НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. Вєркіна

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. Вєркіна

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Рубець Сергій Петрович

УДК 536.48; 539.219.3

ДИСЕРТАЦІЯ

ГОМОГЕНІЗАЦІЯ ТА ФАЗОВЕ РОЗШАРУВАННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ^{3}He-^{4}He

01.04.09 – фізика низьких температур

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С. П. Рубець
(підпис здобувача)

Науковий керівник: Майданов Володимир Андрійович,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Всі примірники дисертації ідентичні за змістом.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 _____ М. М. Богдан

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Рубець С. П. Гомогенізація та фазове розшарування концентрованих твердих розчинів ^{3}He-^{4}He. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Вєркіна Національної академії наук України, Харків, 2018.

Дисертаційну роботу присвячено пошуку та дослідженню нових ефектів в процесі двох фазових переходів першого роду – фазового розшарування концентрованих твердих розчинів ^{3}He-^{4}He та зворотного переходу розшарованого розчину до гомогенного стану.

Для дослідження кінетики фазового розшарування та гомогенізації твердих концентрованих розчинів ^{3}He–^{4}He, а також відповідних дифузійних процесів у твердих розчинах ізотопів гелію був використаний метод прецизійного виміру тиску у кристалі твердого гелію при постійному об’ємі.

Фазові переходи першого роду відбуваються у багатьох системах, але в твердих розчинах ^{3}He–^{4}He їх можливо спостерігати у найбільш чистому вигляді, тому що при дуже низьких температурах внеском теплових збуджень у термодинамічні та кінетичні процеси можна знехтувати. Зокрема йдеться про флуктуаційні ефекти поблизу температури фазового переходу, що призводить до аномальної поведінки різних термодинамічних величин.

Ціле коло невирішених проблем виникає при дослідженні кінетичних процесів при фазовому переході. Перш за все зберігається актуальність дослідження кінетики та механізмів переносу речовини при фазовому розшаруванні розчинів ^{3}He–^{4}He і їх наступній гомогенізації. При цьому особливо цікавими є концентровані розчини, де домішкові атоми, згідно з сучасними уявленнями, повинні бути локалізованими, а в експерименті

реєструється значна швидкість фазового розшарування. Окремого розгляду потребує питання про можливий вплив швидкості розшарування на кінетику наступної гомогенізації.

Кінетика фазових переходів у твердому тілі пов'язана з дифузійними процесами, що відбуваються в системі. У твердих розчинах ізотопів гелію відомості про коефіцієнт дифузії зазвичай одержують з ЯМР-експериментів на ядрах ^{3}He. Цей метод виявився дуже плідним для слабких розчинів ^{3}He в ^{4}He, але в концентрованих розчинах та в слабких розчинах ^{4}He в ^{3}He він не може бути застосований. У цих випадках потрібен альтернативний підхід, який дозволяв би одержувати інформацію про масову дифузію в системі. Це дуже важливо для розвитку фізики фазових переходів і кінетичних процесів у квантових кристалах.

Наявність цих невирішених питань зумовлює проведення систематичних досліджень термодинамічного стану твердого гелію і його властивостей при наднизьких температурах.

Так, проведені прецизійні вимірювання тиску твердих розчинів ^{3}He-^{4}He в широкій області концентрацій дозволили вперше виявити аномальну поведінку тиску при температурах, близьких до температури розшарування розчинів. Аналіз отриманих результатів та порівняння з теоретичним описом процесу дозволили однозначно встановити, що поведінка тиску обумовлена флуктуаційними ефектами в підсистемі домішкових атомів розчину. Також в експерименті спостерігається зростання тиску при зниженні температури, це пояснюється тим, що в міру наближення до температури фазового розшарування розчинів внесок в тиск від флуктуацій густини зростає і починає переважати над фононним внеском.

За рахунок флуктуацій в домішковій підсистемі розчинів виникають зародки нової фази у вигляді компактних утворень (кластерів), що містять сотні атомів. Цей ефект і призводить до зростання тиску розчину задовго до температури фазового переходу. Проведений розгляд дозволяє також

зробити однозначний висновок про те, що наявні експериментальні результати можуть бути успішно інтерпретовані в припущенні про далекодійний характер взаємодії між домішками. Просторовий масштаб (кореляційна довжина) флуктуацій густини в твердих розчинах ізотопів гелію зростає з ростом концентрації розчину і досягає максимуму при концентрації 50%. Показано, що характерний розмір флуктуаційного нанокластера збігається з величиною критичного зародка, розрахованої в межах теорії гомогенного зародкотворення.

Зростання тиску за рахунок флуктуацій параметра порядку при наближенні до точки фазового переходу першого роду є ефектом, який випливає з загальних термодинамічних міркувань. Тому прояв такого ефекту можна було б очікувати і в класичних системах, наприклад, в металевих твердих розчинах. Однак в класичних системах розпад спостерігається при дуже високих температурах, де внесок від флуктуацій густини пригнічується набагато сильнішим внеском в тиск фононної підсистеми.

Таким чином, тверді розчини ізотопів гелію унікальні в тому сенсі, що фазові розшарування в них відбуваються при температурах істотно нижчих температури Дебая, і тому фононний внесок в термодинаміку малий. При цьому рухливість домішкових атомів обмежена лише слабкою взаємодією фононів та домішкових часток та практично не залежить від температури. Поєднання цих факторів якраз і дає можливість впевнено спостерігати флуктуаційні ефекти в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He.

Несподівані результати були отримані при вивченні кінетики фазового переходу, зворотного фазового розшарування, коли розшарований розчин при нагріванні переходить в однорідний гомогенний стан. Проведені в цьому плані перші експерименти зі слабкими розчинами ^{3}He в ^{4}He показали наявність аномально швидкого перенесення речовини при переході системи з двофазного в однофазний стан. Запропоноване якісне пояснення спостережуваного ефекту передбачало реалізацію

недифузійного балістичного перенесення домішкових атомів. В цьому плані становило інтерес дослідження кінетики гомогенізації розшарованих концентрованих розчинів ^{3}He-^{4}He, коли балістичний режим не може бути реалізований.

Експерименти з вивчення кінетичних процесів і їх аналіз показали, що гігантська асиметрія процесів розшарування і гомогенізації твердих розчинів ізотопів гелію має місце як в слабких розчинах ^{3}He в ^{4}He і ^{4}He в ^{3}He, так і в концентрованих розчинах ^{3}He-^{4}He. Встановлено, що у всіх типах вивчених розчинів швидкість початкового етапу гомогенізації може перевищувати швидкість розшарування більш, ніж в 500 разів. При цьому була виявлена ще одна нова особливість – швидкість гомогенізації істотно залежить від кінетики попереднього розшарування розчинів. При швидкому охолодженні в область фазового розшарування постійні часу гомогенізації приблизно у 5 разів менші, ніж в разі повільного охолодження. Отримані результати узгоджуються з моделлю гомогенного зародкотворення.

Зростання зародків нової фази в процесі фазового розшарування зазвичай здійснюється дифузійним шляхом, а розчинення включень при гомогенізації відбувається набагато швидше, ніж це випливає з оцінок для чисто дифузійних процесів.

Окрема серія експериментів з вивчення кінетики розшарування твердих розчинів ^{3}He-^{4}He дозволила отримати перші систематичні відомості про масову дифузію в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He в умовах фазового розшарування, коли в системі є градієнт концентрації.

