

## Кинетика роста кристалла $^4\text{He}$ с малой концентрацией примеси $^3\text{He}$

В. Л. Цымбаленко

*Российский научный центр «Курчатовский институт»,  
Институт сверхпроводимости и физики твердого тела,  
Россия, 123182 Москва, пл. И. В. Курчатова  
E-mail: vlt@issph.kiae.ru*

Статья поступила в редакцию 2 ноября 1996 г., после переработки 12 февраля 1997 г.

Измерен кинетический коэффициент роста атомно-шероховатой поверхности кристалла гелия из раствора с примесью  $^3\text{He}$  ( $x = 8 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ). В интервале температур 1,2–1,4 К примесь не влияла на кинетику роста. Сравнение результатов с теорией позволяет сделать вывод об отсутствии дополнительного вклада в кинетику роста за счет диффузии примеси.

Виміряно кінетичний коефіцієнт росту атомно-шершавої поверхні кристала гелію з розчину з домішкою  $^3\text{He}$  ( $x = 8 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ). В інтервалі температур 1,2–1,4 К домішка не впливала на кінетику росту. Порівняння результатів експерименту з теорією дозволяє зробити висновок про відсутність додаткового внеску в кінетику росту за рахунок дифузії домішки.

PACS: 67.80.Mg

### 1. Введение

Кинетика роста кристаллов  $^4\text{He}$  интенсивно изучалась в течение последних пятнадцати лет после теоретического предсказания [1] и экспериментального обнаружения [2] квантового характера этого процесса (см. обзор [3]). Согласно модели, рассмотренной Андреевым и Паршиным [1], скорость роста границы кристалл–жидкость определяется подвижностью элементарных дефектов строения поверхности — ступеней. В свою очередь, подвижность ступеней в чистом гелии ограничивается рассеянием на квазичастицах, что дает экспоненциальную зависимость скорости роста от температуры в области, где преобладают ротонны, и степенную при более низких температурах. Введение примеси  $^3\text{He}$  приводит к дополнительному рассеянию ступенек на атомах  $^3\text{He}$  и, как следствие, к уменьшению скорости роста. Рассмотрев этот механизм, Паршин [4] нашел дополнительный вклад в коэффициент роста  $K$ , связанный с примесью:  $K_3 \sim 1/(xv_3) \sim 1/\sqrt{T}$ , где  $x$  — концентрация раствора, а  $v_3$  — тепловая скорость атомов  $^3\text{He}$ . Аналогичная оценка была получена в работе [5]. Численное сравнение величины этого вклада для концентрации  $x \sim 10^{-4}$  с эксперимен-

тальными значениями кинетического коэффициента роста для чистого гелия показывает, что примеси играют существенную роль ниже  $\sim 0,6$  К.

Модель, рассмотренная Паршиным, предполагает постоянство концентрации примеси вблизи поверхности в процессе роста. Из экспериментальных кривых фазового равновесия [6] следует, что равновесные концентрации примеси в кристалле и жидкости в общем случае различны. Тогда при росте кристалла будет происходить обогащение или обеднение раствора вблизи границы, что приведет к возникновению диффузионных потоков и дополнительной диссипации в растворе, уменьшающей скорость роста. Рассмотрев этот механизм, Бурмистров и Дубовский показали [7], что присутствие даже небольшого количества примеси на уровне  $x_3 \sim 10^{-4}$  существенно уменьшает кинетический коэффициент роста при высоких температурах  $\sim 1,4$  К.

В настоящей работе проведены измерения коэффициента роста при двух концентрациях примеси для выявления вклада диффузионного механизма роста.

