давление быстро выходило на насыщение. В случае образования жидких капель, как видно на рис. 2, давление после каждого цикла наоборот возрастает, причем быстрого насыщения не происходит. Более наглядно сравнение поведения этих двухфазных систем приведено на рис. 3. Кроме различия зависимостей от номера цикла обращает на себя внимание различие масштабов: если для твердых включений речь идет о величине порядка нескольких мбар, то в случае жидких капель эффект на порядок больше.

Заметим, что еще более значительное повышение давления наблюдалось в процессе плавления и кристаллизации первоначально твердых включений (см. [4,5]). Отмеченное обстоятельство явно коррелирует с величиной ожидаемых в этих случаях напряжений, которые в первую очередь определяются различием молярных объемов ис-

ходной и образующейся фаз. При образовании жидких включений это различие приблизительно в 4 раза больше, чем для твердых (см. ниже), а в процессах плавления—кристаллизации включений дополнительное возрастание напряжений может

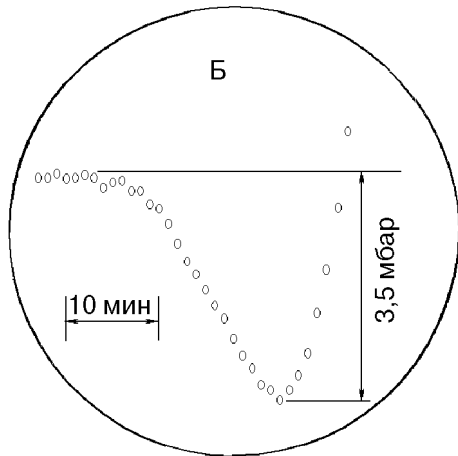
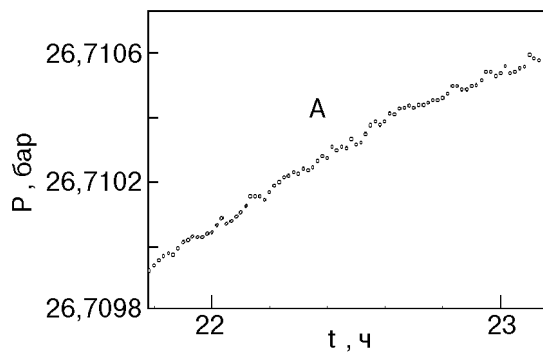
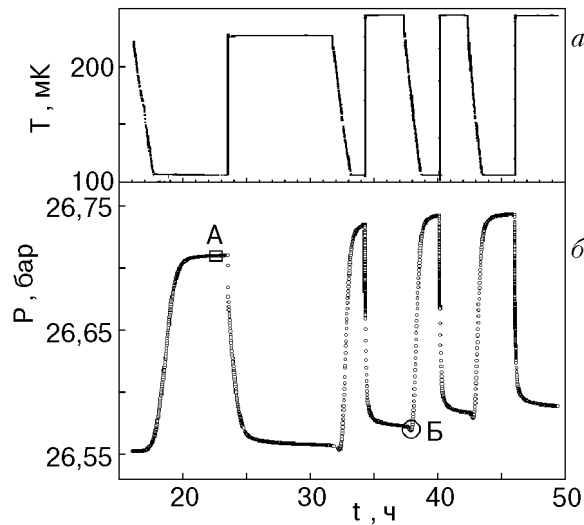


Рис. 2. Кинетика термоциклирования образца: изменение температуры кристалла в процессе четырех циклов охлаждения—нагрев (а); соответствующее изменение давления (б). На вставках А и Б показаны соответственно нерегулярности на поздней стадии расслоения и аномалия давления перед началом цикла.

