Физика низких температур, 1997, т. 23, № 1, с. 5–20

Диффузия в твердом гелии
(Обзор)

В. Н. Григорьев

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: grigorev@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 4 июля 1996 г.

Представлен обзор экспериментальных исследований диффузионных процессов в твердом гелии. Показано, что примеси ^{3}He в ГПУ ^{4}He являются узкозонными квазичастицами и их движение адекватно описывается в рамках существующей теории квантовой диффузии. Отмечены особенности диффузии ^{3}He в ОЦК фазе концентрированных растворов ^{3}He–^{4}He: наличие заметного диффузионного переноса при концентрациях больше критической, независимость коэффициента диффузии D от концентрации при $x < 20\%$ ^{3}He; резкий рост D при $x \approx 20\%$ и зависимость D от диффузионной длины в этом случае, которые не имеют количественной интерпретации в настоящее время. Подчеркнута связь диффузионных явлений в концентрированных растворах с перколяционной проблемой. Рассмотрены экспериментальные исследования вакансионной диффузии и представлены свидетельства того, что вакансии в кристаллах ^{3}He и ^{4}He являются широкозонными квазичастицами.

Подано огляд експериментальних досліджень дифузійних процесів у твердому гелію. Показано, що домішки ^{3}He у ГЩП ^{4}He є вузькозонними квазічастинками і їх рух адекватно описується у рамках існуючої теорії квантової дифузії. Відзначено особливості дифузії ^{3}He в ОЦК фазі концентрованих розчинів ^{3}He–^{4}He: існування помітного дифузійного переносу при концентраціях більше критичної, незалежність коефіцієнта дифузії D від концентрації при $x < 20\%$ ^{3}He, різкий зріст D при $x \approx 20\%$ і залежність D від дифузійної довжини в цьому випадку, які зараз не мають кількісної інтерпретації. Підкреслено зв'язок дифузійних явищ у концентрованих розчинах з перколяційною проблемою. Розглянуто експериментальні дослідження вакансійної дифузії і подано свідчення того, що вакансії у кристалах ^{3}He й ^{4}He є широкозонними квазічастинками.

PACS: 67.80.-s

Содержание

Введение 5
1. Основные идеи и теоретические соотношения 6
2. Особенности методики ЯМР-измерений в твердых растворах ^{3}He–^{4}He 8
3. Квантовая диффузия примесей ^{3}He в ГПУ фазе 9
4. Локализация примесей и фонон-стимулированная диффузия 11
5. Диффузия ^{3}He в ОЦК фазе растворов ^{3}He–^{4}He 13
6. Диффузия вакансий в твердом гелии 15
Заключение 18
Список литературы 19

Введение

Диффузионные явления в твердом гелии — одна из тех областей физических исследований, развитие которых в определяющей мере было обусловлено идеями И. М. Лифшица. Опубликование в 1969 г. работы Андреева и Лифшица «Квантовая теория дефектов в кристаллах» [1] привело к радикальному изменению существовавших представлений о диффузионных процессах и на многие годы определило направление исследований в области физики квантовых кристаллов. Термин «квантовый кристалл» был введен Де Буром в 1948 г. [2] для обозначения веществ, у которых энергия нулевых колебаний частиц сравнима с полной энергией кристалла. Твердый гелий всегда считался типичным представителем квантовых кристаллов, но до работы Андреева и Лифшица для него не было предсказано каких-либо ярких проявлений квантовых эффектов в макроскопических свойствах. В [1] было предсказано сразу несколько таких явлений: квантовая диффузия, нулевые вакансионы, возможность сверхтекучести кристаллов, и это послужило мощным стимулом для проведения экспериментальных и теоретических исследований твердого гелия.

© В. Н. Григорьев, 1997

Сравнительно быстро были обнаружены основные закономерности явления квантовой диффузии. В соответствии с предсказаниями Андреева и Лифшица, было установлено, что примеси ^{3}He в ГПУ кристаллах ^{4}He являются узкозонными квазичастицами, движение которых во многих случаях определяется газовыми законами. Теоретически было показано, что вакансии в твердом гелии должны быть широкозонными квазичастицами, и в последнее время были получены экспериментальные свидетельства в пользу этого предположения.

Дальнейшие исследования позволили обобщить теорию на область больших концентраций примесей, рассмотреть свойства других узкозонных частиц, установить связь диффузионных и перколяционных явлений, обнаружить квантовую диффузию в других системах и т.д.

К настоящему времени по этому вопросу опубликованы десятки работ, что делает целесообразным компактное изложение основных полученных результатов. Поскольку наиболее существенные аспекты теоретических исследований освещены в обзорном докладе Кагана [3], основное внимание будет уделено экспериментальным исследованиям, которые, помимо оригинальных работ, рассматривались только в единственном обзоре результатов первых работ по квантовой диффузии [4].

Обзор построен следующим образом: в разд. 1 излагаются основные теоретические идеи и соотношения; в разд. 2 описаны особенности ЯМР-методики в твердом гелии; разд. 3 посвящен работам по обнаружению квантовой диффузии примесей в ГПУ фазе; разд. 4 — эффектам фонон-стимулированной диффузии и локализации примесей; разд. 5 — исследованию в ОЦК фазе; в разд. 6 представлены результаты непосредственных измерений вакансионной диффузии; в заключении рассмотрены некоторые общие вопросы диффузионных явлений в гелии и подведены общие итоги.

1. Основные идеи и теоретические соотношения

Основная идея работы Андреева и Лифшица [1] базируется на том, что вследствие большой амплитуды нулевых колебаний атомов в квантовых кристаллах становится заметной вероятность туннельного обмена между соседними частицами, что приводит к превращению примесей и точечных дефектов в своеобразные квазичастицы, способные практически свободно двигаться по всему объему. В достаточно совершенных кристаллах движение квазичастиц ограничивается лишь столкновениями друг с другом или с другими возбуждениями. Такое квазисвободное движение происходит в пределах энергетической зоны, ширина которой $\Delta \cong zJ$, определяется частотой туннелирования, характеризуемой обменным интегралом J (z — число ближайших соседей). В частности, движение примесных атомов при достаточно малой концентрации будет определяться столкновениями с фононами, и в таких условиях должно наблюдаться очень необычное диффузионное движение: коэффициент диффузии D должен увеличиваться с понижением температуры. В [1] было получено следующее соотношение:

$$D \sim \frac{a^2\Delta^2}{h\Theta}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^9, \qquad (1)$$

где a — расстояние между ближайшими соседями; Θ — температура Дебая; h — постоянная Планка. Появление столь высокой степени температуры достаточно прозрачно. Пропорционально T^3 изменяется число фононов, прпорционально T^4 — их сечение рассеяния и из-за различия импульсов фононов и примесонов возникает дополнительный множитель $(T/\Theta)^2$, обусловленный неэффективностью столкновений.

Выражение (1) было получено на основе чисто качественного рассмотрения и, как показали дальнейшие расчеты Пушкарова [5], численный коэффициент в этой формуле оказывается весьма значительным $\sim 10^6$ за счет того, что роль Θ играет некоторая эффективная температура, равная приблизительно $\Theta/8$. Позднее Слюсарев, Стржемечный и Бурахович [4] провели количественный расчет для ГПУ фазы с учетом возможной анизотропии и получили уравнение

$$D = Aa^2\left(J^2/\Theta\right)\left(\Theta/T\right)^9, \qquad (2)$$

где A — численный коэффициент, равный для ГПУ фазы $2{,}3\cdot 10^5$.

Довольно неожиданное обстоятельство было установлено Каганом и Клингером [7], показавшими, что когерентное движение примесонов, описывающееся зависимостью типа (1), сохраняется вплоть до $T \simeq \Theta$ даже и в том случае, когда длина свободного пробега примесонов оказывается порядка или даже меньше параметра решетки.

При повышении концентрации примесей или понижении температуры неизбежно становится существенным взаимодействие примесей друг с другом. Качественное рассмотрение ситуации, когда решающую роль играет такое взаимодействие, было практически одновременно и независимо друг от друга проведено в работах [8–10]. При этом было показано, что в условиях газоподобного

движения коэффициент диффузии примесей может быть записан в виде

$$D = a^4 J/\hbar\sigma x\ , \qquad (3)$$

где x — концентрация примесей; σ — их сечение рассеяния.

Очень существенной оказалась задача определения сечения рассеяния примесонов, которая наиболее последовательно была решена Каганом [11]. Проведенное в [11] рассмотрение показало, что сечение рассеяния оказывается весьма большим ($\sigma >> a^2$) и зависящим от ширины зоны примесонов. Качественно такая зависимость может быть объяснена исходя из следующих соображений. Атом примеси ^{3}He благодаря большой амплитуде нулевых колебаний занимает в решетке несколько больший объем, чем атом ^{4}He. Это приводит к искажению решетки и возникновению упругого взаимодействия между искаженными областями. Наличие такого взаимодействия препятствует сближению двух примесных атомов на расстояния, при которых потенциальная энергия превышает ширину энергетической зоны. Потенциал взаимодействия описывается законом $U = U_0(a/r)^3$, и характерное расстояние r_0, при котором энергия взаимодействия совпадает с шириной зоны, будет равно

$$r_0 \simeq a\left(U_0/\Delta\right)^{1/3}. \qquad (4)$$

Ясно, что r_0^2 играет роль σ, и, подставляя (4) в (3), получаем

$$D \sim \left(Ja^2/x\right)\left(J/U_0\right)^{2/3}. \qquad (5)$$

В [12] было показано, что учет анизотропии взаимодействия приводит к понижению сечения рассеяния в несколько раз, и окончательно выражение для коэффициента диффузии в области примесного рассеяния может быть записано в виде

$$D = \frac{k_0^{-1} z^{5/6} v_0 J a^3}{\Pi^3 \sqrt{2}\ \Gamma(1/3) a^2 \hbar x}\left(\frac{J}{U_0}\right)^{2/3} \qquad (6)$$

(k_0 — числовой коэффициент, учитывающий уменьшение сечения рассеяния для анизотропного потенциала и зависящий от типа кристаллической решетки, для ГПУ фазы $k_0 \simeq 0{,}29$).

