

## Нанокластеры атомов $^4\text{He}$ вокруг вакансий в твердых растворах $^4\text{He}$ в $^3\text{He}$

А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев,  
Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников

*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 ноября 2002 г.

Проведены прецизионные измерения давления в твердых растворах  $^4\text{He}$  в  $^3\text{He}$  при циклировании температуры в пределах области расслоения. Обнаружено, что в результате такого циклирования разность давлений  $\Delta P$  при минимальной ( $\approx 100$  мК) и максимальной ( $\approx 200$  мК) температурах уменьшается приблизительно в 3 раза и в дальнейшем сохраняется в течение длительного времени. Восстановление исходных значений  $\Delta P$  и давления  $P_0$  в однородном твердом растворе  $^4\text{He}$ - $^3\text{He}$  происходит только после отогрева образца до температуры, существенно превышающей температуру расслоения. Полученные данные объяснены в рамках гипотезы о возникновении в этих условиях кластеров чистого  $^4\text{He}$  вокруг квазиравновесных вакансий. Проведен термодинамический расчет таких кластеров, результаты которого дали возможность количественно объяснить найденные особенности. В результате сравнения расчета с экспериментом определена концентрация кластеров, равная  $8 \cdot 10^{-5}$ , и их радиус, составляющий 3–4 межатомных расстояний при низких температурах. Получено характерное время установления стационарного состояния в таких условиях и высказано предположение, что оно определяется процессами на границе кластера.

Проведено прецизійні виміри тиску у твердих розчинах  $^4\text{He}$  у  $^3\text{He}$  при циклуванні температури в межах області розшарування. Виявлено, що в результаті такого циклування різниця тисків  $\Delta P$  при мінімальній ( $\approx 100$  мК) і максимальній ( $\approx 200$  мК) температурах зменшується приблизно в 3 рази і надалі зберігається протягом тривалого часу. Відновлення початкових значень  $\Delta P$  і тиску  $P_0$  в однорідному твердому розчині  $^4\text{He}$ - $^3\text{He}$  відбувається тільки після відігріву зразка до температури, що істотно перевищує температуру розшарування. Здобуті дані пояснено в рамках гіпотези про виникнення в цих умовах кластерів чистого  $^4\text{He}$  навколо квазірівноважних вакансій. Проведено термодинамічний розрахунок таких кластерів, результати якого дозволили кількісно пояснити знайдені особливості. У результаті порівняння розрахунку з експериментом визначено концентрацію кластерів, що дорівнює  $8 \cdot 10^{-5}$ , і їхній радіус, що складає 3–4 міжatomних відстаней при низьких температурах. Здобуто характерний час встановлення стаціонарного стану в таких умовах і висловлено припущення, що він обумовлений процесами на границі кластера.

PACS: 67.80.Mg, 67.60.-g

### 1. Введение

Одним из наиболее ярких следствий квантовой природы вакансий в твердом гелии является предсказанное Андреевым в 1976 г. [1] возникновение в кристаллах  $^3\text{He}$  вакансионных поляронов, т.е. образование вокруг вакансий совокупности атомов с одинаковым направлением спинов ядер при температурах, существенно превышающих температуру

ядерного упорядочения. Образование таких поляронов оказывается энергетически выгодным за счет увеличения области локализации вакансии и связанного с этим понижения ее энергии. Размер полярона определяется из условия компенсации энергетического выигрыша энтропийным вкладом ядерных спинов в свободную энергию  $T \ln 2$ . Наличие подобных поляронов должно приводить к заметному изменению вакансионных свойств кристал-

лов  ${}^3\text{He}$  (см., например, [2–4]), и в литературе неоднократно обсуждались различные способы обнаружения предсказанных эффектов [5,6]. Однако до сих пор предпринятые попытки экспериментального обнаружения вакансионных поляронов не привели к однозначным результатам (см., в частности, дискуссию [7,8]).

Несколько позднее Пушкаров [9] обратил внимание на то, что аналогичная ситуация должна наблюдаться в твердых растворах  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ , где по тем же соображениям вокруг вакансии может образоваться кластер чистого  ${}^4\text{He}$ , в пределах которого вакансия делокализуется. В [9] рассчитан радиус такого кластера при учете только энтропийного вклада в свободную энергию. Недавно в наших кратких сообщениях [10,11] описаны неожиданные эффекты, обнаруженные в расслоившемся слабом растворе  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$ , которые удалось объяснить возникновением в этой ситуации вакансионных кластеров  ${}^4\text{He}$ . Было также показано, что при образовании кластера, кроме энтропийного вклада, существенную роль могут играть изменение энергии при переходе атома  ${}^4\text{He}$  из раствора в кластер и поверхностное натяжение на его границе. Однако проведенный в [10] расчет не учитывал изменение концентрации окружающего раствора при образовании кластера и поэтому мог адекватно описывать происходящий процесс только при предельно малой концентрации вакансий.

В настоящей работе описаны более детальные экспериментальные исследования и приведен последовательный самосогласованный расчет системы кластер–матрица в растворах  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$ , пригодный при конечной концентрации вакансий.

