

Вклад фононных и вакансионных возбуждений в термодинамические свойства твердого гелия

Е.О. Вехов, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, В.Ю. Рубанский,
С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, В.А. Тихий

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

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2006 г., после переработки 5 января 2007 г.

Проведены прецизионные измерения температурной зависимости давления качественных кристаллов ^4He и растворов ^3He – ^4He , выращенных при постоянном объеме. Выделены фононный и вакансионный вклады в давление на основе дебаевской модели фононов и модели широкозонных вакансионных возбуждений. В рамках такого подхода проанализированы также все другие имеющиеся термодинамические данные для чистых твердых изотопов гелия и их растворов. В результате получены сведения о температуре Дебая и энергии активации вакансий и обнаружена универсальная зависимость этих параметров от молярного объема для ^3He , ^4He и растворов ^3He – ^4He . Найдены также значения соответствующих параметров Грюнайзена, которые оказались независимыми от молярного объема.

Проведено прецизійні виміри температурної залежності тиску якісних кристалів ^4He та розчинів ^3He – ^4He , які були вирощені при постійному об'ємі. Виділено фононний і вакансійний внески до тиску на основі дебаївської моделі фононів і моделі широкозонних вакансійних збуджень. У рамках такого підходу проаналізовано також всі інші наявні термодинамічні дані щодо чистих твердих ізотопів гелію та їхніх розчинів. В результаті отримано відомості про температуру Дебая та енергії активації вакансій і виявлено універсальну залежність цих параметрів від молярного об'єму для ^3He , ^4He та розчинів ^3He – ^4He . Знайдено також значення відповідних параметрів Грюнайзена, які виявилися незалежними від молярного об'єму.

PACS: 67.80.–s Твердый гелий и аналогичные квантовые кристаллы;
67.57.Vc Термодинамические свойства;
67.80.Cx Структура, динамика решетки и распространение звука.

Ключевые слова: твердый гелий, твердые растворы ^3He – ^4He , фононы, вакансии, дебаевская температура, энергия активации вакансий, параметр Грюнайзена.

1. Введение

Термодинамические свойства твердого гелия, как было показано в работах [1–5], определяются не только фононными, а и вакансионными возбуждениями. Впервые это было показано при анализе данных о теплоемкости ^3He [3,4], причем адекватное описание было получено в предположении, что вакансионные возбуждения в твердом гелии являются широкозонными квазичастицами [5,6]. Что же касается твердого ^4He , то анализ термодинамических данных здесь обычно проводился без учета вакансий [7], либо такой учет был недостаточно последовательным [8,9].

Неясной также оставалась ситуация с анализом термодинамического поведения твердых растворов ^3He – ^4He , где примеси и вакансии, в соответствии с представлениями Андреева–Лифшица [6], превращаются в квазичастицы — примесоны и вакансии, которые свободно перемещаются по кристаллу в пределах своей энергетической зоны. Следует отметить отсутствие данных об энергии активации вакансий в растворе и противоречивость сведений о ширине зоны вакансионных возбуждений. Свойства фононной подсистемы растворов также были мало изучены, в частности, отсутствовали данные о температуре Дебая растворов.

Целью работы было проведение прецизионных измерений давления (при постоянном объеме) в твердом ${}^4\text{He}$ и растворах ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ (выше температуры фазового расслоения), а затем анализ как полученных в настоящей работе, так и известных из литературы экспериментальных данных на основе учета фоновых и вакансионных вкладов в термодинамические свойства твердого гелия.

2. Экспериментальная часть

Исследованы твердые растворы ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ в широком интервале концентраций 2–97% ${}^3\text{He}$ в области температур 0,2–1,0 К и чистый ${}^4\text{He}$ (табл. 1). Образцы готовили из газовой смеси, а кристаллы, выращенные методом блокировки капилляра, имели форму диска диаметром 9 мм и высотой 1,5 мм [10].

Особое внимание уделяли приготовлению высококачественных образцов, для чего использовали специальное термоциклирование как в однородном состоянии, так и с заходом в область фазового расслоения [11]. Критерием высокого качества образцов была хорошая воспроизводимость экспериментальных данных, а также получение известных значений $P - T$ для равновесной фазовой диаграммы растворов из измерений давления.

Давление измеряли с помощью емкостного датчика типа Страти-Адамса с разрешением ± 4 Па, а концен-

трацию ${}^3\text{He}$ в кристалле уточняли *in situ* путем анализа данных об изменении давления при фазовом расслоении раствора (см. подробнее [12]). Измерения давления и температуры проводили при ступенчатом охлаждении или нагреве образца, что показано на рис. 1. Следует отметить важную особенность — быстрое установление равновесного давления в образце. Если при измерениях в области фазового расслоения характерные времена релаксации доходили до 10^3 – 10^4 с [10–12], то в однородной области они соответствовали времени установления температуры, которые определялись граничным сопротивлением Капицы и составляли всего ~ 10 с.

На рис. 2 приведены полученные температурные зависимости избыточного давления $P - P_0$ для растворов различных концентраций (P_0 — давление при $T = 0$ К). Эти результаты хорошо воспроизводятся, гистерезисные эффекты практически отсутствуют, что свидетельствует о высоком качестве образцов. Характер зависимости $(P - P_0)(T)$ для всех образцов одинаков.

