

# Влияние промежуточной ОЦК фазы на эволюцию сверхтекучих включений в ГПУ матрице раствора ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$

А.П. Бирченко, Н.П. Михин, А.С. Неонета, Э.Я. Рудаковский, Я.Ю. Фисун

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

Статья поступила в редакцию 29 марта 2016 г., опубликована онлайн 25 июля 2016 г.

С помощью импульсного ядерного магнитного резонанса проведено исследование эволюции жидких включений, которые образуются в ГПУ матрице при быстром охлаждении раствора  ${}^3\text{He}$  в  ${}^4\text{He}$ , содержащего 1,05%  ${}^3\text{He}$ . Методом спинового эха с двумя зондирующими импульсами измерен коэффициент диффузии  ${}^3\text{He}$  в жидких включениях в процессе их эволюции. Измерения проводились при температуре 1,67 К, которая соответствует области существования ОЦК фазы на фазовой диаграмме, и при температуре 1,38 К, когда ОЦК фаза отсутствует. Обнаружено, что в процессе эволюции в обоих случаях размер жидких включений меньше диффузионной длины и диффузия носит ограниченный характер. Измеренный коэффициент ограниченной диффузии позволил найти характерный размер включений. При этом в первом случае в процессе эволюции жидких включений образуется промежуточная ОЦК фаза в виде дендритов, разделяющих жидкие включения на множество мелких капель. В связи с быстрым ростом ОЦК фазы размер капель быстро уменьшается, и процесс завершается исчезновением ОЦК фазы и образованием аморфного состояния. Результаты, полученные с помощью измерений коэффициента диффузии, коррелируют с поведением времени спин-решеточной релаксации в такой системе. Во втором случае при более низкой температуре ОЦК фаза не образуется, а процесс эволюции жидких включений сопровождается очень медленным уменьшением их размера вплоть до полного затвердевания.

За допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу проведено дослідження еволюції рідких включень, які утворюються в ГЩП матриці при швидкому охолодженні розчину  ${}^3\text{He}$  в  ${}^4\text{He}$ , що містить 1,05%  ${}^3\text{He}$ . Методом спінової луни з двома зондувальними імпульсами виміряно коефіцієнт дифузії  ${}^3\text{He}$  в рідких включеннях у процесі їхньої еволюції. Вимірювання проводилися при температурі 1,67 К, яка відповідає області існування ОЦК фази на фазовій діаграмі, та при температурі 1,38 К, коли ОЦК фаза відсутня. Виявлено, що в процесі еволюції в обох випадках розмір рідких включень менше дифузійної довжини і дифузія носить обмежений характер. Вимірний коефіцієнт обмеженої дифузії дозволив знайти характерний розмір включень. При цьому в першому випадку в процесі еволюції рідких включень утворюється проміжна ОЦК фаза у вигляді дендритів, що ділять рідкі включення на безліч дрібних крапель. У зв'язку зі швидким зростанням ОЦК фази розмір крапель швидко зменшується, і процес завершується зникненням ОЦК фази та утворенням аморфного стану. Результати, отримані за допомогою вимірів коефіцієнта дифузії, корелюють з поведінкою часу спин-граткової релаксації в такій системі. У другому випадку при більш низькій температурі ОЦК фаза не утворюється, а процес еволюції рідких включень супроводжується дуже повільним зменшенням їх розміру аж до повного твердіння.

PACS: 64.70.K– Переход твердое тело–твердое тело;  
67.80.dj Дефекты, включения и диффузия;  
67.80.dk Магнитные свойства, фазы, ЯМР;  
**67.60.–g** Смешанные системы; жидкие смеси  ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ .

Ключевые слова: сверхтекучие включения, твердый гелий, ЯМР, ограниченная диффузия.

## 1. Введение

Исследование ГПУ кристаллов гелия показало, что при достаточно большой скорости охлаждения при постоянном объеме в матрице твердого гелия обычно образуются неравновесные жидкие включения. В твердом  $^4\text{He}$  такие исследования проводились с помощью визуальной регистрации [1], где было установлено, что жидкие включения являются долгоживущими, а их размер уменьшается со временем. В твердом растворе  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  двухфазная система ГПУ матрица + жидкие включения изучалась методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2–6] и было показано, что эта методика очень информативна. Были получены сведения о коэффициенте диффузии  $D$  и времени спин-спиновой  $T_2$  релаксации в каждой из сосуществующих фаз. Величина  $T_2$  в жидких включениях совпадала с соответствующими данными для объемной жидкости, однако диффузионный процесс отличался от диффузии в объемной жидкости и носил ограниченный характер. Также установлено, что размер жидких включений существенно уменьшался со временем и наблюдался спонтанный переход жидких включений в разупорядоченную (аморфную) фазу.

