

Наблюдение аномально быстрого диффузионного процесса в твердых растворах ^3He - ^4He вблизи ОЦК–ГПУ перехода

Н. П. Михин¹⁾, А. В. Полев, Э. Я. Рудавский

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, 61103 Украина, Харьков

Поступила в редакцию 23 марта 2001 г.

С помощью импульсного ЯМР проведено исследование диффузионных процессов в слабом твердом растворе ^3He в ^4He на линии фазового равновесия ОЦК–ГПУ и на кривой плавления. Использованные методики спинового эха позволили разделить вклады, вносимые всеми сосуществующими фазами. Было установлено, что наряду с вкладом, соответствующим равновесным фазам – ОЦК, ГПУ или объемной жидкости (при измерениях на кривой плавления), проявляется дополнительный диффузионный процесс, характеризующийся аномально высоким значением коэффициента диффузии. Показано, что последний близок к величине коэффициента диффузии для жидкого гелия, а сама диффузия является пространственно ограниченной. Высказывается предположение, что наблюдаемый эффект может быть связан с возникновением жидких капель в процессе ОЦК–ГПУ перехода.

PACS: 67.80.-s

Диффузионные процессы в твердых растворах ^3He - ^4He отличаются большим разнообразием, связанным как с квантовым характером движения примесей и дефектов [1, 2], так и с сосуществованием в кристалле нескольких кристаллографических фаз [2, 3]. Последнее обстоятельство изучено не достаточно полно, и экспериментальные данные, полученные здесь разными методами [3–5], не позволяют сделать однозначных выводов о характере диффузионного движения при ОЦК–ГПУ переходе.

ОЦК фаза в чистом ^4He и слабом растворе ^3He в ^4He существует лишь при сравнительно высоких температурах (выше 1 К), и потому диффузионные процессы здесь относятся к области вакансионной диффузии. В работе [3] с помощью ЯМР измерений было обнаружено, что при переходе из ГПУ в ОЦК фазу коэффициент спиновой диффузии возрастает более чем на порядок величины и достигает 10^{-7} см²/с. Этот результат был подтвержден и в работе [4] для других концентраций раствора. Отметим, что в этих работах измерялся некоторый эффективный коэффициент диффузии, описывающий диффузионный перенос в смеси фаз, который приписывался той фазе (ОЦК или ГПУ), которая преобладала в кристалле при данной температуре.

Совсем другая температурная зависимость коэффициента диффузии вблизи ОЦК–ГПУ перехода наблюдалась недавно в работе [5] на кривой плавления, где авторы измеряли скорость движения тонкой сверхпроводящей проволоочки в твердом гелии

под действием электромагнитной силы. В этом случае в кристалле возникало пластическое течение, которое, по мнению авторов, было связано с самодиффузией атомов за счет их обмена местами с вакансиями. В таком предположении был определен коэффициент самодиффузии, температурная зависимость которого имела ярко выраженный максимум вблизи ОЦК–ГПУ перехода. При этом значение коэффициента диффузии в максимуме составило 10^{-5} см²/с (как для чистого ^4He , так и для растворов ^3He - ^4He), что по величине близко к значению коэффициента диффузии в жидкости.

Из-за такого несоответствия экспериментальных результатов [3–5] представилось целесообразным провести специальные детальные ЯМР исследования диффузионного движения вблизи ОЦК–ГПУ перехода. При этом существенным было использовать возможности метода спинового эха для идентификации диффузионных процессов в каждой из сосуществующих фаз раствора одновременно.

Эксперименты проводились в растворе, содержащем 1.05% ^3He в области температур 1.3–1.8 К, где на кривой плавления имеются две тройные точки, в которых существуют ОЦК и ГПУ фазы и жидкость. Кроме того, измерения проводились и вдоль линии фазового равновесия ОЦК–ГПУ, в области давлений 25.9–30.1 атм. Исследуемый кристалл выращивался методом блокировки капилляра, а для определения коэффициента диффузии использовался метод импульсного ЯМР на частоте 3.6 МГц.

