

## Новые особенности релаксации давления в неравновесных кристаллах гелия

А.П. Бирченко, Н.П. Михин, Э.Я. Рудавский, С.Н. Смирнов, Я.Ю. Фисун

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

Статья поступила в редакцию 15 мая 2018 г., опубликована онлайн 26 июля 2018 г.

В области температур 1,3–1,7 К методом прецизионной барометрии изучены процессы структурной релаксации в неравновесных кристаллах гелия, полученных кристаллизацией жидкости при быстром охлаждении. Измерены величины давлений на торцах цилиндрической измерительной ячейки с твердым гелием и их изменение со временем при ступенчатом повышении температуры образца. Анализируются экспериментальные результаты по кинетике релаксации, когда величины давлений, регистрируемые обоими датчиками, возрастали со временем. Из анализа экспериментальных результатов получены оценки средней атомной концентрации вакансий в кристалле, значения коэффициента диффузии вакансий и энергии активации движения вакансий. Работа продолжает исследования структурной релаксации давления, начатые в опубликованной ранее статье (*ФНТ* 44, 402 (2018)), где для интерпретации экспериментальных данных предложена модель, описывающая релаксацию внутренних напряжений в неравновесных кристаллах гелия, обусловленную диффузионным течением вакансий.

Ключевые слова: твердый гелий, структурная релаксация, диффузия, вакансия.

### 1. Введение

В последнее время заметно возрос интерес к физико-механическим свойствам твердого гелия в связи с обнаружением его аномального поведения в торсионных экспериментах и объяснением этого поведения изменением упругих и механических свойств кристаллов [1]. Актуальным явилось изучение пластических свойств твердого гелия, выяснение поведения дефектов и идентификация физических механизмов, контролирующих процессы пластического течения в твердом гелии. В проведенных экспериментах были зарегистрированы важные особенности пластического течения — термоактивационный и квантовый режимы массопереноса [2–4].

В этом плане весьма актуальным представляется также изучение кинетических и релаксационных процессов в долгоживущих неравновесных кристаллах гелия. Кристаллы гелия с неравновесной структурой обычно получают, если образцы твердого гелия выращиваются с достаточно большой скоростью охлаждения жидкости в измерительной ячейке. В таких образцах методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердом растворе  $^3\text{He}$ – $^4\text{He}$  было обнаружено наличие включений неупорядоченной фазы по появлению дополнительного диффузионного процесса с коэффи-

циентом диффузии, характерным для жидкого гелия [5]. Присутствие жидких включений в матрице твердого гелия было подтверждено оптическими наблюдениями в  $^4\text{He}$  [6]. Последующее изучение слабого твердого раствора  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  с использованием импульсного ЯМР позволило выяснить эволюцию жидких включений в ГПУ матрице [7–9]. При этом атомы  $^3\text{He}$ , необходимые для реализации ЯМР, использовались как зонд для исследования диффузионных процессов установления равновесия в системе. Обычно процесс эволюции жидких включений сопровождается очень медленным уменьшением их размера вплоть до полного затвердевания.

В работе [10] в кристаллах  $^4\text{He}$ , выращенных быстрым охлаждением, было зарегистрировано появление градиента давления и обнаружена релаксация давления, скорость которой увеличивалась с ростом температуры. Более детально кинетика изменения давления в неравновесных кристаллах гелия изучалась в работе [11] с помощью прямых измерений давления двумя датчиками на торцах образца при различных температурах. В [11] было установлено, что кинетика релаксации давления существенно зависела от условий кристаллизации образцов и образовавшейся в итоге их структуры. По особенностям кинетики релаксации давления из исследованной совокупности образцов условно

можно выделить две группы. В образцах первой группы давления, регистрируемые обоими датчиками, изменялись со временем в разных направлениях — один датчик показывал рост давления, другой — его уменьшение. В образцах второй группы оба датчика регистрировали увеличение давления с течением времени. Для объяснения полученных результатов в [11] предложена моновакансионная модель диффузионного механизма структурной релаксации и подробно проанализирована кинетика релаксации давления в образцах первой группы. Интерпретация экспериментальных результатов в рамках этой модели позволила найти энергию активации процесса структурной релаксации и оценить коэффициент диффузии вакансий.

Данная работа продолжает исследования, начатые в работе [11], в которых регистрируемое обоими датчиками давление, изменяется в одном направлении (образцы второй группы). Такая ситуация, как будет показано ниже, также может быть непротиворечиво интерпретирована в рамках моновакансионной модели структурной релаксации. В работе детально описан алгоритм обработки и анализа экспериментальных данных для этого случая.

## 2. Особенности экспериментальной методики

Образцы твердого гелия, содержащего 1 %  $^3\text{He}$ , выращивались методом блокировки капилляра в горизонтальной цилиндрической полости длиной 1,2 см и диаметром 0,8 см, окруженной медной катушкой ЯМР. Торцевые стенки цилиндрической медной ячейки являлись чувствительными элементами двух емкостных датчиков давления типа Страти–Адамса чувствительностью  $\pm 1$  мбар. Снаружи медного корпуса ячейки установлен нагреватель терморегулятора и угольный термометр сопротивления, точность которого в рабочем диапазоне 1,3–2,65 К составляла  $\pm 3$  мК, а чувствительность  $\pm 1$  мК. Подробности конструкции ячейки, методики выращивания образцов и дальнейших экспериментов подробно описаны в работах [8,9,11]. В течение всего эксперимента проводилась автоматическая ежесекундная регистрация текущих показаний термометров и датчиков давления.

Образцы выращивались при скорости охлаждения ячейки 4–6 мК/с и более. Вскоре после начала охлаждения образец переходил в состояние, соответствующее началу блокировки капилляра на кривой кристаллизации. При дальнейшем охлаждении показания обоих датчиков давления в ячейке вначале не отличались и согласовались с кривой кристаллизации с точностью измерения температуры и давления. Затем показания датчиков давления становились заметно выше равновесного и появлялось отличие в их показаниях. По мере охлаждения эта разность давлений увеличивалась и при температуре  $\approx 1,3$  К для некоторых образцов дости-

гала  $\approx 2,4$  бар, что свидетельствовало о неравновесном состоянии приготовленного образца. Причиной возникновения неравновесного состояния в образцах является, по-видимому, неоднородность температурного поля в ячейке при ее быстром охлаждении. Как следует из результатов специальных ЯМР измерений [7–9], именно в таких образцах содержится значительное количество (порядка 5–10 %) неравновесных жидких включений. В соответствии с показаниями датчиков давления таким быстро выращенным образцам, содержащим неравновесные включения жидкой фазы, присваивались формальные значения молярных объемов  $V_m$  от 19,86 до 20,32 см<sup>3</sup>/моль. Отметим, что при охлаждении ячейки ниже температуры 1,8 К регистрируемые обоими датчиками давления изменялись лишь в меру температурной сжимаемости твердого гелия.