Весьма существенным является вопрос об области применимости полученных соотношений. Что касается температуры, то она, как уже отмечалась, согласно [7], является практически неограниченной. Следует, впрочем, иметь в виду, что при высоких температурах квантовая диффузия примесей может «экранироваться» экспоненциально возрастающей вакансионной диффузией, которая в квантовых кристаллах также может иметь необычный характер.

Оценка концентрационного предела базируется на сравнении средней энергии взаимодействия примесей и ширины энергетической зоны $U(R) = \Delta$, где $R \sim a/x_0^{1/3}$. Впервые корректная оценка критической концентрации ($x_0 \le 10^{-3}$) была проведена в [13]. Из-за большой величины $\delta\Delta/\delta\rho$ концентрация x_0 сильно зависит от плотности (см. ниже).

Рассмотрение диффузионного движения в условиях, когда $U(R)$ несколько превышает Δ, было проведено Андреевым [14], обратившим внимание на то, что нарушение условия $U(r) < \Delta$ еще не означает запрета туннельного обмена, который прекращается только при $a(\delta U/\delta r) > \Delta$. В [14] было показано, что при $a(\delta U/\delta r) < \Delta < U$ диффузионный перенос происходит в соответствии с законом

$$D \sim \left(J^2 a^2/\hbar U_0\right) x^{-4/3}. \qquad (7)$$

Зависимость (7) близка к (3), и в экспериментах их весьма трудно различить, тем более что область действия (7) довольно мала.

При дальнейшем повышении концентрации примесей существенно расширяются области, в которых квантовая диффузия оказывается невозможной. В результате этого все большая часть кристалла исключается из свободного движения, образуются кластеры неподвижных примесей, диффузия приобретает перколяционный характер и при некоторой критической концентрации x_c примеси полностью локализуются. Такая ситуация была проанализирована Каганом и Максимовым [15], которые показали двойственную роль температуры. С одной стороны, при когерентном движении примесонов фононы тормозят диффузионное движение, а с другой — при конечной температуре локализованные примесоны за счет взаимодействия с фононами могут делокализоваться и в дальнейшем принять участие в диффузионном переносе. С учетом этих механизмов коэффициент диффузии записывается в виде

$$D = \frac{z a^2 J^2 \Omega_{\rm ph}(T)}{3\hbar\left[\delta\varepsilon^2 + \Omega_{\rm ph}^2(T)\right]}, \qquad (8)$$

где $\Omega_{\rm ph} = A(\Theta)(T/\Theta)^9$ — амплитуда рассеяния примесона на фононе; A — константа порядка 10^6;

$$\delta\varepsilon = \alpha U_0 x^{4/3}, \qquad (9)$$

$\delta\varepsilon$ — сбой энергетических уровней в соседних узлах решетки за счет взаимодействия примесей. В [15] была предложена также интерполяционная формула, учитывающая различные механизмы и описывающая диффузию примесей в широкой области концентраций, температур и плотностей:

$$D \simeq \frac{za^2J^2}{3\hbar}\left[\frac{Q(x)}{\Omega_x + \Omega_{ph}(T)} + \frac{[1 - Q(x)]\Omega_{ph}(T)}{\delta\varepsilon^2 + \Omega_{ph}(T)}\right]. \quad (10)$$

Здесь

$$Q(x) = \left[(x_c - x)/x_c\right]^t \quad (11)$$

— перколяционная функция, характеризующая долю областей свободного движения;

$$\Omega_x = BxU^{2/3}J^{1/3} \quad (12)$$

— амплитуда рассеяния примесона на примесоне (B = const). Легко видеть, что в предельных случаях (10) переходит в (1), (5) или (8).

В области самых высоких температур в (10) необходимо добавить слагаемое $D_{xv} = D_0 \exp(-W/T)$, описывающее вакансионную диффузию примесей (подробнее в разд. 6).

2. Особенности методики ЯМР-измерений в твердых растворах ^{3}He–^{4}He

Основные экспериментальные данные о диффузии примесей в твердом гелии были получены методом ЯМР на основе использования явления спинового эха. Его сигналы возникают в спиновых системах, находящихся в неоднородном магнитном поле, после воздействия нескольких радиоимпульсов, заполненных резонансной ларморовской частотой. Максимальная величина эхо-сигнала получается при использовании двух импульсов: 90 и 180°. Эти обозначения характеризуют импульсы, амплитуды и длительности которых подобраны таким образом, что под их воздействием магнитные моменты образцов поворачиваются на 90 и 180° соответственно. Амплитуды h возникающих при этом эхо-сигналов описываются следующей зависимостью:

$$h = h_0 \exp\left[-2\tau/T_2 - (2/3)\gamma^2G^2D\tau^3\right]. \quad (13)$$

Здесь τ — интервал между импульсами 90 и 180°; h_0 — амплитуда сигнала свободной индукции, возникающего после 90°-ного импульса; γ — гиромагнитное отношение; G — градиент магнитного поля; T_2 — время спин-спиновой релаксации. Соотношение (13) дает возможность непосредственно определять значение D по зависимости амплитуды эхо-сигнала от G или τ. Измеряемый при этом коэффициент диффузии относится к спиновой диффузии и может отличаться от коэффициента самодиффузии, если существенны механизмы передачи спинов без перемещения атомов. Такие процессы возможны за счет обменного или дипольдипольного взаимодействия. Однако они оказываются существенными только между ближайшими соседями и поэтому в случае растворов ^{3}He–^{4}He дают заметный вклад лишь при концентрациях ^{3}He не менее нескольких процентов. Для слабых растворов измеренный коэффициент спиновой диффузии совпадает с коэффициентом самодиффузии.

Особенности использования метода спинового эха в случае слабых растворов ^{3}He в ^{4}He связаны с необходимостью обеспечить сочетание высокой чувствительности установки с возможностью измерения малых значений коэффициента диффузии в условиях аномально больших времен спин-решеточной релаксации T_1, которые в наиболее слабых растворах могут достигать многих часов. При этом оказывается практически невозможным работать в условиях равновесной намагниченности образцов и возникает проблема обеспечения постоянства h_0 в (13) в данной серии измерений. Во многих случаях эта проблема решалась путем использования метода предварительного насыщения [16], суть которого заключалась в том, что перед каждым измерением образец подвергался воздействию серии достаточно мощных импульсов, выравнивающих заселенности спиновых подуровней. Если после выключения импульсов, когда намагниченность образца восстанавливается по обычному экспоненциальному закону, зондирующие 90 и 180°-ные импульсы прикладывать через постоянный в данной серии интервал времени t_1, то будет обеспечено постоянство h_0, роль которой будет играть величина $h_\infty[1 - \exp(t_1/T_1)]$.

Однако для самых слабых растворов этот метод не пригоден из-за сильного уменьшения амплитуды измеряемых сигналов: в этом случае при заданном t_1 пропорционально x^2 (с учетом зависимости $T_1^{-1} \sim x$). Здесь был использован оригинальный прием, связанный с плавлением образца [17]. Собственные времена релаксации жидких образцов тоже достаточно велики, однако в жидкости из-за быстрой диффузии большую роль играют процессы стеночной релаксации, уменьшающие T_1 до нескольких секунд. Поэтому образцы самых слабых растворов перед каждым измерением расплавлялись путем понижения давления, а затем

кристаллизовались, и таким образом удавалось получать практически равновесные образцы в течение нескольких минут. (Можно было получать даже образцы с намагниченностью, превышающей равновесную, если процесс плавления и кристаллизации осуществлять при более низкой температуре.) Описанные приемы обеспечили возможность проведения надежных измерений при весьма малых концентрациях ^{3}He вплоть до $6\cdot10^{-5}$.

Метод обычного спинового эха с использованием последовательности импульсов 90–180° позволяет измерять коэффициент диффузии до 10^{-8} см^2/с. Для измерения более низких значений D перспективнее метод, основанный на использовании стимулированного эха [18,19], возникающего после воздействия трех 90°-ных импульсов. В этом случае амплитуда эха описывается выражением

$$h = \frac{h_0}{2}\exp\left[\frac{-2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2-\tau_1}{T_1} - \gamma^2 D\tau_1^2\left(\tau_2 - \tfrac{1}{3}\tau_1\right)\right], \tag{14}$$

где τ_1 — интервал между первым и вторым импульсами; τ_2 — между вторым и третьим. Вклад диффузии в затухание сигнала зависит от обоих интервалов, и это позволяет, существенно ослабив роль релаксационного затухания, понизить предел измерения низких коэффициентов диффузии. Выигрыш особенно велик в случае твердых растворов ^{3}He–^{4}He из-за очень большой величины отношения $T_1/T_2 \geq 10^3$. Это обстоятельство позволяет измерять D до 10^{-10} см^2/с.

