

Фазовое расслоение и диффузионные процессы в концентрированных твердых растворах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$

В.Н. Григорьев, И.А. Дегтярев, А.А. Лисунов, В.А. Майданов,
В.Ю. Рубанский, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, В.А. Тихий

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

Статья поступила в редакцию 18 мая 2009 г.

Методом прецизионной барометрии проведено экспериментальное исследование кинетики фазового расслоения в квантовых кристаллах концентрированных растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, содержащих 34,0, 61,3 и 89,9% ${}^3\text{He}$. Регистрировалось изменение давления системы $P(T)$ при ее ступенчатом охлаждении и нагреве. Наблюдаемая в эксперименте зависимость $P(T)$ сопоставлялась с теорией, основанной на диффузионном описании кинетики изотопического фазового расслоения. Это позволило впервые получить сведения о коэффициенте массовой диффузии во всем диапазоне концентраций. Показано, что в концентрированных растворах коэффициент массовой диффузии на несколько порядков ниже, чем в слабых растворах, вследствие взаимодействия примесей и наличия упругих напряжений в кристалле. В то же время из-за высокой концентрации зародышей новой фазы и малой диффузионной длины процесс фазового перехода происходит за сравнительно короткое время.

Методом прецизійної барометрії проведено експериментальне дослідження кінетики фазового розшарування у квантових кристалах концентрованих розчинів ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, які містять 34,0, 61,3 та 89,9% ${}^3\text{He}$. Реєструвалась зміна тиску системи $P(T)$ при її ступінчатому охолодженні та нагріві. Залежність $P(T)$, що спостерігалась в експерименті, порівнювалась з теорією, яка заснована на дифузійному описі кінетики ізотопічного фазового розшарування. Це дозволило вперше отримати дані про коефіцієнт масової дифузії у всьому діапазоні концентрацій. Показано, що в концентрованих розчинах коефіцієнт масової дифузії на кілька порядків нижче, ніж у слабких розчинах, внаслідок взаємодії домішок та наявності пружних напружень у кристалі. В той же час через високу концентрацію зародків нової фази та малої дифузійної довжини процес фазового переходу відбувається за порівняно малий час.

PACS: 64.70.K– Переход твердое тело–твердое тело;
67.80.–s Квантовые кристаллы.

Ключевые слова: твердые растворы ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, фазовое расслоение, массовая диффузия.

1. Введение

Кинетика фазового расслоения в растворах квантовых кристаллов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$, как и других твердых телах, тесно связана с диффузионными процессами. Спецификой растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ является возможность реализации нескольких принципиально различных диффузионных процессов. Наряду с классической термоактивационной диффузией в этой системе была предсказана [1] и обнаружена в ЯМР экспериментах [2] квантовая диффузия, обусловленная туннельным

переносом вещества. При этом квантовая диффузия отличается большим своеобразием, и ее характер изменяется при изменении концентрации раствора (см., например, обзор [3]).

Уже первые эксперименты по кинетике фазового расслоения слабых твердых растворов ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ [4,5] показали, что характерное время фазового перехода уменьшается при понижении температуры, что подтвердило атермический квантовый характер роста новой фазы в процессе расслоения. Вместе с тем оказалось, что эффективный коэффициент диффузии,

определенный из этих экспериментов, совпадает с измеренным ранее в ЯМР экспериментах коэффициентом спиновой диффузии лишь при сравнительно высоких температурах. При низких температурах скорость массопереноса имеет немонокотную температурную зависимость, свидетельствуя тем самым о заметном подавлении когерентной квантовой диффузии [6].

Это означает, что диффузионные процессы, происходящие при фазовом расслоении, имеют ряд существенных особенностей по сравнению с процессами самодиффузии, регистрируемыми в твердом гелии в ходе ЯМР экспериментов. Среди этих отличий следует отметить влияние на диффузионный процесс упругих напряжений, возникающих в слабом растворе ^3He в ^4He в результате расслоения при образовании включений ОЦК фазы с заметно большим молярным объемом, чем ГПУ фаза. Кроме того, в условиях фазового расслоения диффузия происходит при конечном градиенте концентрации, а процесс выравнивания концентрации описывается коэффициентом взаимной массовой диффузии, в отличие от коэффициента самодиффузии, регистрируемого в ЯМР экспериментах.

Еще более сложной является ситуация в концентрированных растворах ^3He – ^4He . Как было предсказано в [7], с ростом концентрации возможен сбой энергетических уровней соседних атомов, приводящий к локализации примесных возбуждений. Последующие ЯМР эксперименты в однородных растворах [8] подтвердили это предсказание и показали, что в растворах ^3He – ^4He с концентрацией более $\sim 7\%$ ^3He механизм когерентного туннельного диффузионного переноса вещества практически полностью тормозится. Зарегистрированное при этом уменьшение коэффициента диффузии до $\sim 10^{-12}$ см²/с уже обусловлено вкладом спиновой (магнитодипольной) диффузии, рассчитанной в работе [9]. Как было отмечено в работе [9], такое значение коэффициента диффузии является нижним пределом коэффициента спиновой диффузии, измеряемой методом ЯМР. Но с другой стороны, как показали эксперименты, в концентрированных растворах процесс фазового расслоения происходит, и при том за разумное время. Остается неясным, какой при этом осуществляется механизм массопереноса.

Для выяснения сложного характера диффузионных процессов при расслоении концентрированных растворов ^3He – ^4He необходимо решение диффузионной задачи, соответствующей условиям эксперимента. Такая задача была решена в работе [10] с учетом различия диффузионных процессов внутри зародыша новой фазы и вне его. Проведенный расчет показал хорошее согласие с экспериментальными данными по кинетике фазового расслоения слабых твердых растворов ^4He в ^3He [11].

В данной работе сообщаются результаты новых экспериментальных исследований кинетики расслоения концентрированных твердых растворов ^3He – ^4He и их сравнения с теорией. При этом основное внимание уделяется связи между кинетикой роста новой фазы и диффузионными процессами в системе, что позволило впервые получить сведения о массовой диффузии в твердых растворах ^3He – ^4He . Анализируются также имеющиеся экспериментальные данные о кинетике расслоения слабых растворов ^3He в ^4He и слабых растворов ^4He в ^3He . В результате получена общая картина поведения массовой диффузии во всем диапазоне концентраций.

