

Немонотонная температурная зависимость скорости массопереноса при изотопическом фазовом разделении твердых растворов ^3He – ^4He

А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко,
А. А. Пензев, Э. Я. Рудаковский, А. С. Рыбалко

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

Статья поступила в редакцию 9 ноября 1998 г.

Обнаружено, что характеристическое время фазового разделения твердых растворов ^3He в ^4He при низких температурах имеет немонотонную температурную зависимость и проходит через минимум. Это означает, что скорость массопереноса замедляется при очень низких температурах, а соответствующие значения эффективного коэффициента диффузии также имеют немонотонную зависимость от температуры и концентрации и сильно отличаются от коэффициента спиновой диффузии, измеренного ранее в ЯМР экспериментах по квантовой диффузии. Обнаруженная немонотонность может быть связана с влиянием неоднородного поля упругих напряжений в кристалле за счет разности молярных объемов фаз.

Виявлено, що характеристичний час фазового розшарування твердих розчинів ^3He в ^4He при низьких температурах має немонотонну температурну залежність та проходить через мінімум. Це означає, що швидкість масопереносу уповільнюється при дуже низьких температурах, а відповідні значення ефективного коефіцієнта дифузії також мають немонотонну залежність від температури та концентрації і дуже відрізняються від коефіцієнта спинові дифузії, що був виміряний раніше в ЯМР експериментах з квантової дифузії. Виявлена немонотонність може бути пов'язана з впливом неоднорідного поля пружних напруг в кристалі за рахунок різниці молярних об'ємів фаз.

PACS: 67.80.Gb, 64.70.Kb

1. Введение

Одним из наиболее важных и наименее изученных вопросов, связанных с кинетикой фазового перехода I рода, является выяснение механизма роста новой фазы. В случае изотопического фазового разделения твердых растворов ^3He – ^4He эта проблема возникает при рассмотрении роста включений ^3He в кристалле ^4He . При этом обычно предполагается, что перенос атомов ^3He из окружающего распадающегося раствора к зародышу новой фазы осуществляется за счет диффузионных процессов.

Впервые попытка экспериментального исследования этого вопроса была предпринята в работе [1] методом измерения давления при изучении фазового разделения раствора с исходной концентрацией 0,84% ^3He при давлении 3,16 МПа.

Авторы наблюдали независимость от температуры и концентрации характеристического времени распада τ , что явно противоречило концепции примесных возбуждений, согласно которой за счет квантовой диффузии должно было бы наблюдаться уменьшение τ при понижении температуры (концентрации раствора).

Предсказываемая квантовой теорией примесных температурная зависимость времени τ была зарегистрирована позднее в работе [2] при ЯМР исследовании кинетики распада раствора с концентрацией 3,18% ^3He при давлении 3,7 МПа. Однако при этом оказалось, что наблюдаемая зависимость $\tau(T)$ лишь качественно согласуется с теорией [3]. Количественное согласие здесь может быть достигнуто, если подгоночный параметр будет соответствовать значению коэффициента диффузии много меньшему, чем измеренный

в ЯМР экспериментах [4] коэффициент квантовой спиновой диффузии.

Дальнейшее исследование этой проблемы, проведенное совсем недавно методом измерения давления [5], показало, что при более низких температурах величина τ растет с понижением температуры. Наличие такой немонотонности в температурной зависимости времени фазового разделения также не следует из примесонной модели атомов ^3He в растворе.

Настоящая работа, являющаяся продолжением экспериментов [5], посвящена выяснению причин различия экспериментальных результатов, полученных в работах [1,2,5], и анализу возможности их интерпретации в модели диффузионного механизма переноса атомов ^3He в процессе фазового разделения.

2. Особенности методики

В работе использовалась описанная ранее [5] экспериментальная ячейка и методика приготовления исследуемого кристалла с исходной концентрацией 2,05% ^3He . Эксперименты проводились в интервале температур 50–300 мК при молярном объеме 20,27 см³/моль, что при температуре фазового перехода соответствует давлению 35,99 бар.

