

Наблюдение вакансионных кластеров Андреева–Пушкарлова в распавшихся твердых растворах ^4He в ^3He

А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов, А. А. Пензев, Э. Я. Рудавский¹⁾, А. С. Рыбалко, Е. В. Сырников

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
61164 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 9 февраля 2001 г.

Обнаружены особенности давления в расслоившемся слабом твердом растворе ^4He в ^3He при многократном циклировании температуры в пределах области расслоения. Полученные результаты объяснены в рамках гипотезы Андреева и Пушкарлова об образовании вокруг вакансий в кристалле, не имеющем идеальной периодичности, кластеров с периодической структурой. Уточнено уравнение для определения радиуса кластера, содержащего чистый ^4He , в растворе ^4He в ^3He . Показана возможность количественного согласования на основе этой гипотезы расчетных и экспериментальных данных в предположении, что в процессе гомогенизации расслоившегося раствора образуются метастабильные вакансии с концентрацией $\sim (4-5) \cdot 10^{-5}$.

PACS: 67.60.-g

Вакансии в твердом гелии являются квантовыми объектами, вследствие чего в кристалле с идеальной периодичностью возникает энергетическая зона, в пределах которой они могут двигаться газоподобным образом, причем дно такой зоны оказывается ниже основного уровня на величину ее полуширины $\Delta/2$ [1, 2]. В отсутствие строгой периодичности вакансии оказываются локализованной, причем из энергетических соображений существует тенденция к образованию вокруг нее кластера с периодической структурой, обеспечивающей увеличение размера локализации и соответствующее понижение энергии.

Андреевым [3] было показано, что в кристаллах ^3He , где периодичность нарушается за счет хаотической ориентации спинов ядер при температурах выше температуры ядерного упорядочения, вокруг вакансии образуется ферромагнитный кластер. Возникновение таких кластеров является наиболее ярким свидетельством квантовой природы вакансий, и их обнаружение может окончательно разрешить все еще продолжающуюся дискуссию о широкозонном или узкозонном спектре вакансионных (сравни [4–6]). Однако попытки экспериментального обнаружения эффектов, обусловленных образованием таких кластеров, не привели пока к однозначным результатам (см., например, [7, 8]).

В твердых растворах $^3\text{He}-^4\text{He}$ периодичность нарушается за счет случайно распределенных в узлах решетки атомов ^3He и ^4He , и при этом вокруг вакансии выгодно образование кластера, состоящего только из атомов ^4He . Такая ситуация была рассмотрена

Пушкарловым в работе [9], где приведена следующая формула для радиуса кластера:

$$R = \frac{r}{a} = \left(\frac{\pi \Delta}{2T|S|} \right)^{1/5}, \quad (1)$$

где a – межатомное расстояние, S – энтропия окружающего раствора, которая для слабого раствора с концентрацией примесей x равна

$$S = x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \approx x(\ln x - 1). \quad (2)$$

Нам не известны попытки экспериментального наблюдения этого эффекта.

В данной работе обсуждаются явления, обнаруженные в распавшихся слабых растворах ^4He в твердом ^3He , которые естественно объясняются в рамках гипотезы об образовании кластеров вокруг метастабильных вакансий, возникающих в процессе гомогенизации распавшегося раствора. Проведенные эксперименты являются продолжением начатых ранее исследований кинетики распада твердых растворов $^3\text{He}-^4\text{He}$ [10–12]. Основным измеряемым параметром являлось давление в исследуемом твердом растворе, которое при низких температурах и малом содержании примесей линейно связано с концентрацией матрицы, изменяющейся в процессе распада или гомогенизации раствора [13]. Образец представлял собой диск диаметром 9 мм и высотой 1.5 мм. Детальное описание экспериментальной установки и методики содержится в [11]. Основные измерения были выполнены в интервале 0.1–0.3 К с двумя образцами с близкими значениями молярного объема V_m и концентрации ^4He x_0 ($1 - V_m = 23.99 \text{ см}^3/\text{моль}$,

¹⁾e-mail: rudavskii@ilt.kharkov.ua

$x_0 = 2.2\%$ и $\Pi - V_m = 23.90 \text{ см}^3/\text{моль}$, $x_0 = 2.8\%$). Образцы были получены при кристаллизации исходного раствора с концентрацией ${}^4\text{He}$ в газовой фазе около 2%. Концентрация ${}^4\text{He}$ в исследуемом кристалле x_0 была оценена по величине изменения давления при полном распаде исходного раствора ΔP_0 с помощью формулы Маллина [13]

$$x_0 = \frac{\Delta P_0 \beta V_m}{0.4}, \quad (3)$$

где β – сжимаемость раствора, считающаяся равной сжимаемости чистого ${}^3\text{He}$ согласно данным [14]. Температуры расслоения $T_{s1} = 198 \text{ мК}$ и $T_{s2} = 210 \text{ мК}$, рассчитанные для таких концентраций по формуле Эдвардса и Балибара [15], в пределах погрешности совпали с найденными экспериментально.