## 2. Термодинамический расчет системы вакансионный кластер–матрица

Найдем термодинамический потенциал  $\Phi_1$  слабого раствора  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$  с исходной концентрацией  ${}^4\text{He}$   $y_0$  при температуре  $T_s$ , соответствующей температуре расслоения раствора с концентрацией  ${}^4\text{He}$   $y_s$ , в котором вокруг вакансий с концентрацией  $x_v$  образуются кластеры чистого  ${}^4\text{He}$  радиусом  $r$  (рис. 1). В результате этого концентрация  $y_0$  изменится до значения  $y$ . Сравним его с термодинамическим потенциалом  $\Phi_2$  того же раствора, расслоившегося в соответствии с диаграммой состояния на две фазы с концентрациями  ${}^4\text{He}$  в ОЦК фазе  $y_s^b$  и  ${}^3\text{He}$  в ГПУ фазе  $x_s^h$  (см. рис. 2). Предположим, что вакансии в кристалле расположены равномерно и на каждую из них приходится сфера радиусом  $R$ . Из закона сохранения  ${}^4\text{He}$  следует

$$R^3 y_0 = r^3 + (R^3 - r^3) y. \quad (1)$$

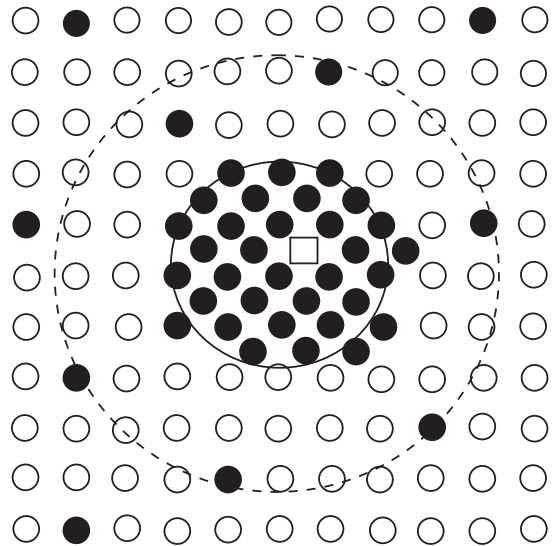


Рис. 1. Модель вакансионного кластера: атомы  ${}^3\text{He}$  (о) и  ${}^4\text{He}$  (•); вакансия (□). Сплошная линия — граница вакансионного кластера радиусом  $r$ , пунктирная линия — граница области радиусом  $R$ , приходящаяся на вакансию.

Рассчитывая термодинамический потенциал (ТП) системы как сумму ТП матрицы в объеме  $(4\pi/3)(R^3 - r^3)$  и ТП образовавшегося кластера, включающего энергию локализации вакансии  $\pi^2 \Delta / r^2$  и поверхностную энергию на границе кластера  $(4\pi \sigma a^2 / k) r^2$ , запишем  $\Phi_1$  в виде

$$\Phi_1 = \frac{4\pi}{3} (R^3 - r^3) [y \mu_4^b(T_s, y) + (1 - y) \mu_3^b(T_s, y)] + \varepsilon_0 + \frac{4\pi}{3} r^3 \mu_4^h(T_s, 1) + \frac{\pi^2 \Delta}{r^2} + \frac{4\pi \sigma a^2}{k} r^2, \quad (2)$$

где  $\mu_{3(4)}^{b(h)}$  — химический потенциал  ${}^3\text{He}$  ( ${}^4\text{He}$ ) в ОЦК (ГПУ) фазе,  $\varepsilon_0$  — энергия дна зоны вакансии,  $\Delta$  — ширина энергетической зоны вакансии,

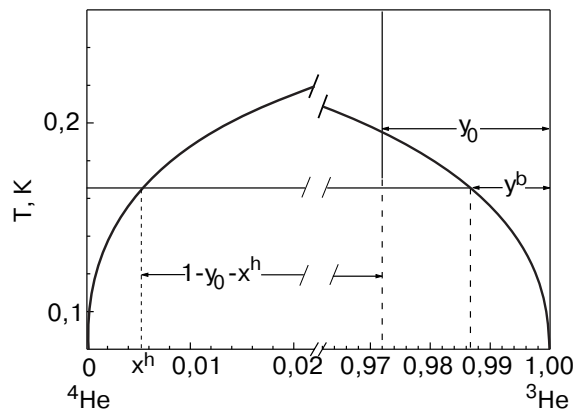


Рис. 2. Фрагменты диаграммы фазового расслоения твердых растворов  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  по данным Эдвардса и Балябара [12],  $P = 33$  бар.

$k$  – постоянная Больцмана,  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе кластера,  $a$  – среднее межатомное расстояние ( $R$  и  $r$  измеряются в единицах  $a$ ).

Для расслоившегося раствора в том же объеме, учитывая, что относительные доли ОЦК и ГПУ фаз задаются правилом рычага (см. рис. 2), имеем

$$\Phi_2 = \frac{4\pi}{3} R^3 \left\{ \frac{1-y_0-x_s^h}{1-y_s-x_s^h} \left[ y_s^b \mu_4^b(T_s, y_s^b) + (1-y_s^b) \mu_3^b(T_s, y_s^b) \right] + \frac{y_0-y_s^b}{1-y_s-x_s^h} \times \left[ x_s^h \mu_3^h(T_s, x_s^h) + (1-x_s^h) \mu_4^h(T_s, x_s^h) \right] \right\}. \quad (3)$$

(В выражении для  $\Phi_2$  можно не учитывать член с поверхностным натяжением. Поскольку размеры обычных включений новой фазы в  $10^2$ – $10^3$  раз больше размеров вакансионных кластеров, поэтому вклад в  $\Phi_2$  в расчете на один атом будет во столько же раз меньше).