Указанные ЯМР исследования [6] проведены в области температур 1,3–1,8 К, где в соответствии с фазовой диаграммой наряду с областью ГПУ фазы имеется довольно узкая область ОЦК фазы (рис. 1). При таких условиях в области температур, соответствующих существованию равновесной ОЦК фазы, в процессе эволюции двухфазной системы ГПУ + жидкие включения образуется трехфазная система ГПУ + ОЦК + жидкие включения. Это было установлено с помощью измерений времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  в каждой из трех указанных фаз. При этом давление в матрице,

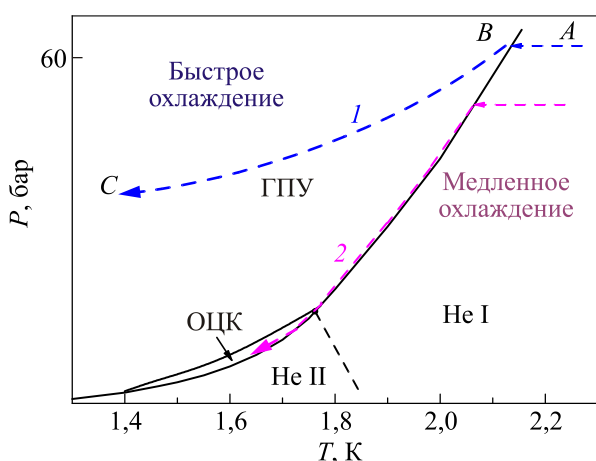


Рис. 1. Схема выращивания образцов при быстром и медленном охлаждении на фоне фазовой диаграммы: изменение температуры ячейки и давления в ней при быстром (1) и медленном (2) охлаждении.

измеренное емкостным датчиком вблизи стенок экспериментальной ячейки, сильно отличалось от давления на кривой плавления и составляло  $\sim 35$  бар. Несмотря на высокое давление в матрице, свойства жидкости во включениях ( $D$  [2] и  $T_2$  [3,4]) совпадали с соответствующими свойствами объемной жидкости на кривой плавления.

В связи с обнаруженным влиянием ОЦК фазы на эволюцию жидких включений, образованных в ГПУ матрице, представлялось актуальным выяснить новые особенности диффузионных процессов в такой необычной неравновесной трехфазной системе. Ранее ограниченная диффузия в жидких включениях в ГПУ матрице была обнаружена лишь при температурах меньше нижней тройной точки, когда влияние ОЦК фазы не должно проявляться [5]. Цель настоящей работы — использование метода ЯМР для измерения коэффициента диффузии в неравновесных жидких включениях, которые находятся в ГПУ матрице при наличии промежуточной ОЦК фазы, сравнение полученных результатов с соответствующими данными о времени спин-решеточной релаксации и построение общей картины эволюции жидких включений.

## 2. Методика эксперимента

В эксперименте исследовались образцы раствора, содержащего 1,05 %  $^3\text{He}$ , выращенные методом блокировки капилляра в медной ячейке, конструкция которой подробно описана в работе [5]. Ячейка имела объем  $0,5 \text{ см}^3$  и была снабжена двумя емкостными датчиками давления типа Страти–Адамса, которые располагались на торцах ячейки и имели чувствительность  $\pm 1$  мбар. Температура корпуса ячейки измерялась угольным термометром сопротивления с точностью  $\pm 3$  мК и чувствительностью  $\pm 1$  мК. Измерения проводились в области температур 1,3–1,8 К.

Исследованные образцы можно разделить на два типа, исходя из условий их выращивания. Первый тип кристаллов выращивали путем быстрого охлаждения жидкого раствора со скоростью  $\sim 3\text{--}8$  мК/с при исходном давлении  $\sim 62$  бар (точка А, рис. 1). После охлаждения образца до пересечения с линией, близкой к линии ликвидуса (точка В), процесс охлаждения при заблокированном капилляре происходит почти изохорически и осуществляется вдоль линии 1. Отметим, что процесс не является строго изохорическим, потому что в образце, представляющем собой неравновесную смесь жидкой и твердой фаз, по мере охлаждения происходила постепенная кристаллизация жидкой фазы, окруженной поликристаллической «оболочкой» матрицы. За счет быстрого охлаждения ячейки образование и рост первых порций твердой фазы происходит на внутренней металлической поверхности датчиков давления как на самой холодной области внутренней по-

лости ячейки. При этом выделяющаяся теплота кристаллизации эффективно отводилась через медный хладопровод. По мере дальнейшего роста твердой фазы эффективность такого теплоотвода ухудшалась в меру низкой теплопроводности двухфазной системы, состоящей из быстро выращенной твердой фазы и жидкости, которая не соприкасалась с хладопроводом. При этом не происходило затвердевания всей жидкости, поскольку из-за образования первых порций твердой фазы давление в остальной части жидкости понижалось и его не хватало для полного затвердевания. При самой высокой скорости охлаждения количество незатвердевшей жидкости могло достигать 15% и более [2].