После выращивания образца твердого гелия его температура повышалась путем ступенчатого нагрева корпуса ячейки и на каждой ступеньке при постоянной температуре регистрировалась кинетика релаксации давлений, измеренных на торцах цилиндрической ячейки. Следует отметить, что длительность установления температуры при ступенчатом нагреве корпуса ячейки составляла менее 2 мин.

## 3. Релаксация давления в ячейке при повышении температуры

Кинетика релаксации давления, зарегистрированная датчиками давления на торцах ячейки, существенно зависит от условий кристаллизации образцов и образующейся в итоге структуры. В данной статье, как отмечалось выше, анализируются экспериментальные результаты, когда регистрируемые датчиками давления увеличивались со временем. Типичное поведение давлений, измеренных на торцах цилиндрической ячейки в процессе ступенчатого повышения температуры быстро выращенных образцов, иллюстрирует рис. 1 на примере двух образцов, полученных со средней скоростью охлаждения  $v_T = 9,5$  мК/с. Графики показывают, что в образцах твердого гелия возникает разность давлений  $\Delta P = P_2 - P_1$  между значениями, регистрируемыми двумя датчиками, расположенными на торцах измерительной ячейки. С течением времени на каждой ступеньке нагрева давления  $P_2$  и  $P_1$  увеличиваются, а скорость изменения давлений не является постоянной.

Наблюдаемую в эксперименте релаксацию давления в выращенных при быстром охлаждении кристаллах гелия естественно связать со структурными релаксационными процессами, происходящими в образцах. Однако адекватное теоретическое описание этих процессов существенно осложняется тем обстоятельством, что характеристики реальной дефектной структуры образцов фактически неизвестны. В такой ситуации оправдан анализ экспериментальных результатов в предположе-

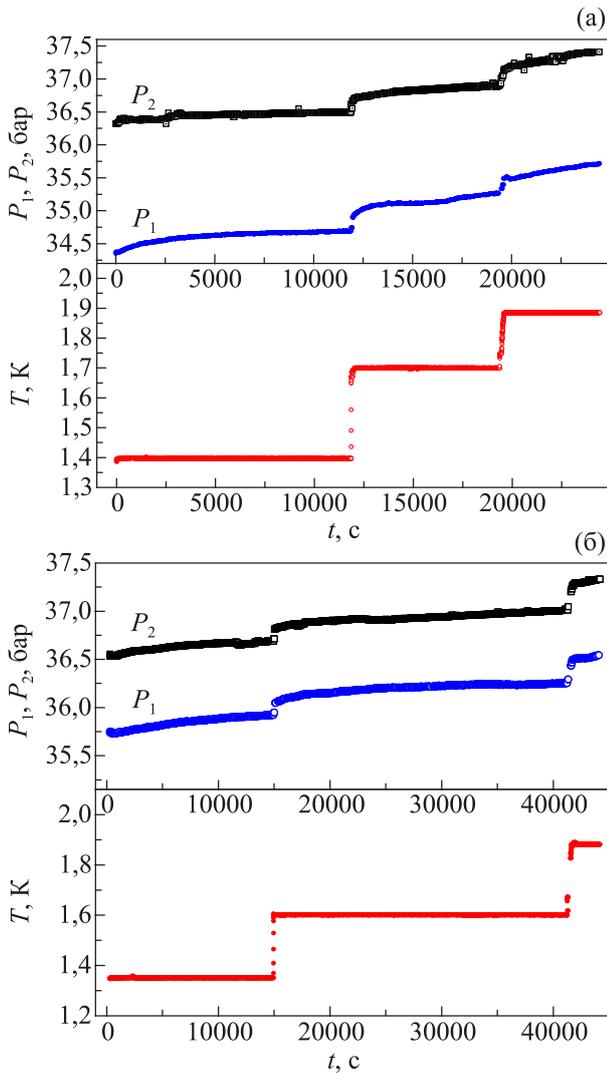


Рис. 1. Кинетика ступенчатого повышения температуры и соответствующие зависимости давлений на торцах ячейки от времени: образец S2 (а), образец S3 (б).  $P_1$  и  $P_2$  — показания датчиков давления.

нии, что контролирующим является один из физических механизмов релаксации. В работе [11] предложена модель структурной релаксации, описывающая релаксацию внутренних напряжений в образцах с неравновесной структурой вследствие диффузионного течения вакансий, в рамках которой непротиворечиво объяснены закономерности экспериментальных наблюдений, когда показываемое датчиками изменение давления со временем, происходило в разных направлениях. Эту модель мы используем для анализа экспериментальных данных, представленных на рис. 1. Отметим, что процесс кристаллизации образцов фактически завершается при  $T \approx 1,8$  К, и можно ожидать, что концентрация вакансий в образце при  $T \approx 1,3$  К будет заметно выше термодинамически равновесной, а их роль в релаксации давления весьма существенной. Это дает дополни-

тельные основания для обсуждения диффузионного механизма структурной релаксации.

#### 4. Анализ экспериментальных результатов в рамках диффузионной модели релаксации

Поскольку, как уже отмечалось, реальная структура образцов неизвестна, а доля жидкой фазы относительно невелика, мы ограничимся обсуждением экспериментальных результатов в рамках модели структурной релаксации по моновакансионному диффузионному механизму, которая не учитывает присутствие в образце жидкой фазы. Подробности теории изложены в [11], а здесь мы кратко опишем основные положения предложенной модели.

Рассмотрение диффузионного механизма структурной релаксации проведено в рамках классической непрерывной теории диффузии точечных дефектов. Учитывалось, что объекты исследования представляют собой поликристаллы с ГПУ кристаллической структурой, которая обладает анизотропными упругими свойствами, а точечный дефект является локальной неоднородностью и источником параупругих свойств упругой среды [12]. Предполагается, что контролирующим механизмом обсуждаемой релаксации является диффузионное движение вакансий в неоднородном поле упругих напряжений.

