

Кинетика роста и растворения включений ^3He в расслоившихся твердых растворах ^3He в ^4He

А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко,
А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко, Ю. А. Токарь

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

Статья поступила в редакцию 1 марта 1999 г.

Приведены подробные результаты экспериментального исследования кинетики роста, растворения и плавления твердых включений ^3He , образующихся в результате фазового расслоения твердых растворов ^3He в ^4He . Предложена новая методика получения высококачественных кристаллов с использованием термоциклирования твердого раствора в области расслоения, что позволило получить воспроизводимые значения постоянных времени роста и растворения включений. С помощью прецизионных измерений давления кристалла при постоянном объеме получены данные об эффективной массовой диффузии атомов ^3He в кристалле. Показано, что при низких температурах квантовая диффузия сильно подавляется за счет полей напряжений, возникающих вблизи границы включений. В процессе растворения включений обнаружен аномально быстрый перенос вещества и установлен его пороговый характер. Обнаруженные эффекты могут быть качественно объяснены в рамках предложенной модели многоступенчатого растворения включений ^3He . Получены также данные об изменении давления в результате плавления и кристаллизации включений ^3He . Высказано предположение, что при кристаллизации часть ^3He остается в жидкой фазе.

Приведено докладні результати експериментального дослідження кінетики росту, розчинення та плавлення твердих включень ^3He , утворених внаслідок фазового розшарування твердих розчинів ^3He в ^4He . Запропоновано нову методику одержання високоякісних кристалів з використанням термоцикування твердого розчину в області розшарування, що дозволило одержувати відтворені значення постійних часу росту та розчинення включень. За допомогою прецизійних вимірювань тиску кристала при постійному об'ємі одержано дані про ефективну масову дифузію атомів ^3He в кристалі. Показано, що при низьких температурах квантова дифузія помітно пригнічується за рахунок полів напруг, які з'являються поблизу межі включень. В процесі розчинення включень виявлено аномально швидкий перенос речовини і встановлено його пороговий характер. Виявлені ефекти можуть бути якісно пояснені в межах запропонованої моделі багатоступеневого розчинення включень ^3He . Одержано також дані про змінення тиску внаслідок плавлення та кристалізації включень ^3He . Висунуто припущення, що при кристалізації частина ^3He залишається у рідкій фазі.

PACS: 67.80.Gb, 65.70.Kb

1. Введение

Твердые растворы ^3He в ^4He представляют собой систему, в которой квантовые эффекты проявляются в ее макроскопических свойствах. К таким проявлениям относится изотопическое фазовое расслоение растворов, обнаружение которого [1] явилось важным этапом в изучении квантовых кристаллов. Эти исследования, в частности, сыграли стимулирующую роль при разработке Андреевым и Лифшицем теории

квантовой диффузии [2] — явления, в котором наиболее ярко проявились особенности, выделяющие квантовые кристаллы среди других твердых тел. В [2] было показано, что в квантовых кристаллах при достаточно низких температурах примеси и точечные дефекты должны превратиться в своеобразные квазичастицы (примесоны, дефектоны), способные в пределах некоторой энергетической зоны практически свободно двигаться по всему

объему. Подвижность таких квазичастиц ограничивается столкновениями друг с другом, с другими квазичастицами или дефектами кристалла. Это приводит к совершенно необычным для твердых тел зависимостям коэффициента диффузии от температуры и концентрации. В достаточно совершенных кристаллах при сравнительно высоких температурах и малых концентрациях примесей, когда основным механизмом рассеяния являются столкновения примесей с фононами, коэффициент диффузии D возрастает с понижением температуры T по закону $D \propto T^{-9}$. В области низких температур и/или более высоких концентраций определяющим становится взаимодействие примесей между собой и коэффициент диффузии перестает зависеть от температуры, изменяясь обратно пропорционально концентрации.

Последующие теоретические исследования позволили подтвердить адекватность основных положений работы [2] и получить конкретные соотношения, а проведенные параллельно эксперименты, выполненные методом ЯМР, привели к обнаружению на примере примесей ^3He в ГПУ фазе ^4He всех основных предсказанных теорией закономерностей и некоторых особенностей спиновой диффузии в ОЦК фазе растворов ^3He - ^4He (см., например, [3,4]).

Поскольку кинетика фазовых превращений в твердых телах тесно связана с диффузионными процессами, естественно ожидать, что изучение процессов расслоения твердых растворов изотопов гелия может дать дополнительную информацию о диффузионных явлениях в квантовых кристаллах. Такие ожидания тем более оправданы, что диффузионные процессы, происходящие при фазовом расслоении, имеют ряд существенных особенностей по сравнению с процессами самодиффузии, изученными в твердом гелии методом ЯМР:

— Поскольку расслоение в растворах ^3He - ^4He происходит при достаточно низких температурах, даже при очень малых концентрациях можно пренебречь взаимодействием ^3He с фононами и учитывать только взаимодействие примесей друг с другом и с несовершенствами кристалла.

— Диффузия происходит при конечных градиентах концентрации, и процесс выравнивания концентрации описывается коэффициентом взаимной диффузии, в который столкновения примесей друг с другом вносят вклад только в

меру вероятности процессов переброса. В то же время для измеряемого методом ЯМР коэффициента самодиффузии существенны любые столкновения.

— В процессе расслоения слабых растворов ^3He образуется концентрированная фаза, молярный объем которой заметно больше, чем исходного раствора. Это вызывает появление неоднородностей и возникновение напряженного состояния в кристалле, так что диффузия примесей происходит в поле упругих сил.

— Наличие неоднородностей потенциала приводит также к тому, что энергетические уровни примесей в соседних узлах кристаллической решетки оказываются неодинаковыми, и если такой сбой уровней становится сравнимым с шириной энергетической зоны примесей, то это существенно уменьшает вероятность туннелирования, а следовательно, и коэффициент диффузии.

— В ряде случаев в процессе расслоения в кристалле могут возникнуть дополнительные дефекты, которые также могут оказать заметное влияние на диффузионные процессы.

Эти особенности, существенно обогащая картину массопереноса, делают исследования кинетики расслоения очень перспективными. Однако, с другой стороны, возникающие сложности привели к тому, что в течение длительного времени результаты изучения кинетики распада растворов ^3He - ^4He практически не поддавались какой-либо систематизации (см., например, [5-7]), а попытки установить корреляцию с данными о квантовой диффузии давали противоречивые результаты. Так, в [5] был сделан вывод о том, что массоперенос при расслоении не описывается законами квантовой диффузии, а в [8] обнаружено качественное соответствие аналогичных данных.

В такой ситуации представляется актуальным проведение систематических исследований кинетики расслоения твердых растворов с целью выяснения влияния различных факторов на характер массопереноса. В настоящей статье описаны результаты экспериментальных исследований, выполненных методом измерения давления в образце при охлаждении или отогреве в области двухфазного состояния. Особое внимание уделено сопоставлению полученных характеристик массопереноса с результатами измерений квантовой диффузии. Предварительные сообщения о некоторых

результатах этих исследований опубликованы в [9–12].

Фазовое расслоение раствора изотопов является фазовым переходом первого рода, при котором, как известно, испытывают скачки первые производные термодинамического потенциала, такие как объем или давление. Величина избыточного объема V_E при образовании раствора с концентрацией x для изотопов гелия была найдена Маллином [13]:

$$V_E = 0,4x(1 - x) [\text{см}^3/\text{моль}]. \quad (1)$$

Адекватность этого соотношения подтверждена во многих экспериментах. Если процесс расслоения происходит при постоянном объеме, то имеет место соответствующее изменение давления

$$P_E = \frac{V_E}{V\beta}, \quad (2)$$

где V и β — молярный объем и сжимаемость раствора.

При малых концентрациях P_E оказывается с достаточной точностью пропорционально концентрации и измерение давления можно использовать для однозначного определения изменения концентрации. Используя для оценки чувствительности такого метода известное значение β для чистого ^4He , получаем

$$|\Delta P| \approx 10^6 |\Delta x| [\text{Па}]. \quad (3)$$

Из (3) видно, что измерение давления обеспечивает достаточно высокую чувствительность при измерении концентрации в процессе фазового расслоения изотопов гелия. Высокая чувствительность метода и наличие разработанных надежных конструкций датчиков давления для милликельвиновой области определили выбор экспериментальной методики при выполнении данной работы.

2. Измерительная ячейка и образцы

Ячейка для исследования кинетики фазовых переходов в твердых растворах изотопов гелия с помощью прецизионных измерений давления при сверхнизких температурах должна, во-первых, обеспечить надежное охлаждение образца с малым временем тепловой релаксации (по сравнению с характерным временем фазового перехода). Кроме того, геометрия ячейки должна быть выбрана таким образом, чтобы свести к минимуму неоднородности, возникающие в

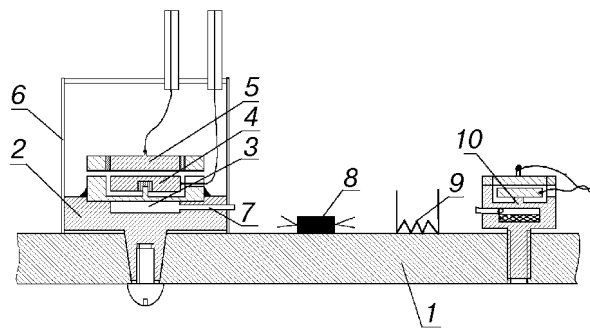


Рис. 1. Конструктивная схема измерительной ячейки. 1 — медная плита камеры растворения; 2 — корпус ячейки; 3 — камера образца; 4 — подвижный электрод емкостного датчика давления; 5 — неподвижный электрод; 6 — радиочастотный экран; 7 — капилляр заполнения; 8 — термометр сопротивления; 9 — нагреватель; 10 — кристаллизационный термометр, основанный на измерении давления вдоль кривой плавления ^3He .

процессе кристаллизации образцов. Необходимо также обеспечить высокое разрешение при регистрации изменения давления в кристалле. С учетом всех этих требований была реализована конструкция экспериментальной ячейки, схематично представленная на рис. 1. Ячейка фактически представляет собой емкостной датчик Страти—Адамса, который с помощью конического контакта крепится непосредственно на плите камеры растворения. Эффективность такого конического контакта была изучена ранее [14]. Диаметр внутренней полости, в которой выращивались образцы твердого гелия, составлял 9 мм, высота — 1,5 мм. В ячейке отсутствовал теплообменник из спеченного серебряного порошка, поскольку мелкопористая среда сильно изменяет характер фазового перехода в твердых растворах гелия по сравнению с открытой геометрией (см., например, [15]).

Как показали расчеты, в такой геометрии время установления теплового равновесия, обусловленного теплопроводностью кристалла, для твердых образцов гелия составляет ~ 1 с при $T = 100\text{--}200$ мК. Гораздо более существенным оказалось время тепловой релаксации, определяемое сопротивлением Капицы между кристаллом гелия и корпусом ячейки. Для выбранной конструкции ячейки это время составляет, по нашим оценкам, 25–50 с во всем диапазоне температур, при которых проводились исследования.