Выращенные таким образом образцы охлаждались до температуры  $\sim 1,38$  К, при этом давление в матрице, регистрируемое датчиками давления в пристеночных областях образца, составляло  $(35 \pm 1)$  бар, что формально соответствует молярному объему  $(20,2 \pm 0,1)$  см<sup>3</sup>/моль. При таких условиях охлаждения в образцах создавалось большое количество дефектов и, как было установлено ранее [3–5], возникали макроскопические неравновесные долгоживущие жидкие включения.

После этого образцы отогревались до температуры 1,67 К, при которой, как видно на рис. 1, вблизи кривой плавления существует область ОЦК фазы. После того, как образец в момент времени  $t_0$  принимал указанную температуру, измерения проводились в разные последующие моменты времени  $t = t_0 + \delta t$  (см. табл. 1). В таблице также приведены основные рабочие характеристики образца: коэффициент диффузии и средний размер жидких включений, а также удельный объемный вклад жидкой фазы.

Образцы второго типа выращивались при очень медленном охлаждении и использовались для проведения контрольных измерений. Для выращивания таких кристаллов использовалась система термостабилизации ячейки (специальный термометр, нагреватель и электронная схема обратной связи), что позволяло проводить медленное и плавное охлаждение образца с

заданной скоростью 0,08–0,15 мК/с. В этом случае процесс осуществлялся практически изохорически. Охлаждение проводилось вдоль линии 2 (рис. 1), которая близка к равновесной кривой затвердевания. Вследствие медленного охлаждения такие образцы практически не содержали неравновесных включений и были идентичны образцам первого типа, отожженным вблизи температуры плавления.

Измерения коэффициента диффузии  ${}^3\text{He}$  в системе, содержащей кристаллическую матрицу с жидкими включениями, проводились методом спинового эха при ларморовской частоте  $\omega_0/2\pi = 9,15$  МГц. Использовался метод Карра–Парселла [7] с приложением пары зондирующих импульсов  $90^\circ$ – $\tau$ – $180^\circ$ , где  $\tau$  — время между импульсами. В эксперименте измерялась амплитуда спинового эха  $h$  в зависимости от величины градиента магнитного поля  $G$  при различных  $\tau$ . В таком случае зависимость  $h$  от  $\tau$  описывается следующим выражением:

$$h/h_0 = \sum_i \alpha_i \exp(-2\tau/T_{2i} - \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 \tau^3 D_i), \quad (1)$$

где  $h_0$  — максимальное значение  $h$  (при  $G = 0$ ),  $i$  — номер каждой из сосуществующих фаз,  $\alpha_i$  — относительный объемный вклад  $i$ -й фазы в амплитуду эхо-сигнала ( $\sum \alpha_i = 1$ ),  $T_{2i}$  — время спин-спиновой релаксации  $i$ -й фазы,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение. Для повышения точности измерения  $h$  каждое использованное значение амплитуды эхо-сигнала являлось усредненным значением нескольких измерений. Величины  $\tau$  и  $G$  выбирались таким образом, чтобы диффузионное затухание спинового эха (второе слагаемое в (1)) доминировало над затуханием от спин-спиновой релаксации. В связи с поисками условий проявления ограниченной диффузии величина  $\tau$  изменялась от минимальных значений  $\sim 5$  мс, когда диффузионная длина  $(2\tau D_L)^{1/2}$  обычно меньше характерного размера системы, до больших значений  $\sim 40$  мс, когда может четко проявиться ограниченный характер диффузии.

Таблица 1. Основные характеристики исследованных образцов

Номер измерения	Температура $T$ , К	Время измерения $t \pm \delta t$ , мин	Интервал между зондирующими импульсами $\tau$ , мс	Коэффициент ограниченной диффузии $D'$ , см <sup>2</sup> /с	$\alpha_L$ , %	Радиус жидкого включения $R$ , мкм
1	1,38	$t_0 - 30$	30	$D' = D_L$	$11 \pm 0,5$	$27 \pm 2$
2	1,38	$t_0 - 20$	100	$(3,7 \pm 0,84) \cdot 10^{-5}$	$11 \pm 0,5$	$27 \pm 2$
3	1,38	$t_0 - 10$	201	$(1,2 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	$11 \pm 0,5$	$27 \pm 2$
4	1,67	$t_0$	6,2	$D' = D_L$	$11 \pm 0,5$	$6,5 \pm 2$
5	1,67	$t_0 + 15$	20,4	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$10 \pm 1,5$	$5,4 \pm 0,5$
6	1,67	$t_0 + 25$	40	$(4 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$7 \pm 1,5$	$4,5 \pm 0,5$
7	1,67	$t_0 + 40$	10	$(2,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$5 \pm 1,5$	$3,6 \pm 0,5$
8	1,67	$t_0 + 55$	20	$(3 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	$3 \pm 1,5$	$3 \pm 0,5$
9	1,67	$t_0 + 70$	10	$(5 \pm 2,7) \cdot 10^{-7}$	$2 \pm 1,0$	$2,4 \pm 0,4$

Полученные зависимости  $h(G^2)$  обрабатывались уравнением (1) методом наименьших квадратов с подгонными параметрами  $\alpha_i$  и  $D_i$ .