Дальнейшее понижение предела измеряемых значений D возможно только путем увеличения прикладываемого градиента магнитного поля. Однако возможности увеличения G в стационарном режиме ограничены из-за сильного сужения эха и обусловленной этим необходимости сильного расширения полосы пропускания приемного устройства, а также из-за возрастающей роли расфазировки спинов во время действия импульсов. Этих сложностей можно избежать, используя импульсный градиент, прикладываемый в интервале между импульсами. Если при этом обеспечить величину импульсного градиента магнитного поля намного больше, чем постоянного и сделать малыми интервалы между импульсами ВЧ поля и градиента, то выражения для амплитуды сигнала останутся практически такими же. При использовании импульсного градиента нет формальных ограничений его величины и, следовательно, ограничений возможности измерения малых коэффициентов диффузии. На практике при работе с концентрированными растворами предел измерения удалось понизить еще на два порядка до 10^{-12} см^2/с.

Разработка и использование описанных приемов позволили провести исследование диффузии в твердых растворах ^{3}He–^{4}He в весьма широком диапазоне концентраций, температур и плотностей и обнаружить большое число интересных и неожиданных явлений.

3. Квантовая диффузия примесей ^{3}He в ГПУ фазе

Первые свидетельства квантового движения примесей были получены при изучении концентрационной зависимости коэффициента диффузии ^{3}He в ГПУ фазе твердого гелия вблизи кривой плавления при $V = 21{,}0$ см^3/моль. Эксперименты были проведены в университете Сассекса (Великобритания) Ричардсом, Попом и Тафтсом [20] при температуре 0,54 К в интервале концентраций 0,22 — 3% и во ФТИНТ НАН Украины Григорьевым, Есельсоном, Михеевым и Шульманом [21], которые изучили температурную зависимость коэффициента диффузии в интервале 0,4–1,4 К для четырех растворов с концентрацией ^{3}He от 0,09 до 2,17%. В обеих работах было установлено, что в изученной области коэффициент диффузии изменяется обратно пропорционально концентрации в соответствии с предсказанной зависимостью (3). В [21] было показано также, что коэффициент диффузии исследованных растворов практически не зависит от температуры. В этих исследованиях верхний предел по температуре ограничивался переходом ГПУ—ОЦК.

Следующим существенным шагом были эксперименты при более высоком значении плотности, когда измерения можно было продолжить вплоть до температуры плавления [22]. Основные результаты этой работы заключались в установлении более сильной зависимости коэффициента диффузии от плотности (в сравнении с аналогичной зависимостью коэффициента спиновой диффузии в чистом ^{3}He), а также в обнаружении экспоненциального возрастания коэффициента диффузии при высоких температурах (рис. 1). Первый факт можно рассматривать как подтверждение нелинейной зависимости коэффициента диффузии от обменного интеграла, в соответствии с (5), а второй — как свидетельство существенного вклада вакансионной диффузии в этих условиях. В дальнейшем аналогичные исследования были проведены при более высоких плотностях вплоть до $V = 19{,}9$ см^3/моль [23,24]. Концентрационная зависимость, построенная по данным харьковских исследователей, представлена на рис. 2, она описывается соотношением

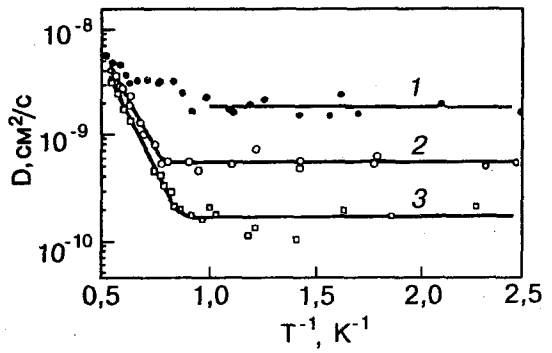

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии ^{3}He в ГПУ фазе ^{4}He при $V = 20{,}7$ см^3/моль в растворах при различных концентрациях ^{3}He, %: 0,25 (*1*), 0,75 (*2*); 2,17 (*3*).

$Dx = 10^{-11}$ см^2/с. Результаты, полученные Ричардсом с сотрудниками, в основном соответствуют такой же зависимости с несколько большим значением численного коэффициента. Различие абсолютных величин коэффициента диффузии, скорее всего, обусловлено сильной зависимостью результатов, получаемых методом спин-эхо, от величины используемого градиента магнитного поля, который трудно измерить с достаточной точностью. Отметим также, что в одной из работ, выполненных в Сассексе, обнаружены заметные отклонения от закона $D \sim x^{-1}$ [24]. Некоторые причины подобного поведения будут обсуждены ниже.

Обнаружение предсказанной закономерности $D \sim x^{-1}$ давало основания полагать, что в ГПУ фазе твердого гелия происходит квантовая диффузия примесей ^{3}He. Однако в работе Хуанга, Голдберга и Гаера [25] показано, что в области концентраций 10^{-2}–10^{-3} практически такая же зависимость

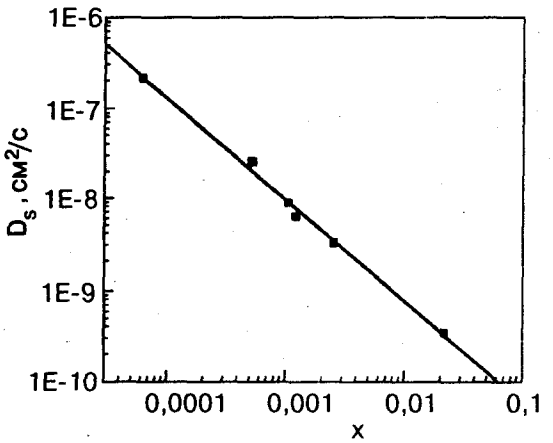

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии ^{3}He в ГПУ фазе ^{4}He при $V = 21$ см^3/моль в области плато.

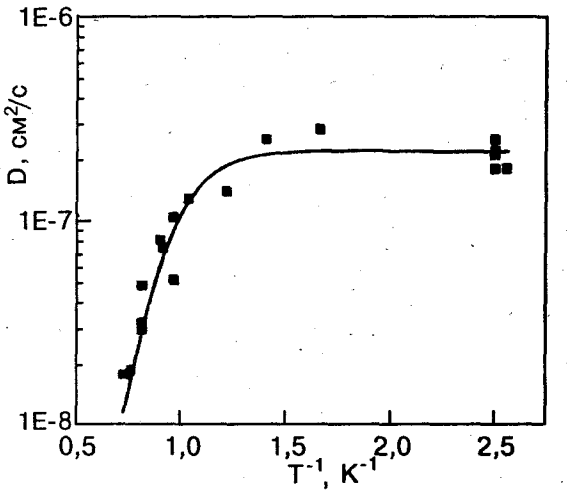

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии ^{3}He в ГПУ растворе 0,006% ^{3}He при $V = 21$ см^3/моль [26].

может быть получена в рамках разработанной ими так называемой модели взаимодействия без привлечения представлений о когерентном движении примесных возбуждений. Это обстоятельство указывало на необходимость дальнейшего проведения исследований в области более низких концентраций для обнаружения наиболее характерной для квантовой диффузии зависимости $D \sim T^{-9}$, обусловленной фононным рассеянием примесонов.

Впервые подобные работы были выполнены во ФТИНТ в экспериментах с раствором, содержащим 0,006% ^{3}He [17,26], а несколько позднее и в Сассексе [27,28] при концентрациях до 10^{-2}%. Было зарегистрировано резкое возрастание коэффициента диффузии с понижением температуры (для самых слабых растворов практически на порядок). Результаты этих экспериментов показаны на рис. 3. Если отвлечься от традиционного различия абсолютных величин, то результаты обеих работ

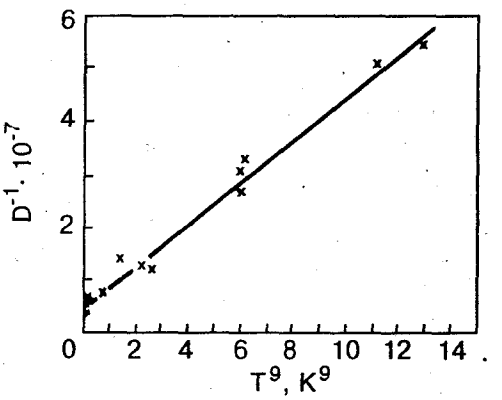

Рис. 4. Зависимость обратного коэффициента диффузии ^{3}He в растворе 0,006% ^{3}He от T^9 (перестроенный график на рис. 3).

(а также и выполненных впоследствии) свидетельствуют о том, что в интервале 0,8–1,4 К коэффициент диффузии в пределах погрешности измерений изменяется пропорционально T^{-9}, согласно предсказанию теории. Степень соответствия зависимости (1) иллюстрируется рис. 4, на котором представлена зависимость D^{-1} от T^9 для раствора 0,06% ^{3}He. Результаты этих исследований практически однозначно решили вопрос о реальности существования процессов квантовой диффузии в слабых растворах ^{3}He в ГПУ фазе ^{4}He.

