

Кинетические процессы в твердом гелии с участием примесей и вакансий

(Обзор)

В.А. Майданов, Э.Я. Рудаковский, С.С. Соколов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: maidanov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 7 июля 2016 г., опубликована онлайн 25 ноября 2016 г.

Представлен краткий обзор кинетического поведения примесей и вакансий в твердом гелии, которые согласно предсказанию А.Ф. Андреева и И.М. Лифшица делокализуются и превращаются в своеобразные квазичастицы. Основное внимание уделяется необычным диффузионным процессам в твердых растворах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ при их фазовом расслоении. За счет появления в кристалле механических напряжений при расслоении существенно уменьшается диффузионный поток, и эффективный коэффициент диффузии становится меньше коэффициента когерентной квантовой диффузии. При обратном переходе из расслоившегося раствора в гомогенное состояние наблюдается аномально быстрый массоперенос, который может быть качественно объяснен в рамках модели трехэтапного растворения включений ${}^3\text{He}$. Проведено сравнение экспериментальных данных о кинетике фазового расслоения с диффузионным описанием процесса при учете различия диффузионных процессов снаружи и внутри зародыша новой фазы. Получено хорошее согласие теоретического расчета и экспериментальных результатов. С использованием модели гомогенного зародышеобразования оценена концентрация зародышей. Впервые сделаны оценки коэффициента массовой диффузии во всей области концентраций растворов. Поведение делокализованных вакансий исследовано в твердых растворах ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ вблизи температуры расслоения. Обнаруженные особенности давления в такой системе при многократном циклировании температуры объяснены образованием вакансионных кластеров чистого ${}^4\text{He}$. Хотя сам кристалл не имеет строгой периодичности из-за случайного распределения атомов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ в узлах решетки, в пределах кластера реализуется периодическая структура, и вакансия становится делокализованной.

Подано короткий огляд кінетичної поведінки домішок та вакансій в твердому гелії, які згідно прогнозу А.Ф. Андреева та І.М. Ліфшиця делокалізуються і перетворюються в своїрідні квазічастинки. Основна увага приділяється незвичайним дифузійним процесам у твердих розчинах ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ при їх фазовому розшаруванні. За рахунок появи механічних напруг в кристалі при розшаруванні суттєво зменшується дифузійний потік, і ефективний коефіцієнт дифузії стає менше ніж коефіцієнт когерентної квантової дифузії. При зворотному переході з розшаруваного розчину в гомогенний стан спостерігається аномально швидкий масоперенос, який може бути якісно пояснено в рамках моделі триетапного розчинення включень ${}^3\text{He}$. Проведено порівняння експериментальних даних про кінетику фазового розшарування з дифузійним описом процесу при обліку відмінності дифузійних процесів зовні і всередині зародка нової фази. Отримано хорошу згоду теоретичного розрахунку та експериментальних результатів. З використанням моделі гомогенного зародкоутворення оцінено концентрацію зародків. Вперше зроблено оцінки коефіцієнта масової дифузії у всій області концентрацій розчинів. Поведінку делокалізованих вакансій досліджено в твердих розчинах ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$ поблизу температури розшарування. Виявлені особливості тиску у такій системі при багаторазовому циклуванні температури пояснено утворенням вакансійних кластерів чистого ${}^4\text{He}$. Хоча сам кристал не має суворої періодичності із-за випадкового розподілу атомів ${}^3\text{He}$ і ${}^4\text{He}$ не в вузлах решітки, у межах кластера реалізується періодична структура, і вакансія стає делокалізованою.

PACS: **67.60.–g** Смешанные системы ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$;
67.80.–s Квантовые кристаллы.

Ключевые слова: твердый гелий, фазовые расслоения, модель гомогенного зародышеобразования.

Содержание

1. Введение.....	82
2. Квантовая диффузия примесей ^3He и кинетика фазового расслоения в твердых растворах ^3He - ^4He	82
2.1. Подавление квантовой диффузии при фазовом расслоении растворов.....	83
2.2. Аномально быстрый массоперенос при гомогенизации расслоившегося раствора.....	84
2.3. Диффузионное описание кинетики изотопического фазового расслоения. Массовая диффузия и ее концентрационная зависимость.....	86
3. Кластеры делокализованных вакансий в твердых растворах ^4He в ^3He	88
4. Заключение.....	91
Литература.....	91

1. Введение

В 60-годы прошлого века в криогенной лаборатории Харьковского физико-технического института (ХФТИ) в группе проф. Б.Н. Есельсона проводилась серия экспериментов по исследованию равновесной фазовой диаграммы твердых растворов ^3He - ^4He . Фазовая диаграмма такой системы очень сложна, и для изучения различных фаз обычно используются фазовые переходы, кинетика которых тесно связана с диффузионными процессами. Поскольку в твердом теле коэффициент диффузии очень быстро падает с понижением температуры, то возникает вопрос о том, можно ли за разумное время эксперимента достичь равновесного состояния исследуемых фаз. Эксперимент показывал, что такая ситуация возможна, однако это противоречило законам классической диффузии в твердом теле.

Этой проблемой заинтересовался работавший тогда в ХФТИ И.М. Лифшиц, идеи которого обусловили большой прогресс в области диффузионных явлений в твердом теле. В 1969 г. была опубликована статья И.М. Лифшица и А.Ф. Андреева «Квантовая теория дефектов в кристаллах» [1], где впервые был отмечен принципиально новый характер диффузионных процессов в квантовых кристаллах, что выделяет их среди других твердых тел. Наиболее яркими представителями квантовых кристаллов являются твердый ^3He и твердый ^4He , которые обладают большой энергией нулевых колебаний атомов. В работе [1] был предсказан ряд новых очень интересных проявлений квантовых эффектов в макроскопических свойствах твердого гелия.

В частности, было показано, что из-за большой амплитуды нулевых колебаний атомов сильно возрастает вероятность туннельного обмена между соседними частицами. Это приводит к тому, что при достаточно низких температурах примеси ^3He и вакансии в квантовых кристаллах делокализуются и превращаются в своеобразные квазичастицы (примесоны или вакансионны), способные практически свободно двигаться по кристаллу в пределах своей энергетической зоны. Подвижность таких квазичастиц ограничивается лишь столкновениями друг с другом и с другими частицами или дефектами кристалла. Это приводит к совершенно

необычным для твердого тела зависимостям коэффициента диффузии от температуры и концентрации.

Если движение примесных атомов ^3He в твердом ^4He при достаточно малой их концентрации определяется столкновениями с фонами, то должно наблюдаться необычное диффузионное поведение — коэффициент диффузии должен расти с уменьшением температуры как T^{-9} . При повышении концентрации примесей или понижении температуры определяющим становится взаимодействие примесей между собой, а коэффициент диффузии перестает зависеть от температуры и изменяется обратно пропорционально концентрации. Такие диффузионные процессы получили название квантовой диффузии, а последующие теоретические исследования (см. обзоры [2,3]) подтвердили адекватность основных положений работы [1]. Проведенные параллельно с этим эксперименты (см. обзор [4]) позволили обнаружить все основные закономерности квантовой диффузии.

Таким образом, работа [1] дала мощный импульс для дальнейшего экспериментального и теоретического развития исследований необычных свойств квантовых кристаллов. Настоящая статья является кратким обзором таких исследований, проведенных в последние 10–20 лет, причем основное внимание уделяется квантовой диффузии в твердых растворах ^3He в ^4He особенно в связи с изотопическим фазовым расслоением.