3. Модель

Полное давление в кристалле можно записать в виде суммы фоновых $P_{\text{ph}}(T)$ и вакансионных $P_V(T)$ вкладов:

$$P(T) = P_0 + P_{\text{ph}}(T) + P_V(T), \quad (1)$$

где P_0 — давление при $T = 0$. Фоновый вклад обычно записывается в виде

$$P_{\text{ph}} = \frac{3\pi^4}{5} \frac{\gamma_{\Theta}}{V} R \frac{T^4}{\Theta_D^3}, \quad (2)$$

где Θ_D — температура Дебая, $\gamma_{\Theta} = -\partial \ln \Theta / \partial \ln V$ — параметр Грюнайзена, R — газовая постоянная, V — молярный объем кристалла.

Выражение для вакансионного вклада $P_V(T)$ было получено в рамках модели, предложенной в [5] и использованной в [4] для обработки данных теплоемкости [3]. В этой модели плотность состояний вакансий в зависимости от энергии E записывается в виде

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{(E - Q_V)^2}{2Q_V^3} & \text{при } E \geq Q_V, \\ 0 & \text{при } E < Q_V, \end{cases} \quad (3)$$

где Q_V — энергия образования широкозонных вакансий. При этом концентрация вакансий x_V записывается в виде

$$x_V = \left(\frac{T}{Q_V} \right)^3 \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right], \quad (4)$$

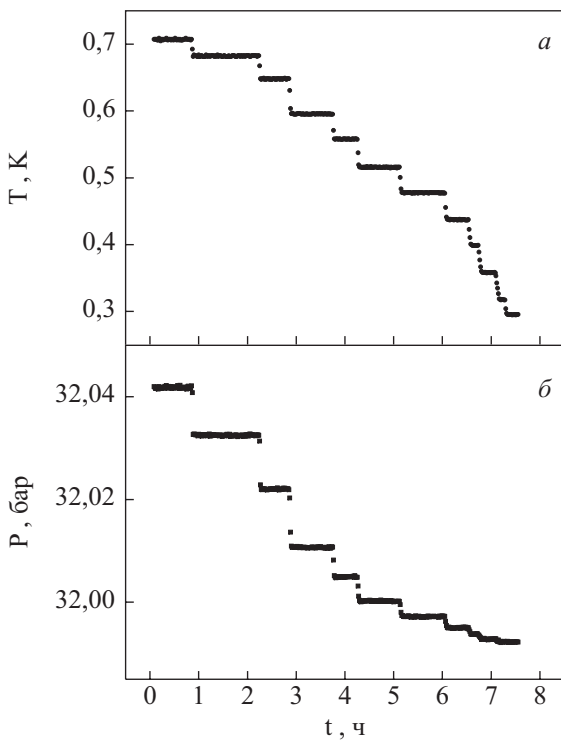


Рис. 1. Типичная кинетика изменения температуры (а) и давления (б) при ступенчатом охлаждении твердого раствора ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ ($x = 90,67\%$ ${}^3\text{He}$, $V = 24,2$ см³/моль).

а вакансионный вклад в давление

$$P_V = R \left(\frac{T}{Q_V} \right)^3 \left(1 + 3 \frac{T}{Q_V} \right) \frac{\gamma Q}{V} Q_V \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right]. \quad (5)$$

Таким образом, используемая модель предполагает наличие трех подгоночных параметров Q_V , Θ_D и P_0 (параметры Грюнайзена, как будет показано ниже, однозначно определяются из обработки температурных зависимостей теплоемкости для различных молярных объемов).

4. Температура Дебая и энергия активации вакансий

4.1. Твердые растворы ^3He - ^4He

Полученные температурные зависимости $P(T)$ для растворов разных концентраций обрабатывались в рамках описанной выше модели с использованием формул (1), (2) и (5). Вклады от фононной и вакансионной подсистем показаны на рис. 2. Как видно из графиков, вакансионный вклад может становиться доминирующим при более высоких температурах.

Значения параметров Q_V , Θ_D и P_0 , полученные в результате обработки, приведены в табл. 1.

Отметим имеющийся разброс в значениях Q_V и Θ_D , который, вероятно, связан с узостью измеренного температурного интервала и его заметной удаленностью от $T = 0$. Это приводит к заметной ошибке в P_0 , что, в свою очередь, сильно влияет на значения Q_V и Θ_D . Поэтому более надежные значения этих параметров для образцов с близкими концентрациями были получены усреднением и приведены в табл. 2, где в ка-