**2. Температурная зависимость концентрации примеси в кристалле и жидкости в равновесии**

При малой концентрации раствора, когда не существенно взаимодействие между примесями, и при высокой температуре, где мала роль квантовых эффектов, изменение химического потенциала растворителя  $\mu_4$  пропорционально концентрации примеси [8]:

$$\mu_4(T, x) = \mu_4(T, 0) - T x \quad (1)$$

Приравнявая химические потенциалы жидкой и твердой фаз, получаем смещение точки фазового равновесия по давлению  $\Delta p = T(x_l - x_s)/(v_l - v_s)$ , где  $x_{l,s}$  — концентрация примеси в жидкости и кристалле, а  $v_{l,s}$  — объем, приходящийся на один атом [8]. Преобразовав это выражение, найдем соотношение, определяющее отношение концентраций примеси в кристалле и жидкости по сдвигу точки фазового равновесия:

$$\frac{x_s}{x_l} = 1 - \frac{\Delta V_m \Delta p}{RT x_l} \quad (2)$$

где  $\Delta V_m$  — разность молярных объемов кристалла и жидкости;  $R$  — газовая постоянная.

Непосредственное измерение кривых фазового равновесия при малых концентрациях  $x$  не проводилось. На рис. 1 построены зависимости распределения примеси от температуры по данным для

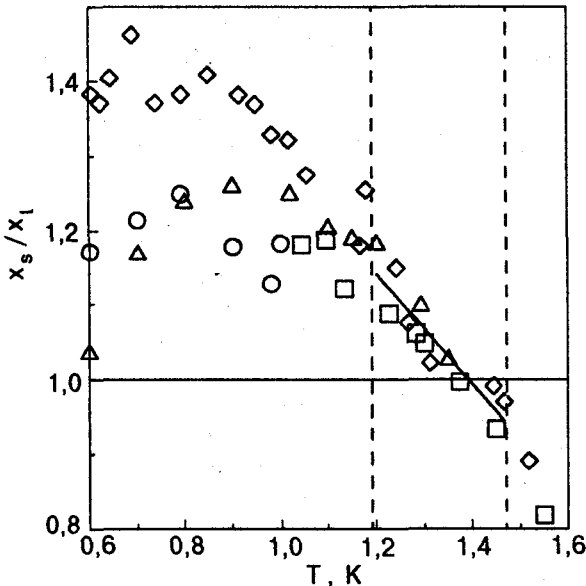


Рис. 1. Распределение примеси между жидкой и твердой фазами, вычисленное с помощью формулы (2) по кривым фазового равновесия в растворе [6] при различных концентрациях  $x$ , %: 0,99 (m); 2,77 ( $\Delta$ ), 5,03 (o); 8,9 ( $\diamond$ ). Штриховыми прямыми выделена область температур, представленная на рис. 2. Сплошная прямая получена обработкой всех данных в этом интервале методом наименьших квадратов.

растворов с достаточно высокой концентрацией примеси (0,99–8,9%) [6]. Видно, что в диапазоне температур 1,2–1,4 К, в котором проводились наши измерения, данные для всех концентраций хорошо согласуются. Это дает основание предполагать, что и при меньших концентрациях сохраняется такое же распределение примеси между фазами. Обращаем внимание на то, что при  $T = 1,4$  К концентрации примеси в фазах одинаковы. Это означает, что в этой температурной точке отсутствует эффект, рассмотренный Бурмистровым и Дубовским [7], и скорость роста кристалла в растворе должна совпадать со скоростью роста чистого гелия. Как выше, так и ниже по температуре скорость роста в растворе, в согласии с теорией [7], должна быть меньше скорости роста в чистом гелии, поскольку дополнительная диссипация пропорциональна квадрату разности концентраций.