2. Методика эксперимента

Исследованы твердые растворы ^3He – ^4He с исходной концентрацией 34,0, 61,3 и 89,9 % ^3He в области температур ~ 100 – 400 мК и давлений ~ 30 – 35 бар. Фазовая диаграмма системы ^3He – ^4He , соответствующая этим условиям, схематично показана на рис. 1. Область, где обе расслоившиеся фазы имеют ОЦК структуру, заштрихована. Как видно на рис. 1, эта область весьма ограничена по температуре. Однако, как показали рентгеновские исследования [12,13], исходная ОЦК структура раствора обычно легко переохлаждается и, как правило, переход в равновесную ГПУ структуру начинается только при нагреве. Именно такая ситуация наблюдалась в настоящих экспериментах. Переход зародышей новой фазы, имеющей неравновесную ОЦК структуру, в более плотную ГПУ структуру можно было легко идентифицировать по резкому падению давления в образце. Такие образцы не рассматривались в данной работе, что позволило

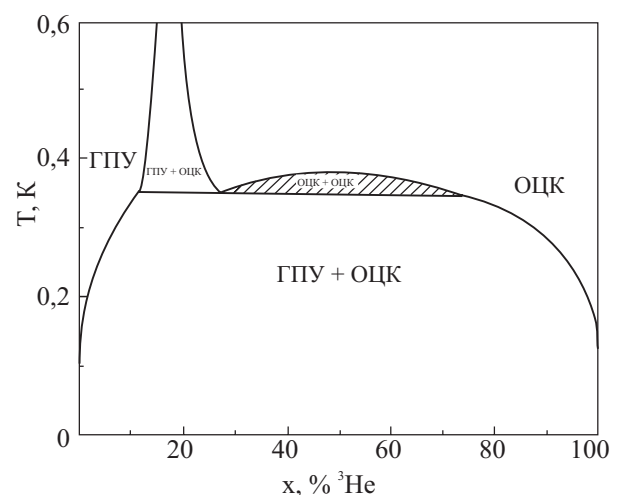


Рис. 1. Схема фазовой диаграммы твердых растворов ^3He – ^4He при давлении 34 атм. Тип кристаллической структуры указан на рисунке.

исследовать фазовый переход расслоения без влияния структурного перехода ОЦК–ГПУ.

Эксперименты проводились в измерительной ячейке, конструкция которой подробно описана ранее [5,6]. Единственным отличием было использование слабой тепловой связи между ячейкой и камерой растворения рефрижератора растворения. Эта связь представляла собой пучок отожженных медных проволочек и позволяла быстро охлаждать образец и при необходимости быстро его отогреть. Стабилизация и измерение температуры осуществлялись с помощью двух термометров сопротивления из RuO_2 , прокалиброванных по кривой плавления ${}^3\text{He}$.

В эксперименте проводились прецизионные измерения давления в процессе ступенчатого охлаждения исследуемого кристалла с помощью емкостного датчика давления, в котором подвижным электродом служила стенка измерительной ячейки. Для регистрации малых изменений давления использовался прецизионный емкостной мост, обеспечивающий разрешение по давлению ± 3 Па.

Все исследованные кристаллы выращивались методом блокировки капилляра, после чего подвергались термической обработке, которая включала в себя традиционный отжиг вблизи кривой плавления и термоциклирование в однофазной области. Эта процедура приводит к повышению качества кристаллов и получению воспроизводимых результатов.

Важным методическим моментом явилось надежное определение концентрации в твердом растворе, которая зависит от условий конденсации и роста кристалла и может заметно отличаться от концентрации исходной газовой смеси. Для определения исходной концентрации x_0 однородного раствора *in situ* использовались полученные в эксперименте значения избыточного давления ΔP , возникающего в результате расслоения раствора при постоянном объеме. Величина ΔP связана с избыточным молярным объемом ΔV при образовании раствора соотношением

$$\Delta P = \frac{\Delta V}{\beta V_\mu}, \quad (1)$$

где β и V_μ — сжимаемость и молярный объем раствора. В рамках теории регулярных растворов, которая хорошо описывает свойства твердых растворов ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ [14], можно записать избыточный молярный объем, возникающий при охлаждении раствора из исходного состояния с температурой T_0 и концентрацией x_0 до состояния после расслоения с температурой T_f и концентрацией x_f , в виде [15]:

$$\Delta V = 0,364[x_0(1-x_0) - x_f(1-x_f)]. \quad (2)$$

Тогда из формул (1), (2) можно получить

$$x_f(1-x_f) = x_0(1-x_0) - \frac{\beta V_\mu}{0,364} \Delta P. \quad (3)$$

Конечная концентрация раствора x_f каждый раз определялась по известной фазовой диаграмме [14] для измеренного значения T_f . В соответствии с выражением (3) зависимость $x_f(1-x_f)$ должна быть линейной, что иллюстрирует рис. 2. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет определить исходную концентрацию однородного твердого раствора x_0 . В эксперименте было проведено несколько серий измерений, основные характеристики исследованных образцов подытожены в табл. 1.

3. Изменение давления раствора в процессе фазового расслоения при ступенчатом охлаждении

На рис. 3 приведена типичная кинетика охлаждения одного из образцов и соответствующая зависимость давления от времени $P(t)$. Наблюдаемую в эксперименте временную эволюцию давления в процессе фазового расслоения $P(t)$ можно сопоставить с расчетом, проведенным в работе [10] на основании диффузного описания кинетики изотопического фазового расслоения.