Кинетика фазового перехода изучалась с помощью прецизионных измерений давления в

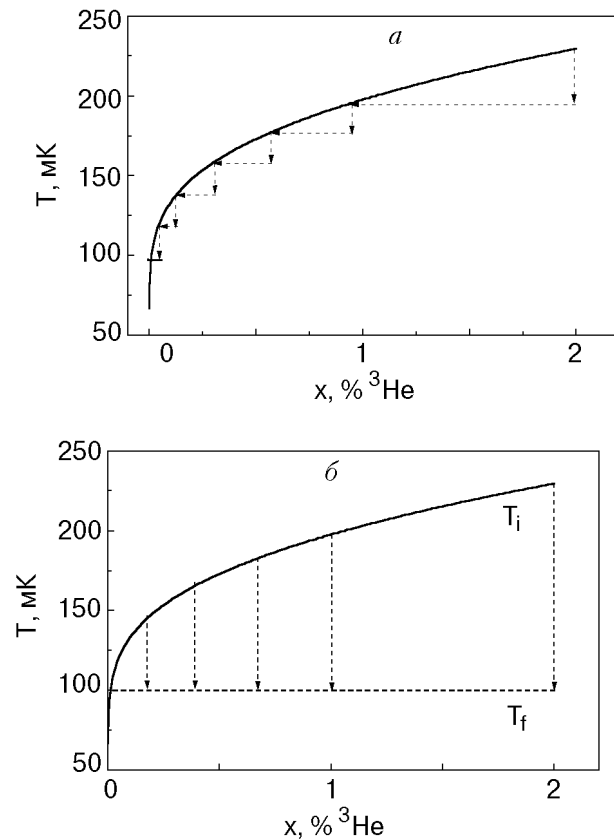


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая проведение эксперимента по изучению роста включений новой фазы: ступенчатое охлаждение (а); однократное охлаждение (б). Сплошная линия соответствует равновесной кривой расслоения.

образце, которое регистрировалось емкостным мостом General Radio 1615-A. Разрешение по давлению для всех исследованных образцов было лучше чем 8 Па. Рядом с экспериментальной ячейкой на плите камеры растворения был расположен кристаллизационный термометр (рис. 1). Используя цифровой (промышленный) измеритель емкости E7-8, можно было получить разрешение по температуре 0,3 мК. Температура определялась по давлению плавления ${}^3\text{He}$ с использованием полинома, предложенного в [16]. На плите камеры растворения располагались также несколько термометров сопротивления, которые были прокалиброваны с помощью кристаллизационного термометра. Сопротивление регистрировалось мостом переменного тока R 441, а также специально разработанным цифровым мостом переменного тока с мощностью, выделяемой в термометре сопротивления, меньше чем 10^{-15} Вт [17]. Стабилизация температуры осуществлялась нагревателем, расположенным на плите камеры растворения и соединенным обратной связью с цифровым измерителем сопротивления. Все измерения температуры и

давления в образце производились автоматически.

В работе изучались растворы, получающиеся при распаде исходного раствора с концентрацией ${}^3\text{He}$ в газовой фазе $x_0 \approx 2,05\%$, рост кристаллических образцов осуществлялся методом блокировки капилляра. После получения твердых образцов растворов изотопов гелия температура повышалась, и в течение двух суток производился отжиг кристаллов при температуре, близкой к температуре плавления. Качество образцов контролировалось по воспроизводимости давления после нескольких циклов охлаждения — отогрев в однофазной области [18]. Исследовалось несколько различных кристаллов в области давлений 31,7–36 бар, что соответствует значениям молярного объема 20,54–20,27 см³/моль. Измерения проводились в области температур 40–700 мК.

3. Методика проведения эксперимента

В данной работе проводились в основном исследования кинетики двух процессов:

- роста новой фазы, содержащей почти чистый ${}^3\text{He}$ и возникающей вследствие фазового распада твердого раствора ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ при понижении температуры в области фазового расслоения.

- растворения образовавшихся твердых включений ${}^3\text{He}$ при повышении температуры двухфазного раствора.

Кроме того, в некоторых кристаллах изучалась кинетика плавления твердых включений ${}^3\text{He}$. Отметим, что в использованном в данной работе диапазоне давлений исходный раствор и разбавленная фаза имеют ГПУ решетку, а концентрированная фаза — ОЦК.

Рост новой фазы в процессе фазового разделения твердых растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ изучался как при ступенчатом охлаждении образцов, так и при однократном охлаждении от различных температур до одной и той же конечной температуры. Рисунок 2,а иллюстрирует схему эксперимента при ступенчатом охлаждении образцов. Изменение температуры за одну ступеньку обычно составляло 10–15 мК. После каждого охлаждения проводилась стабилизация температуры образца при непрерывной регистрации давления. После достижения равновесного состояния двухфазного кристалла осуществлялось следующее понижение температуры и т. д.

На рис. 2,б приведена схема экспериментов, в которых образцы охлаждались от различных

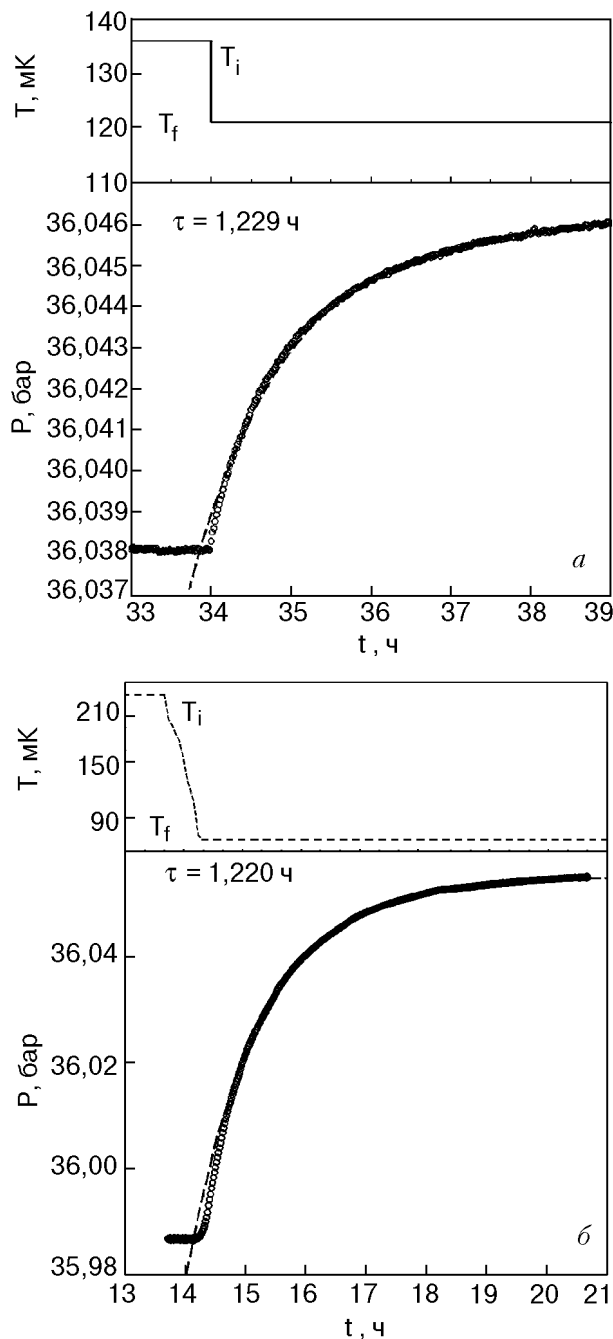


Рис. 3. Термограмма и соответствующая кинетика изменения давления при охлаждении двухфазного кристалла: $T_i = 136$ мК; $T_f = 121$ мК (а); $T_i = 230$ мК; $T_f = 103$ мК (б).

начальных температур T_i до одной и той же конечной температуры T_f . Образцы охлаждались из равновесного состояния разными по величине шагами $\Delta T = T_i - T_f$. После стабилизации T_f также регистрировалось изменение давления, отражавшее кинетику роста новой фазы.

На рис. 3 показаны типичные зависимости изменения давления от времени при охлаждении двухфазного образца на различные значения ΔT . Эксперименты показали, что во всей исследованной области изменений ΔT от 5 до

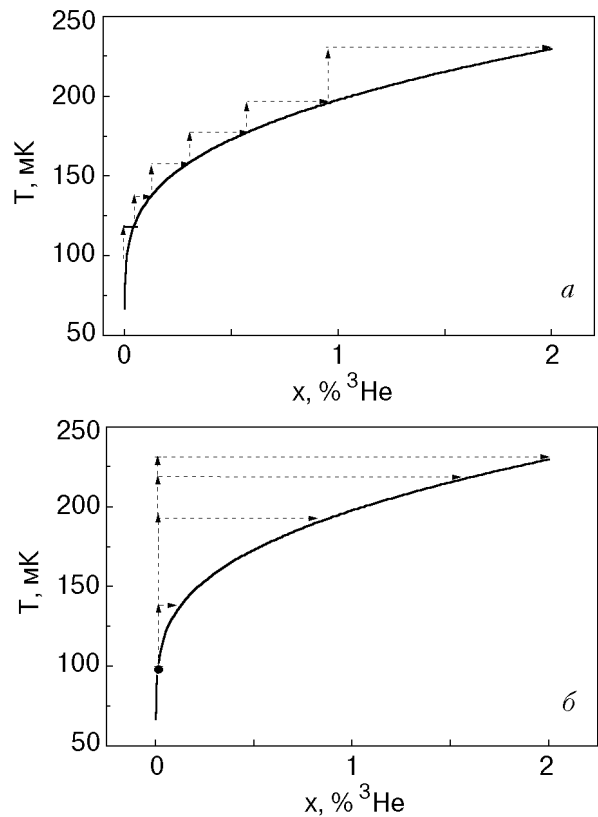


Рис. 4. Схема эксперимента по изучению растворения включений новой фазы при ступенчатом нагреве двухфазного кристалла (а) и при быстром нагреве (б). Сплошная линия соответствует равновесной кривой расщеления.

130 мК понижение температуры вызывает рост давления в кристалле, который хорошо описывается экспоненциальной зависимостью

$$P = P_f - (P_f - P_i) \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

где τ — характеристическое время, определяющее кинетику фазового разделения твердых образцов $^3\text{He}-^4\text{He}$ после охлаждения на соответствующую величину ΔT ; P_i — начальное давление в образце; P_f — конечное равновесное давление для данной температуры.

Растворение твердых включений ^3He в двухфазном кристалле также изучалось при ступенчатом отогреве образца и при быстром отогреве от одной начальной температуры T_i до разных конечных температур T_f . Схема таких экспериментов приведена на рис. 4, а, б. При ступенчатом отогреве (рис. 4, а) образцы нагревались на небольшую величину 10–15 мК, после чего температура стабилизировалась и изучалась кинетика уменьшения давления в образце вследствие повышения концентрации ^3He в разбавленной фазе при частичном растворении твердых включений. После выхода зависимости $P(t)$ на насыщение (достижение

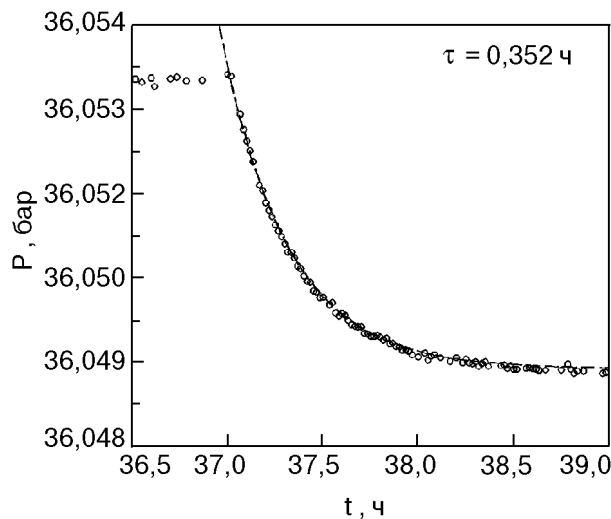


Рис. 5. Кинетика уменьшения давления двухфазного кристалла при его небольшом отогреве от 118 мК до 125 мК. Пунктир — аппроксимация по формуле (5).

равновесного давления) производилось следующее повышение температуры и т. д.