Оценим численно вклад диффузионного механизма. В работе [7] рассмотрена упрощенная ситуация стационарного роста плоской поверхности кристалла без учета разности плотностей жидкой и твердой фаз. В этом случае значение диффузионного кинетического коэффициента роста  $K_D$  дается выражением

$$K_D = \frac{2D}{((c - c')^2 \partial Z / \partial c)^2} \frac{\Delta \Phi}{L}$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $c$  и  $c'$  — массовые концентрации примеси в жидкой и твердой фазах;  $Z = \mu_3/m_3 - \mu_4/m_4$ , для слабых растворов  $\partial Z / \partial c \approx T/(m_3 c)$ ;  $\Delta \Phi$  — разность химических потенциалов жидкой и твердой фаз;  $L$  — характерное расстояние роста. В данном эксперименте, как будет показано ниже, кристалл растет нестационарно, релаксируя к положению равновесия под действием градиента гидростатического давления. По этой причине, а также из-за упрощений, упомянутых выше, данное выражение следует принимать как оценку эффекта по порядку величины. В наших экспериментах  $\Delta \Phi = \Delta p / \rho_l \rho_s \Delta p = \Delta p / \rho_s g L$ , где  $\rho_{l,s}$  — плотности жидкого и твердого гелия;  $\Delta p = \rho_s - \rho_l$ ;  $g$  — ускорение свободного падения. Подставляя эти выражения в формулу работы [7], получаем для обратного коэффициента роста

$$1/K_D = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta x}{x} \right)^4 \frac{\rho_s}{\Delta p} \frac{1}{Dg} \left( \frac{RT}{M_3 c} \right)^2$$

Здесь  $M_3$  — грамм-атом  $^3\text{He}$ . Массовая концентрация связана с атомной соотношением  $c = \frac{3}{4} x$ . Наблюдаемый коэффициент роста  $K$  теперь равен

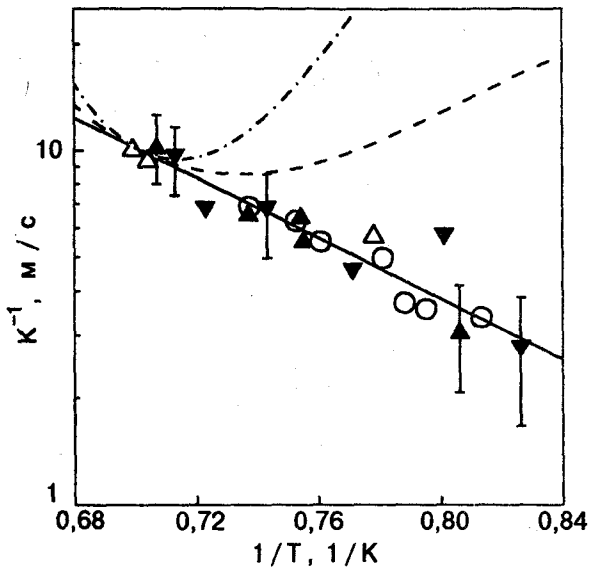


Рис. 2. Температурная зависимость кинетического коэффициента роста. Чистый гелий: данные [11] ( $\nabla$ ), результаты автора ( $\Delta$ ). Коэффициенты роста в растворе с  $x = 8 \cdot 10^{-5}$  ( $\circ$ ) и  $2 \cdot 10^{-4}$  ( $\blacktriangledown$ ). Штриховая и штрих-пунктирная кривые – расчеты коэффициента роста по формулам работы [7] для концентраций 0,008 и 0,02% соответственно.

$1/K = 1/K_0 + 1/K_D$ ,  $K_0$  – коэффициент роста чистого гелия.

Температурный ход кинетического коэффициента роста, как видно из полученного выражения, будет определяться в основном изменением разности концентрации  $\Delta x/x$  с температурой. В нашей узкой области 1,2–1,4 К остальные параметры изменяются слабо. Так, коэффициент диффузии увеличивается с понижением температуры примерно в два раза. На рис. 2 приведены теоретические зависимости суммарного коэффициента роста при двух концентрациях ( $x = 0,02$  и 0,008%) и следующих параметрах:  $\rho/\Delta\rho = 10$ ,  $g = 10$  м/с,  $D = 8 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $\Delta x/x \approx 0,53(1,4 - T)$ . Видно, что если рассматриваемый эффект существует, то коэффициент роста должен значительно измениться.