В предыдущих экспериментах со слабыми растворами ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ установлено [11], что при проведении нескольких циклов охлаждения и нагрева образца в пределах области расслоения (обычно между 0.1 и 0.2 К) могут быть получены два типа зависимости давления.

а) В случае, когда в результате расслоения возникает твердая фаза концентрированного ${}^3\text{He}$, эта процедура приводит к уменьшению давления и позволяет получать воспроизводимые результаты для скорости роста новой фазы, что рассматривалось как свидетельство улучшения качества кристалла. Характер изменения давления в этом случае иллюстрируется рис.1а.

б) Использование такой же процедуры для образца с большим молярным объемом, когда образующиеся включения почти чистого ${}^3\text{He}$ оказываются в жидком состоянии [16], приводит к тому, что давление как при высокой, так и при низкой температуре монотонно увеличивается с номером цикла (рис.1б). Такое поведение может быть объяснено ухудшением качества кристалла вследствие больших напряжений, возникающих из-за возросшей разницы молярных объемов ΔV исходного кристалла и включений (в данном случае ΔV приблизительно в 4 раза больше, чем при образовании твердых включений ${}^3\text{He}$). По-видимому, при столь больших ΔV возникающие напряжения превышают предел текучести и приводят к пластической деформации кристалла вблизи границы включений, которая увеличивается при циклировании.

Совсем иной характер изменения давления наблюдается в данных экспериментах для слабого раствора ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ (рис.1с,д). Наиболее характерной особенностью является существенное понижение амплитуды изменения давления в первых циклах и стабили-

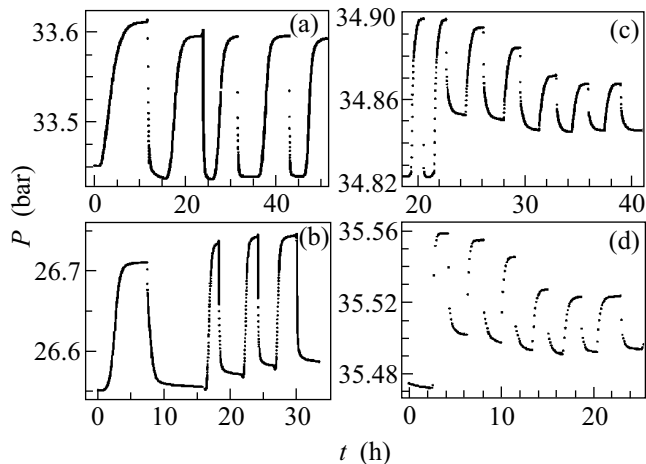


Рис.1. Поведение давления в расслоившихся твердых растворах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ при циклировании температуры в пределах области расслоения от $T_i = 110 \text{ мК}$: а) раствор 2.05% ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$; $V_m = 20.44 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_f = 204 \text{ мК}$; б) раствор 2.05% ${}^3\text{He}$ в ${}^3\text{He}$; $V_m = 20.92 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_f = 204 \text{ мК}$; в) раствор 2.2% ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$; $V_m = 23.99 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_f = 190 \text{ мК}$; д) раствор 2.8% ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$; $V_m = 23.90 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_f = 204 \text{ мК}$

зация его в дальнейшем. При этом стационарная амплитуда составляет приблизительно 1/3 от исходной. Подчеркнем также, что восстановление исходной амплитуды давления происходит только после отогрева распавшегося раствора до температуры, существенно (на несколько десятков мК) превышающей температуру расслоения.