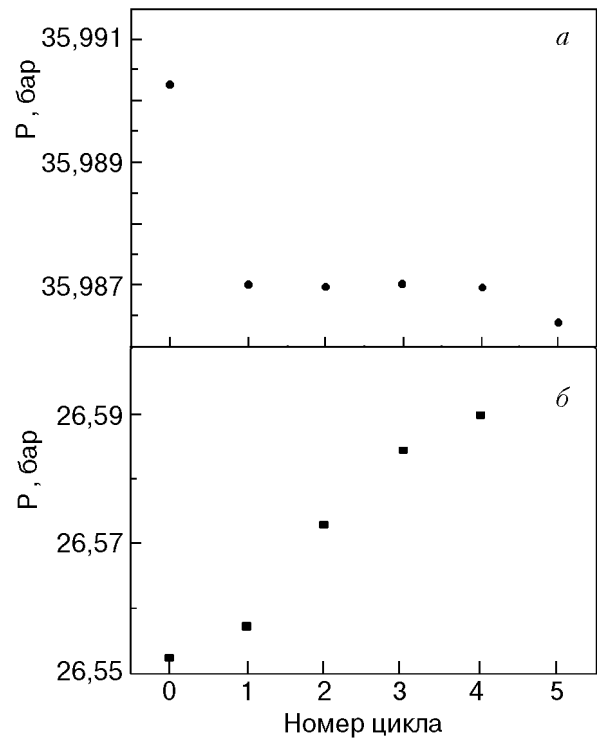


Рис. 3. Зависимость давления после цикла охлаждения—нагрев от номера цикла для двух образцов: твердые включения (а); жидкие включения (б).

быть связано с тем, что большое изменение плотности локализовано в основном только в области включения. Однозначно можно констатировать, что циклические процессы роста и растворения жидких капель в результате фазового расслоения заметно ухудшают качество кристалла.

Еще одно отличие в поведении двухфазного кристалла с жидкими каплями концентрированной фазы по сравнению с двухфазным кристаллом, содержащим твердые включения, состоит в несоответствии расчету величины полного изменения давления  $\Delta P$  при фазовом переходе. В случае твердых включений величина  $\Delta P$ , наблюдаемая в эксперименте, находилась в удовлетворительном согласии с расчетным значением скачка давления, связанного с фазовым расслоением при постоянном объеме:

$$\Delta P = V^E / V\beta, \quad (1)$$

где  $V$  и  $\beta$  — молярный объем и сжимаемость кристалла, а избыточный молярный объем, согласно [12], связан с концентрацией раствора  $x$  соотношением

$$V^E [\text{см}^3/\text{моль}] = 0,4x(1-x). \quad (2)$$

В случае жидких капель в числителе формулы (1) следует записать сумму

$$V^E + x\Delta V, \quad (3)$$

где  $\Delta V$  — разность молярных объемов жидких и твердых включений концентрированной фазы. Тогда оценка величины скачка давления, связанного с образованием жидких капель, согласно (1)–(3), дает  $\Delta P \approx 0,4$  бар, что почти в 3 раза больше, чем наблюдается в эксперименте. Отметим несколько обстоятельств, способных привести к такому различию.

1. Большое изменение объема при образовании жидкой фазы может вызвать локальное напряжение, превышающее предел текучести, и привести к пластической деформации слоя, окружающего каплю. Это, с одной стороны, может обеспечить возникновение квазиравновесного состояния, когда избыток свободной энергии в матрице уравновешивается повышенным давлением в капле. В таких условиях перенос  ${}^3\text{He}$  в каплю возможен только в меру релаксации напряжений. С другой стороны, наличие напряжений приведет к торможению диффузии вследствие срыва энергетических уровней примесей  ${}^3\text{He}$  в соседних узлах решетки и прямого влияния градиента упругого потенциала на диффузионный поток, как это отмечалось в [3]. Подтверждением реальности влияния релаксации напряжений может служить наличие явных нерегулярностей на поздних стадиях расслоения (см. вставку А на рис. 2). Заметим, что на возможность торможения процесса фазового перехода под влиянием возникающих напряжений указывалось в [13]. Необычное поведение давления в начале второго и последующего циклов (вставка Б на рис. 2) можно также трактовать как следствие частичной релаксации напряжений за счет возросшей подвижности атомов  ${}^3\text{He}$  при появлении больших  $\nabla x$ .