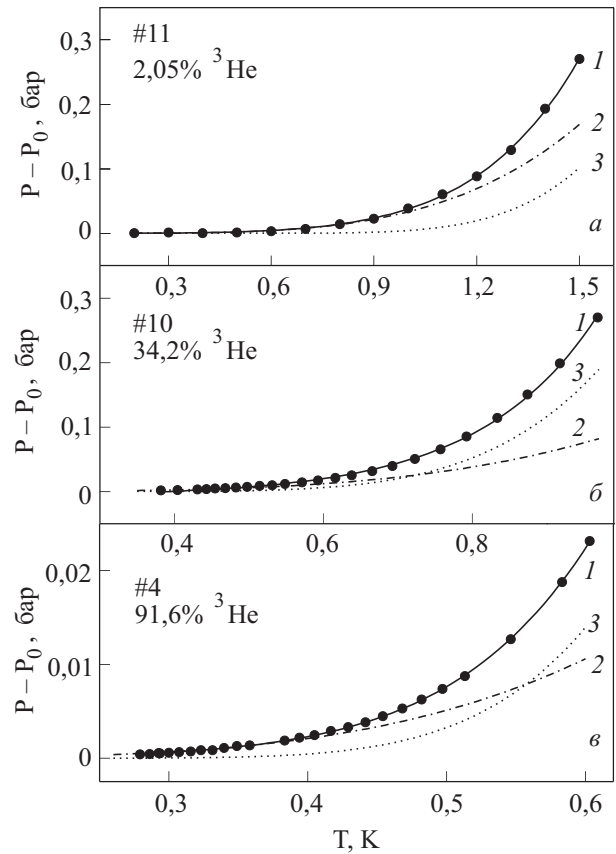


Рис. 2. Температурная зависимость изменения давления в твердых растворах ^3He - ^4He с концентрацией ^3He , %: 2,05 (а), 34,2 (б) и 91,6 (в). 1 — расчет по формулам (1), (2) и (5), 2 — фононный вклад, 3 — вакансионный вклад.

честве ошибки указаны полученные при усреднении среднеквадратичные отклонения. Эти данные относятся к ОЦК фазе растворов.

Таблица 1. Основные параметры исследованных кристаллов гелия

№	V , см ³ /моль	$x(^3\text{He})$, %	Фаза	P_0 , бар	T , мК	Θ_D , К	Q_V , К
1	24,2	96,80	ОЦК	32,80805	252–466	23,17	2,35
2	24,2	96,80	ОЦК	32,80528	295–468	19,26	2,39
3	24,3	91,60	ОЦК	30,58880	284–587	19,20	2,32
4	24,3	91,60	ОЦК	30,63060	279–603	18,03	2,50
5	24,2	90,58	ОЦК	31,99265	294–682	21,30	2,55
6	24,2	90,58	ОЦК	31,90750	295–616	18,75	2,60
7	24,2	90,67	ОЦК	31,99270	295–640	17,25	2,60
8	24,2	90,67	ОЦК	31,99120	294–708	16,40	2,71
9	24,2	90,67	ОЦК	31,99290	295–709	16,90	2,71
10	22,0	34,20	ОЦК	29,89720	382–969	17,30	2,83
11	20,54	2,05	ГПУ	31,68370	200–1600	24,88	5,33
12	20,23	0	ГПУ	37,08500	100–1700	28,38	6,68

Таблица 2. Средние значения параметров Q_V и Θ_D для концентрированных растворов ^3He в ^4He с близкими молярными объемами

Молярный объем V , см ³ /моль	Концентрация x , % ^3He	Температура Дебая Θ_D , К	Энергия активации вакансий Q_V , К
24,2	96,8	20,7±2,0	2,41±0,08
24,3	91,6	18,6±0,6	2,37±0,02
24,2	90,7	18,2±0,9	2,63±0,03

ГПУ фазу растворов исследовали в эксперименте №11 для слабого раствора с концентрацией 2,05% ^3He . Значения Q_V и Θ_D , полученные для концентрированных и слабого растворов ^3He в ^4He в исследованной области молярных объемов, согласуются между

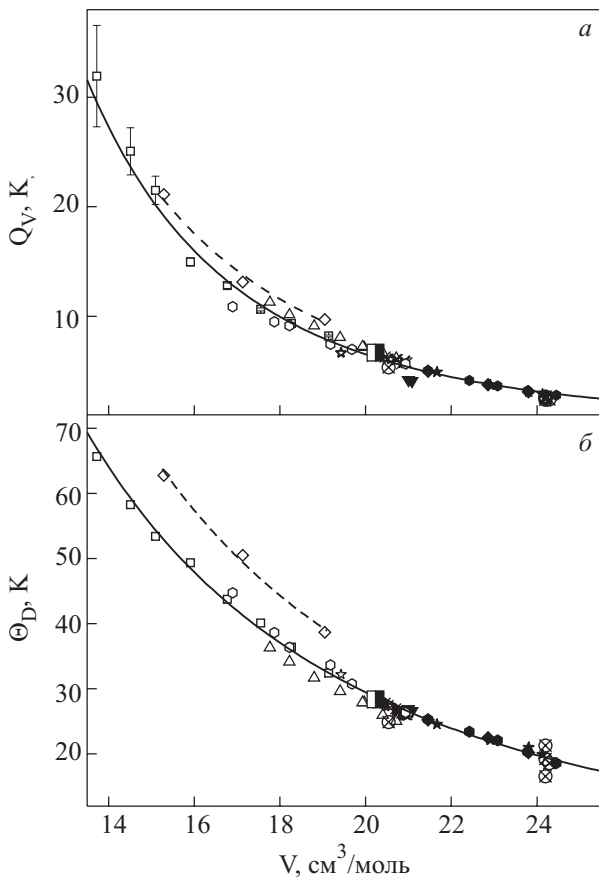


Рис. 3. Зависимость энергии активации вакансий Q_V (а) и температуры Дебая Θ_D (б) от молярного объема твердого гелия. Данные настоящей работы для ^4He (■), для растворов ^3He - ^4He (⊗). Результаты обработки литературных данных для ^4He (ГПУ): [15] (□), [35] (○), [14] (☆), [18] (△); ^4He (ОЦК): [19] (▼); ^3He (ГПУ): [2] (◇); ^3He (ОЦК): [2] (◆), [3] (●), [14] (★), [16] (×). Сплошная линия проведена по методу наименьших квадратов для ОЦК фазы ^3He и ГПУ ^4He ; пунктирная линия — для ГПУ фазы ^3He .