Изотопическое фазовое разделение инициировалось охлаждением однородного раствора небольшими ступеньками (по 10–15 мК) ниже линии расслоения с последующей длительной стабилизацией температуры. Для регистрации фазового перехода использовалось прецизионное измерение давления в кристалле. Равновесное давление в двухфазном кристалле на каждой ступеньке устанавливалось по экспоненциальному закону с характеристической постоянной времени τ . В конце каждой ступеньки концентрация обеих фаз соответствовала равновесной линии расслоения.

3. Температурная зависимость постоянной времени распада

На рис. 1 приведены температурные зависимости характеристического времени фазового распада τ для разных молярных объемов, полученные в настоящей работе и ранее в работах [1,2,5]. Как видно на рис. 1, результаты настоящей работы для молярного объема 20,27 см³/моль ($P = 35,99$ бар) хорошо согласуются с данными работы [5] для образцов близкой плотности 20,28 см³/моль ($P = 35,7$ бар). На температурной зависимости величины τ отчетливо наблюдается минимум в области ~110 мК.

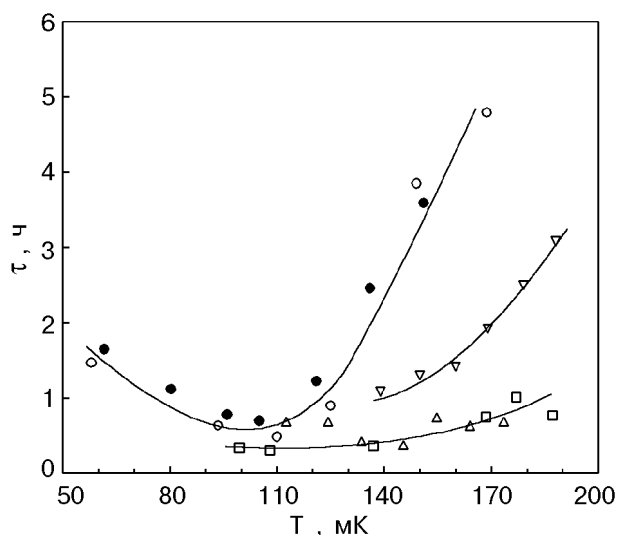


Рис. 1. Температурная зависимость характеристического времени распада растворов. Точки на графике соответствуют результатам, полученным в следующих работах: ○ — [5] ($P = 35,70$ бар, $x_0 = 2,05\%$); ● — данная работа ($P = 35,99$ бар, $x_0 = 2,05\%$); ▲ — [1] ($P = 31,6$ бар, $x_0 = 0,84\%$); □ — [5] ($P = 31,7$ бар, $x_0 = 2,05\%$); ▼ — [2] ($P = 37,3$ бар, $x_0 = 3,18\%$).

Из рис. 1 следует, что для кристаллов с более высоким молярным объемом 20,54 см³/моль ($P = 31,7$ бар) наблюдается слабая температурная зависимость времени распада. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [1] для образцов близкой плотности ($P = 31,6$ бар) при начальной концентрации 0,84% ^3He . В этом случае низкотемпературные измерения не проводились, так как при данной плотности твердые включения концентрированной фазы ниже ~82 мК в соответствии с фазовой диаграммой должны плавиться и превращаться в жидкие капли.

На рис. 1 приведены также результаты работы [2] для исходной концентрации 3,18% ^3He и молярного объема 20,24 см³/моль ($P = 37$ бар). Немонотонность в зависимости $\tau(T)$ не была зарегистрирована, так как в связи со спецификой использованных в [2] ЯМР измерений не было возможности продолжить эти эксперименты ниже 140 мК. Сопоставление с результатами [2] показывает, что наряду с давлением существенное влияние на кинетику фазового разделения оказывает и исходная концентрация раствора. Возможно, с увеличением исходной концентрации величина τ уменьшается при той же плотности кристалла из-за роста числа зародышей новой фазы и уменьшения среднего расстояния между ними.