4. Локализация примесей и фонон-стимулированная диффузия

Следующий важный этап экспериментальных исследований был связан с выяснением поведения коэффициента диффузии при увеличении концентрации ^{3}He и обнаружением предсказанных Каганом и Максимовым [15] явлений локализации примесей и фонон-стимулированной диффузии. Такие исследования в интервале концентраций до

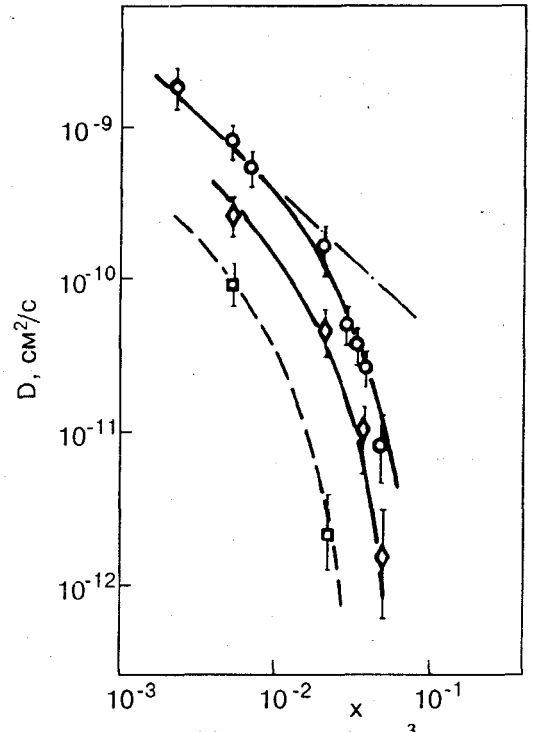

Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии ^{3}He от концентрации при различных молярных объемах V, см^3/моль: 20,7 (○); 20,5 (◇); 19,9 (□). Кривые соответствуют зависимости (11) при $t = 1{,}7$. Штрих-пунктирная прямая — зависимости $D \sim x^{-1}$ [23].

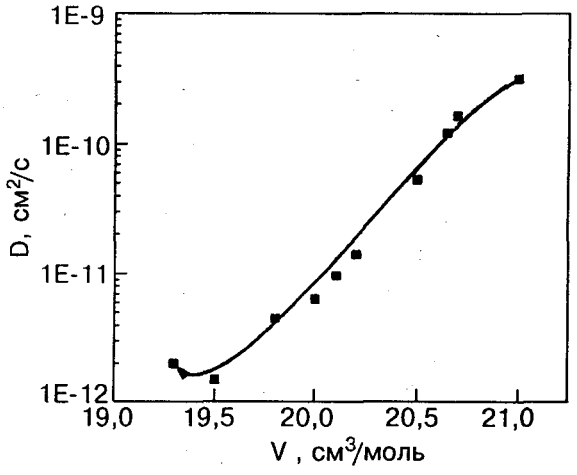

Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии ^{3}He в растворе с 2,17% ^{3}He в области плато от молярного объема.

5% ^{3}He и молярных объемов 19,9–20,7 см^3/моль были проведены Михеевым, Майдановым и Михиным [23,29]. Тенденция к локализации примесей прежде всего проявилась в более резкой (по сравнению с $D \sim x^{-1}$) зависимости коэффициента диффузии в области плато от концентрации при $x \geq 2\%$ ^{3}He (рис. 5), что естественно объясняется уменьшением множителя Q_x в (10) по мере роста концентрации. Однако наиболее надежные данные о локализации были получены при изучении зависимости коэффициента диффузии от плотности при постоянной концентрации. На рис. 6 представлены соответствующие величины для раствора с 2,17% ^{3}He. Отчетливо видно резкое падение коэффициента диффузии при уменьшении молярного объема, обусловленное уменьшением значения x_c в (11). На этом рисунке отчетливо проявилось также возникновение плато на уровне $D \cong 2 \cdot 10^{-12}$ см^2/с, которое естественно связать с вкладом спиновой дипольной диффузии. Расчет этого вклада был проведен Слюсаревым и Стржемечным [30] и дал значение довольно близкое к найденному экспериментально*.

Обработка полученных результатов с использованием формул (9) и (10) позволила найти величины параметров x_c и t. При $V = 20{,}7$ см^3/моль для наиболее тщательно исследованных образцов $x_c = (7 \pm 2)\%$ ^{3}He и $t = 1{,}7 \pm 0{,}2$. Отметим, что последнее значение практически совпадает с крити-

* В [30] указано заниженное значение D_{dip}. Уточненное значение $D_{dip} = 2{,}6 \cdot 10^{-12}$ для $x = 4\%$ приведено в [38]. Автор благодарен М. А. Стржемечному, указавшему на это обстоятельство.

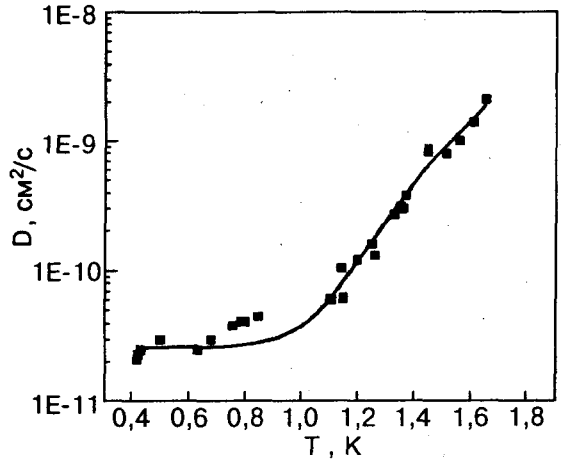

Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента диффузии раствора с 4% ^{3}He при V = 20,7 см^3/моль.

ческим индексом, найденным при изучении перехода металл—диэлектрик (см., например, [31]).

Проявление диффузии, стимулированной фононами, было обнаружено при изучении температурной зависимости коэффициента диффузии в образце, содержащем 4% ^{3}He (рис. 7). Было отмечено резкое возрастание коэффициента диффузии при повышение температуры в области $T \sim 1$K, где вклад вакансионной диффузии еще сравнительно невелик. Обнаружение всех основных механизмов квантовой диффузии примесей сделало возможным комплексную обработку экспериментальных данных с помощью (10) во всей изученной области концентраций, температур и молярных объемов [29]. Такая обработка позволила получить согласованные значения основных параметров I, U_0, W, x_c (табл. 1), которые оказались не зависящими от концентрации, а их зависимость от молярного объема определялась соответствующими «параметрами Грюнайзена»: $\gamma_I = \delta \ln I/\delta \ln V = 22$, $\gamma_U = \delta \ln U_0/\delta \ln V = -5$, $\gamma_W = \delta \ln W/\delta \ln V = -7$, $\gamma_x = \delta \ln x_c/\delta \ln V = 20$. Значения коэффициентов в формулах (1) и (3), а также параметров t и D_0 считались универсальными. Кривые на рис. 8 построены с использованием найденных параметров. Возможность самосогласованного описания всех полученных экспериментально зависимостей является наиболее убедительным подтверждением правильности теоретических представлений о явлении квантовой диффузии примесей ^{3}He в ГПУ фазе ^{4}He и корректности расчета различных механизмов рассеяния примесных квазичастиц.

Таблица 1

Параметры твердых растворов ^{3}He–^{4}He

V, см^3/моль	$I \cdot 10^5$	$U_0 \cdot 10^2$	Θ, K	W	x_0, % ^{3}He
21,0	2,2	$2{,}1_4$	26	14	9,3
20,7	1,6	2,3	27	15,4	7,0
20,5	1,3	2,4	28	17,9	5,8
20,2	1,0	$2{,}5_6$	29	18,9	4,3
19,9	0,72	2,7	30	20,3	3,2

Любопытно проследить за изменением вклада различных механизмов диффузии, описываемых соответствующими слагаемыми в формуле (10), при варьировании температуры. Эта ситуация иллюстрируется на рис. 9, на котором представлены данные для раствора 0,25% при V = 20,7 см^3/моль. Видно, что в этом случае поочередно оказываются существенными каждая из трех составляющих, а рассчитанные суммарные значения хорошо соответствуют эксперименту.

Здесь уместно упомянуть о предпринятой недавно в статье Кисварсани и Саливана [32] попытке альтернативного объяснения понижения коэффициента диффузии в слабых растворах при возрастании температуры. Используя тот факт, что в ограниченном интервале закон $D \sim T^{-9}$ может быть аппроксимирован экспоненциальной зависимостью, авторы [32] связали наблюдаемый эф-

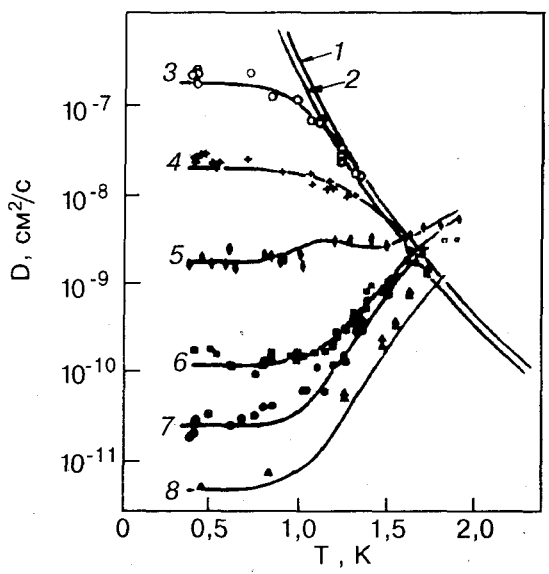

Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента диффузии в растворах при различных концентрациях ^{3}He; теоретические зависимости по (2) при V = 21,0 (*1*) и 20,5 см^3/моль (*2*); при 21,0 см^3/моль, x = 0,006 (*3*) и 0,05% ^{3}He (*4*); при 20,7 см^3/моль, x = 0,25 (*5*); 2,17 (*6*) и 4,0% ^{3}He (*7*); при 20,5 см^3/моль и 4,98% ^{3}He (*8*). Кривые рассчитаны по формуле (10) с учетом вакансионного вклада с параметрами, приведенными в табл. 1.