2. Квантовая диффузия примесей ^3He и кинетика фазового расслоения в твердых растворах ^3He - ^4He

Первые экспериментальные подтверждения квантовой диффузии примесей ^3He в твердом ^4He были получены при исследовании однородных твердых растворов ^3He - ^4He с помощью импульсного ядерного магнитного резонанса на ядрах ^3He , что позволяет измерить коэффициент диффузии D с высокой точностью. Измерения концентрационной зависимости величины D были проведены Ричардсом, Поупом и Тафтсом [5] при температуре 0,54 К в интервале концентраций $x = 0,22$ –3% и Григорьевым, Есельсоном, Михеевым и Шульманом [6] в области температур 0,4–1,4 К при концентрации ^3He $x = 0,09$ –2,17%. В итоге концентрационная зависимость коэффициента диффузии $D(x)$ хорошо описывалась вы-

ражением, полученным практически одновременно и независимо друг от друга в работах [7,8] для случая газоподобного поведения примесных возбуждений:

$$D = a^4 J / h \sigma x. \quad (1)$$

где a — расстояние между ближайшими соседями, J — обменный интеграл, h — постоянная Планка, σ — сечение рассеяния примесей [9,10]. Как и ожидалось, коэффициент диффузии был обратно пропорционален концентрации и практически не зависел от температуры.

Другая принципиальная особенность квантовой диффузии была обнаружена в области более низких концентраций примесей, когда становится существенным рассеяние примесей на фононах [11,12]. При таких условиях коэффициент диффузии растет с понижением температуры по закону T^{-9} , предсказанному в [1]:

$$D \sim \frac{a_n^2 \Delta^2}{h \Theta} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^9, \quad (2)$$

где Δ — ширина зоны примесона, Θ — температура Дебая. Полученные концентрационная и температурная зависимости коэффициента диффузии явились однозначным доказательством процессов квантовой диффузии.

2.1. Подавление квантовой диффузии при фазовом расслоении растворов

Следующий важный шаг в исследовании квантовой диффузии был сделан в конце 90-х годов в связи с изучением кинетики фазового расслоения твердых растворов ^3He - ^4He [13,14]. В отличие от диффузионных процессов в однородных растворах, в случае фазового расслоения возникает ряд новых факторов, влияющих на коэффициент квантовой диффузии. В процессе расслоения слабых растворов ^3He в ^4He образуется концентрированная фаза с молярным объемом, заметно большим, чем в исходном растворе. Это приводит к появлению механических напряжений в кристалле, и диффузия происходит в поле упругих сил. Кроме того, при фазовом расслоении диффузионные процессы проходят при наличии градиента концентрации.

Для выяснения новых особенностей диффузионных процессов при фазовом расслоении изучалась кинетика фазового перехода с помощью прецизионных измерений давления при постоянном объеме. Расслоение растворов изотопов гелия является фазовым переходом первого рода, при котором испытывают скачки первые производные термодинамического потенциала, такие как объем и давление. Если процесс расслоения происходит при постоянном объеме, то возникающий скачок давления ΔP может быть использован для однозначного определения концентрации раствора [14]. По оценкам связь между ΔP и соответствующим изменением концентрации Δx выражается соотношением

$|\Delta P| (\text{Па}) \approx 10^6 |\Delta x|$. Отсюда следует, что такой метод обладает высокой чувствительностью, к тому же следует добавить наличие разработанных надежных конструкций прецизионных датчиков давления для милликельвиновой области температур. Подчеркнем, что, как будет показано в разд. 2,3, методика прецизионного измерения давления позволяет «следить» и за диффузией атомов ^4He , у которых нет ядерного спина, и поэтому метод ядерного магнитного резонанса не применим.

Фазовое расслоение включает два идущих одновременно процесса — возникновение устойчивых зародышей новой фазы, а также рост этих зародышей и превращения в ОЦК включения за счет транспорта атомов ^3He из ГПУ матрицы раствора. Эксперименты проводились ниже температуры фазового расслоения, поэтому количество зародышей оставалось постоянным, и в процессе охлаждения двухфазной системы изучалась лишь кинетика роста твердых включений ^3He . Как показали эксперименты, при охлаждении двухфазного кристалла на величину ΔT наблюдался рост давления, который хорошо описывался экспоненциальной зависимостью от времени:

$$P(t) = P_f - (P_f - P_i) \exp(-t/\tau), \quad (3)$$

где P_i и P_f — начальное и конечное давления в образце, τ — характеристическое время, определяющее кинетику расслоения. Используемая методика получения высококачественных кристаллов с помощью термоциклирования раствора в области расслоения позволила получать хорошо воспроизводимые значения постоянной времени τ .

Полученная температурная зависимость τ оказалась немонокотной с минимумом в области 100 мК. Такое поведение естественно связать с особенностями диффузионного процесса при таких условиях, т.е. установить связь τ с некоторым эффективным коэффициентом диффузии D_{eff} . Для этого в работе [14] была использована простая модель, рассматривающая включения новой фазы как сферы одинакового радиуса, равномерно расположенные в кристалле. Из решения соответствующей диффузионной задачи было получено, что

$$D_{\text{eff}} = (\lambda^2 \tau)^{-1}, \quad (4)$$

где λ — параметр, определяющий решение диффузионного уравнения. В результате проведенного анализа были получены температурные зависимости D_{eff} для двух образцов с разными молярными объемами, представленные на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке приведены средние значения коэффициента когерентной квантовой диффузии D_q , полученные из ЯМР измерений в однородных растворах. Как видно на рис. 1, значения D_{eff} и D_q близки друг к другу лишь при

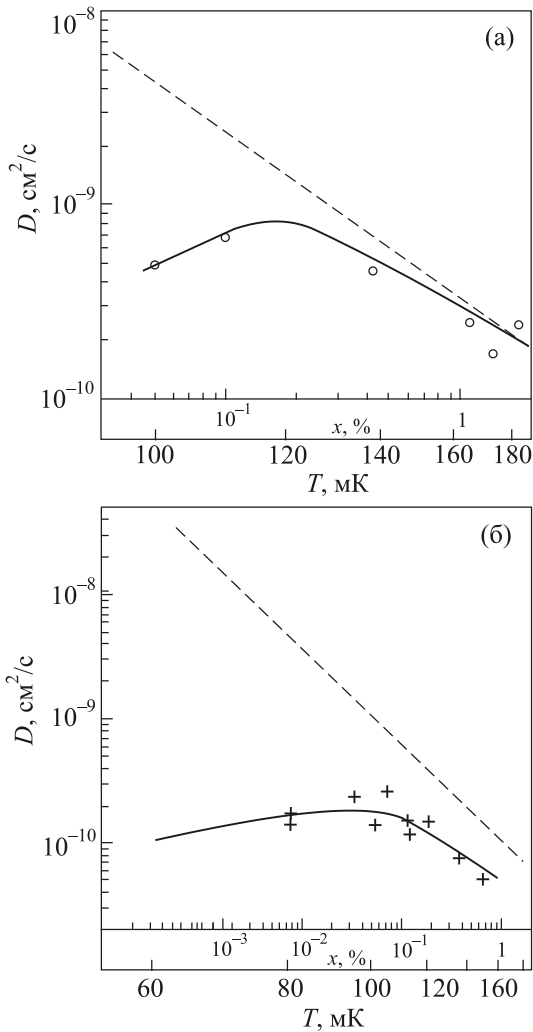


Рис. 1. Температурная (концентрационная) зависимость эффективного коэффициента диффузии (сплошные линии, проведенные по экспериментальным точкам, соответствующим измеренным значениям постоянной времени). Пунктирные линии — среднее значение коэффициента квантовой диффузии при тех же условиях, молярный объем 20,54 см³/моль (а), молярный объем 20,27 см³/моль [12] (б).