Таким образом, проведенный анализ позволил установить, что нет существенного противоречия между результатами различных экспериментов ([1,2,5] и данной работы). Величина τ существенно зависит как от плотности кристалла, так и от исходной концентрации раствора. Для выяснения механизмов влияния этих факторов необходимо дальнейшее исследование кинетики фазового разделения при различных давлениях и концентрациях.

4. Эффективный коэффициент диффузии, связанной с фазовым разделением

Экспериментальные данные о характеристической постоянной времени фазового разделения τ , приведенные на рис. 1, позволяют определить эффективный коэффициент массовой диффузии D_{eff} , обеспечивающей перенос атомов ^3He к включениям новой фазы.

На рис. 2 представлена простейшая модель, обычно рассматриваемая при решении задач, связанных с диффузионным распадом твердых растворов (см., например, [6]). Включения образующейся новой фазы представляются в виде одинаковых сфер радиусом R_1 , равномерно расположенных в объеме материнского раствора. Связь D_{eff} и τ может быть найдена при решении соответствующей диффузионной задачи, записанной в сферических координатах:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где x — концентрация раствора; r — координата частицы. Граничные условия для концентрации раствора $x(r, t)$, соответствующие рассматриваемому процессу роста новой фазы, можно записать в виде

$$x(r, t) \Big|_{r=R_1} = x_k \quad \text{и} \quad \frac{\partial x(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_2} = 0, \quad (2)$$

а начальное условие —

$$x(r, 0) = x_i, \quad (3)$$

где x_i — начальная концентрация раствора, а x_k — концентрация, определяемая из фазовой диаграммы расслоения при заданной в эксперименте температуре; R_2 — радиус области, из которой

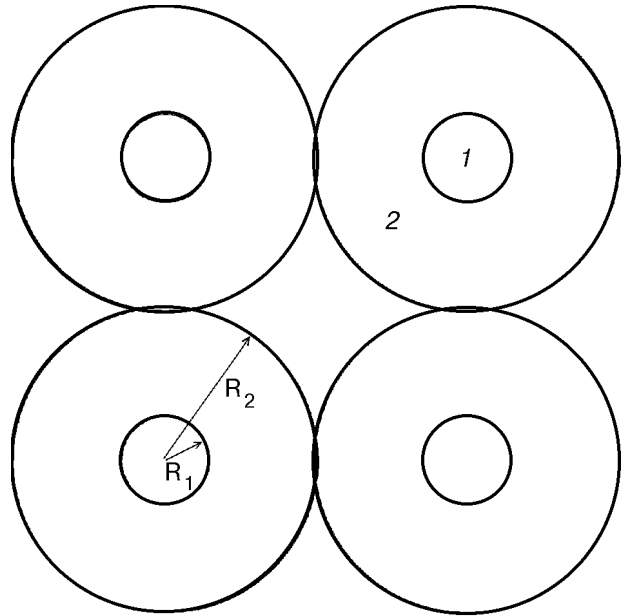


Рис. 2. Схема модели, иллюстрирующая расчет эффективного коэффициента диффузии: включение концентрированной фазы (1); область окружающего раствора, из которой происходит диффузия к включению (2).

осуществляется диффузия атомов ^3He в данное включение.

Если пренебречь изменением радиуса включения в процессе расслоения, то решение уравнения (1) можно записать в виде ряда*

$$x_i - x(r, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \frac{\sin \lambda_n (r - R_1)}{r} \exp(-D_{\text{eff}} \lambda_n^2 t), \quad (4)$$

где A_n — постоянные коэффициенты, а параметры λ_n находятся из решения трансцендентного уравнения

$$\text{tg } \lambda_n (R_2 - R_1) = \lambda_n R_2. \quad (5)$$

Как отмечалось выше, уравнение (4) является решением задачи при условии $R_1 = \text{const}$. В [6] приведено решение, найденное при учете изменения R_1 в процессе роста (и растворения) включений. Решение при этом существенно усложняется, однако возникающие дополнительные поправки не изменяют зависимости от времени и оказываются мало существенными в данном случае.