Дані, отримані з прецизійних вимірювань тиску, дозволили побудувати картину еволюції дифузійних процесів у міру зростання концентрації. У концентрованих розчинах коефіцієнт масової дифузії на кілька порядків нижче, ніж в слабких розчинах. Це обумовлено тим, що внаслідок збою енергетичних рівнів в сусідніх вузлах гратки за рахунок взаємодії домішок і наявності пружних напружень, перенесення атомів

можливе шляхом випадкових тунельних перескоків. Когерентна квантова дифузія в цьому випадку пригнічена. Незважаючи на малість коефіцієнта масової дифузії в концентрованих розчинах, процес фазового розшарування відбувається за розумний час через велике число зародків нової фази і малої дифузійної довжини.

Результати досліджень, надані в дисертаційній роботі, мають фундаментальне значення, оскільки поширюють існуючі уявлення про природу термодинамічних та кінетичних властивостей твердих розчинів ^{3}He–^{4}He. Одержані знання можуть бути використані при дослідженні фазових переходів в інших розчинах. Специфіка та унікальність твердих розчинів ізотопів гелію дозволила у більш чистому вигляді виявити та дослідити такі явища, як внесок флуктуаційних ефектів в термодинаміку розчинів при фазовому переході, асиметрію кінетики розшарування та наступної гомогенізації розчину, зв'язок фазового переходу з відповідними дифузійними процесами. Проведені дослідження дозволяють проводити аналогії з фазовими переходами і в інших, класичних твердих тілах.

Ключові слова: твердий гелій, фазове розшарування, гомогенізація розчинів, флуктуаційні ефекти, кінетика фазових переходів, коефіцієнт масової дифузії.

ABSTRACT

Rubets S.P. Homogenization and phase separation of concentrated solid ^{3}He-^{4}He solutions. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.09 – low temperature physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Kharkov, 2018.

The dissertation is devoted to the search and research of new effects in the process of two phase transitions of the first kind - phase separation of concentrated solid ^{3}He-^{4}He mixtures and the reverse transition of the separated solution to a homogeneous state.

To study the kinetics of phase separation and homogenization of concentrated solid ^{3}He-^{4}He mixtures, as well as the corresponding diffusion processes in solid helium isotopic solutions, a precision pressure measurement method in a solid-helium crystal at constant volume was used.

First-order phase transitions occur in many systems, but in solid ^{3}He-^{4}He mixtures they can be observed in the purest form, since at very low temperatures the contribution of thermal excitations to thermodynamic and kinetic processes can be neglected. In particular, it is a question of fluctuation effects near the temperature of the phase transition, which leads to anomalous behavior of various thermodynamic properties.

An entire range of unresolved problems arises in the study of kinetic processes during the phase transition. First of all, the relevance of the study of kinetics and mechanisms of transport of matter during the phase separation of ^{3}He-^{4}He mixtures and their subsequent homogenization is maintained. In this case, concentrated mixtures are especially interesting, where the impurity atoms, according to modern ideas, should be localized, and in the experiment a significant rate of phase separation is recorded. A separate consideration requires the question of the possible influence of the separation rate on the kinetics of subsequent homogenization.

The kinetics of phase transitions in a solid is associated with the diffusion processes occurring in the system. In solid helium isotopic mixtures, information about the diffusion coefficient is usually obtained from NMR experiments on ^{3}He nuclei. This method proved to be very useful for weak ^{3}He in ^{4}He mixtures, but in concentrated mixtures and in weak ^{4}He in ^{3}He mixtures it can not be applied. In these cases, an alternative approach is needed to obtain information about mass diffusion in the system. This is very important for the development of the physics of phase transitions and kinetic processes in quantum crystals.

The presence of these unresolved issues leads to systematic studies of the thermodynamic state of solid helium and its properties at ultralow temperatures.

Thus, the precision pressure measurements of solid ^{3}He-^{4}He mixtures in a wide area of concentration have allowed for the first time to detect an abnormal behavior of pressure at temperatures close to the separation temperature of solutions. The analysis of the results obtained and the comparison with the theoretical description of the process allowed us to establish that the behavior of the pressure is due to fluctuation effects in the subsystem of the impurity atoms of the solution. Also in the experiment there is an increase of pressure at lowering the temperature, due to the fact that as the temperature of the solution phase separation approaches the pressure from the density fluctuations increases and begins to prevail over the phonon contribution.

Due to fluctuations in the impurity subsystem of solutions, the nuclei of a new phase appear in the form of compact formations (clusters) containing hundreds of atoms. This effect leads to an increase in the pressure of the solution long before the phase transition temperature. The discussion also allows us to make a clear conclusion that the experimental results available can be successfully interpreted in the assumption that the long-range nature of the interaction between the impurities is successful. The spatial scale (correlation length) of density fluctuations in solid helium isotopes mixtures increases with increasing concentration of the solution and reaches a maximum at a concentration of 50%. It is shown that the characteristic size of the fluctuation

nanoclusters coincides with the value of the critical nucleus calculated within the theory of homogeneous nucleation.

The growth of pressure due to fluctuations of the order parameter when approaching the first-order phase transition point is an effect that follows from general thermodynamic considerations. Therefore, manifestation of this effect could be expected in classical systems, for example, in metal solid solutions. However, in classical systems, decay is observed at very high temperatures, where the contribution from density fluctuations is suppressed by a much stronger contribution to the pressure of the phonon subsystem.

Thus, solid helium isotopic mixtures are unique in the sense that phase separations in them occur at temperatures substantially lower than the Debye temperature, and therefore the phonon contribution to thermodynamics is small. In this case, the mobility of admixture atoms is limited only by the weak interaction of phonons and impurity particles and practically does not depend on temperature. The combination of these factors just makes it possible to confidently observe the fluctuation effects in the solid ^{3}He-^{4}He mixtures.

Unexpected results were obtained by studying the kinetics of the phase transition, the reverse of phase separation, when the separated solution passes into a homogeneous state due to heating. The first experiments carried out in this regard with weak ^{3}He in ^{4}He mixtures showed the presence of an abnormally fast transfer of matter in the transition of a system from a two-phase to a single-phase state. The proposed qualitative explanation of the observed effect involves the implementation of a non-diffusion ballistic transfer of impurity atoms. In this regard, it was interesting to study the kinetics of homogenization of separated concentrated ^{3}He-^{4}He mixtures when the ballistic regime can not be realized.

Experiments on the study of kinetic processes and their analysis showed that the gigantic asymmetry of the processes of separation and homogenization of solid helium isotopic mixtures occurs both in weak ^{3}He in ^{4}He and ^{4}He in ^{3}He mixtures and in concentrated ^{3}He-^{4}He mixtures. It has been established that in all types of solutions studied the velocity of the initial stage of homogenization

may exceed the separation rate by more than 500 times. At the same time, another new feature was discovered: the rate of homogenization depends essentially on the previous mixtures separation kinetics. When cooled rapidly to the phase separation region, the homogeneous time constant is approximately 5 times smaller than in the case of slow cooling. The obtained results are in agreement with the model of homogeneous nucleation.

The growth of a new phase nuclei in the process of phase separation is usually carried out diffusively, and the dissolution of inclusions during homogenization occurs much faster than it follows from the estimates for purely diffusion processes.

A separate series of experiments on the study of the solid 3He-4He mixtures separation kinetics allowed us to obtain the first systematic information on mass diffusion in solid 3He-4He mixtures during the phase separation, when the system has a concentration gradient.

The data obtained from precision pressure measurements allowed us to construct a picture of the evolution of diffusion processes with increasing concentrations. In concentrated solutions, the mass diffusion coefficient is several orders of magnitude lower than that in weak solutions. This is due to the collapse of energy levels in adjacent nodes, the lattice due to the interaction of impurities and the presence of elastic stresses, the transfer of atoms is possible through random tunneling hopes. Coherent quantum diffusion in this case is suppressed. Despite the smallness of the mass diffusion coefficient in concentrated solutions, the process of phase separation occurs in a reasonable time due to the large number of nuclei of a new phase and a small diffusion length.

