

Кривая фазового расслоения ГПУ слабых твердых растворов ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$

А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко,
А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко

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

Статья поступила в редакцию 11 апреля 2000 г., после переработки 7 июня 2000 г.

Предложена методика построения фазовой диаграммы расслоения твердых растворов ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, основанная на прецизионном измерении скачка давления, вызванного фазовым расслоением, происходящим при постоянном объеме. Методика была реализована на высококачественных образцах твердых растворов, что позволило получить надежные воспроизводимые экспериментальные данные без существенного проявления гистерезисных эффектов. Построенная на основании экспериментальных данных линия фазового расслоения сопоставляется с разными теоретическими подходами, описывающими фазовое расслоение в твердых растворах изотопов гелия. Установлено, что хорошее согласие с экспериментом наблюдается лишь для модели Эдвардса–Балибара, которая является развитием теории регулярных растворов с учетом различия кристаллических структур (ГПУ и ОЦК), существующих в системе фаз.

Запропоновано методику побудування фазової діаграми розшарування твердих розчинів ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, засновану на прецизійному вимірюванні стрибка тиску, який викликано фазовим розшаруванням, яке відбувається при сталому об'ємі. Методику було реалізовано на високоякісних зразках твердих розчинів, що дозволило отримати надійні відтворювані експериментальні дані без суттєвого проявлення гістерезисного ефекту. Побудована на основі експериментальних даних лінія фазового розшарування порівнюється з різними теоретичними підходами, що описують фазове розшарування у твердих розчинах ізотопів гелію. Установлено, що добре узгодження з експериментом спостерігається лише для моделі Едвардса–Балібара, котра є розвитком теорії регулярних розчинів з урахуванням відмінності кристалічних структур (ГПУ та ОЦК), які існують у системі фаз.

PACS: 64.75.+g, 67.90.+z, 67.60.-g

1. Введение

Первые сведения о линии фазового расслоения твердых растворов ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ были получены еще в 1962 г. одновременно с обнаружением этого фазового перехода I рода при помощи измерений теплоемкости [1]. Авторы определили температуры фазового расслоения T_{ps} по аномалии на температурной зависимости теплоемкости при первом быстром охлаждении образцов и показали, что полученные значения описываются в рамках модели регулярных растворов, согласно которой

$$T_{ps} = \frac{2T_c(1-2x)}{\ln(1/x-1)}, \quad (1)$$

где x — концентрация раствора, T_c — критическая температура, соответствующая максимуму кривой расслоения и зависящая от давления P , которая была найдена из обработки данных работы [1] и составляет 0,38 К при $P = 34,1$ бар. По сравнению с теорией идеальных растворов в модели регулярных растворов учитываются избыточные термодинамические функции, в частности, избыточная свободная энергия имеет простую квадратичную зависимость от концентрации:

$$g_e = A(P) x(1-x), \quad (2)$$

где коэффициент A не зависит от температуры и является функцией давления в кристалле. В таком приближении линия фазового расслоения

является симметричной относительно концентрации $x = 0,5$.

Другой подход к теоретическому описанию линии фазового расслоения был предложен Маллиным [2] на основе использования для растворов квантовой вариационной теории Носанова [3], разработанной для чистых изотопов твердого гелия. При этом подходе избыточная свободная энергия раствора является более сложной функцией концентрации, чем (2):

$$g_e = A(P) x(1-x)(1+\varepsilon x). \quad (3)$$

Появление эксцентризита ε в выражении (3) связано с особенностями квантовых кристаллов гелия — большим различием молярных объемов ^3He и ^4He , вызванным заметным различием амплитуд нулевых колебаний. Это обстоятельство приводит к асимметрии линии фазового расслоения. В [2] не приводится аналитического выражения, описывающего фазовую диаграмму.

Предсказанная в [2] асимметрия фазовой диаграммы была подтверждена экспериментально в работе [4] в области концентраций $x < 0,3$, для которой отсутствовали данные в работе [1]. При этом значения T_{ps} определяли при отогреве образца как точку перегиба на температурной зависимости изменения давления в кристалле, вызванного фазовым расслоением. В дальнейшем асимметрия линии расслоения была подтверждена и для других концентраций в работах [5] (по измерению теплопроводности кристалла) и [6] (по измерению давления).

Однако позднее с помощью тщательных рентгеновских исследований [7,8] было установлено, что величина эксцентризита в (3) крайне мала и составляет $\varepsilon \approx 0 \pm 0,01$. Что же касается асимметрии, наблюдавшейся ранее в экспериментах [4–6], то авторы связали ее с наличием гистерезиса в определении T_{ps} , неравновесностью образцов и влиянием ОЦК—ГПУ перехода.

