

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАССЛОИВШИХСЯ РАСТВОРОВ  $\text{He}^3 - \text{He}^4$ 

В.Л.Введенский

Измерены концентрация кристалла, получающегося при кристаллизации расслоившихся растворов  $\text{He}^3 - \text{He}^4$ , давление и температура вдоль кривых трехфазного равновесия жидкость – жидкость – кристалл при температурах 0,1 – 0,7К. На основании этих данных установлен вид фазовой диаграммы  $\text{He}^3 - \text{He}^4$  в области 0,25 – 0,38К, 25 – 28 атм, где она имеет сложное строение.

Получение для эксперимента однородных кристаллов смесей  $\text{He}^3 - \text{He}^4$  связано с трудностями не встречающимися при кристаллизации чистых изотопов. Как правило, кристалл, растущий из раствора, имеет концентрацию отличную от концентрации жидкости, и по мере роста в замкнутом объеме происходит обеднение (обогащение) жидкой фазы одним из изотопов. Из-за этого образуется кристалл переменной концентрации. Кроме того, при кристаллизации сжатием в процессе роста не постоянно давление, при кристаллизации охлаждением или нагревом – не постоянна температура, что ухудшает качество кристалла. Одним способом преодолеть эти трудности – является кристаллизация в условиях, когда концентрации жидкой и твердой фаз равны. Эти условия выполняются на азеотропной линии [1].

Другим способом является кристаллизация расслоившихся растворов  $\text{He}^3 - \text{He}^4$ , исследуемая в настоящей работе. При этом получается кристалл, концентрация которого отлична от концентраций обеих сосуществующих жидких фаз, однако, их состав остается постоянным за счет изменения соотношения объемов фаз. В процессе кристаллизации давление и температура постоянны до тех пор, пока одна из жидких фаз не исчезает. На фазовой диаграмме состояние, при котором имеются три фазы, характеризуется линиями трехфазного равновесия сверхтекучая жидкость – нормальная жидкость – твердое тело.

Измерение параметров, характеризующих фазовое равновесие, производилось в приборе описанном ранее [2]. Исследуемая смесь находилась в камере, которую можно было сжимать через систему двух сильфонов, используя  $\text{He}^4$  под давлением. Температура измерялась угольным термометром [3], калиброванным по давлению паров  $\text{He}^3$  и кривой плавления  $\text{He}^3$  [4]. Давление измерялось емкостным датчиком с чувствительностью  $10^{-3}$  атм, калибруемым по образцовому манометру с точностью 0,1 атм. На "хвосте" прибора имелась ампула из эпоксидной смолы – стайкаст, в которой можно было следить за процессом кристаллизации, используя метод ядерного магнитного резонанса – ЯМР. Ампула находилась в магнитном поле с вертикально направленным градиентом, так что при прохождении сигнала ЯМР форма линии отражала распределение концентраций по оси  $x$  – рис. 1. В силу неоднородности распределения радиочастотного поля и влияния металлических частей, форма линии отличалась от прямоугольной при однородном заполнении ампулы, но она была постоянной и могла использоваться как нормировочная. Использовались возможно меньшие амплитуды радио-

частотного поля, чтобы находиться далеко от насыщения, при этом амплитуда сигнала пропорциональна объемной концентрации  $He^3$  в данной точке, пропорциональна амплитуде радиочастотного поля и не зависит от времени прохождения резонанса (25 – 250 сек). Описанный метод позволял определять отношение объемных концентраций фаз, находящихся в равновесии. Для двух жидких фаз в начале кристаллизации (рис. 1) это отношение соответствовало данным по расслоению в жидкости [5], поэтому, используя эти данные и учтя небольшие поправки (~ 6%) по переводу объемных концентраций в молярные, получаем концентрацию кристалла, растущего из расслоившейся смеси.

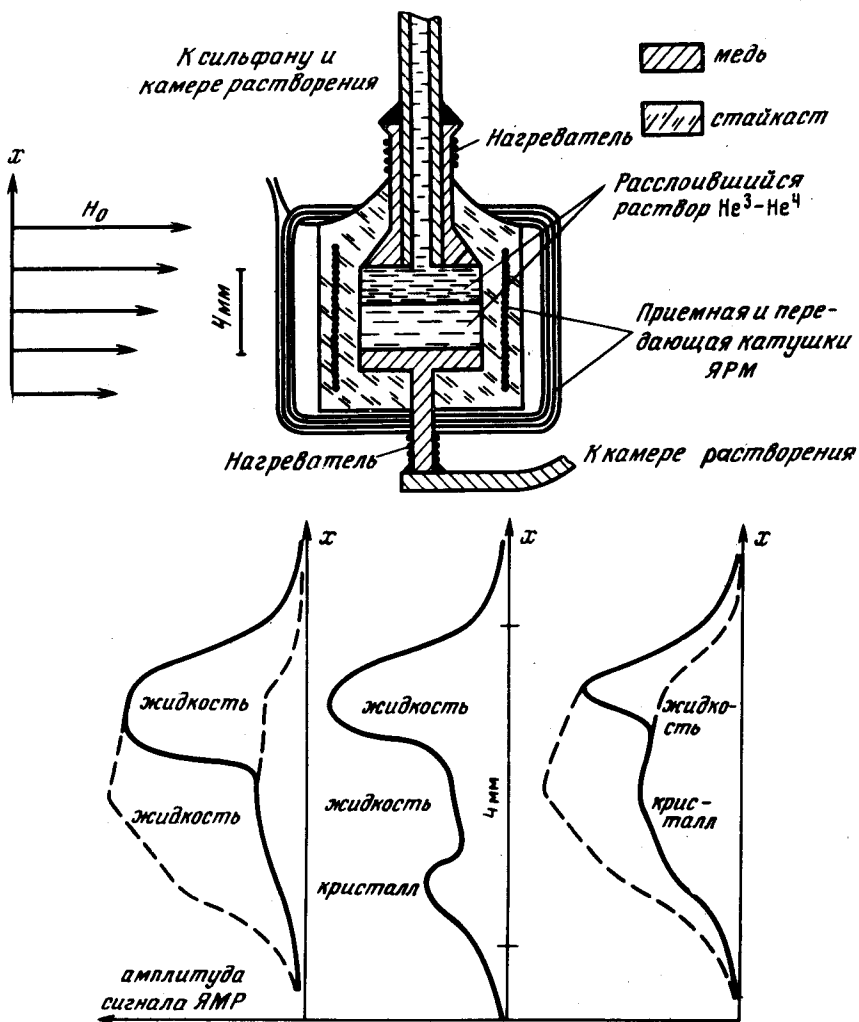


Рис. 1. Схема ампулы ядерного магнитного резонанса и вид сигнала ЯРМ при кристаллизации расслоившегося раствора. Пунктиром показана форма сигнала при заполнении ампулы однородной смесью

Результаты экспериментов приведены на рис. 2, а.

Кроме того был проведен эксперимент, в котором часть кристалла была выращена при 0,65К, затем после охлаждения часть – при 0,4К.

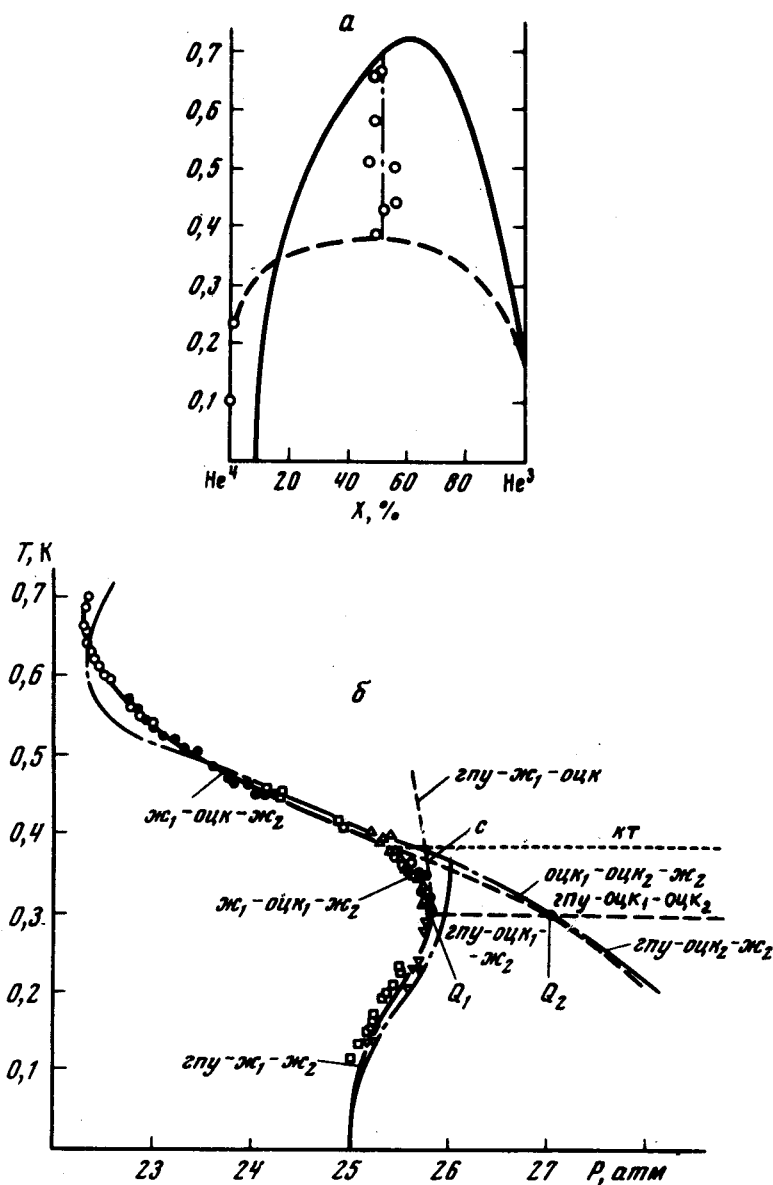


Рис. 2. *a* – Концентрация кристалла, выросшего из расслоившегося раствора  $He^3 - He^4$ , сплошная линия – концентрации расслоившихся жидких фаз [5], пунктир – расслоение в твердых растворах  $He^3 - He^4$  [7]; *б* – давление и температура вдоль линии трехфазного равновесия жидкость – жидкость – кристалл, разные значки – результаты разных экспериментов. Штриховые линии – ход других трехфазных линий, штрихпунктир – данные работы [6], пунктир – линия критических точек расслоения твердых растворов  $He^3 - He^4$  [7]

Скачка амплитуды сигнала между этими частями видно не было (точность  $\sim 3\%$ ). Это позволяет заключить, что выше  $0,38K$  всегда растет кристалл одной концентрации  $\sim 52\% He^3$ , что сильно влияет на вид

фазовой диаграммы  $\text{He}^3 - \text{He}^4$  ниже  $0,38\text{K}$ . Одновременно проводились измерения давления и температуры вдоль линии трехфазного равновесия, результаты которых приведены на рис. 2,б. Разные значки относятся к разным экспериментам. Точки в области  $0,25 - 0,38\text{K}$  снимались только при плавлении, так как в отличие от более высоких и низких температур кристаллизация имела замедленный характер и требовалось сильно передавливать смесь ( $\sim 0,7 \text{ атм}$ ), чтобы процесс шел с заметной скоростью даже при наличии кристаллической затравки. Поэтому также не удавалось аккуратно выращивать кристалл при этих температурах.

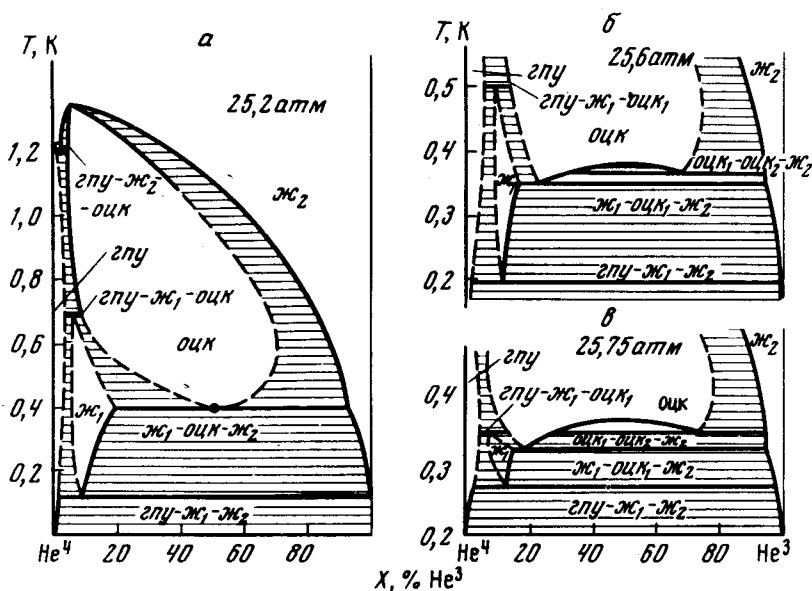


Рис. 3. Фазовые диаграммы кристалл – жидкость  $\text{He}^3 - \text{He}^4$  при разных давлениях. Сплошными линиями даны кривые, по которым есть экспериментальные данные [1–7], пунктиром – предполагаемый ход кривых равновесия. Заштрихованы двухфазные области

Полученные результаты сильно изменяют представление о виде фазовой диаграммы смесей  $\text{He}^3 - \text{He}^4$  в районе  $25 - 28 \text{ атм}$  и  $0,25 - 0,38\text{K}$ , по сравнению с фазовой диаграммой, предложенной в работе [6]. Это наиболее сложный участок диаграммы и возможно с этим связаны трудности при кристаллизации растворов. На рис. 2,б сплошными линиями показаны измеренные линии трехфазного равновесия и указано какие фазы при этом находятся в равновесии.  $\text{Ж}_1$  – жидкость с меньшей концентрацией  $\text{He}^3$ ,  $\text{Ж}_2$  – жидкость с большей концентрацией  $\text{He}^3$ ,  $\text{ОЦК}$  – объемноцентрированная кубическая фаза,  $\text{ОЦК}_1$  – с меньшей концентрацией  $\text{He}^3$ ,  $\text{ОЦК}_2$  – с большей концентрацией  $\text{He}^3$ ,  $\text{ГПУ}$  – гексагональная плотная упаковка. Штриховыми линиями показаны другие линии трехфазного равновесия, построенные на основании данных ра-

боты [6], пунктиром – линия критических точек расслоения твердых растворов [7].

Существенным является установление того факта, что при 0,38К трехфазная линия  $J_1 - ОЦК - J_2$  приходит в критическую точку расслоения твердых растворов [7] и в этой точке расщепляется на  $J_1 - ОЦК_1 - ОЦК_2$  и  $J_1 - ОЦК_2 - J_2$ .

На рис. 3 показано, как меняется при этом вид фазовой диаграммы в координатах температура – концентрация. Излом линии трехфазного равновесия при 0,30К, по-видимому, соответствует четвертой точке  $Q_1$ , что согласуется с утверждением [8], что при рассматриваемых давлениях твердые растворы с концентрацией больше 4%  $He^3$  имеют структуру ОЦК вплоть до кривой расслоения (т. е. переход  $ОЦК - ГПУ$  на кривой расслоения происходит при температуре  $\sim 0,30K$ ). Пересечение же линий  $ГПУ - J_1 - ОЦК_1$  и  $ОЦК_1 - ОЦК_2 - J_2$  (точка С) не является четверной точкой при 0,37К, как утверждалось в работе [6] и на рис. 3, в показан вид фазовой диаграммы, соответствующий совпадению давления и температуры для двух различных трехфазных равновесий. Набор диаграмм, описывающих поведение жидких и твердых смесей  $He^3 - He^4$  в других областях, имеется в работах [1, 6].

Автор благодарен В.П.Пешкову за обсуждение результатов работы.

Институт физических проблем  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
1 июля 1976 г.

### Литература

- [1] С. Le Pair, K. W. Taconis, R. De Bruyn Ouboter, P. Das, E. De Jong. Physica, 31, 6, 764, 1965.
- [2] В. Л. Введенский, В. П. Пешков. Письма в ЖЭТФ, 23, 643, 1976.
- [3] К. Н. Зиновьева, Г. Э. Карстенс. ПТЭ, 2, 249, 1974.
- [4] E. R. Grilly. J. Low Temp. Phys., 4, 615, 1971.
- [5] К. Н. Зиновьева. ЖЭТФ, 44, 1837, 1963.
- [6] P. M. Tedrow, D. M. Lee. Phys. Rev. 181, 399, 1969.
- [7] M. F. Panczyk, R. A. Scribner, J. R. Gonano, E. D. Adams. Phys. Rev. Lett., 21, 594, 1968.
- [8] В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев. ЖЭТФ, 66, 321, 1974.