The results of the research given in the dissertation work are of fundamental importance since they distribute existing ideas about the nature of the thermodynamic and kinetic properties of solid 3He-4He mixtures. The obtained knowledge can be used in the study of phase transitions in other solutions. The specificity and uniqueness of solid helium isotopic mixtures

allowed us to discover and investigate in a more pure form phenomena such as the contribution of fluctuation effects in the thermodynamics of solutions at the phase transition, the asymmetry of separation kinetics and subsequent homogenization of the solution, the phase transition coupling with the corresponding diffusion processes. Our investigations allow us to carry out analogies with phase transitions in other, classical solids.

Key words: solid helium, phase separation, solution homogenization, fluctuation effects, phase transition kinetics, mass diffusion coefficient.

Список публікацій здобувача.

Основні результати дисертації опубліковані у 31 науковій праці, серед яких 8 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-8]:

1. Гигантская асимметрия процессов расслоения и гомогенизации твердых астворов ^{3}He–^{4}He / 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. – 2005. – Т.31, №1. – С.43–49.

2. Кристаллизационный термометр для сверхнизких температур с охлаждаемым генератором на полевом транзисторе / В.А.Майданов, М.И.Мильченко, Н.П.Михин, А.С.Неонета, А.В.Полев, В.Н.Репин, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, С.Ф.Семенов, Е.В.Сырников, В.А.Шилин, Е.О.Вехов // ФНТ. – 2005. – Т.31, №11. – С.1312–1316.

3. Обнаружение флуктуационных эффектов вблизи температуры фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / Т.Н.Анцыгина, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Э.Я.Рудавский, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников, К.А.Чишко // ФНТ. – 2005. – Т.31, №12. – С.1395–1404.

4. Gigant asymmetry of phase separation and homogenization kinetics in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, Ye.Syrnikov // J.Phys.and Chem.of Solids. – 2005. – V.66, Iss.8/9. – P.1471–1474.

5. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, R.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Y.Syrnikov, A.Penzev // J.Low Temp.Phys. – 2007. – V.148, Iss.5/6. – P.719–724.

6. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, R.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Y.Syrnikov, A.Penzev // J.Low Temp.Phys. – 2007. – V.148, Iss.5/6. – P.719–724.

7. Homogeneous ^{3}He–^{4}He solid solutions in the pre–separation region /

T.N.Antsygina, A.A.Lisunov, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi, **S.P.Rubets**, E.Ya.Rudavskii, K.A.Chishko // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V.406, Iss.20. – P.3870–3875.

8. Влияние кинетики фазового расслоения на кинетику гомогенизации твердых растворов ^{3}He–^{4}He / И.А.Гриценко, В.А.Майданов, **С.П.Рубец**, Э.Я.Рудавский. А.С.Рыбалко // ФНТ. – 2018. – Т.44, № 4. – С.398–401.

9. **Рубец С.П.** Фононный и вакансионный вклады в температурную зависимость давления твердых растворов ^{3}He–^{4}He / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.28.

10. **Рубец С.П.** Корреляционные и флуктуационные эффекты при изотопическом фазовом расслоении твердых растворов гелия / А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Е.В.Сырников// Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.30.

11. **Рубец С.П.** Определение концентрации твердого раствора ^{3}He–^{4}He in–situ / А.В.Полев, А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.31.

12. Kinetics of nucleation and phase separation of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, V.Slezov, Ye.Syrnikov // 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2004), Aug 29–Sept 4, 2004: book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2004. – P.56.

13. Anomalously fast homogenization rate of phase–separated solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2004), Aug 29–Sept 4, 2004: book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2004. – P.87.

14. Phase separation and homogenization of ^{3}He–^{4}He solid mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // 5th Intern. Conf. on Low Temp. Chemistry (LTC5), Sept. 7–10, 2004: book of abstr. – Germany, Berlin, 2004. – P.93.

15. Gigantic asymetry of phase separation and homogenization kinetics in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Quantum Condensed Systems, Nov.16–19, 2004: book of abstr. – Japan, Kashiwa, 2004. – P.135.

16. Измерение сверхнизких температур с помощью кристаллизационного термометра резонансным методом / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, А.В.Полев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2005. – С.25.

17. **Рубец С.П.** Аномальное поведение давления вблизи температуры фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2005. – С.25.

18. Pressure anomaly and fluctuation effects near phase separation of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko // 24 Intern. Conf. On Low Temp. Phys. (LT–24), August 10–17, 2005: book of abstr. – USA, Florida, Orlando, 2005. – P.223.

19. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Intern. Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2006), August 1–6, 2006: book of abstr. – Japan, Kyoto, 2006. – P.20.

20. The anomalous fast homogenization of phase–separated solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, E.Rudavskii, **S.Rubets**,

A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Intern. Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2006), August 1–6, 2006: book of abstr. – Japan, Kyoto, 2006. – P.21.

21. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko // 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, Sept. 3–8, 2006: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2006. – P.69.

22. The anomalous mass transport under homogenization of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, E.Rudavskii, **S.Rubets**, A.Rybalko, Ye.Syrnikov / 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2006), Sept. 3–8, 2006: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2006. – P.71.

23. Аномально быстрый перенос вещества при гомогенизации расслоившихся твердых растворов ^{3}He–^{4}He / В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, Э.Я.Рудавский, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников // 34–е Совещание по физике низких температур (НТ–34), 26–30 сентября, 2006: тезисы докладов. – Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2006. – С.189.

24. Флуктуационные эффекты в области фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / Т.Н.Анцыгина, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, Э.Я.Рудавский, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников, К.А.Чишко // 34–е Совещание по физике низких температур (НТ–34), 26–30 сентября, 2006: тезисы докладов – Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2006. – С.222.

25. Phase separation kinetics and mass diffusion in concentrated solid ^{3}He–^{4}He / V.Grigorev, I.Degtyarev, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubansky, **S.Rubets**, .Rudavskii, A.Rybalko, V.Tikhii // International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2009), August 5–11, 2009: book of abstr. – USA, Illinois, Evanston, Northwestern University, 2009. – P.57.

26. Массовая диффузия в концентрированных твердых растворах ^{3}He–^{4}He

/ 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 // 35–е Совещание по физике низких температур (НТ–35), 29 сентября – 2 октября, 2009: тезисы докладов – Россия, Черноголовка, 2009. – С.18.

27. **Рубец С.П.** Наблюдение флуктуационных эффектов в твердых растворах ^{3}He–^{4}He различной концентрации / **С.П.Рубец**, А.А.Лисунов, В.Ю.Рубанский // 2–а Всеукраїнська конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 1–5 червня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2009. – С.132.

28. **Rubets S.** Concentration dependence of fluctuation effects in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / **S.Rubets**, A.Lisunov, V.Rubanskyi // International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 7–1, 2010: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2010. – P.108.

29. Concentration dependence of fluctuation effects in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsigina, K.Chishko, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubanskyi, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, V.Tikhii // 8th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2010), July 26–31, 2010: book of abstr. – Russia, Chernogolovka, 2010. – P.71.

30. Fluctuation effects in concentrated ^{3}He–^{4}He solid mixtures near the phase separation temperature / T.Antsigina, K.Chishko, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubanskyi, **S.Rubets**, E.Rudavskii // II International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 6–10, 2011: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P.106.