Последнее обстоятельство было подробно изучено Эдвардсом и Балибарам [9], которые провели численный расчет фазовой диаграммы расслоения в предположении $\varepsilon = 0$, но с учетом того, что при низких давлениях чистые ^3He и ^4He имеют различные кристаллографические структуры (ОЦК и ГПУ соответственно). Результаты расчета объяснили наблюдавшуюся асимметрию фазовой диаграммы, оказались в хорошем согласии с имевшимися экспериментальными данными и были впоследствии подтверждены новыми экспериментами в левой части фазовой диаграммы [10,11].

В данной работе снова поднимается вопрос о равновесной фазовой диаграмме расслоения твердых растворов $^3\text{He}-^4\text{He}$ по следующим причинам:

1. В последнее время был достигнут заметный прогресс в получении качественных кристаллов двухфазных твердых растворов $^3\text{He}-^4\text{He}$, что обеспечило надежные воспроизводимые результаты при изучении кинетики фазового перехода [12]. Поэтому представлялось целесообразным на этих же образцах исследовать и термодинамические свойства системы.

2. В работе предлагается новый метод построения фазовой диаграммы, основанный на прецизионном измерении давления в кристалле.

3. Давление и концентрация исследуемого раствора были выбраны так, чтобы исходный образец имел ГПУ структуру, а после расслоения образовывались фазы с разными структурами — концентрированная ОЦК фаза и разбавленная ГПУ фаза. Это обстоятельство позволяет выяснить влияние различия кристаллических структур расслоившихся фаз на фазовую диаграмму, а также сопоставить полученные результаты с подходом Эдвардса — Балибара и моделью Маллина.

2. Особенности проведения эксперимента

В работе исследован раствор с исходной концентрацией ^3He в газовой фазе $x_0 = 2,05\%$, а кристаллический образец выращен методом блокировки капилляра, так что все эксперименты были проведены при постоянном объеме. Образец представлял собой диск диаметром 9 мм и высотой 1,5 мм, а давление в кристалле перед началом фазового расслоения составляло 35,98 бар. Время тепловой релаксации образца в условиях данного эксперимента, как показали оценки [12], было мало и составляло несколько десятков секунд, что позволило не использовать спеченный теплообменник в измерительной ячейке.

Для регистрации фазового расслоения измерение давления в кристалле проводили с помощью емкостного датчика, что обеспечивало разрешение при измерении изменения давления ± 8 Па [12,13]. Величина избыточного давления, обусловленного фазовым переходом, зависит от концентрации исходного раствора [2] и составляет

$$\Delta P = \frac{0,4x(1-x)}{V\chi}, \quad (4)$$

где V и χ — молярный объем и сжимаемость раствора. В отличие от работ [4,6], где для построения фазовой диаграммы также использовалось измерение давления, в данной работе темпе-

ратуру расслоения определяли не по излому на температурной зависимости давления, а по скачку давления ΔP (см. следующий раздел), что позволяло улучшить точность и надежность измерений, и, используя один образец, получить сведения о диаграмме расслоения во всем диапазоне концентраций, меньших x_0 .

Для приготовления качественных образцов выращенный кристалл отжигали вблизи температуры плавления, а затем подвергали многократному термоциклированию ниже температуры расслоения, что подробно описано в работе [12]. Как показал анализ экспериментальных данных, после нескольких циклов роста и растворения ОЦК включений в ГПУ матрице качество кристалла существенно улучшилось, о чем свидетельствовало практически полное отсутствие гистерезисных эффектов (значения температур расслоения исходного образца при охлаждении и нагреве совпадали в пределах 10 мК), уменьшение давления в образце, получение малых и воспроизводимых значений постоянной времени роста и растворения включений, а также пропорциональность ΔP соответствующему изменению концентрации раствора согласно (4). Измерения ΔP проводились при ступенчатом охлаждении и отогреве кристалла, причем, как показано в [12], в пределах каждой ступеньки временная зависимость величины ΔP может быть аппроксимирована экспоненциальной зависимостью. На рис. 19 в [12] приведены подробные первичные экспериментальные данные, касающиеся характерных значений ΔP .