### 3. Экспериментальная методика

Выращивание кристалла проводилось в оптическом контейнере [9], фотография которого в момент проведения измерения приведена на рис. 3. В центре видимого поля диаметром 10 мм расположено острие, эмиттирующее электроны. Под воздействием электростатического давления электронов поверхность кристалла гелия «прогибалась» на 0,5–1 мм. Затем напряжение на острие переключалось с отрицательного  $\sim 1$  кВ на положительное порядка нескольких сотен вольт. По-

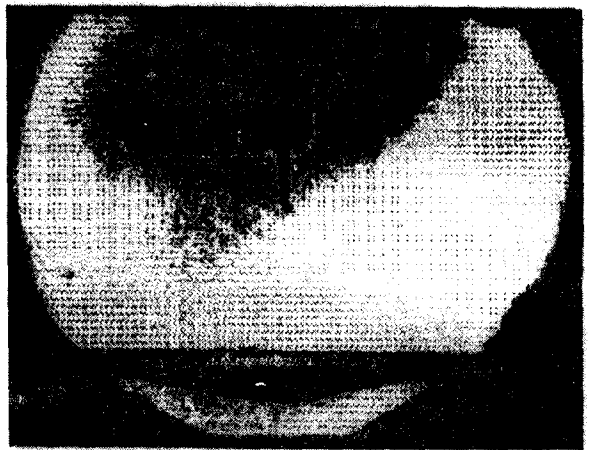


Рис. 3. Фотография кристалла в процессе релаксации поверхности к равновесному значению при  $T = 1,414$  К. Промежутки времени между кадрами 2,8 с. Кристалл занимает нижнюю часть контейнера. В проходящем свете граница кристалл–жидкость видна по перепаду яркости изображения. Серое пятно в центре видимого поля – следствие неравномерности освещения.

верхность кристалла начинала релаксировать к равновесному положению со скоростью, определяемой градиентом гидростатического давления и кинетическим коэффициентом роста  $K$ . Процесс релаксации фотографировался, номер снимка впечатывался в кадр [10]. На фотографии выделялся контур лунки. Результатом измерения является серия контуров лунки в виде функции  $y = f(x, t)$ . Давление электронов на поверхность использовалось ранее Лейдерером с сотр. [11] для измерения кинетического коэффициента роста чистого кристалла гелия.

Изменение контура кристалла со временем опишем, используя выведенное нами ранее уравнение для эволюции контура кристалла произвольной формы [12], заданного неявной функцией  $F(x, y, t) = 0$ :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + v \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2} = 0, \quad (3)$$

где  $v$  — скорость роста кристалла. Эта скорость связана с кинетическим коэффициентом роста и разностью химических потенциалов выражением

$$v = K\Delta\mu = K \frac{\Delta\rho}{\rho_l \rho_s} \left[ -\rho_l g y - \frac{\rho_l}{\Delta\rho} \left( \frac{\tilde{\alpha}_1}{R_1} + \frac{\tilde{\alpha}_2}{R_2} \right) \right], \quad (4)$$

где  $\rho_{l,s}$  — плотность жидкого и твердого гелия;  $\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$ ;  $\tilde{\alpha}_{1,2}$  — поверхностная жесткость;  $R_{1,2}$  — главные радиусы кривизны. Полагая  $F(x, y, t) = y - f(x, t)$ , получаем уравнение для перемещения контура по вертикали

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \left[ 1 + \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \right]^{1/2} = 0. \quad (5)$$

Из экспериментальной зависимости  $f(x, t)$  мы можем определить только один радиус кривизны. Поэтому сделаем предположение, которое оправдывается визуальными наблюдениями за поверхностью кристалла, что форма лунки близка к аксиально-симметричной. Тогда в нижней точке контура полагаем  $R_1 \approx R_2$ ,  $\tilde{\alpha}_1 \approx \tilde{\alpha}_2$ ,  $\partial f/\partial x = 0$  и получаем уравнение движения центральной точки лунки