31. Kinetics of phase separation and homogenization of solid solutions ^{4}He in ^{3}He / **S.P.Rubets**, I.A.Gritsenko, O.O.Lisunov, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi, E.Ya Rudavskii, O.S.Rybalko, D.A.Shepilov, S.M.Smirnov // VIII International Conference for Professionals & Young Scientists «Low Temperature Physics», May 29 – June 2, 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P.122.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ……...19
ВСТУП……..……..20
РОЗДІЛ 1. ПОВЕДІНКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ^{3}НЕ-^{4}НЕ В ОБЛАСТІ ІЗОТОПІЧНОГО ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ:……...…...27
1.1 Лінія фазового розшарування твердих розчинів ^{3}Не-^{4}Не …….....27
1.2 Внесок флуктуаційних ефектів у теплоємність поблизу температури фазового розшарування……...…….31
1.3 Особливості дифузійних процесів у однорідних твердих розчинах ^{3}Не-^{4}Не……...……...……35
1.4 Кінетика фазового розшарування та його вплив на дифузійні процеси …….....……40
1.4.1Метод прецизійного вимірювання тиску для дослідження масової дифузії та кінетики фазового розшарування……...…….…..41
1.4.2Пригнічування квантової дифузії при фазовому розшаруванні …...48
1.4.3Порівняння кінетики розшарування і гомогенізації твердих розчинів……51
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА……..…….58
2.1 Рефрижератор розчинення для досліджень квантових кристалів при наднизьких температурах……..……58
2.2 Експериментальна комірка та досліджувані зразки…….64
2.3 Система термометрії……..…….71
2.4 Автоматизована система управління, збору і обробки даних……...……...73
Короткі висновки……...……..77
РОЗДІЛ 3. ФЛУКТУАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ^{3}НЕ - ^{4}НЕ ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ……...…….79

3.1 Виявлення аномальної поведінки тиску поблизу температури фазового розшарування розчинів……..……...……79
3.2 Врахування флуктуаційних ефектів……..…...…….86
3.3 Порівняння експериментальних результатів з теорією……..…….90
Короткі висновки ……..……98
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ ТА ГОМОГЕНІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ^{3}НЕ - ^{4}НЕ……..……..…100
4.1 Гігантська асиметрія процесів розшарування і гомогенізації твердих розчинів ^{3}He-^{4}He……..……....100
4.1.1 Схема проведення експерименту та зразки…...……..…101
4.1.2 Кінетика розшарування та гомогенізації концентрованих твердих розчинів ^{3}He-^{4}He…….……105
4.1.3 Аналіз результатів для розчинів різної концентрації……..…...108
4.2 Вплив кінетики розшарування на кінетику подальшої гомогенізації111
Короткі висновки ……...117
РОЗДІЛ 5. ФАЗОВЕ РОЗШАРУВАННЯ ТА ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У КОНЦЕНТРОВАНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ^{3}НЕ-^{4}НЕ……..……...…..……..……119
5.1 Особливості експериментальної методики……...……120
5.2 Кінетика охолодження та відповідна зміна тиску та концентрації розчину……..……...124
5.3 Коефіцієнт масової дифузії у твердих розчинах ^{3}He-^{4}He…….……128
Короткі висновки ……..…….……132
Висновки……..133
Список використаних джерел……135
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації…….146
ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації……...…151

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

T	–	температура
P	–	тиск
D	–	коефіцієнт дифузії
x	–	концентрація
ГЩУ	–	гексагональна щільно упакована
ОЦК	–	об’ємноцентрована кубічна
СУП	–	самоузгоджене поле
TPS	–	температура фазового розшарування
P_{ph}	–	фононний внесок у тиск
P_{fl}	–	флуктуаційний внесок у тиск
Θ_D	–	температура Дебая
V	–	молярний об'єм
γ	–	параметр Грюнайзена
β	–	стисливість розчину

ВСТУП

Дана дисертаційна робота об'єднує серію експериментів з дослідження нових ефектів, які проявляються в розчинах квантових кристалів ^{3}He-^{4}He при низьких і наднизьких температурах. При цьому основна увага в роботі приділяється дослідженню фазового переходу першого роду в розчинах – фазового розшарування та зворотного переходу розшарованого розчину в гомогенний стан.

Актуальність теми. Фазові переходи першого роду мають місце в багатьох системах, проте в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He їх можна спостерігати в найбільш чистому вигляді, оскільки в низькотемпературній області внески теплових збуджень в термодинамічні і кінетичні процеси стають нехтовно малими. Зокрема мова йде про флуктуаційні ефекти поблизу температури фазового переходу, що призводять до аномальної поведінки різних термодинамічних величин.

Ще більше невирішених фізичних задач виникає при дослідженні кінетичних процесів при фазовому переході. Перш за все зберігає актуальність дослідження кінетики і механізмів переносу речовини при фазовому розшаруванні розчинів ^{3}He-^{4}He і їх подальшої гомогенізації. У цьому плані особливо цікаві концентровані розчини, де домішкові атоми згідно з сучасними уявленнями повинні бути локалізовані, проте в експерименті реєструється помітна швидкість фазового розшарування. Окремого розгляду потребує питання про можливий вплив швидкості розшарування на кінетику подальшої гомогенізації.

Кінетика фазових переходів в твердому тілі нерозривно пов'язана при цьому з дифузійними процесами, що відбуваються. Відомості про коефіцієнт дифузії в твердих розчинах ізотопів гелію зазвичай отримують з ЯМР-експериментів на ядрах ^{3}He. Цей метод виявився дуже плідним для слабких розчинів ^{3}He в ^{4}He, але для концентрованих і слабких розчинів ^{4}He в ^{3}He він непридатний. У цих випадках потрібний альтернативний підхід, який дозволив би вперше отримати інформацію про масову дифузію.

Дана дисертація присвячена дослідженню цього невирішеного кола проблем, що важливо і актуально для розвитку фізики фазових переходів і фізики кінетичних процесів в квантових кристалах. Цим визначається тема даної дисертаційної роботи і її безсумнівна **актуальність**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, напрямами, темами.

Дослідження, що склали дисертаційну роботу, були виконані у відділі фізики квантових рідин та кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Вєркіна НАН України відповідно до відомчих тем:

– Ф12-8 «Неоднорідні та низьковимірні системи у рідкому та твердому гелії» (номер державної реєстрації 0103U000331, термін виконання 2003–2005 рр.),

– Ф12-9 «Нові ефекти у квантових рідинах та кристалах при низьких та наднизьких температурах» (номер державної реєстрації 0106U002557, термін виконання 2006–2010 рр.),

– Ф12-10 «Об'ємні і поверхневі наносистеми в квантових рідинах і кристалах» (номер державної реєстрації 0110U007894, термін виконання 2011–2015 рр.).

Робота також частково проводилась в рамках проектів Українського науково-технологічного центру (УНТЦ): «Нейтральні та заряджені наноструктури у рідкому та твердому гелії» (номер 3718, термін виконання 2008–2010 рр.) та «Пошук та моделювання нових наносистем у конденсованому гелії» (номер 5211, термін виконання 2010–2012 рр.).

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне виявлення особливостей фазового розшарування твердих концентрованих розчинів ^{3}He–^{4}He та зворотного переходу – гомогенізації розчину.

Для досягнення поставленої в роботі мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- використати методику прецизійного вимірювання тиску

для пошуку нових особливостей термодинамічної поведінки системи поблизу фазового переходу;

- проаналізувати одержані результати вимірювання тиску поблизу температури розшарування і порівняння результатів експерименту з моделлю, яка враховує флуктуаційні ефекти у домішковій підсистемі розчину;
- дослідити кінетику розшарування і наступну гомогенізацію концентрованих розчинів ^{3}He–^{4}He, а також взаємний вплив цих процесів;
- дослідити зв’язок між кінетикою розшарування і дифузійними процесами у концентрованих розчинах ^{3}He–^{4}He та одержати перші відомості про коефіцієнт масової дифузії;
- вдосконалити техніку високочутливих вимірювань температури та тиску при наднизьких температурах за рахунок використання низькотемпературного генератора на польовому транзисторі і сучасних вимірювальних приладів.

Об’єктом дослідження є явища фазового розшарування та гомогенізації твердих концентрованих розчинів ^{3}He–^{4}He.

Предметом дослідження є кінетика цих фазових переходів у розчинах різної концентрації та її зв'язок з відповідними дифузійними процесами у системі.

Методи дослідження. Для дослідження явищ у твердих розчинах ізотопів гелію були використані такі методи:

- метод отримання наднизьких температур за допомогою рефрижератора розчинення;
- метод прецизійного вимірювання тиску твердих розчинів при постійному об’ємі;
- метод автоматизації збору і обробки експериментальних даних.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше виявлено новий ефект у термодинамічній

поведінці твердих розчинів ^{3}He–^{4}He поблизу фазового розшарування – великомасштабні флуктуації концентрації розчину. Показано, що при охолодженні розчину поблизу температури розшарування, його тиск помітно зростає за рахунок флуктуаційних ефектів, а не зменшується разом з фононним внеском.

2. Вперше встановлено, що при наближенні до температури розшарування за рахунок флуктуацій у домішковій підсистемі розчинів утворюються зародки нової фази у вигляді кластерів, які містять сотні атомів, що погоджується з теорією.

3. Вперше експериментально зареєстрована у концентрованих розчинах гігантська асиметрія процесів розшарування та гомогенізації. Встановлено, що швидкість початкового етапу гомогенізації може перевищувати швидкість розшарування більше, ніж у 500 разів. При цьому, швидкість гомогенізації суттєво залежить від кінетики попереднього розшарування розчинів.

4. Вперше знайдено коефіцієнт масової дифузії та побудовано картину еволюції дифузійних процесів із зростанням концентрації.

Достовірність отриманих результатів підтверджується наступним:

- Доброю відтворюваністю результатів, отриманих на великій кількості зразків в різних серіях експериментів.

- Ретельним аналізом можливих похибок вимірювань, які проводяться при виконанні даної роботи.

- Проведенням спеціальних калібрувальних експериментів, які перевіряли адекватність використаних в роботі експериментальних методик.

Наукове і практичне значення отриманих результатів.

Результати роботи мають фундаментальний характер і поширюють уявлення про природу термодинамічних та кінетичних властивостей

твердих розчинів ^{3}He–^{4}He, які можуть бути використані при дослідженні фазових переходів в інших розчинах. Специфіка та унікальність твердих розчинів ізотопів гелію дозволила у більш чистому вигляді виявити та дослідити такі явища, як внесок флуктуаційних ефектів в термодинаміку розчинів при фазовому переході, асиметрію кінетики розшарування та наступної гомогенізації розчину, зв'язок фазового переходу з відповідними дифузійними процесами. Всі ці явища повинні спостерігатись і в розчинах класичних кристалів. Розроблений в дисертації високочутливий резонансний метод вимірювання температури та тиску з охолоджуваним генератором на польовому транзисторі в області наднизьких температур може бути використаний в інших експериментах при наднизьких температурах, де потрібна висока чутливість та точність вимірювань. Метод дозволив більше ніж на порядок підвищити чутливість та точність вимірювання температури в області 0,9 мК – 1 К порівняно до попередніх експериментів.

Особистий внесок здобувача. Всі результати, узагальнені в дисертаційній роботі, отримані в співавторстві при безпосередній участі автора. Дисертант підготував та прийняв участь у складних та трудомістких експериментах з прецизійного вимірювання тиску твердих розчинів ^{3}He–^{4}He поблизу температури розшарування. Автор виявив новий ефект у термодинамічній поведінці твердих розчинів ^{3}He–^{4}He поблизу фазового розшарування – великомасштабні флуктуації концентрації розчину. Здобувач вперше зареєстрував гігантську асиметрію процесів розшарування та гомогенізації у концентрованих твердих розчинах і показав, що швидкість гомогенізації суттєво залежить від кінетики попереднього розшарування розчинів. Дисертант особисто знайшов коефіцієнт масової дифузії та побудував картину еволюції дифузійних процесів при зміні концентрації розчину. Таким чином, особистий внесок автора є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Викладені в дисертації

результати досліджень були представлені на таких міжнародних і вітчизняних наукових конференціях та симпозіумах:

- 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals CC2004, August 29 – September 4, 2004, Wroclaw, Poland;
- 5th International Conference on Low Temperature Chemistry, September 5–10, 2004, Berlin, Germany;
- Quantum Condensed Systems, (Kashiwa, Japan, November 16–19, 2004);
- Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004, Харків, Україна;
- 24th International Conference on Low Temperature Physics LT–24, August 10–17, 2005, Orlando, Florida, USA;
- Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005, Харків, Україна;
- 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals CC2006, September 3–8, 2006, Kharkiv, Ukraine;
- 34 Совещание по физике низких температур НТ–34, 26–30 сентября, 2006, п. Лоо, Ростов-на-Дону, Россия;
- International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2006, August 1–6, 2006, Kyoto, Japan;
- International Symposium on Quantum Fluids and Solids. QFS2009, August 5–11, 2009, Evanston, Illinois, USA;
- 2 Всеукраїнська конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 1–5 червня, 2009, Харків, Україна;
- 35 Совещание по физике низких температур НТ–35, 29 сентября – 2 октября, 2009, Черноголовка, Россия;
- International Conference for Young Scientists, “Low Temperature Physics”, June 7–11, 2010, Kharkiv, Ukraine;
- 8th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals

CC2010, July 26–31, 2010, Chernogolovka, Moscow region, Russia;

- II International Conference for Young Scientists, “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2011, Kharkiv, Ukraine;
- VIII International Conference for Professionals & Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine.

Публікації. Результати, які представлені в дисертації, опубліковані у 8 статтях у провідних фахових вітчизняних і зарубіжних журналах [1–8], а також у 23 тезах доповідей на міжнародних і вітчизняних профільних наукових конференціях [9–31].

РОЗДІЛ 1
ПОВЕДІНКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ^{3}HE-^{4}HE В ОБЛАСТІ ІЗОТОПІЧНОГО ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ

Цей розділ, що носить оглядовий характер, присвячений аналізу тих досліджень в галузі фізики твердих розчинів ^{3}He-^{4}He, які мають безпосереднє відношення до тематики цієї дисертаційної роботи і є її передісторією. Основна увага тут приділяється явищам і процесам, пов'язаним з фазовим розшаруванням твердих розчинів ізотопів гелію. Хоча такий фазовий перехід спостерігається в багатьох системах, в разі твердого гелію він проявляється в найбільш чистому вигляді, що дозволяє спостерігати нові ефекти, наприклад вплив флуктуацій в домішковій системі розчинів. Наявність фазового розшарування в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He надає також сильний вплив на своєрідні дифузійні процеси в такій системі і, зокрема, призводить до помітного пригнічення квантової дифузії в кристалі. Цікавим і незвичайним є і фазовий перехід, зворотній фазовому розшаруванню – гомогенізація розчину, тобто перехід з розшарованого до однорідного стану. Аналіз цих явищ і процесів, проведений в цьому розділі, дозволив більш чітко сформулювати мотивацію і мету даної дисертаційної роботи.