3. Метод построения фазовой диаграммы

Связь между регистрируемым в эксперименте скачком давления ΔP при расслоении и соответствующей концентрацией раствора (при некоторой фиксированной температуре) может быть получена из законов сохранения. Если исследуемый раствор до фазового перехода занимал объем v_0 , а после расслоения образовалась концентрированная фаза объемом v_c и разбавленная фаза объемом v_d , то из закона сохранения объема имеем

$$v_0 = v_c + v_d . \quad (5)$$

Закон сохранения количества ^3He и ^4He может быть записан в форме правила рычага:

$$\frac{v_c}{v_d} = \frac{x_0 - x_d}{x_c - x_0} , \quad (6)$$

$$v_c + v_d = v_0 , \quad (7)$$

где x_0 , x_d и x_c — соответственно концентрации исходной, разбавленной и концентрированной фаз, а количество молей вещества v_0 , v_d , v_c , содержащееся в каждой из этих фаз, выражается через соответствующие молярные объемы V_0 , V_d и V_c :

$$v_0 = \frac{V_0}{V_0} , \quad v_d = \frac{V_d}{V_d} , \quad v_c = \frac{V_c}{V_c} . \quad (8)$$

Если давление в исследуемом растворе равно P , а после расслоения стало $P + \Delta P$, то в первом приближении можно записать

$$V_0(P + \Delta P) \approx V_0(P) + \frac{\partial V_0}{\partial P} \Delta P = V_0(1 - \chi \Delta P) , \quad (9)$$

где $\chi = - (1/V_0)(\partial V_0 / \partial P)$ — скимаемость кристалла. После подстановки выражения (9) в (5) с учетом (6)–(8) получаем

$$\Delta P = \frac{1}{\chi} - \frac{x_0(V_c - V_d) + (x_c V_d - x_d V_c)}{\chi V_0(x_c - x_d)} . \quad (10)$$

Используем известную связь между молярными объемами раствора и чистых компонентов [2]:

$$V_0 = x_0 V_3 + (1 - x_0) V_4 - \alpha x_0 (1 - x_0) ;$$

$$V_c = x_c V_3 + (1 - x_c) V_4 - \alpha x_c (1 - x_c) ; \quad (11)$$

$$V_d = x_d V_3 + (1 - x_d) V_4 - \alpha x_d (1 - x_d) ,$$

где параметр $\alpha = 0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Тогда, подставляя (11) в (10) и учитывая, что при фиксированной температуре $x_c + x_d = 1$, имеем

$$\Delta P = \frac{\alpha(x_0 - x_c)(x_0 - x_d)}{\chi V_0} . \quad (12)$$

Максимальный скачок давления ΔP_{\max} согласно (12) будет наблюдаться при охлаждении раствора от температуры расслоения T_{ps} до $T = 0$. В этом случае $x_c = 1$, $x_d = 0$, а

$$\Delta P_{\max} = \frac{\alpha}{\chi V_0} (x_0 - 1)x_0 . \quad (13)$$

Если обозначить через $\Delta P(T)$ скачок давления, соответствующий некоторой температуре T в области фазового расслоения, то относительное изменение давления имеет вид

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_{\max}} = \frac{(x_0 - x_c)}{(x_0 - 1)} \frac{(x_0 - x_d)}{x_0} \approx \frac{x_0 - x_d}{x_0} , \quad (14)$$

т.е. при выводе (14) использовалось предположение, что при достаточно низких температурах $x_c \approx 1$. Таким образом, формула (14) позволяет описать левую ветвь фазовой линии расслоения через наблюдаемые в эксперименте скачки давления:

$$x_d(T) = x_0 \frac{\Delta P_{\max} - \Delta P(T)}{\Delta P_{\max}} . \quad (15)$$

Измерение величины $\Delta P(T)$ производилось в процессе охлаждения образца в двухфазной области маленькими ступенями по температуре ($10-15$ мК) вплоть до самой низкой температуры, когда образование и рост новой фазы практически завершены. Как показал анализ, скачок давления, соответствующий изменению температуры от начала расслоения до $\sim 80-90$ мК, можно считать равным ΔP_{\max} .

Аналогичные измерения ΔP проводились и при ступенчатом отогреве двухфазного кристалла, что позволяло сопоставить соответствующие точки на фазовой диаграмме, полученные при охлаждении и отогреве образца. На рис. 1 приведены типичные изменения давления для одной ступеньки как при росте включений, так и при их растворении. Хотя постоянные времени, характеризующие оба процесса, сильно отличаются [12], изменение давления двухфазного кристалла ΔP , как видно на рис. 1, получается практически одинаковым как при охлаждении, так и при отогреве.