##### 4.1. Теоретические зависимости от времени разности давлений и их средней величины

В [11] получены выражения для временных зависимостей давлений  $P_1(t)$  и  $P_2(t)$  на торцах ячейки и показано, что при анализе экспериментальных результатов удобно использовать зависимости от времени  $t$  разности давлений  $\Delta P(t) = P_2(t) - P_1(t)$  и их средней величины  $\bar{P}(t) = [P_1(t) + P_2(t)] / 2$ :

$$\Delta P(t) = \Delta P(0) - \frac{2\beta}{1+\beta} \sum_{m=0}^{\infty} b_{2m+1} [1 - \exp(-t / \tau_{2m+1})], \quad (1)$$

$$\bar{P}(t) = \bar{P}(0) + \frac{\beta}{1+\beta} \sum_{m=1}^{\infty} b_{2m} [1 - \exp(-t / \tau_{2m})], \quad (2)$$

где  $\Delta P(0)$  и  $\bar{P}(0)$  — значения соответственно разности давлений и их средней величины давления в начальный момент релаксации (при  $t = 0$ ),  $b_n$  — коэффициенты (размерности давления) в представлении пространственно неоднородного поля внутренних упругих напряжений в виде ряда Фурье (см. [11]). Времена  $\tau_n$  в (1), (2) определяются формулой

$$\tau_n = L^2 / [\pi^2 n^2 (1 + \beta) D_v], \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

где  $D_v$  — коэффициент диффузии вакансий,  $L$  — длина цилиндрической ячейки. Безразмерный положительный параметр  $\beta$  определяется соотношением

$$\beta = \frac{\eta c_{v0} (\Omega^v)^2 K}{k_B T \Omega_a}, \quad (4)$$

где  $c_{v0} = \text{const}$  — атомная концентрация вакансий в образце в начальный момент релаксации;  $\Omega_a$  — атомный объем;  $\Omega^v$  — объем, характеризующий вакансию как точечный дефект в теории упругости в модели центра дилатации ( $\Omega^v < 0$ ,  $|\Omega^v| \approx \Omega_a$ );  $\eta = (1 + \nu) / [3(1 - \nu)]$ ,  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $K$  — модуль всестороннего сжатия;  $k_B$  — постоянная Больцмана. По порядку величины параметр  $\beta$  определяется отношением энергии упругого поля вакансий к кинетической энергии системы.

Из (1), (2) видно, что зависимость от времени разности давлений  $\Delta P(t)$  определяется членами только с нечетными номерами  $n = 2m + 1$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ), которым соответствуют характерные времена  $\tau_1, \tau_3, \tau_5, \dots$ , а зависимость  $\bar{P}(t)$  определяется членами только с четными номерами  $n = 2m$  с характерными временами  $\tau_2, \tau_4, \tau_6, \dots$

#### 4.2. Приближенное описание, учитывающее два характерных времени

Поскольку, как уже отмечалось, реальная структура образцов неизвестна, то неизвестны и значения параметров  $b_n$ , которые характеризуют вклад отдельных слагаемых в формулах (1) и (2). На основании результатов анализа релаксации давления в выращенных аналогичным методом образцах, проведенного в [11], мы обсудим экспериментальные результаты, предположив, что для описания кинетики релаксации давления в первом приближении можно ограничиться учетом членов с двумя параметрами  $b_n$  — одним с нечетным номером  $b_k$  и одним с четным номером  $b_{2m}$  (считая, что остальные параметры  $b_n$  равны нулю). В этом случае, согласно [11],  $\Delta P(0) = 2b_k$ , и формулы (1) и (2) принимают вид

$$\Delta P(t) = \frac{\Delta P(0)}{1 + \beta} + \frac{\beta \Delta P(0)}{1 + \beta} \exp(-t / \tau_k), \quad (5)$$

$$\bar{P}(t) = \bar{P}(0) + \frac{\beta}{1 + \beta} b_{2m} [1 - \exp(-t / \tau_{2m})], \quad (6)$$

где  $k$  может иметь только нечетное значение (совокупность 1, 3, 5...), а  $m$  — 1, 2, 3, 4, ..., но конкретные величины  $k$  и  $m$  в общем случае неизвестны и должны быть определены на основе анализа экспериментальных данных для каждого образца. Таким образом, в рассматриваемом приближении учитываются только два характерных времени: зависимость  $\Delta P(t)$  определяется временем  $\tau_k$ , а зависимость  $\bar{P}(t)$  определяется временем  $\tau_{2m}$ . Из (3) следует, что при заданной температуре времена  $\tau_k$  и  $\tau_{2m}$  связаны соотношением

$$\frac{\tau_k}{\tau_{2m}} = 4 \left( \frac{m}{k} \right)^2, \quad (7)$$

которое будет использовано для оценок величины коэффициента диффузии вакансий.

Формулы (5) и (6) описывают кинетику релаксации давления, которая характеризуется следующими свойствами: величина  $\Delta P(t)$  убывает со временем, а  $\bar{P}(t)$  возрастает (если параметр  $b_{2m} > 0$ ) или убывает (если параметр  $b_{2m} < 0$ ). Релаксация давления, представленная на рис. 1, соответствует первому сценарию.

Анализ экспериментальных результатов был проведен путем сопоставления теоретических формул (5) и (6) с экспериментальными зависимостями  $\Delta P(t)$  и  $\bar{P}(t)$ , представленными на рис. 1. При этом было принято во внимание, что условия применимости модели, по видимому, выполняются не на всех этапах экспериментальных измерений. Проведенный анализ показал, что структурная релаксация, зарегистрированная в образцах на третьем этапе при  $T \approx 1,88$  К, протекает в условиях, когда действуют одновременно несколько механизмов и весьма вероятно, что механизм диффузии вакансий не является контролирующим. Это обстоятельство требует разработки алгоритма корректного выделения диффузионного вклада, что является нетривиальной задачей. Кроме того, при анализе результатов, полученных при  $T \approx 1,88$  К, необходимо учитывать также следующее важное обстоятельство. В процессе релаксации структурное состояние образца изменяется, и начальные условия для каждого этапа определяются структурой, которая сформировалась в конце предыдущего. С увеличением температуры изменения в структуре усиливаются, поэтому для обработки результатов измерений при  $T \approx 1,88$  К следует учесть изменение пространственного распределения вакансий на двух предыдущих этапах.