больших концентрациях (температурах). При более низких температурах (концентрациях) D_{eff} намного меньше D_q . Кроме того, зависимость $D_{\text{eff}}(T)$ становится немонотонной, достигая максимума.

Качественно наблюдаемый эффект можно объяснить влиянием на диффузионный процесс упругих полей, возникающих в кристалле при образовании новой фазы с большим молярным объемом. При наличии градиента упругого потенциала ∇U диффузионный поток j записывается в виде

$$j = -\frac{Dx}{v} \left(\frac{\nabla x}{x} + \frac{\nabla U}{kT} \right), \quad (5)$$

где v — атомный объем, а ∇x — градиент концентрации. Поскольку градиент ∇U возникает как следствие

градиента концентрации ∇x , то, согласно принципу Ле Шателье, величины ∇U и ∇x , входящие в (5), имеют противоположные знаки. Поскольку первый и второй члены в скобках сравнимы по абсолютной величине, то диффузионный поток в случае фазового расслоения может существенно уменьшиться, и эффективный коэффициент диффузии может стать гораздо меньше коэффициента квантовой диффузии.

2.2. Аномально быстрый массоперенос при гомогенизации расслоившегося раствора

Новая неожиданная особенность диффузионного процесса была обнаружена, когда расслоившийся двухфазный твердый раствор ³He–⁴He оказалось возможным путем нагрева переводить в однородное состояние. Первые такие эксперименты [13] показали сильную асимметрию процессов расслоения и гомогенизации. Переход раствора в гомогенное состояние связан с растворением включений ОЦК фазы, что происходит вследствие процессов переноса.

Для регистрации процесса гомогенизации использовалась методика прецизионного измерения давления кристалла так же, как и в случае расслоения [13]. На рис. 2 приведена типичная временная зависимость изменения давления образца при обоих фазовых переходах — расслоении и гомогенизации для одного из образцов с молярным объемом 20,266 см³/моль. При этом охлаждение проводилось от температуры $T_i = 225$ до $T_f = 105$ мК, а последующий отогрев — от температу-

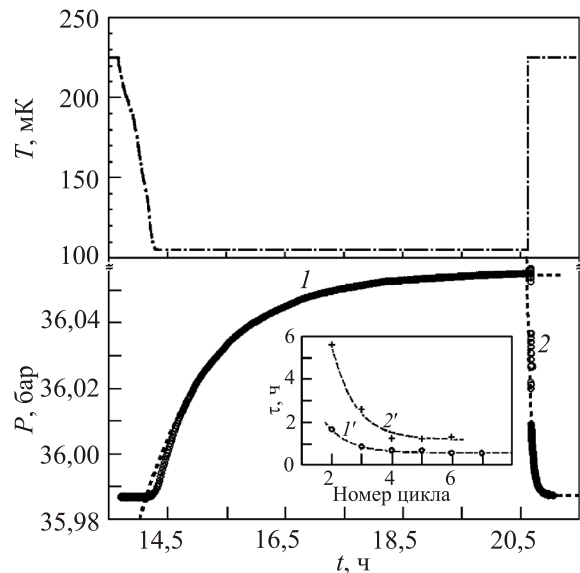


Рис. 2. Изменение температуры и соответствующее изменение давления в процессе фазового расслоения при охлаждении раствора (кривая 1) и последующей гомогенизации при отогреве (кривая 2). На вставке — зависимость постоянной времени расслоения от номера цикла охлаждения–отогрев. Кривая 1 — молярный объем 20,266 см³/моль; кривая 2 — молярный объем 20,435 см³/моль [13].

ры T_f до T_i . Анализ данных показал, что рост давления в процессе фазового расслоения (кривая 1) может быть описан экспоненциальной зависимостью (3) с постоянной времени $\tau = 1,2$ ч. Пунктир на рис. 2 соответствует аппроксимации по этой формуле. При этом было обнаружено, что величина τ уменьшается при термоциклировании образца, что показано на вставке на рис. 2, а начиная примерно с третьего цикла величина τ перестает изменяться. Приведенные данные относятся к четвертому циклу охлаждения и отогрева.

Как видно на рис. 2, кинетика гомогенизации резко отличается от кинетики фазового расслоения. Полученное изменение давления в процессе гомогенизации удалось аппроксимировать единой экспоненциальной зависимостью лишь при небольшом повышении температуры. При нагреве, превышающем 100 мК, наблюдались два существенно различных участка — практически вертикальный (соответствующий интервал времени не превышает времени установления теплового равновесия) и приблизительно экспоненциальный участок, характеризующийся постоянной времени τ_{eff} .

Обнаруженные эффекты можно качественно объяснить в рамках модели, предполагающей, что процесс растворения включений ^3He при нагреве состоит из нескольких этапов [14]. Как было отмечено в предыдущем разделе, под влиянием упругих полей из-за различия молярных объемов включений ^3He и матрицы квантовая диффузия вблизи границы включения значительно подавлена. В таких условиях быстрый массоперенос возможен только в результате ликвидации напряженного слоя вблизи включения, где градиент упругого потенциала максимален. В рамках предложенной модели этот процесс реализуется на первой стадии растворения включений, когда в результате повышения температуры и увеличения равновесной концентрации ^4He происходит насыщение включений ^3He атомами ^4He (рис. 3(а)). По оценкам, диффузионное проникновение атомов ^4He внутрь включения, происходящее путем хаотических туннельных перекоков, занимает время $\sim 0,1$ с.

Покидая напряженный слой, атомы ^4He фактически разрушают его и открывают возможность для свободного движения примесей ^3He , что определяет вторую стадию процесса (рис. 3(б)). На этой стадии происходит выход атомов ^3He из включения, что можно рассматривать аналогично испарению жидкости. Наблюдается быстрый недиффузионный перенос примесных атомов, при этом скорость движения примесей, согласно оценкам [2], может достигать $\sim 0,1$ см/с. После этой стадии вокруг включения образуется шаровой слой, обогащенный ^3He . Дальнейшее выравнивание концентрации должно происходить диффузионным путем (рис. 3(в)).

Проведенные эксперименты были затем дополнены исследованием процесса гомогенизации растворов с

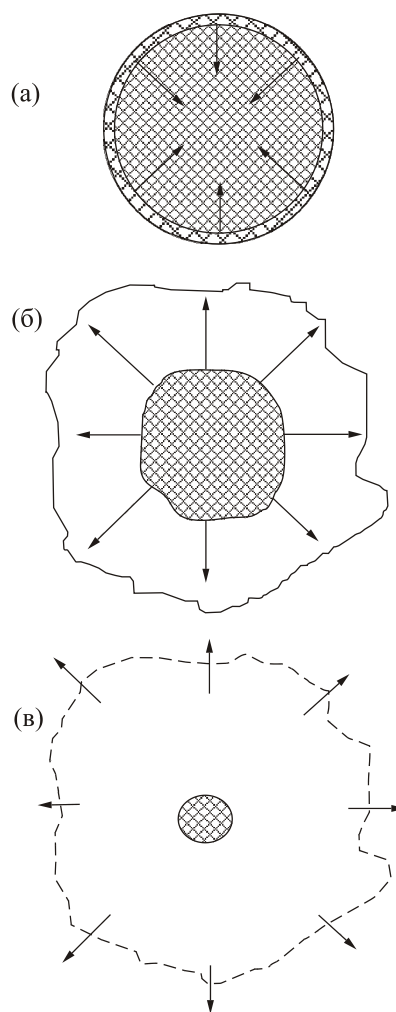


Рис. 3. Схема трехступенчатой модели растворения включений ^3He в процессе гомогенизации (пояснения в тексте).