Это означает, что качество исследуемых кристаллов было таким, что гистерезисные эффекты практически отсутствовали. Так как в рабочую формулу (15) для построения фазовой диаграммы входит лишь один параметр, зависящий от температуры, $\Delta P(T)$, то точки, полученные при

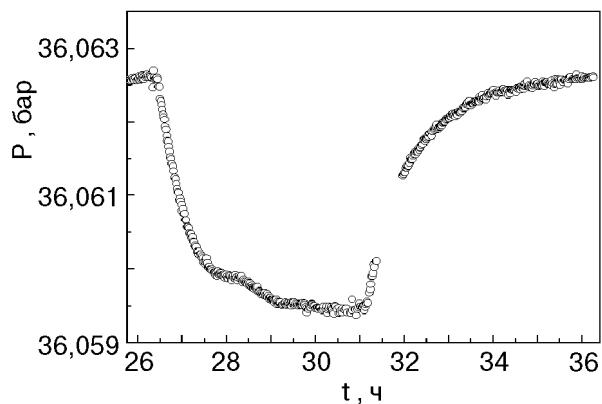


Рис. 1. Типичная кинетика изменения давления образца в ходе одной температурной ступеньки. Вначале представлен отогрев двухфазного кристалла от 81 (концентрация $x = 0,001\%$ ${}^3\text{He}$) до 108 мК ($x = 0,02\%$ ${}^3\text{He}$), а затем его охлаждение от 108 до 81 мК.

отогреве и охлаждении, оказались близки друг к другу. По оценкам, абсолютная погрешность в определении концентрации не превышала $\pm 10^{-3}\%$ при низких концентрациях ${}^3\text{He}$ и $\pm 10^{-2}\%$ при высоких.

4. Линия фазового расслоения. Сравнение с теорией

Полученные значения равновесной концентрации разбавленной фазы на линии расслоения в зависимости от температуры кристалла приведены на рис. 2 и в таблице. Как видно на рис. 2, экспериментальные данные, полученные при охлаждении и отогреве, согласуются между собой в пределах экспериментальной погрешности при температурах ниже ≈ 150 мК, что, как уже отмечалось, свидетельствует об отсутствии гистерезисных эффектов.

Таблица

Концентрации и температуры расслоения слабых твердых растворов ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ при молярном объеме 20,27 см³/моль

Температура, мК	Концентрация, % ${}^3\text{He}$	
	Охлаждение	Отогрев
187,0	1,66	0,028
180,3	1,42	0,125
165,4	0,66	0,224
158,5	0,45	0,29
147,8	0,31	0,40
136,1	0,21	0,57
145,8	0,324	0,96
137,9	0,208	1,69
128,8	0,119	1,88
107,7	0,018	2,05
81,1	0,001	

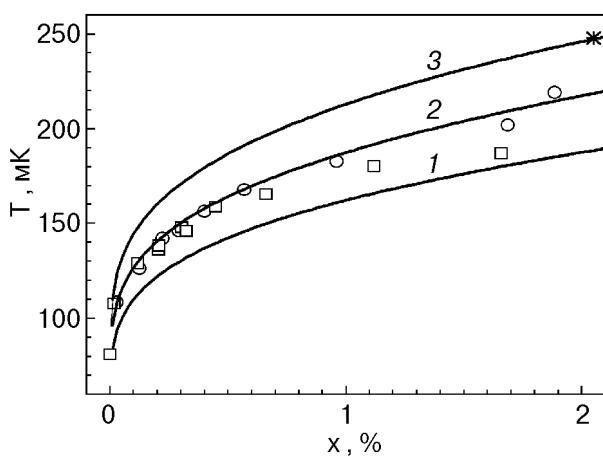


Рис. 2. Левая ветвь линии фазового расслоения твердых растворов ^3He – ^4He (молярный объем $20,27 \text{ см}^3/\text{моль}$). Экспериментальные точки: при охлаждении кристалла (\square); при отогреве (\circ); при перегреве кристалла в однофазную область (*). Сплошные линии: 1 – расчет по обычной теории регулярных растворов (формула (1)); 2 – расчет по теории Эдвардса–Балибара [9] (формула (19)); 3 – расчет по теории Маллина [2].

При температурах выше $\approx 150 \text{ мК}$ отличие данных, полученных при охлаждении и отогреве, больше погрешностей определения концентрации и измерения температуры. Как видно на рис. 2, точки, полученные при охлаждении, систематически лежат ниже точек при отогреве. Это обстоятельство является следствием того факта, что по мере приближения к температуре фазового перехода возрастает роль гистерезисных эффектов.