2. Возможность сосуществования кристаллов и жидкости в некоторых включениях. Для этого необходимо, чтобы внутри этих включений давление равнялось давлению плавления  $P_m$ , которое составляет около 29 бар, т.е. отличалось бы от объемного приблизительно на 3 бар. Такая разность давлений не может возникнуть на поздних стадиях процесса фазового расслоения, поскольку при таком  $\Delta P$  невозможно обеспечить равенство химических потенциалов. Однако она может

появиться как следствие специфики зародышеобразования в данном случае. Из-за различия поверхностного натяжения на границе твердых расслоившихся фаз\* и жидкости и кристалла в несколько раз, критический радиус зародышеобразования для жидких включений во столько же раз превысит таковой для твердых. Следовательно, образование твердых зародышей более вероятно, и они будут плавиться на более поздних стадиях. Однако плавление связано с большим возрастанием объема, что может привести к пластической деформации и упрочнению слоя на границе зародыша. Это, с одной стороны, может обеспечить сохранение избыточного давления, а с другой — затруднит приток атомов  ${}^3\text{He}$  к зародышу. Оценить этот эффект весьма затруднительно, отметим лишь, что о возможности сосуществования жидкости и кристалла в неравновесных условиях упоминалось в [4,5].

#### 4. Кинетика роста жидких капель

Кинетику роста жидких включений в кристаллической матрице исследовали при ступенчатом охлаждении двухфазного кристалла ниже температуры расслоения. Термограмма такого охлаждения и соответствующее изменение давления показаны на рис. 4. Как и в экспериментах с твердыми включениями [1,4], изменение температуры за одну ступеньку охлаждения составляло 10–15 мК, после чего проводили стабилизацию температуры. Состояние двухфазного кристалла регистрировали по изменению давления, а независимость давления от времени на каждой ступеньке (выход на плато) соответствовала установлению термодинамического равновесия между сосуществующими фазами.

На рис. 5,а в более крупном масштабе показано типичное изменение давления в пределах одной ступеньки, что отражает кинетику роста жидких капель при понижении температуры. Ранее [4] в случае твердых включений аналогичная зависимость хорошо описывалась экспоненциальной формулой

$$P = P_f - (P_f - P_i) \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

где  $P_i$  и  $P_f$  — давление в кристалле соответственно в начале и в конце ступеньки,  $\tau$  — характеристическое время, определяющее скорость процесса. Зависимость  $P(t)$ , найденную в данных экспери-

\* Поверхностное натяжение на границе фаз твердых расслоившихся растворов не измерялось, но можно полагать, что оно меньше, чем на границе жидких растворов, которое составляет  $\approx 2 \cdot 10^{-5}$  Дж/м<sup>2</sup> (см., например, [14]) и понижается с ростом давления. Поверхностное натяжение на границе жидкого и твердого  ${}^3\text{He}$  измерялось в работе [15].

ментах, не удается удовлетворительно описать с помощью (4). Это особенно отчетливо видно на рис. 5,б, где результаты представлены в логарифмическом масштабе, — видно явное отклонение от линейности. Аналитическое описание полученных данных в пределах разброса экспериментальных точек оказалось возможным только с использованием суммы двух экспонент:

$$P = P_f + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2), \quad (5)$$

что естественно рассматривать как свидетельство суперпозиции двух процессов. На рис. 6,а представлены температурная зависимость времени  $\tau_1$ , характеризующего более быстрый процесс, и  $\tau(T)$ , полученная в [1] для образца с ближайшим молярным объемом  $V = 20,57 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Хорошее соответствие результатов позволяет заключить, что более быстрый процесс в данном случае свидетельствует в пользу диффузионного механизма распада. Смещение минимума зависимости  $\tau(T)$  в сторону более высоких температур можно рас-