Измерительная ячейка была сделана из эпоксидного клея Stycast 1266 и имела надежный тепловой

¹⁾e-mail: mikhin@ilt.kharkov.ua

контакт с камерой откачки ^4He . На одном из торцов ячейки располагался емкостной датчик давления, а температура контролировалась двумя термометрами сопротивления. Измерения проводились в каждой температурной точке при стабилизированной температуре после 15-минутного выжидания. Коэффициент спиновой диффузии определялся, в основном, с помощью метода Карра-Парселла [6], при котором использовалась последовательность зондирующих импульсов $90^\circ - \tau - 180^\circ$, где τ – время между импульсами. Если в исследуемом образце находятся в равновесии несколько фаз, каждая из которых характеризуется своим коэффициентом диффузии D_i , то диффузионное затухание амплитуды спинового эха при наличии градиента магнитного поля G имеет вид

$$\frac{h}{h_0} = \sum_i \alpha_i \exp\left(-\frac{2}{3}\gamma^2 G^2 \tau^3 D_i\right). \quad (1)$$

Здесь индекс i соответствует номеру фазы, α_i – относительное содержание i -й фазы в образце, γ – гиромагнитное отношение, h_0 – максимальная амплитуда эха при $G = 0$ и h – текущее значение амплитуды эха при $G > 0$. В условиях данного эксперимента диффузионное затухание доминировало над затуханием за счет спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций, поскольку выполнялось условие $T_1^i > \tau > T_2^i$. Параметры τ и G , входящие в формулу (1), выбирались так, чтобы надежно идентифицировать диффузионное затухание эхо-сигнала для каждой из сосуществующих фаз в отдельности; например, для фаз с малым коэффициентом диффузии удобнее использовать большие значения τ .

Типичная зависимость диффузионного затухания спинового эха от градиента магнитного поля приведена на рис.1. Кривая 1 (рис.1а) соответствует столь малому значению τ , что величина экспоненты в формуле (1) близка к единице, и $h/h_0 \approx 1$ при всех значениях G . При большем значении τ (кривая 2) полученная зависимость h/h_0 от G позволяет по ее наклону с помощью формулы (1) определить коэффициент диффузии, который в данном случае хорошо совпадает с коэффициентом диффузии D_b для ОЦК фазы, измеренным в работах [3, 7].

Для идентификации ГПУ фазы, в которой коэффициент диффузии на порядок меньше, чем в ОЦК фазе, была использована более чувствительная методика стимулированного эха с тремя зондирующими импульсами $90^\circ - \tau_1 - 90^\circ - (\tau_2 - \tau_1) - 90^\circ$ [8]. В этом

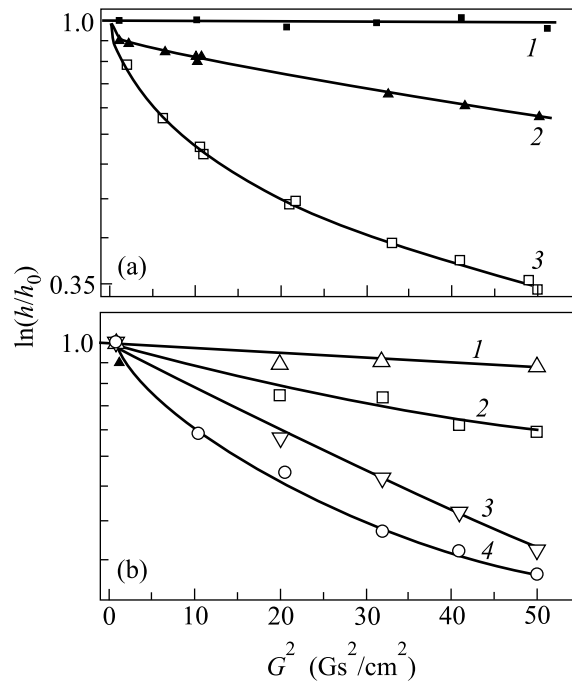


Рис.1. Типичное диффузионное затухание амплитуды сигнала спинового эха при $T = 1.42$ К на линии равновесия ОЦК – ГПУ: (а) 1 и 2 – обычное эхо с $\tau = 0.3$ мс и $\tau = 104$ мс, соответственно; 3 – стимулированное эхо с $\tau_1 = 40$ мс, $\tau_2 = 910$ мс; (б) обычное эхо при малых значениях τ : 1 – 2.2 мс; 2 – 10 мс; 3 – 25 мс; 4 – 52 мс

случае диффузионное затухание спинового эха имеет вид

$$\frac{h}{h_0} = \sum_i \alpha_i \exp\left(-\gamma^2 G^2 D_i \tau_1^2 \left(\tau_2 - \frac{\tau_1}{3}\right)\right). \quad (2)$$

Пример зависимости (2) показан на рис.1а, где кривая 3 является результатом аппроксимации полученных экспериментальных данных суперпозицией двух экспонент, соответствующих диффузионным процессам в ОЦК и ГПУ фазах с коэффициентами диффузии, соответственно, D_b и D_h .