### 3. Эволюция жидких включений при наличии ОЦК фазы

Типичные измеренные зависимости относительной амплитуды спинового эха  $h/h_0$  от  $G^2$  приведены на рис. 2 для нескольких измерений, указанных в табл. 1. Полученные данные хорошо описываются уравнением (1) (сплошные линии на рис. 2). На рис. 2(а) приведены данные, полученные при температуре образца 1,38 К, когда ОЦК фаза на фазовой диаграмме отсутствует. В этом случае при больших значениях  $\tau$  на зависимостях четко видны две области, отличающиеся крутизной наклона. Каждой области соответствует свое значение коэффициента диффузии  $D_i$  и удельного вклада данной фазы  $\alpha_i$  (см. табл. 1). Проведенный анализ пока-

зал, что для областей с меньшим наклоном значения коэффициента диффузии соответствуют диффузии в ГПУ матрице, что особенно четко видно на кривой 2. Области с большим наклоном соответствуют данным для жидких включений.

На рис. 2(б) приведены первичные экспериментальные данные, полученные при температуре 1,67 К, когда, как показано ранее при измерении  $T_1$  [6], существенно проявляется влияние ОЦК фазы на кинетические процессы в системе. При измерении коэффициента диффузии методом Карра–Парселла величина  $\tau$  не должна превышать времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ , иначе в экспоненте уравнения (1) будет доминировать первый член, а второй член, содержащий  $D$ , будет пренебрежимо малым. В таких условиях возможно измерить коэффициент  $D$  лишь для жидких включений, а для ГПУ матрицы надежные измерения  $D$  требовали, чтобы величина  $\tau$  была больше  $\sim 2,4$  с, что заметно превышало значения  $T_2$ . Поэтому на рис. 2(б) приведены лишь типичные данные, относящиеся к жидким включениям (измерения 4 и 6). Поскольку эти данные были получены на одном и том же образце, при одной и той же температуре, но в разные моменты времени, их различие означает, что жидкие включения претерпевают некую эволюцию со временем. Анализ такой эволюции удобно проводить, если от первичных данных (рис. 2) перейти к соответствующим значениям коэффициента диффузии.

Значения коэффициента диффузии  $D_i$  сосуществующих фаз для каждого из проведенных измерений были получены при обработке экспериментальных данных уравнением (1) и представлены на рис. 3 для  $T = 1,38$  К (рис. 3(а)) и  $T = 1,67$  К (рис. 3(б)). Следует отметить, что при фазовых переходах в смеси  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  концентрация  ${}^3\text{He}$  в жидкости, находящейся в равновесии с твердыми фазами (между линиями солидус и ликвидус), может заметно отличаться от исходной. Оценки показали, что коэффициент самодиффузии  ${}^3\text{He}$  при этом изменяется на величину, не превышающую нашу ошибку измерения  $D$ .

На рис. 3(а) приведены экспериментальные результаты для свежевыращенного кристалла при температуре 1,38 К (исходное состояние). Кривая 1 соответствует коэффициенту диффузии в жидких включениях, который оказался зависящим от времени  $\tau$ , между зондирующими импульсами. Это означает, что диффундирующий атом  ${}^3\text{He}$  за диффузионное время  $2\tau$  успевает достичь стенки, ограничивающей жидкое включение, что соответствует ограниченной диффузии, когда диффузионная длина имеет тот же порядок величины, что и размер  $R$  жидких включений. В этом случае зависимость между коэффициентом ограниченной диффузии  $D'$  и истинным коэффициентом в жидкости  $D_L$  описывается выражением [8,9]