На рис. 4,б показана схема экспериментов при быстром отогреве образцов от одной и той же начальной температуры до различных конечных температур. Величина перегрева $\Delta = T_f - T_i$ при этом изменялась от 5 мК до 690 мК. После каждого отогрева и стабилизации температуры измерялась релаксация давления в образце. Для нового измерения образцы охлаждались опять до исходной температуры, после чего производился следующий скачок по температуре. Время отогрева составляло ~ 1 с.

Типичная зависимость $P(t)$ при ступенчатом отогреве приведена на рис. 5. Показано изменение давления вследствие небольшого отогрева образца. В этих условиях изменение давления также хорошо описывается экспоненциальной зависимостью

$$P = P_f - (P_f - P_i) \exp(-t/\tau^*), \quad (5)$$

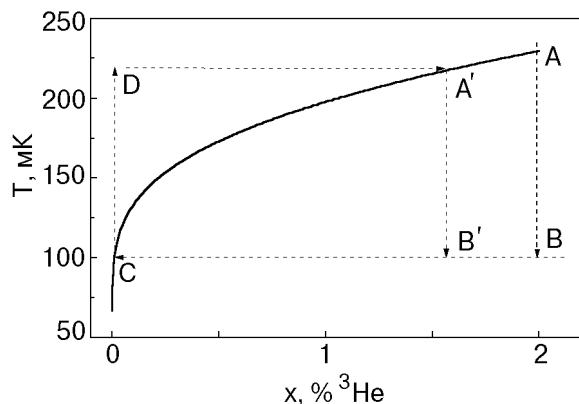


Рис. 6. Схема термоциклирования исследуемых образцов.

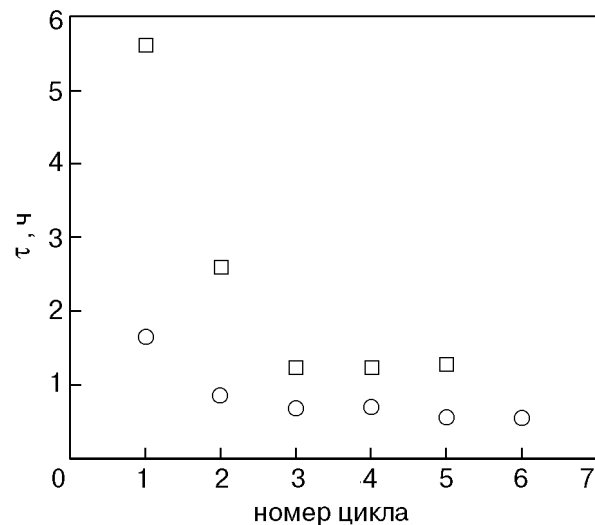


Рис. 7. Влияние термоциклирования в интервале 103–230 мК на постоянную времени роста включений для образцов с различным молярным объемом V , см³/моль: \square — 20,27; \circ — 20,44.

где τ^* — характеристическое время, определяющее кинетику растворения твердых включений ^3He при небольших перегревах, а остальные параметры имеют тот же смысл, что и в выражении (4). При увеличении перегрева ΔT зависимость $P(t)$ имеет более сложный характер и будет подробно описана ниже.

4. Термоциклирование исследуемых кристаллов

Для получения воспроизводимых результатов перед измерениями проводилась специальная подготовка образцов, которая заключалась в термоциклировании при температурах ниже температуры расслоения твердого раствора ^3He в ^4He с исходной концентрацией 2%. Схема такого термоциклирования приведена на рис. 6. Сплошная линия соответствует низкотемпературной части фазовой диаграммы расслоения твердых растворов изотопов гелия. Отожженный образец охлаждался ниже температуры фазового расслоения исходного раствора (обычно до 100 мК) с максимальной скоростью, которую позволяла хладопроизводительность рефрижератора. После охлаждения образца (линия AB) температура стабилизировалась и твердый раствор релаксировал к своему равновесному состоянию (линия BC), при этом возникали и росли включения твердого ^3He , а концентрация ^3He в матрице уменьшалась. После достижения равновесного состояния (C) плита камеры растворения быстро (за 1–2 с) отогревалась до

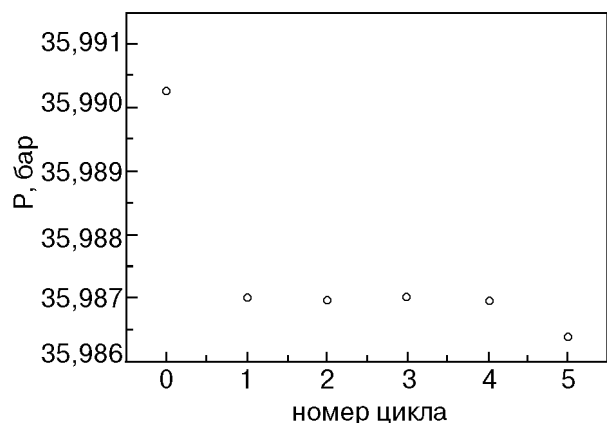


Рис. 8. Зависимость давления после цикла охлаждения-отогрев от номера цикла.

температуры, близкой к температуре фазового разделения (линия CD), и стабилизировалась при этой температуре. Образцы твердого гелия при этом отогревались за время 25–50 с, определяемое сопротивлением Капицы. Твердый раствор после такого отогрева стремился к своему равновесному состоянию (линия DA'). Включения твердого ^3He при этом частично растворялись, а концентрация ^3He в матрице увеличивалась. После достижения равновесного состояния (A') давление в образце становилось постоянным, и образец опять охлаждался до той же самой температуры ($A'B'$). Такое термоциклирование ($A'B'CD$) повторялось для каждого образца 4–6 раз. В результате такой подготовки образцов мы получили два важных результата:

1. Кинетика роста и растворения включений становилась воспроизводимой. Время фазового расслоения уменьшалось и для всех циклов, начиная с третьего, становилось постоянным (рис. 7). Термоциклирование оказывает аналогичное влияние и на кинетику растворения включений при отогреве двухфазного кристалла.

2. После циклов охлаждения — отогрев давление в кристалле становилось меньше исходного, что свидетельствовало об улучшении качества кристалла [18]. Отметим, что после первого цикла наблюдалось большее уменьшение давления, чем после следующих (рис. 8). По-видимому, такой процесс оказывается более эффективным для устранения дефектов, чем традиционный отжиг, который «не убирает» полностью все дефекты в кристалле.

Следует отметить, что полное время фазового разделения твердых растворов ^3He – ^4He складывается из двух временных интервалов: времени возникновения устойчивых зародышей новой фазы и времени роста этих зародышей за

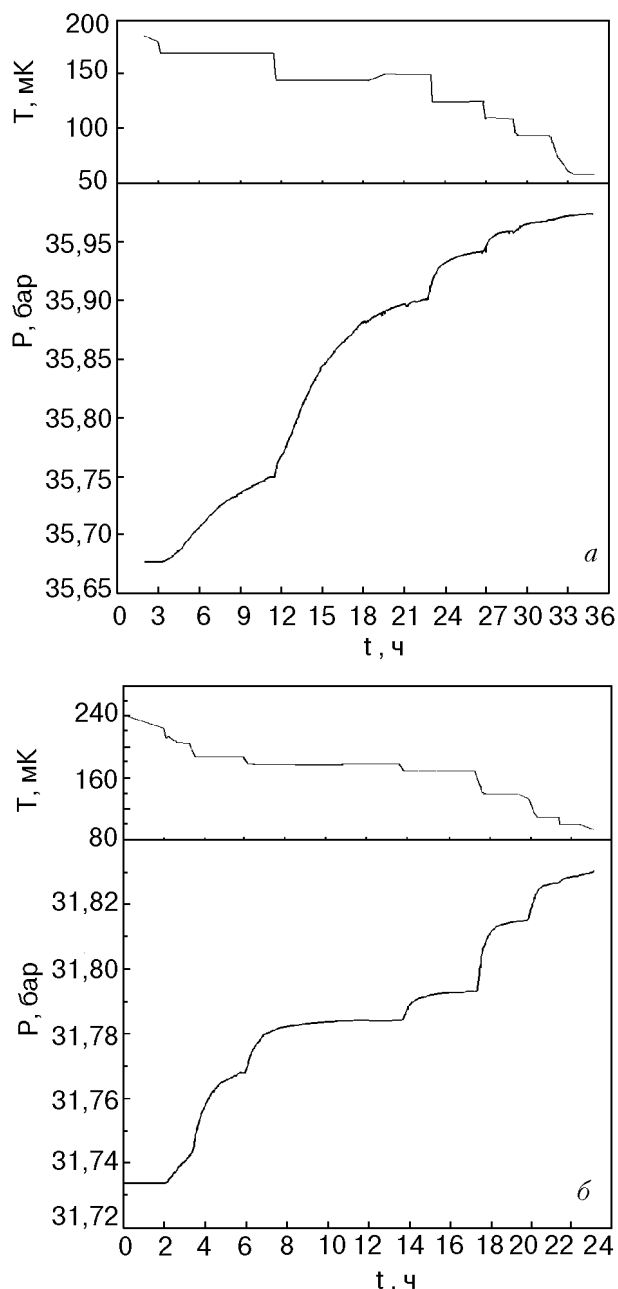


Рис. 9. Термограммы и соответствующее изменение давления при ступенчатом охлаждении для образцов с различным молярным объемом V , $\text{см}^3/\text{моль}$: 20,28 (a); 20,54 (b).

счет транспорта атомов ^3He из окружающего разбавленного раствора. Поскольку в эксперименте по изучению кинетики роста обычно не производился отогрев выше температуры фазового разделения, количество зародышей оставалось постоянным, а во время охлаждения или отогрева изучалась только кинетика роста или частичного растворения постоянного числа твердых включений ^3He , и процессы, связанные с нуклеацией, не были существенными в большинстве экспериментов. Заметим, что на более поздних стадиях

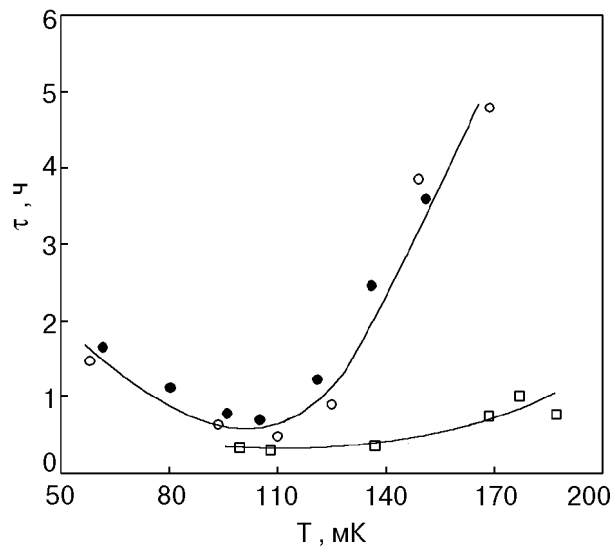


Рис. 10. Температурная зависимость характеристической постоянной времени τ , связанной с ростом включений, для образцов с различным молярным объемом V , $\text{см}^3/\text{моль}$: \circ – 20,28; \bullet – 20,27; \square – 20,54.

расслоения число зародышей новой фазы может уменьшаться за счет так называемого процесса коалесценции. Однако оценки (см. [19]) показывают, что время начала такого процесса в данном случае составляет $\sim 10^7$ с, и установленное в экспериментах постоянство величин τ в течение нескольких суток подтверждает справедливость такой оценки.