разной исходной концентрацией: 2% и 30% ^3He в ^4He , а также 2% ^4He в ^3He [15]. Было установлено, что во всех случаях скорость начального этапа гомогенизации примерно в 500 раз превышает скорость фазового расслоения. Что же касается кинетики расслоения и последующей гомогенизации, то она оказалась качественно одинаковой для всех исследованных концентраций, а различие носило лишь количественный характер.

Отметим, что в слабых растворах ^4He в ^3He , в отличие от растворов ^3He в ^4He , когерентное движение примесей, характерное для квантовой диффузии, невозможно из-за отсутствия идеальной периодичности кристалла за счет случайной ориентации ядерных спинов ^3He . В этом случае перенос вещества осуществляется путем хаотического туннелирования. Увеличение концентрации примесей в обоих случаях ослабляет диффузионное движение из-за сбоя энергетических уровней примесей в разных узлах решетки под влиянием взаимодействия примесей друг с другом. Когда этот сбой превышает ширину энергетической зоны примесей,

туннелирование оказывается невозможным, что приводит к локализации примесей [16,17] и резкому уменьшению коэффициента диффузии вплоть до значений, соответствующих вкладу спиновой дипольной диффузии [18].

Критическая концентрация, при которой должна наступить локализация примесей в растворах ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ составляет менее 10% ${}^3\text{He}$. Можно было бы ожидать, что в более концентрированных растворах диффузионный массоперенос должен быть фактически подавлен. Однако проведенные эксперименты [15] свидетельствуют о том, что и в концентрированных растворах в условиях фазового расслоения наблюдается достаточно интенсивный массоперенос. Более того, когда образцы, полученные при больших пересыщениях, гомогенизировались при максимальных скоростях нагрева, время первого этапа растворения включений уменьшалось до неизмеряемых в условиях данного эксперимента величин. Возможно, этот факт свидетельствует о новом неизвестном механизме массопереноса.

2.3. Диффузионное описание кинетики изотопического фазового расслоения. Массовая диффузия и ее концентрационная зависимость

Как было отмечено в разд. 2.1, диффузионные процессы, происходящие при фазовом расслоении твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$, отличаются рядом интересных характерных особенностей. Подчеркнем, что методика экспериментального исследования коэффициента диффузии и механизмов массопереноса сильно зависит от концентрации раствора. В слабых растворах ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$, когда при расслоении образуются включения, богатые ${}^3\text{He}$, этот круг вопросов изучается с помощью ЯМР экспериментов на ядрах ${}^3\text{He}$, а скорость массопереноса определяется когерентной квантовой диффузией. В твердых растворах ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$, когда при расслоении образуются включения ${}^4\text{He}$, имеющего нулевой спин, метод ЯМР не применим. В этом случае количественная информация была получена методом прецизионного измерения давления. Этот же метод был использован для изучения диффузионных процессов и концентрированных растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$, где ситуация является более сложной. Как было отмечено выше (разд. 2.2), в таких растворах механизм когерентного туннельного переноса вещества тормозится, и коэффициент диффузии сильно падает.

Для выяснения сложного характера диффузионных процессов при расслоении концентрированных растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ необходимо решение диффузионной задачи, соответствующей условиям эксперимента. Такая задача была решена в работе [19] с учетом различия диффузионных процессов внутри зародыша новой фазы и вне его.

Естественным приближением при теоретическом рассмотрении кинетики расслоения твердых растворов является сферически симметричное континуальное

приближение, когда включения новой фазы считаются сферическими с радиусом R_1 . Объем образца удобно разбить на отдельные ячейки (эквивалентные сферы радиуса R_2), при этом в центре каждой ячейки растет включение новой фазы. В таком приближении диффузионное уравнение зависит только от радиальной координаты. Причем, поскольку размер включения сильно изменяется в процессе фазового расслоения, граничные условия к диффузионному уравнению должны ставиться на поверхности, положение которой является функцией времени. Данное обстоятельство сильно усложняет проблему, поскольку оказываются непригодными стандартные методы решения диффузионной задачи, основанные на разделении переменных при постановке граничных условий на фиксированной поверхности. Далее, так как объем образующейся фазы может оказаться сопоставимым с объемом матрицы и так как коэффициенты диффузии для соседствующих фаз отличаются, необходимо, вообще говоря, совместно решать уравнения, описывающие диффузию как в матрице, так и в зародыше новой фазы.

Рассмотрим процесс, схема которого представлена на фазовой диаграмме на рис. 4. Раствор охлаждают из гомогенной области (выше сплошной линии) до температуры T_1 , что соответствует скачку температуры $\Delta T_1 = T_s - T_1$ относительно температуры T_s расслоения раствора. После достижения равновесия в дальнейшем охлаждение осуществляют небольшими ступеньками с $\Delta T_{\text{step}} < \Delta T_1$, что обеспечивает отсутствие образования зародышей новой фазы на таких «маленьких» ступеньках. Считаем, что равновесная концентрация во включениях новой фазы не изменяется в процессе роста, тогда как при последующих охлаждениях частично расслоившегося раствора необходимо учесть диффузию и снаружи, и внутри включения.

Обычно при исследовании кинетики фазового расслоения растворов используется охлаждение в область

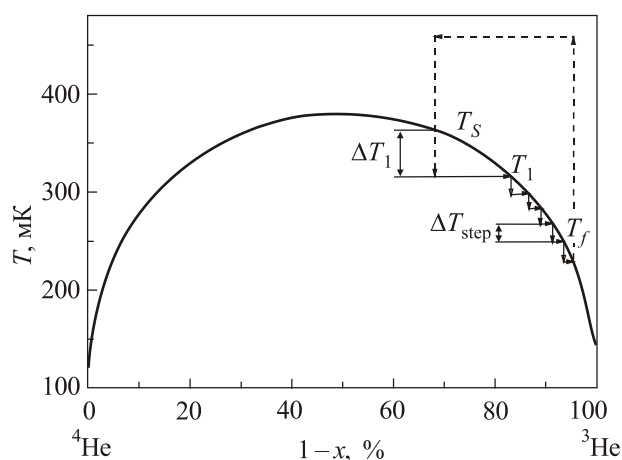


Рис. 4. Фазовая диаграмма твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ и схематическое представление рассматриваемого процесса.

расслоения небольшими ступеньками. В рассматриваемой модели предполагается, что при первой ступени охлаждения из однородного исходного раствора в область расслоения рождаются зародыши с концентрацией, соответствующей термодинамическому равновесию. Для последующих ступенек концентрация зародышей не изменяется, происходит лишь их диффузионный рост.