Обнаруженные эффекты можно попытаться качественно объяснить в рамках следующей картины развития процессов. В результате первого охлаждения из области однородного раствора происходит обычный распад с образованием некоторого числа включений концентрированного ${}^4\text{He}$. Последующий нагрев приводит к быстрому растворению этих включений, сопровождающемуся довольно резким понижением давления. Понижение давления в процессе нагрева способствует образованию неравновесных вакансий прежде всего, по-видимому, в области границ включений, вокруг которых в соответствии с предположением Пушкарлова [9] возникают кластеры чистого ${}^4\text{He}$. Такое образование оказывается довольно малоподвижным и достаточно стабильным. Дальнейшее повышение температуры приводит в основном только к некоторому уменьшению размеров кластеров в соответствии с (1), так что даже вблизи T_s в кластерах оказывается заметное количество ${}^4\text{He}$. Вследствие этого окружающий раствор оказы-

вается недосыщенным, что приводит к интенсивному растворению обычных включений концентрированного ^4He . Наблюдающееся (см.рис.1с,d) в последующих циклах уменьшение как максимального, так и минимального давления можно рассматривать как следствие этого процесса, приводящего к возрастанию средней концентрации матрицы. В результате повторения нескольких циклов сохраняются только включения, представляющие собой кластеры ^4He вокруг вакансий.

Для количественного рассмотрения этого процесса сделаем следующие предположения: 1) концентрация вакансий x_v , а следовательно, и число кластеров на поздней стадии процесса являются постоянными; 2) изменение концентрации в матрице при изменении температуры определяется только изменением радиуса кластеров; 3) вакансии вносят независимый вклад в давление

$$P_v = \frac{\Delta V_v}{V_m \beta} = \frac{x_v}{\beta}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) найдем, что в расчете на одну частицу при $V_m \approx 24 \text{ см}^3/\text{моль}$ $P_v \approx 60P_x$.

В рамках вышесказанных предположений легко получить для непосредственно измеряемого изменения давления

$$\frac{P(T) - P_0}{\Delta P_0} = \frac{x_v}{x_0} \left(\frac{V_m}{0.4} + \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{N_A}{V_m} \right) \approx \frac{x_v}{x_0} (60 + 5.9R^3), \quad (5)$$

где P_0 – давление в однородном растворе, $P(T)$ – измеряемое давление при данной температуре, N_A – число Авогадро.

Полученное соотношение дает возможность, зная значения $R(T)$, рассчитать зависимость давления от температуры. Такие зависимости были получены в экспериментах при ступенчатом изменении температуры непосредственно после циклирования, представленного на рис.1с,d. Ход эксперимента иллюстрируется рис.2. Отметим, что найденные в этом эксперименте значения давления, соответствующие минимальной и максимальной температурам циклирования, достаточно хорошо воспроизводятся, в согласии с предположением о квазистационарности процесса. Подчеркнем также, что давление, соответствующее однородному раствору, достигается только при температуре, значительно превышающей T_s .

Для проведения адекватного сравнения с экспериментом необходимо прежде всего уточнить уравнение для нахождения радиуса кластера. Формула (1) в [9] была получена путем минимизации выражения для свободной энергии, включающего только энтропийный вклад. Оценки показали, что сравнимый

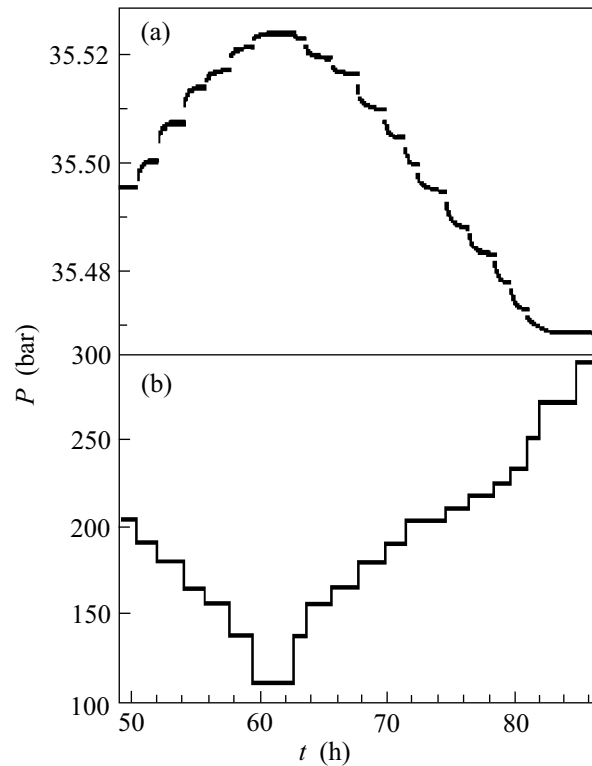


Рис.2. Зависимость давления (а) и температуры (б) от времени (при ступенчатом изменении температуры)

вклад дает также и учет изменения энергии ^4He при переходе в кластер²⁾. Расчет разности энергии ^4He в растворе и чистом веществе был проведен Маллиным [13], который нашел, что соответствующий вклад в свободную энергию для слабых растворов ^4He при давлении 35.8 атм, близком к использованному нами, $\Delta F = 0.86 \cdot x, \text{K}$.