Для дальнейшего расчета используем выражения для химических потенциалов из работы Эдвардса и Балибара [12]

$$\mu_3^{b(h)} = \mu_3^{b(h)}(T, 0) + A^{b(h)} y^2 + T \ln(1-y);$$

$$\mu_4^{b(h)} = \mu_4^{b(h)}(T, 1) + A^{b(h)} (1-y)^2 + T \ln y. \quad (4)$$

В [12] найдено, что  $A = A^b = A^h = 0,76$  К, а  $\mu_3^b(T, 0) = \mu_3^h(T, 0) - \delta_3$  и  $\mu_4^b(T, 1) = \mu_4^h(T, 1) + \delta_4$ , где  $\delta_3$  и  $\delta_4$  – известные функции давления. Для  $P = 33$  бар  $\delta_3 \approx 113$  мК,  $\delta_4 \approx 27$  мК. Подставляя (4) в (2) и (3), находим

$$\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = \frac{4\pi}{3} (R^3 - r^3) F(T_s, y) - \frac{4\pi R^3}{3} F(T_s, y_s) + \varepsilon_0 + \frac{\pi^2 \Delta}{r^2} + \frac{4\pi a^2 \sigma}{k} r^2, \quad (5)$$

где

$$F(T_s, y) = Ay(1-y) + \delta_4 y + T_s \times [y \ln y + (1-y) \ln(1-y)].$$

Используя соотношения, полученные в [12] при  $x_s^h; y_s^b \ll 1$ ,

$$T_s = \frac{A(1-2y_s^b) + \delta_4}{\ln \frac{1-y_s^b}{y_s}} = \frac{A(1-2x_s^h) + \delta_3}{\ln \frac{1-x_s^h}{x_s}}, \quad (6)$$

можно показать, что в линейном по концентрации приближении  $F(T_s, y_s) = -T_s y_s$ . Тогда с помощью (1) и (6) получим

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi R^3}{3} \left\{ \frac{1-y_0}{1-y} F(T_s, y) + T_s y_s \right\} + \varepsilon_0 + \frac{\pi^2 \Delta (1-y)^{2/3}}{R^2 (y_0 - y)^{2/3}} + \frac{4\pi \sigma a^2 R^2 (y_0 - y)^{2/3}}{k(1-y)^{2/3}}, \quad (7)$$

или, вводя концентрацию вакансий  $x_v = \frac{3}{4\pi R^3}$ ,

$$\Delta\Phi = \frac{1}{x_v} \left[ \frac{1-y_0}{1-y} F(T_s, y) + T_s y_s \right] + \varepsilon_0 + \left( \frac{4\pi^4}{3} \right)^{2/3} \times \Delta \left[ \frac{x_v(1-y)}{y_0 - y} \right]^{2/3} + \frac{(36\pi)^{1/3}}{k} a^2 \sigma \left[ \frac{y_0 - y}{x_v(1-y)} \right]^{2/3}. \quad (8)$$

Устойчивое состояние системы соответствует минимуму  $\Delta\Phi$ . На рис. 3 представлены зависимости  $\Delta\Phi - \varepsilon_0$  от концентрации  $^4\text{He}$  в матрице при трех различных температурах. Видны отчетливые минимумы, значения концентрации в которых могут быть найдены из уравнения

$$A(1-y)^2 + T_s \ln y + \delta_4 + \frac{2^{7/3}}{3^{5/3}} \pi^{8/3} \Delta \left( x_v \frac{1-y}{y_0 - y} \right)^{5/3} - \left( \frac{32\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{a^2 \sigma}{k} \left[ \frac{(1-y)x_v}{y_0 - y} \right]^{1/3} = 0, \quad (9)$$

полученного из условия  $(\partial\Delta\Phi/\partial y) = 0$ . Уравнение (9) определяет концентрацию матрицы после фор-

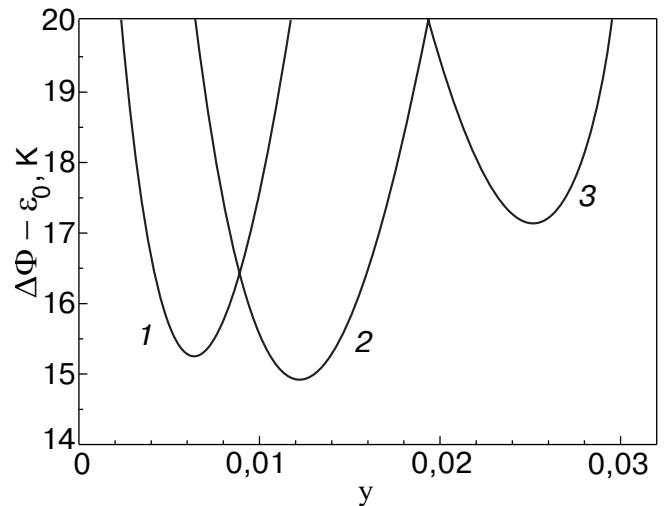


Рис. 3. Зависимость величины  $\Delta\Phi - \varepsilon_0$  от концентрации  $^4\text{He}$  в матрице  $y$  после образования вакансионного кластера в исходном растворе при  $y_0 = 3,2\%$ ,  $x_v = 10^{-4}$  и различных  $T$ , мК: 150 (1); 170 (2); 200 (3).

мирования равновесного (или квазиравновесного) вакансионного кластера. Для его решения необходимо знать входящие в него параметры. При этом можно считать, что  $T_s$ ,  $y_s$ ,  $y_0$  и  $a$  задаются условиями эксперимента, а  $\Delta$ ,  $\sigma$  и  $x_v$  необходимо определять независимо или находить из сравнения с результатами эксперимента.