5. Кинетика роста включений ^3He

После описанных в предыдущем разделе процессов стабилизации качества образцов изучалась кинетика роста включений с использованием ступенчатого понижения температуры. Общий вид термограмм и полученные зависимости $P(t)$ представлены на рис. 9. Как уже упоминалось, найденные в этом случае зависимости в пределах каждой ступеньки хорошо описывались экспонентами типа (4), что позволило определить соответствующие характеристические времена τ с погрешностью порядка нескольких процентов. На рис. 10 представлены температурные зависимости τ для трех исследованных образцов. Наиболее характерной особенностью $\tau(T)$ для тщательно исследованного образца с $V = 20,27 \text{ см}^3/\text{моль}$ является немонотонная зависимость от температуры и наличие ярко выраженного минимума в районе 100 мК. Подобная тенденция в поведении τ наблюдается и для образца с

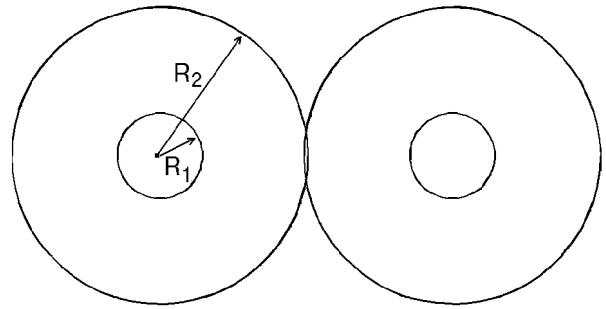


Рис. 11. Схема, иллюстрирующая модель равномерно распределенных сферических включений, которая была использована при решении диффузионной задачи.

молярным объемом $20,28 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для большего молярного объема ($20,54 \text{ см}^3/\text{моль}$) низкотемпературные измерения не проводились, так как при данной плотности твердые включения в соответствии с фазовой диаграммой при $T < 90$ мК должны плавиться и превращаться в жидкие капли.

Найденные значения τ естественно попытаться связать с особенностями диффузии в рассматриваемых условиях. Для этого прежде всего необходимо установить корреляцию между τ и эффективным коэффициентом диффузии, определяющим соответствующий массоперенос. Сделаем это в рамках простейшей модели, обычно рассматриваемой при решении задач, связанных с диффузионным распадом растворов (см., например, [20]). Будем считать, что включения новой фазы представляют собой сферы одинакового радиуса R_1 , равномерно расположенные в образце на расстояниях $2R_2$ между их центрами. (см. рис. 11) Возможность описания в пределах точности измерений экспериментальных зависимостей $\tau(T)$ с помощью одной экспоненты можно до некоторой степени рассматривать как свидетельство малого разброса величин R_1 и R_2 .

Теперь связь τ с некоторым эффективным коэффициентом диффузии D_{eff} может быть найдена при решении обычного уравнения диффузии, которое в сферических координатах имеет вид

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right). \quad (6)$$

Граничные условия для такой модели можно записать в виде

* Решение аналогичной задачи приведено, например, в [22].

$$x(R_1, t) = x_f, \quad \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r=R_2} = 0, \quad (7)$$

и начальное условие —

$$x(r, 0) = x_i, \quad (8)$$

где x_i — начальная концентрация раствора, а x_f — концентрация раствора на границе включения новой фазы, соответствующая фазовой диаграмме при температуре T_f . Речь в данном случае идет об эффективном коэффициенте диффузии, поскольку заведомо известно, что в рассматриваемых условиях коэффициент диффузии зависит от концентрации и, строго говоря, необходимо решать нелинейное уравнение диффузии. Однако, как утверждается (см., например, [21]), скорость роста новой фазы в случае зависимости D от концентрации оказывается такой же, как и найденная при постоянном коэффициенте диффузии усреднением по закону

$$D = \frac{1}{x_f - x_i} \int_{x_i}^{x_f} D(x) dx, \quad (9)$$

решение уравнения (6) с условиями (7) и (8) имеет вид*

$$\frac{x_i - x(r, t)}{x_i - x_f} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2R_1 \exp(-D_{\text{eff}} \lambda_n^2 t) \sin(\lambda_n(r - R_1))}{\lambda_n [R_2 \sin^2 \lambda_n(R_2 - R_1) - R_1]} \frac{1}{r}, \quad (10)$$

где λ_n — корни трансцендентного уравнения,

$$\text{tg } \lambda_n(R_2 - R_1) = \lambda_n R_2. \quad (11)$$

Ряд (10) довольно быстро сходится, и при не очень малых t можно ограничиться первым членом. А поскольку измеренные значения изменения давления $\Delta P \propto \Delta x$ (см. (3)), то, сравнивая (4) и (10), имеем

$$D_{\text{eff}} = (\lambda^2 \tau)^{-1}. \quad (12)$$

Решение (10) получено при условии $R_1 = \text{const}$. В [20] приведено решение диффузионной задачи, найденное при учете изменения размеров включений в процессе роста, из которого следует, что при больших t характер зависимости от времени не изменяется и возникающие поправки для наших условий оказываются малосущественными. Последнее тем более справедливо, когда на каждой ступени изменения размера включения невелики. Наиболее существенное уточнение при значительном изменении R_1 состоит в использовании в (11) в качестве R_1 радиуса включения при $t = 0$.

Для определения λ из (11) необходимо знать значения R_1 и R_2 . В [11] приведены данные различных экспериментов, в которых определялись размеры включений ОЦК ^3He . Все они дают величину $R_1 \sim 1-2$ мкм. Можно ожидать, что значения R_1 зависят от исходной концентрации x_0 . Однако до сих пор такая зависимость не установлена. Наиболее надежными можно считать результаты работы [23], в которой значение $R_1 = 2,25$ мкм получено на основе анализа обнаруженного эффекта ограниченности спиновой диффузии в ОЦК включениях. Это значение мы и использовали в дальнейших оценках. Указанное значение R_1 получено при низких температурах, когда практически весь ^3He содержится во включениях, т.е. соответствует максимальному размеру включения R_{1m} . Используя закон сохранения ^3He , можно оценить размер включения при промежуточной концентрации ГПУ раствора

$$R_1 \approx R_{1m} \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{1/3}, \quad (13)$$

а также среднее расстояние между включениями

$$R_2 \approx R_{1m} \left(\frac{V_0}{x_0 V}\right)^{1/3}, \quad (14)$$

где x_0 и V_0 — концентрация и молярный объем исходного раствора, а $V \approx V_3$ — молярный объем образующейся ОЦК фазы. Из (14) следует, что $R_2 \approx 7,8$ мкм. Найденные по (12) значения D_{eff} для двух использованных молярных объемов представлены на рис. 12, где нанесены также данные о квантовой диффузии в растворах соответствующих концентраций*, рассчитанные с

* Концентрация раствора при заданной температуре считалась равной равновесной концентрации ГПУ раствора и определялась по фазовой диаграмме, согласно данным работы [24].

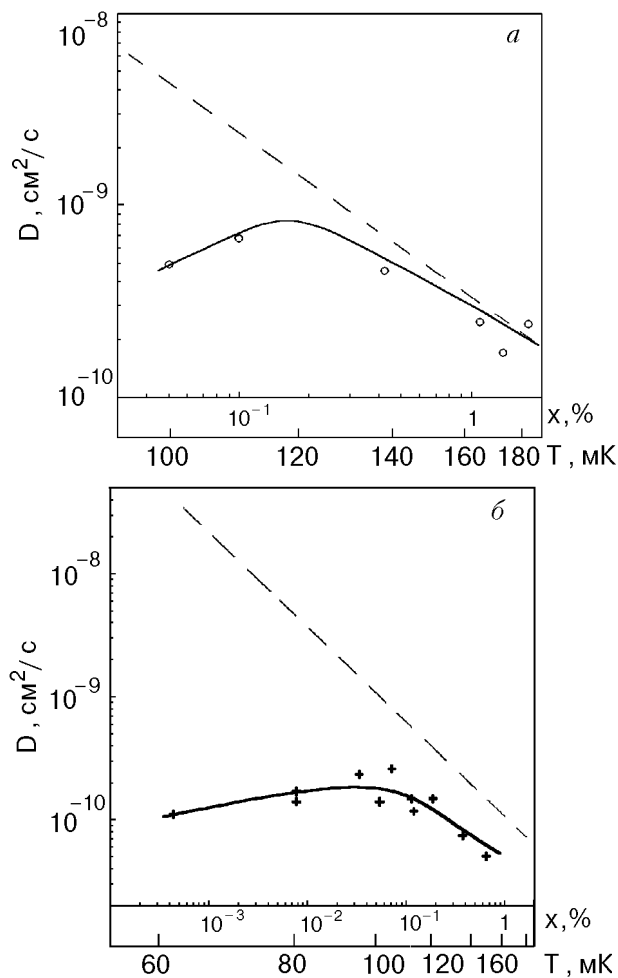


Рис. 12. Концентрационная (температурная) зависимость эффективного коэффициента диффузии, соответствующего измеренным постоянным времени τ . Пунктир – среднее значение коэффициента спиновой диффузии для соответствующих условий. $V = 20,54 \text{ см}^3/\text{моль}$ (а); $V = 20,27 \text{ см}^3/\text{моль}$ (б).

использованием соотношения, описывающего диффузию примесей [25]

$$D_s = \alpha \frac{a^2 J^{5/3}}{x U_0^{2/3}} \left(1 - \frac{x}{x_c}\right)^n, \quad (15)$$

где α и n – константы (остальные параметры являются функциями плотности); a – расстояние между ближайшими соседями; J_{34} – обменный интеграл, описывающий обмен атомов ^3He и ^4He в растворах; U_0 – амплитуда взаимодействия примесей ^3He ; x_c – критическая перколяционная концентрация, соответствующая образованию макроскопического включения неподвижных примесей. Использовались значения параметров, полученные на основе ЯМР исследований и приведенные в [4]. Для каждой ступеньки величины D_s усреднялись в соответствии с (9).

Из сравнения представленных зависимостей D_{eff} и \bar{D}_s видно, что концентрационные

зависимости оказываются практически совпадающими только при больших температурах (концентрациях), причем можно добиться совпадения и абсолютных значений, например, подбором величин R_1 и R_2 . Однако в последнем нет особого смысла, поскольку, как отмечалось во введении, коэффициент взаимной диффузии, определяющий кинетику распада растворов, и коэффициент самодиффузии, измеряемый методом ЯМР, могут отличаться в меру отклонения от единицы вероятности процессов переброса при столкновении примесей ^3He . При более низких температурах (концентрациях) D_{eff} становится намного меньше \bar{D}_s и наблюдается качественное различие $D_{\text{eff}}(x)$ и $\bar{D}(x)$: по мере уменьшения концентрации (температуры) D_{eff} достигает максимума и начинает уменьшаться, в то время как \bar{D}_s монотонно возрастает в соответствии с законом $D_s \propto x^{-1}$.

Наиболее вероятной причиной обнаруженного различия в поведении D_{eff} и \bar{D}_s можно, по-видимому, считать влияние на диффузионный процесс упругих полей, возникающих в кристалле при образовании и росте ОЦК включений с заметно бóльшим молярным объемом по сравнению с молярным объемом исходного раствора.

Известно, что при наличии градиента упругого потенциала ∇U диффузионный поток записывается в виде (см., например, [20])

$$j = -\frac{Dx}{v} \left(\frac{\nabla x}{x} + \frac{\nabla U}{kT} \right), \quad (16)$$

где v – атомный объем; ∇x – градиент концентрации.

Из (16) следует, что в случае, когда ∇x и ∇U имеют противоположные знаки, а первый и второй члены в скобках сравнимы по абсолютной величине, диффузионный поток может существенно уменьшаться. Поскольку в данном случае ∇U возникает как следствие естественного процесса, протекающего под влиянием градиента концентрации, противоположность знаков может обеспечиваться принципом Ле Шателье. Для количественной оценки ∇U необходимо решить соответствующую задачу теории упругости с учетом анизотропии кристалла, так как известно, что в изотропной безграничной среде силы, действующие между центрами дилатации, каковыми с достаточной точностью являются примеси ^3He , не оказывают влияния на диффузионные потоки (см., например, [26]).