собой, что наглядно показано на рис. 3. Единственная заметно выпадающая точка относится к раствору с концентрацией 34,2% ^3He . Возможно, в этом случае в связи с близостью к области фазового расслоения нужно учитывать также и дополнительный вклад в давление, обусловленный флуктуациями концентрации вблизи фазового перехода [13].

В связи с тем, что концентрация раствора мало влияет на значения параметров Q_V и Θ_D при одинаковых молярных объемах (см. рис. 3), целесообразно сопоставить полученные результаты с имеющимися данными для термодинамических свойств чистых твердых изотопов.

4.2. Сравнение с экспериментами в ^4He и ^3He

Для ОЦК фазы ^3He проанализированы наиболее корректные измерения теплоемкости [2,3,14]. В рамках выбранной модели температурная зависимость теплоемкости может быть записана в виде

$$C = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + R \left(\frac{T}{Q_V} + 6 \frac{T^2}{Q_V^2} + 12 \frac{T^3}{Q_V^3} \right) \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right], \quad (6)$$

где первый и второй члены соответствуют фоновому и вакансионному вкладу в теплоемкость. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показано на рис. 4, полученные в результате обработки значения Q_V и Θ_D для ^3He при разных молярных объемах приведены на рис. 3.

Подчеркнем, что найденные значения Q_V и Θ_D хорошо согласуются с результатами анализа, проведенного в [4] при обработке данных [3] и учитывающего вакансии, как широкозонные возбуждения. Если же для учета вакансионного вклада использовать формулы, соответствующие узкозонным квазичастицам, как

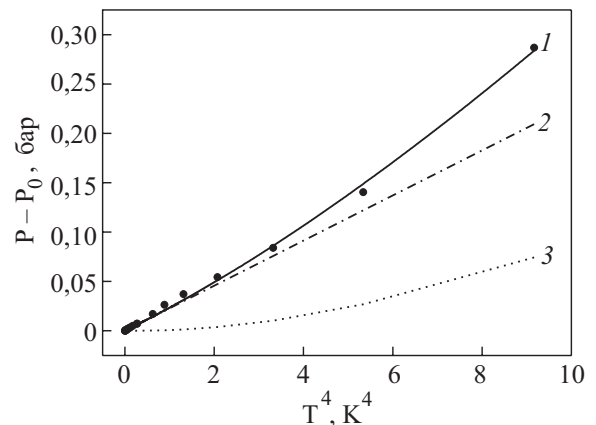


Рис. 4. Температурная зависимость избыточного давления $(P - P_0)$ ГПУ ^4He при $V = 20, 23$ см³/моль (●). 1 — расчет по формуле (1), (2) и (5), 2 и 3 — фоновый и вакансионный вклады.

это было сделано в [2], то полученные значения Q_V почти в 2 раза превосходят результаты данного анализа.

Что же касается ГПУ фазы ^3He , то теплоемкость также была измерена в [2]. Обработка этих данных показала, что в ГПУ фазе вакансионный вклад заметно ниже, чем в ОЦК фазе, и его удалось определить только для трех наибольших молярных объемов. Полученные при этом значения Q_V и Θ_D также показаны на рис. 3. Как видно на графике, при одинаковом молярном объеме Q_V для ГПУ ^3He лежат на 6–8% выше (пунктирная линия на рис. 3,а), чем для ГПУ ^4He , а для Θ_D это превышение составляет почти 20% (пунктирная линия на рис. 3,б). Аналогичная ситуация наблюдается и для значений Q_V для ОЦК фазы ^4He и ^3He : здесь энергия активации вакансий в ^4He примерно на 30% ниже, чем в ^3He . Различие энергии образования вакансий для разных изотопов гелия (при одинаковом молярном объеме для одной и той же фазы) обусловлено влиянием двух конкурирующих факторов — массы атома, что приводит к большей амплитуде нулевых колебаний в ^3He и облегчает образование вакансий, и величиной давления, которое для ^3He намного выше, чем для ^4He , что затрудняет образование вакансий. Второй фактор является доминирующим.

Для анализа ситуации в чистом ^4He в работе были проведены специальные прецизионные измерения температурной зависимости давления $P(T)$. Результаты этих измерений приведены на рис. 4 для одного из исследованных кристаллов, который для улучшения качества подвергался специальной термообработке. Полученные данные представлены в координатах $P(T^4)$, в которых фононный вклад в давление дает линейную зависимость. В этом случае полученные в результате обработки по формулам (1), (2), (5) значения Q_V и Θ_D также хорошо укладываются на единые зависимости (рис. 3). Отметим, что для выращенных кристаллов ^4He плохого качества, не подвергнутых термообработке, не удавалось описать полученные данные в рамках рассматриваемой модели.

В работе проанализированы имеющиеся данные о теплоемкости [14–17] и о производной $\partial P / \partial T$ [18]. В первом случае для анализа использовали формулу (6), а во втором случае следующее выражение:

$$\frac{\partial P(T)}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} \frac{\gamma_\Theta}{V} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + \frac{\gamma_Q}{V} R \left(\frac{T}{Q_V} + 6 \frac{T^2}{Q_V^2} + 12 \frac{T^3}{Q_V^3} \right) \exp \left[-\frac{Q_V}{T} \right], \quad (7)$$

где γ_Θ и γ_Q — соответствующие параметры Грюнрайна.

