Физика низких температур, 1995, т. 21, № 7, с. 717–722 УДК 538.941

Кинетика изотопического фазового разделения и диффузионные процессы в твердом растворе ^{3}He–^{4}He

В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудавский,
А. М. Усенко, Ю. А. Токарь, В. А. Михеев

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, Харьков, пр. Ленина 47

Статья поступила в редакцию 21 февраля 1995 г., после переработки 15 марта 1995 г.

С помощью низкочастотного импульсного ЯМР изучена кинетика роста ОЦК фазы ^{3}He при фазовом распаде ГПУ раствора ^{3}He–^{4}He с исходной концентрацией 3,18% ^{3}He при давлении 3,7 МПа. Измерено характеристическое время распада раствора τ при его ступенчатом охлаждении в метастабильную область. Показано, что величина τ монотонно уменьшается с понижением температуры и соответствующим уменьшением равновесной концентрации ^{3}He в ГПУ фазе. Обсуждены возможные причины эффекта, в частности роль массовой квантовой диффузии.

За допомогою низькочастотного імпульсного ЯМР вивчено кінетику росту ОЦК фази ^{3}He при фазовому розшаруванні ГЩП розчину ^{3}He–^{4}He з початковою концентрацією 3,18% ^{3}He під тиском 3,7 МПа. Виміряно характеристичний час розпаду розчину τ при його ступінчатому охолодженні у метастабільну область. Доведено, що величина τ монотонно зменшується із зниженням температури і відповідним зменшенням рівноважної концентрації ^{3}He у ГЩП фазі. Обговорено можливі причини ефекту, зокрема роль масової квантової дифузії.

Введение

Одним из наиболее интересных явлений в твердых растворах ^{3}He–^{4}He, которые активно исследуются вплоть до самого последнего времени, является фазовый переход первого рода — изотопическое фазовое разделение. Это явление обнаружено в 1962 г. [1] и связано с различием амплитуд нулевых колебаний чистых изотопов [2].

Среди большого круга проблем в этой области мало изученным остается вопрос о кинетике фазового перехода. Как известно, фазовый переход первого рода начинается с флуктуационного образования в однородной среде небольших зародышей новой фазы, которые после достижения критического размера становятся стабильными включениями. Дальнейший рост включений новой фазы происходит за счет кинетических процессов, обеспечивающих транспорт атомов примеси из окружающего раствора. В твердых растворах таким транспортным механизмом обычно является диффузия.

Спецификой разбавленных твердых растворов ^{3}He–^{4}He является возможность реализации в них нескольких принципиально отличных диффузионных процессов. Кроме классической термоактивационной диффузии, в этой системе предсказана [3] и экспериментально зарегистрирована [4] квантовая диффузия, связанная с туннельным переносом вещества. Естественно было ожидать, что квантовая диффузия должна оказывать влияние на кинетику изотопического фазового разделения. Однако прямого указания на такое влияние не обнаружено в экспериментах по кинетике фазового разделения слабых растворов ^{3}He в ^{4}He, которые проводились с использованием различных методов регистрации [5–15].

Настоящая работа является продолжением ЯМР-исследований распада слабых твердых растворов ^{3}He–^{4}He [16], в которых фазовый переход инициировался путем охлаждения раствора в область распада небольшими ступеньками с последующей стабилизацией температуры. Ранее такая методика позволила получить сведения о равновесной фазовой диаграмме для слабых ГПУ растворов. В работе изучается кинетика изотопического фазового разделения и проводятся измерения характеристического времени распада раствора при малом изменении температуры. Значения равновесных концентраций, соответствующих начальной и конечной температуре, взяты из [16]. Полученные экспериментальные данные используются для выяснения возможных механизмов, определяющих рост концентрированной ОЦК фазы в матрице разбавленной ГПУ фазы.