Экспериментально дополнительные сведения по этому вопросу можно получить, проводя исследования при различных величинах ∇x .

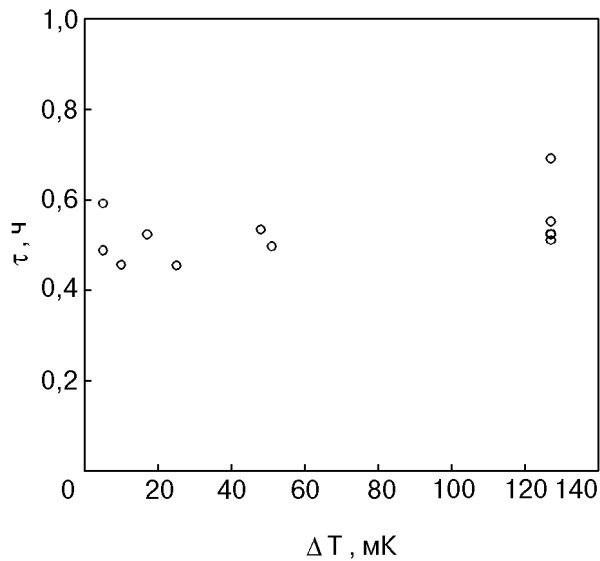


Рис. 13. Значения характеристической постоянной времени роста включений для различных пересыщений при охлаждении от разных начальных температур до 103 мК. $V = 20,44 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Нами была изучена кинетика роста включений ^3He при охлаждении двухфазного раствора от различных начальных температур T_i до одной и той же конечной температуры $T_f \sim 100 \text{ мК}$. В этих условиях второе слагаемое в (16) могло изменяться только в меру зависимости ∇U от размера включений, который в области низких температур оставался практически постоянным (см. таблицу). Давление в образце перед расслоением равнялось 33,44 бара, молярный объем $20,44 \text{ см}^3/\text{моль}$. Полученные данные для τ при различных ΔT представлены на рис. 13. Обнаруженная независимость $\tau(\Delta T)$ оказывается довольно неожиданной и требует для своего объяснения упомянутого теоретического расчета.

Таблица

Основные параметры, характеризующие процесс роста включений ^3He при охлаждении образца от различных температур до 103 мК. $P_0 = 33,44 \text{ бар}$, $V = 20,44 \text{ см}^3/\text{моль}$.

T_i , мК	x_i , %	x_f , %	τ , ч	R_1 , мкм	$\bar{D}_s \cdot 10^9$, $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{eff}} \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2/\text{с}$
154	0,36	0,021	0,498	2,18	2,48	2,15
151	0,32	0,021	0,535	2,19	2,70	1,99
128	0,11	0,021	0,455	2,23	5,58	2,27
120	0,070	0,021	0,524	2,23	7,43	1,96
113	0,044	0,021	0,457	2,24	9,70	2,24
108	0,031	0,021	0,488	2,24	1,18	2,09
108	0,031	0,021	0,593	2,24	1,18	1,72

По полученным значениям τ были найдены соответствующие величины D_{eff} и \bar{D}_s . На рис. 14 представлена зависимость D_{eff}/\bar{D}_s от величины

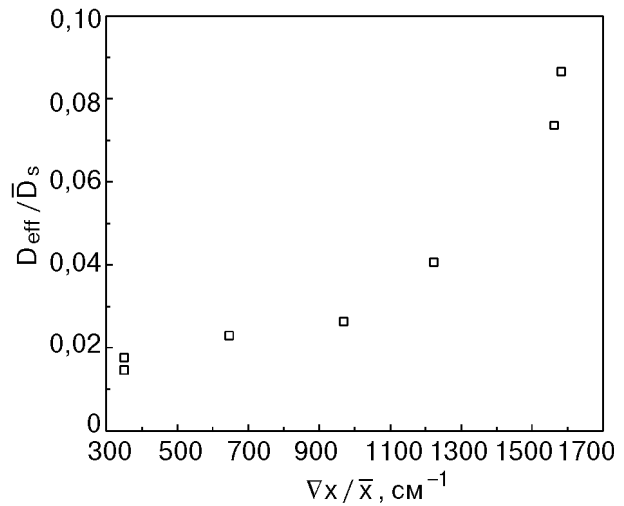


Рис. 14. Зависимость D_{eff}/\bar{D}_s от усредненного градиента концентрации. $V = 20,44 \text{ см}^3/\text{моль}$.

$\nabla x/\bar{x}$, усредненной по времени и расстоянию. Наблюдается монотонное уменьшение D_{eff}/\bar{D}_s по мере уменьшения $\nabla x/\bar{x}$, которое в соответствии с (16) можно связать с возрастанием роли упругих сил при малых градиентах концентрации. Как уже отмечалось, существенное понижение диффузии должно происходить в условиях, когда слагаемые в (16), имея разные знаки, окажутся сравнимыми по абсолютной величине. На рис. 14 видно, что резкое понижение D_{eff}/\bar{D}_s наблюдается при $\nabla x/\bar{x} \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$. Считая, что в этих условиях второй член в скобках (16) имеет такой же порядок величины, можно оценить разность упругих энергий ΔU для примесных атомов, являющихся ближайшими соседями в ГПУ решетке: $\Delta U \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ К}$. Наличие таких градиентов потенциала в рассматриваемых условиях представляется довольно правдоподобным и вполне достаточным для объяснения обнаруженного в экспериментах различия D_{eff} и D_s .

Следует отметить, что оцененная величина ΔU много меньше ширины энергетической зоны примесонов в ГПУ растворе ($\Delta_3 \sim 10^{-4} \text{ К}$), поэтому не может привести к заметному сбою энергетических уровней примесонов и уменьшению диффузии. Следовательно, существенное влияние градиента упругого потенциала на движение примесей за счет прямого силового воздействия должно проявиться раньше, чем за счет изменения частоты туннелирования под влиянием этого потенциала. С другой стороны, проведенная оценка дает лишь среднее значение потенциала, который степенным образом зависит от расстояния и в непосредственной близости от включения ОЦК

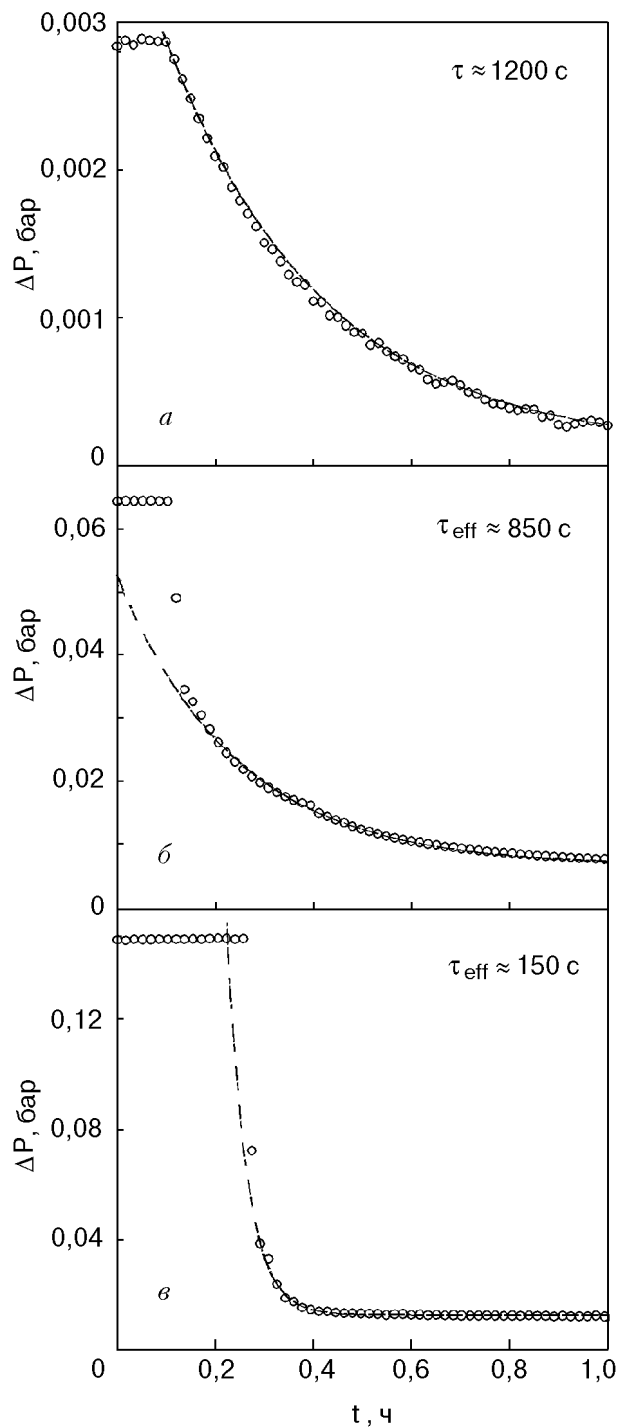


Рис. 15. Изменение давления со временем в ходе растворения включений ^3He при различных конечных температурах T_f , мК: 110 (а); 150 (б); 570 (в). Пунктир — аппроксимация по (5) с соответствующими постоянными времени, указанными на рисунке.

^3He ΔU вполне может достичь величины $\sim \Delta_3$. При этом частота туннелирования и определяемый ею коэффициент квантовой диффузии могут существенно уменьшиться. Заметим также, что даже на макроскопических расстояниях от включений градиенты потенциала, по-видимому, не превышают предела упругости

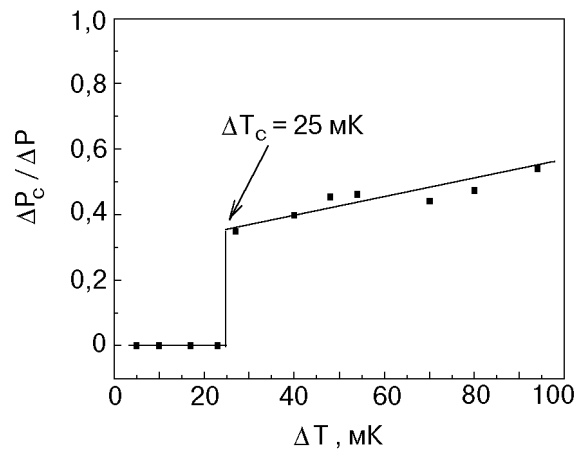


Рис. 16. Зависимость относительного скачка давления от разности конечной и начальной температур $\Delta T = T_f - T_i$.

кристалла, о чем свидетельствует отсутствие гистерезисных явлений в этих экспериментах (о ситуации в противоположном случае см. разд. 7).

6. Особенности кинетики растворения включений ^3He

Во многих исследованиях кинетики расслоения твердых растворов ^3He - ^4He отмечалась неэквивалентность процессов роста и растворения включений ОЦК фазы. В большинстве случаев было зарегистрировано, что процессы растворения включений происходят более интенсивно, чем роста, однако до последнего времени не предпринимались попытки объяснения или даже систематического изучения этого явления. В данном разделе приведены результаты таких исследований.

Наиболее интересными представляются данные, полученные при быстром отогреве распавшегося раствора от одной начальной температуры $T_i = 103$ мК до различных конечных температур $T_f = 108$ – 690 мК, в соответствии со схемой, представленной на рис. 4,б. Эксперименты проводились с образцом, средний молярный объем которого равнялся $20,44$ см³/моль. Некоторые из полученных при этом зависимостей $P(t)$ представлены на рис. 15. Характер этих зависимостей оказался зависящим от величины T_f .