$$\frac{\partial f}{\partial t} = K \frac{\Delta\rho}{\rho_s} g \left( -f + 2a^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right), \quad a = \left( \frac{\tilde{\alpha}}{g\Delta\rho} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $a$  — капиллярная постоянная,  $a \approx 1,1$  мм. Значения поверхностной жесткости принималось равным  $\tilde{\alpha} \approx 0,2$  Эрг/см<sup>2</sup>, как для чистого гелия, поскольку в данном температурной интервале адсорбция примеси на поверхности мала, что незначительно изменяет поверхностную энергию [13]. Отметим также, что релаксация поверхности происходила при постоянном объеме кристалла в контейнере, так что края лунки несколько опускались (на  $\Delta y$ ) по мере подъема центральной части. Это ограничивало применимость уравнения (6) условием  $|f| \gg \Delta y$ . Суммарная точность определения кинетического коэффициента роста невелика, порядка 50%, что, как будет показано ниже, тем не менее достаточно для выявления вклада примесей в кинетику роста поверхности.

#### 4. Результаты

На рис. 2 приведены данные измерений кинетического коэффициента роста при двух концентрациях примеси. На этом же рисунке штриховыми кривыми изображены величины суммарного коэффициента роста, рассчитанные по формулам работы [7]. Видно, что даже при столь малых концентрациях теоретический кинетический коэффициент роста должен измениться кардинально, уменьшаясь при  $T = 1,2$  К в 10–30 раз. Такой эффект может быть обнаружен даже при невысокой точности нашего эксперимента. Однако из графика видно, что в пределах точности эксперимента скорость роста кристалла в растворе совпадает со скоростью роста чистого кристалла, т.е. добавка к кинетическому коэффициенту роста за счет диссипации, связанной с диффузией примеси, мала.

Заметим, что такая низкая концентрация примеси тем не менее сказывается на кинетическом коэффициенте роста при более низких температурах. Так, кристаллизационные волны, легко возникающие при потряхивании криостата при температуре  $\sim 0,45$  К в чистом гелии, не возбуждались в растворе при той же температуре. Это дает оценку для коэффициента роста при этой температуре  $K^{-1} > 0,01$  м/с, что не противоречит оценке Паршина [4].

Отсутствие влияния примесей на кинетику роста свидетельствует о том, что в жидкости не происходит дополнительная диссипация, связанная с диффузией. Это возможно в случае, если концентрация примеси в кристалле близка к концентрации в жидкости, т.е. кристалл растет неравновесно. Такая ситуация отлична от рассмотренной в работе [7], где предполагалась близость концентраций примеси в обеих фазах к равновесной. Другая возможность связана с упрощениями в работе [7]. Из рис. 1 видно, что концентрация примеси в кристалле ниже 1,4 К, где проводились измерения, выше, чем в жидкости, т.е. диффузионные потоки должны быть направлены к поверхности кристалла. В работе [7] не учитывалась разница плотностей твердой и жидкой фаз, в то время как в реальной ситуации плотность кристалла выше плотности жидкости и его рост сопровождается течением жидкости к границе кристалла. Этот поток совпадает по направлению с диффузионным, что способствует переносу примеси к кристаллу и уменьшает диффузию, диссипацию и влияние примеси на кинетику роста. Однако существует и противоположный эффект, связанный со сносом примеси потоком тепла кристаллизации, направленным от поверхности

кристалла. До создания теории, учитывающей все эти факторы, преждевременно делать вывод об отсутствии диффузионного вклада в кинетику роста.

Еще одно обстоятельство может повлиять на интерпретацию полученных результатов. Теоретические расчеты, представленные на рис. 2, проводились с использованием данных по распределению примеси между жидкостью и кристаллом в разд. 2 (см. рис. 1). Однако из теории слабых идеальных растворов [8] следует, что производная  $dp/dT$  кривой фазового равновесия раствора совпадает с наклоном фазовой диаграммы чистого вещества, т.е. кривая фазового равновесия смещается по давлению без изменения формы на величину  $\Delta p$ , не зависящую от температуры. Тогда распределение примеси между фазами также не зависит от температуры. Этот вывод не согласуется с экспериментальными результатами измерений кривых фазового равновесия растворов [6], изученных начиная с концентрации  $x_3 \sim 1\%$ . Таким образом, остается открытым вопрос о применимости экстраполяции результатов разд. 2 по распределению примеси между фазами к меньшим концентрациям  $\sim 10^{-4}$ , использованным в настоящей работе.