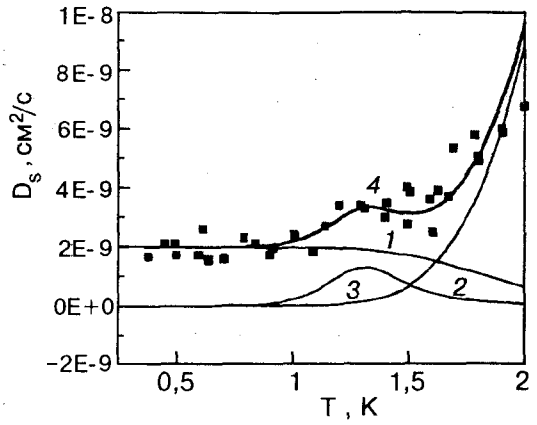

Рис. 9. Зависимость от температуры различных вкладов в диффузию в растворе с 0,25% ^{3}He: первого члена в (10) (*1*); второго (*2*); вакансионный вклад (*3*); суммарный коэффициент диффузии (*4*). ■ — экспериментальные данные.

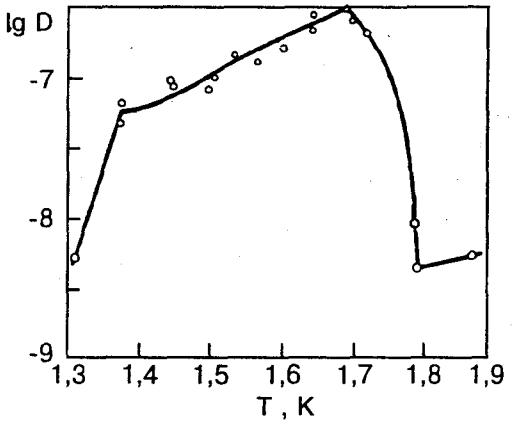

Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента диффузии ^{3}He в растворе с 0,75% ^{3}He на линии плавления в области ОЦК–ГПУ переходов.

фект [26,27] с вкладом рассеяния примесонов на локализованных вакансиях. Однако для количественного объяснения при этом понадобилась такая большая концентрация вакансий, что их вклад в теплоемкость превышал бы полную измеренную теплоемкость гелия. Имеются и другие противоречия в предложенной в [32] трактовке (см. [42]), однако наиболее существенным представляется практически очевидная невозможность объяснения с помощью вакансионного вклада всей совокупности представленных выше экспериментальных фактов.

5. Диффузия ^{3}He в ОЦК фазе растворов ^{3}He–^{4}He

Одной из особенностей диаграммы состояния твердого гелия является то, что ОЦК фаза ^{4}He и слабых растворов ^{3}He–^{4}He существует только при $T > 1$ K. Это обстоятельство делает невозможным количественное изучение закономерностей квантовой диффузии примесей в ОЦК фазе, и в широкой области температур экспериментальные исследования проводились только для достаточно концентрированных растворов с $x \geq 4\%$. При этом не были найдены закономерности, характерные для квантовой диффузии, однако были обнаружены новые любопытные особенности диффузионных процессов. Прежде всего, было установлено большое различие коэффициентов диффузии (КД) в сосуществующих ОЦК и ГПУ фазах в вакансионной области. [33]. Это обстоятельство иллюстрируется рис. 10, на котором представлена температурная зависимость КД в растворе с 0,75% ^{3}He вдоль линии плавления в области перехода ОЦК—ГПУ. Полученные данные свидетельствуют о том, что в ОЦК фазе КД в несколько десятков раз больше, чем в ГПУ. Этот факт нашел свое подтверждение в более поздних исследованиях диффузии [28], а также при измерении подвижности ионов [34]. Причина такого большого различия до настоящего времени не установлена.

На рис. 11 представлена температурная зависимость КД для растворов с 3,9 и 6,3% ^{3}He при $V =$ $= 21{,}15$ см^3/моль. Характер зависимости такой же, как и в ГПУ фазе, однако имеются две существенные особенности: а) наличие большого переходного участка между экспонентой при высоких температурах и плато при низких; б) отсутствие зависимости КД от концентрации. Последующие измерения [35] показали, что независимость КД от концентрации наблюдается вплоть до $x \cong 15\%$.

Наиболее неожиданное обстоятельство связано с обнаружением заметного диффузионного движения в растворах при концентрациях ^{3}He, заведомо

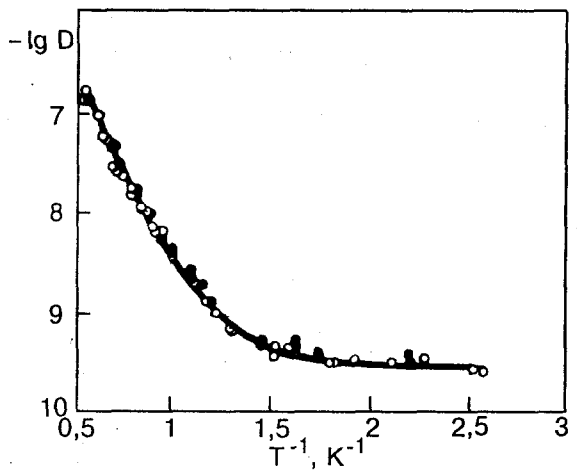

Рис. 11. Зависимость от температуры коэффициента диффузии в ОЦК фазе растворов с 3,9 (○) и 6,3% ^{3}He (●) при 21,15 см^3/моль.

превышающих критические значения. характерные для ГПУ фазы. Согласно оценкам Кального и Стржемечного [36,37], потенциал взаимодействия примесей в ОЦК фазе более чем на порядок выше, чем в ГПУ, и это должно привести к соответствующему понижению x_c. Уместно упомянуть также о том, что существуют и другие свидетельства наличия заметного диффузионного движения в твердом гелии при низких температурах и $x > x_c$. Прежде всего это данные о кинетике распада твердых растворов при $T < 0{,}4$ К (см., например, [39]). Эксперименты свидетельствуют о том, что распад растворов происходит при любых концентрациях и, как показывают измерения теплоемкости концентрированных растворов [40,41], они могут быть получены в практически равновесном состоянии. Это подтверждается и результатами некоторых ЯМР-измерений, в частности исследованиями зависимости диффузии от плотности [29]. В ходе таких экспериментов при возрастании плотности и соответственно доли неподвижных кластеров должен уменьшаться сигнал спинового эха из-за отсутствия релаксации в случае полной неподвижности частиц. Однако в этих экспериментах, а также и в других подобный эффект не наблюдался.

В растворе с 19,5% ^{3}He было найдено более высокое значение коэффициента диффузии и обнаружена дополнительная особенность — зависимость значений коэффициента диффузии от интервала между зондирующими импульсами Δt в методе спинового эха [35]. Результаты более тщательного изучения этого эффекта, представленные на рис. 12, свидетельствуют об уменьшении КД по мере роста Δt почти в три раза. Результаты аналогичных измерений для раствора с 0,5% в ГПУ фазе показали полное отсутствие подобного эффекта. Зависимость $D(\Delta t)$ была обнаружена также и в растворе с 31,4%. Данные о концентрационной зависимости D в области плато при $V = 21{,}15$ см^3/моль для концентрированных растворов представлены на рис. 13. Штриховыми линиями обозначена область, в которой наблюдалась зависимость $D(\Delta t)$.

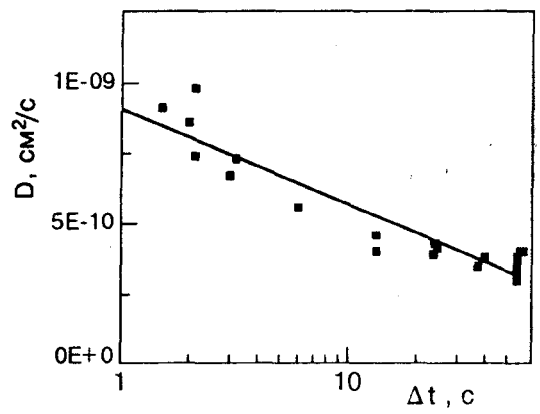

Рис. 12. Зависимость коэффициента диффузии в растворе с 19,7% ^{3}He при 21,15 см^3/моль, измеренного методом спинового эха, от интервала между импульсами [35].

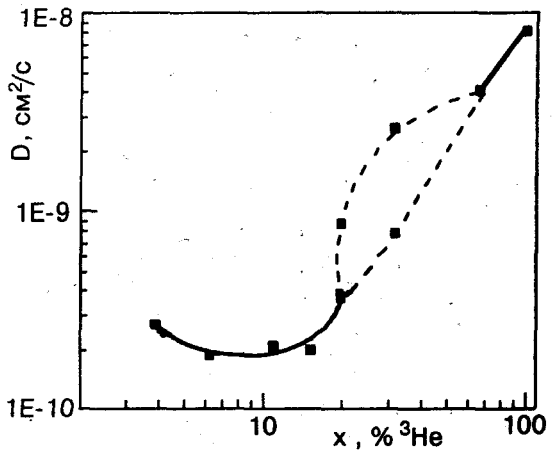

Рис. 13. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии в области плато в ОЦК растворах ^{3}He–^{4}He [35].

