

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
**БІРЧЕНКА Олександра Петровича «Особливості кінетики метастабільних фаз у слабкому твердому розчині  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ »,** що подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізики низьких температур

Дисертаційна робота О. П. Бірченка присвячена експериментальному дослідженню кінетичних і термодинамічних процесів у твердому гелії, а саме з'ясуванню умов утворення та існування нерівноважних метастабільних термодинамічних фаз гелію та дослідження кінетики ОЦК-ГЩП переходу в твердих розчинах  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ .

### Актуальність теми дисертації.

Кристали гелію є одним з найбільш привабливих об'єктів досліджень у фізиці низьких температур. Найбільш яскравим з унікальних явищ, які спостерігаються у квантових кристалах, є квантова дифузія. Квантову поведінку твердого гелію визначають також низькотемпературні особливості магнітних властивостей кристалів чистого  $^3\text{He}$  і твердих розчинів  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$ . Розчини ізотопів гелію  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  були одними з перших об'єктів у дослідженнях квантової дифузії та ядерного магнетизму. В ході цих досліджень були отримані дані для розчинів в умовах фазового розшарування.

Дана робота привертає до себе увагу тому, що в ній досліджуються мультикомпонентна система – метастабільні фази розчину  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  з 1.0% ізотопу  $^3\text{He}$  при температурах, вищих за фазове розшарування. Особлива увага в дисертаційній роботі приділяється вивченю кінетичних властивостей метастабільних фаз у загартованих кристалах твердого розчину гелію. Слід зазначити, що саме в загартованих кристалах чистого  $^4\text{He}$  останнім часом багатьма експериментальними групами було виявлено ознаки наявності невпорядкованих структур. Ці структури можуть бути відповідальними за більшість аномалій, спостережуваних в експериментах, присвячених вивченю інерційних, пластичних, акустичних, термодинамічних та інших різноманітних властивостей твердого  $^4\text{He}$ , що можуть бути віднесені до утворення незвичайного стану, відомого як «суперсолід», природа якого й досі лишається остаточно нез'ясованою. На жаль, результатів, одержаних в торсіонних, акустичних, теплових, оптичних та інших відомих експериментах, було недостатньо для однозначної фазової ідентифікації невпорядкованих структур. Тому актуальним завданням залишалася необхідність проведення ідентифікації фазового складу загартованих зразків твердого гелію. Вирішенню цього важливого завдання автор рецензованої роботи присвятив оригінальні розділи дисертації. Дисертант також не оминув увагою і таке важливе питання як зародкоутворення при ОЦК-ГЩП фазовому переході в твердому гелії, механізм якого, на момент початку виконання дисертаційної роботи, залишався

нез'ясованим. Тому, саме цим колом важливих наукових задач, що вирішуються в даній дисертації, визначається її тема та безсумнівна актуальність.

**Важливість та актуальність** розглянутих в дисертації проблем підтверджується також тим, що роботи, які лягли в основу дисертації, були виконані згідно з науковими планами ФТІНТ ім. Б. І. Веркіна НАН України за темами: «Нові ефекти у квантових рідинах та кристалах при низьких та наднизьких температурах» (номер державної реєстрації 0106U002557, термін виконання 2006 – 2010 рр.) та «Об'ємні та поверхневі наносистеми у квантових рідинах та кристалах» (номер державної реєстрації 0110U007894, термін виконання 2011 – 2015 рр.), а також у відповідності з робочими планами спільного наукового проекту НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень «Метастабільні стани простих конденсованих систем» (номер державної реєстрації 0112U003554, термін виконання 2012 – 2013 рр.). Робота також частково проводилася в межах проектів Українського науково-технологічного центру (УНТЦ) «Нейтральні та заряджені наноструктури в рідкому та твердому гелії» (№ 3718, 2008–2010 рр.), «Пошук та моделювання нових наносистем у конденсованому гелії» (№ 5211, 2010–2012 рр.).

**Відповідність обраній спеціальності.** Предметом досліджень дисертаційної роботи О. П. Бірченка є виявлення кінетичних та термодинамічних властивостей метастабільних фаз твердого гелію, які існують тільки при низьких температурах (нижче 2 К). Успішне вирішення поставлених задач стало можливим завдяки використанню сукупності оригінальних низькотемпературних експериментальних методик ЯМР і прецизійної барометрії, що разом дозволило надійно ідентифікувати фазовий склад досліджуваних зразків гелію. Тому, безумовно, дисертація О. П. Бірченка повністю відповідає спеціальності 01.04.09 – фізики низьких температур.

**Новизна отриманих наукових результатів.** Всі положення та результати, які сформульовані автором в пункті «наукова новизна», є, безумовно, новими, вперше отриманими та описаними автором, його особистий внесок до 7 робіт, які склали міст дисертації, є визначальним.

Дисертація О. П. Бірченка складається з п'яти розділів. У першому розділі проведено огляд літератури за темою дисертації. Проаналізовано літературні дані щодо сучасного стану експериментального вивчення кінетичних та термодинамічних властивостей твердого гелію при низьких температурах. Особлива увага приділена аналізу експериментальних робіт, в яких спостерігалися ознаки наявності метастабільних нерівноважливих включень в кристалах гелію.