### 3. Поведение давления в двухфазном кристалле растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$

В настоящей работе проведены прецизионные измерения давления в слабых твердых растворах  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$  в условиях фазового расслоения. Кристаллизацию раствора, содержащего в газовой фазе приблизительно 2%  ${}^4\text{He}$ , осуществляли методом блокировки капилляра. Исследуемый образец представлял собой диск диаметром 9 мм и высотой 1,5 мм, находящийся в металлической камере, охлаждаемой с помощью рефрижератора растворения. Дно камеры толщиной 0,7 мм фактически играло роль подвижной пластины емкостного датчика Страти–Адамса. Более подробно техника измерений описана в [13]. Основные измерения проведены в интервале 100–300 мК при давлении 32,8–35,5 бар. Приготовленные образцы гомогенизировали путем циклирования температуры из области однородного раствора (~ 270 мК) до температуры, соответствующей практически полному расслоению (~ 100 мК), до тех пор пока не получали воспроизводимые значения как исходного давления  $P_0$ , так и конечного  $P_f$ . Разность  $\Delta P_0 = P_f - P_0$  использовали для уточнения

концентрации  ${}^4\text{He}$  в образце с помощью формулы Маллина [14]. Некоторые характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

Таблица

Некоторые характеристики исследованных образцов

№ образца	$y_0$	$P_0$ , бар	$V_\mu$ , см <sup>3</sup> /моль	$T_{s0}$ , мК	$T_m$ , мК	$\bar{\tau}$ , с
1	0,028	35,4650	23,89	210	204	1300 ± 300
2	0,032	32,8085	24,20	215	197	750 ± 300
3	0,022	34,825	23,99	198	190	940 ± 200

Примечание:  $y_0$ ,  $P_0$ ,  $V_\mu$  — концентрация, давление и молярный объем однородного раствора;  $T_{s0}$  — температура расслоения исходного раствора;  $T_m$  — максимальная температура при циклировании;  $\bar{\tau}$  — среднее характерное время установления равновесия при ступенчатом охлаждении.

После гомогенизации образцы охлаждали до 100 мК, а затем отогревали до температуры  $T_m$ , несколько меньшей температуры расслоения исходного раствора  $T_{s0}$ , и такой цикл повторяли несколько раз. При этом амплитуда изменения давления  $\Delta P_m = P_f - P_m$  ( $P_i \equiv P(T_i)$ ) сначала уменьшалась, а затем стабилизировалась (см. рис. 4), причем давление при высокой температуре оказывалось больше начального, а при низкой — меньше.

После стабилизации величины  $\Delta P_m$  производили охлаждение малыми ступенями (10–15 мК) от тем-

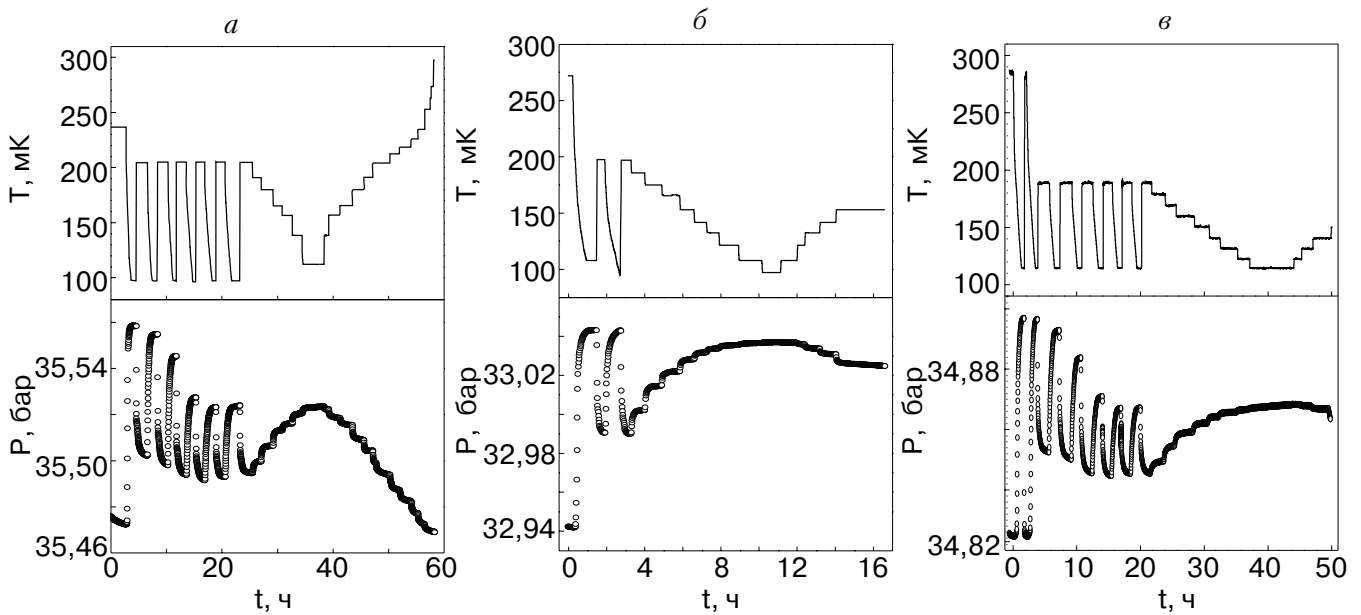


Рис. 4. Зависимость температуры и давления от времени в образцах при циклировании температуры в области фазового расслоения: образец 1 (а); 2 (б); 3 (в).

пературы  $T_m$  до 100–120 мК, а затем такой же ступенчатый отогрев.

На каждой ступени измеряли зависимость давления от времени  $P(t)$  до тех пор, пока давление в образце практически переставало изменяться. Ряд зависимостей  $P(t)$  приведен на рис. 5. Заметим, что равновесные значения  $P(T_f)$ , полученные при охлаждении и отогреве при одинаковых температурах, отличались не более чем на  $5 \cdot 10^{-3}$  бар. Интересной особенностью этих данных было то, что для каждой ступени зависимость  $P_k(t)$  при охлаждении в пределах ошибок измерений всегда могла быть описана одной экспонентой вида

$$P_k(t) - P_{fk} = (P_{ik} - P_{fk}) e^{-t/\tau_k}, \quad (10)$$

( $P_{ik}$  и  $P_{fk}$  — начальное и конечное давление для  $k$ -ой ступени), в то время как при отогреве для этого приходилось использовать, как правило, две экспоненты с заметно различающимися значениями  $\tau_k$ . Различие зависимостей  $P(t)$  при нагреве и охлаждении иллюстрирует рис. 5, в. Отчетливо видна нелинейность зависимости  $\ln[(P - P_f)/(P_f - P_i)]$  от времени при отогреве (рис. 5, в), свидетельствующая о невозможности описания этих данных одной экспонентой. Следует отметить также, что для восстановления в образце исходного давления  $P_0$  его необходимо было нагреть до температуры, существенно превышающей  $T_{s0}$ .