В рассматриваемой модели предполагается, что в процессе первой ступени охлаждения при переходе из однородного исходного раствора в область расслоения рождаются зародыши с концентрацией, соответствующей термодинамическому равновесию на фазовой диаграмме. Для последующих «маленьких» ступенек охлаждения концентрация зародышей остается постоянной, происходит лишь их диффузный рост, т.е. размер включения новой фазы $r(t)$ в процессе расслоения является функцией времени. При этом полагаем, что

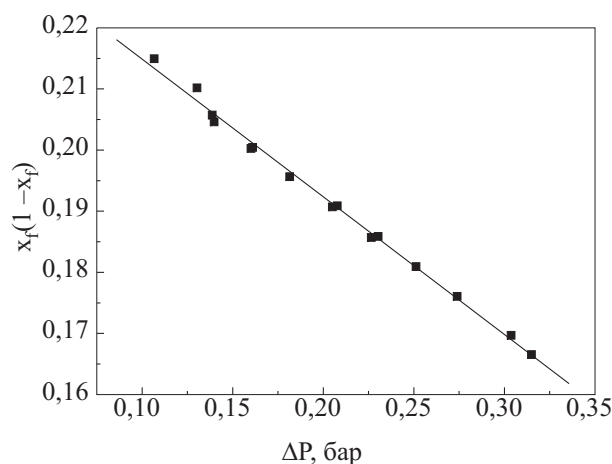


Рис. 2. Типичная зависимость $x_f(1-x_f)$ от ΔP , иллюстрирующая метод определения исходной концентрации твердого раствора ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$.

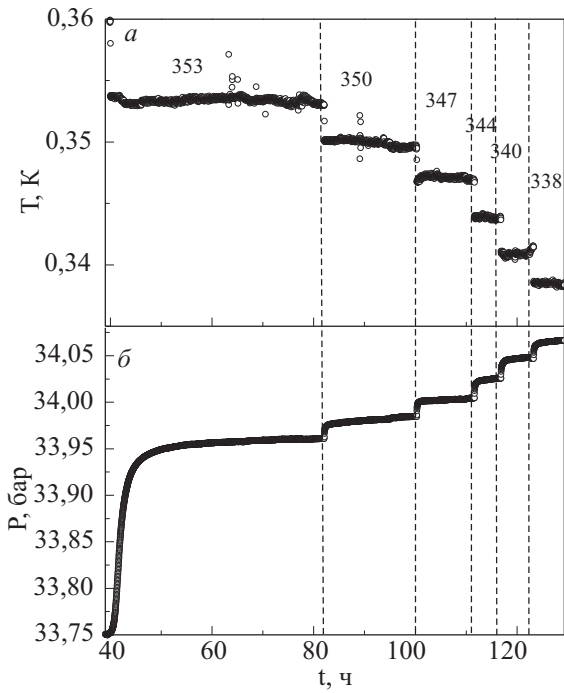


Рис. 3. Типичное ступенчатое изменение температуры (а) и соответствующее изменение давления (б) в образце с исходной концентрацией 61,3% ⁴He.

зародыши-включения равномерно распределены по объему, каждый из них характеризуется некоторой эквивалентной сферой радиусом R , ограничивающей область его роста. Для удобства введен безразмерный относительный радиус включения новой фазы

$$\rho(t) = r(t)/R. \quad (4)$$

Отметим, что в процессе фазового расслоения диффузионные процессы происходят по-разному внутри включения новой фазы (in) и вне его (out). Отсюда следует вводить коэффициенты диффузии $D^{(in)}$ и $D^{(out)}$ для внутренней и наружной областей и два соответствующих характерных безразмерных времени

$$\tau^{(in)} = \frac{tD^{(in)}}{R^2} \equiv a\tau; \quad \tau^{(out)} = \frac{tD^{(out)}}{R^2} \equiv \tau. \quad (5)$$

Введение в (5) безразмерного параметра $a = D^{(in)}/D^{(out)}$, представляющего собой отношение коэффициентов диффузии, позволяет решать диффузионную задачу относительно одного временного параметра τ .

Распределение концентрации внутри эквивалентной сферы схематически показано на рис. 4. После первой ступеньки охлаждения от исходной температуры T_0 до температуры T_1 (рис. 4) концентрация ⁴He внутри зародыша постоянна и равна равновесной концентрации, соответствующей фазовой диаграмме при данной температуре $(x_{eq}^{(in)})_1$. При этом концентрация вне зародыша растет от равновесной концентрации

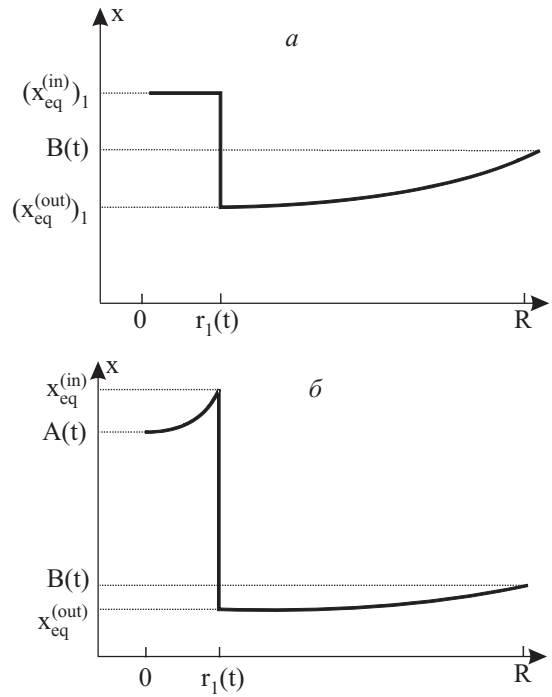


Рис. 4. Профиль концентраций при образовании зародыша новой фазы (первая ступенька охлаждения) (а); при последующем диффузионном росте зародыша (i -я ступенька охлаждения) (б).

матрицы $(x_{eq}^{(out)})_1$ до исходной концентрации x_0 (см. рис. 1). При последующих ступеньках охлаждения распределение концентрации изменяется в меру диффузионных процессов внутри и вне зародыша-включения. В момент времени, соответствующий охлаждению от температуры T_{i-1} до температуры T_i , концентрация ⁴He на границе между зародышем и матрицей увеличится, а вне зародыша уменьшится (рис. 4,б).