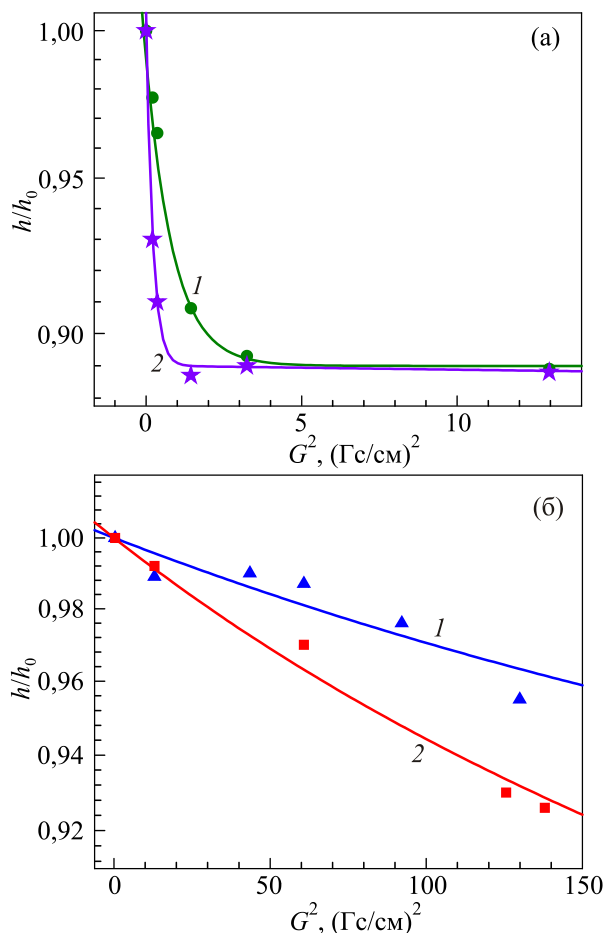


Рис. 2. Зависимость амплитуды спинового эха от градиента магнитного поля для разных измерений: (а)  $T = 1,38$  К;  $\alpha_L = 0,11$ ; 1 —  $\tau = 40$  мс, 2 —  $\tau = 100$  мс. (б)  $T = 1,67$  К; 1 — измерение 4 ( $\tau = 6,2$  мс), 2 — измерение 6 ( $\tau = 40$  мс). Сплошные линии соответствуют аппроксимации полученных экспериментальных данных уравнением (1). Объяснение в тексте.

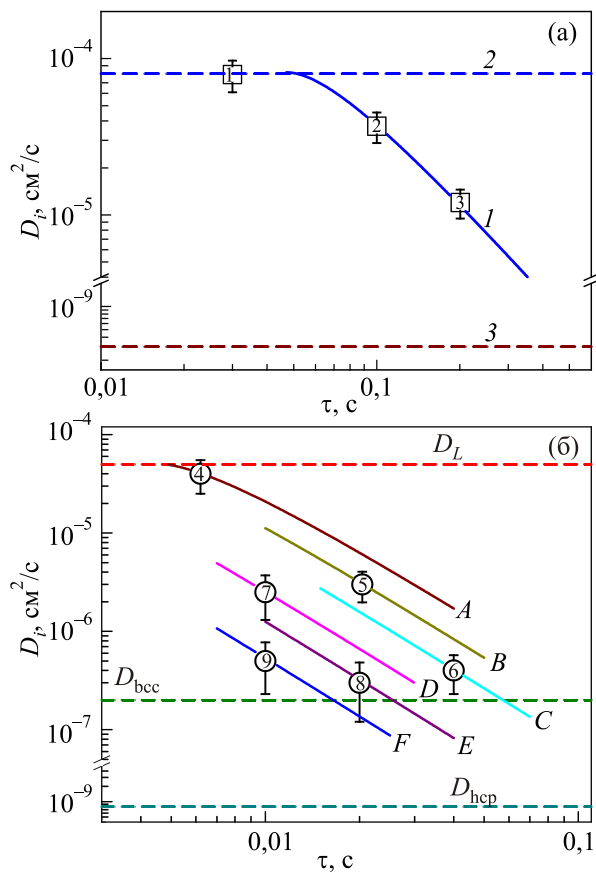


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от времени между зондирующими импульсами: (а) исходные измерения при  $T = 1,38$  К; 1 — жидкие включения, 2 — объемная жидкость, 3 — ГПУ матрица; (б) то же при  $T = 1,67$  К. Номера экспериментальных точек соответствуют порядку измерений коэффициента диффузии в табл. 1. Кривые  $A, B, C, D, E, F$  — расчет по формуле (2) для каждой серии измерений. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют известным значениям коэффициента диффузии для объемных образцов: верхняя линия — жидкость на кривой плавления ( $D_L = 8 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), средняя линия — ОЦК фаза ( $D_{\text{bcc}} = 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), нижняя линия — ГПУ матрица ( $D_{\text{hcp}} = 8 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с).

$$D' = \frac{R^4}{AD_L} \left( \frac{1}{\tau^2} - B \frac{R^2}{D_L \tau^3} \right), \quad (2)$$

где параметры  $A$  и  $B$  не зависят от температуры и слабо зависят от геометрии области, ограничивающей жидкие включения [5, 10].