При небольшом повышении температуры $P(t)$ описывается одной экспонентой (рис. 5 и 15,а), как и в большинстве других наших экспериментов, и характеризуется постоянной времени $\tau \sim 10^3$ с. При средних значениях T_f (127–230 мК) на зависимости $P(t)$ (рис. 15,б) наблюдается два существенно различных участка:

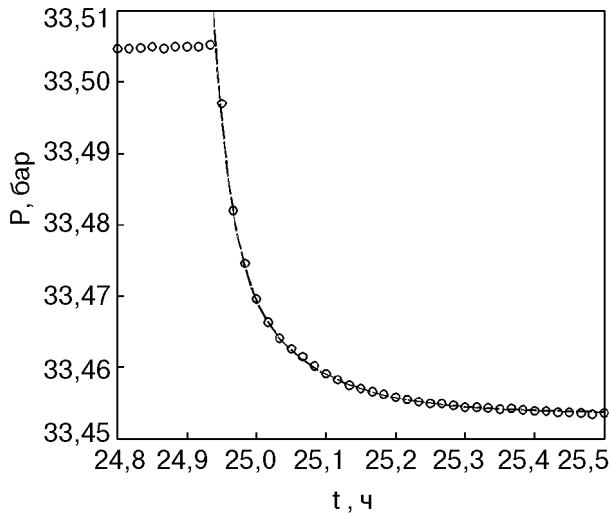


Рис. 17. Временная зависимость изменения давления в ходе растворения включений ^3He при отогреве от $T_i = 150$ мК до $T_f = 230$ мК. Пунктир — аппроксимация по формуле $\Delta P(t)/(P_f - P_i) = 0,0472 e^{-t/\tau_1} + 0,2619 e^{-t/\tau_2}$ с $\tau_1 \approx 85$ с и $\tau_2 \approx 390$ с.

практически вертикальный (соответствующий интервал времени не превышает времени установления теплового равновесия) и приблизительно экспоненциальный, характеризуемый постоянной времени τ_{eff} , не сильно отличающейся от наблюдаемой при меньших T_f . Указанное на рис. 15,б значение τ_{eff} является некоторой эффективной величиной, полученной при описании плавной части $P(t)$ одной экспонентой, в то время как фактически эта часть кривой в пределах точности эксперимента может быть описана только с помощью двух экспонент. При отогреве образца (выше области расслоения) очень быстро происходит полная релаксация давления (рис. 15,в).

На рис. 16 представлена зависимость относительного скачка давления, наблюдаемого при средних значениях ΔT , от разности $T_f - T_i$. Видно, что зависимость имеет пороговый характер — при некотором критическом значении ΔT_c возникает конечный скачок давления. Для проверки того, в какой мере найденное значение $\Delta T_c \approx 25$ мК является определяющим, были проведены два эксперимента с этим же образцом при отогреве от 150 до 230 мК. Результаты одного из этих экспериментов представлены на рис. 17. В экспериментах не было обнаружено скачкообразного изменения давления, и зависимость $P(t)$ может быть описана двумя экспонентами с соответствующими значениями $\tau_1 \approx 85$ с и $\tau_2 \approx 390$ с. По-видимому, нельзя говорить и о критическом значении разности химических потенциалов $\Delta\mu$ в начальном и

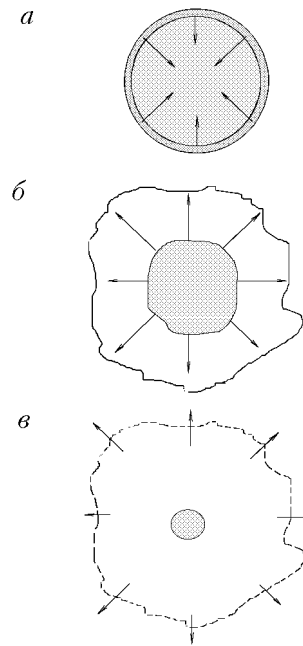


Рис. 18. Схема многоступенчатой модели растворения включений ^3He при отогреве: растворение ^4He из напряженного слоя во включения (а); «испарение» ^3He из включений (б); диффузионное рассасывание включений (в).

конечном состоянии как причине появления скачка ΔP , поскольку в последних экспериментах (рис. 17) $\Delta\mu$ в несколько раз больше, чем в предыдущих (рис. 15) при $\Delta T = 25$ мК.

Обнаруженные эффекты представляется возможным качественно объяснить в рамках модели, предполагающей, что процесс растворения включений ^3He при повышении температуры состоит из нескольких этапов. Существенной является также отмеченная в предыдущем разделе возможность значительного ослабления квантовой диффузии вблизи границы включения под влиянием упругих полей, возникающих из-за различия молярных объемов включения ^3He и матрицы. В таких условиях быстрый массоперенос возможен только в результате ликвидации в кристалле слоя вблизи включения, имеющего максимальный градиент упругого потенциала.

Это может быть реализовано на первой стадии процесса растворения (рис. 18,а), когда после повышения температуры и увеличения равновесной концентрации ^4He происходит насыщение включений ^3He атомами ^4He . Диффузионное проникновение ^4He внутрь включения ^3He , рассматриваемого как сфера радиусом R , будет происходить за характеристическое время

$$\tau_4 = \frac{R^2}{\pi^2 D}, \quad (17)$$

где соответствующий коэффициент диффузии D описывает перенос атомов ${}^4\text{He}$ в твердом ${}^3\text{He}$ путем хаотических туннельных перескоков. Согласно [2], D можно представить в виде

$$D \propto J_{43} a^2, \quad (18)$$

где a — расстояние между ближайшими соседями, а J_{43} — обменный интеграл, характеризующий частоту туннелирования атомов ${}^4\text{He}$ в матрице ${}^3\text{He}$. Можно ожидать, что величина J_{43} близка к частоте туннелирования ${}^3\text{He}$ в кристалле ${}^4\text{He}$ J_{34} , которая надежно установлена в экспериментах по квантовой диффузии. Экстраполируя известные значения J_{34} [4] к молярному объему, характерному для включения ($V \approx 24 \text{ см}^3/\text{моль}$), найдем $J_{34} \approx J_{43} \approx 2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, что дает величину $D \sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Подставляя найденное значение D в (17) с учетом того, что $R \approx 2 \text{ мкм}$, получим $\tau_4 \sim 0,1 \text{ с}$.

Таким образом, первая стадия процесса растворения является достаточно быстрой, однако изменение давления ΔP на этой стадии будет очень малым. Изменение объема включения будет определяться изменением концентрации в нем ${}^4\text{He}$ Δx_4 , которое всегда меньше x_0 , если система находится в пределах области расслоения. Доля объема, занимаемая всеми включениями, соответствует концентрации x_0 , поэтому суммарное изменение объема образца за счет растворения ${}^4\text{He}$ будет пропорционально произведению двух малых величин $\Delta x_4 x_0$, а определяемая этим в соответствии с (3) величина ΔP будет меньше 2% (в меру отличия Δx_4 от x_0) от изменения давления при фазовом расслоении.

Тем не менее эта стадия может оказать существенное влияние на процесс растворения включений, поскольку атомы ${}^4\text{He}$, покидая напряженный граничный слой вокруг включений, фактически разрушают его и открывают возможность для свободного движения примесонов, определяющего вторую стадию процесса (рис. 18,б). Характеристическое время этой стадии будет определяться скоростью выхода атомов ${}^3\text{He}$ из включения, которое можно оценить по аналогии с процессом испарения жидкости, когда число атомов, испаряющихся с единицы поверхности в единицу времени, записывается в виде (см., например, [27])

$$\alpha \sim \theta N, \quad (19)$$

где θ — средняя скорость атомов в паре; N — их плотность. Применительно к нашему случаю $\theta \propto a \Delta_3$ [2] (Δ_3 — ширина энергетической зоны примесонов ${}^3\text{He}$ в ГПУ растворе), а роль N играет плотность атомов ${}^3\text{He}$ в растворе N_3 , пропорциональная концентрации x :

$$N_3 = N_m x, \quad (20)$$

где N_m — плотность атомов в растворе.

Пренебрегая различием молярных объемов включения и раствора, можно найти время испарения включения радиусом R

$$\tau \approx \frac{R}{3 \Delta_3 a x}, \quad (21)$$

и, подставляя в (21) $R \sim 10^{-4} \text{ см}$, $\Delta_3 \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $x = 10^{-2}\%$, получим $\tau \sim 1 \text{ с}$, т.е. и эта стадия также оказывается весьма быстрой.

После этой стадии растворения вокруг включения образуется шаровой слой, обогащенный ${}^3\text{He}$, толщина которого, по видимому, может составлять несколько длин свободного пробега λ_3 примесонов ${}^3\text{He}$ в растворе. При $x_i \sim 10^{-2}\%$ λ_3 составляет $\sim 10^2 a$ [28], поэтому такие слои будут иметь толщину $\sim 10^{-5} \text{ см}$, и их образование может обеспечить полученное экспериментальное значение ΔP_c . Из-за большой вероятности процессов переброса при столкновении примесонов распространение ${}^3\text{He}$ на большие расстояния должно происходить диффузионным образом (рис. 18,в), и характеристические времена этой третьей стадии растворения будут такого же порядка, как и наблюдавшиеся в процессах распада твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$.

Пороговый эффект в предложенной модели имеет место тогда, когда в результате первой стадии растворения ${}^4\text{He}$ полностью ликвидируется напряженный слой вокруг включения ${}^3\text{He}$, препятствующий квантовой диффузии. Поскольку количество растворенного при этом ${}^4\text{He}$ однозначно связано с разностью равновесных концентраций при конечной и начальной температурах, критическим условиям соответствует такое значение разности температур ΔT_c , при которой разность Δx обеспечивает полную ликвидацию напряженного слоя.

Разность равновесных концентраций ${}^4\text{He}$ во включении при конечной температуре $T_f \approx 130 \text{ мК}$, соответствующей критическому скачку давления, и начальной температуре $T_i \approx 103 \text{ мК}$ составляет приблизительно 0,2%. Для обеспечения такого изменения концентрации

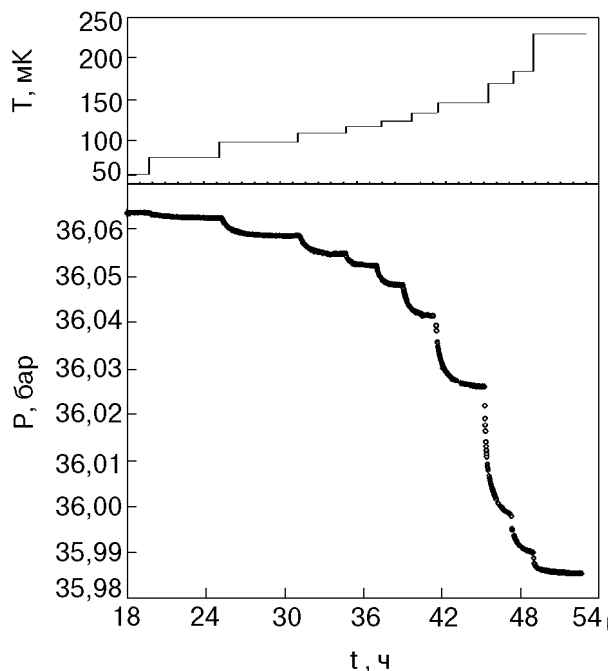


Рис. 19. Термограмма и изменение давления со временем при ступенчатом отогреве двухфазного кристалла. $V = 20,27 \text{ см}^3/\text{моль}$.