© В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудавский, А. М. Усенко, Ю. А. Токарь, В. А. Михеев, 1995

Образцы и методика охлаждения

Измерения проводились на экспериментальной установке, описанной в [14]. Использовалась цилиндрическая ЯМР ячейка из Stycast 1266, которая была связана с камерой растворения серебряным суппортом. С одного торца ячейка содержала серебряный теплообменник с поверхностью теплообмена 0,2 м^2. На другом торце ячейки находился тензометрический датчик давления со стайкастовой мембраной. Давление определялось с погрешностью 0,03 МПа в интервале от 3 до 6 МПа. Температура измерялась с помощью кристаллизационного термометра, находившегося в тепловом контакте с серебряным суппортом.

Были исследованы три образца при давлении 3,7 МПа,выращенные из газовой смеси с $x_3 = 3{,}18 \pm 0{,}02\%$ методом блокировки капилляра в течение приблизительно 20 мин. Образцы отжигались в течение суток вблизи кривой плавления с целью выравнивания возможных градиентов давления и концентрации примесей, а также улучшения качества кристаллов. Образцы имели форму цилиндров диаметром 4 мм и длиной 20 мм. В области распада раствора охлаждение производилось ступенчато на $\Delta T \approx 10$ мК за 10 мин. Для проведения измерений температура стабилизировалась в течение многих часов. За кинетикой процесса фазового разделения следили в процессе изменения температуры вплоть до установления равновесия в системе.

Методика ЯМР-измерений

Исследование кинетики изотопического фазового разделения проводилось методом импульсного ЯМР на частоте 250 кГц с использованием стандартной двухимпульсной последовательности $90°-t-90°$. Схема используемой ЯМР-системы аналогична описанной в работах [13,14]. Идея метода основана на различии времен спин-решеточной релаксации T_1 в образующихся дочерних фазах — ОЦК фазе, обогащенной ^{3}He, и ГПУ разбавленной фазе. Поэтому, измеряя амплитуду U сигнала свободной индукции, которая пропорциональна равновесной продольной намагниченности M, можно выделить сигнал U^b от ОЦК фазы. Для этого необходимо, чтобы интервал времени t между двумя 90° импульсами удовлетворял условию

$$T_1^b < t < T_1^h \ , \qquad (1)$$

где верхние индексы b и h относятся к ОЦК и ГПУ фазам соответственно. Пауза между парами импульсов Δt поддерживалась такой, чтобы выполнялось условие $\Delta t > 5T_1^h$ в процессе всего измерения. В этом случае амплитуда U сигнала свободной индукции после первого импульса оказывается пропорциональной равновесной продольной намагниченности всего образца $M = M^b + M^h$, а после второго импульса амплитуда U^b пропорциональна M^b.

Разделив полученное значение U^b на U, получим величину $K = U^b/U$, которая приблизительно равна относительному количеству атомов ^{3}He в ОЦК фазе

$$K \cong \frac{U^b}{U} = \frac{M^b}{M} = \frac{N_3^b}{N_3} \ , \qquad (2)$$

где N_3 — полное число атомов ^{3}He в образце; N_3^b — их число в ОЦК фазе.

Выражение (2) справедливо в предположении, что обе фазы парамагнитны, имеют одинаковую постоянную Кюри и включения ОЦК фазы равномерно распределены в полости приемной ЯМР- катушки. Точное равенство достигается, если условия эксперимента позволяют удовлетворить более строгому неравенству

$$T_1^b << t << T_1^h \ . \qquad (3)$$

Отметим, что, как показали предварительные эксперименты, в наших условиях неравенство (1) плохо удовлетворяется в начале фазового разделения, поскольку при этом величины T_1^b и T_1^h мало отличаются друг от друга ($\approx 0{,}22$ с и ≥ 1 с соответственно). Более того, на этой стадии характерные времена распада могут определяться в основном процессами первичного зародышеобразования, а не роста включений ОЦК фазы за счет диффузии растворенного в ГПУ фазе ^{3}He. По этой причине количественные измерения проводились вдали от температуры начала распада исходного раствора T_{ps}.