* Решение подобной задачи можно найти, например, в [7].

Полученный ряд (4) довольно быстро сходится, поэтому достаточно рассматривать только первый его член. Поскольку измеряемое в экспериментах изменение давления ΔP пропорционально Δx [8], зависимость ΔP от времени будет также описываться уравнением (4). Так как $\Delta P \sim e^{-t/\tau}$ [5], то искомый коэффициент диффузии может быть найден из соотношения

$$D_{\text{eff}} = (\lambda_0^2 \tau)^{-1}. \quad (6)$$

Существенным моментом при нахождении λ_0 и, следовательно, D_{eff} является определение радиуса включения R_1 .

Радиус включений новой фазы, образующихся при изотопическом фазовом разделении растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$, был найден ранее из различных экспериментов [11–14], результаты которых приведены в таблице.

Таблица

Средний радиус включений концентрированной фазы, определенный с помощью различных экспериментальных методов

Метод измерения	Ссылка	P , атм	T_{min} , мК	R_1 , мкм
Теплопроводность	[11]	32	100	0,75
ЯМР и ΔP	[12]	26,9	50	2
ЯМР	[13]	32	100	2
ЯМР	[14]	36	16	2,25

Приведенные в таблице значения R_1 относятся к достаточно низким температурам, т.е. дают максимальный радиус включения. Для дальнейшего расчета мы использовали значение $R_{1(\text{max})} = 2,25$ мкм.

В процессе фазового разделения величина R_1 изменяется с изменением температуры (концентрации). Из закона сохранения количества ${}^3\text{He}$ в растворе при фазовом разделении следует, что R_1 изменяется по закону

$$R_1 = R_{1(\text{max})} (1 - x/x_i)^{1/3}, \quad (7)$$

а связь между $R_{1(\text{max})}$ и R_2 имеет вид

$$R_2^3 = R_{1(\text{max})}^3 \frac{V_0}{x_i V_c}, \quad (8)$$

где V_0 и V_c — молярные объемы соответственно исходного раствора и концентрированной фазы, образующей включение. При расчете D_{eff} учитывалась зависимость R_1 от концентрации, описываемая формулой (7). Из формулы (8) следует, что для исследованной концентрации величина R_2 составляет 7,5 мкм.

Найденные значения D_{eff} для двух молярных объемов приведены на рис. 3. Их целесообразно сопоставить с коэффициентом самодиффузии примесей D_s , найденным в ЯМР экспериментах методом спинового эха [4]. Некоторое осложнение при этом возникает из-за того, что в области квантовой диффузии при низких температурах и малых концентрациях ${}^3\text{He}$ величина D_s существенно зависит от концентрации (см., например, [9]). Однако ситуация облегчается тем, что, как утверждается в [10], в случае, когда D_s зависит от концентрации, скорость роста соответствует скорости, вычисленной для некоторого постоянного коэффициента диффузии, найденного путем усреднения:

$$\bar{D} = \frac{1}{x_k - x_i} \int_{x_i}^{x_k} D_s(x) dx. \quad (9)$$

Таким образом, значения D_{eff} сравнивались с величинами \bar{D} , полученными усреднением D_s для интервала концентраций, характерного для данной ступени охлаждения. В соответствии с [9] D_s записывался в виде

$$D_s = D_0 \frac{1}{x} (1 - x/x_c)^{1,7}, \quad (10)$$

где D_0 , x_c — величины, зависящие от плотности.

Значения \bar{D} , рассчитанные по формуле (9) с учетом (10), показаны пунктирными линиями на рис. 3 в зависимости от концентрации (температуры). Поскольку измерения проводились вдоль линии фазового расслоения, имеет место взаимно однозначное соответствие температуры и концентрации. На рис. 3 видно, что при высоких температурах D_{eff} и \bar{D} имеют одинаковый вид температурных зависимостей. При этом количественное различие между ними может быть связано, например, с неточным значением радиуса включения новой фазы. Совпадение значений D_{eff} и \bar{D} в этой области может быть достигнуто, если предположить, что диаметр включения в ~1,6 раза больше используемого в данной работе (для давления 35,99 бар).