1.1. Лінія фазового розшарування твердих розчинів ^{3}He-^{4}He

Тверді розчини ^{3}He-^{4}He при низьких температурах зазнають фазовий перехід першого роду – ізотопічне фазове розшарування, коли початковий розчин з концентрацією ^{3}He x_0 розпадається на дві фази: концентровану з концентрацією x_c та розведену з концентрацією x_d. Це явище було виявлено в 1962 році [32] при вимірах теплоємності (рис. 1.1) твердих розчинів ^{3}He-^{4}He нижче 0,35 К.

Так само як і у випадку чистих ізотопів, теплоємність твердих

розчинів вище температури ~ 0,3 К описується законом Дебая C ~ T^3, відхилення від якого виявляється тільки при наближенні до температури розшарування T_{ps}.

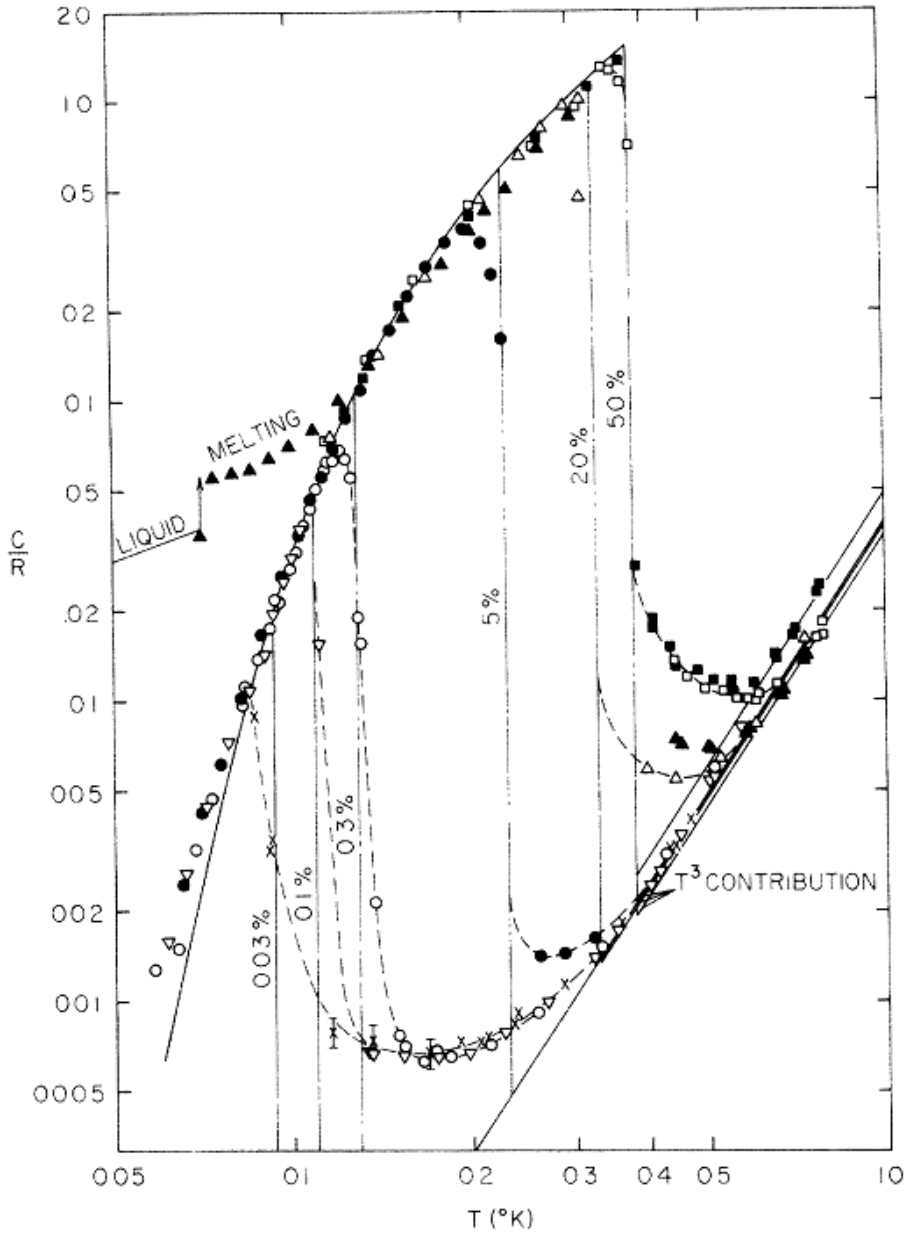

Рис. 1.1. *Теплоємність твердих розчинів ^{3}He-^{4}He як функція температури. Лінії – теоретичний розрахунок теплоємності. [32] Різні символи відповідають різній концентрації ^{4}He і різним тискам: x – 0,03% і 35,8 атм; ▽ – 0,11% і 35,8 атм, ○ – 0,28% і 35,8 атм, ● – 4,7% і 35,8 атм, △ – 21% і 35,8 атм, □ – 50% і 35,8 атм, ■ – 50% і ~27 атм, ▲ – 82,4% і 30,0 атм.*

Звертає на себе увагу той факт, що ці відхилення починаються далеко від T_{ps}. Автори знайшли значення T_{ps} з аномалії на температурній залежності теплоємності. Вони показали, що отримані значення T_{ps} можуть бути описані в межах моделі регулярних розчинів [32]:

$$T_{PS} = \frac{2T_C \ 1-2x}{\ln\left(\frac{1}{x}-1\right)} \tag{1.1}$$

де x – поточна концентрація розчину, T_c – критична температура, яка відповідає максимуму на кривій фазового розшарування. Величина T_c залежить від тиску P, і при P=34,1 бар вона дорівнює T_c=0,38 К. На відміну від моделі ідеальних розчинів, теорія регулярних розчинів враховує надлишкові термодинамічні функції розчину при його фазовому розшаруванні. Зокрема, надлишкова вільна енергія такої системи дорівнює [33]:

$$F_E = A(P)x(1-x) \tag{1.2}$$

де параметр $A(P)$ не залежить від температури, а є лише функцією тиску. В межах такої моделі лінія фазового розшарування є симетричною відносно концентрації x = 50% ^{3}He.

Пізніше надлишкова вільна енергія твердих розчинів була розрахована [34] в межах квантової варіаційної теорії, і було показано, що права частина формули (1.2) повинна бути доповнена множником $(1+\varepsilon x)$, де параметр ε називається ексцентриситетом. Походження цього множника пов'язане з різницею в амплітуді нульових коливань в ^{3}He і ^{4}He. Врахування цієї обставини повинно призводити до асиметрії лінії фазового розшарування. Однак ретельні рентгенівські дослідження [34,35] показали, що величина ексцентриситету незначна і становить ε = 0±0,01. Подальший детальний чисельний розрахунок діаграми фазового розшарування [36] був виконаний при ε = 0 з урахуванням того, що твердий ^{3}He і ^{4}He мають різну

кристалографічну структуру при низькому тиску і різний молярний об'єм.