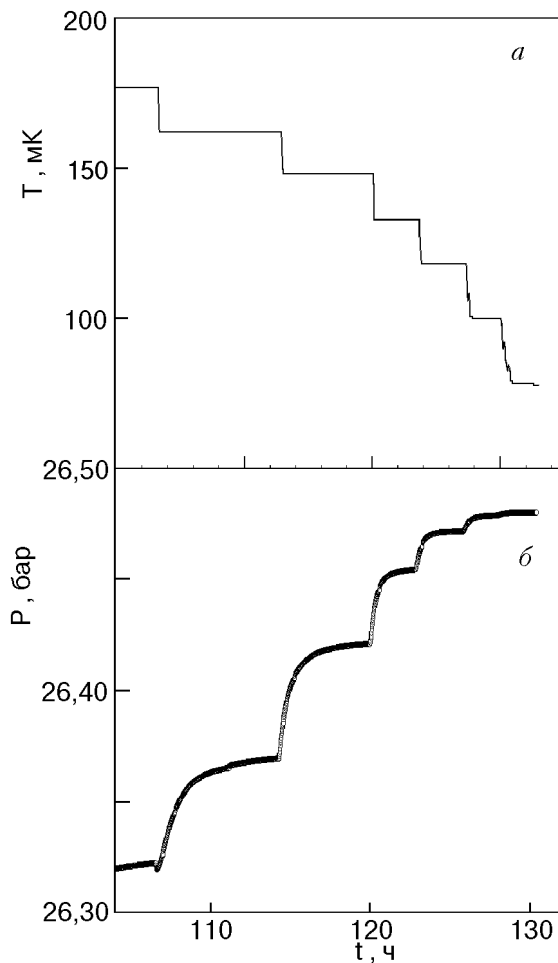


Рис. 4. Термограмма (а) и кинетика изменения давления (б) при ступенчатом охлаждении двухфазного кристалла с жидкими каплями.

сматривать как подтверждение предложенного в [3] объяснения минимума влиянием на диффузионные процессы возникающих при распаде напряжений. В данном случае эти напряжения заведомо выше и поэтому проявляются при более высоких температурах (концентрациях). Эффект смещения минимума может оказаться более существенным, если упомянутая выше неравновесность концентраций будет заметной.

На рис. 6,б приведена температурная зависимость большего времени  $\tau_2$ , которое можно связать с упомянутой выше релаксацией локальных напряжений. Если в соответствии с данными [4] считать, что диффузия атомов в образце способствует снятию напряжений, то обнаруженное уменьшение времени  $\tau_2$  при понижении температуры (до температуры минимума на кривой  $\tau(T)$  на