необходимо растворить во включении шаровой слой толщиной $\delta R \approx 0,7 \cdot 10^{-3} R \approx 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. То есть критическому значению ΔT_c соответствует растворение 3–4 атомных слоев, что представляется вполне разумным значением для толщины слоя, в котором может быть затруднена квантовая диффузия примесонов. К этому следует добавить, что процесс растворения ${}^4\text{He}$ связан с понижением плотности, что обеспечивает дополнительное снятие напряжений.

Вторым необходимым условием наблюдения скачка давления является достаточно большая длина свободного пробега примесонов в растворе при начальной концентрации (температуре). В пользу этого утверждения свидетельствует результат упомянутого выше эксперимента с образцом, отогретым от 150 мК. При 150 мК равновесная концентрация ${}^3\text{He}$ более чем на порядок выше, чем при 100 мК. В соответствии с этим длина свободного пробега примесонов оказывается во столько же раз меньше, и процесс «испарения» включений не может дать заметного скачка давления. Тем не менее он, по-видимому, существенно ускоряет растворение включения, обеспечивая эффект, сравнимый с ролью последующей диффузии, и в результате зависимость $\Delta P(t)$ оказывается суммой двух экспонент. Таким образом, процесс растворения включений, нагретых от температуры $T_i \approx 100 \text{ мК}$ до $125 \text{ мК} < T_f < 230 \text{ мК}$, можно считать состоящим из трех этапов: 1) растворение ${}^4\text{He}$

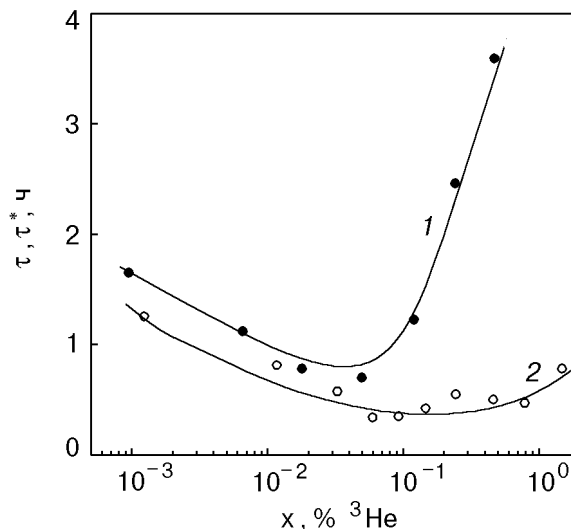


Рис. 20. Зависимость характеристических постоянных времени роста τ (1) и растворения τ^* (2) включений ${}^3\text{He}$ от средней концентрации x . Сплошные линии проведены по экспериментальным точкам.

ОЦК ${}^3\text{He}$, приводящее к растворению напряженного слоя вокруг включения; 2) образование вокруг включения слоя, обогащенного ${}^3\text{He}$ и 3) диффузионного рассасывания этого слоя. Первые две стадии осуществляются за время порядка нескольких секунд, а последняя за время $\sim 10^3 \text{ с}$, характерное для диффузионного массопереноса.

При более значительных перегревах, соответствующих выходу за кривую расслоения, первая стадия процесса не будет иметь указанного выше ограничения по концентрации и может обеспечить заметное изменение давления, что находит свое отражение в экспериментах — в этом случае характеристическое время τ оказывается близким к времени установления теплового равновесия, что иллюстрируется на рис. 15, в.

В рамках рассматриваемой модели довольно естественной представляется отмеченная [9] неэквивалентность процессов роста и растворения включений, поскольку первый из них включает только одну самую медленную стадию. При этом процесс квантовой диффузии оказывается ограниченным за счет, как уже указывалось, напряженного слоя на границе включения. В этой связи уместно отметить, что отсутствие резкого скачка давления в эксперименте по растворению включений, иллюстрируемом рис. 6 в [9], связано с гораздо более медленной (по сравнению с использованной в данной работе) скоростью отогрева образца.

Описанный выше многостадийный характер процесса растворения включений ${}^3\text{He}$

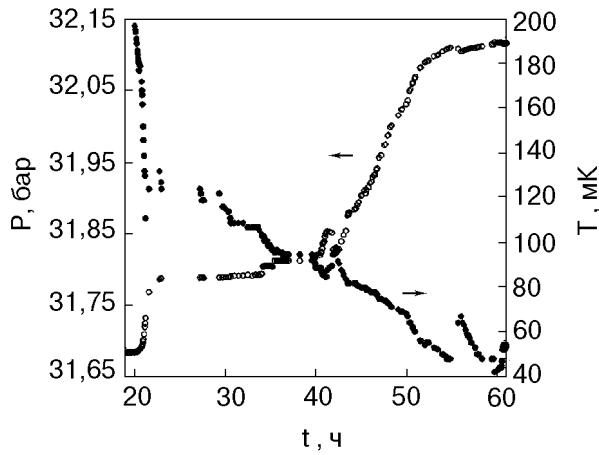


Рис. 21. Термограмма охлаждения кристалла и соответствующее изменение давления, иллюстрирующее расслоение при 100 мК и плавление образовавшихся включений ^3He при дальнейшем охлаждении, $V = 20,54 \text{ см}^3/\text{моль}$.

проявляется в полной мере только при достаточно больших пересыщениях и низких начальных температурах. При небольших повышениях температуры растворение должно происходить обычным образом, что и наблюдается в экспериментах, проведенных по схеме рис. 4,а, в которых изучалась кинетика растворения включений ^3He при ступенчатом повышении температуры. Все найденные в этом случае зависимости $P(t)$ хорошо описываются экспонентами (рис. 19) с характеристическими временами τ^* , представленными на рис. 20, где для сравнения нанесена также зависимость $\tau(\bar{x})$, полученная в экспериментах по росту включений в образце той же плотности. Видно, что поведение характеристических времен растворения оказывается качественно таким же, как и при росте включений, также имеется минимум, правда, несколько смещенный в сторону больших концентраций (температур). Времена τ^* во всей области меньше, чем τ . Количественное сравнение их соотношения возможно только на базе теоретического расчета обоих процессов.

Специфика экспериментов по растворению связана с тем, что с самого начала диффузия происходит в упругом поле, сформированном в процессе роста включения, которое может способствовать удалению примесей ^3He от включения, т.е. ускорять диффузию при растворении. Однако такое ускорение будет иметь место только тогда, когда созданный при росте ∇U недостаточен для заметного уменьшения квантовой диффузии из-за срыва энергетических уровней примесей. Поскольку последний эффект не зависит от знака ∇U , он будет

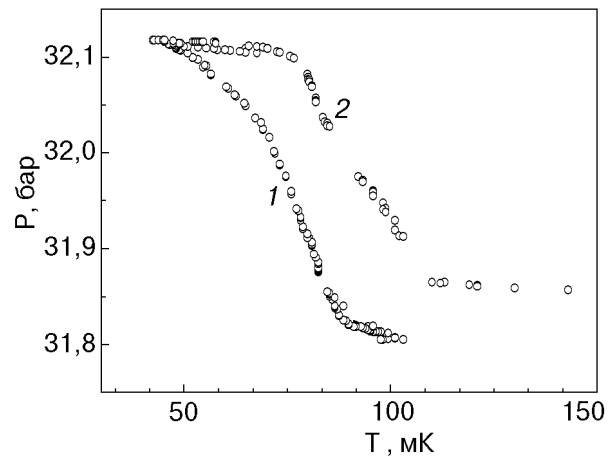


Рис. 22. Зависимость давления от температуры при плавлении и последующей кристаллизации включений ^3He . охлаждение (1); отогрев (2). $V = 20,54 \text{ см}^3/\text{моль}$.

замедлять как рост, так и растворение включений. Однако на каждой ступени упомянутые процессы, по-видимому, не очень ярко выражены и идут параллельно, так что оказывается возможным описать их единым «эффективным» коэффициентом диффузии, который оказывается заметно больше, чем D_{eff} при расслоении. Что касается влияния растворения ^4He во включениях, то из-за малой разности концентраций на каждой ступени этот процесс дает пренебрежимый вклад в изменение давления, напряженный слой вблизи границы ликвидируется постепенно, а окончательно только тогда, когда концентрация в ГПУ растворе становится уже достаточно высокой для того, чтобы растворение включений ^3He происходило только диффузионным путем.

Эксперименты, описанные в этом разделе, с одной стороны, показали, что при небольших ступенчатых изменениях температуры характер процессов растворения и роста включений приблизительно одинаков, хотя растворение всегда происходит быстрее. С другой стороны, при значительных изменениях температуры времена растворения резко сокращаются и процесс, вероятно, становится многоступенчатым. Имеющиеся экспериментальные данные не противоречат предложенной картине многостадийного процесса, ее адекватность требует, конечно, дополнительных подтверждений.

7. Плавление и кристаллизация включений ^3He

Специфика фазовой диаграммы ^3He дает возможность расплавить образовавшиеся при

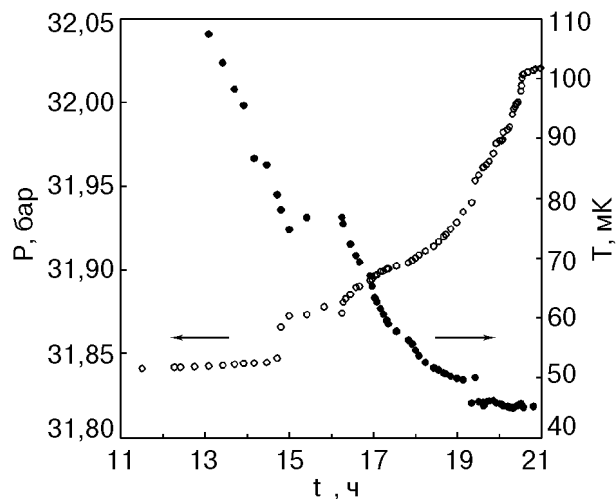


Рис. 23. Кинетика охлаждения и соответствующее изменение давления при повторном плавлении. $V = 20,54 \text{ см}^3/\text{моль}$.

распаде раствора включения ^3He путем дальнейшего понижения температуры и снова закристаллизовать их при последующем отогреве. Представляло интерес проследить влияние этих процессов на кинетику расслоения. Соответствующие эксперименты были проведены с образцом, имеющим молярный объем $20,54 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($P_0 = 31,7 \text{ бар}$). Измерялась зависимость давления от времени при понижении со скоростью $\sim 10 \text{ мК/ч}$ и последующем повышении температуры. На представленном на рис. 21 общем ходе зависимости $P(t)$ отчетливо видны два подъема давления, первый из которых связан с расслоением раствора, а второй — с плавлением образовавшихся включений ^3He . Полученная зависимость качественно подобна найденной в [7] для раствора $0,9\% \text{ } ^3\text{He}$ при $P = 32 \text{ бар}$. Расслоение раствора, как и в большинстве подобных экспериментов, описывается экспонентой типа (4) с $\tau \approx 1200 \text{ с}$. Плавление более растянуто по времени и происходит не очень плавно, вероятно, из-за заметного тепловыделения при плавлении (напомним, что в этих условиях для ^3He $dP_m/dT < 0$). После охлаждения до $T \approx 40 \text{ мК}$ образец начали отогревать, что привело к кристаллизации включений ^3He и соответствующему уменьшению давления. Зависимость давления от температуры при плавлении и кристаллизации образца приведена на рис. 22.

Представляет интерес сравнение амплитуд изменения давления при расслоении и плавлении $\Delta P_{s(m)}$. В обоих случаях величины $\Delta P_{s(m)}$ пропорциональны изменению молярного объема $\Delta V_{s(m)}$. При расслоении до достаточно низких

температур, когда $x_f \ll x_0$, в соответствии с (1) $\Delta V_s \approx 0,4x_0 \text{ см}^3/\text{моль}$, а при плавлении $\Delta V_m \approx x_0(V_l - V_s) \text{ см}^3/\text{моль}$, где V_l и V_s — молярные объемы жидкости и кристалла на кривой плавления. Учитывая, что при низких температурах $V_l - V_s \approx 1,27 \text{ см}^3/\text{моль}$ (см., например, [29]), получим $\Delta V_m \approx 3\Delta V_s$. В таком же отношении должны находиться и соответствующие значения ΔP , что хорошо согласуется с результатами эксперимента. Это обстоятельство, на наш взгляд, свидетельствует о том, что на первой стадии данного эксперимента качество образца остается достаточно хорошим.