В другому розділі описані експериментальні методики з дослідження кінетичних та термодинамічних властивостей твердого гелію при наднизьких температурах - методика прецизійного вимірювання тиску та метод імпульсного ЯМР. Для прецизійного вимірювання тиску використано так звану ємнісну методику, яка розроблена в відділі квантових рідин та кристалів ФТІНТ НАН України. Слід відзначити, що досягнення низьких температур забезпечується

використанням автоматизованого комплексу для фізичних досліджень квантових кристалів. Головною частиною комплексу є рефрижератор випаровування  $^4\text{He}$ , який дозволяє проводити дослідження в інтервалі температур 1,3 – 2,0 К, який входить до складу об'єкту національного надбання. В дисертації також описана система низькотемпературної термометрії, а також апаратура та методика низькотемпературного імпульсного ЯМР, яка була реалізована в роботі. Спеціально була розроблена система автоматизації на базі комп'ютера, яка дозволила вивчати як рівноважні, так і нерівноважні процеси і фазові перетворення, які відбувались в кристалах гелію.

У **третьому розділі** викладені результати систематичних експериментальних досліджень кінетики ОЦК-ГЩП переходу і процесів зародкоутворення в твердому гелії. Вперше виявлено два типи гістерезису при ОЦК-ГЩП переході. Перший тип, «великий гістерезис», пов'язаний з гістерезисом фазової Р-Т діаграми твердого розчину 1%  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  і носить термодинамічне походження. Другий тип, так званий «малий» гістерезис, розташований між гілками «великого гістерезису», пов'язаний з кінетикою зміни тиску при охолодженні і нагріванні кристалу. Надана інтерпретація зазначених ефектів. Було також побудовано фазову Р-Т діаграму досліджуваного твердого розчину 1%  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  з урахуванням гістерезису ОЦК-ГЩП перетворення.

В розділі також викладені результати серії експериментів по дослідженю кінетики зародкоутворення при ОЦК-ГЩП перетворенні в твердому гелії. Показано, що у випадку слабкого твердого розчину  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  (1%  $^3\text{He}$ ) зменшується величина максимально досяжного переохолодження, оскільки домішки  $^3\text{He}$  є деформаційними центрами зародкоутворення. При цьому, на відміну від кристалів чистого  $^4\text{He}$ , де при малих пересиченнях домінує гетерогенне зародкоутворення, а при великих – гомогенне, в слабкому твердому розчині  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  (1%  $^3\text{He}$ ) реалізується лише гетерогенне зародкоутворення.

Важливим результатом розділу є встановлення факту, що частота зародкоутворення дуже чутлива до якості кристалів гелію. Відтворюваність результатів досягалася лише на відпалених високоякісних кристалах, отриманих після спеціальної процедури термообробки. Показано, що в невідпалених дефектних кристалах спостерігається великий розкид значень частоти нуклеації, що досягає двох порядків величини. Виявлено також, що у разі слабкого твердого розчину  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  (1%  $^3\text{He}$ ) зменшується величина максимально досяжного переохолодження, оскільки домішки  $^3\text{He}$  є деформаційними центрами зародкоутворення.

У **четвертому розділі** наведено результати експериментів з вивчення швидкості спін-граткової, спін-спінової релаксації, а також дифузії в загартованих зразках твердого розчину  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  з концентрацією ( $1,0 \pm 0,05\%$ )  $^3\text{He}$ , вирощених методом блокування капіляра. Саме в таких зразках було виявлено макроскопічні рідкі включення, що були ідентифіковані як за характерними для рідкого гелію величинами коефіцієнта дифузії, так і за

часами спін-спінової та спін-граткової релексацій.

Також, важливим отриманим результатом є доказ того, що ГЦП кристал, вирощений при охолодженні вздовж кривої плавлення з досить малою швидкістю, не містить включень рідкої фази. Натомість, у швидко вирощених кристалах вони зникають лише після ретельного відпалу поблизу кривої плавлення. При цьому було показано, що включення рідиноподібної фази є метастабільними і формуються на стадії росту кристалу.

У п'ятому розділі викладені результати досліджень подальшої еволюції ГЦП зразку з надплинними включеннями. Дослідження ядерної магнітної релаксації в зазначеній системі дозволило виявити ще один ефект - спонтанну різку зміну часів релаксації під час ізотермічної витримки. Було спостережено різке зменшення часу спін-спінової релаксації  $T_2$  (майже на порядок) і збільшення часу спін-граткової релаксації  $T_1$  в метастабільних надплинних включеннях, що вказувало на певні зміни фазового складу зразку.