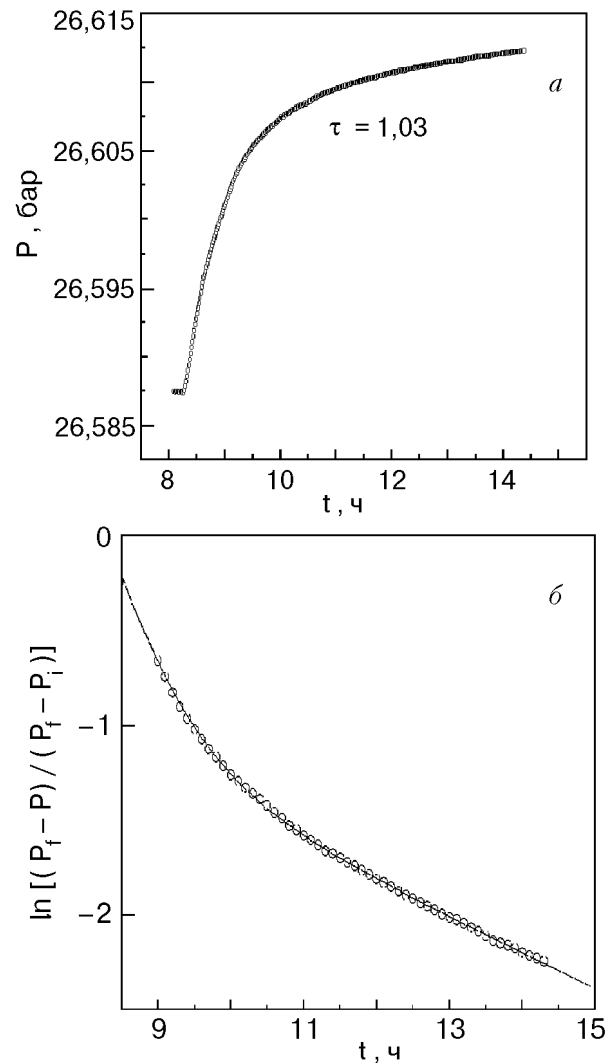


Рис. 5. а — Типичное изменение давления в двухфазном кристалле в пределах одной температурной ступеньки ( $T_i = 184 \text{ мК}$ ;  $T_f = 173 \text{ мК}$ ); б — те же данные в координатах  $\ln [(P_f - P)/(P_f - P_i)](t)$ . Кривая соответствует аппроксимации по формуле (5).

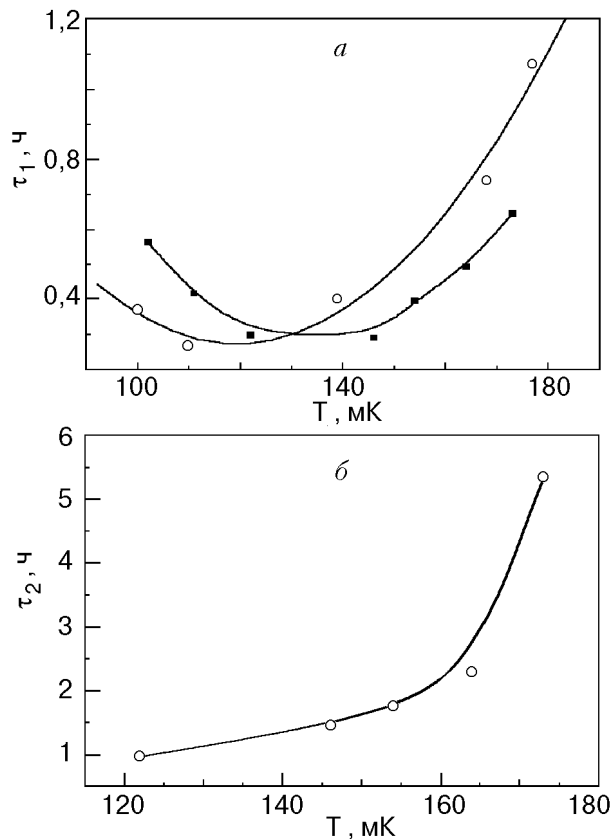


Рис. 6. Температурные зависимости характеристического времени  $\tau_1$  ( $\circ$  –  $V = 20,92 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), для сравнения нанесены значения  $\tau(T)$  для твердых включений ( $\blacksquare$  –  $V = 20,57 \text{ см}^3/\text{моль}$  [1]) (а) и  $\tau_2$  (б).

рис. 6,а) можно объяснить увеличением подвижности атомов  $^3\text{He}$ .

На поздней стадии процессов распада, как и на вставке А (рис. 2), наблюдалась немонотонная зависимость  $P(t)$ , которая особенно отчетливо проявляется в области низких температур, когда градиенты концентрации малы с самого начала. На рис. 7 представлены данные для процесса расслоения при  $T_f = 91 \text{ мК}$  и видна нестабильность давления в двухфазном кристалле.

### 5. Кинетика растворения жидких капель

С ростом температуры двухфазного кристалла, в соответствии с диаграммой состояния, количество жидкой или твердой фазы, выпавшей в виде включений в кристаллической матрице, должно уменьшаться. Это соответствует процессу «растворения» капель, что приводит к уменьшению давления системы (см. рис. 8). При этом анализ зависимостей  $P(t)$ , полученных в условиях данного эксперимента, показал, что, как и при росте капель, эти зависимости можно описать суперпозицией двух экспоненциальных функций (формула (5)) с постоянными времени  $\tau_1^*$  и  $\tau_2^*$ , однако в