Отсутствие гистерезисных эффектов при низких температурах можно, видимо, связать с увеличением скорости установления равновесия с понижением температуры (концентрации) за счет возрастания коэффициента диффузии квазичастиц ^3He , который в разбавленных твердых растворах ^3He в ^4He определяется примесон-примесонным рассеянием и изменяется обратно пропорционально концентрации [14].

Отметим также, что полученные результаты согласуются с аналогичными данными о линии расслоения [10], полученными ранее методом ядерного магнитного резонанса, в пределах экспериментальной погрешности, указанной в [10].

Приведенные экспериментальные данные можно сопоставить с различными моделями, описывающими фазовую диаграмму растворов. Кривая 1 на рис. 2 соответствует расчету температуры фазового расслоения T_{ps} по теории регулярных растворов в соответствии с формулой (1). Как уже отмечалось во введении, в рамках такого подхода фазовая диаграмма должна быть симметричной

относительно $x = 0,5$, и, как следует из рис. 2, она плохо согласуется с результатами эксперимента.

Как было предложено Эдвардсом и Балибаром [9], модель регулярных растворов может быть использована для твердых растворов изотопов гелия, если в нее внести поправки, учитывающие различие кристаллических структур фаз, в данном случае ГПУ и ОЦК. В этом случае избыточная свободная энергия g_e должна быть дополнена по сравнению с выражением (2) еще одним слагаемым, учитывающим различия в структуре кристалла, причем для растворов, имеющих ГПУ структуру,

$$g_e^h = A^h x(1-x) + x\Delta_3 , \quad (16)$$

а для растворов с ОЦК структурой

$$g_e^b = A^b x(1-x) + (1-x)\Delta_4 . \quad (17)$$

Параметры Δ_3 и Δ_4 в (16) и (17) описывают разность между свободными энергиями метастабильных и стабильных чистых фаз:

$$\begin{aligned} \Delta_3(P, T) &= g_3^h(P, T) - g_3^b(P, T) , \\ \Delta_4(P, T) &= g_4^b(P, T) - g_4^h(P, T) . \end{aligned} \quad (18)$$

Как было показано в [9], учет различия кристаллических структур фаз, образующихся при расслоении твердых растворов ^3He – ^4He , приводит к повышению температуры T_{ps} по сравнению со значениями согласно (1). В частности, при малых x выражение для температуры расслоения теперь записывается в виде

$$T_{ps} = \frac{A^h(1-2x) + \Delta_3}{\ln(1/x-1)} . \quad (19)$$

Параметры Δ_3 и Δ_4 в работе [9] выражены через соответствующие молярные объемы и давления. В частности, для Δ_3 было получено следующее выражение в пренебрежении влиянием фононов и ядерных спинов:

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial P} = V_3^h - V_3^b = \delta V_3 , \quad (20)$$

откуда

$$\Delta_3 = \int_{P_3^0}^P \delta V_3 dP' = (P - P_3^0) \left[\delta V_3^0 + \frac{1}{2} \beta (P - P_3^0) \right] , \quad (21)$$

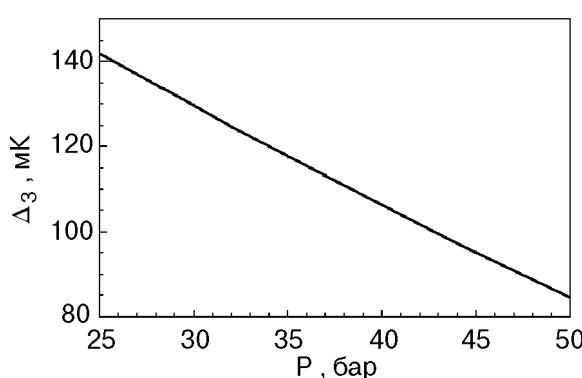


Рис. 3. Разность между свободными энергиями метастабильной ГПУ и стабильной ОЦК фаз ^3He в зависимости от давления.

где $\beta = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{атм})$, а параметры P_3^0 и δV_3^0 были получены из экспериментальных данных [15] для чистого ^3He путем экстраполяции к $T = 0$: $\delta V_3^0 = -0,09 \text{ см}^3/\text{моль}$ при $P_3^0 = 102,9$ бар. Полученные значения Δ_3 в зависимости от давления приведены на рис. 3.