#### 4. Образование вакансионных кластеров и их свойства

Все отмеченные особенности могут быть объяснены в рамках гипотезы о возникновении в процессе отогрева под влиянием резкого уменьшения давления квазиравновесных вакансий, вокруг которых в соответствии с предположением Пушкарова [9] формируются кластеры чистого  $^4\text{He}$ . Образование таких кластеров приводит к обеднению окружающего раствора, вследствие чего при высокой температуре обычные включения фазы, богатой  $^4\text{He}$ , оказываются пересыщенными и начинают растворяться. В результате после нескольких циклов изменения температуры в кристалле остаются только вакансионные кластеры, находящиеся в матрице раствора с квазиравновесной концентрацией  $y$ , задаваемой уравнением (9). Вакансионные кластеры являются довольно устойчивыми, их исчезновение обусловлено либо уходом вакансий, либо приближением их радиуса к межатомному расстоянию, что напрямую не связано с расслоением и вполне может реализоваться при  $T > T_{s0}$ .

Результаты измерений при ступенчатом изменении температуры обеспечивают возможность количествен-

ного подтверждения этой гипотезы. В рассматриваемом предположении найдем связь непосредственно

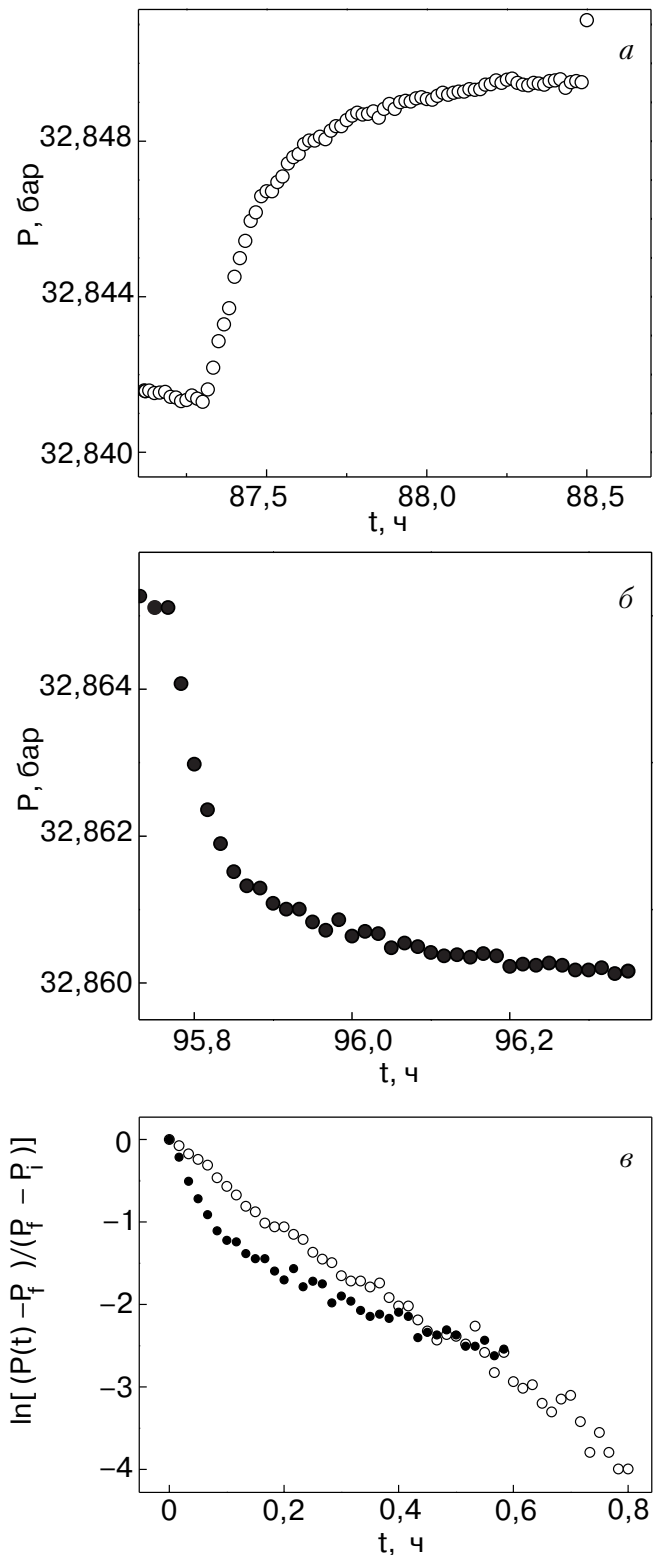


Рис. 5. Зависимость давления от времени при ступенчатом охлаждении  $T_i = 204$  мК,  $T_f = 195$  мК (а) и нагреве  $T_i = 165$  мК,  $T_f = 175$  мК (б). Зависимость величины  $\ln[(P(t) - P_f)/(P_f - P_i)]$  от времени для тех же ступенек: охлаждение (о), нагрев (•) (в).