Следует также отметить, что оцениваемый в данных экспериментах коэффициент взаимной диффузии может не совпадать с измеряемым методом ЯМР значением D_s в том случае, когда вероятность процессов переброса при столкновении примесей заметно отличается от единицы.

При низких температурах D_{eff} оказывается гораздо меньше, чем значения коэффициента диффузии, полученные из ЯМР экспериментов по

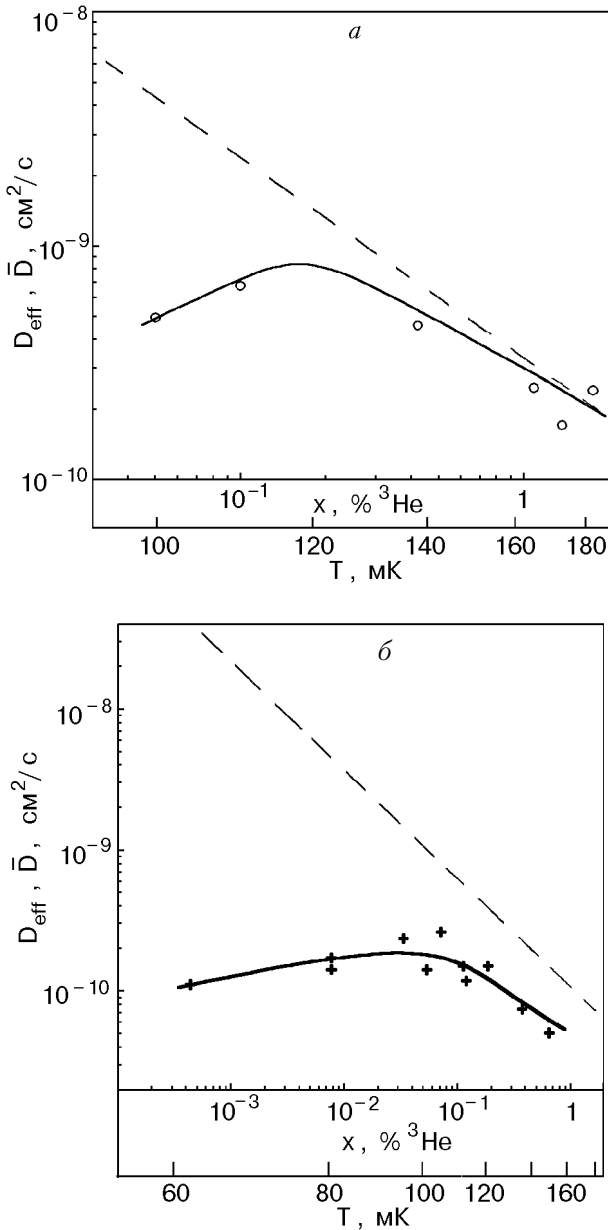


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента диффузии D_{eff} , соответствующего измеренным временам τ , от концентрации и температуры: $P = 31,70$ (а); $35,99$ (б) бар. Пунктир — среднее значение коэффициента спиновой диффузии \bar{D} (расчет по формулам (9),(10)). Указанная на рисунке равновесная концентрация определялась согласно теории регулярных растворов [16].

квантовой диффузии. Это различие увеличивается с понижением температуры и приводит к появлению максимума на температурной зависимости D_{eff} .

Одно из возможных объяснений обнаруженной немонотонной зависимости $D_{\text{eff}}(T)$ и $\tau(T)$ может быть связано с учетом упругих полей вблизи границы включения ^3He , возникающих при его росте из-за различия молярных объемов исходного рас-

творителя и образующейся ОЦК фазы. Подобный эффект неоднократно отмечался при исследовании других систем [6,10].