В данной работе определялась величина K, характеризующая относительное количество ^{3}He в ОЦК фазе в зависимости от времени в ходе ступенчатого охлаждения образца, что позволило затем находить характерные времена распада τ.

Кинетика и характеристические времена распада

Типичная термограмма охлаждения образца в область распада раствора и кинетика роста ОЦК фазы приведены на рис. 1 для одного из исследованных образцов. Величина $\Delta T = T_i - T_f$ (индексы означают начало и конец ступеньки охлаждения соответственно) выбиралась таким образом, чтобы удовлетворялось условие

$$\Delta T << T_i \ , \ T_f \ . \qquad (4)$$

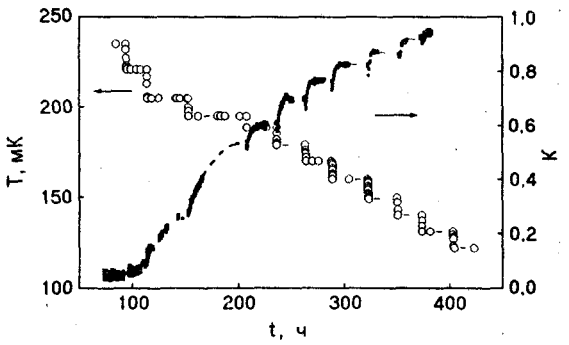

Рис. 1. Термограмма охлаждения образца № 2 и соответствующая временная зависимость количества ОЦК фазы.

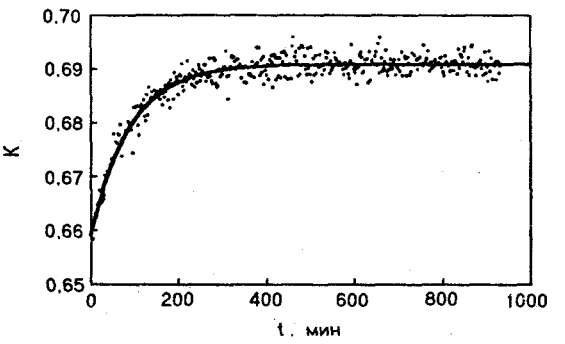

Рис. 2. Типичная временная зависимость количества новой фазы в пределах одной ступени охлаждения от $T_i = 169$ мК до $T_f = 160$ мК. Охлаждение образца начато в нулевой момент времени.

С другой стороны, ΔT была всегда много больше разрешающей способности термометра.

Как видно из рисунка, величина K начинает превышать средний уровень шума и затем сильно растет со временем после охлаждения от 235 мК до 220 мК и последующей стабилизации этой температуры. При этом ожидаемое значение температуры начала распада T_{ps}, соответствующее равновесной линии фазового разделения раствора с концентрацией $x_3 = 3{,}18\%$ при давлении 3,7 МПа, согласно [16], составляло 240 мК. Это означает, по-видимому, что фазовый переход сопровождался небольшим переохлаждением и образованием долгоживущей метастабильной фазы, как обычно при фазовых переходах первого рода.

Изменение величины K со временем в пределах каждой ступеньки отражает кинетику роста ОЦК фазы при охлаждении образца на величину ΔT. При этом мы полагаем, что термодинамически равновесному состоянию между сосуществующими фазами соответствует независимость K от времени (выход на плато), что отвечает установившимся значениям времен релаксации и равновесных продольных намагниченностей сосуществующих фаз. После первых ступенек плато не были достигнуты за время ~40 ч, что свидетельствует о медленном росте ОЦК фазы. Однако начиная с температуры ~195 мК величина K выходит на плато за время не более одних суток, и в дальнейшем, ввиду вышеупомянутых ограничений, мы обсуждаем распад начиная с этой температуры. Типичная зависимость K от времени в пределах одной ступеньки представлена на рис. 2 в увеличенном масштабе. За начало отсчета времени принят момент, когда было начато охлаждение от 169 до 160 мК.