Как было показано в работе [10], изменение давления в процессе первой ступеньки охлаждения может быть записано в виде

$$\Delta P(t) = \gamma [x_0(1-x_0) - \rho_1^3(t) \overline{x^{(in)}}(t)(1 - \overline{x^{(in)}}(t)) - (1 - \rho_1^3(t)) \overline{x^{(out)}}(t)(1 - \overline{x^{(out)}}(t))], \quad (6)$$

где $\gamma = 0,364/\beta_T V_\mu$, а среднее значение концентраций $\overline{x^{(in)}}(t)$ и $\overline{x^{(out)}}(t)$ определяется выражением:

$$\overline{x^{(j)}}(t) = \frac{1}{V_j} \int_{V_j} x^{(j)}(\rho, t) dV, \quad (7)$$

где для внутренней области включения $j = in$, а для наружной области $j = out$. Ключевым моментом здесь является нахождение эволюции концентрации $x^{(j)}(\rho, t)$ во времени. Поле концентраций во внутренней и

наружной областях описывалось диффузионным уравнением

$$\frac{\partial x^{(j)}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 x^{(j)}}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial x^{(j)}}{\partial \rho}, \quad (8)$$

решения которого для внутренней и наружной областей имеют вид [10]:

$$x^{(\text{in})}(\rho, \tau) = A(\tau) + \frac{1}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^n} \frac{\rho^{2n+1}}{(2n+1)!} \frac{d^n A(\tau)}{d\tau^n}, \quad (9)$$

$$x^{(\text{out})}(\rho, \tau) = B(\tau) + \frac{1}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho)^{2n}}{(2n)!} \left[1 - \frac{1-\rho}{2n+1} \right] \frac{d^n B(\tau)}{d\tau^n}. \quad (10)$$

В выражениях (9), (10) функция $A(\tau)$ описывает изменение концентрации в центре включения новой фазы $A(\tau) = x^{(\text{in})}(0, \tau)$, а функция $B(\tau)$ описывает изменение концентрации на границе эквивалентной сферы $B(\tau) = x^{(\text{out})}(1, \tau)$. Для удобства дальнейших вычислений вместо функций $A(\tau)$ и $B(\tau)$ вводятся функции $\alpha(\tau)$ и $\beta(\tau)$, характеризующие относительные избыточные концентрации в центре включения и на границе эквивалентной сферы:

$$\alpha(\tau) = \frac{x_{pd}^{(\text{in})} - A(\tau)}{x_{pd}^{(\text{in})} - x_{pd}^{(\text{out})}}, \quad \beta(\tau) = \frac{B(\tau) - x_{pd}^{(\text{out})}}{x_{pd}^{(\text{in})} - x_{pd}^{(\text{out})}}. \quad (11)$$

Выражения для функций $\alpha(\tau)$, $\beta(\tau)$ и для относительного размера зародыша $\rho(\tau)$ были получены в [10], исходя из граничных условий и законов сохранения.

Таким образом, полученную в теории зависимость $\Delta P(t)$ с учетом (7)–(11) можно сравнить с результатами эксперимента и найти соответствующие подгоночные параметры. Ситуация упрощается при рассмотрении первой ступеньки охлаждения, когда учитываются только диффузионные процессы снаружи включения, т.е. $a = 0$ и $\alpha = \text{const}$. В этом случае при сравнении теории с экспериментом имеется лишь один подгоночный параметр с размерностью времени:

$$\Delta t = R^2/D^{(\text{out})}. \quad (12)$$

В соответствии с (5) этот параметр переводит безразмерное обобщенное время τ в реальное время $t = \Delta t \tau$, регистрируемое в эксперименте. Подгоночный параметр Δt находим из условия минимума среднеквадратичного отклонения Δ между экспериментальной и теоретической зависимостями $P(t)$ при варьировании этого параметра. Типичный пример такой зависимости показан на рис. 5,б, где четко виден острый минимум, соответствующий наиболее вероятному значению Δt . Полученные в результате такой подгонки расчетные значения относительного изменения давления в процессе первой ступеньки расслоения приведены на рис. 5,а вместе с экспериментальными данными. Приведенные результаты относятся ко второй серии

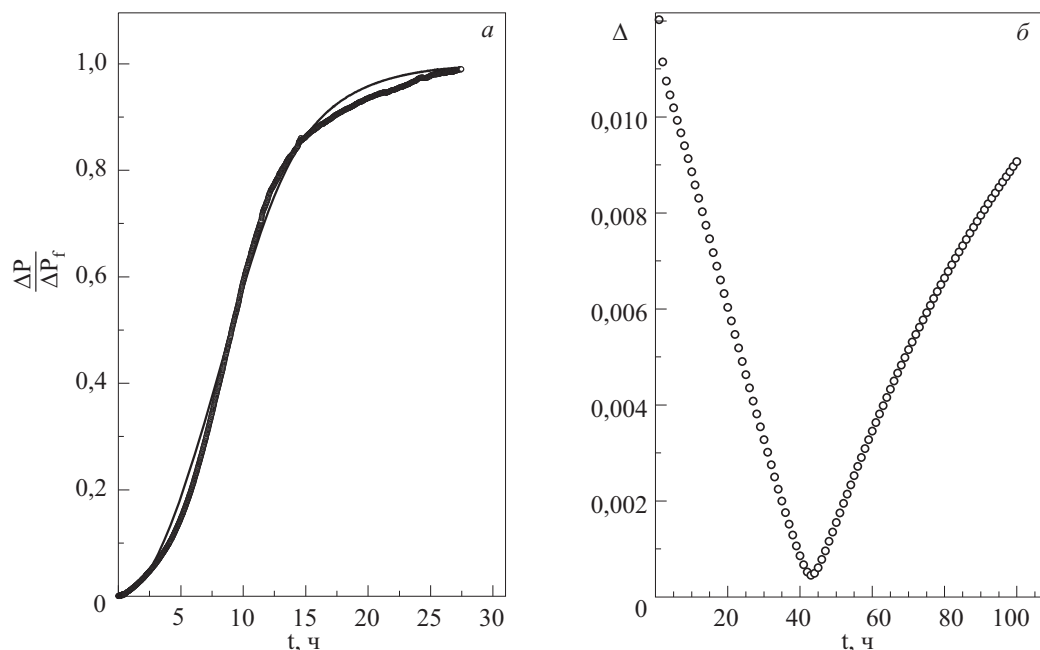


Рис. 5. Сравнение измеренного относительного изменения давления в процессе первой ступеньки охлаждения с расчетом по формуле (6) (сплошная линия) (а); среднеквадратичное отклонение между экспериментальной и теоретической зависимостями $\Delta P(t)$ от параметра Δt (первая ступенька охлаждения) (б).