Для ^4He практически все имеющиеся данные относятся к ГПУ фазе, поскольку, как известно, ОЦК фаза существует лишь в очень узкой области температур и давлений, что затрудняет надежную обработку. Фактически имеется лишь одна работа [19], в которой приведены пригодные для обработки данные о теплоемкости ОЦК ^4He . Полученные в результате обработки значения Q_V и Θ_D представлены на рис. 3 (значками \blacktriangledown). Видно, что энергия активации вакансий у ОЦК фазы ^4He примерно на 20% меньше, чем у ОЦК фазы ^3He при тех же молярных объемах; значения температуры Дебая в ОЦК фазе обоих изотопов гелия практически совпадают (26,9 К при $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$).

4.3. Сравнение с данными других работ

При сравнении найденных значений Q_V и Θ_D с данными других работ прежде всего следует иметь в виду, что в большинстве случаев их отличие от известных в литературе совершенно естественно, поскольку обусловлено либо различием в способе обработки, либо физическими причинами. Последнее проявляется особенно отчетливо при анализе энергии активации вакансий.

В литературе довольно много данных об энергии активации вакансий (см., например, [20]). Однако большая часть их получена при анализе данных о кинетических свойствах: диффузии, ЯМР релаксации, подвижности ионов. Энергия активации, определяющая эти свойства, может существенно отличаться от энергии образования вакансий, которая находится из термодинамических величин. Исключением являются только рентгеновские измерения Симмонса с сотрудниками [21–23], в которых наиболее прямым путем получены данные о концентрации вакансий, а также измерения температурной зависимости давления в кристаллах ^3He при больших молярных объемах Иваса и Сузуки [24,25]. Результаты этих работ представлены на рис. 5,а: для ОЦК фазы ^3He [21] обозначены (\star), ГПУ ^4He [22] (\star), они получены при обработке экспериментальных данных о концентрации вакансий простой экспоненциальной зависимостью:

$$x_V = \exp \left(-\frac{Q_V}{T} \right) \quad (8)$$

и лежат существенно выше наших данных. Однако, если для определения Q_V по найденным в [21,22] данным x_V воспользоваться соотношением (4), то получатся значения (для ОЦК ^3He (\blacklozenge) и для ГПУ ^4He (\blacklozenge)) хорошо совпадающие с нашими. Такой же пересчет для единственного измерения в ГПУ ^3He (\boxplus) также привел к совпадению с нашими данными (\oplus).

Аналогичная ситуация имеет место и для данных Иваса и Сузуки [24,25]. Для обработки экспериментальных зависимостей $P(T)$ авторы использовали мо-

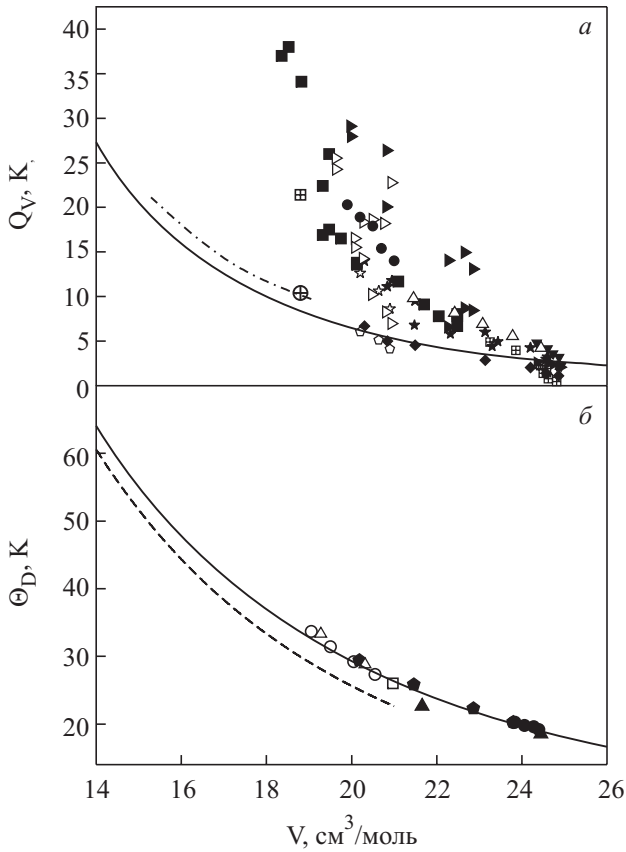


Рис. 5. Зависимость энергии активации вакансий (а) и температуры Дебая (б) от молярного объема: сплошные линии — аппроксимации результатов для ОЦК ${}^3\text{He}$ и ГПУ ${}^4\text{He}$, полученных в настоящей работе. Энергия активации вакансий: ОЦК ${}^3\text{He}$ — данные работы [36] (рентгеновские измерения) (\star) и пересчитанные согласно (4) (\blacklozenge); ОЦК ${}^3\text{He}$ [25] (измерения давления) (\blacktriangledown) и пересчитанные согласно (5) (\blacktriangleright); ГПУ ${}^4\text{He}$ [22] (рентгеновские измерения) (\star) и пересчитанные согласно (4) (\square); ГПУ ${}^3\text{He}$ [36] (рентгеновские измерения) (\boxplus), пересчитанные согласно (4) (\oplus); аппроксимация результатов для ГПУ ${}^3\text{He}$, полученных в данной работе (— · —). Температура Дебая: ОЦК ${}^3\text{He}$ [27] (\blacktriangle) и [29] (\bullet); ГПУ ${}^4\text{He}$ (значения, найденные из упругих постоянных) [26] (\triangle), [28] (\square), [31] (\circ); ОЦК ${}^3\text{He}$ — результаты теоретического расчета [30] (\blacklozenge); данные [7] (измерение давления) (---).