Из рис.1а также видно, что при малых значениях G отношение h/h_0 на кривых 2 и 3 не достигает своего максимального значения, близкого к кривой 1, что может означать наличие в образце еще одной фазы с коэффициентом диффузии, много большим, чем D_b и D_h . Для регистрации такого диффузионного процесса были проведены систематические измерения методом Карра-Парселла при малых значениях τ . Полученные результаты приведены на рис.1б, где каждая точка соответствует усредненному значению нескольких измерений.

Из рис.1 следует, что в условиях данного эксперимента, кроме диффузии в ОЦК и ГПУ фазах, проявляется еще один дополнительный диффузионный процесс, который четко наблюдается при малых значениях τ . Что же касается кривой 4 (рис.1b) для большего значения τ , то, как показал анализ, она соответствует суперпозиции этого нового диффузионного процесса и диффузии в ОЦК фазе (затухание сигнала от ГПУ фазы при этом значении τ еще надежно не проявлялось). Весовой множитель для дополнительного быстрого диффузионного процесса α_x , входящий в формулы (1) и (2), составляет 7–9%.

Кроме того, неожиданным также оказалось то, что рассчитанный по формуле (1) коэффициент диффузии D_x , соответствующий этому новому процессу, оказывается зависящим от величины τ . Это означает, что дополнительный диффузионный процесс, наблюдаемый в данном эксперименте, связан с пространственно ограниченной диффузией, когда за время измерений атомы успевают столкнуться с границами объема. Ранее ограниченная диффузия исследовалась в различных системах как теоретически, так и экспериментально для разной геометрии ограничивающих полостей [9–12]. В этом случае истинный коэффициент диффузии D_x , соответствующий ЯМР измерениям в безграничной среде, связан с измеренным в эксперименте коэффициентом диффузии D'_x при движении частиц в системе с характерным размером a следующим соотношением:

$$D'_x = \frac{a^4}{AD_x} \left(\frac{1}{\tau^2} - B \frac{a^2}{\tau^3 D_x} \right), \quad (3)$$

где параметры A и B зависят от геометрии системы, и, в частности, для сферических частиц радиусом a было получено $A = 175/3$ и $B = 581/1680$ [11]. Отметим, что формула (3) справедлива при условии $2\tau > a^2/\pi D_x$, когда диффундирующая частица за время 2τ испытывает многократные столкновения с барьерами (граница капли), и в результате ее движение становится ограниченным, хотя и трехмерным.

На рис.2 приведена типичная зависимость измеренных значений D'_x от интервалов времени между импульсами. Полученные данные были аппроксимированы формулой (3) для сферической геометрии, а результат такой подгонки показан сплошной линией. Отметим, что результат аппроксимации мало изменяется, если вместо сферической геометрии использовать цилиндрическую [11,12] или плоскопараллельную [9,10] геометрии.

Полученные значения истинного коэффициента диффузии D_x , соответствующего новому дополнительному диффузионному процессу, приведены на

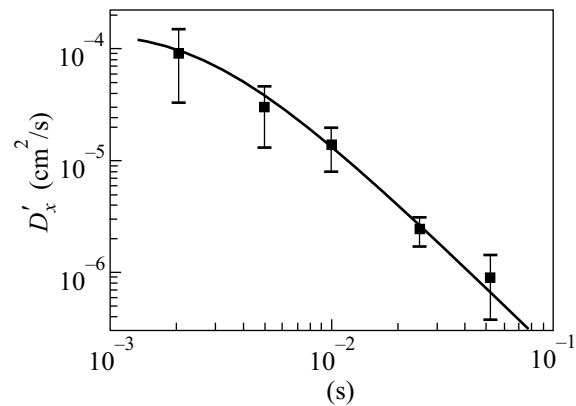


Рис.2. Зависимость измеренного эффективного коэффициента диффузии, характеризующего новый диффузионный процесс, от времени между ЯМР импульсами при $T = 1.6$ К, $P = 29.9$ К. Сплошная линия – результат подгонки по формуле (3) при $D_x = (4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ см²/с; $a = (2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ см

рис.3 вместе с результатами измерений коэффициента диффузии в ОЦК и ГПУ фазах (D_b , D_h). При этом для ОЦК фазы нанесены также полученные ра-

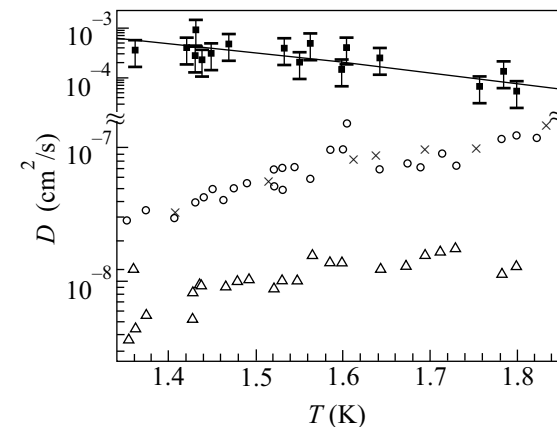


Рис.3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в каждой из сосуществующих фаз твердого раствора вблизи линии фазового перехода ГПУ – ОЦК: Δ – ГПУ фаза; \circ – ОЦК фаза (данная работа); \times – ОЦК фаза (работа [7]); \blacksquare – дополнительный диффузионный процесс. Сплошная линия соответствует температурной зависимости коэффициента спиновой диффузии в объемной жидкости при давлении 19 атм, пересчитанная для концентрации 1% ³He [13]

нее данные работы [7], которые хорошо согласуются с результатами настоящей работы.

Несмотря на заметный разброс экспериментальных данных, из рис.3 видно, что величина D_x на

скольким порядкам больше, чем D_b и D_h , и практически совпадает с коэффициентом диффузии в жидкости D_l [13] (сплошная линия на рис.3). Это обстоятельство и ограниченный характер диффузии позволяют предположить, что величина D_x описывает диффузионный процесс в жидких каплях с размером a , которые образуются в ходе ОЦК–ГПУ перехода. В пользу такого предположения свидетельствует также наблюдаемая температурная зависимость D_x , которая находится в согласии с температурной зависимостью D_l .

Поскольку давление в исследуемом образце значительно превышает давление кристаллизации жидкости, то образование таких капель при фазовом переходе ОЦК–ГПУ возможно, если в кристалле возникает локальная область пониженного давления за счет образования дефектов при деформации решетки на границе ОЦК–ГПУ фаз, а также разницы молярных объемов ОЦК и ГПУ фаз. Другим возможным источником жидкости могут служить “карманы” жидкого гелия, которые обычно возникают вблизи стенок ячейки из-за шероховатостей и плохого смачивания кристаллическим гелием твердых подложек [14].

До сих пор речь шла о результатах, полученных при измерении вдоль линии фазового равновесия ОЦК–ГПУ фаз. Аналогичные исследования были проведены и на кривой плавления в области температур, охватывающей как обе тройные точки, так и двухфазную область сосуществования жидкости и ОЦК фазы. В последнем случае в экспериментах с использованием спинового эха были зарегистрированы только два диффузионных процесса, соответствующих ОЦК кристаллу и объемной жидкости. Однако вблизи обеих тройных точек полученные экспериментальные данные позволили идентифицировать, кроме трех ожидаемых диффузионных процессов, соответствующих объемной жидкости, ОЦК и ГПУ фазам, также дополнительный диффузионный процесс с ограниченной диффузией и значением коэффициента диффузии, близким к D_l . Этот процесс полностью аналогичен диффузионному движению атомов с коэффициентом диффузии D_x , которое обсуждалось выше для области более высоких давлений (см. рис.3). Полученная в этом случае температурная зависимость коэффициентов диффузии сосуществующих фаз находится в согласии с результатами работы [3] и не согласуется с аномальным поведением коэффициента диффузии, наблюдаемым в работе [5].

Отметим, что появление жидкости при ОЦК–ГПУ переходе наблюдалось ранее в работе [15] при изучении подвижности границ раздела твердый ^4He –HeII с помощью акустических методов. А недавно пря-

мые оптические наблюдения [16] показали, что вблизи тройной точки на кривой плавления ^4He образованию равновесной ГПУ фазы предшествует возникновение метастабильной ОЦК фазы, образование которой требует преодоления меньшего потенциального барьера, чем для ГПУ фазы. Последующее образование ГПУ фазы происходило через плавление ОЦК фазы.

Имеется также ряд экспериментальных работ [17–20], указывающих на легкость образования жидких капель внутри твердого гелия. По-видимому, наиболее подходящим местом для зарождения жидких капель являются внутренние поверхности кристалла, содержащие дефекты. В случае ОЦК–ГПУ перехода границы кристаллов становятся областями повышенной искаженности решетки, что может быть благоприятным фактором для образования жидкости.