Що стосується ідентифікації нового стану включень в ГЦП матриці, то проведений дисертантом аналіз величин часів  $T_1$  і  $T_2$  дозволив надійно встановити, що це є твердий невпорядкований довгоіснуючий стан, який зникає тільки після відпалу поблизу кривої плавлення протягом декількох годин. Такий висновок базується на моделі розробленій Н. Блюмбергеном, Е. М. Парселлом та Р. Паундом (модель БПП, 1948 р.), згідно з якою зменшення часу спін-спінової релаксації при переході рідини в твердий невпорядкований стан означає зниження частоти спінових обмінів, що повинно призводити також до зменшення коефіцієнта дифузії  $D$  та збільшення часу  $T_1$  на декілька порядків величини, що й було спостережено в експерименті. На основі порівняльного аналізу отриманих значень величин часів магнітної релаксації в різних термодинамічних фазах дисертантом був зроблений висновок про перехід метастабільних рідких включень в твердий некристалічний стан.

**Обґрунтованість та достовірність.** Результати досліджень О. П. Бірченка засновані на експериментах, які були виконані з використанням надійних сучасних високоточних методик, вони добре узгоджуються між собою, з результатами теоретичного аналізу та з відповідними літературними даними теоретичних та експериментальних робіт. Все це дозволяє стверджувати, що обґрунтованість наукових положень, висновків дисертації та їх достовірність не викликає ніяких сумнівів.

**Наукова та практична цінність** отриманих результатів обумовлена тим, що вони значно розширяють існуючі уявлення щодо природи невпорядкованих метастабільних станів у загартованих кристалах гелію. Одержані в роботі результати стосовно особливостей кінетики ОЦК-ГЦП переходу і механізмів зародкоутворення, а також виявлені ефекти гістерезису фазової діаграми в області ОЦК-ГЦП переходу в твердих розчинах  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  мають важливе фундаментальне значення і можуть бути використані для досліджень кінетики твердофазних перетворень не тільки в квантових, а також і в неквантових кристалах. Розроблена ЯМР методика, що дозволила

вимірювати коефіцієнт дифузії і часи магнітної релаксації в загартованих кристалах гелію, по суті є високоточним датчиком, чутливим до фазового складу зразків. Цією особливістю зазначеної методики обумовлюється можливість її застосування для ідентифікації фазових станів в різноманітних полікомпонентних фізичних системах. Запропоновані в роботі оригінальні рішення при створенні системи автоматизації експерименту можуть бути використані для вивчення кінетики фазових перетворень як в кріокристалах, так і в інших різноманітних конденсованих системах.

**Повнота висвітлення результатів дисертації в роботах здобувача.** Матеріали дисертації О. П. Бірченка достатньо повно викладені в 7 статтях, своєчасно опублікованих у провідних фахових журналах - вітчизняних і зарубіжних. Крім того, вони доповідались на багатьох міжнародних і вітчизняних наукових конференціях, опубліковані в працях цих конференцій (22 публікації) та обговорювалися з відомими фахівцями у галузі фізики низьких температур, квантових рідин та кристалів.

Дисертація добре написана і оформленена. Текст автореферату повністю та вірно відображає зміст дисертації. Мету дисертації, в рамках поставлених в роботі задач, можна вважати досягнутою. В цілому робота О.П. Бірченка є закінченим науковим дослідженням, всі оригінальні результати що містяться в ній є новими і вперше отриманими в роботах автора.

#### **Недоліки та зауваження до роботи:**

Поряд з істотними досягненнями дисертаційна робота О. П. Бірченка містить деякі недоліки, відносно яких можна зробити наступні зауваження:

1. У роботі не обговорюються питання про розміри та кількість метастабільних рідких включень.
2. З вигляду фазової діаграми рідина-кристал  $T-X\%$  для розчинів  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  відомо, що на ній між лініями солідус і ліквідус знаходиться область співіснування рідини і твердого тіла. Таким чином, концентрація  ${}^3\text{He}$  в обох фазах змінюється при зміні температури. Отже, коефіцієнт дифузії в кожній з фаз повинен змінюватися відповідно до зміни концентрації в них. У тексті дисертації не проводиться аналіз впливу зміни концентрації  ${}^3\text{He}$  в метастабільних рідких включеннях на вимірюваний коефіцієнт дифузії.
3. Множник перед експонентою в співвідношеннях для частоти зародкоутворення в загальному випадку є функцією пересичення. У конкретних випадках для кристалів, а також з міркувань розмірності у роботі була використана спрощена формула.

Однак, зроблені зауваження не знижують загальної позитивної оцінки дисертації.

Дисертація О. П. Бірченка є завершеною науковою працею, яка містить **нові науково обґрунтовані результати**. В дисертації вирішено важливу задачу фізики низьких температур: експериментально виявлено особливості метастабільних фаз і встановлено їх кінетичні характеристики у слабкому твердому розчині  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  при низьких температурах.

На підставі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Бірченка Олександра Петровича «Особливості кінетики метастабільних фаз у слабкому твердому розчині  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ » відповідає усім вимогам МОН України щодо кандидатських дисертацій, зокрема, пунктам 9, 11, 12 **«Порядку присудження наукових ступенів»**, а автор роботи, Бірченко Олександр Петрович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – «фізика низьких температур».

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук, професор,  
декан фізико-енергетичного факультету  
Харківського національного університету  
імені В.Н. Каразіна МОН України



Немченко К.Е.



Підпис доктора фізико-математичних наук, професора,  
Немченко Костянтина Едуардовича засвідчує:

