Физика низких температур, 1995, т. 21, № 5, с. 509–513 УДК 532.132

Вакансионная диффузия в кристаллах ОЦК ^{3}He

Н. Е. Дюмин, В. В. Бойко, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев

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

Статья поступила в редакцию 7 декабря 1994 г.

Проведены измерения диффузионной ползучести в кристаллах ОЦК ^{3}He при трех значениях молярного обьема. Найдены коэффициенты самодиффузии атомов ^{3}He в интервале 0,45–0,7 К, а также коэффициенты вакансионной диффузии, которые оказались не зависящими от температуры. В рамках модели широкозонных квазичастиц предложен способ непосредственного определения ширины энергетической зоны вакансионов Δ_v путем сравнения экспериментальных данных о самодиффузии и теплоемкости. Найденные значения Δ_v оказались существенно больше температуры системы, подтвердив тем самым правомерность использования модели широкозонных квазичастиц.

Проведено вимірювання дифузійної повзучості в кристалах ОЦК ^{3}He при трьох значеннях молярного об'єму. Знайдено коефіцієнти самодифузії атомів ^{3}He в інтервалі 0,45–0,7 К, а також коефіцієнти вакансійної дифузії, які виявилися не залежними від температури. В межах моделі широкозонних квазічастинок запропоновано спосіб безпосереднього визначення ширини енергетичної зони вакансіонів Δ_v методом порівняння експериментальних даних з самодифузії і теплоємності. Знайдені значення Δ_v виявилися істотно більшими ніж температура, підтвердивши тим самим правомірність використання моделі широкозонних квазічастинок.

Существенная роль квантовых эффектов в твердом гелии при низких температурах обусловливает необычное поведение примесей и дефектов [1] и привлекает большое внимание, в частности, к изучению диффузионных процессов. Подробные ЯМР-исследования диффузии примесей ^{3}He в кристаллах ^{4}He [2–5] привели к обнаружению зонного характера движения примесных возбуждений — примесонов — и подтвердили все основные закономерности квантовой диффузии, предсказанные Андреевым и Лифшицем [1]. В результате было установлено, что примесоны ^{3}He в ^{4}He имеют очень малую ширину энергетической зоны ($\Delta_i < 10^{-4}$ К). Проведенное в [1] рассмотрение в полной мере относится и к вакансиям в твердом гелии, более того, поскольку теоретические оценки дают довольно большие значения ширины вакансионной зоны $\Delta_v >> \Delta_i$, можно ожидать больших квантовых эффектов в диффузии вакансий.

Экспериментальное подтверждение этого предположения в течение длительного времени не было получено из-за отсутствия прямых методов изучения движения вакансий. Недавно нами был реализован метод изучения массопереноса в твердом гелии путем измерения движения пористой мембраны под влиянием малых сил, не превосходящих предел текучести кристаллов гелия [6]. Такие измерения дают непосредственную информацию о подвижности вакансий. В предыдущих работах с помощью этой методики были получены данные о диффузии вакансий в твердом ^{4}He в интервале 1,3–1,7 К в области ОЦК и ГПУ фаз вблизи кривой плавления [7,8]. Полученные результаты совместно с данными о других свойствах, обусловленных вакансиями, были самосогласованно интерпретированы в рамках модели широкозонных вакансионов.

Диффузионные процессы в твердом ^{3}He имеют ряд дополнительных особенностей, связанных с наличием в нем ядерного спина. Неупорядоченность спинов ядер ^{3}He при $T > 1$ мК приводит, как известно, к сужению энергетической зоны вакансионов [9] и к образованию при низких температурах своеобразных вакансионных поляронов [10]. С другой стороны, наличие спина дает возможность проводить ЯМР-измерения спиновой диффузии. Первые свидетельства роли вакансий в твердом ^{3}He были получены Райхом в результате таких исследований еще в 1963 г. [11]. Однако сильное обменное взаимодействие, дающее основной вклад в спиновую диффузию как раз в наиболее интересной с точки зрения квантовых эффектов области больших молярных обьемов, препятствует выяснению роли вакансий в этой области. Разработанный нами метод лишен такого недостатка, и возможность сравнения результатов измерений диффузии с ЯМР-данными является дополнительным стимулом для исследований в ^{3}He.

Исследования проводились в интервале температур 0,48–0,68 К в ОЦК фазе при трех значениях молярного обьема (24,30; 24,40 и 24,50 см^3/моль). Предварительные результаты измерений для об-

© Н. Е. Дюмин, В. В. Бойко, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, 1995

разцов с $V_{mol} = 24{,}40$ см^3/моль были опубликованы ранее [12]. Верхний предел по температуре был ограничен температурой плавления исследуемых образцов, а нижний — разрешающей способностью аппаратуры, составившей в пересчете на скорость перемещения мембраны $2 \cdot 10^{-10}$ см/с. Измерения с образцами большей плотности не проводились из-за недостаточной механической прочности использованной ячейки.

Методика измерений и экспериментальная установка в основном аналогичны использованным при измерениях с ^{4}He и описанным в [7]. Наиболее существенное отличие состояло в том, что измерительная ячейка помещалась в вакуумную камеру и необходимая температура достигалась с помощью рефрижератора с ^{3}He, связанного холодопроводом с ячейкой. Температура образцов определялась по давлению паров в камере рефрижератора, измерявшемуся с помощью манометра Мак-Леода. Учитывалась небольшая поправка на различие температур рефрижератора и ячейки, которая находилась при специальных градуировочных экспериментах, когда температуру ячейки определяли по давлению кристаллизации ^{3}He. Образцы выращивались при постоянном давлении. Как и в предыдущих экспериментах, процедура измерений состояла в регистрации скорости изменения емкости конденсатора, одной из обкладок которого была пористая мембрана, при действии на нее известной электростатической силы.

Характерным признаком диффузионной ползучести является линейная зависимость скорости деформации от напряжения. Поэтому прежде всего были изучены зависимости установившейся скорости движения мембраны от приложенного давления. Такая зависимость оказалась линейной до давлений $(6–7) \cdot 10^3$ дин/см^2. Это обстоятельство иллюстрируется рис. 1, на котором приведены данные для образца с $V_{mol} = 24{,}35$ см^3/моль при температуре 0,61 K. Отметим, что для кристалла ГПУ ^{4}He соотвествующее критическое напряжение было в ~2,5 раза выше. Отклонения от линейности при больших напряжениях связаны с заметным вкладом дислокационной ползучести. Как и в ряде экспериментов с ^{4}He, было зарегестрировано наличие порогового напряжения $P_0 \approx 1{,}8 \cdot 10^3$ дин/см^2, ниже которого перенос вещества не наблюдается. Отметим совпадение найденного значения P_0 с величиной избыточного давления, необходимого для роста кристалла в порах мембраны. Все дальнейшие измерения были проведены при давлениях, не превосходящих $7 \cdot 10^3$ дин/см^2.

Найденные в экспериментах скорости движения мембраны в зависимости от температуры для образцов с тремя молярными обьемами представлены на рис. 2. Видно резкое возрастание скорости мембраны при повышении температуры. На рис. 3

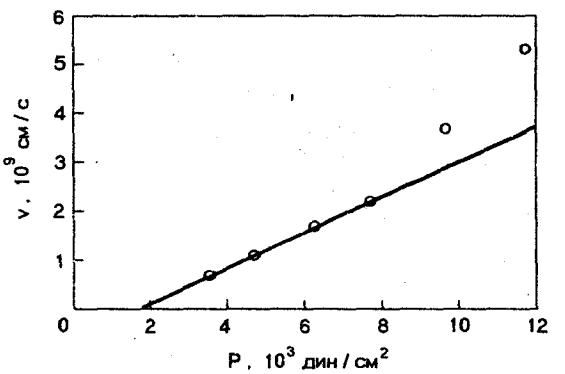

Рис. 1. Зависимость скорости движения мембраны от приложенного напряжения для образца с $V_{mol} = 24{,}35$ см^3/моль при $T = 0{,}61$ K.

изображены зависимости коэффициента самодиффузии от обратной температуры, рассчитанные по формуле [8]

$$D_S = \frac{v_m LkT}{(P - P_0)\Omega H} \qquad (1)$$

(v_m — скорость движения мембраны; L — толщина мембраны; H — пористость; Ω — атомный объем; k — постоянная Больцмана; P — приложенное к кристаллу напряжение). На рисунке видны заметные отклонения от экспоненциальной зависимости.

Коэффициент самодиффузии атомов связан с коэффициентом диффузии вакансий D_v очевидным соотношением

$$D_S = x_v D_v , \qquad (2)$$

где x_v — концентрация вакансий, и для выяснения поведения D_v необходимо знание концентрации вакансий. До недавнего времени считалось, что наиболее надежные данные о x_v дают рентгенов-

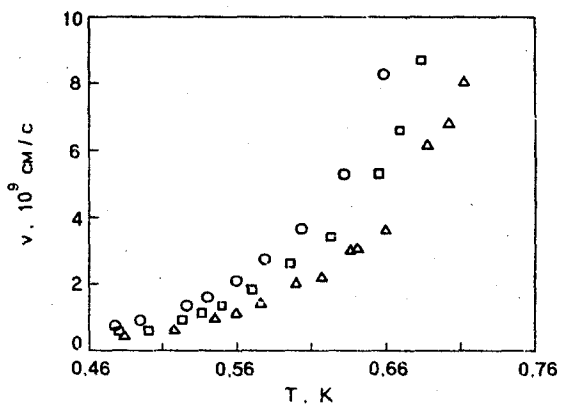

Рис. 2. Зависимости скорости движения мембраны от температуры для молярных объемов V_{mol}, см^3/моль: 24,50 (○); 24,40 (□); 24,30 (△).

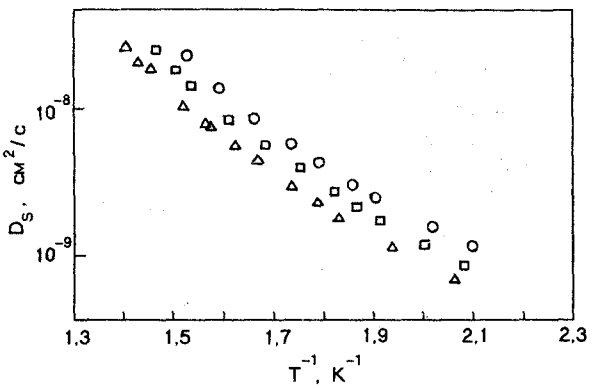

Рис. 3. Зависимости коэффициента самодиффузии атомов ^{3}He от обратной температуры для молярных объемов V_{mol}, см^3/моль: 24,50 (○); 24,40 (□); 24,30 (△).

ские измерения температурной зависимости параметра решетки кристалла при постоянном объеме. Однако сами авторы этих исследований в одной из работ [13] отмечали, что найденная ими концентрация вакансий настолько высока, что вклад их в теплоемкость оказался больше полной теплоемкости кристалла, если вакансии считать локализованными. Проведя тщательный анализ имеющихся данных о вакансионном вкладе в теплоемкость, сжимаемость и ЯМР-свойства твердого ^{3}He, Бернье и Хезерингтон [14] пришли к выводу о том, что результаты всех работ, кроме рентгеновских, могут быть согласованы в рамках модели широкозонных вакансий, а рентгеновские измерения дают завышенную концентрацию вакансий. Такой же вывод был сделан нами при анализе данных для ^{4}He [15]. Поэтому в дальнейшем обсуждении мы будем придерживаться аналогичного подхода.

В упомянутых выше работах анализ проводился в предположении, что плотность состояний вакансионов описывается эмпирической формулой

$$\rho(E) = \frac{A}{2}(E - \Phi)^2 \qquad (3)$$

при $E > \Phi$, где $\Phi = E_f - \Delta_v/2$ — энергетическая щель в спектре вакансионов (E_f — энергия образования вакансии). При сравнении рассчитанных с помощью (3) значений теплоемкости с экспериментальными данными было найдено, что константа A равна Φ^{-3} и, таким образом, в теоретических выражениях остается один неизвестный параметр, что, несомненно, повышает надежность обработки экспериментов. Однако следует иметь в виду, что (3) не имеет какого-либо теоретического обоснования, и мы посчитали целесообразным провести аналогичную обработку с использованием обычного квадратичного закона дисперсии для широкозонных вакансионов. В этом случае вакансионная теплоемкость описывается выражением

$$C_v = R\left[\left(\frac{\Phi}{T}\right)^2 + \frac{3\Phi}{T} + \frac{15}{4}\right]x_v , \qquad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а формула для концентрации вакансий

$$x_v = 4\left(\frac{T}{\pi\Delta_v}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\Phi}{T}\right) \qquad (5)$$

содержит два подгоночных параметра. С помощью (4) были описаны данные Грейвола [16] о вакансионной теплоемкости, рассчитанные для наших молярных объемов по приведенным в [16] интерполяционным формулам. Результаты обработки для молярного объема 24,30 см^3/моль представлены на рис. 4,*а*, а найденные параметры Δ и Φ — в таблице, где для сравнения даны значения Φ, соответствующие обработке Бернье и Хезерингтона [14]. Параметры численно близки и имеют одинаковую зависимость от плотности. В таблице содержатся также полученные при аналогичной обработке (см. рис. 4,*б*) данные, относящиеся к молярным объемам образцов, исследованных Райхом [11].

Как обычно при обработке экспоненциальных зависимостей, погрешность определения предэкспоненты намного больше, чем показателя экспонен-

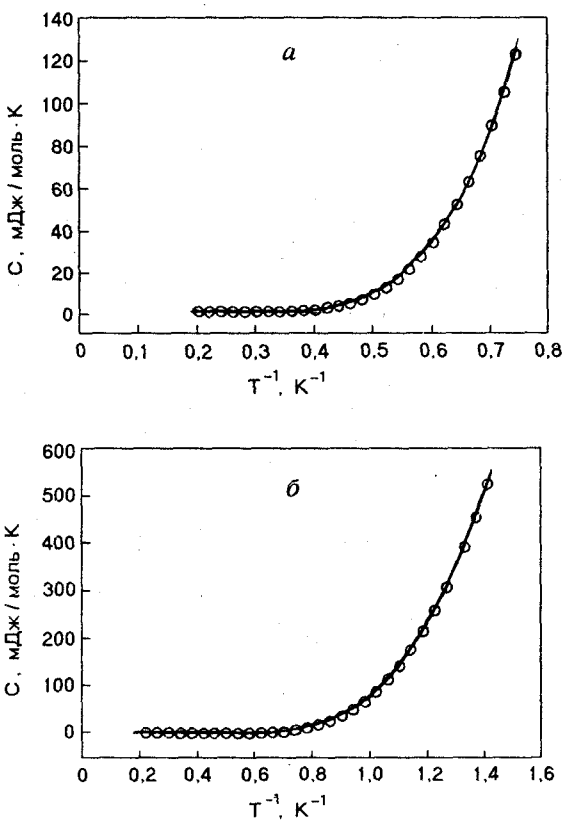

Рис. 4. Зависимость вакансионной теплоемкости от обратной температуры для молярных объемов 24,30 см^3/моль (*а*) и 22,48 см^3/моль (*б*). Сплошная линия — расчет по формуле (4) (см. текст); точки — данные Грейвола [16].

ты. В результате Δ_v в данном случае оказывается определенной лишь с точностью до множителя ~1,5–2. Более надежно определить Δ_v можно по величине коэффициента вакансионной диффузии, который в рамках рассматриваемой модели может быть выражен через экспериментальные данные о D_S и C_v и надежно определенный параметр Ф.

Таблица

Параметры Δ_v и Ф для ^{3}He при различных молярных объемах

V, см^3/моль	Ф, К		Δ_v, К	
	Данные [14]		Расчет по (10)	
19,32	12,9	7,20	8,2	6,3
20,12	11,2	6,50	6,1	6,7
21,10	8,8	5,65	4,9	4,2
22,48	6,6	4,35	3,5	5,3
24,30	4,1	2,80	3,2	5,1
24,40	3,9	2,70	3,4	5,6
24,50	3,8	2,50	3,6	6,0

Из (2) и (4) непосредственно получим

$$D_v = \frac{D_s R}{C_v}\left[\left(\frac{\Phi}{T}\right)^2 + \frac{3\Phi}{T} + \frac{15}{4}\right] . \qquad (6)$$

С помощью формулы (6) и экспериментальных значений D_S и C_v были найдены коэффициенты вакансионной диффузии для трех исследованных образцов. Полученная при этом температурная зависимость D_v иллюстрируется рис. 5, где нанесены также результаты аналогичной обработки данных Райха [11] (×, ◇, +, ■). Видно, что для всех образцов D_v практически не зависит от температуры, и это можно рассматривать как свидетельство туннельного движения вакансий в твердом ^{3}He. Возможно, небольшой подъем D_v при высоких температурах в наших данных связан с вкладом активационной диффузии при этих условиях. Однако этот эффект практически находится в пределах погрешности, и справедливость такого предположения можно проверить, только проведя систематические высокотемпературные измерения в широком интервале плотностей. При дальнейшей обработке мы использовали данные, усредненные во всем интервале температур. В этом предположении можно по полученным данным оценить частоту туннелирования и ширину зоны вакансионов.

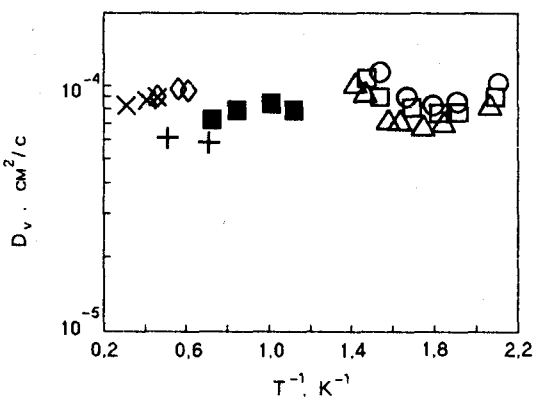

Рис. 5. Зависимость диффузии вакансии от обратной температуры для молярных объемов V_{mol}, см^3/моль: 19,32 (×); 20,12 (◇); 21,10 (+); 22,48 (■); 24,30 (△); 24,40 (□); 24,50 (○).

Будем исходить из обычного выражения для коэффициента диффузии

$$D_v = \frac{a^2}{6\tau_v} , \qquad (7)$$

где a — расстояние между ближайшими соседями; τ_v^{-1} — характеристическая частота перескока вакансии в соседний узел, для которой в [17] методом моментов для ОЦК фазы было найдено соотношение

$$\tau_v^{-1} = 5{,}2\omega_v\left[1 + 0{,}3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4\left(\frac{\Theta_D}{\omega_v}\right)^2\right]^{-i/2} \qquad (8)$$

(ω_v — частота туннелирования вакансий; Θ_D — температура Дебая). Второй член в скобке (8) учитывает фононный вклад и, как показывают оценки, в условиях данных экспериментов пренебрежимо мал. Частота туннелирования однозначно связана с шириной зоны вакансионов. С учетом результатов [9] для сужения зоны, обусловленного неупорядоченностью спинов, для ОЦК фазы можно записать:

$$\Delta_v = 4(Z-1)^{1/2}\omega_v , \qquad (9)$$

где Z — число ближайших соседей. Использование формул (7)–(9) дает возможность по найденным значениям D_v определить ширину зоны вакансионов:

$$D_v \sim 0{,}082a^2\Delta_v . \qquad (10)$$

Эти данные представлены в таблице. Найденные значения Δ_v близки к полученным при обработке данных о теплоемкости, что свидетельствует о самосогласованности примененного подхода. Выполнение условия $\Delta_v > T$ оправдывает использование модели широкозонных квазичастиц. На рис. 6 приведена зависимость Δ_v от молярного объема, найденная как по нашим данным, так и по данным

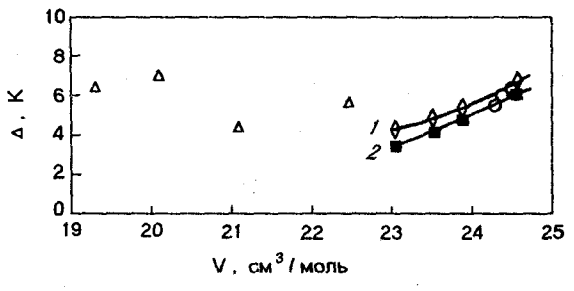

Рис. 6. Зависимости ширины зоны от плотности: Δ — данные [11]; ○ — наши данные; кривая *1* — данные [20] с использованием концентрации x_v из [21]; кривая *2* — данные [20] с использованием концентрации x_v из [22].

Райха. Совокупность этих данных свидетельствует о слабой зависимости ширины зоны от плотности, что соотвествует результатам расчетов Хезерингтона [18]. Близки также и абсолютные значения экспериментальных и расчетных данных. Заметим, что более поздние расчеты Гольдберга и Гайера [19] дали существенно меньшие абсолютные значения Δ_v и сильную зависимость от плотности. Для сравнения на рис. 6 представлены также данные, полученные при обработке результатов ЯМР-измерений времени спин-решеточной релаксации в [20], в которой для оценки концентрации вакансий использованы данные [21] (кривая *1*) и [22] (кривая 2). Согласие с результатами настоящей работы можно считать удовлетворительным, особенно если иметь в виду, что в [20], как и обычно, значения Δ_v находились из величины предэкспоненты. Отметим также, что использование в [20] для нахождения x_v данных рентгеновских измерений привело к заметно меньшим значениям Δ_v, что является еще одним свидетельством завышенной концентрации вакансий, получаемой при рентгеновских измерениях.

Таким образом, все подвергнутые анализу данные свидетельствуют о том, что вакансии в твердом гелии являются широкозонными квазичастицами. Обнаружение более ярких проявлений квантового характера движения вакансий, по-видимому, возможно при исследовании диффузии при более низких температурах.

Эта работа была выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий (проект № 2.3/587), а также фонда Сороса (грант No. U2C000).

1. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
2. M. G. Richards, J. Rope, and A. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 708 (1972).
3. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, Ю. Е. Шульман, *Письма ЖЭТФ* **17**, 25 (1973).
4. Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, В. Н. Григорьев, И. П. Михин, *ЖЭТФ* **74**, 2311 (1978).
5. A. R. Allen and M. G. Richards, *Phys. Lett.* **A65**, 36 (1978).
6. Н. Е. Дюмин, С. В. Сватко, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **15**, 524 (1989).
7. Н. Е. Дюмин, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **19**, 33 (1993).
8. Н. Е. Дюмин, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **16**, 863 (1990).
9. W. F. Brinkman and T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B2**, 1324 (1970).
10. А. Ф. Андреев, *Письма ЖЭТФ* **24**, 608 (1976).
11. H. A. Reich, *Phys. Rev.* **129**, 630 (1963).
12. Н. Е. Дюмин, В. В. Бойко, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **20**, 274 (1994).
13. S. M. Heald, D. R. Baer, and R. O. Simmons, *Phys. Rev.* **B30**, 2531 (1984).
14. M. E. R. Bernier and J. H. Hetherington, *Phys. Rev.* **B39**, 11285 (1989).
15. Н. Е. Дюмин, Н. В. Зуев, В. В. Бойко, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **19**, 980 (1993).
16. D. S. Greywall, *Phys. Rev.* **B15**, 2604 (1977), *ibid.* **B16**, 5129 (1977).
17. A. Landesman, *J. Low Temp. Phys.* **17**, 365 (1974).
18. J. H. Hetherington, *J. Low Temp. Phys.* **32**, 173 (1978).
19. H. A. Goldberg and H. A. Guyer, *J. Low Temp. Phys.* **28**, 449 (1977).
20. M. E. R. Bernier, *J. Low Temp. Phys.* **56**, 205 (1978).
21. H. A. Guyer, R. S. Richardson, and L. I. Zane, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 532 (1971).
22. N. Sullivan, G. Deville, and A. Landesman, *Phys. Rev.* **B11**, 1858 (1975).

The vacancy diffusion in bcc ^{3}He crystals

N. E. Dyumin, V. V. Boiko,
N. V. Zuev, and V. N. Grigoriev

The diffusive flow in bcc crystals of ^{3}He is measured for three molar volumes. The self-diffusion coefficient of ^{3}He is determined in the temperature range 0.45–0.7 K, along with the vacancy diffusion coefficient which is found to be temperature independent. In the model of wide-zone quasi-particles, the method is proposed for direct determination of the vacancion zone width Δ_v, through a comparison of experimental data on self-diffusion and heat capacity. The Δ_v values obtained are much larger than the temperature, which proves the validity of the used model of wide-zone quasi-particles.