Отметим, что быстрый диффузионный процесс может быть, в принципе, обеспечен и другим механизмом, связанным с образованием в кристалле при ОЦК–ГПУ переходе линейных дефектов (дислокаций) или двумерных дефектов (границ зерен). Поскольку энергия активации диффузии по границам зерен или вдоль дислокаций зачастую существенно меньше, чем энергия активации для объемной диффузии [21], то соответствующие коэффициенты диффузии могут отличаться на несколько порядков величины.

В этом случае, в отличие от трехмерной ограниченной диффузии для капель, должна была бы проявляться низкоразмерная ограниченная диффузия. Тогда экспоненциальный характер диффузионного затухания спинового эха, характерный для объемной диффузии (см. формулы (1), (2)), сменяется неэкспоненциальной зависимостью [22, 23].

Проведенный анализ показал, что полученные экспериментальные данные не могут быть описаны одномерной моделью. Что же касается выбора между двумерной и трехмерной диффузией, то пока погрешность измерений не позволяет сделать его однозначным; для этого нужны измерения при больших значениях градиента магнитного поля. Однако аргументом против двумерной модели является слишком большое значение относительного вклада, соответствующего быстрому диффузионному процессу, в амплитуду эхо-сигнала $\alpha_x = 7 - 9\%$. Такая ситуация может быть реализована лишь, если в результате ОЦК–ГПУ перехода образуются слишком мелкие кристаллиты, размер которых по оценкам составляет $10^{-6} - 10^{-5}$ см, что на несколько порядков меньше значения a , полученного в данном эксперименте. Та-

ким образом, имеющиеся экспериментальные факты свидетельствуют в пользу того, что быстрый диффузионный процесс, наблюдаемый в твердых растворах ^3He в ^4He вблизи ОЦК–ГПУ перехода, связан с образованием в кристалле жидких капель.

Авторы благодарят В. Н. Григорьева за иницирующее замечание, которое привело к постановке данных экспериментов, и за полезные дискуссии. Мы также благодарны Дж. Сондерсу и Б. Кавну²⁾ (Royal Holloway University of London), которые любезно предоставили для эксперимента импульсный ЯМР спектрометр, и Е. В. Сырникову за помощь в эксперименте.

1. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2056 (1969).
2. В. Н. Григорьев, *ФНТ* **23**, 5 (1997).
3. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, *ЖЭТФ* **64**, 608 (1973).
4. A. R. Allen, M. G. Richards, and J. Schratte, *J. Low Temp. Phys.* **47**, 289 (1982).
5. I. Berent and E. Polturak, *J. Low Temp. Phys.* **112**, 337 (1998).
6. H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).
7. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев, *ЖЭТФ* **66**, 321 (1974).
8. E. L. Hann, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
9. B. Robertson, *Phys. Rev.* **151**, 273 (1966).
10. R. C. Wayne and R. M. Cotts, *Phys. Rev.* **151**, 264 (1966).
11. C. J. Neuman, *J. Chem. Phys.* **60**, 4503 (1974).
12. D. E. Lauffer, *Phys. Rev.* **9A**, 2792 (1974).
13. R. L. Garvin and H. A. Reich, *Phys. Rev.* **115**, 1478 (1959).
14. Ю. А. Косевич, С. В. Сватко, *ФНТ* **9**, 193 (1983).
15. В. Н. Григорьев, Н. Е. Дюмин, С. В. Сватко, *ФНТ* **15**, 253 (1989).
16. T. A. Johnson and C. Elbaum, *J. Low Temp. Phys.* **107**, 317 (1997).
17. К. О. Кешишев, А. Я. Паршин, А. Бабкин, *Sov. Phys. JETP* **53**, 362 (1981).
18. E. Polturak, I. Schuster, I. Berent et al., *J. Low Temp. Phys.* **101**, 177 (1995).
19. T. Markovitz, E. Polturak, and S. G. Lipson, *Phys. Rev.* **58B**, 5493 (1998).
20. Y. Okuda, S. Yamazuki, T. Yoshida et al., *J. Low Temp. Phys.* **113**, 775 (1998).
21. Ван Бюрен, *Дефекты в кристаллах*, М.: Иностранная литература, 1962 (H. G. Van Bueren, *Imperfections in crystal*, Philips Research Laboratories, Eindhoven, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960).
22. В. А. Михеев, В. А. Слюсарев, *ФНТ* **7**, 379 (1981).
23. К. Н. Кантор, Л. А. Максимов, *ФНТ* **15**, 123 (1989).

²⁾ J. Saunders and B. Cowan