В отличие от ситуации в ГПУ фазе, где разработанная теория количественно объясняет практически все наблюдаемые особенности диффузии примесей, для интерпретации результатов измерений в ОЦК фазе в лучшем случае имеются лишь качественные соображения. Для объяснения особенностей температурной зависимости КД в растворах с концентрацией $3{,}9\% \le x \le 15\%$ в [43] предложена эмпирическая формула, позволяющая учесть вклады в диффузионный процесс вакансионного переноса (D_v) и flip-flop процессы спинового обмена ^{3}He–^{3}He (D_{33}):

$$D = \left(D_{34} + D_{xv}\right)\left[1 + \frac{D_{33}}{D_{xv} + D_{34} + D_{33}}\right]. \qquad (15)$$

Формула (15) позволяет принять во внимание и то, что обмен ^{3}He–^{3}He в слабых растворах (когда мала вероятность ближайшего соседства атомов ^{3}He) может вносить вклад в затухание сигнала спинового эха только в сочетании с другими процессами — обменом с вакансиями или с атомами ^{4}He (D_{34}), обеспечивающими перенос спина на расстояния порядка диффузионной длины $l_D \sim \sqrt{D\Delta t}$.

Последнее обстоятельство позволяет объяснить как возрастание коэффициента диффузии, так и появление зависимости $D(\Delta t)$ при $x \cong 20\%$. Именно это значение концентрации соответствует перколяционному пределу для образования бесконечных непрерывных цепочек примесных атомов в ОЦК структурах (см., например, [44]). Когда чис-

ло таких цепочек становится достаточно большим, КД приближается к значению, характерному для чистого ^{3}He. Вблизи перколяционного предела зависимость D от Δt представляется весьма естественной и отражает уменьшение числа цепочек длиной $l \geq l_D$ по мере роста l_D. Здесь диффузионные явления в гелии тесно переплетаются с перколяционными, и, возможно, дальнейшие исследования будут использованы для количественной проверки различных вариантов теории протекания.

Отметим также, что обнаруженная зависимость $D(\Delta t)$ аналогична найденной ранее в образцах ограниченной геометрии (см., например, [45]). Однако эта аналогия является довольно формальной, поскольку в условиях ограниченной геометрии речь фактически идет не о реальном изменении КД, а лишь о том, что в таких условиях становятся несправедливыми обычные формулы, связывающие затухание сигнала спинового эха с КД. В данном же случае имеет место действительное изменение спинового переноса, и, более того, если рассматриваемая картина верна, то при проведении эксперимента в условиях, когда длина образца (в направлении grad H) $d \leq l_D$, можно наблюдать возрастание КД при уменьшении d. Естественно, что при использовании для измерений в этом случае метода спинового эха КД необходимо определять по адекватным формулам, учитывающим ограниченность геометрии.

Таким образом, измерения диффузии ^{3}He в ОЦК фазе твердых растворов ^{3}He–^{4}He позволили обнаружить ряд дополнительных особенностей. 1. Большое различие КД в сосуществующих ОЦК и ГПУ фазах. 2. Наличие заметного спинового переноса при низких температурах и $x \geq 4\%$ ^{3}He, независимость его от концентрации вплоть до 15% ^{3}He. 3. Наличие значительного переходного участка в температурной зависимости D между экспонентой при высоких температурах и плато — при низких. 4. Резкое возрастание КД в области плато при $x \approx 20\%$ ^{3}He и зависимость D от диффузионной длины в этой области. Последнее обстоятельство связывается с перколяционным поведением коэффициента диффузии.

6. Диффузия вакансий в твердом гелии

Исследования, описанные выше, показали, что в ГПУ фазе ^{4}He примеси ^{3}He при $x < 1\%$ ведут себя как квазичастицы с весьма узкой зоной $\Delta \leq 10^{-4}$ K. В то же время, согласно большинству теоретических расчетов, вакансии в твердом гелии должны иметь зону шириной $\Delta > 1$ K. Это обстоятельство делает очень привлекательными исследования кинетики вакансий, поскольку появляется возможность изучения нового аспекта квантовой диффузии, относящегося к широкозонным квазичастицам, т.е. квазичастицам, у которых $\Delta_v > T$.

Хотя вакансионная диффузия была обнаружена Райхом еще в 1963 г. [46] и после этого было выполнено довольно большое количество работ, посвященных различным вакансионным эффектам в теплоемкости, сжимаемости, скорости звука и т.п. (см., например, [47]), практически никаких убедительных свидетельств квантового поведения вакансий установлено не было. Одной из причин подобной ситуации являлось отсутствие методов непосредственного изучения движения вакансий, сведения об их поведении получали, как правило, на фоне других, часто более существенных вкладов.

В [48] была предложена методика непосредственного изучения движения вакансий в кристаллах гелия. Суть ее заключалась в измерении подвижности мелкопористой мембраны, вмороженной в твердый гелий, под действием малых нагрузок, не превосходящих предела текучести. Пористая мембрана являлась подвижной пластиной плоского конденсатора, изменение емкости которого определяло количество вещества, протекавшего через поры.

В экспериментах прежде всего выяснялась зависимость скорости перемещения мембраны от приложенной нагрузки и определялись предельные значения, при которых эта зависимость была линейной, что характерно для вакансионного крипа. Были проведены измерения в ГПУ фазе ^{4}He в интервале 20,3–20,9 см^3/моль при температуре 1,3–1,7 K и в ОЦК фазе вдоль кривой плавления [49,50]. Результаты измерений представлены на рис. 14. Все полученные температурные зависимости — экспоненты.

Дальнейшая обработка имеющихся данных в существенной степени связана с определением концентрации вакансий. На первой стадии использовались результаты, полученные Симмонсом с сотрудниками при рентгеновском исследовании температурной зависимости параметра решетки кристаллов гелия при постоянном объеме [51]. С помощью найденных при этом значений концентраций вакансий и соотношения

$$D_s = D_v x \qquad (16)$$

были получены температурные зависимости D_v, которые также оказались экспонентами с энергией активации 4–5 K. Этот факт можно было рассматривать как свидетельство классической диффузии вакансий. Однако такая трактовка привела к ряду существенных затруднений.

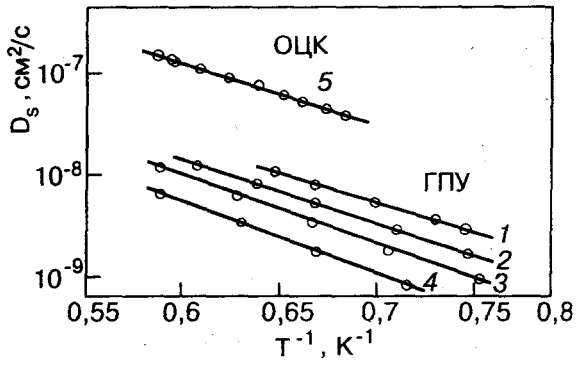

Рис. 14. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии в ^{4}He при различных молярных объемах V, см^3/моль: 20,82 (*1*); 20,67 (*2*); 20,49 (*3*); 20,30 (*4*); ОЦК фаза 20,92–21,08 (вдоль кривой плавления) (*5*) [49,50].

Прежде всего для объяснения получающейся величины предэкспоненциального множителя необходимо было ввести достаточно большой энтропийный множитель, который к тому же еще и оказывался зависящим от плотности. Еще более существенно, что сравнение вероятности туннельного и активационного перемещений вакансий при найденных значениях барьеров показало, что туннелирование должно стать преобладающим уже при $T \leq 4{,}5$ K. Кроме того, согласно оценкам, при найденной в рентгеновских измерениях энергии образования вакансий их вклад в теплоемкость вблизи температуры плавления должен превосходить полную теплоемкость твердого гелия. Попытки обойти эти трудности, рассматривая вакансии как узкозонные квазичастицы или предполагая наличие заметного вклада бивакансий, также приводили к разного рода противоречиям.

Поэтому дальнейшее рассмотрение [52] было проведено в предположении, что вакансии являются широкозонными квазичастицами (как принято в большей части теоретических работ и установлено Бернье и Хезерингтоном [47] при рассмотрении ситуации в ^{3}He). Для оценки концентации вакансий были использованы данные о теплоемкости и тепловом расширении, которые дали в пределах погрешности одинаковые результаты, хорошо согласующиеся с полученными из ЯМР-измерений при учете вклада фонон-стимулированной диффузии [29] (см. разд. 4). Бернье и Хезерингтон предположили довольно своеобразную зависимость для плотности состояний вакансий в ^{3}He:

$$\rho(E) = A(E - \Phi)^2 , \qquad (17)$$

причем при обработке данных о теплоемкости было найдено, что $A = \Phi^{-3}$. Таким образом, в теории оставался лишь один произвольный параметр, что повышало надежность математической обработки. В этих условиях

$$x_v = (T/\Phi)^3 \exp(-\Phi/T) , \qquad (18)$$

$$C_v = Rx/T + 6T/\Phi + 12(T/\Phi)^2 . \qquad (19)$$

Однако зависимость (17) не имеет какого-либо теоретического обоснования, поэтому была проанализирована более традиционная ситуация с обычным квадратичным законом дисперсии, когда

$$x_v = 4(T/\pi\Delta_v)^{3/2} \exp(-\Phi/T) , \qquad (20)$$

$$C_v = Rx_v \left[(\Phi/T)^2 + 3\Phi/T + 15/4\right] . \qquad (21)$$

Здесь имеются два подгоночных параметра, определяемые с различной степенью надежности. Тем не менее отношение D_s/C_v в обоих подходах оказывается вообще не зависящим от концентрации, что дает возможность достаточно надежно находить КД вакансий фактически чисто эмпирическим путем. Температурная зависимость D_v, найденная при такой обработке, представлена на рис. 15, $D_v(T)$ можно трактовать как обусловленную процессами фонон-стимулированного туннелирования вакансий, рассмотренными еще Флином и Стоунхэмом [53]. Эти процессы приводят к следующему выражению:

$$D = a^2\Delta^2\left(\pi/\hbar^2 E_a T\right) \exp\left(E_a/T\right) , \qquad (22)$$

где E_a — энергия активации, соответствующая различию энергии решетки в равновесном и активированном (т.е. таком, когда за счет взаимодействия с фононами сравниваются энергетические уровни в соседних узлах) состояниях. Найденные из сравнения с экспериментом значения E_a и Δ_v приведены в табл. 2, величина $\Delta_v > T$, что подтверждает гипотезу о вакансионах как широкозонных квазичастицах.