дель узкозонных вакансий и получили значения Q_V , лежащие заметно выше нашей кривой. Однако, если по найденным в [24,25] параметрам восстановить зависимости $P(T)$ и обработать их по нашей схеме, то получатся величины гораздо лучше совпадающие с нашими (см. рис. 5,а).

Заметим, что в работах [24,25] для получения хорошего описания экспериментальных данных авторами пришлось ввести отрицательную энтропию образования вакансий S . К аналогичному выводу они пришли, обрабатывая результаты Грейвола [3] для теплоемкос-

ти. Причем в последнем случае обнаружилось, что значения S зависели от интервала температур, в котором проводилась обработка, возрастая по абсолютной величине при более низких температурах. Наличие отрицательных S означает появление в выражениях типа (8) предэкспоненциального множителя, меньшего единицы. Именно такие множители имеются в использованных нами соотношениях (5) и (6) и их изменение с температурой вполне соответствует найденному в [24,25] поведению S . Отмеченные факты можно рассматривать как дополнительные свидетельства адекватности проведенной нами обработки.

Для ОЦК ${}^3\text{He}$ наши значения Θ_D , как уже отмечалось выше, практически совпадают с данными Грейвола [3], а для ГПУ ${}^3\text{He}$ результаты близки только при максимальных молярных объемах, а при $V = 15,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ различие составляет 8%.

Ситуацию в ГПУ ${}^4\text{He}$ можно проиллюстрировать сравнением с результатами работы [7], в которой не учитывался вклад вакансий (штриховая линия, рис. 5,б). Значения Θ_D в этом случае отличаются на $\sim 3 \text{ K}$ ($\sim 10\%$) при $V \approx 20 \text{ см}^3/\text{моль}$. В ОЦК ${}^4\text{He}$ из-за узости интервала существования фазы обработка данных не очень надежна, и результат различных работ заметно отличаются (см., например, [17]); можно лишь отметить, что наши значения на несколько градусов К выше. Еще раз подчеркнем, что для ${}^4\text{He}$ отличие наших значений Θ_D от приведенных в литературе и полученных без учета роли вакансий совершенно естественно.

Более показательным является сравнение полученных значений Θ_D с дебаевскими температурами, найденными из упругих постоянных кристаллов гелия при достаточно низких температурах, когда концентрация вакансий пренебрежимо мала. Такие данные, полученные в работах [26–31] на основании измерений скорости звука в монокристаллах при различных их ориентациях, представлены точками на рис. 5,б. Для ГПУ ${}^4\text{He}$ данные восстановлены из графиков в работах [26,28,31], для ОЦК ${}^3\text{He}$ данные для двух молярных объемов (24,45 и 21,66 $\text{см}^3/\text{моль}$) приведены в работе [27], а остальные рассчитаны с использованием таблиц Де-Лоней [32] по значениям упругих констант, приведенных в обзоре [29]. Видно, что почти все точки в пределах погрешности совпадают с найденной нами зависимостью, что можно рассматривать как весомый аргумент в пользу адекватности использованного нами подхода. По поводу единственной заметно выпадающей точки при $V = 21,66 \text{ см}^3/\text{моль}$ можно отметить, что она характеризуется максимальной погрешностью (в [27] для нее приведено значение $\Theta_D = 22,6_{-1,7}^{+1,4} \text{ K}$). На рис. 5,б приведены также данные теоретического расчета дебаевских температур при

$T = 0$ Хорнера [30], которые также хорошо совпадают с нашей зависимостью.

Тот факт, что найденные нами значения Θ_D совпадают с дебаевскими температурами из упругих констант вплоть до $T/\Theta_D \geq 0,1$, может означать, что в кристаллах гелия, несмотря на большую ангармоничность, закон $C_{ph} \sim T^3$ выполняется до более высоких температур.

5. Дискуссия

Из данных, приведенных на рис. 3, следует довольно неожиданный результат — температура Дебая и энергия активации вакансий имеет универсальную зависимость от молярного объема для ОЦК ^3He и ГПУ ^4He . Этот результат получается, если имеющиеся термодинамические данные обрабатывать с единых позиций дебаевской модели для фононов и модели широкозонных вакансий. Хотя адекватное теоретическое объяснение универсальности пока отсутствует, полученные зависимости будут полезны для различных интерполяций термодинамических свойств твердого гелия.

Возможность единого подхода при описании термодинамических свойств обоих твердых изотопов и их растворов показывает, что игнорирование вакансий при анализе данных о теплоемкости [14–16] и о давлении ^4He [7,18] не оправдано. Справедливость такой точки зрения подтверждается также обработкой данных о теплоемкости ^4He и ^3He на кривой плавления [2,3,14,15]. Проведенный расчет показал, что удельные вклады вакансионной теплоемкости как для ^3He , так и для ^4He дают единую зависимость от молярного объема на кривой плавления. С ростом молярного объема от 14 до 24 $\text{см}^3/\text{моль}$ удельный вклад

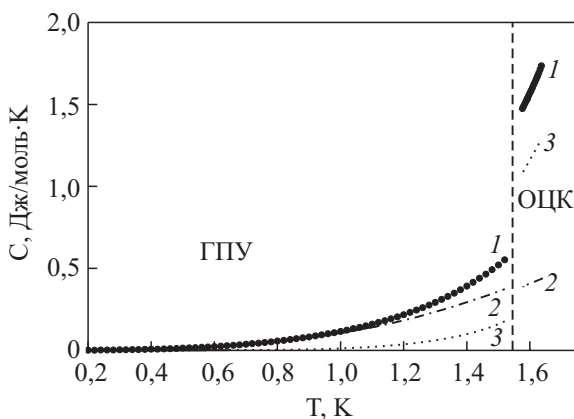


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости ^4He в ОЦК фазе [19] и ГПУ фазе [16] при молярных объемах 21,0 $\text{см}^3/\text{моль}$ и 20,846 $\text{см}^3/\text{моль}$. 1 — экспериментальные точки (●), 2 — фононный вклад (— · —), 3 — вакансионный вклад (---).