Будем считать, что объем образца разделен на отдельные ячейки — эквивалентные сферы радиуса R_2 , радиус сферического центра новой фазы $R_1(t)$ есть функция времени. Если ввести следующие безразмерные переменные:

$$\rho = \frac{r}{R_2}; \quad \tau^{\text{out}} = \frac{tD^{\text{out}}}{R_2^2} \equiv \tau; \quad \tau^{\text{in}} = \frac{tD^{\text{in}}}{R_2^2} \equiv a\tau, \quad (6)$$

где r — текущая координата, $a = D^{\text{in}}/D^{\text{out}}$ — отношение коэффициентов диффузии внутри и снаружи включения новой фазы, то поле концентраций во внутренней ($j = \text{in}$) и наружной ($j = \text{out}$) областях описывается уравнениями

$$\frac{\partial x^j}{\partial \tau^j} = \frac{\partial^2 x^j}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial x^j}{\partial \rho}. \quad (7)$$

Имеются следующие граничные условия к уравнениям (7). В наружной области концентрация в начальный момент времени $\tau = 0$ есть $x^{\text{out}}(\rho, 0) = x_i^{\text{out}}$, совпадая с равновесной концентрацией на i -ступеньке охлаждения. Считая, что суммарный диффузионный поток через поверхность эквивалентной сферы отсутствует, получаем условие $\partial x^{\text{out}}/\partial \rho = 0$ при $\rho = 1$. На внешней поверхности растущего центра концентрация соответствует участку фазовой диаграммы, соответствующему данному пересыщению, т.е.

$$x^{\text{out}}[\rho_1(\tau), \tau] = x_{pd}^{\text{out}}; \quad \rho_1(\tau) = R_1(\tau)/R_2. \quad (8)$$

Аналогичные условия во внутренней области имеют вид

$$x^{\text{in}}(\rho, 0) = x_i^{\text{in}}; \quad x^{\text{in}}[\rho_1(\tau), \tau] = x_{pd}^{\text{in}}. \quad (9)$$

Уравнения (7) следует дополнить уравнением массового баланса на границе включения новой фазы:

$$\left(x_{pd}^{\text{in}} - x_{pd}^{\text{out}}\right) \frac{d\rho_1(\tau)}{d\tau} = \left. \frac{\partial x^{\text{out}}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_1(\tau)} + a \left. \frac{\partial x^{\text{in}}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_1(\tau)}. \quad (10)$$

Аналитическое решение системы уравнений (7) и (10), удовлетворяющее граничным условиям (8) и (9), приведено в [19]. С его помощью и с использованием численных расчетов можно определить временную зависимость концентраций и безразмерного радиуса включения $\rho_1(\tau)$.

Поскольку экспериментально кинетика расслоения изучается методом прецизионного измерения давления, то для сопоставления теоретических результатов с данными эксперимента следует перейти от функций, описывающих концентрации, к функциям, описывающим изменение давления P в зависимости от времени. Такой переход основан на представлении избыточного давления в виде функции избыточно молярного объема, который, в свою очередь, в рамках теории регулярных растворов определяется начальной x_i и конечной x_f концентрациями при расслоении [20]. В результате для избыточного давления получается

$$\Delta P = \frac{0,364}{\beta_T V} \left[x_i(1-x_i) - x_f(1-x_f) \right], \quad (11)$$

где β_T и V — соответственно сжимаемость и молярный объем раствора. Временную эволюцию избыточного давления получают в предположении, что (11) остается справедливым и в ходе расслоения, если в качестве концентраций брать их средние значения, зависящие от времени.

Интересно сравнить рассчитанное выражение для Δp с экспериментальными данными [21]. В этой работе «ступенчатое» расслоение детально было исследовано в случае слабых растворов ^4He в ^3He . На рис. 5 представлены экспериментальные данные для первого, так называемого «большого» охлаждения в область расслоения раствора в виде их аппроксимации зависимостью $\Delta P \sim \exp(t/t_0)$ (жирная линия) и результаты последовательно численного расчета (сплошная тонкая линия). Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных во всем временном интервале. Кроме того, на рис. 5 пунктирной линией показаны результаты «полуаналитического» расчета по формулам [22], которые демонстрируют ограниченность этого метода для достаточно большого времени по

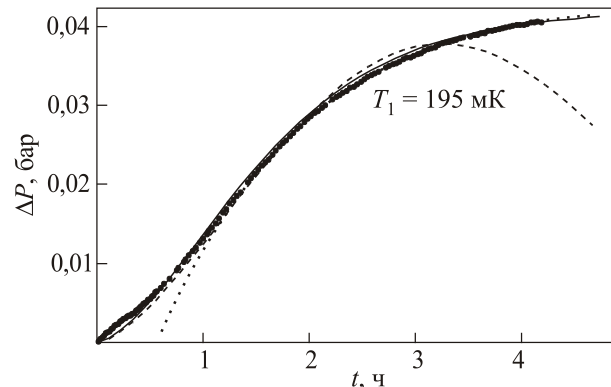


Рис. 5. Зависимость изменения давления от времени для первого «большого» охлаждения. Сплошная линия — численный расчет, пунктир — полуаналитическое решение, точки — аппроксимация экспериментальных данных экспоненциальной зависимостью.

сравнению с полностью численными вычислениями. Совпадение теоретической и экспериментальной зависимостей ΔP позволяет надежно определить значения τ по экспериментальным данным, полученным за небольшой промежуток времени в начале эксперимента.

Отметим, что такое же хорошее согласие экспериментальных данных с расчетом имеется и для последующих ступенек охлаждения.

Другой важной проблемой является оценка радиуса эквивалентной сферы R_2 . Эту величину можно определить из соотношения $R_2 = (a_{ia}/N_m)^{1/3}$, где a_{ia} — среднее межатомное расстояние, а N_m — концентрация зародышей. Таким образом, для оценки R_2 необходимо задаться значением N_m .

Оценка N_m в предположении гомогенного зародышеобразования [13,22] в диапазоне концентраций ^3He $x_i = 34,0\text{--}61,3\%$ составляет $3,4 \cdot 10^{-10} < N_m < 4,7 \cdot 10^{-8}$. Соответствующие значения радиуса эквивалентной сферы при этом изменяются от $R_2 = 2,2 \cdot 10^{-6}$ см для $x_i = 34,0\%$ до $R_2 = 6,6 \cdot 10^{-6}$ см при $x_i = 89,9\%$ [24].

Будучи важными сами по себе, эти оценки приобретают особое значение, позволяя оценить значение коэффициента диффузии вне зародыша новой фазы как $D^{\text{out}} = R_2^2/\Delta t$. Полученная таким образом зависимость коэффициента диффузии в зависимости от концентрации x_i показана на рис. 6.

Следует подчеркнуть, что поскольку атом ^4He в отличие от атома ^3He не имеет спина, информация о его движении в матрице ^3He может быть получена только из косвенных соображений, в отличие от движения атома ^3He в матрице ^4He , которое в случае не слишком больших x_i надежно изучается с помощью ЯМР.

Изложенный здесь эффективный косвенный метод, основанный на прецизионном измерении давления ΔP [24], позволил впервые установить диапазон коэффициента диффузии ^4He в ^3He . В условиях фазового расслоения идет реальный массоперенос и для концентрированных растворов коэффициент массовой диффузии

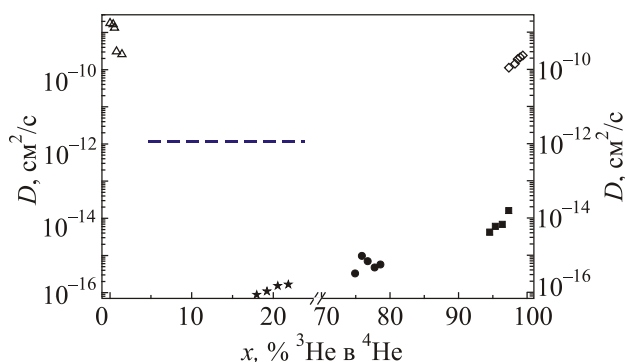


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии ^3He в ^4He (слева от разрыва по оси абсцисс) и ^4He в ^3He (справа от разрыва) [24]. Пунктирная линия обозначает нижний уровень спиновой диффузии, которая может быть определена методом ЯМР.