Использованный подход позволил получить достаточно самосогласованную картину. Однако и здесь возникает затруднение, связанное с тем, что при найденной ширине зоны должен быть существенным вклад зонного движения вакансий, если оно ограничивается только двухфононными процессами рассеяния, как это имеет место в примесонной диффузии. В этой ситуации должна выполняться зависимость $D \sim T^{-7}$ [36]. Отсутствие такого вклада можно, например, связать с большой ролью однофононных процессов в случае широкой зоны, как это утверждается в статье Штамма и Жанга [54], посвященной интерпретации

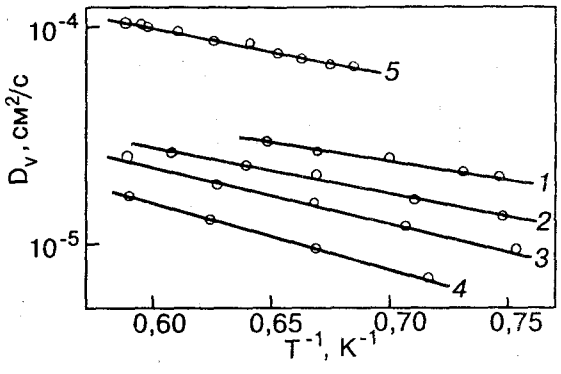

Рис. 15. Зависимость коэффициента диффузии вакансий в ^{4}He от температуры при различных молярных объемах (обозначения те же, что и на рис. 14) [50].

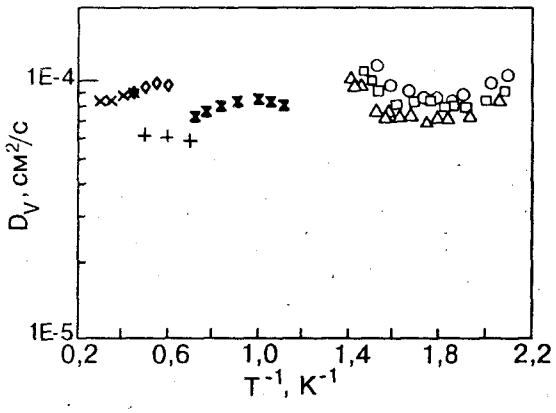

Рис. 16. Зависимость коэффициента диффузии вакансий в ОЦК ^{3}He от температуры при различных молярных объемах V, см^3/моль: 19,32 (+); 20,12 (×); 21,10 (⧖); 22,48 (◇); 24,30 (△); 24,40 (□); 24,50 (○) [46,56].

данных о квантовой диффузии μ-мезонов в диэлектриках. Оценки по формулам Штамма и Жанга показывают, что характерная для такого процесса зависимость $D \sim T^{-3}$ должна наблюдаться только при $T < 1$ K.

Таблица 2

Значения параметров в кристаллах ^{3}He и ^{4}He, полученные из сравнения теоретических результатов с экспериментальными

Фаза	V, см^3/моль	Ф, K	Δ_v, K	E_a, K
ГПУ ^{4}He	20,30	$6{,}3_5$	4,0	7,5
	20,49	$6{,}1_8$	3,2	6,3
	20,67	6,0	2,5	5,2
	20,82	$5{,}8_8$	2,0	4,3
ОЦК ^{4}He	20,92–21,08	5,1	6,9	5,7
ОЦК ^{3}He	19,32	12,9	8,2	–
	20,12	11,2	6,1	–
	21,10	8,8	4,9	–
	22,48	6,6	3,5	–
	24,30	4,1	3,2	–
	24,40	3,9	3,4	–
	24,50	3,8	3,6	–

Аналогичные эксперименты и обработка были проведены для значительного числа образцов ОЦК ^{3}He [55,56] (рис. 16). В этом случае было обнаружено отсутствие зависимости D_v от температуры, что можно рассматривать как свидетельство туннельного движения вакансий. Этот вывод подтверждается и результатами аналогичной обработки данных Райха о спиновой диффузии. При их сравнении с расчетами Ландесмана [57] оказалось возможным с гораздо более высокой надежностью найти значения ширины зоны вакансионов, которая также оказалась больше температуры. Полученные результаты приведены в табл. 2.

В ^{3}He очень интересным представляется вопрос о вакансионных полиронах, рассмотренный впервые Андреевым [58]. Из-за неупорядоченности спинов в этом случае невозможно зонное движение вакансий, но при большой ширине зоны и низкой температуре становится энергетически выгодным образование вокруг вакансии области с ферромагнитным упорядочением спинов. Наличие таких вакансионных поляронов оказывает влияние на статические и кинетические свойства твердого гелия. В [59] рассмотрено, в частности, влияние на спиновую диффузию, а в [60] — на подвижность вакансий. Опубликовано несколько работ, в которых предпринимались попытки обнаружения вакансионных поляронов [61,62] (см. также [63]), однако надежные свидетельства пока отсутсвуют.

В итоге можно сказать, что полученные к настоящему времени данные о диффузии вакансий могут быть описаны самосогласованным образом в рамках модели широкозонных вакансионов, движение которых ограничивается неупорядоченностью спинов в ^{3}He и однофононными процессами рассеяния в ^{4}He. Однако последнее заключение нуждается в дальнейшей экспериментальной и теоретической проверке. Особенно актуальными представляются эксперименты в ^{4}He при $T < 1$ K для обнаружения зонного движения вакансий и в ^{3}He при $T < 0{,}3$ K, где можно ожидать проявление влияния предсказанных Андреевым вакансионных поляронов.

Заключение

Основным результатом описанных исследований, несомненно, явилось обнаружение и изучение предсказанного в работе Андреева и Лифшица [1] явления квантовой диффузии в твердом гелии. Было показано, что примеси ^{3}He в ГПУ ^{4}He ведут себя как узкозонные квазичастицы и их диффузионное движение количественно описывается в рамках разработаных в [1] теоретических представлений. Получены также экспериментальные свидетельства того, что вакансии в твердом гелии при $T \le 1$ K являются широкозонными квазичастицами, однако наиболее яркие эффекты, характерные для таких квазичастиц, пока еще не обнаружены. Найден ряд новых особенностей в ОЦК фазе концентрированных растворов: наличие заметного диффузионного переноса в условиях $x > x_c$, отсутствие зависимости КД от концентрации в интервале $4\% \le x \le 15\%$, резкое возрастание КД в окрестности $x \cong 20\%$ и зависимость $D(\Delta t)$ в этих условиях. Эти особенности не нашли пока количественного теоретического объяснения. Представляется весьма перспективной установленная связь диффузионных и перколяционных явлений в концентрированных растворах, открывающая дополнительные возможности для более глубокого изучения обоих процессов.

Следует сделать несколько дополнительных замечений. Естественно, что явление квантовой диффузии должно проявляться в различных свойствах квантовых кристаллов. В этой связи уместно упомянуть ряд работ, в которых рассматривались подобные эффекты. В [64] показано, что образование делокализованных дефектов должно приводить к немонотонной температурной зависимости внутреннего трения в кристалле. Попытки обнаружения этого эффекта [65,66] пока не увенчались успехом, возможно, потому, что в подобных экспериментах трудно обеспечить высокое качество кристалла. Рассматривалось также влияние квантового движения частиц на форму мессбауэровских линий, а также ЯМР- и ЭПР-линий [67,68].

Непосредственно квантовый характер движения примесей должен сказаться на кинетике распада твердых растворов ^{4}He, который происходит при $T \le 0{,}4$ K. В условиях распада растворов диффузия осуществляется при конечном градиенте концентраций. Подвижность квазичастиц при этом ограничивается в основном процессами переброса, и соответствующие эксперименты в принципе дают возможность получить информацию об этих процессах. Однако немногочисленные работы в этом направлении до последнего времени не только не позволили извлечь информацию о процессах переброса, но и просто практически не коррелировали с имеющимися данными о диффузии. Найденные времена распада часто оказывались очень большими, зависящими от предыстории изучаемых образцов и не поддавались однозначной интерпретации. Практически единственным исключением является работа [39], в которой впервые были получены воспроизводимые времена распада и обнаружено их уменьшение с понижением температуры. Авторы [39] обоснованно связали последний эффект с зависимостью $D \sim x^{-1}$ и показали возможность количественного согласования полученных данных с коэффициентом диффузии, найденным в ЯМР-экспериментах. Естественно, что КД, измеренный при наличии конечного градиента концентраций, может отличаться от коэффициента самодиффузии, и для проведения корректного количественного сравнения необходимо решить соответствующую диффузионную задачу в условиях расслоения, что пока не сделано. Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования этой проблемы весьма актуальны.