Уменьшение кинетического коэффициента роста под влиянием примеси наблюдалось ранее при очень низкой концентрации  $(5-50) \cdot 10^{-9}$  ниже 0,5 К методом кристаллизационных волн [14, 15]. В последнее время появилось сообщение Лейддера с сотрудниками [16] об измерении кинетики роста атомно-шероховатой поверхности кристалла гелия в растворе с концентрацией  $(5-10) \cdot 10^{-6}$  в узком температурном интервале около 0,8 К тем же методом, который был использован для чистого гелия [11]. В этом температурном диапазоне примесь уменьшает скорость роста в 2-3 раза, а температурная зависимость не изменяется с введением примеси. В этих экспериментах также не обнаружено аномально сильное влияние примеси на скорость роста.

Таким образом, введение примеси с концентрацией  $10^{-5}-10^{-4}$  не приводит к существенному изменению кинетического коэффициента роста в

диапазоне 1,2-1,4 К и становится заметным лишь при более низких температурах.

Автор признателен С. Н. Бурмистрову и Л. Б. Дубовскому за многочисленные полезные обсуждения в процессе работы, а также А. Я. Паршину за ценное обсуждение результатов работы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 96-02-18511а.

1. А. Ф. Андреев, А. Я. Паршин, *ЖЭТФ* **75**, 1511 (1978).
2. К. О. Кешинев, А. Я. Паршин, А. В. Бабкин, *Письма в ЖЭТФ* **30**, 63 (1979).
3. S. G. Lipson and E. Polturak, *Progress in Low Temperature Physics XI* (1987).
4. A. Ya. Parshin, *Physica* **109** and **110B**, 1819 (1982).
5. B. Castaing, A. S. Greenberg, and M. Papoular, *J. Low Temp. Phys.* **47**, 191 (1982).
6. Б. Н. Есельсон, В. Г. Иванцов, В. А. Коваль, Э. Я. Рудавский, И. А. Сербин, *Свойства жидкого и твердого гелия. Растворы  $^3\text{He}-^4\text{He}$ . Научная думка, Киев, 88 (1982).*
7. S. M. Burmistrov and L. B. Dubovskii, *Europhys. Lett.* **24**, 749 (1993).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
9. V. L. Tsybalenko, *Cryogenics* **36**, 65 (1996).
10. В. Л. Цымбаленко, *ПТЭ* № 2, 67 (1993).
11. J. Bodensohn, K. Nicolai, and P. Leiderer, *Z. Phys.* **B64**, 55 (1986).
12. В. Л. Цымбаленко, *ФНТ* **21**, 162 (1995).
13. В. Л. Цымбаленко, *ЖЭТФ* **108**, 686 (1995).
14. Ch. L. Wang and G. Agnolet, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 759 (1992).
15. Ch. L. Wang and G. Agnolet, *Physica* **B194-196**, 935 (1994).
16. M. Suzuki, M. Thiel, and P. Leiderer, *Proc. LT-21 S1*, 459 (1996).

### Growth kinetics for $^4\text{He}$ crystals at low $^3\text{He}$ content

V. L. Tsybalenko

The kinetic growth coefficient of an atomically rough helium crystal surface is measured at low  $^3\text{He}$  concentrations of  $x = 8 \cdot 10^{-5}$  and  $2 \cdot 10^{-4}$ . Impurity does not affect the growth rate of the surface within the temperature range from 1.2 to 1.4 K. The comparison of the experimental results with theory allows us to conclude on the lack of the diffusion contribution into growth kinetics.