измерений, однако такое же хорошее согласие эксперимента и теории было получено для всех серий измерений. Отметим, что параметр Δt уменьшается с ростом величины переохлаждения (пересыщения) раствора.

Ситуация становится несколько сложнее при рассмотрении второй и последующих ступенек охлаждения. В этом случае, как видно на рис. 4,б, изменяется концентрация как внутри, так и снаружи включения новой фазы, и необходимо учитывать оба диффузионных процесса с коэффициентами диффузии соответственно $D^{(in)}$ и $D^{(out)}$. Теперь изменение давления в процессе i -й ступеньки охлаждения описывается выражением [10]:

$$\Delta P_i(t) = \gamma [\rho_{i-1}^3 x_{i-1}^{(in)} (1 - x_{i-1}^{(in)}) + (1 - \rho_{i-1}^3) x_{i-1}^{(out)} (1 - x_{i-1}^{(out)}) - \rho^3(t) \overline{x^{(in)}}(t) (1 - \overline{x^{(in)}}(t)) - (1 - \rho_1^3(t)) \overline{x^{(out)}}(t) (1 - \overline{x^{(out)}}(t))] \quad (13)$$

При описании экспериментальных данных выражением (13), кроме подгоночного параметра Δt , появляется второй подгоночный параметр a , входящий в выражение (9) для $x^{(in)}$. Как и для первых ступенек, параметры Δt и a выбираются из требования наименьшего среднеквадратичного отклонения теоретической и экспериментальной кривых.

На рис. 6,а сплошной линией показана рассчитанная в результате такой процедуры типичная зависимость $\Delta P(t)$ для первой и последующих ступенек охлаждения. Соответствующие среднеквадратичные отклонения в зависимости от подгоночных параметров приведены на рис. 6,б,в, видно, что эти зависимости имеют достаточно острые минимумы. Полученные значения Δt вместе с другими параметрами исследованных растворов приведены в табл. 1.

В процессе фазового расслоения по мере роста номера ступеньки охлаждения параметр Δt монотонно увеличивается для раствора ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ и монотонно убывает для раствора ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$. Значения параметра a имеют большой разброс. Это обусловлено тем, что, как было показано в работе [10], время, связанное с диффузионными процессами внутри включения, на несколько порядков превышает времена диффузионных процессов снаружи включения новой фазы. Параметр a удается оценить только по порядку величины, и нет возможности построить его зависимость от концентрации.

4. Концентрация зародышей и диффузионный рост новой фазы

Процесс фазового расслоения раствора, как и любой фазовый переход первого рода, начинается с образования устойчивых зародышей новой фазы. Если предположить, что в системе отсутствуют готовые центры зародышеобразования, т.е. имеет место гомо-

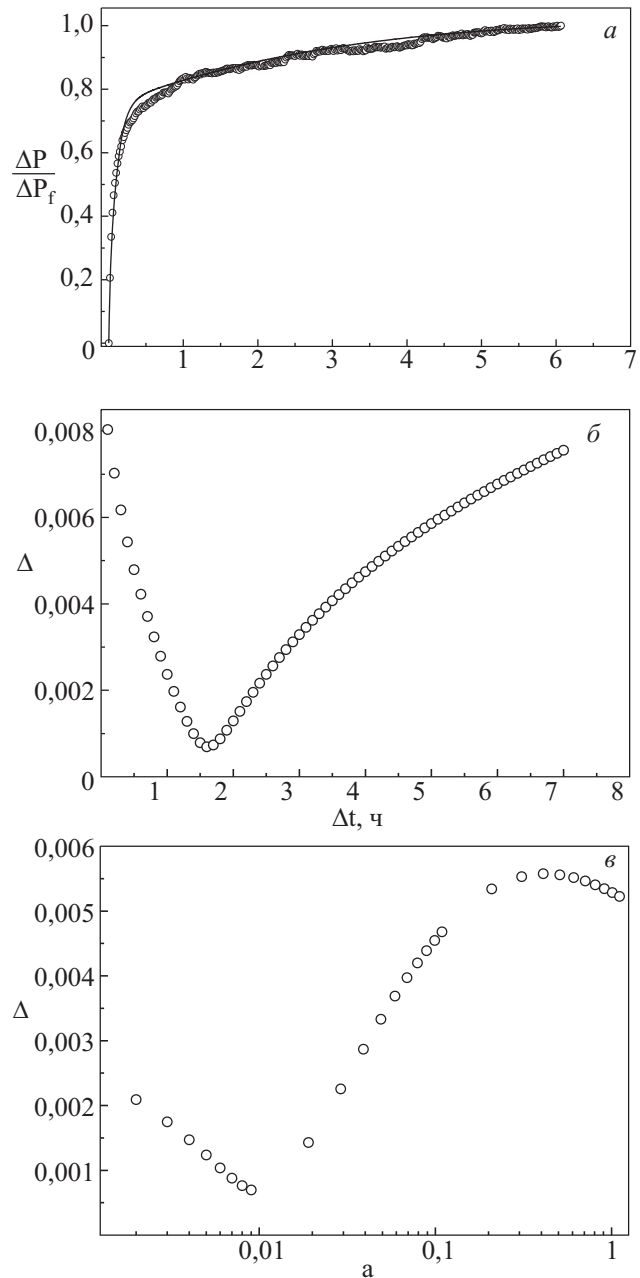


Рис. 6. Изменение давления от времени в процессе четвертой ступеньки охлаждения (а). Сплошная линия — расчет по формуле (13), среднеквадратичные отклонения между измеренными и рассчитанными значениями давления в зависимости от подгоночных параметров соответственно Δt и a (б), (в).