Другой параметр теории A^h , входящий в выражение (19), был определен в работе [9]: $A^h = 0,76$ К. Тогда полученная согласно (19) линия расслоения, построенная в рамках теории регулярных растворов с учетом влияния различия кристаллических структур, показана на рис. 2 сплошной линией 2. Видно, что такой подход хорошо описывает полученные экспериментальные данные и при охлаждении, и при отогреве при температурах ниже 150 мК, когда отсутствуют гистерезисные эффекты.

Однако при температурах выше 150 мК с расчетной кривой лучше согласуются точки, полученные при отогреве, что, по-видимому, связано с более быстрым установлением равновесия в этом случае. В этой связи заметим, что последняя экспериментальная точка, соответствующая максимальной концентрации (отмечена на рис. 2 звездочкой), является явно завышенной по температуре из-за того, что заметную скорость растворения включений ^3He в непосредственной близости к температуре фазового расслоения исходного раствора удавалось получить только при сравнительно большом перегреве образца.

Сопоставление результатов эксперимента с различными теориями было бы неполным, если не рассматривать асимметричную модель Маллина [2]. В работе [2] показан лишь результат численного расчета, согласно которому эта линия несимметрична и имеет максимум, сдвинутый ниже концентрации $x = 0,5$. Левая ветвь этой линии, соответствующая слабым растворам ^3He в

^4He , показана на рис. 2 кривой 3, которая расположается существенно выше экспериментальных точек.

5. Заключение

Показано, что метод измерения скачка давления, обусловленного фазовым расслоением твердых растворов ^3He – ^4He при постоянном объеме, является очень удобным для построения фазовой диаграммы расслоения. Преимуществом метода по сравнению с использованным ранее, основанным на регистрации излома на температурной зависимости давления, является, кроме более высокой точности, возможность построения всего участка линии расслоения при $x < x_0$. Использование методики получения однородных высококачественных образцов твердых растворов изотопов гелия на основе нескольких циклов охлаждения и нагрева в области фазового расслоения позволило получить хорошо воспроизводимые экспериментальные данные без заметного проявления гистерезисных эффектов.

Установлено, что полученная кривая фазового расслоения заметно отличается от рассчитанной в рамках обычной теории регулярных растворов, учитывающей лишь избыточные термодинамические функции.

Асимметричная модель Маллина, которая учитывает только разницу в молярных объемах чистых компонентов, также плохо согласуется с экспериментальными данными. Показано, что результаты эксперимента хорошо описываются лишь в рамках подхода Эдварда–Балибара, которые дополнили теорию регулярных растворов учетом того обстоятельства, что при расслоении возникают фазы с различной кристаллической структурой.

1. D. O. Edwards, A. S. McWilliams, and J. G. Daunt, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 195 (1962).
2. W. J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).
3. L. H. Nosanov, *Phys. Rev.* **146**, 120 (1966).
4. M. F. Panczyk, R. A. Scribner, J. R. Gonano, and E. D. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 594 (1968).
5. A. E. Burgess and M. J. Crooks, *Phys. Lett.* **A39**, 183 (1972).
6. I. Iwasa and H. Suzuki, *Proc. LT-17*, Amsterdam (1984), p. 531.
7. S. W. Ehrlich and R. O. Simmons, *J. Low Temp. Phys.* **68**, 125 (1987).
8. B. A. Fraas and R. O. Simmons, *Phys. Rev.* **B36**, 97 (1987).
9. D. O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 4083 (1989).
10. В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудавский, Ю. А. Токарь, А. М. Усенко, В. А. Михеев, *ФНТ* **20**, 7 (1994).

11. S. C. J. Kingsley, *Ph. D. Thesis*, University of London (1997).
12. A. N. Ганшин, 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).
13. А. Н. Ганшин, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 815 (1998).
14. В. Н. Григорьев *ФНТ* **23**, 5 (1997).
15. G. S. Straty and E. D. Adams, *Phys. Rev.* **150**, 123 (1966).

The phase separation diagram of hcp dilute solid solutions ^3He – ^4He

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

A method of constructing the phase separation diagram of solid ^3He – ^4He mixtures is proposed. The method is based on precise measurements of the pressure jump caused by the phase separation at a constant volume. It was realized on high-quality samples of solid mixtures, permitting us to obtain reliable reproducible experimental data with no essential display of hysteresis effects. The experimental data on the phase separation line are compared within different theoretical approaches which describe the phase separation in solid mixtures of helium isotopes. A good agreement is observed only with the Edwards-Balibar model, which is an outgrowth of the regular solution model with due account of the difference in crystal structure (hcp and bcc) between the phases coexisting in the system.