Обработку полученных первичных экспериментальных данных можно провести в предположении, что характерные времена роста ОЦК фазы на поздней стадии распада определяются только диффузионными процессами в окружающей ГПУ фазе. Если характерное расстояние между включениями ОЦК фазы, являющимися стоками для атомов примеси ^{3}He, положить равным l, то время, за которое он будет поглощен стоком, есть

$$\tau = \alpha l^2 / D \ , \qquad (5)$$

где α — коэффициент порядка единицы, определяемый геометрией включений, энергией межфазной границы и мощностью стока; D — коэффициент гетеродиффузии примеси ^{3}He в матрице ^{4}He, который в общем случае зависит от концентрации. Обозначив среднюю плотность включений $n = l^{-3}$, получаем

$$\tau = \alpha n^{-2/3} / D \ . \qquad (6)$$

В такой модели при малых пересыщениях установление межфазного равновесия, а значит выход величины K на плато K_f после быстрого охлаждения образца на ΔT будет иметь экспоненциальный характер с характеристическим временем τ:

$$K = A - B \exp(-t/\tau) \ , \qquad (7)$$

где $B = K_f - K_i$; $A = K_f$.

Выражение (7) использовано в качестве аппроксимирующей функции при обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Результат такой обработки данных, представленных на рис. 2, показан сплошной линией. Определенные таким образом характеристические времена τ на поздней стадии распада и соответствующие им начальные и конечные температуры на ступенях охлаждения для трех исследовавшихся образцов приведены в таблице.

Максимальная абсолютная погрешность определения величины τ составляла ± 10 мин.

Таблица

Характеристические времена распада τ твердых растворов с начальной концентрацией ^{3}He $x_0 = 3{,}18\%$ при давлении $3{,}70 \pm 0{,}03$ МПа и ступенчатом охлаждении от T_i до T_f и равновесные концентрации ^{3}He в ГПУ фазе x_f, соответствующие конечной температуре на ступени охлаждения.

№ образца	T_i	T_f	x_f, %	τ, мин
	мК			
1	190	178	0,75	156
	178	165	0,49	90
	165	151	0,30	82
2	195	188	0,93	185
	188	179	0,82	150
	179	169	0,62	115
	169	160	0,45	85
	160	150	0,32	75
	150	139	0,22	65
3	160	129	0,13	30

Изменение давления при фазовом разделении

В настоящей работе наряду с ЯМР-исследованиями кинетики изотопического фазового разделения были проведены также одновременные измерения давления в процессе распада образца № 2 при повторном его охлаждении. Перед этим образец был выдержан при температуре 1 К до полной его гомогенизации. Затем образец непрерывно охлаждался от $T_{ps} = 240$ мК до температуры 100 мК с последующей ее стабилизацией, при которой, согласно равновесной фазовой диаграмме, практически весь ^{3}He должен находиться в концентрированной ОЦК фазе. Давление измерялось с помощью тензометрического датчика, расположенного непосредственно в экспериментальной ячейке. Скорость охлаждения ограничивалась холодопроизводительностью рефрижератора и была такой же, как и при ступенчатом охлаждении. Поскольку исследуемый раствор находился при постоянном объеме, распад сопровождался изменением давления ΔP.