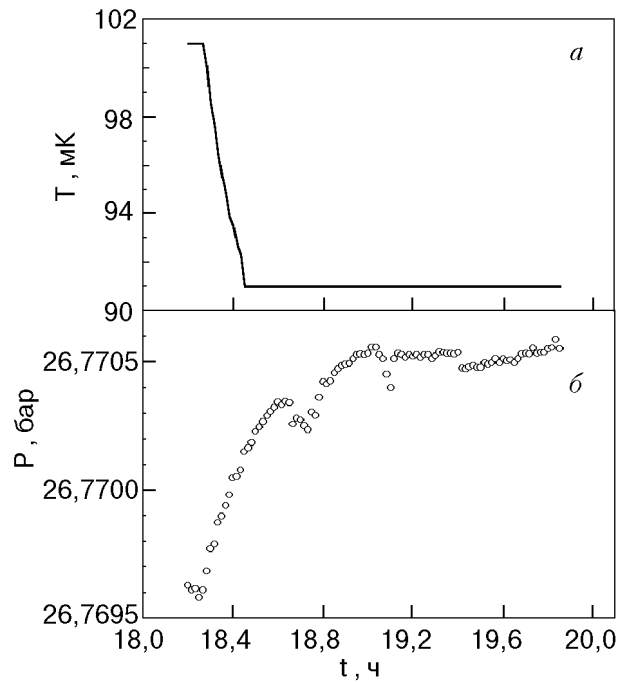


Рис. 7. Кинетика изменения температуры (а) и давления (б) в процессе расслоения двухфазного кристалла с жидкими каплями при низких температурах ( $T_i = 101 \text{ мК}$ ,  $T_f = 91 \text{ мК}$ ).

этом случае их значения плохо воспроизводятся и наблюдается большой разброс данных. Тем не менее можно отметить, что  $\tau_1^*$  и  $\tau_2^*$  слабо зависят от температуры (концентрации).

Кроме того, если в случае твердых включений постоянные времени роста  $\tau$  были всегда больше соответствующих постоянных времени растворения  $\tau^*$  [4], то для включений в виде жидких капель  $\tau_1$  и  $\tau_1^*$ , а также  $\tau_2$  и  $\tau_2^*$  примерно одинаковы.

### 6. Заключение

Проведенные эксперименты позволили установить, что на кинетику жидких капель концентрированной фазы, образующихся в кристаллической матрице разбавленной фазы, существенное влияние оказывают большие локальные напряжения, возникающие за счет различия молярных объемов фаз. Это приводит к тому, что диффузионный перенос  $^3\text{He}$  заметно подавляется и происходит лишь в меру релаксации напряжений. По этой причине кинетика роста жидких капель может быть описана суперпозицией двух экспоненциальных функций, соответствующих наличию двух процессов – диффузионного распада с малой постоянной времени и релаксации напряжений с большой постоянной времени.

Показано, что при многократном циклировании процессов роста и растворения жидких ка-

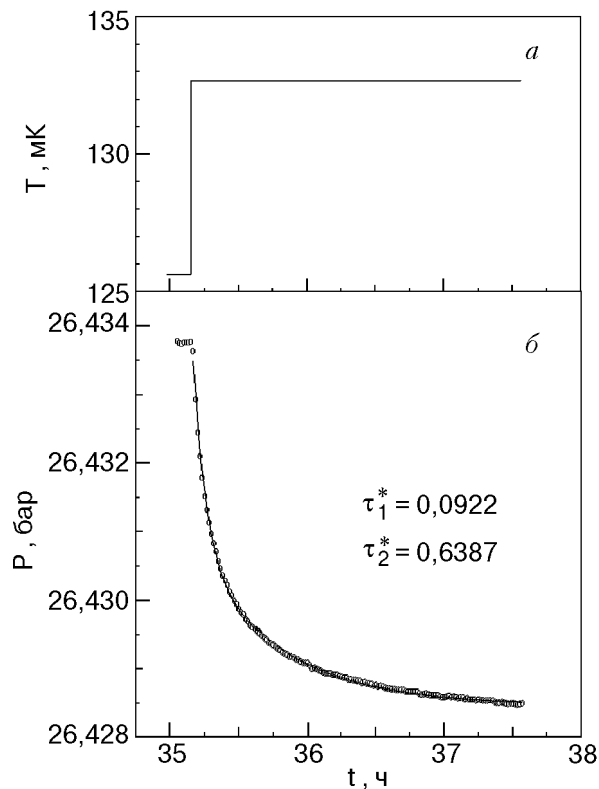


Рис. 8. Термограмма (а) и кинетика изменения давления (б) при отогреве двухфазного кристалла ( $T_i = 125,6$  мК,  $T_f = 132,7$  мК).