генная нуклеация, то, как было показано в [16,17], концентрация зародышей N_m , образующихся в процессе i -й ступеньки охлаждения, зависит от температуры, концентрации раствора и степени его пересыщения следующим образом:

Таблица 1. Некоторые характеристики исследованных образцов твердых растворов ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, получаемых в процессе ступенчатого охлаждения.

№ ступ.	T, мК	x_f , % ${}^3\text{He}$	ΔP , мбар	$\Delta t = R^2/D$, ч	$N_m 10^8$	$D^{(out)} 10^{16}$, $\text{см}^2/\text{с}$
1	335,5	22,48	296,8	1,45	4,7	
2	332,2	21,21	337,73	3,73	0	1,66
3	327,1	19,86	371,8	4,07	0	1,52
4	321,8	18,56	394,68	5,69	0	1,09
5	316,6	17,37	433,88	7,09	0	0,87

Примечание: Исходная концентрация 34,0 % ${}^3\text{He}$ (температура фазового расслоения $T_{ps} = 367$ мК)

№ ступ.	T, мК	x_f , % ${}^3\text{He}$	ΔP , мбар	$\Delta t = R^2/D$, ч	$N_m 10^8$	$D^{(out)} 10^{16}$, $\text{см}^2/\text{с}$
1	353	74,3	200,7	12,2	2,7	
2	350	75,5	231,7	2,6	0	5,17
3	347	76,3	251,3	0,9	0	15,28
4	344	77,2	273,9	1,2	0	11,02
5	340	78,3	303,7	1,8	0	7,05
6	338	78,9	315	1,5	0	9,02

Примечание: Исходная концентрация 61,3 % ${}^3\text{He}$ ($T_{ps} = 378$ мК)

№ ступ.	T, мК	x_f , % ${}^3\text{He}$	ΔP , мбар	$\Delta t = R^2/D$, ч	$N_m 10^{10}$	$D^{(out)} 10^{14}$, $\text{см}^2/\text{с}$
1	256	94,1	102,3	7,41	3,4	
2	245	95,0	133,1	2,83	0	8,6
3	236	95,7	156,5	1,97	0	12,0
4	216	97,0	205,0	1,756	0	14,0
5	206	97,6	228,0	0,75	0	33,0

Примечание: Исходная концентрация 89,9 % ${}^3\text{He}$ ($T_{ps} = 284$ мК)

$$N_m = \beta^{-3/8} x_i^{7/4} \exp \left\{ \frac{3\beta^3 \left[8 \frac{T_0}{T_f} (x_i - x_f) \right]}{8 \ln^2 \frac{x_i}{x_f}} \right\}, \quad (14)$$

где $\beta = \frac{8\pi \sigma \tilde{a}^2}{3 T_f}$, σ — межфазное поверхностное натяжение на границе зародыша, \tilde{a} — межатомное расстояние, определяемое соотношением $\frac{4\pi}{3} \tilde{a}^3 = \frac{V_m}{N_A}$, N_A — число Авогадро, T_0 — температура максимума кривой расслоения, T_f — конечная температура ступеньки. В формуле (14) в показателе экспоненты введен множитель в квадратных скобках, учитывающий неидеальность твердых растворов в соответствии с [14].

Поскольку скорость зародышеобразования является очень быстрой функцией степени пересыщения, то образование зародышей новой фазы происходит в основном в начале процесса расслоения, а затем происходит лишь диффузионный рост зародышей за счет примесей, находящихся в матрице. Оценка концентрации зародышей N_m , согласно (14), дает значение $3,4 \cdot 10^{-10} \leq N_m \leq 4,7 \cdot 10^{-8}$ (см. табл. 1). При этом такое количество зародышей образуется в процессе первой ступеньки охлаждения, при последующих ступеньках, как видно из табл. 1, новых зародышей практически не образуется. При расчете значений N_m по формуле (14) величину σ полагали равной $1,8 \cdot 10^{-2}$ эрг/ см^2 на основании анализа экспериментальных данных работ [11,18].

Полученные значения N_m позволяют теперь определить размер области, в которой идет формирование и рост зародышей новой фазы, R — радиус эквивалентной сферы. Из определения концентрации зародышей N_m [16] следует, что

$$R = (\tilde{a}^3 / N_m)^{1/3}. \quad (15)$$

Расчет согласно (15) для серии измерений с начальной концентрацией раствора $x_0 = 34,0\%$ ${}^3\text{He}$ дает значение $R = 2,2 \cdot 10^{-6}$ см, для $x_0 = 61,3\%$ ${}^3\text{He}$ значение $R = 1,8 \cdot 10^{-6}$ см, а для $x_0 = 89,9\%$ ${}^3\text{He}$ значение $R = 6,6 \cdot 10^{-6}$ см. Как уже отмечалось, концентрация зародышей новой фазы N_m и радиус эквивалентной сферы R определяются величиной пересыщения, получаемой при первой ступеньке охлаждения. Для первой серии пересыщение составило 35 мК, для двух последующих серий пересыщение на первой ступеньке было порядка 25 мК. При этом радиус эквивалентной сферы при одинаковом пересыщении оказался тем больше, чем меньшее количество примеси было в растворе, т.е. на каждый атом примеси приходится больший объем матрицы. Естественно, что с ростом начального пересыщения величина R уменьшается.

Отметим, что приведенные результаты относятся к образцам со сравнительно большим пересыщением. При малых пересыщениях, когда вероятность образования зародышей новой фазы становится меньше, ситуация оказывается сложнее. В этих условиях количество гомогенных центров зародышеобразования может сильно уступать количеству гетерогенных центров, связанных с различными неоднородностями в системе. Тогда используемая в этом разделе концепция гомогенного зародышеобразования становится неприменимой. Если в случае малых пересыщений все же использовать подход гомогенного зародышеобразования, то это приведет к завышенному значению R , а также сильно завышает коэффициент диффузии. Поэтому в данном анализе условия, когда доминировало гетерогенное зародышеобразование, не рассматривались.