#### 4.3. Анализ экспериментальных данных для образца S2.

##### Концентрация вакансий, коэффициент диффузии вакансий и энергия активации процесса

С учетом обстоятельств изложенных выше, по методу наименьших квадратов формулами (5) и (6) были аппроксимированы экспериментальные зависимости  $\Delta P(t)$  и  $\bar{P}(t)$ , полученные только в интервале температур 1,351–1,700 К. Аппроксимация каждой из зависимостей  $\Delta P(t)$  и  $\bar{P}(t)$  выполнялась на интервалах  $[0, t_m(T)]$  (с целью повышения достоверности результатов время  $t_m$  варьировалось).

При аппроксимации зависимостей  $\Delta P(t)$  формула (5) записывалась в виде

$$\Delta P(t) = \Lambda_1 + \Lambda_2 \exp(-t / \tau_k),$$

где введены обозначения

$$\Lambda_1 = \frac{1}{1 + \beta} \Delta P(0), \quad \Lambda_2 = \frac{\beta}{(1 + \beta)} \Delta P(0). \quad (8)$$

Путем варьирования трех параметров  $\Lambda_1, \Lambda_2$  и  $\tau_k$  находились их оптимальные эмпирические значения, затем

согласно соотношениям (8) вычислялись величины параметра  $\beta = \Lambda_2 / \Lambda_1$ .

При аппроксимации зависимостей  $\bar{P}(t)$  формула (6) записывалась в виде

$$\bar{P}(t) = \Lambda_3 + \Lambda_4 [1 - \exp(-t / \tau_{2m})],$$

где введены обозначения  $\Lambda_3 = \bar{P}(0)$ ,  $\Lambda_4 = \frac{\beta}{1+\beta} b_{2m}$ .

Путем варьирования трех параметров  $\Lambda_3$ ,  $\Lambda_4$  и  $\tau_{2m}$  находились их оптимальные эмпирические значения, из которых наиболее важным является величина параметра  $\tau_{2m}$ .

На рис. 2 и рис. 3 приведены зависимости  $\Delta P(t)$  и  $\bar{P}(t)$  при температурах  $T = 1,397$  К и  $T = 1,700$  К для образца S2, кинетика релаксации давления которого показана на рис. 1(а). Аппроксимирующие кривые

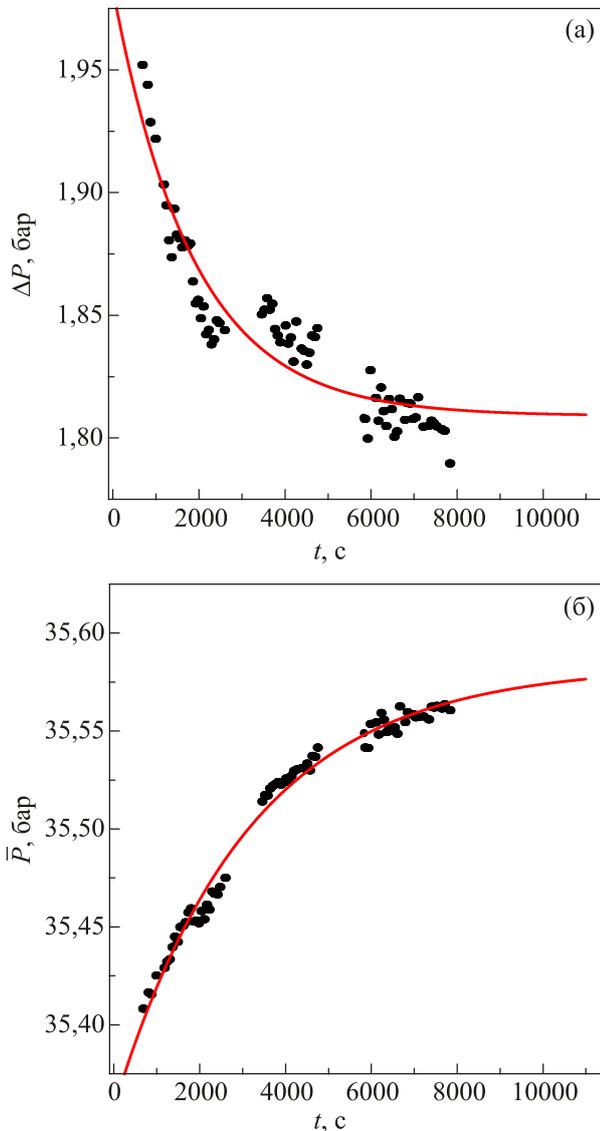


Рис 2. Экспериментальные зависимости  $\Delta P(t)$  (а),  $\bar{P}(t)$  (б) для образца S2 при  $T = 1,397$  К и их аппроксимация аналитическими формулами. Сплошные гладкие линии — графики аналитических аппроксимаций (5) и (6).

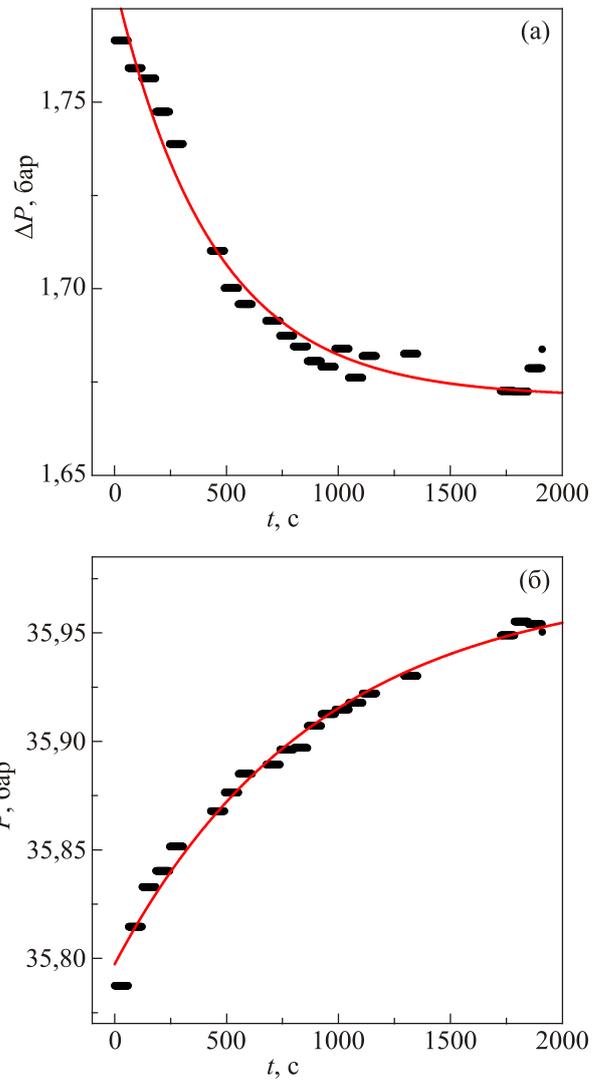


Рис 3. Экспериментальные зависимости  $\Delta P(t)$  (а),  $\bar{P}(t)$  (б) для образца S2 при  $T = 1,700$  К и их аппроксимация аналитическими формулами. Сплошные гладкие линии — графики аналитических аппроксимаций (5) и (6).

изображены на них плавными сплошными линиями, а найденные значения параметров приведены в табл. 1.

Из соотношения (4) следует (если пренебречь зависимостью модуля  $K$  от температуры), что для температур  $T_1$  и  $T_2$  должно выполняться соотношение  $\beta(T_1) / \beta(T_2) = T_2 / T_1$ . Согласно данным из табл. 1, для температур 1,397 и 1,700 К величины этих отношений составляют:  $\beta(1,397\text{К}) / \beta(1,700\text{К}) = 1,44 \div 1,49$  и  $1,700 / 1,397 = 1,22$ , а максимальное относительное отличие этих величин составляет 0,22, что подтверждает температурную зависимость параметра  $\beta$ , определяемую формулой (4).

Используя формулу (4), можно оценить величину атомной концентрации вакансий  $c_{v0}$  в образце в начальный момент релаксации

$$c_{v0} = \frac{\beta k_B T \Omega_a}{\eta (\Omega^v)^2 K}. \quad (9)$$

Таблица 1. Эмпирические значения параметров, полученные с помощью формул (5)–(10)

Образец	$T, K$	$t_m, c$	$\tau_k, c$	$\tau_{2m}, c$	$\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}}$	$\beta$	$D_v, cm^2/c$ Расчет по $\tau_k$	$D_v, cm^2/c$ Расчет по $\tau_{2m}$	$c_{v0}$
S2	1,397	10758	1705	3567	0,478	0,346	0,0995	$8,65 \cdot 10^{-6}$	$9,30 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
S2	1,397	7866	1867	3146	0,593	0,385	0,0961	$7,92 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
S2	1,700	1910	438	909	0,482	0,347	0,0666	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$3,76 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
S3	1,351	13320	32636	8278	3,942	0,993	0,2347	$3,62 \cdot 10^{-6}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$
S3	1,351	12560	27814	7929	3,508	0,936	0,1974	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$3,84 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$
S3	1,351	9190	37374	8151	4,585	1,071	0,2718	$3,07 \cdot 10^{-6}$	$3,52 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$
S3	1,601	6265	19147	3957	4,839	1,10	0,2	$6,35 \cdot 10^{-6}$	$7,67 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$

Оценку величины  $c_{v0}$  естественно проводить по данным первого этапа релаксации при температуре 1,367 К. Приняв для оценок:  $\Omega^v = \Omega_a = 3,32 \cdot 10^{-29} m^3$ ,  $K = 5,52 \cdot 10^7 Pa$  (по данным из [7]),  $\eta = 0,62$  (при  $v=0,3$ ),  $\beta = 0,1$ ,  $T = 1,397 K$ , в результате получаем  $c_{v0} \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$ . Это значение приведено в табл. 1

Согласно формуле (3), величину коэффициента диффузии  $D_v$  можно оценить, если известно хотя бы одно характерное время  $\tau_n$  и его номер  $n$ :

$$D_v = L^2 / [\pi^2 n^2 (1 + \beta) \tau_n], \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

В нашем случае получены значения двух характерных времен  $\tau_k$  и  $\tau_{2m}$ , однако конкретные значения чисел  $m$  и  $k$  неизвестны. Чтобы использовать формулу (10), следует найти числа  $m$  и  $k$ . Это можно сделать, используя соотношение (7), из которого следует, что

$$\frac{m}{k} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}}. \quad (11)$$

Рассматривая формулу (11) как уравнение относительно величины  $\alpha \equiv m/k$ , следует учитывать, что численная величина правой части в равенстве (11) определяется значениями параметров  $\tau_k$  и  $\tau_{2m}$  (см. табл. 1), которые получены с некоторой погрешностью. Эта погрешность обусловлена использованием приближенного аналитического описания кинетики релаксации давления с помощью формул (5) и (6), а также погрешностью определения величин параметров  $\tau_k$  и  $\tau_{2m}$  из экспериментальных данных, имеющих статистический разброс. Поэтому будем рассматривать (11) как

приближенное соотношение  $\alpha \equiv \frac{m}{k} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}}$ , позволяющее числу  $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}}$  поставить в соответствие рациональное число  $\alpha \equiv m/k$  с относительной погрешностью  $\delta_\alpha = \left[ \alpha \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}} \right)^{-1} - 1 \right]$ . Напомним, что  $m$  является натуральным числом, а  $k$  — нечетным натуральным числом.

Для обсуждаемого образца S2, согласно данным из табл. 1,  $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}} \approx 0,36$  (средняя величина, вычисленная по эмпирическим значениям параметров  $\tau_k$  и  $\tau_{2m}$ ).