На рис. 3 приведено отношение текущего изменения давления в момент времени t к полному изменению давления в ходе распада $P' = \Delta P(t)/\Delta P$ и аналогичным образом нормированные величины $K' = \Delta K(t)/\Delta K$ в зависимости от времени. За начало отсчета времени принят момент пересечения равновесной фазовой $T-x$-диаграммы. Как видно из рисунка, имеется хорошее соответствие между изменением термодинамической величины (давления) и ЯМР- данными. Время полного распада раствора, соответствующее выходу на плато обеих

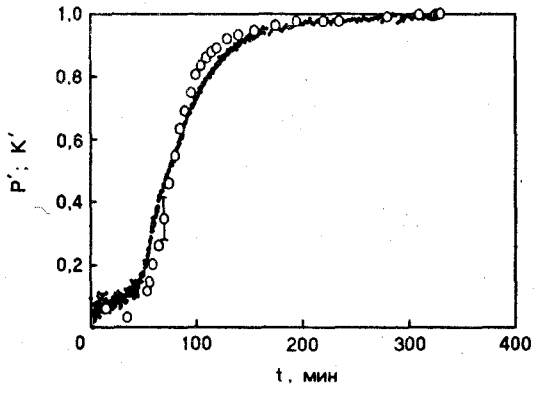

Рис. 3. Рост ОЦК фазы, измеренный по изменению давления (○) и по данным ЯМР (точки) в процессе повторного охлаждения образца № 2. Охлаждение от температуры 240 мК начато в нулевой момент времени.

величин, составляло около трех часов. Недостаточная чувствительность датчика давления не позволила провести аналогичные измерения в ходе ступенчатого охлаждения.

Диффузионные процессы и времена распада

На рис. 4 представлены характеристические времена τ, приведенные в таблице для образца № 2, в зависимости от конечной температуры на ступенях T_f. Для сравнения на графике также нанесены данные из работы [9], которые были получены путем измерения давления в ходе ступенчатого охлаждения образца с исходной концентрацией раствора 0,84% при давлении 3,25 МПа. В отличие от результатов работы [9], в которой характеристические времена распада практически не зависят от температуры, в данной работе наблюдается монотонное уменьшение τ с понижением температуры. Хотя причина такого различия в настоящее время не ясна, отметим, что в обоих случаях не наблюда-

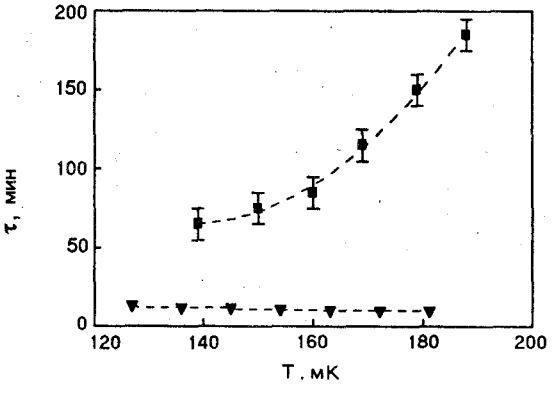

Рис. 4. Температурная зависимость характеристических времен распада τ в ходе охлаждения образца № 2 (■); (▼) — данные работы [9].

лось заметного роста τ с понижением температуры, как это следовало бы ожидать при определяющем влиянии термоактивационной диффузии на ход распада раствора.

Результаты измерений времен распада растворов при различных давлениях и начальных концентрациях, имеющиеся в других работах, не содержат температурной зависимости τ. Обычно приводятся времена полного распада, причем в работах [10–13,14,15], в которых исследованы растворы с исходной концентрацией менее 1% ^{3}He, были зарегистрированы большие времена распада (более 10 ч). При исследовании более концентрированных твердых растворов [5,7,14] времена распада оказывались значительно меньше. Лишь в работе [9] отмечены малые времена при распаде раствора с начальной концентрацией ^{3}He 0,84%, правда, при невысоком давлении. Как было показано в [6,17], рост давления существенно увеличивает времена распада.