вакансий монотонно возрастает от 5 до 65%. По-видимому, это связано с тем, что при этом кристалл становится более рыхлым и на образование вакансий требуется меньше энергии.

На рис. 6 приведен еще один любопытный результат, связанный со сравнением поведения фононного и вакансионного вклада в теплоемкость для ГПУ и ОЦК фаз ^4He при близких молярных объемах. На графиках видно резкое увеличение (скачком) вклада вакансий при переходе от ГПУ к ОЦК фазе. Несмотря на отмеченную выше невысокую степень надежности данных для ОЦК фазы из-за узости температурного интервала, сам эффект не вызывает сомнений. Отметим, что он коррелирует с результатами измерений вакансионной диффузии при ОЦК–ГПУ переходе [33,34] в слабых твердых растворах ^3He в ^4He .

На рис. 3 представлены зависимости $\Theta_D(V)$ и $Q_V(V)$, откуда были получены сведения о параметрах Грюнайзена, которые приведены в табл. 3. Для обеих фаз ОЦК ^3He и ГПУ ^4He полученные зависимости энергии активации вакансий и температуры Дебая от молярного объема имеют вид

$$\lg Q_V = 6,036 - 4,01_3 \lg V, \quad (9)$$

$$\lg \Theta_D = 4,30 - 2,17_8 \lg V \quad (10)$$

(V — в $\text{см}^3/\text{моль}$; Θ_D и Q_V — в К).

Для ГПУ ^3He :

$$\lg Q_V = 5,513 - 3,54_5 \lg V, \quad (11)$$

$$\lg \Theta_D = 4,403 - 2,19_6 \lg V. \quad (12)$$

Таблица 3. Параметры Грюнайзена для твердого гелия

ОЦК ^3He , ГПУ ^4He		ГПУ ^3He	
$\gamma_\Theta \equiv -\frac{\partial \lg \Theta}{\partial \lg V}$	$\gamma_Q \equiv -\frac{\partial \lg Q_V}{\partial \lg V}$	γ_Θ	γ_Q
2,178	4,013	2,196	3,545

Параметр Грюнайзена γ_Θ ранее получен для ГПУ ^4He [7] при полном пренебрежении вкладов вакансий. При этом была получена заметная зависимость величины γ_Θ от молярного объема: от $\gamma_\Theta = 2,244$ при $V = 13 \text{ см}^3/\text{моль}$ до $\gamma_\Theta = 2,572$ при $V = 21 \text{ см}^3/\text{моль}$. Подобная зависимость отмечена и в других работах [14,18]. При малых V значение γ_Θ практически совпадает с найденным в настоящей работе (табл. 3), а с ростом V по мере увеличения вклада вакансий различие, естественно, увеличивается.

Заметим, что для наших данных связь между Q_V и Θ_D довольно близка к найденной в [3] квадратичной зависимости (рис. 7)

$$Q_V = 0,0141 \Theta_D^{1,84}. \quad (13)$$

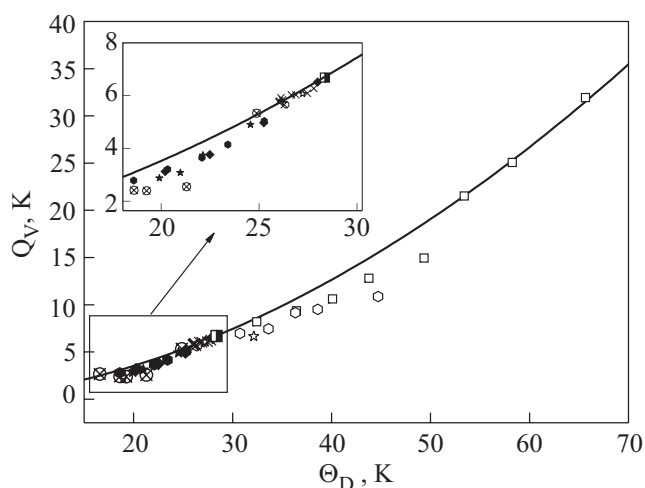


Рис. 7. Зависимость энергии активации вакансий Q_V от температуры Дебая Θ_D , полученная в результате нашей обработки экспериментальных данных о теплоемкости для ОЦК ^3He и ГПУ ^4He . Сплошная линия — результат аппроксимации полученных данных согласно (13), обозначения соответствуют рис. 3.

6. Заключение

В результате проведенных измерений $P(T)$ и комплексной обработки полученных и литературных данных о различных термодинамических свойствах твердого гелия выделены вклады фононов и вакансий, что позволило установить универсальные зависимости температуры Дебая и энергии активации вакансий от молярного объема кристаллов. Для растворов ^3He – ^4He значения температуры Дебая получены впервые. Проведенный анализ показал важность вклада вакансий в термодинамику твердого гелия и позволил количественно описать эксперимент без предположения о температурной зависимости температуры Дебая. Показано, что удельный вклад вакансий растет с увеличением молярного объема, а при фазовом переходе ГПУ–ОЦК в ^4He этот вклад увеличивается скачком из-за меньшей энергии активации вакансий в более рыхлой ОЦК фазе. Именно это обстоятельство приводит к наблюдаемому в эксперименте скачку теплоемкости при ГПУ–ОЦК переходе.