Следовательно, соотношение (11) будет выполняться, если  $m/k \approx 0,36$ , что возможно только при  $k > m$ . Поскольку известно только отношение величин  $m$  и  $k$ , то однозначно определить их конкретные значения нельзя. Очевидно, что в рассматриваемом случае  $k > 1$ . Положив  $k = 3$  и  $m = 1$ , получим  $m/k = 1/3 \approx 0,333$ , что отличается от 0,36 с относительной погрешностью  $\delta_\alpha \approx -0,075$ . Числам  $k = 3$  и  $m = 1$  соответствуют характерные времена  $\tau_3$  и  $\tau_2$ . Имеется также формально бесконечная совокупность пар чисел  $(m, k)$ : (3,9), (5,15), (7,21) ..., которая дает ту же величину отношения  $m/k = 1/3$ . Этой совокупности пар чисел  $(m, k)$  соответствует совокупность пар характерных времен  $(\tau_6, \tau_9)$ ,  $(\tau_{10}, \tau_{15})$ ,  $(\tau_{14}, \tau_{21})$ .... Кроме того, положив  $k = 5$  и  $m = 2$ , получим  $m/k = 0,4$ , что отличается от 0,36 с относительной погрешностью  $\delta_\alpha \approx 0,1$ . Числам  $k = 5$  и  $m = 2$  соответствуют характерные времена  $\tau_5$  и  $\tau_4$ . Такой же результат дает и совокупность пар чисел  $(m, k)$ : (6,15), (10,25), (14,35) ..., которой соответствует совокупность характерных времен  $(\tau_{12}, \tau_{15})$ ,  $(\tau_{20}, \tau_{25})$ ,  $(\tau_{28}, \tau_{35})$ .... Неоднозначность при выборе значений  $m$  и  $k$  приводит к неопределенности при оценке величины коэффициента диффузии  $D_v$ , однако важно, что эта неопределенность несущественна при определении величины энергии активации  $E_v$  (см. формулу (12)). Положив  $k = 3$  и  $m = 1$ , мы получим оценку сверху для величины коэффициента диффузии, которая для повышения достоверности результатов, вычислялась с использованием эмпирических значений параметров  $\tau_3$  и  $\tau_2$  по формулам  $D_v = L^2 / [9\pi^2 (1 + \beta) \tau_3]$ ,  $D_v = L^2 / [4\pi^2 (1 + \beta) \tau_2]$ , следующим из соотношения (10). Эти значения  $D_v$  приведены в табл. 1. Отметим, что при выборе в качестве характерных времен  $(\tau_6, \tau_9)$  значение

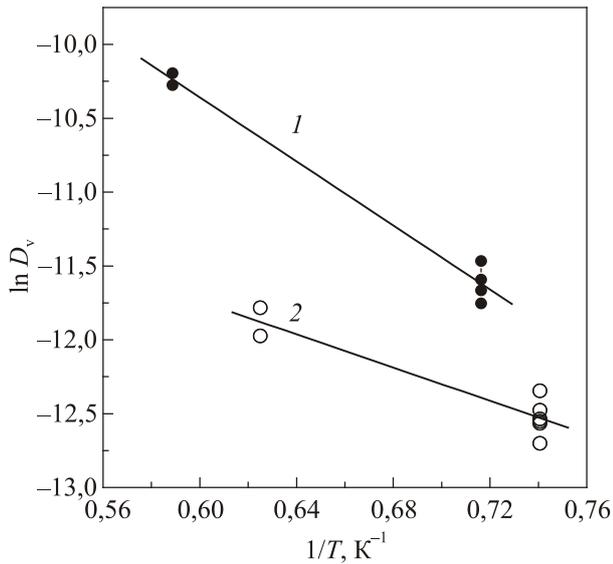


Рис. 4. Зависимости коэффициента диффузии вакансий  $D_v$  от  $1/T$ : для образцов S2 (●) и S3 (○). 1 и 2 — графики аналитических аппроксимаций формулой (12).

параметра  $D_{v0}$  (и соответственно  $D_v(T)$  при каждой температуре) уменьшится в 9 раз.

Для графической иллюстрации температурной зависимости коэффициента диффузии вакансий  $D_v(T)$ , полученные при 1,396 и 1,700 К значения  $D_v$  из табл. 1 представлены на рис. 4 символами (●).

В предположении, что зависимость  $D_v(T)$  описывается стандартным выражением аррениусовского типа

$$D_v(T) = D_{v0} \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right), \quad (12)$$

получены эмпирические значения энергии активации движения вакансий  $E_v = 10,85$  К и параметра  $D_{v0} = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ .

#### 4.4. Анализ экспериментальных данных для образца S3.

##### Концентрация вакансий, коэффициент диффузии вакансий и энергия активации процесса

Анализ экспериментальных данных для образца S3, кинетика релаксации давления которого показана на рис. 1(б), проводился по алгоритму подробно описанному выше. На рис. 5 и рис. 6 приведены зависимости  $\Delta P(t)$  и  $\bar{P}(t)$  при  $T = 1,351$  К и  $T = 1,601$  К. Аппроксимирующие теоретические кривые изображены на них плавными сплошными линиями, а найденные значения параметров приведены в табл. 1.

С использованием среднего значения параметра  $\beta = 0,2346$  (при  $T = 1,351$  К) по формуле (9) получена оценка величины атомной концентрации вакансий  $c_{v0}$  в образце в начальный момент релаксации  $c_{v0} \approx 3,85 \cdot 10^{-3}$ . Эта величина приведена в табл. 1. Согласно данным из табл. 1, для температур 1,351 и 1,601 К величина отношения  $\beta(1,351\text{К})/\beta(1,601\text{К}) \approx 1,173$  близка к величине

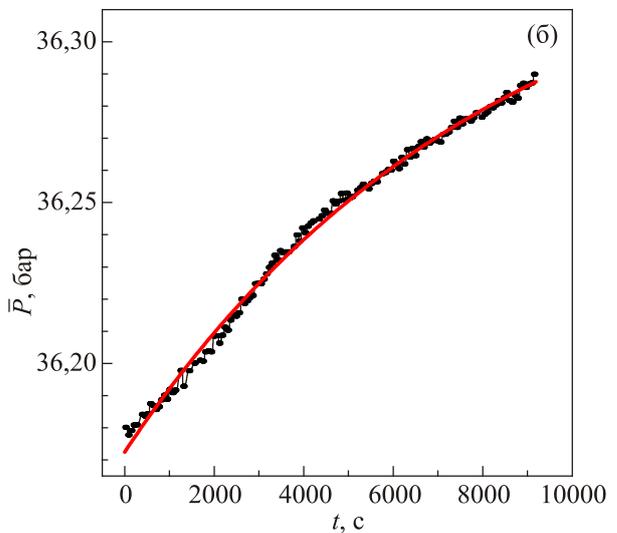
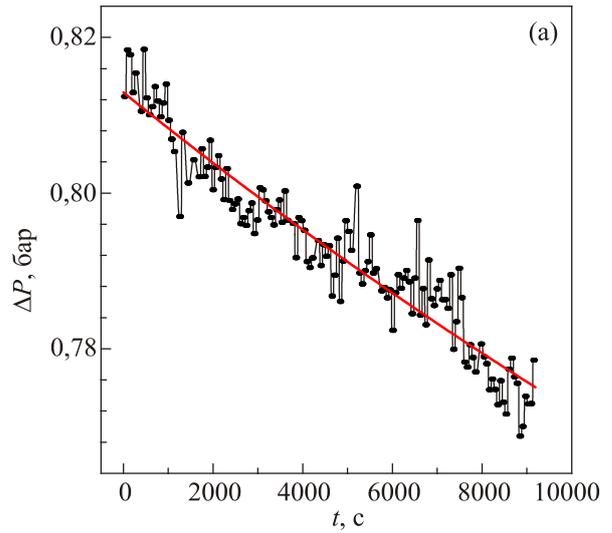


Рис. 5. Экспериментальные зависимости  $\Delta P(t)$  (а),  $\bar{P}(t)$  (б) для образца S3 при  $T = 1,351$  К и их аппроксимация аналитическими формулами. Сплошные гладкие линии — графики аналитических аппроксимаций (5) и (6).