Как в вышеупомянутых работах, так и в описываемом эксперименте, изменение температуры в процессе охлаждения раствора в области фазового распада вызывает соответствующее изменение концентраций компонентов в дочерних фазах. Равновесные концентрации ^{3}He в ГПУ фазе x_f, соответствующие конечным температурам на ступенях охлаждения T_f, определены в работе [16]. На рис. 5 представлена концентрационная зависимость τ для трех исследовавшихся образцов. Как видно из графика, наблюдается ускорение процесса распада по мере уменьшения концентрации ^{3}He в ГПУ фазе, при этом характеристические времена τ монотонно уменьшаются почти по линейному закону.

Обратим внимание на то, что такое поведение величины τ можно объяснить исходя из выражения (6). Если предположить, что коэффициент

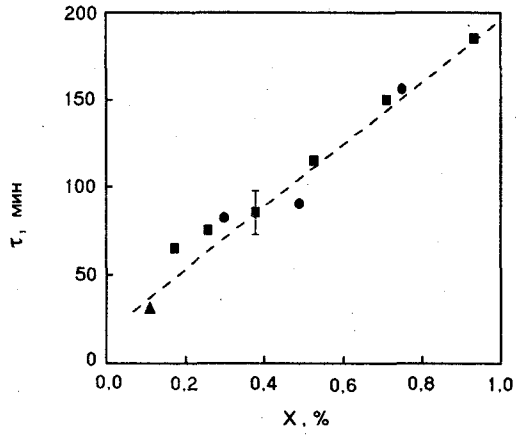

Рис. 5. Концентрационная зависимость характеристического времени распада для трех исследовавшихся образцов.

$\alpha n^{-2/3}$ практически не зависит от концентрации, то наблюдаемое в эксперименте уменьшение τ с уменьшением x может быть связано с концентрационной зависимостью коэффициента диффузии D. Коэффициент гетеродиффузии D_h, определяющий рост ОЦК фазы в ГПУ матрице при наличии градиента концентрации примеси вблизи включений, связан с коэффициентом самодиффузии примесных атомов следующим образом [18]:

$$D_h = D_c\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x}\right) , \qquad (8)$$

где D_c — коэффициент самодиффузии; γ — коэффициент активности, зависящий от концентрации x.

В приближении регулярного раствора [18,19], которое адекватно описывает равновесную фазовую диаграмму твердых растворов изотопов гелия [16,20], концентрационная зависимость D_h имеет следующий вид:

$$D_h = D_c\left[1 - \frac{2U_0}{kT}x(1-x)\right] , \qquad (9)$$

где U_0 — энергия смешения бинарного раствора, являющаяся в локально-конфигурационной модели взаимодействия мерой различия энергии связи ^{3}He–^{4}He и средней энергии связи между одноименными атомами

$$U_0 = U_{34} - 1/2\,(U_{33} + U_{44}) . \qquad (10)$$

В условиях описываемого эксперимента оценка величины U_0, согласно [20], дает 0,375 K, и поэтому коэффициент гетеродиффузии с 10%-ной точностью совпадает с коэффициентом самодиффузии во всем рассматриваемом диапазоне температур и концентраций. Как показано в работе [21], коэффициент массовой самодиффузии в описываемой области температур и концентраций совпадает с коэффициентом спиновой диффузии D_s, измеренным методом ЯМР. Концентрационная зависимость D_s имеет вид

$$D_s = \frac{C}{x}\left(1 - \frac{x}{x_c}\right)^{1,7} , \qquad (11)$$

коэффициент C и критическая концентрация x_c, при которой наступает автолокализация примесей, зависят от давления. При давлении 3,7 МПа критическая концентрация примерно равна 4,7%.

Если положить в формуле (6) $\alpha = 1$, $n = 10^9$ см$^{-3}$ [11], то рассчитанные по (6) коэффициенты диффузии, определяющие кинетику распада в пределах каждой ступени охлаждения, оказываются близкими к значениям D, рассчи-

танным по формуле (11) для всей рассмотренной области концентраций. Это может свидетельствовать в пользу того, что рост ОЦК фазы ^{3}He в ГПУ матрице ^{4}He происходит преимущественно за счет объемной массовой квантовой диффузии в объеме образца.