Теперь с помощью выражения (12) можно оценить коэффициент массовой диффузии вне зародыша новой фазы $D^{(out)} = R^2/\Delta t$. Полученные значения $D^{(out)}$ для проведенных серий измерений также показаны в табл. 1. Значения коэффициента диффузии для первых ступенек не приведены, поскольку в процессе образования и роста зародышей новой фазы на первой ступеньке сильно изменяется концентрация в матрице, а вместе с ней и коэффициент диффузии. На рис. 7 показаны полученные значения коэффициента массовой диффузии ${}^4\text{He}$ в твердом ${}^3\text{He}$ (правая часть рисунка) и ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ (левая часть рисунка). При этом кроме данных настоящей работы приведены также результаты работ [11,18], полученные ранее для слабых растворов и пересчитанные в рамках данного подхода.

Поскольку атом ${}^4\text{He}$, в отличие от ${}^3\text{He}$, не имеет ядерного спина, то информация о его движении в твердом гелии не может быть получена с помощью ядерного магнитного резонанса, и в данной работе сведения о массовой диффузии были получены косвенным путем из прецизионных измерений давления при постоянном объеме.

Исследованные растворы ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ после расслоения при достаточно низких температурах представляют собой матрицу, состоящую практически из чистого ${}^3\text{He}$, и включения из почти чистого ${}^4\text{He}$. Поскольку в эксперименте речь идет о температурах значительно выше температуры ядерного упорядочения в твердом ${}^3\text{He}$, то из-за хаотического расположения его ядерных спинов в матрице зонное движение примесей в такой матрице невозможно [1]. В таких условиях атомы ${}^4\text{He}$ могут двигаться в матрице твердого ${}^3\text{He}$ за счет случайных туннельных перескоков. Это приводит к тому,

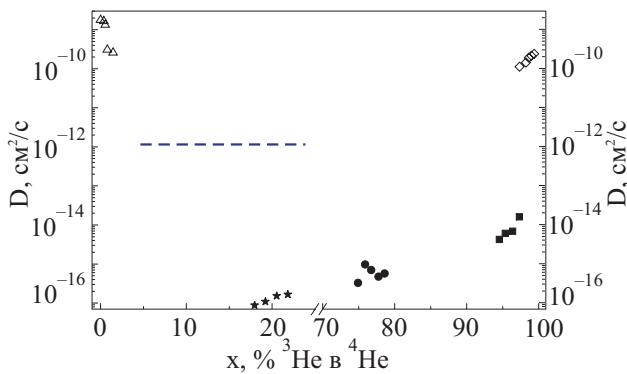


Рис. 7. Концентрационная зависимость коэффициента массовой диффузии ${}^3\text{He}$ в твердом ${}^4\text{He}$ (а) и ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ (б) (■), (★), (●), — данная работа; (△) — [16]; (◇) — [17]. Пунктирная линия обозначает нижний уровень спиновой (магнитодипольной) диффузии, которая может быть зарегистрирована методом ЯМР.

что коэффициент диффузии оказывается не зависящим от температуры, а при достаточно малых концентрациях и от концентрации.

Отметим, что в очень слабых растворах ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ (близких по концентрации к 100% ${}^3\text{He}$) коэффициент массовой диффузии не может превышать значение коэффициента самодиффузии в твердом ${}^3\text{He}$. Это обусловлено тем, что коэффициент диффузии в растворе ${}^4\text{He}$ в твердом ${}^3\text{He}$ определяется обменным интегралом J_{43} , величина которого, как было отмечено в [11], не может быть больше обменного интеграла J_{33} в чистом ${}^3\text{He}$ при одинаковых молярных объемах. При небольшом количестве примесей ${}^4\text{He}$ коэффициент диффузии в растворе отличается от значения, измеренного в чистом ${}^3\text{He}$ ($\sim 10^{-8}$ см²/с) [19], и под влиянием полей упругих напряжений может составлять $\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} см²/с. С ростом концентрации примесей за счет роста упругих напряжений и взаимодействия между примесями коэффициент диффузии уменьшается до значения $\sim 10^{-16}$ см²/с (рис. 7).

Совсем иной характер носят диффузионные процессы в слабых твердых растворах ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$. Примеси ${}^3\text{He}$ в матрице ${}^4\text{He}$ вследствие большой вероятности туннельного обмена между соседними частицами превращаются в своеобразные квазичастицы (примесоны), способные практически свободно двигаться по всему кристаллу. Такое движение происходит в пределах энергетической зоны, связанной с частотой туннелирования. В растворе движение примесонов ограничивается лишь их столкновениями друг с другом, с другими возбуждениями или с дефектами кристалла. Все это приводит к реализации квантовой диффузии и необычному поведению коэффициента диффузии. При очень малой концентрации примесей их движение определяется столкновениями с фононами, что приводит к сильному росту коэффициента диффузии с понижением температуры ($\sim T^{-9}$). С ростом концентрации примесей становится существенным взаимодействие примесонов друг с другом, в результате чего коэффициент диффузии становится обратно пропорциональным концентрации и не зависящим от температуры. Наконец, при дальнейшем росте концентрации примесей в решетке возникают искажения, связанные с большим различием в молярных объемах ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$, что препятствует сближению примесонов на расстояния, при которых потенциальная энергия превышает ширину энергетической зоны. Это приводит к локализации примесей и резкому падению коэффициента диффузии.

Отметим, что все отмеченные выше особенности диффузионного поведения примесей ${}^3\text{He}$ в твердом ${}^4\text{He}$ были установлены путем измерения спиновой диффузии методом ЯМР, когда, кроме диффузионного переноса спина, вклад в процесс переноса вносит взаи-

мное переворачивание соседних спинов (flip-flop) под влиянием обменного или диполь-дипольного взаимодействия. Поэтому коэффициент спиновой диффузии может отличаться от коэффициента массовой диффузии, если существенны механизмы передачи спинов без перемещения атомов [3]. Такие механизмы реализуются лишь между ближайшими соседями, поэтому, возможны лишь в достаточно концентрированных растворах. Для слабых растворов ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ коэффициент спиновой диффузии можно считать совпадающим с коэффициентом массовой диффузии.