Еще одно перспективное направление связано с изучением предельно разбавленных растворов ^{3}He в ^{4}He и возможностью обнаружения предсказанного Вайдомом [69] любопытного эффекта в условиях, когда длина свободного пробега примесона λ_i становится больше длины диффузионного затухания сигнала спин-эха. В [69] показано, что при этом получается необычная зависимость для амплитуды спин-эха:

$$h = h_0 I_0\left(2a\gamma r^2 G\Delta/3\hbar\right), \qquad (23)$$

где I_0 — функция Бесселя 1-го рода. Наиболее примечательно в (23) наличие ширины зоны Δ в аргументе I_0. Это обстоятельство открывает уникальную возможность для ее непосредственного измерения.

В этой связи представляется целесообразным оценить концентрацию раствора, в котором можно наблюдать зависимость (23). В [69] найдено условие применимости (23), однако оно фактически определяет лишь возможность наблюдения зависимости (23) в ЯМР-экспериментах и вообще не содержит концентрацию. Используя условие $\lambda_i > \lambda_D$, выражая λ_i через D и находя λ_D из $\gamma D G^2 \tau^3 \sim 1$ (см. (13)), с помощью (5) получаем

$$x < \left(\gamma a G h/U_0\right)^{1/2}\left(\Delta/U_0\right)^{1/6}. \qquad (24)$$

С учетом слабой зависимости (24) от Δ можно записать для соответствующей граничной концент-

рации $x_\lambda \cong 3\cdot 10^{-8}(G/U_0)^{1/2}$. Таким образом, при реальных величинах G рассматриваемый эффект должен наблюдаться при $x \sim 10^{-6}$, что находится в пределах возможностей современной ЯМР-техники, по крайней мере при использовании метода плавление — кристаллизация для восстановления намагниченности образца.

1. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2056 (1969).
2. J. de Boer, *Physica* **14**, 139 (1948).
3. Ju. Kagan, *J. Low Temp. Phys.* **87**, 525 (1992).
4. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, *ФНТ* **1**, 5 (1975).
5. Д. И. Пушкаров, *ЖЭТФ* **59**, 1755 (1970).
6. В. А. Слюсарев, М. А. Стржемечный, И. А. Бурахович, *ФНТ* **4**, 698 (1978).
7. Ju. Kagan and M. I. Klinger, *J. Phys.* **C7**, 2791 (1974).
8. В. А. Слюсарев, М. А. Стржемечный, в кн.: *Физика низких температур*, вып. 19, 85 (1972).
9. A. Widom and M. G. Richards, *Phys. Rev.* **6**, 1196 (1972).
10. A. Landesman and J. M. Winter, in: *Proc. LT-13*, London (1974), p. 73
11. Ю. М. Каган, *ФНТ* **1**, 573 (1975).
12. В. А. Слюсарев, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **3**, 1229 (1977).
13. R. A. Guyer, R. C. Richardson, and L. J. Zane, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 532 (1971).
14. А. Ф. Андреев, *УФН* **118**, 251 (1976).
15. Ю. М. Каган, Л. А. Максимов, *ЖЭТФ* **84**, 792 (1983).
16. K. L. Garvin and H. A. Reich, *Phys. Rev.* **115**, 1478 (1959).
17. В. А. Михеев, Б. Н. Есельсон, В. Н. Григорьев, Н. П. Михин, *ФНТ* **3**, 385 (1977).
18. E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
19. J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **56**, 3850 (1972).
20. M. G. Richards, J. Pope, and A. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 708 (1972).
21. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, Ю. Е. Шульман, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 25 (1973).
22. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 289 (1973)
23. В. А. Михеев, Н. П. Михин, В. А. Майданов, *ФНТ* **9**, 901 (1983).
24. J. Schratter, A. R. Allen, and M. G. Richards, *J. Low Temp. Phys.* **57**, 179 (1984).
25. W. A Huang, H. A. Holdberg, and H. A. Guyer, *Phys. Rev.* **B11**, 3374 (1975).
26. Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, В. Н. Григорьев, Н. П. Михин, *ЖЭТФ* **74**, 2311 (1978).
27. A. R. Allen and M. G. Richards, *Phys. Lett.* **65 A36**, (1978).
28. A. R. Allen, M. G. Richards, and J. Schratter, *J. Low Temp. Phys.* **47**, 289 (1982).
29. В. А. Михеев, В. А. Майданов, Н. П. Михин, *ФНТ* **8**, 1000 (1982).
30. В. А. Слюсарев, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **9**, 1235 (1983).
31. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
32. E. G. Kisvarsanyi and N. S. Sullivan, *Phys. Rev.* **B48**, 16577 (1994).
33. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, *ЖЭТФ* **64**, 608 (1973).
34. D. Marti and F. I. B. Williams, *J. Phys.* (Paris) **34**, 989 (1973).
35. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, *ФНТ* **1**, 1318 (1975).
36. С. Е. Кальной, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **8**, 1025 (1982).
37. С. Е. Кальной, *Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук*, ФТИНТ (1987).
38. М. А. Стржемечный, *Автореф. дисс... докт. физ.-мат. наук* ФТИНТ (1990).
39. В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудавский А. М. Усенко, Ю. А. Токарь, В. А. Михеев, *ФНТ* **21**, 717, (1995).
40. D. O. Edwards, A. S. McMillan, and J. D. Daunt, *Phys. Lett.* **1**, 218 (1962).
41. D. O. Edwards, A. S. McMillan, and J. D. Daunt, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 195 (1962).
42. V. N. Grigor'ev, *Phys. Rev.* **B** (to be publ.).
43. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, *ЖЭТФ* **66**, 321 (1974).
44. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *УФН* **117**, 401 (1975).
45. D. E. Woessner, *J. Phys. Chem.* **67**, 1365 (1963).
46. H. A. Reich, *Phys. Rev.* **129**, 630 (1963).
47. M. E. R. Bernier and J. H. Hetherengton, *Phys. Rev.* **B39**, 11286 (1989).
48. Н. Е. Дюмин, С. В. Сватко, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **15**, 524 (1989).
49. Н. Е. Дюмин, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **18**, 952 (1992).
50. Н. Е. Дюмин, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **19**, 33 (1993).
51. B. A. Fraas, P. R. Granford, and R. V. Simmons, *Phys. Rev.* **B39**, 124 (1989).
52. Н. Е. Дюмин, Н. В. Зуев, В. В. Бойко, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **19**, 980 (1993).
53. C. P. Flynn and A. M. Stonecham, *Phys. Rev.* **B1**, 3966 (1970).
54. P. C. E. Stamp and C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1902 (1991).
55. Н. Е. Дюмин, В. В. Бойко, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **20**, 274 (1994).
56. Н. Е. Дюмин, В. В. Бойко, Н. В. Зуев, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **21**, 509 (1995).
57. A. Landesman, *J. Low Temp. Phys.* **17**, 365 (1974).
58. А. Ф. Андреев, *Письма в ЖЭТФ* **24**, 608 (1976).
59. Л. Л. Буишвили, А. И. Тугуши, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 286 (1977).
60. С. В. Иорданский, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 183 (1977).
61. P. Kumar and N. S. Sullivan, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 963 (1985).
62. N. S. Sullivan and P. Kumar, *Phys. Rev.* **B35**, 3162 (1987).
63. M. E. R. Bernier and E. Suaudeau, *Phys. Rev.* **B38**, 784 (1988).
64. А. Э. Мейерович, *ЖЭТФ* **67**, 744 (1975).
65. Э. Л. Андроникашвили, И. А. Гачечиладзе, В. А. Мелик-Шахназаров, *ФНТ* **1**, 635 (1975).
66. E. L. Andronikashvili, V. A. Melik-Shakhnasarov, and I. A. Naskidashvili, *J. Low Temp. Phys.* **23**, 1 (1976).
67. A. F. Lubchenko and A. Ja. Dzyublik, *Phys. Status Solidi* **B59**, K99 (1976).
68. А. Ф. Любченко, А. Я. Дзюблик, *ФНТ* **16**, 652 (1974).
69. A. Widom, *Phys. Rev.* **B4**, 1697 (1971)

Diffusion in solid helium

(Review Article)

V. N. Grigor'ev

Experimental results on diffusion in solid helium are reviewed. It is shown that ^{3}He impurities in hcp ^{4}He are narrow-band quasi-particles and their motion can be adequately described in the framework of the recent theory of quantum diffusion. Additional peculiarities of ^{3}He diffusion in a bcc phase of ^{3}He–^{4}He concentrated solutions are pointed: a marked diffusive transfer at a concentration higher than the critical one; an independence of diffusion coefficient D from concentration down to $x < 20\%$ ^{3}He; a sharp increase of D at $x \approx 20\%$ ^{3}He a dependence of D on diffusion length in the latter case. The above features cannot be now freated quantitatively. The relation between the diffusion phenomena in the concentrated solutions and the percolation problem is found out. Experimental study into vacancy diffusion is considered which suggests that the vacancies in ^{3}He and ^{4}He crystals are wide-band quasi-particles.