измеренной в экспериментах зависимости  $P(T)$  с размером кластеров и их концентрацией. Согласно формуле Маллина [14] изменение давления в слабом растворе при изменении концентрации примеси от  $y_i$  до  $y_f$

$$P(y_f) - P(y_i) = \frac{0,4}{\beta V_\mu} (y_i - y_f), \quad (11)$$

где  $\beta$  — сжимаемость раствора, а  $V_\mu$  — его молярный объем ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ). При сравнении с экспериментом необходимо также учесть непосредственный вклад вакансий в давление  $P_v(x_v) = x_v/\beta$ , или в расчете на одну частицу можно записать (при  $V_\mu \approx 24 \text{ см}^3/\text{моль}$ )  $P_v(x) \approx 60 P_y(x)$  ( $P_y(x) = 0,4x/\beta V_\mu$ ). С учетом этого получим

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = 1 - \frac{y}{y_0} + \frac{60x_v}{y_0}. \quad (12)$$

Решая уравнение (9) при различных  $x_v$ , можно подбирать значения  $y$  и  $x_v$ , позволяющие наилучшим образом описать полученные экспериментальные результаты.

В полной мере указанную процедуру удалось реализовать только для наиболее тщательно исследованного образца 2. На рис. 6 представлено сравнение экспериментальных и расчетных значений, свидетельствующее о достаточно хорошем соответствии результатов. Заметное превышение расчетных значений при температурах больше  $T_{30}$  можно, по-видимому, связать с повышением вероятности исчезновения вакансий и связанным с этим наруше-

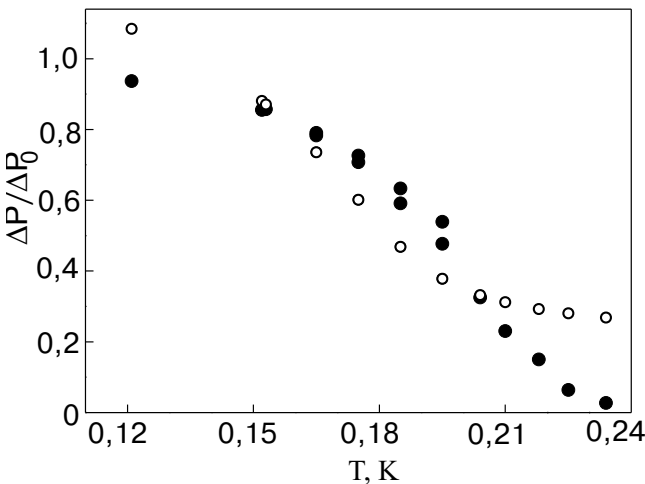


Рис. 6. Сравнение экспериментальных и расчетных значений  $\Delta P/\Delta P_0$  для образца 2: эксперимент (●), расчет (○).

нием условия  $x_v = \text{const}$ . При расчете в уравнении (9) использовали значения  $\Delta = 4 \text{ К}$  [15] и  $\sigma = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ эрг}/\text{см}^2$  [16].\* Найденное оптимальное значение концентрации вакансий оказалось равным  $8 \cdot 10^{-5}$ .

Из уравнения (12) по измеренным значениям  $\Delta P/\Delta P_0$  можно найти концентрацию матрицы с учетом влияния вакансий. Полученные данные представлены на рис. 7, где построена также соответствующая часть диаграммы расслоения по данным [12]. Видно, что при низких  $T$  концентрация  ${}^4\text{He}$  в матрице больше равновесных значений, а при  $T > 140 \text{ мК}$  возникает обратная ситуация.

Используя известные значения  $y$  и  $x_v$ , с помощью (1) можно рассчитать радиус кластера. В исследованном диапазоне температур он изменяется в интервале  $(2,1-4,4)a$ . На рис. 8 представлена температурная зависимость радиуса кластера для образца 2. При низких температурах  $r$  стремится к постоянному значению, определяемому величинами  $\Delta$  и  $\sigma$ , а при высоких достаточно резко уменьшается, приближаясь к межатомному расстоянию.

По мере уменьшения радиуса кластера возрастает энергия локализации вакансии  $\pi^2\Delta/r^2$  и соответственно поднимается занимаемый ею энергетический уровень в потенциальной яме. При  $r < 3$  повышение уровня становится сравнимым с глубиной ямы и вакансия получает возможность выхода из кластера за счет тепловых флуктуаций. По-видимому, именно таким и является основной механизм

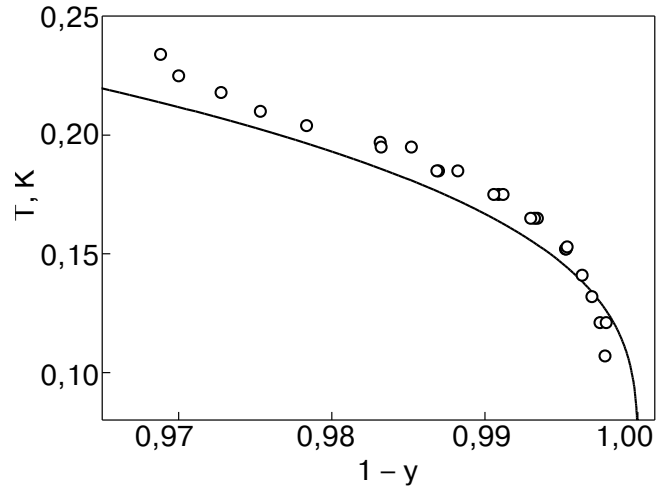


Рис. 7. Зависимость концентрации матрицы в образце 2 от температуры после образования вакансионного кластера. Кривая — линия фазового расслоения по данным Эдвардса и Балибара [12].

\* Приведенное здесь значение исправлено с учетом того обстоятельства, что в [16] при оценке  $\sigma$  по найденной из экспериментов величине  $\sigma a^2$  было использовано определение  $a$ , отличное от принятого при выводе соответствующих формул.

разрушения вакансионных кластеров при повышении температуры.