При малом значении  $\tau$  ( $\tau = 30$  мс) экспериментальная точка 1 (рис. 3(а)) дает истинное значение коэффициента диффузии объемной жидкости  $D_L = 8 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (кривая 2) [4], так как в этом случае диффузионная длина меньше характерного размера жидких включений  $(2\tau D_L)^{1/2} \ll R$ . При увеличении  $\tau$ , когда  $(2\tau D_L)^{1/2}$  становится больше  $R$ , регистрируется ограниченная диффузия с коэффициентом  $D'$  (точки 2 и 3). Анализ

согласно формуле (2) показал, что размер включений в образце, соответствующем этим измерениям на кривой 1, составляет  $R = (27 \pm 4)$  мкм. Как было показано в работе [5], это значение практически не меняется в течение 1–2 ч. По этой причине значения  $\alpha_i$  для измерений 1–3 в табл. 1 одинаковые и составляют  $(11 \pm 0,5)\%$ . Значение коэффициента диффузии в ГПУ матрице (кривая 3) также соответствует известным данным  $D_{\text{hcp}} = 8 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с [2, 4].

Рисунок 3(б) иллюстрирует поведение коэффициента ограниченной диффузии  $D'$  при изменении температуры и времени. Образец был отогрет до температуры 1,67 К, при которой вблизи кривой плавления существует ОЦК фаза, а экспериментальные точки 4–9 соответствуют измерениям при этой температуре, но в разные моменты времени (см. табл. 1). Первое измерение (точка 4) проведено при минимальном значении  $\tau$  (6,2 мс), чтобы попытаться удовлетворить условию, когда диффузионная длина меньше размера капли. Полученное при этом значение  $D'$  оказалось весьма близким к значению коэффициента диффузии в объемной жидкости. Чтобы проверить, реализуется ли в этих условиях ограниченная диффузия, последующие измерения были проведены при больших  $\tau$  (точки 5 и 6). Эти измерения показали заметное отклонение  $D'$  от расчетной кривой  $A$ , проведенной согласно (2) через точку 4, что означает уменьшение размера жидких включений. Затем было выполнено контрольное измерение (точка 7) при меньшем значении  $\tau$ , чтобы проверить, будет ли полученное значение  $D'$  ближе к линии  $A$ . Однако оказалось, что кривая аппроксимации  $D$ , проведенная через точку 7, еще сильнее отклоняется от первоначальной кривой  $A$ . Последующие измерения 8 и 9 показали, что соответствующие кривые аппроксимации  $E$  и  $F$  продолжают отклоняться от линии  $A$ .

Анализ показал, что полученные значения  $D'$  могут быть описаны формулой (2), но с другим размером жидкого включения  $R$ . Величины  $D'$  и  $R$  в разные моменты эволюции жидких включений приведены в табл. 1, а на рис. 4 показана зависимость  $R$  от реального времени. На рисунке видно, что за время  $\sim 1$  ч размер жидких включений уменьшился почти в 3 раза. Объемный вклад жидкой фазы  $\alpha_i$  также монотонно уменьшается со временем (см. табл. 1).

Столь быструю эволюцию жидких включений в области температур, соответствующих существованию ОЦК фазы, можно объяснить тем, что затвердевание жидких включений в процессе их эволюции происходит через образование промежуточной ОЦК фазы. Прямое доказательство образования такой промежуточной ОЦК фазы — результаты измерений времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , проведенных в работе [6]. Использование в этой работе оригинальной трехимпульсной ЯМР методики позволило измерять время  $T_1$  в каждой из сосуществующих фаз в процессе



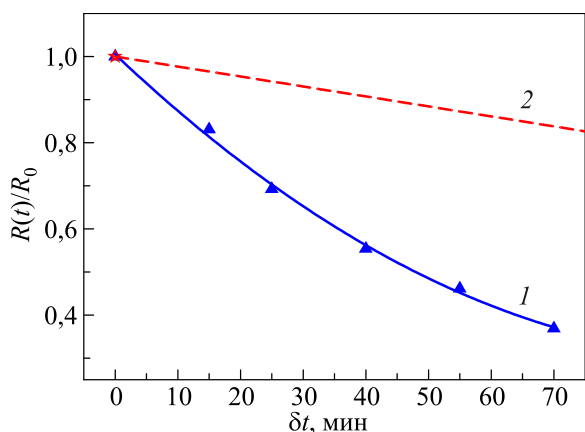


Рис. 4. Изменение характерного размера жидких включений в процессе их эволюции: 1 —  $T = 1,67$  К; 2 —  $T = 1,41$  К [5].

эволюции жидких включений. Было обнаружено, что в области температур, где существует ОЦК фаза на равновесной фазовой диаграмме, наблюдается дополнительный релаксационный процесс, причем характерное время релаксации этого процесса совпадает с временем  $T_1$  для ОЦК фазы. Это означает, что двухфазная система ГПУ + жидкие включения переходит в трехфазную систему ГПУ + ОЦК + жидкие включения.