При наличии неоднородного поля напряжений, характеризуемого градиентом потенциала ∇U , диффузионный поток может быть записан в виде (см., например, [15])

$$J = -\frac{Dx}{\omega} \left(\frac{\nabla x}{x} + \frac{\nabla U}{kT} \right), \quad (11)$$

где ω — атомный объем.

При условии, что ∇x и ∇U направлены в противоположные стороны (а в рассматриваемой ситуации, когда образующаяся фаза имеет больший молярный объем это именно так) может иметь место заметное уменьшение массопереноса, а следовательно, и возрастание τ при низких температурах, если второй член в (11) становится сравнимым с первым.

Наличие заметного градиента упругих сил может также оказывать специфическое влияние на процесс квантовой диффузии, замедляя ее за счет сдвига уровней в соседних узлах решетки. Однако при понижении температуры для объяснения роста τ вследствие этого механизма необходимо дополнительное условие — возрастание ∇U по мере увеличения радиуса включения. Для выяснения возможности этого необходим детальный расчет полей напряжений для данного конкретного случая.

Авторы выражают благодарность А. Ф. Андрееву, Ю. М. Кагану, М. А. Стржемечному за полезное обсуждение результатов работы.

Работа была частично поддержана грантами Международной научной программы по науке и образованию (гранты QSU 082169 и QSU 082048).

1. I. Iwasa and H. Suzuki, *Proc. of LT-17, North-Holl., Phys. Publ.* **1**, 531 (1984).
2. В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудавский, А. М. Усенко, Ю. А. Токарь, В. А. Михеев, *ФНТ* **21**, 717 (1995).
3. Т. N. Antsygina, К. А. Chishko, N. P. Mikhin, E. Ya. Rudavskii, V. A. Shvarts, and V. A. Slusarev, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 19 (1998).
4. В. А. Михеев, Н. П. Михин, В. А. Майданов, *ФНТ* **9**, 901 (1983).
5. А. Н. Ганьшин, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 815 (1998).
6. Б. Я. Любов, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах*, Наука, Москва (1981).
7. Б. М. Будак, А. А. Самарский, А. Н. Тихонов, *Сборник задач по математической физике*, Наука, Москва (1972).
8. W. J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).
9. В. Н. Григорьев, *ФНТ* **23**, 5 (1997).

10. Д. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, Москва (1978).
11. A. E. Burgess and M. J. Crooks, *Phys. Lett.* **A39**, 183 (1972).
12. A. S. Greenberg, W. C. Thomlinson, and R. C. Richardson, *J. Low Temp. Phys.* **8**, 3 (1972).
13. В. А. Михеев, В. А. Майданов, Н. П. Михин, С. Е. Кальной, Н. Ф. Омелаенко, *ФНТ* **14**, 563 (1988).
14. S. C. J. Kingsley, V. Maidanov, J. Saunders, and B. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 1017 (1998).
15. В. В. Слезов, *ФТТ* **36**, 557 (1994).
16. D. O. Edwards, A. S. McWilliams, and J. G. Daunt, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 195 (1962).

mixtures ^3He in ^4He depends on temperature non-monotonically (has a minimum). It means that the velocity of the substance transport slows down at very low temperature and the corresponding values of the effective diffusion coefficient also depend non-monotonically on temperature and concentration and differ considerably from the spin diffusion coefficient, measured earlier in NMR experiments. The discovered nonmonotony may be connected with the influence of the heterogeneous field of elastic strains in the crystal induced by the difference of the phase molar volumes.

Nonmonotonic temperature dependence of
mass transport velocity during isotopic phase
separation of solid ^3He – ^4He solutions

A. N. Ganshin, V. N. Grigoriev, V. A. Maidanov,
N. F. Omelaenko, A. A. Penzev,
E. Ya. Rudavskii, and A. S. Rybalko

It is discovered that at low temperatures the characteristic phase separation time constant of solid