Для двух других образцов не удалось найти отчетливого минимума среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных данных  $\Delta P / \Delta P_0$ , что может быть связано с недостаточным числом экспериментальных точек в этом случае. Однако вполне вероятно и более физичная причина, заключающаяся в том, что в этих (более плотных) образцах из-за бóльшей энергии активации концентрация образовавшихся вакансий (а следовательно, и кластеров) может не достичь оптимального значения. В пользу этого свидетельствует заметно бóльшие (по сравнению с образцом 2) значения концентрации  $^4\text{He}$  в матрице, оцененные с помощью (12), а также обнаруженная в экспериментах (см. рис. 4) необходимость большего числа циклов для выхода на стационарный режим. Об отсутствии квазиравновесия в этих образцах свидетельствует также то, что найденные из (12) значения  $y$  ни при каких значениях  $x_v$  не удовлетворяют уравнению (9). Заметим, что проведенные в [11] расчеты, в которых концентрация матрицы считалась заданной, дали практически те же значения  $x_v$ .

### 5. О кинетике роста и растворения вакансионных кластеров

Выше уже отмечалось, что изменение давления в образце при отогреве носит двухэтапный характер, в то время как при охлаждении процесс всегда оказывается одноэтапным. Это обстоятельство в рамках рассматриваемой картины представляется вполне естественным и связано с различием механизмов роста и растворения кластеров. Рост кластера при охлаждении всегда определяется только подводом

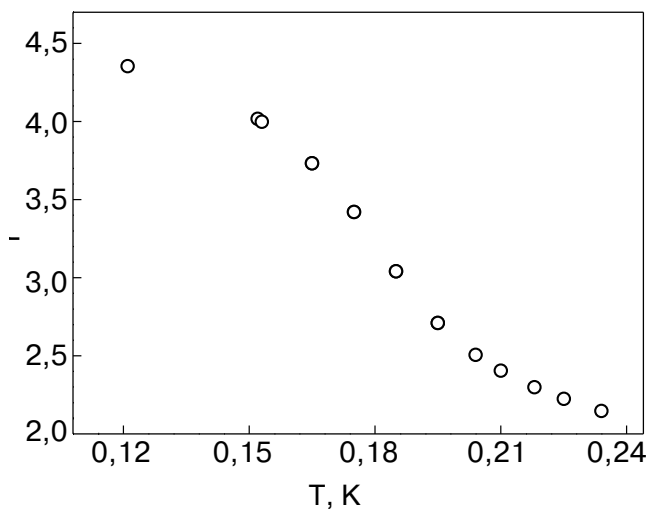


Рис. 8. Температурная зависимость радиуса кластера для образца 2 при оптимальном значении концентрации кластеров  $x_v = 8 \cdot 10^{-5}$ .

примеси к нему, а при отогреве на первом этапе может происходить быстрое растворение кластера при практически постоянной концентрации в соответствии с изменившейся температурой и лишь затем — диффузионное выравнивание концентрации. При этом время первого этапа фактически задается временем установления новой температуры, которое в данных экспериментах составляет  $\sim 10^2$  с.

Заметим, что диффузионный процесс, происходящий при росте или растворении кластеров, является более сложным, чем рассмотренный в [13] для обычного фазового расслоения, когда концентрация примеси на границе зародыша новой фазы постоянна, в то время как в проведенных экспериментах она зависит от радиуса кластера и, следовательно, изменяется со временем.

Экспериментальные зависимости давления от температуры в процессе отогрева образца описаны выражением

$$P_k(t) - P_{fk} = (P_{fk} - P_{ik})[\eta_k e^{-t/\tau_{1k}} + (1 - \eta_k) e^{-t/\tau_{2k}}]. \quad (13)$$

Полученные значения вклада первого этапа  $\eta_k$  лежат в интервале 0,57–0,78 ( $\bar{\eta} = 0,71 \pm 0,06$ ) и не обнаруживают какой-либо систематической зависимости от  $T_i$  или  $T_f$ . Среднее характерное время первого этапа  $\tau_{1k}$  оказалось равным  $97 \pm 30$  с, т.е., как и ожидалось, порядка времени установления температуры. Среднее значение характерного времени второго этапа  $900 \pm 300$  с в пределах погрешности оказалось таким же, как и время, характеризующее одноэтапный процесс при охлаждении, которое приблизительно одинаково для трех изученных образцов ( $1300 \pm 300$ ;  $750 \pm 300$ ;  $940 \pm 200$  с для 1-го, 2-го и 3-го образцов соответственно). Впрочем, не исключено, что наблюдающееся небольшое, но систематическое возрастание  $\tau$  при увеличении плотности образца отражает реальную тенденцию.

Обращает на себя внимание близость полученных значений  $\tau$  к минимальному времени распада, найденному нами ранее [13,17] для слабых твердых растворов  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ . Это обстоятельство не может быть объяснено в рамках рассмотренной в [13,17] модели, в которой  $\tau$  отождествлялось с временем чисто диффузионного выравнивания концентраций в матрице, по порядку величины равного  $l^2/D$ , где  $l \sim a/\sqrt{c}$  — расстояние между включениями выпадающей фазы с концентрацией  $c$ ,  $D$  — коэффициент диффузии. Поскольку концентрация включений новой фазы в растворах  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$ , надежно оцененная в [18], составляет  $10^{-14}$ – $10^{-15}$ , что на 9–10 порядков меньше найденной в настоящей работе концентрации вакансионных кластеров, диффузионные

времена в этом случае должны быть на несколько порядков меньше (согласно известным данным [18] коэффициенты диффузии в рассматриваемых ситуациях различаются не более чем на 2 порядка). Отмеченное выше приблизительное соответствие значений  $\tau$  можно рассматривать как следствие проявления некоторого общего механизма, ограничивающего скорость установления равновесия в обоих случаях. Такое ограничение может быть обусловлено отличием от единицы вероятности проникновения в кластер примеси, подошедшей к его границе, т.е. проявлением своеобразного коэффициента accommodations. В пользу такого механизма говорит также отсутствие заметной температурной зависимости  $\tau$  в данных экспериментах. В растворах же  ${}^3\text{He}$  в  ${}^4\text{He}$  температурная зависимость  $\tau$  проявляется лишь тогда, когда диффузионное время становится больше, чем время, характеризующее процесс проникновения примеси в зародыш новой фазы  $\tau_s$ . В данных экспериментах диффузионное время всегда много меньше  $\tau_s$ , а влияние температуры на процесс «усвоения» кластером подошедшего примесного атома в условиях, когда перемещение частиц определяется туннелированием, маловероятно.