Расчеты Маллина были проведены в предположении одинаковости кристаллографических структур. Если считать, что кластер имеет ГПУ, а матрица ОЦК структуру, то необходима дополнительная поправка к изменению свободной энергии δ_4 . Согласно [15], для наших условий $\delta_4 \approx 0.026 \text{ K}$. Дополнительный вклад в свободную энергию может вносить также и поверхностное натяжение σ на границе кластера и матрицы, $\Delta F_\sigma = 4\pi r^2 \sigma$. В результате уравнение, определяющее радиус кластера, имеет вид

$$-\frac{\pi \Delta}{R^3} + 2(Tx |\ln x - 1| + 0.86x - 0.026)R^2 + 4\frac{a^2}{k}\sigma R = 0, \quad (6)$$

²⁾На возможность существенной роли этой составляющей обратил наше внимание А.Ф. Андреев.

где k – постоянная Больцмана. Отрицательный знак последнего слагаемого во втором члене обусловлен энергетической выгодностью ГПУ структуры.

Уравнения (5) и (6) позволяют провести сравнение с экспериментом. Оптимизация расчетных и экспериментальных данных для образца I при использовании $\Delta = 4$ К [4] дала следующие значения параметров: $x_v \approx 4 \pm 0.4 \cdot 10^{-5}$, $\sigma \approx 3.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$ эрг/см² (указанные ошибки соответствуют возрастанию среднеквадратичного отклонения в 2 раза). Радиус кластера, рассчитанный по этим параметрам, изменяется от $3.0a$ до $3.6a$.

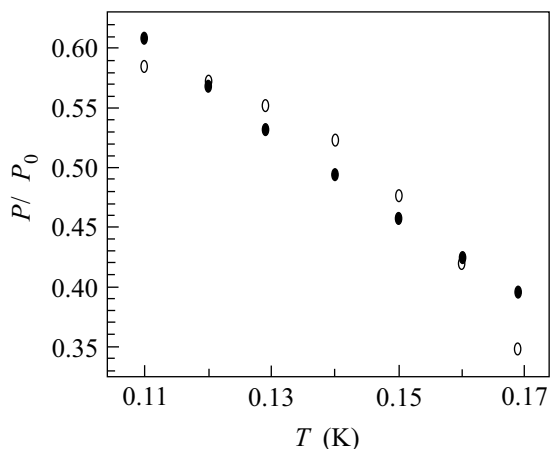


Рис.3. Сравнение экспериментальных (○) данных о температурной зависимости изменения давления с расчетом (●) для образца I – $V_m = 23.99$ см³/моль, $T_f = 190$ мК

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных представлено на рис.3, где видно достаточно хорошее согласие. Максимальное различие наблюдается при высоких температурах, когда радиус кластеров заметно уменьшается, что может привести к увеличению вероятности их распада и к нарушению использованного условия $x_v = \text{const}$. Найденные значения x_v представляются вполне разумными. Относительно поверхностного натяжения на границе расслоившихся твердых растворов в настоящее время никаких данных нет. Можно заметить, что полученные значения приблизительно на порядок меньше измеренного для жидких растворов (см., например, [17]). Малая найденная величина в данном случае, по-видимому, может быть связана с ожидаемым понижением σ при приближении размера кластера к межатомному расстоянию.

Аналогичная обработка серии экспериментов для образца II с более высокой температурой циклирования (204 мК) дала практически такие же значения

параметров: $x_v \approx 5 \pm 0.5 \cdot 10^{-5}$ и $\sigma \approx 2.8 \pm 0.4 \cdot 10^{-3}$ эрг/см². Среднеквадратичное отклонение расчетных данных от эксперимента оказалось при этом приблизительно в 2 раза больше, что можно связать с возрастанием упоминавшегося выше вклада высокотемпературных данных.

Поскольку ГПУ структура кластера является не очевидной, так как при таких его размерах матрица, по-видимому, может навязать свою структуру, была также проведена обработка данных в предположении ОЦК структуры кластера. При этом были найдены следующие значения параметров: $x_v = 3 \cdot 10^{-5}$, $\Delta \approx 10$ К, $\sigma < 10^{-4}$ эрг/см². Большая величина Δ для ОЦК фазы коррелирует с результатами, полученными в [4]. Меньшее значение σ на границе двух ОЦК структур является ожидаемым.