пель давление кристалла возрастает (происходит пластическая деформация кристалла). При этом величина полного изменения давления вследствие фазового перехода, наблюдаемая в эксперименте, оказывается почти в три раза меньше расчетного значения скачка давления, связанного с фазовым расслоением при постоянном объеме.

Указанные эффекты могут быть обусловлены тем, что концентрированная фаза представляет собой смесь жидкости и кристалла, поскольку на начальном этапе перехода образование твердых зародышей более вероятно. Дальнейшее плавление включений новой фазы усиливает напряжения в кристалле и может привести к пластической деформации и подавлению массопереноса. Это приводит к возникновению неравновесной концентрации  $^3\text{He}$  в матрице твердого  $^4\text{He}$ .

Установлено, что растворение жидких капель также может быть описано суперпозицией двух процессов, однако ввиду плохой воспроизводимости результатов пока затруднительно провести их анализ.

1. А. Н. Ганьшин, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудаковский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 815 (1998).
2. А. Н. Ганьшин, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудаковский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 1117 (1998).
3. А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудаковский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **25**, 356 (1999).
4. А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудаковский, А. С. Рыбалко, Ю. А. Токарь, *ФНТ* **25**, 796 (1999).
5. R. P. Haley, W. Ni, and E. D. Adams, *Czech. J. Phys.* **48**, suppl. 1, 477 (1996).
6. E. D. Adams, V. Shvarts, R. P. Haley, N. Matsunaga, and J. S. Xia, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 375 (1998).
7. R. P. Haley and E. D. Adams, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 121 (1998).
8. B. Herbal, A. S. Greenberg, M. T. Beal-Monod, M. Papoular, G. Frossati, H. Godfrin, and D. Thoulaze, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 42 (1981).
9. R. Schrenk, O. Friz, Y. Fujii, E. Syskakis, and F. Pobel, *J. Low Temp. Phys.* **84**, 133 (1991).
10. A. S. Greenberg, W. C. Thomlinson, and R. C. Richardson, *J. Low Temp. Phys.* **8**, 3 (1972).
11. S. C. J. Kingsley, I. Kosarev, L. Roobol, V. Maidanov, J. Saunders, and B. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 399 (1998).
12. W. J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).
13. В. В. Слезов, *ФТТ* **16**, 785 (1974).
14. K. Ohishi, H. Yamamoto, and M. Suzuki, *J. Low Temp. Phys.* **112**, 199 (1998).
15. E. Rolley, S. Balibar, F. Gallet, F. Graner, and C. Guthann, *Europhys. Lett.* **8**, 523 (1989).

### Growth and dissolution of liquid $^3\text{He}$ droplets in solid $^4\text{He}$ matrix

A. N. Ganshin, V. N. Grigor'ev, V. A. Maidanov, A. A. Penzев, E. Ya. Rudavskii, and A. S. Rybalko

The phase separation kinetics of solid  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  mixtures was investigated using pressure measurements in the conditions when the two-phase system formed consists of concentrated phase liquid droplets (almost pure  $^3\text{He}$ ) in the dilute phase crystal matrix (almost pure  $^4\text{He}$ ). It is shown that the liquid droplet growth may be described by a sum of two exponential processes with small and large time constants as cooling down step by step. This is a result of the strong influence of strains which appear in the crystal at the phase separation due to a large difference in molar volume between the phases and probably give rise to plastic deformation of the matrix and to non-equilibrium  $^3\text{He}$  concentration in it. The  $^3\text{He}$  atom transfer occurs only to the extent of strain relaxation. It is found that the cyclic growth and dissolution of the liquid droplets affect the crystal quality and lead to pressure increase. The coexistence of liquid and solid phases in droplets is speculated to be possible.