## 6. Заключение

В заключение отметим экспериментальные факты из работ других авторов, качественно согласующиеся с предположением об образовании при отогреве распавшегося твердого раствора  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$  устойчивых вакансионных кластеров. Прежде всего это неоднократные наблюдения заметных гистерезисных явлений, наиболее подробно исследованные Гринбергом и Армстронгом [19] при измерениях теплопроводности слабых растворов  ${}^4\text{He}$  в  ${}^3\text{He}$ . В частности, ими было отмечено увеличение гистерезиса в менее плотных образцах, что явно коррелирует с возрастанием при этом вероятности возникновения вакансий. Эрлих и Симмонс [20] при рентгеновских исследованиях распавшихся твердых растворов  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$  обнаружили весьма парадоксальный факт: параметр решетки в обеих фазах после отогрева образца от 0,12 до 0,14 К оказался больше, чем измеренный при охлаждении, что может быть объяснено образованием кластеров  ${}^4\text{He}$  вокруг образовавшихся при этом вакансий, которое (см. рис. 4) сопровождается понижением давления при низких температурах и соответствующим уменьшением  $a$ . Отметим также недавнее наблюдение Гудкайндом [21] распространения в кристаллах  ${}^4\text{He}$  с максимальным молярным объемом, содержащих примесь  ${}^3\text{He}$  с концентрацией  $\sim 10^{-5}$ , при  $T \approx 100$  мК тепловых возбуждений со скоростью  $\approx 200$  м/с. Эта величина соответствует скорости зонных частиц  $v \approx a\Delta$  с шири-

ной зоны 4 К, что можно рассматривать как подтверждение предположения об образовании неравновесных вакансий при нагреве твердых растворов  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ .

Хотя в настоящее время, насколько нам известно, нет фактов, противоречащих предложенной в настоящей работе гипотезе, для полного подтверждения ее адекватности необходимы более тщательные исследования в широком диапазоне концентраций примесей и плотностей растворов  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ .

Работа была поддержана Государственным фондом Украины по фундаментальным исследованиям (проект 02.07/00391, договор Ф7/286-2001).

1. А.Ф. Андреев, *Письма в ЖЭТФ* **24**, 608 (1976).
2. С.В. Иорданский, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 183 (1977).
3. Л.Л. Бушвили, А.И. Тугуши, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 86 (1977).
4. G. Montambaux, M. Heritier, and P. Leiderer, *J. Low Temp. Phys.* **47**, 39 (1982).
5. P. Chaddah, *J. Low Temp. Phys.* **39**, 131 (1980).
6. P. Kumar and N.S. Sullivan, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 963 (1985).
7. C. Jedrzejck and W.P. Kirk, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2599 (1987).
8. M.E.R. Bernier and E. Suaudeau, *Phys. Rev.* **38**, 784 (1988).
9. Д.И. Пушкаров, *Письма в ЖЭТФ* **29**, 359 (1978).
10. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 329 (2001).
11. V.A. Maidanov, A.N. Ganshin, V.N. Grigor'ev, A.A. Penzev, E.Ya. Rudavskii, A.S. Rybalko, and Ye.V. Syrnikov, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 133 (2002).
12. D.O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 4083 (1989).
13. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Ю.А. Токарь, *ФНТ* **25**, 796 (1999).
14. W.J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).
15. В.Н. Григорьев, *ФНТ* **23**, 5 (1997).
16. A. Penzev, A. Ganshin, V. Grigor'ev, V. Maidanov, E. Rudavskii, A. Rybalko, V. Slezov, and Ye. Syrnikov, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 151 (2002).
17. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, *ФНТ* **26**, 550 (2000).
18. A. Smith, V.A. Maidanov, E.Ya. Rudavskii, V.N. Grigor'ev, V.V. Slezov, M. Poole, J. Saunders, and B. Cowan, to be published.
19. A.S. Greenberg and G. Armstrong, *Phys. Rev.* **B22**, 4336 (1980).
20. S.N. Ehrlich and R.D. Simmons, *J. Low Temp. Phys.* **68**, 125 (1987).
21. J.M. Goodkind, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 09.53.01 (2002).



Nanoclusters of  $^4\text{He}$  atoms around  
vacancies in solid mixtures of  $^4\text{He}$  in  $^3\text{He}$

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

The precision measurements of pressure in solid  $^4\text{He}$ - $^3\text{He}$  solutions were performed with cycling temperature within the phase separation region. As a result of the cycling, the pressure difference  $\Delta P$  at the lowest ( $\approx 100$  mK) and the highest ( $\approx 200$  mK) temperatures is found to decrease 3 times and then to get stable.  $\Delta P$  and the absolute pressure come back to their initial values only after heating of the sample up to a tem-

perature considerably higher than the separation temperature. The results obtained are interpreted within the framework of the hypothesis that pure  $^4\text{He}$  clusters are formed around quasi-equilibrium vacancies under such conditions. The properties of these clusters are calculated thermodynamically. The calculation allows us to explain quantitatively the features observed. The cluster concentration found from the comparison with the experimental results is  $8 \cdot 10^{-5}$ , and their radius is equal to 3 or 4 interatomic distances at low temperatures. The characteristic time to achieve the stationary state under these conditions is obtained. It is assumed that this time is conditioned by the processes at the cluster boundary.