Работа была частично поддержана Государственным фондом Украины по фундаментальным исследованиям (проект 02.07.00391, договор Ф7.286–2001), грантом Президента Украины для поддержки научных исследований молодых ученых (GP/F13/0037), а также грантом CRDF (UKP2–2853-КК-07).

1. H.A. Reich, *Phys. Rev.* **129**, 630 (1963).
2. H.H. Sample and C.A. Swenson, *Phys. Rev.* **158**, 188 (1967).
3. D.S. Greywall, *Phys. Rev.* **B15**, 2604 (1977).

4. M.E.R. Bernier and J.H. Hetherington, *Phys. Rev.* **B39**, 11285 (1989).
5. J.H. Hetherington, *Phys. Rev.* **176**, 231 (1968).
6. А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
7. A. Driessen, E. van der Poll, and I.F. Silvera, *Phys. Rev.* **B33**, 3269 (1986).
8. Н.Е. Дюмин, Н.В. Зуев, В.В. Бойко, В.Н. Григорьев, *ФНТ* **19**, 980 (1993).
9. P. Remeijer, S.C. Steel, R. Jochemsen, G. Frossati, and J.M. Goodkind, *ФНТ* **23**, 586 (1997).
10. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Ю.А. Токарь, *ФНТ* **25**, 796 (1999).
11. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, *ФНТ* **26**, 1175 (2000).
12. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, А.В. Полев, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **31**, 43 (2005).
13. Т.Н. Андцыгина, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, К.А. Чишко, *ФНТ* **31**, 1395 (2005).
14. S.H. Castles and E.D. Adams, *J. Low Temp. Phys.* **19**, 397 (1975).
15. G. Ahlers, *Phys. Rev.* **A2**, 1505 (1970).
16. W.R. Gardner, J.K. Hoffer, and N.E. Phillips, *Phys. Rev.* **A7**, 1029 (1973).
17. D.S. Greywall, *Phys. Rev.* **B13**, 1056 (1976).
18. J.F. Jarvis, D. Ramm, and H. Meyer, *Phys. Rev.* **170**, 320 (1968).
19. J.K. Hoffer, W.R. Gardner, C.G. Waterfield, and N.E. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 63 (1976).
20. В.Б. Ефимов, Л.П. Межов-Деглин, *ФНТ* **4**, 857 (1978).
21. B.A. Fraass and R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **B37**, 5058 (1988).
22. B.A. Fraass, P.R. Granfors, and R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **B39**, 124 (1989).
23. P.R. Granfors, B.A. Fraass, and R.O. Simmons, *J. Low Temp. Phys.* **67**, 353 (1987).
24. I. Iwasa and H. Suzuki, *J. Low Temp. Phys.* **62**, 1 (1986).
25. I. Iwasa, *J. Low Temp. Phys.* **56**, 1635 (1987).
26. J.P. Frank and R. Wanner, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 345 (1970).
27. D.S. Greywall, *Phys. Rev.* **B11**, 1070 (1975).
28. R.H. Crepeau, O. Heybey, D.M. Lee, and S.A. Strauss, *Phys. Rev.* **A3**, 1162 (1971).
29. S. Trickey, W. Kirk, and E. Adams, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 668 (1972).
30. H. Horner, *J. Low Temp. Phys.* **8**, 511 (1972).
31. D.S. Greywall, *Phys. Rev.* **B16**, 5127 (1977).
32. G. Ahlers, in: *Phys. Acoust.*, Academic Press (1965), v. 3, part B.
33. Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 531 (2001).
34. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, *ЖЭТФ* **64**, 608 (1973).
35. D.O. Edwards and R.C. Pandorf, *Phys. Rev.* **140**, 816 (1965).
36. S.M. Heald, D.R. Baer, and R.O. Simmons, *Phys. Rev.* **B30**, 2531 (1984).

Contributions of phonon and vacancy excitations to thermodynamic properties of solid helium

Ye.O. Vekhov, V.N. Grigor'ev, V.A. Maidanov, N.P. Mikhin, V.Yu. Rubanskiy, S.P. Rubets, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, Ye.V. Syrnikov, and V.A. Tikhii

Precise measurements of the temperature dependence of pressure were carried out on high quality crystals of ^4He and ^3He - ^4He solutions grown under constant volume conditions. The phonon and vacancy contributions to pressure were estimated within Debye's model of phonons and the model of wide band vacancies. The other available thermodynamic data were analyzed for pure solid helium

isotopes and their solutions using this approach. The Debye temperatures and vacancy activation energies have been obtained and the universal molar volume dependence of these parameters has been found for ^3He , ^4He and ^3He - ^4He solutions. The corresponding Grüneisen parameters have been obtained, which appear to be independent of the molar volume.

PACS: **67.80.-s** Solid helium and related quantum crystals;
67.57.Bc Thermodynamic properties;
67.80.Cx Structure, lattice dynamics, and sound propagation.

Keywords: solid helium, solid solutions ^3He - ^4He , phonons, vacancies, Debye temperature, vacancy activation energy, Grüneisen parameter.