Пунктирной линией на рис.7 показан нижний предел коэффициента спиновой магнитодипольной диффузии, рассчитанной в работе [9], который может быть измерен методом ЯМР. Видно, что коэффициенты массовой диффузии, полученные в данной работе из измерений давления, на несколько порядков ниже этого предела. Это означает, что проведенный в работе анализ позволяет регистрировать более медленные диффузионные процессы, чем ЯМР методика.

В условиях фазового расслоения речь идет о реальном массопереносе и, естественно, для концентрированных растворов коэффициент массовой диффузии становится намного меньше коэффициента спиновой диффузии, измеренного в работе [20]. При повышении концентрации ${}^3\text{He}$ свыше $\sim 7\%$, как уже указывалось, в однородных растворах наблюдается самолокализация примесных возбуждений [8], что приводит к резкому падению коэффициента спиновой диффузии. В то же время в реальных условиях расслоения диффузионные процессы происходят и играют определяющую роль в фазовом переходе во всем диапазоне концентраций (0–100% ${}^3\text{He}$). Очевидно, решающую роль здесь играет градиент концентрации, возникающий в твердом гелии при фазовом расслоении и как бы снимающий самолокализацию примесных возбуждений. Хотя коэффициент диффузии в таких условиях очень мал, $D \sim 10^{-15} - 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ (рис. 7), фазовое расслоение идет довольно интенсивно, поскольку с ростом концентрации увеличивается количество центров зародышеобразования и, следовательно, уменьшается диффузионная длина примесных атомов.

Заключение

Таким образом, проведенные эксперименты и последующий их анализ позволил получить первые систематические сведения о массовой диффузии в твердых растворах ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ в условиях фазового расслоения, когда в системе имеется градиент концентрации. Данные, полученные из прецизионных измерений давления, позволили построить картину эволюции диффузионных процессов по мере роста концентрации примеси. В концентрированных растворах коэффициент массовой диффузии на несколько порядков ниже,

чем в слабых растворах. Это обусловлено тем, что вследствие сближения энергетических уровней в соседних узлах решетки за счет взаимодействия примесей и наличия упругих напряжений перенос атомов возможен лишь путем случайных туннельных перескоков. Когерентная квантовая диффузия в этом случае подавлена. Несмотря на малость коэффициента массовой диффузии в концентрированных растворах, процесс фазового расслоения происходит за разумное время из-за большого числа зародышей новой фазы и малой диффузионной длины.

Авторы выражают благодарность М.А. Стржемечному за интересное и полезное обсуждение результатов работы.

Работа была частично поддержана фондом УНТЦ (проект 3718)

1. А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2056 (1969).
2. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, Ю.Е. Шульман, *Письма ЖЭТФ* **17**, 25 (1973).
3. В.Н. Григорьев, *ФНТ* **23**, 1 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 3 (1997)].
4. В.А. Шварц, Н.П. Михин, Э.Я. Рудаковский, А.М. Усенко, Ю.А. Токарь, В.А. Михеев, *ФНТ* **21**, 717 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 556 (1995)].
5. А.Н. Ганьшин, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 815 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 611 (1998)].
6. 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**, 356 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 259 (1999)].
7. Ю.М. Коган, Л.А. Максимов, *ЖЭТФ* **84**, 792 (1983).
8. В.А. Михеев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, *ФНТ* **9**, 901 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 465 (1983)].
9. В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **9**, 1235 (1983) [*Low Temp. Phys.* **24**, 840 (1998)].
10. В.Н. Григорьев, И.А. Дегтярев, С.С. Соколов, *ФНТ* **31**, 1250 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 951 (2005)].
11. A. Smith, V.A. Maidanov, E.Ya. Rudavskii, V.N. Grigorev, V.V. Slezov, M. Poole, J. Saunders, and B. Cowan, *Phys. Rev.* **B67**, 245314 (2003).
12. S.N. Ehrlich and R.O. Simmons, *JLTP* **68**, 125 (1987).
13. В.А. Fraas and R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **B36**, 97 (1987).
14. D.O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 4083 (1989).
15. W.J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).
16. В.В. Слезов, Ю. Шмельцер, *ФТТ* **39**, 2210 (1997).
17. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Ю.А. Токарь, *ФНТ* **25**, 796 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 592 (1999)].
18. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **29**, 1165 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 883 (2003)].
19. Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, В.Н. Григорьев, *ФНТ* **2**, 1229 (1976) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **2**, 599 (1976)].
20. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, *ФНТ* **1**, 1318 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 632 (1975)].

Phase separation and diffusion processes in concentrated solid ^3He – ^4He mixtures

V.N. Grigor'ev, I.A. Degtyarev, A.A. Lisunov, V.A. Maidanov, V.Yu. Rubanskii, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, and V.A. Tikhii

High-precision pressure measurements of phase separation kinetics were carried out on quantum crystals of concentrated ^3He – ^4He mixtures. The ^3He with 34.0%, 61.3% and 89.9% content of ^3He . The pressure was measured under step-like cooling and heating of the samples. The experimental dependence $P(T)$ observed was compared with the theory based on the diffusion description of kinetic phase

separation. That made it possible, for the first time, to obtain information on mass diffusion in the whole concentration range. It is shown that the coefficient of mass diffusion in concentrated mixtures is several orders of magnitude less than that in dilute ones, as a result of interaction between impurities and elastic tension in crystal. At the same time, the phase transition occurs for a relatively short time, because of a high nucleus concentration of a new phase and a small diffusion length.

PACS: 64.70.K– Solid–solid transitions;
67.80.–s Quantum solids.

Keywords: solid ^3He – ^4He mixtures, phase separation, mass diffusion.