намного ниже коэффициента спиновой диффузии, измеренного в работе [25]. При повышении концентрации ^3He выше 7%, в однородных растворах имеется самолокализация примесных возбуждений [26], что приводит к резкому падению коэффициента спиновой диффузии. В то же время фазовые переходы расслоения происходят во всем диапазоне концентраций ^3He , сопровождаясь диффузионными процессами, обуславливаемыми массопереносом. По-видимому, решающую роль здесь играет градиент концентрации, возникающий при фазовом расслоении, который «снимает» самолокализацию примесных возбуждений.

Таким образом, проведенные эксперименты и их анализ [24] позволили впервые получить сведения о массовой диффузии в растворах $^3\text{He}\text{--}^4\text{He}$ в условиях фазового расслоения, когда в системе имеется градиент концентрации.

3. Кластеры делокализованных вакансий в твердых растворах ^4He в ^3He

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 [1]. В отсутствие строгой периодичности вакансии оказывается локализованной, причем из энергетических соображений существует тенденция к образованию вокруг нее кластера с периодической структурой.

Андреевым [27] было показано, что в кристаллах ^3He , где периодичность нарушается за счет хаотической ориентации спинов ядер при температурах выше температуры ядерного упорядочения, вокруг вакансии может образоваться ферромагнитный кластер, т.е. совокупность атомов с одинаковым направлением спинов ядер. Однако попытки экспериментального обнаружения эффектов, обусловленных образованием таких кластеров, не привели пока к однозначным результатам [28,29].

Несколько позднее Пушкаров [30] обратил внимание на то, что аналогичная ситуация возможна и в твердых растворах $^3\text{He}\text{--}^4\text{He}$, где периодичность нарушается за счет случайно распределенных в узлах решетки атомов ^3He и ^4He . В этом случае вокруг вакансии выгодно образование кластера, состоящего только из атомов ^4He , и в пределах кластера вакансии делокализуется (рис. 7).

Экспериментальное проявление вакансионных кластеров в твердых растворах ^4He в ^3He было зарегистрировано с помощью прецизионного измерения давления в работах [31,32], где впервые изучалась кинетика фазового расслоения в таких системах. Были обнаружены необычные особенности давления в расслоившемся слабом растворе ^4He в ^3He при многократном циклировании температуры в пределах области расслоения. Полученные результаты объяснены в рамках

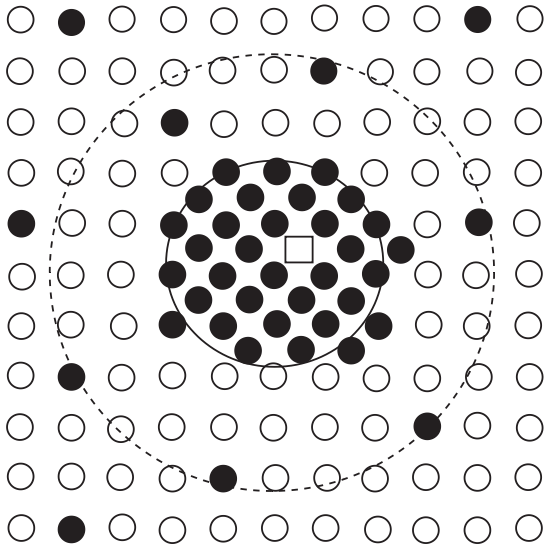


Рис. 7. Модель вакансионного кластера: вакансия (\square), атомы ^3He (\circ), атомы ^4He (\bullet). Сплошная линия — граница кластера радиусом r , пунктирная линия — граница области радиусом R , приходящейся на вакансию.

гипотезы Андреева и Пушкарлова об образовании вокруг вакансий в кристалле, не имеющем идеальной периодичности, кластеров с периодической структурой.

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 ($V_m = 23,99 \text{ см}^3/\text{моль}$, $x_0 = 2,2\%$ ^4He) и ($V_m = 23,90 \text{ см}^3/\text{моль}$, $x_0 = 2,8\%$ ^4He). Образцы были получены при кристаллизации исходного раствора с концентрацией ^4He в газовой фазе около 2%. Температуры расслоения для этих образцов составляли соответственно $T_{s1} = 198 \text{ мК}$ и $T_{s2} = 210 \text{ мК}$. При этом значения температур расслоения, рассчитанные для таких концентраций по формуле Эдвардса и Балибара [33], в пределах погрешности совпали с найденными экспериментально. 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.

Ранее в экспериментах со слабыми растворами ^3He в ^4He [14] было установлено, что для получения воспроизводимых результатов исследуемые образцы следует подвергать термоциклированию в пределах области расслоения (обычно между 0,1 и 0,2 К). В результате, начиная со второго цикла, давление системы стабилизировалось, а время фазового расслоения становилось постоянным. При этом амплитуда изменения давления при фазовом расслоении (гомогенизации) оставалась практически неизменной.

Совсем иной характер изменения давления наблюдается в данных экспериментах для слабого раствора

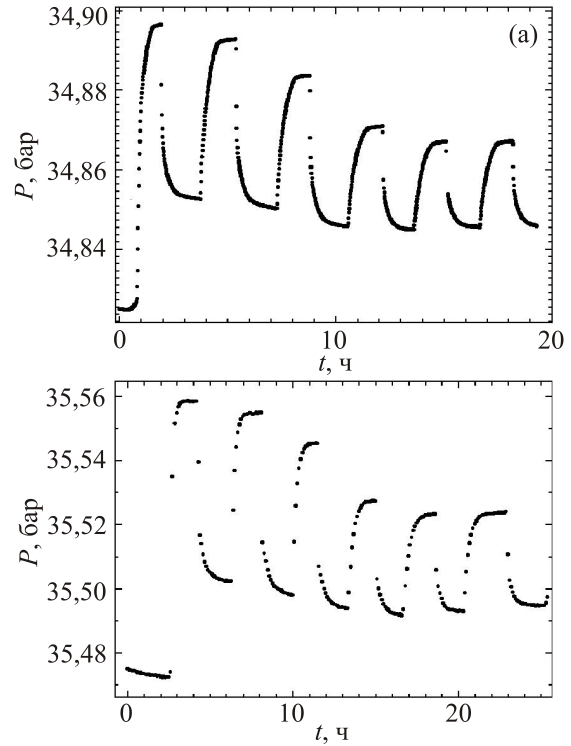


Рис. 8. Поведение давления в расслоившихся твердых растворах ^4He в ^3He при циклировании температуры в пределах области расслоения от $T_i = 110 \text{ мК}$: раствор 2,2% ^4He в ^3He ; $V_m = 23,99 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_f = 190 \text{ мК}$ (твердые включения ^4He) (а); раствор 2,8% ^4He в ^3He ; $V_m = 23,90 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_f = 204 \text{ мК}$ (твердые включения ^4He) (б).