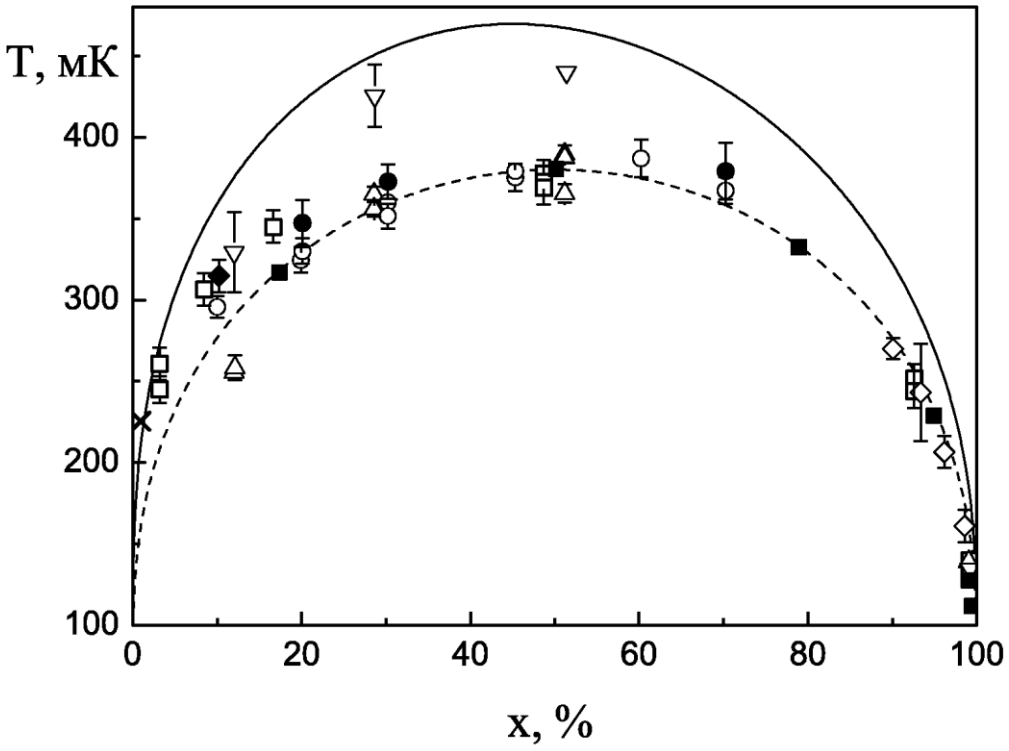

Рис. 1.2. *Дані по лінії розшарування твердих розчинів ^{3}He - ^{4}He: ■ - теплоємність [32]; ○ – рентген, охолодження [34]; ● – рентген, відігрівання [34]; △ – рентген, охолодження [35]; ▽ – рентген, відігрівання [35]; □ – тиск [37]; ◇ – тиск [38]; × – тиск [39]; ◆ – теплопровідність [40]; Суцільна лінія – асиметрична діаграма фазового розшарування за [33]. Пунктир – лінія розшарування за теорією регулярних розчинів.*

Більш докладні дослідження [37] показали, що крива фазового розшарування все-таки не є строго симетричною: з боку малих концентрацій ^{3}He хід кривої крутіший, ніж з боку малих концентрацій ^{4}He (рис. 1.2). Виявилося також, що крива розшарування розчинів ^{3}He-^{4}He у твердій фазі практично не деформується з ростом прикладеного тиску.

1.2. Внесок флуктуаційних ефектів в теплоємність поблизу температури фазового розшарування

Вивченню термодинамічних і кінетичних властивостей твердих розчинів ^{3}He-^{4}He при ізотопічному фазовому розшаруванні присвячений ряд експериментальних і теоретичних робіт [32-45] і безліч інших, більш сучасних. Розпад твердих розчинів як фазовий перехід першого роду являє собою явище, добре відоме у фізиці твердого тіла, проте в разі ізотопічних сумішей гелію цей феномен має низку специфічних особливостей, обумовлених квантовим характером системи. Ізотопічне розшарування, пов'язане з макроскопічним масопереносом компонентів розчину, відбувається за невеликий час в порівнянні з аналогічними часом для класичних систем, незважаючи на низькі температури. Це означає, що процеси масопереносу в розчинах ^{3}He-^{4}He контролюються атермічне зонним рухом домішок, які в квантовому випадку прийнято називати домішковими збудженнями або домішковими частками. Висока рухливість домішкових часток, в свою чергу, призводить до того, що при зміні зовнішніх параметрів в розчині практично миттєво встановлюється термодинамічно рівноважний (стабільний або метастабільний) стан, що відповідає новим умовам.

Теоретична інтерпретація експериментально спостережуваних термодинамічних властивостей твердих розчинів ^{3}He-^{4}He протягом тривалого часу ґрунтувалася виключно на наближенні самоузгодженого поля (СУП), яке також прийнято називати моделлю регулярних розчинів [48-49]. Стосовно до сумішей ізотопів гелію таке наближення дає прийнятний опис властивостей системи, зокрема, воно дозволяє коректно оцінити температуру розшарування T_S як функцію концентрації суміші, а також якісно вірно описати концентраційну залежність стрибка теплоємності розчину при розшаруванні [32]. В рамках такого підходу було отримано добре узгодження між теорією і експериментальними

даними про стрибок тиску [33,37] при фазовому розшаруванні, і описана досить складна фазову діаграму твердих розчинів ізотопів гелію [36], а також отримані надійні відомості про кінетику розшарування. Проте стало очевидним, що наближення СУП виявляється недостатнім для отримання доброї кількісної згоди з термодинамічними характеристиками системи що експериментально спостерігаються в безпосередній близькості від температури розшарування.

У роботах [50, 51] вперше було звернуто увагу на те, що принципову роль у формуванні властивостей розчину поблизу температури розшарування грають флуктуаційні ефекти в системі домішкових часток. З цих позицій було пояснено поведінку теплоємності твердих розчинів поблизу температури розшарування. Було показано, що внесок флуктуацій в термодинамічні властивості розчинів можна врахувати як добавку до відповідних величинам, обчисленими в моделі самоузгодженого поля. При цьому принципово важливим моментом в теорії є коректний вибір моделі міждомішкової взаємодії. В результаті в цих роботах була побудована послідовна термодинамічна теорія розпаду розчинів ^{3}He–^{4}He, яка дозволяє з єдиної точки зору описати властивості системи в усій області температур і концентрацій. Область температур $T > T_{ps}$, де внесок флуктуацій щільності в термодинаміку суміші проявляється найбільшою мірою, становить першорядний інтерес в плані вивчення.

Кількісний опис поведінки теплоємності твердих розчинів ^{3}He–^{4}He поблизу ізотопічного фазового розшарування було отримано Анцигіной, Слюсаревим і Чишко в рамках теорії, що враховує внесок кореляційних ефектів [50, 51]. Автори використовували модель, суть якої полягає в тому, що взаємодія домішкового атома, що знаходиться в деякому вузлі з іншими домішками передбачається постійним і рівним $\boldsymbol{J}$ аж до певної координаційної сфери, що містить z сусідів. Поза цієї сфери взаємодія вважається рівною нулю [49], а число сусідів $\boldsymbol{z}$, з якими ефективно взаємодіє домішковий атом, є характеристикою радіусу взаємодії.

Наближенню самоузгодженого поля відповідає границі $z \to \infty$ при $J_z \to$ ***const.*** Теоретичний розгляд, проведений в роботі [50], показав, що величина z має кінцеве значення, і її зручно розглядати як підгінний параметр.