отношения температур  $1,601/1,351 = 1,185$  (относительное отличие этих величин составляет 0,01), что подтверждает температурную зависимость параметра  $\beta$ , определяемую формулой (4).

Для образца S3 оценка величины коэффициента диффузии проводится по алгоритму, подробно описанному выше при анализе экспериментальных данных, полученных на образце S2. Для образца S3, согласно

данным из табл. 1,  $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_k}{\tau_{2m}}} \approx 0,936 \div 1,1$ . Следовательно-

но, соотношение (11) будет выполняться, если  $m/k \approx 0,936 \div 1,1$ , поэтому естественно принять, что  $k = m$ . Соотношению,  $k = m$  также формально удовлетворяет бесконечная совокупность пар чисел  $(m, k)$ : (1,1), (3,3), (5,5)...., порожаемая последовательностью  $k = 1, 3, 5, \dots$ . Этой совокупности пар чисел  $(m, k)$  соот-

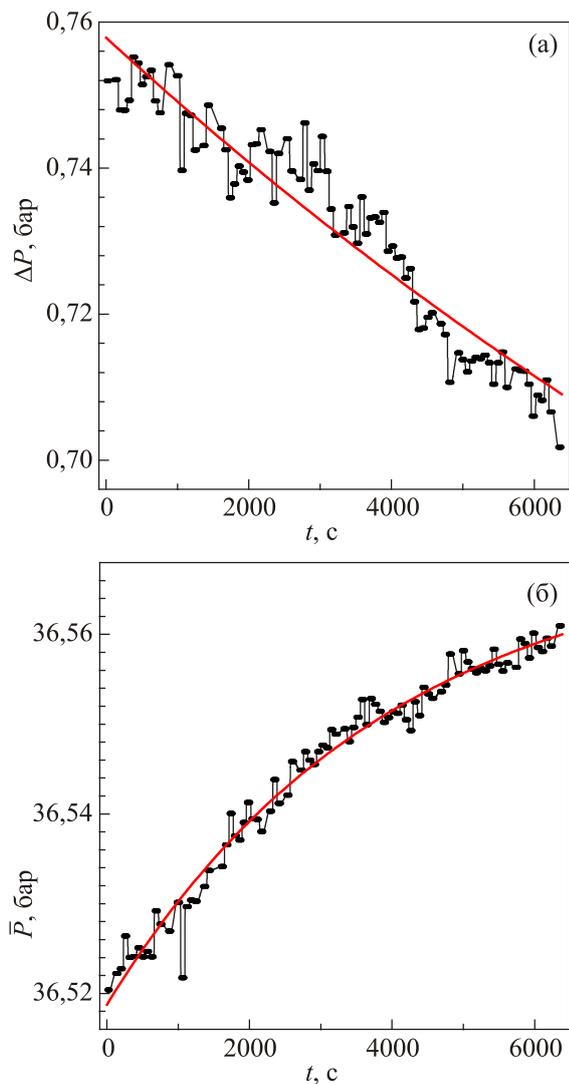


Рис. 6. Экспериментальные зависимости  $\Delta P(t)$  (а),  $\bar{P}(t)$  (б) для образца S3 при  $T = 1,601$  К и их аппроксимация аналитическими формулами. Сплошные гладкие линии — графики аналитических аппроксимаций (5) и (6).

ветствует совокупность пар характерных времен  $(\tau_2, \tau_1)$ ,  $(\tau_6, \tau_3)$ ,  $(\tau_{10}, \tau_5)$ .... Как уже отмечалось выше, неоднозначность при выборе значений  $m$  и  $k$  приводит к неопределенности при оценке значения параметра  $D_{v0}$  (см. формулу (12)), однако эта неопределенность не влияет на оценку величины энергии активации  $E_v$ . Положив  $k = m = 1$ , мы получим оценку сверху для величины коэффициента диффузии, которая для повышения достоверности результатов, вычислялась с использованием эмпирических значений параметров  $\tau_2$  и  $\tau_1$  по формулам  $D_v = L^2 / [4\pi^2(1 + \beta)\tau_2]$ ,  $D_v = L^2 / [\pi^2(1 + \beta)\tau_1]$ , следующим из соотношения (10). Эти значения  $D_v$  приведены в табл. 1. Отметим, что при выборе в качестве характерных времен  $(\tau_6, \tau_3)$  значение параметра  $D_{v0}$  (и соответственно  $D_v(T)$  при каждой температуре) уменьшится в 9 раз.

Для графической иллюстрации температурной зависимости коэффициента диффузии вакансий  $D_v(T)$ , полученные при  $T = 1,351$  К и  $1,601$  К значения  $D_v$  из табл. 1, представлены на рис. 4 символами (o). В предположении, что зависимость  $D_v(T)$  описывается выражением (12), получены эмпирические значения энергии активации движения вакансий  $E_v = 5,62$  К и параметра  $D_{v0} = 2,34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ .

#### 4.5. Сравнение результатов, полученных на разных образцах

При сравнении результатов анализа структурной релаксации в разных образцах следует учитывать ряд обстоятельств, которые обуславливают отличие численных значений физических параметров, характеризующих релаксацию. Во-первых, определяемые из экспериментальных данных величины этих параметров существенно зависят от структуры исследованных образцов, которая различна в разных образцах. Во-вторых, анализ экспериментальных данных был проведен в рамках приближенного описания релаксации с использованием формул (5), (6). Вполне вероятно, что использование этого приближения вносит погрешность, которая также различна для разных образцов.