Используя закон сохранения ⁴Не и формулу Маллина [13], по измеренным значениям давления можно найти концентрацию ⁴Не в матрице. При низких температурах она оказывается заметно больше, чем соответствующая равновесной фазовой диаграмме. Это различие уменьшается по мере роста температуры и вблизи температуры расслоения меняет знак. Концентрация в матрице, отличная от x_0 , сохраняется после этого до $T \approx 270$ мК, на (60–70) мК превышающей T_s исходного раствора.

Остается не ясным, почему наличие избыточной концентрации ⁴Не в матрице при низких температурах оказывается устойчивым и не приводит при охлаждении к образованию обычных зародышей фазы, богатой ⁴Не. Впрочем, возможно, что обеднение раствора за счет ухода ⁴Не в кластеры не позволяет создать при охлаждении степень пересыщения, достаточную для получения заметной скорости зародышеобразования. Образование же новой фазы на кластере, по-видимому, не выгодно из-за возникновения еще одной межфазной поверхности.

Еще одна проблема связана с оценкой вероятности возникновения неравновесных вакансий при снижении давления в кристалле. Такой процесс, несомненно, должен стимулироваться большой амплитудой нулевых колебаний атомов и значительной ($\sim 10^{-6}$ с⁻¹) скоростью относительного уменьшения плотности в процессе гомогенизации образца, но не ясно, достаточно ли этого для обеспечения необходимой концентрации вакансий.

В заключение отметим некоторые факты из других работ, качественно соответствующие предложенной нами картине. Прежде всего, это наблюдение значительных гистерезисных эффектов и затягивание гомогенизации до $T > T_s$ в случае слабых растворов ⁴Не в ³Не. Наиболее четко это зафиксировано

в работе Гринберга и Армстронга [18] при измерении теплопроводности. В рамках предложения о возникновении вакансионных кластеров при гомогенизации можно объяснить обнаруженный в работе Эрлиха и Симмонса [19] весьма парадоксальный факт – возрастание параметров решетки в обеих фазах расслоившегося раствора при отогреве от 0.12 до 0.14 К.

Таким образом, в данной работе установлено неординарное поведение давления в расслоившемся слабом твердом растворе ^4He в ^3He при циклировании температуры и показана возможность количественного объяснения найденных особенностей в рамках гипотезы Андреева – Пушкарлова об образовании в растворе кластеров чистого ^4He вокруг метастабильных вакансий, возникающих в процессе гомогенизации.

Авторы выражают благодарность А. Ф. Андрееву за полезные обсуждения.

1. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
2. J. H. Netherington, *Phys. Rev.* **176**, 231 (1968).
3. А. Ф. Андреев, *Письма в ЖЭТФ* **24**, 608 (1976).
4. Н. Е. Дюмин, Н. В. Зуев, В. В. Бойко, В. Н. Григорьев, *ФНТ* **19**, 980 (1993).
5. G. A. Lengua and J. M. Goodkind, *J. Low Temp. Phys.* **79**, 251 (1990).

6. L. P. Mezhev-Deglin, A. A. Levchenko, and A. B. Trusov, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 545 (1998).
7. N. S. Sullivan and P. Kumar, *Phys. Rev.* **B35**, 3162 (1987).
8. M. E. R. Bernier and E. Suaudeau, *Phys. Rev.* **B38**, 784 (1988).
9. Д. И. Пушкарлов, *Письма в ЖЭТФ* **27**, 359 (1978).
10. В. А. Шварц, Н. П. Михин, Э. Я. Рудаковский и др., *ФНТ* **21**, 717 (1995).
11. А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов и др., *ФНТ* **25**, 796 (1999).
12. A. Ganshin, V. Grigor'ev, V. Maidanov et al. *J. Low Temp. Phys.* **116**, 349 (1999).
13. W. J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).
14. G. S. Straty and E. D. Adams, *Phys. Rev.* **169**, 235 (1968).
15. D. O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev.* **39B**, 4083 (1989).
16. А. Н. Ганьшин, В. Н. Григорьев, В. А. Майданов и др., *ФНТ* **26**, 550 (2000).
17. K. Ohishi, H. Yamamoto, and M. Suzuki, *J. Low Temp. Phys.* **112**, 199 (1998).
18. A. S. Greenberg and G. Armstrong, *Phys. Rev.* **B22**, 4336 (1980).
19. S. N. Ehrlich and R. O. Simmons, *J. Low Temp. Phys.* **68**, 125 (1987).