В заключение отметим, что предложенный в работе анализ полученных экспериментальных данных о характеристических временах распада слабых твердых растворов относится к одному из возможных механизмов, определяющих кинетику данного процесса. Для выяснения роли возможных альтернативных механизмов требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Авторы выражают благодарность В. Н. Григорьеву, В. А. Слюсареву, Т. Н. Анцыгиной, К. А. Чишко, Н. Ф. Омелаенко за полезные обсуждения, а А. В. Полеву за помощь в измерениях.

Работа была проведена при частичной поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий (тема 2.2/248, «Линия»), а также Международного научного фонда Сороса (гранты N2N000 и U9U000) и Фонда фундаментальных исследований материи Нидерландов (проект NWO).

1. D. O. Edvards, A. S. McWilliams, and I. G. Daunt, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 195 (1962).
2. W. I. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968)
3. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **55**, 2056 (1969).
4. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, Б. Е. Шульман, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 25 (1973).
5. M. F. Panczyk, R. A. Scriber, J. R. Gonano, and E. D. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 594 (1968).
6. P. N. Henriksen, M. F. Panczyk, and E. D. Adams, *Solid State Commun.* **8**, 735 (1970).
7. A. S. Greenberg, W. C. Thomlinson, and R. C. Richardson, *J. Low Temp Phys.* **8**, 3 (1972).
8. B. Hebral, A. S.Greenberg, G. Frossati, and H. Godfrin, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 42 (1981).
9. I. Iwasa and H. Suzuko, *Proc. 17 Int. Conf. on Low Temp. Phys.* **1**, 531 (1984).
10. В. А. Михеев, В. А. Майданов, Н. П. Михин, *ФНТ* **12**, 658 (1986).
11. В. А. Михеев, В. А. Майданов, Н. П. Михин, С. Е. Кальной, Н. Ф. Омелаенко, *ФНТ* **14**, 563 (1988).
12. N. Alikasem, *Ph.D. Thesis*, University of Sussex, (1989).
13. В. А. Михеев, А. А. Голуб, В. А. Гончаров, В. П. Руснак, В. А. Шварц, *ФНТ* **15**, 540 (1989).
14. А. А. Голуб, В. А. Голуб, В. А. Михеев, В. П. Руснак, В. А. Шварц, *ФНТ* **16**, 851 (1990).
15. R. Schrenk, O. Friz, Y. Fujii, E. Syskakis, and F. Pobell, *J. Low Temp. Phys.* **84**, 155 (1991).
16. В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудавский, Ю. А. Токарь, А. М. Усенко, В. А. Михеев, *ФНТ* **20**, 645 (1994).
17. M. Uwaha, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1921 (1980).
18. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона*, Наука, Москва (1960).
19. Б. Я. Пинес, *Очерки о металлофизике*, Харьков, изд. ХГУ, (1967).
20. D. O. Edvards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 408 (1989).
21. В. А. Михеев, Н. П. Михин, В. А Майданов, *ФНТ* **9**, 901 (1983).

Isotopic phase separation and diffusion processes in solid ^{3}He–^{4}He mixtures

V. A. Shvarts, N. P. Mikhin, E. Ya. Rudavskii, A. M. Usenko, Yu. A. Tokar', and V. A. Mikheev

The kinetics of ^{3}He bcc phase growth during phase separation of hcp ^{3}He–^{4}He mixtures with the initial ^{3}He concentration of 3.18% under pressure of 3.7 MPa has been studied using the low frequency pulse NMR technique. The characteristic time τ of mixture decay during its step-like cooling into the metastable region has been measured. The value of τ is shown to monotonically decrease with lowering temperature and the attendant decrease in the equilibrium concentration of ^{3}He in the hcp phase. Possible reasons of the effect, in particular the role of a mass quantum diffusion, are discussed.