Эволюция двухфазных систем в процессе затвердевания жидких включений рассмотрена в работе [11]. Было показано, что в неравновесных условиях, когда достаточно быстро изменяется температура и давление системы, затвердевание жидкой фазы происходит путем образования мелкодисперсных (снегообразных) структур. В случае растворов этот эффект усиливается за счет того, что жидкая и твердая фазы должны иметь разные концентрации, соответствующие линиям ликвидуса и солидуса на фазовой диаграмме. Таким образом, появление промежуточной ОЦК фазы сопровождается образованием дендритной структуры, которая разделяет жидкую фазу на более мелкие капли. Когда в дальнейшем происходит еще один фазовый переход с образованием ГПУ фазы, то, в соответствии с работой [11], дисперсность новой фазы усиливается, а в оставшейся жидкости образуются еще более мелкие капли.

Процесс эволюции жидких включений завершается образованием разупорядоченной (аморфной) фазы, что четко проявляется при измерении времени спин-решеточной релаксации [3,6]. На рис. 5 показано изменение амплитуды сигнала спинового эха в зависимости от времени  $\Delta t$  после приложения зондирующего импульса. Линия 1 соответствует исходному состоянию при  $T = 1,38$  К, когда в ГПУ матрице образовались жидкие включения. Эта линия может быть аппроксимирована суммой двух экспонент, из которых первая соответствует спин-решеточной релаксации в ГПУ матрице с характерным временем  $T_{1\text{hcp}} = 210$  с, а вторая экспонента описывает релаксацию в жидких вклю-

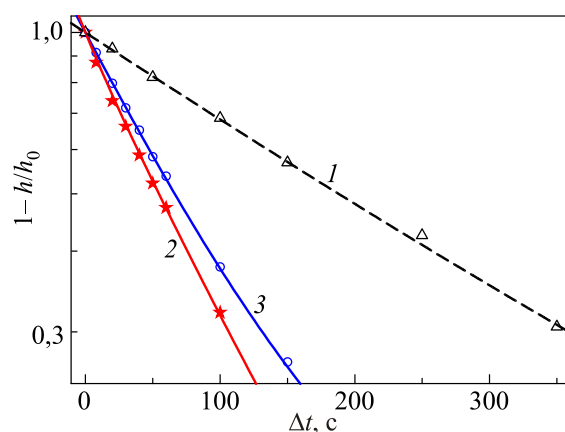


Рис. 5. Поведение амплитуды спинового эха в области малых значений  $\Delta t$  для трех различных этапов эволюции жидких включений: 1 —  $T = 1,38$  К: ГПУ матрица + жидкие включения; 2 —  $T = 1,67$  К: ГПУ матрица + ОЦК включения + жидкие включения; 3 —  $T = 1,67$  К через  $\sim 1$  ч: разупорядоченное состояние. Пояснения в тексте.

чениях с временем  $T_{1L} = 614$  с. На рис. 5 приведены результаты по изменению амплитуды спинового эха в терминах  $1 - h/h_0$ , что удобно и наглядно лишь для малых  $\Delta t$ , когда четко проявляется вклад жидких включений. При этом вклад ГПУ матрицы становится существенным при заметно больших значениях  $\Delta t$ , которые в масштабе рис. 5 не показаны.

Линия 2 соответствует состоянию системы после отогрева до  $T = 1,67$  К, когда образовалась промежуточная ОЦК фаза. В этом случае линия 2 может быть описана суммой трех экспонент, соответствующих ГПУ фазе с  $T_{1\text{hcp}} = 71$  с, промежуточной ОЦК фазе с  $T_{1\text{bcc}} = 20$  с и жидким включением с  $T_{1L} = 314$  с. Поскольку  $T_{1\text{bcc}} \ll T_{1L}$ , вклад ОЦК фазы проявляется при меньших значениях  $\Delta t$ , чем вклад жидких включений, а вклад ГПУ матрицы по-прежнему проявляется при больших  $\Delta t$ . Переход жидких включений в разупорядоченное состояние, которое при  $T = 1,67$  К наступает через  $\sim 1$  ч, описывается линией 3. При этом вклад ОЦК фазы не проявляется, релаксация в ГПУ матрице происходит с временем  $T_{1\text{hcp}} = 71$  с, а характерное время спин-решеточной релаксации в разупорядоченной (аморфной) фазе составляет  $T_{1a} = 450$  с.

Полученные результаты согласуются с известными ранее данными для времен ядерной магнитной релаксации [3,12]. Отметим, что характерный признак образованной аморфной фазы — очень малое время спин-спиновой релаксации  $T_{2a} \sim 10^{-3}$  с, которое, как показано в [3], существенно меньше, чем соответствующее время релаксации как в ГПУ фазе, так и в жидкости. Коэффициент диффузии в разупорядоченной фазе столь мал (по оценкам  $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с), что его нельзя надежно измерить с помощью использованной методики. Разупорядоченное состояние системы раз-

рушается после тщательного отжига, когда образуется равновесная ГПУ фаза.

Отметим, что контрольные эксперименты, проведенные с образцами при очень медленном охлаждении (0,08–0,15 мК/с), показали, что в этом случае жидкие включения не образуются, а состояние образца идентично состоянию после отжига.