^4He в ^3He (рис. 8(а), (б)). Наиболее характерной особенностью является существенное понижение амплитуды изменения давления в первых циклах и стабилизация 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 качественно объяснить в рамках следующей картины. В результате первого охлаждения из области однородного раствора происходит обычный распад с образованием некоторого числа включений концентрированного ^4He . Последующий нагрев приводит к быстрому растворению этих включений, сопровождающемуся довольно резким понижением давления. Понижение давления в процессе нагрева способствует образованию неравновесных вакансий прежде всего в области границ включений. Вокруг образованных вакансий в соответствии с моделью Пушкарлова [30] возникают кластеры чистого ^4He , и такое образование оказывается довольно малоподвижным и достаточно стабильным.

Для проведения количественного рассмотрения была проведена серия экспериментов по измерению давления при ступенчатом изменении температуры непосредственно после циклирования, представленного на рис. 8. Типичные результаты приведены на рис. 9 для ступенчатого охлаждения до ~ 100 мК и последующего ступенчатого отогрева до ~ 300 мК. Подчеркнем, что, как видно на рис. 9, при отогреве образца из области фазового расслоения давление, соответствующее однородному раствору, достигается только при температуре, значительно превышающей температуру фазового расслоения (почти на 70 мК). Это свидетельствует об устойчивости образованных вакансионных кластеров, исчезновение которых обусловлено либо уходом вакансий, либо приближением их радиуса к межатомному расстоянию. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 9, позволили найти температурную зависимость изменения давления ΔP в процессе образования и роста вакансионных кластеров.

Термодинамический анализ фазового расслоения твердых растворов ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ был проведен Маллином [34] в рамках модели регулярных растворов. С учетом того, что вакансии вносят независимый вклад в давление

$$P_v = \frac{\Delta V_v}{V_m \beta} = \frac{x_v}{\beta} \quad (12)$$

было получено следующее выражение для непосредственно измеряемого изменения давления:

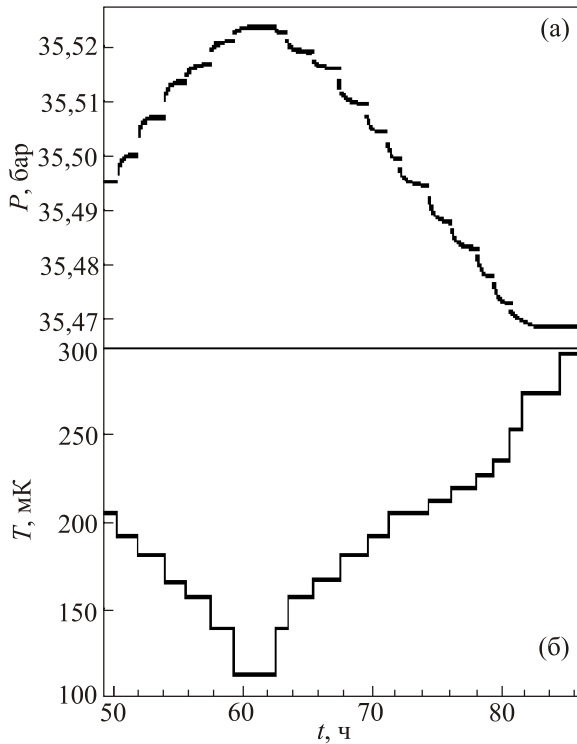


Рис. 9. Зависимость давления (а) и температуры (б) от времени (при ступенчатом изменении температуры). Температура фазового расслоения 210 мК, молярный объем $23,90 \text{ см}^3/\text{моль}$.

$$\frac{P(T) - P_0}{\Delta P_0} = \frac{x_v}{x_0} \left(\frac{V_m}{0,4} + \frac{4\pi r^3 N_A}{3 V_m} \right) \approx \frac{x_v}{x_0} (60 + 5,9R^3), \quad (13)$$

где x_v — концентрация вакансий, β — сжимаемость раствора, P_0 и x_0 — давление и концентрация в однородном растворе, $P(T)$ — измеряемое давление при данной температуре, N_A — число Авогадро, r — радиус кластера, R — радиус области, приходящейся на одну вакансию (см. рис. 7). Оценки в правой части формулы (13) сделаны для молярного объема $V_m = 24 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Для проведения адекватного сравнения с экспериментом необходимо прежде всего уточнить уравнение для нахождения радиуса кластера. Формула для радиуса в [30] была получена путем минимизации выражения для свободной энергии, включающего только энтропийный вклад. Оценки показали, что сравнимый вклад дает также и учет изменения энергии ${}^4\text{He}$ при переходе в кластер. (На возможность существенной роли этой составляющей обратил наше внимание А.Ф. Андреев.) Расчет разности энергии ${}^4\text{He}$ в растворе и чистом веществе был проведен Маллином [34], который нашел соответствующий вклад в свободную энергию для слабых растворов ${}^4\text{He}$ в ${}^3\text{He}$. Расчеты [34] 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. Дополнительный вклад в свободную энергию может вносить также и поверхностное натяжение σ на границе кластера и матрицы. В результате уравнение, определяющее радиус кластера, имеет вид

$$-\frac{\pi\Delta}{R^3} + 2(Tx|\ln x - 1| + 0,86x - 0,026)R^2 + 4\frac{a^2}{k}\sigma R = 0, \quad (14)$$

где Δ — ширина энергетической зоны вакансионных возбуждений, k — постоянная Больцмана. Отрицательный знак последнего слагаемого во втором члене обусловлен энергетической выгодностью ГПУ структуры.

Уравнения (13) и (14) позволяют провести сравнение с экспериментом. Оптимизация расчетных и экспериментальных данных для образца I при использовании $\Delta = 4 \text{ К}$ [27] дала следующие значения параметров $x_v \approx 4 \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$, $\sigma \approx 3,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ эрг/см}^2$ (указанные ошибки соответствуют возрастанию среднеквадратичного отклонения в 2 раза). Радиус кластера, рассчитанный по этим параметрам, изменяется от $3,0 a$ до $3,6 a$.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных представлено на рис. 10, 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 использо-

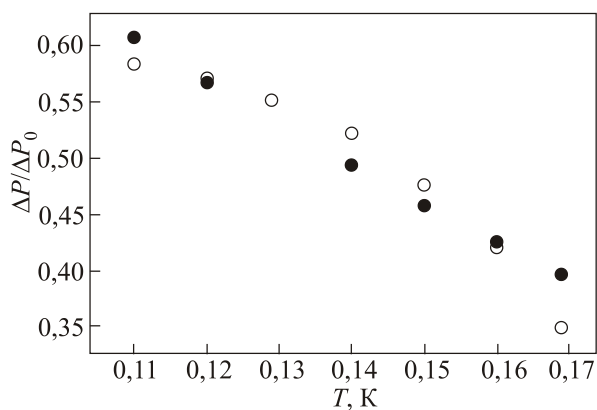


Рис. 10. Сравнение экспериментальных данных (○) о температурной зависимости изменения давления с расчетом (●) для образца I — $V_m = 23,99 \text{ см}^3/\text{моль}$, $T_f = 190 \text{ мК}$.

ванного условия $x_v = \text{const}$. 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 $\sigma \approx 2,8 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ эрг/см}^2$. Среднеквадратичное отклонение расчетных данных от эксперимента оказалось при этом приблизительно в 2 раза больше, что можно связать с возрастанием упоминавшегося выше вклада высокотемпературных данных.