В этой связи показательно сравнение с результатами аналогичного эксперимента [28], проведенного с образцом, находящимся в серебряном порошке. Авторы отмечают, что измеренное изменение давления составляет всего 8% от рассчитанного. По нашему мнению, это свидетельствует о большой неоднородности образца, неизбежно возникающей при его кристаллизации в практически замкнутых порах. Отметим также, что в [7] в аналогичной ситуации для образцов, выращенных в свободном объеме, найдены большие значения ΔP_m , но все же заметно меньшие расчетных ($\Delta P_m/\Delta P_s \approx 1$).

Отметим ряд особенностей, проявившихся на последующих стадиях описываемого эксперимента. На рис. 22, где представлена зависимость давления в образце от температуры, видно, что при кристаллизации расплавленных включений наблюдаются гистерезисные явления, правда, реальный сдвиг зависимостей, полученных при охлаждении и отогреве, по-видимому, меньше, чем представленный на рис. 22, поскольку на оси ординат отложена температура термометра, а наличие теплоты перехода приводит к тому, что реальная температура включения должна быть выше при охлаждении и ниже при отогреве образца. Кристаллизация включения происходит в условиях постоянного объема и из-за различия плотностей кристалла и жидкости сопровождается понижением давления во включении, в результате чего плотность его и давление в закристаллизовавшемся слое оказываются неоднородными.

Сравнение зависимостей $P(T)$ при охлаждении и нагреве (рис. 22) показывает, что конечное давление в образце после кристаллизации заметно выше исходного. Аналогичное явление наблюдалось в [30]. Наиболее естественное объяснение этого факта связано с предположением, что часть включения остается

жидкой. Это возможно, если понижение давления во включении при кристаллизации окажется достаточным для того, чтобы конечное давление в нем стало меньше P_{\min} , соответствующего минимуму на кривой плавления. Разность давлений в образце и внутри включения возникает и в процессе плавления, которое тоже, вероятно, протекает в условиях постоянного объема. В пользу такого предположения говорит тот факт, что в конце плавления при $T \sim 50$ мК давление в образце оказывается приблизительно на 0,5 атм меньше, чем P_m чистого ${}^3\text{He}$ при этой температуре, в то время как начало плавления хорошо соответствует кривой плавления ${}^3\text{He}$. При плавлении градиент давления, естественно, должен быть меньше: из-за однородности давления в жидкости он может возникнуть только в прилегающем слое матрицы. Обнаруженная экспериментально разность конечного и начального давлений в образце соответствует тому, что в жидком состоянии остается около 20% ${}^3\text{He}$. Отметим, что после следующей кристаллизации давление в образце возросло еще приблизительно на 0,015 атм.

Неизбежным следствием неоднородности плотности и давления в закристаллизовавшемся включении является наличие больших градиентов потенциала, способных полностью подавить диффузию. Наиболее ярким свидетельством этого служит отсутствие заметного изменения давления в образце после кристаллизации при дальнейшем повышении температуры (рис. 22). В образцах хорошего качества при нагреве до $T \sim 150$ мК (см. предыдущий раздел) происходит очень быстрое понижение давления, обусловленное растворением включений. Искажения, вызванные кристаллизацией, оказались настолько значительными, что их не удалось устранить проведенной перед следующим охлаждением гомогенизацией образца при $T \sim 300$ мК в течение нескольких часов. Это неудивительно, поскольку в случае реализации предложенной картины во включении и соседних слоях матрицы в пределах нескольких микрон происходит перепад давления в несколько атмосфер, что, конечно же, должно сопровождаться пластической деформацией, последствия которой трудно устранить.

К сожалению, не было предпринято попытки уменьшить возникшие искажения с помощью описанного в разд. 2 циклического повторения процессов расслоения. Поэтому давление в образце перед повторным расслоением оказалось заметно повышенным, а после повторного

плавления включений (которое при этом, как и в [7,30], также, вероятно, было неполным) оказалось на 0,1 атм меньше, чем после первого плавления (рис. 23).

Таким образом, в экспериментах с плавлением включений ${}^3\text{He}$ обнаружено, что при первом понижении температуры ниже T_m происходит практически полное их плавление, однако в конце плавления давление во включении, по-видимому, оказывается выше ($\sim 0,5$ атм), чем фиксируемое внешним датчиком. Кристаллизация расплавленного включения сопровождается сильными искажениями кристалла, в результате чего часть жидкого ${}^3\text{He}$ ($\sim 20\%$) сохраняется и при температуре, существенно превышающей T_m . Следствием сильного искажения решетки вблизи границы включения является торможение процесса его растворения при последующем повышении температуры, а также неполное плавление при повторном охлаждении. Последующая кристаллизация приводит к увеличению доли незакристаллизовавшейся жидкости.

Эксперименты, описанные в этом разделе, еще раз подтвердили предположение о существенном влиянии неоднородностей в образце на процессы массопереноса. Полученные результаты качественно соответствуют модели, предложенной нами выше.

Заключение

В заключение подытожим основные результаты проведенных исследований.

1. Предложена и реализована новая методика получения однородных высококачественных образцов твердых растворов изотопов гелия, существенным элементом которой является проведение нескольких циклов роста и растворения ОЦК включений ${}^3\text{He}$ в пределах области расслоения. Свидетельством хорошего качества полученных при этом образцов являются:

— дальнейшее уменьшение давления в образце в результате проведения такого циклирования по сравнению с традиционным отжигом;

— получение малых и воспроизводимых характеристических времен роста и растворения включений ${}^3\text{He}$, которые оказываются заметно меньше, чем в большинстве других экспериментов;

— хорошее совпадение значений температуры расслоения исходного образца при охлаждении и нагреве (ΔT не превышает 10 мК);

— близость значений изменения давления при расслоении и первом плавлении к расчетным;

— пропорциональность изменений давления и концентрации ГПУ раствора на кривой расслоения.

2. Показано, что характеристическое время роста включений ^3He имеет немонотонную температурную зависимость и возрастает при низких температурах. Такое поведение, по-видимому, свидетельствует о заметном ограничении квантовой диффузии за счет полей напряжений, возникающих в кристалле при расслоении.

3. Обнаружен аномально быстрый перенос вещества в кристалле при растворении включений ^3He в условиях сильной неравновесности и установлен его пороговый характер.

4. Предложена модель многоступенчатого растворения включений ^3He , качественно объясняющая его основные особенности. Модель учитывает наличие напряженного слоя вблизи границы включения, образованного за счет разницы молярных объемов обеих фаз, и возможность его разрушения в процессе растворения ^4He во включениях ^3He .

5. Изучена кинетика плавления и кристаллизации включений ^3He за счет изменения температуры. Установлено, что повторная кристаллизация расплавленных включений вызывает большой градиент давления вблизи границы включений, что сильно подавляет квантовую диффузию и может приводить к неполной кристаллизации включений.

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

1. D. O. Edwards, A. S. McWilliams, and J. D. Daunt, *Phys. Lett.* **1**, 218 (1962).
2. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2056 (1969).
3. Yu. Kagan, *J. Low Temp. Phys.* **87**, 525 (1987).
4. В. Н. Григорьев, *ФНТ* **23**, 5 (1997).
5. I. Iwasa and H. Suzuki, *Proc. of LT-17*, North-Holl. *Phys. Publ.* **vol. 1**, 531 (1984).
6. В. А. Михеев, В. А. Майданов, Н. П. Михин, С. Е. Кальной, Н. Ф. Омелаенко, *ФНТ* **14**, 563 (1988).
7. R. Shrenk, O. Friz, Y. Fujii, E. Syskakis, and F. Pobell, *J. Low Temp. Phys.* **84**, 133 (1991).
8. В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудавский, А. М. Усенко, Ю. А. Токарь, В. А. Михеев, *ФНТ* **21**, 717 (1995).
9. А. Н. Ганьшин, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 815 (1998).
10. А. Н. Ганьшин, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 1117 (1998).

11. А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, Н. Ф. Омелаенко, А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко, *ФНТ* **25**, 356 (1999).
12. В. А. Майданов *ФТТ*, в печати.
13. W. J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).
14. А. С. Рыбалко, М. Б. Стерин, *ФНТ* **22**, 1095 (1996).
15. D. N. Bittner and E. D. Adams, *J. Low Temp. Phys.* **97**, 519 (1994).
16. G. Schuster, A. Hoffmann, and D. Hechtfisher, v. 19, doc. CCC/96-25 Bureau Intern. des Poids et Mesures, Comit Consulatv de Thermon trie, svres, France (1996).
17. G. A. Mikhailov, *14 Intern. Cryog. Eng. Confer. and Intern. Cryog. Mater. Conference*, Kiev, *Cryogenics*, **32**, Suppl.p. (1992), p. 130.
18. I. Iwasa and H. Suzuki, *J. Low Temp. Phys.* **62**, 1 (1986).
19. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
20. Б. Я. Любов, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах*, Наука, Москва (1981).
21. Д. Кристиан *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, Москва (1978).
22. Б. М. Будак, А. А. Самарский, А. Н. Тихонов, *Сборник задач по математической физике*, Наука, Москва (1972).
23. S. C. J. Kingsley, V. Maidaov, J. Saunders, and B. Cowan, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 7 (1998).
24. D. O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **B39**, 4083 (1989).
25. Ю. М. Каган, Л. А. Максимов, *ЖЭТФ* **84**, 792 (1983).
26. А. М. Косевич, А. С. Ковалев, *ФТТ* **13**, 219 (1983).
27. Я. И. Френкель *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР Москва-Ленинград (1956).
28. A. R. Allen, M. G. Richards, and J. Schratte, *J. Low Temp. Phys.* **47**, 289 (1982).
29. Б. Н. Есельсон, В. Н. Григорьев, В. Г. Иванцов, Э. Я. Рудавский, Д. Г. Саникидзе, И. А. Сербин, *Растворы квантовых жидкостей ^3He - ^4He* , Наука, Москва (1973).
30. R. P. Haley and E. D. Adams, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 121 (1998).

Kinetics of growth and dissolution of ^3He inclusions in stratified ^4He solid solutions

A. N. Ganshin, V. N. Grigor'ev, V. A. Maidaov, N. F. Omelaenko, A. A. Penzev, E. Ya. Rudavskii, A. S. Rybalko, and Yu. A. Tokar

The comprehensive experimental results on growth, dissolution, and melting kinetics of solid ^3He precipitates formed due to phase separation of solid mixtures of ^3He in ^4He are given. A new method for obtaining high-quality crystals by cycling the temperature of solid mixture within the separation region was developed, permitting us to obtain reproducible values of the time constants growth and dissolution of the precipitates. The data on effective mass diffusion of the ^3He atoms in the crystal was obtained by precision pressure measurements at a constant volume. The quantum diffusion was shown to be suppressed strongly at low temperatures due to elastic fields occurred near the inclusions boundary. During dissolution of the inclusions an abnormally rapid transport of substance was ob-

served. The transport was found to be of a threshold character. The effects observed can be explained qualitatively with the multistage ^3He dissolving model. The data on pressure change through melting and crystallization of the ^3He inclusions were ob-

tained. It is proposed that upon crystallizing the ^3He inclusions a part of ^3He remains in the liquid phase.