#### 4. Заключение

Проведенные эксперименты по исследованию диффузионных процессов в двухфазной системе, состоящей из ГПУ матрицы и жидких включений раствора  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ , позволили дополнить полученные ранее сведения о спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в такой системе и построить полную картину эволюции системы при изменении температуры и времени.

Если область температур находится вне области существования ОЦК фазы на фазовой диаграмме раствора, то эволюция таких неравновесных жидких включений, образованных в ГПУ матрице, происходит медленно. Диффузия  $^3\text{He}$  в таких включениях носит ограниченный характер, поскольку диффузионная длина превышает размер включений, а измеренное значение коэффициента ограниченной диффузии позволило найти характерный размер включений, который медленно уменьшается со временем. В конце концов, затвердевание жидких включений сопровождается образованием неупорядоченной аморфной фазы.

Ситуация существенно изменяется, если температура соответствует области существования ОЦК фазы. В этом случае, хотя давление в ГПУ матрице намного превышает давление, соответствующее равновесной ОЦК фазе, в области жидких включений, где давление существенно ниже, чем в матрице, в процессе эволюции образуется промежуточная ОЦК фаза. Появление ОЦК фазы сопровождается ее быстрым ростом в виде дендритных структур, которые разделяют жидкие включения на множество более мелких капель. Измерения коэффициента ограниченной диффузии показали, что это приводит к очень быстрому уменьшению размера жидких включений и последующему образованию аморфной структуры, которая может перейти в равновесное кристаллическое состояние с ГПУ структурой только после тщательного отжига.

Работа была частично выполнена в рамках программы НАН Украины (договор № 6/15-Н).

1. S. Sasaki, F. Caupin, and S. Balibar, *J. Low Temp. Phys.* **153**, 43 (2008).
2. Y. Vekhov, A. Birchenko, N. Mikhin, and E. Rudavskii, *J. Low Temp. Phys.* **158**, 498 (2010).
3. A.P. Birchenko, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii, Ye.O. Vekhov, *J. Low Temp. Phys.* **169**, 208 (2012).
4. N.P. Mikhin, A.P. Birchenko, A.S. Neoneta, E.Ya. Rudavskii, and Ye.O. Vekhov, *J. Phys. Conf. Ser.* **400**, 012040 (2012).

5. N.P. Mikhin, A.P. Birchenko, Ya.Yu. Fysun, and E.Ya. Rudavskii, *J. Low Temp. Phys.*, to be published.
6. N.P. Mikhin, A.P. Birchenko, A.S. Neoneta, E.Y. Rudavskii, and V.G. Baidakov, *J. Low Temp. Phys.* **175**, 154 (2014).
7. H.Y. Carr and E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
8. R.C. Wayne and R.M. Cotts, *Phys. Rev.* **151**(1), 264 (1966).
9. B. Robertson, *Phys. Rev.* **154**(1), 273 (1966).
10. C.H. Neuman, *J. Chem. Phys.* **60**(11), 4508 (1974).
11. J.S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* **52**(1), 1 (1980).
12. А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин, Э.Я. Рудавский, *ФНТ* **39**, 1031 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 801 (2013)].

#### Influence of the intermediate bcc phase on the evolution of superfluid inclusions in hcp matrix $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$

A.P. Birchenko, N.P. Mihin, A.S. Neoneta, E.Ya. Rudavskii, and Ya.Yu. Fysun

The evolution of liquid inclusions which are formed in the hcp matrix by rapid cooling of the  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  solution containing 1.05%  $^3\text{He}$  was studied by pulse NMR. The diffusion coefficient of  $^3\text{He}$  in the liquid was measured by two-pulses spin-echo method during evolution of the inclusions. Measurements were carried out at 1.67 K which corresponds to the bcc phase existence in the phase diagram, as well as at 1.38 K, where the bcc phase is absent. It is found that in the process of the evolution, in both cases the size of the liquid inclusions is less than diffusion length and so the diffusion is restricted. The measured restricted diffusion coefficient allowed to find the characteristic size of the inclusions. In the first case, during the evolution of liquid inclusions, dendrites of intermediate bcc phase is forming and the inclusions are separating into a lot of smaller droplets. Due to the rapid growth of the bcc dendrites, the droplet size decreases rapidly, and the process comes to disappearance of bcc phase and an amorphous state appearance. The results obtained by measuring the diffusion coefficient, correlated with the behavior of the spin-lattice relaxation time in such a system. In the second case at a lower temperature bcc phase is not formed, and the size of the liquid inclusions decreases very slow until the completion of their solidification.

PACS: 64.70.K– Solid–solid transitions;  
67.80.dj Defects, impurities, and diffusion;  
67.80.dk Magnetic properties, phases, and NMR;  
**67.60.–g** Mixtures of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ .

Keywords: superfluid inclusions, solid helium, NMR, restricted diffusion.