С учетом описанных обстоятельств можно считать, что результаты анализа релаксации давления в образцах S2 и S3 хорошо согласуются между собой. Согласно данным из табл. 1, для этих образцов  $\beta \ll 1$ , а температурная зависимость параметра  $\beta$  описывается формулой (4). Различие между величинами энергии активации  $E_v$ , а также между величинами атомной концентрации вакансий  $c_{v0}$  находятся в разумных пределах. Отметим также, что полученные в данной работе значения энергии активации и атомной концентрации вакансий согласуются с результатами работы [11], где получены величины  $E_v = 7,64$  К и  $c_{v0} \approx 3,3 \cdot 10^{-3}$ .

Таким образом, проведенные выше оценки характеристик релаксации свидетельствуют о внутренней согласованности и непротиворечивости проведенного анализа и подтверждают выполнение основных предположений использованной модели, которая апробирована при анализе релаксации давления в образцах с различной структурой в данной работе и работе [11].

### 5. Заключение

При достаточно быстром охлаждении жидкого раствора  $^3\text{He}-^4\text{He}$ , содержащего 1%  $^3\text{He}$ , были получены образцы твердого гелия, представляющие собой неравновесную неупорядоченную систему с весьма сложной фазовой структурой.

В образцах с неравновесной структурой с помощью прецизионных измерений зарегистрирована кинетика изменения давлений на торцах образца, свидетельствующая о протекании процессов структурной релаксации и изу-

ченны закономірности релаксації тиску при ступенчатом підвищенні температури от 1,35 К до 1,7 К.

Экспериментальные результаты интерпретированы в рамках модели, описывающей релаксацию внутренних напряжений в образце вследствие диффузионного течения вакансий. В предположении, что температурная зависимость коэффициента диффузии вакансий описывается выражением аррениусовского типа, получены оценки энергии активации движения вакансий и предэкспоненциального множителя. Получены оценки средней атомной концентрации вакансий в образцах в начале структурной релаксации.

Авторы выражают благодарность Василию Дмитриевичу Нацику за постоянный интерес к проблеме гелия и за многолетние полезные и плодотворные дискуссии, касающиеся физических свойств твердого гелия.

1. J.R. Beamish, A.D. Fefferman, A. Haziot, X. Rojas, and S. Balibar, *Phys. Rev. B* **85**, 180501 (2012).
2. В.А. Жучков, А.А. Лисунов, В.А. Майданов, А.С. Неонета, В.Ю. Рубанский, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, С.Н. Смирнов, *ФНТ* **41**, 223 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 169 (2015)].
3. A. Lisunov, V. Maidanov, V. Rubanskyi, S. Rubets, E. Rudavskii, S. Smirnov, and V. Zhuchkov, *Phys. Rev. B* **92**, 140505 (R) (2015).
4. А.А. Лисунов, В.А. Майданов, В.Ю. Рубанский, С.П. Рубец, Э.Я. Рудаковский, С.Н. Смирнов, *ФНТ* **42**, 1396 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1075 (2016)].
5. Н.П. Михин, А.В. Полев, Э.Я. Рудаковский, *Письма ЖЭТФ* **73**, 531 (2001).
6. S. Sasaki, F. Caupin, and S. Balibar, *JLTP* **153**, 43 (2008).
7. N.P. Mikhin, A.P. Birchenko, A.S. Neoneta, E.Ya. Rudavskii, and Ye.O. Vekhov, *J. Phys: Conf. Ser.* **400**, 012049 (2012).
8. А.П. Бирченко, Н.П. Михин, А.С. Неонета, Э.Я. Рудаковский, Я.Ю. Фисун, *ФНТ* **42**, 929 (2016). [*Low Temp. Phys.* **42**, 729 (2016)].
9. N.P. Mikhin, A.P. Birchenko, Ya.Yu. Fysun, and E.Ya. Rudavskii, *J. Low Temp. Phys.* **185**, 305 (2016).
10. A. Suhel and J.R. Beamish, *Phys. Rev. B* **84**, 094512 (2011).
11. А.П. Бирченко, Н.П. Михин, Э.Я. Рудаковский, С.Н. Смирнов, Я.Ю. Фисун, *ФНТ* **44**, 402 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 304 (2018)].
12. А.М. Косевич, А.С. Ковалев, *ФТТ* **13**, 218 (1971).

## Нові особливості релаксації тиску в нерівноважних кристалах гелію

О.П. Бірченко, М.П. Міхін, Е.Я. Рудавський, С.Н. Смірнов, Я.Ю. Фісун

В області температур 1,3–1,7 К методом прецизійної барометрії вивчено процеси структурної релаксації у нерівноважних кристалах гелію, що були одержані кристалізацією рідини при швидкому охолодженні. Виміряно величини тисків на торцях циліндричної вимірювальної комірки з твердим гелієм та їх змінення з часом при ступінчатому нагріванні зразка. Аналізуються експериментальні результати з кінетики релаксації, коли величини тисків, що реєструються обома датчиками, зростали з часом. Із аналізу експериментальних результатів одержані оцінки середньої атомної концентрації вакансій у кристалі, значення коефіцієнта дифузії вакансій та енергії активації процесу релаксації. Робота продовжує дослідження структурної релаксації тиску, започатковане в опублікованій раніше статті (*ФНТ* **44**, 402 (2018)), де для інтерпретації експериментальних даних запропоновано модель релаксації внутрішніх напружень у нерівноважних кристалах гелію, яка зумовлена дифузійним плином вакансій.

Ключові слова: твердий гелій, структурна релаксація, дифузія, вакансія.

## New features of pressure relaxation in nonequilibrium helium crystals

A.P. Bisrchenko, N.P. Mikhin, E.Ya. Rudavskii, S.N. Smirnov, and Ya.Yu. Fysun

The method of precision barometry has been used to study the processes of structural relaxation in nonequilibrium helium crystals obtained by liquid crystallization during rapid cooling in the temperature range 1.3–1.7 K. In the course of the experiment, the pressure at the ends of a cylindrical measuring cell with solid helium and their variation with time during a stepwise heating of the sample was measured. The experimental results on the kinetics of relaxation are analyzed in the paper, when the pressure values recorded by both sensors increased with time. Analysis of the experimental results gives estimates of the average atomic concentration of vacancies in the crystal, the values of the vacancy diffusion coefficient, and the activation energy of vacancy motion. The work continues the study of structural pressure relaxation started in the article published earlier (*Low Temp. Phys.* **44**, 304 (2018)), where a model describing the relaxation of internal stresses in nonequilibrium helium crystals due to the diffusion current of vacancies was proposed to interpret the experimental data.

Keywords: solid helium, structural relaxation, diffusion, vacancy.