4. Заключение

Необычное поведение примесей и вакансий в кристаллах гелия, предсказанное А.Ф. Андреевым и И.М. Лифшицем, продолжает привлекать внимание как предмет поиска и исследования новых особенностей этих интересных квантовых объектов. В данном обзоре представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований твердых растворов ^3He – ^4He в условиях, когда существенное влияние на свойства примесей и вакансий оказывает фазовое расслоение в этой системе.

С помощью методики прецизионного измерения давления при постоянном объеме были обнаружены новые особенности в кинетическом поведении примесных возбуждений — заметное ограничение квантовой диффузии за счет напряжений, возникающих при расслоении, а также аномально быстрый перенос вещества при обратном переходе системы в однородное состояние. Сложный характер диффузионных процессов в концентрированных растворах ^3He – ^4He был изучен при сопоставлении экспериментальных данных с решением соответствующей диффузионной задачи. Такой подход позволил построить картину эволюции диффузионных процессов в твердых растворах по мере роста концентрации примеси. В будущем полученные данные целесообразно дополнить прямыми измерениями коэффициента массовой диффузии.

Что касается квантового поведения вакансий в твердом гелии, то в настоящее время эта проблема изучена менее подробно, чем кинетика примесонов. В связи с отсутствием методов непосредственного изучения движения вакансий сведения об их поведении получают с использованием косвенных методов. Так, в твердых растворах ^4He в ^3He по аномальному поведению давления в области расслоения был сделан вывод об образовании специфичных кластеров чистого ^4He вокруг делокализованной вакансии.

Следует упомянуть еще одно важное предсказание, сделанное авторами работы [1], — возможность сверхтекучести твердого гелия, когда в кристалле могут наблюдаться два типа движения: одно обладает свойствами упругого твердого тела, а другое является движением жидкостного типа, которое при определенных условиях может обладать свойством сверхтекучести. Исследованию этой проблемы посвящено много экспериментальных и теоретических работ, но их анализ выходит за рамки данного обзора. Заметим лишь, что пока не получено надежного экспериментального доказательства сверхтекучести квантового кристалла.

Авторы выражают благодарность М.А. Стржемечному за полезные дискуссии.

1. А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2056 (1969).
2. А.Ф. Андреев, *УФН* **118**, 251 (1976).
3. Ju. Kagan, *J. Low Temp. Phys.* **87**, 525 (1992).
4. В.Н. Григорьев, *ФНТ* **23**, 5 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 3 (1997)].
5. M.G. Richards, J. Pope, and A. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 708 (1972).
6. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, Ю.Е. Шульман, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 289 (1973).
7. В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, в сб: *Физика низких температур*, вып. 19, 85 (1972).
8. A. Widom and M.G. Richards, *Phys. Rev.* **6**, 1196 (1972).
9. Ю.М. Каган, *ФНТ* **1**, 573 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 278 (1975)].
10. В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, И.А. Бурахович, *ФНТ* **3**, 1229 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 591 (1977)].
11. В.А. Михеев, Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьев, Н.П. Михин, *ФНТ* **3**, 385 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 186 (1977)].
12. Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, В.Н. Григорьев, Н.П. Михин, *ЖЭТФ* **74**, 2311 (1978).
13. А.Н. Ганьшин, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, *ФНТ* **24**, 815 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 611 (1998)]; *ФНТ* **24**, 1117 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 845 (1998)].
14. А.Н. Ганьшин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, Н.Ф. Омелаенко, А.А. Пензев, Э.Я. Рудаковский, А.С. Рыбалко, Ю.А. Токарь, *ФНТ* **25**, 796 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 592 (1999)].

15. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, А.В. Полев, С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **31**, 43 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 32 (2005)].
16. В.А. Михеев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, *ФНТ* **8**, 100 (1982) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 505 (1982)].
17. Ю.М. Каган, Л.А. Максимов, *ЖЭТФ* **84**, 792 (1983).
18. В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **9**, 1235 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 635 (1983)].
19. В.Н. Григорьев, И.А. Дегтярев, С.С. Соколов, *ФНТ* **31**, 1250 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 951 (2005)].
20. В.Н. Григорьев, И.А. Дегтярев, С.С. Соколов, *ФНТ* **33**, 1071 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 814 (2007)].
21. В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **29**, 1165 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 883 (2003)].
22. Б.Я. Любов, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых телах*, Наука, Москва (1972).
23. В.Ю. Слезов, Ю. Шмельцер, *ФТТ* **39**, 2210 (1997).
24. В.Н. Григорьев, И.А. Дегтярев, А.А. Лисунов, В.А. Майданов, В.Ю. Рубанский, С.П. Рубец, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, В.А. Тихий, *ФНТ* **35**, 1063 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 829 (2009)].
25. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, *ФНТ* **1**, 1318 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 632 (1975)].
26. В.А. Михеев, В.А. Майданов, Н.П. Михин, *ФНТ* **9**, 901 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 465 (1983)].
27. А.Ф. Андреев, *Письма в ЖЭТФ* **24**, 608 (1976).
28. P. Kumar and S.N. Sullivan, *Phys. Rev. B* **35**, 3162 (1987).
29. M.E.R. Bernier, E. Suandeau, *Phys. Rev. B* **38**, 784 (1988).
30. Д.И. Пушкаров, *Письма в ЖЭТФ* **27**, 359 (1978).
31. А.Н. Ганышин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 329 (2001).
32. А.Н. Ганышин, В.Н. Григорьев, В.А. Майданов, А.А. Пензев, Э.Я. Рудавский, А.С. Рыбалко, Е.В. Сырников, *ФНТ* **29**, 487 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 362 (2009)].
33. D.O. Edwards and S. Balibar, *Phys. Rev. B* **39**, 4083 (1989).
34. W.J. Mullin, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 254 (1968).

Kinetic processes in solid helium with impurities and vacancies
(Review Article)

V.A. Maidanov, E.Ya. Rudavskii, and S.S. Sokolov

A brief review is presented of the kinetic behavior of impurities and vacancies in the solid helium, which according to the prediction of A.F. Andreev and I.M. Lifshitz [1] are delocalized being a kind of quasiparticles. The focus is on unusual diffusion processes in ^3He - ^4He solid mixtures under their phase separation. The diffusive flow decreases due to the occurrence of mechanical stresses in the crystal at the separation and the effective diffusion coefficient becomes less than that of the coherent quantum diffusion. When the inverse transition from separated mixture to a homogeneous state do occur, abnormally rapid mass transfer is observed, that can be qualitatively explained within the model of three-staged phase dissolution of ^3He inclusions. A comparison of experimental data on the kinetics of phase separation with diffusion description of the process is carried out with taking into account differences in diffusion processes inside and outside the nucleus of new phase. A good agreement between the theoretical calculations and experimental results is demonstrated. Using the homogeneous nucleation model the concentration of nucleus is estimated. The first evaluation is made of the mass diffusion coefficient in entire range of solution concentrations. The behavior of delocalized vacancies is investigated in solid solutions of ^4He in ^3He near the separation temperature. The observed features of the pressure in this system after temperature cycling is explained by the formation of pure ^4He vacancy clusters. Although the crystal has no strict periodicity due to the random distribution of ^3He and ^4He atoms in the lattice sites, a periodic structure is realized within the cluster, and the vacancy becomes delocalized.

PACS: **67.60.-g** Mixtures of ^3He and ^4He ;
67.80.-s Quantum solids.

Keywords: solid helium, phase separation, homogeneous nucleation model.