Автори розрахували поправки до наближення самоузгодженого поля, обумовлені кореляційними ефектами, розкладаючи термодинамічні функції системи в ряд за ступенями 1/z. В результаті поправка до теплоємності має вигляд:

$$\Delta C^{RPA} = \frac{\Delta E^{RPA}}{T} + \frac{1}{1-\lambda}\left[\left(\frac{3}{2} - \lambda\right)\frac{\Delta E^{RPA}}{T} + \frac{7}{4z}\lambda^2\right]\left(1 + 2\frac{Jz\sigma}{\lambda}\frac{d\sigma}{dT}\right) \qquad (1.3)$$

Де

$$\Delta E^{RPA} = \frac{Tq_0^3\nu_0}{12\pi^2}\left\{1 - \frac{3}{\lambda}\left(1 - \sqrt{\frac{1-\lambda}{\lambda}} \times arctg\sqrt{\frac{\lambda}{1-\lambda}}\right) + \frac{2}{5}\lambda\right\} \qquad (1.4)$$

Тут параметр λ визначається співвідношенням $\lambda = \frac{Jz}{T}\left(1 - \sigma^2\right)$, $\sigma = 1–2x$ – параметр порядку, q – параметр Фурьє-образу функції взаємодії $J(q)$.

На рис. 1.3 представлено порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними роботи [32, 52] для розчинів трьох різних концентрацій. При розрахунку використовувалося значення критичної температури розшарування T_c=0,38 К, а координаційне число z дорівнювало 250 для всіх зазначених на рис. 1.3 концентрацій. Для концентрованих розчинів (5-50% ^{4}He в ^{3}He) воно не залежить від концентрації, а для слабких розчинів величина z зменшується зі зменшенням концентрації та для x = 0,11% ^{4}He становить z = 3.

Величина J покладалася рівною $J=T_c/z$ на тій підставі, що при температурах нижче T_C значення теплоємності для всіх розчинів лежать на одній кривій (див. рис. 1.3). Той факт, що координаційне число виявилося настільки великим, означає, що наближення найближчих сусідів не може забезпечити адекватного опису поведінки теплоємності поблизу фазового

розшарування, а взаємодія між домішками поширюється, принаймні, на кілька (чотири-п'ять) координаційних сфер. Зазначена далекодія враховується в теорії введенням ефективного координаційного числа. Підкреслимо, що поблизу фазового розшарування основний внесок в теплоємність вносять флуктуаційні ефекти, оскільки граткова теплоємність поблизу T_{PS} ще дуже мала, а в області однорідного розчину надлишкова теплоємність в моделі самоузгодженого поля в точності дорівнює нулю.

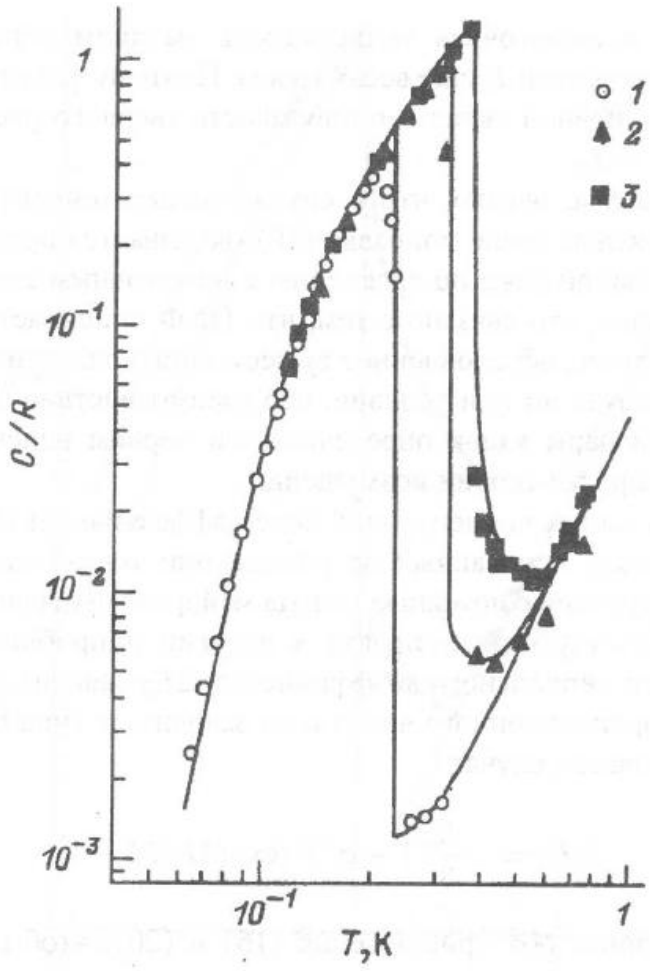

Рис. 1.3. *Температурна залежність теплоємності твердих розчинів ^{3}He-^{4}He поблизу фазового розшарування.* ○,▲,■ *– експериментальні дані роботи [32], суцільні лінії – результат розрахунку згідно з [50]. Досліджені концентрації: 1 – 5% ^{4}He, 2 – 21% ^{4}He, 3 – 50% ^{4}He відповідно.*

Відзначимо, що аномальна поведінка поблизу фазового розшарування, пов'язана з флуктуаційними ефектами, має спостерігатися не тільки для теплоємності, але і для інших термодинамічних величин, зокрема, для тиску. До моменту виконання даної дисертаційної роботи в літературі не було ніякої інформації про поведінку тиску в цій області, і однією з цілей даної дисертації було експериментальне дослідження цього кола питань. Важливо відзначити, що в даний час успішно розроблені технології, що дозволяють з високою точністю вимірювати малі значення тиску ($<10^{-3}$ бар) на тлі значного початкового тиску (~35-38 бар), необхідного для кристалізації досліджуваних розчинів [43]. Один з розділів даної дисертації присвячений експериментальному дослідженню поведінки тиску твердих розчинів ^{3}He-^{4}He в області фазового розшарування з точки зору можливого впливу флуктуаційних ефектів. В цьому плані найбільший інтерес представляє область температур $T \geq T_{ps}$, де поведінка системи істотно відхиляється від дебаєвської моделі через вплив кореляційних ефектів.

1.3. Особливості дифузійних процесів у однорідних твердих розчинах ^{3}He-^{4}He

Дифузійні процеси в твердому гелії дуже цікаві і своєрідні, на що вперше звернули увагу А.Ф. Андрєєв і І.М. Ліфшиц [53]. Вони показали, що через велику амплітуду нульових коливань атомів твердого гелію, домішки і дефекти в ньому делокалізуются і перетворюються в своєрідні квазічастинки – домішкові частки і вакансіони, які можуть практично вільно переміщатися по кристалу. Якщо мова йде про рух домішкових атомів, ^{3}He в твердому ^{4}He, то при малій концентрації домішок їх диффузионное поведінка визначається зіткненням з фононами. Було передбачено незвичайне явище - зростання коефіцієнта дифузії D зі зниженням температури, а при підвищенні концентрації домішок, коли

стає істотним взаємодія домішок один з одним, коефіцієнт D перестає залежати від температури і змінюється обернено пропорційно концентрації. Це явище отримало назву когерентної квантової дифузії.

Перші свідчення квантового руху домішок були отримані при вивченні концентраційної залежності коефіцієнта дифузії ^{3}He в ГЩУ фазі ^{4}He поблизу кривої плавлення в слабких твердих розчинах ^{3}He в ^{4}He [54, 55]. Було показано, що коефіцієнт дифузії змінюється обернено пропорційно концентрації і може бути записаний у вигляді:

$$D \approx a^4 J / h\sigma x \qquad (1.5)$$

де a - відстань між сусідами, x- концентрація домішок, σ – перетин розсіювання. Також було показано, що в цій області D не залежить від температури. У більш щільних зразках було показано [56], що коефіцієнт D ще залежить від щільності за рахунок нелінійної залежності коефіцієнта дифузії від обмінного інтеграла. Також було виявлено експоненціальне зростання коефіцієнта дифузії зі зростанням температури в вакансійній області (рис. 1.4).

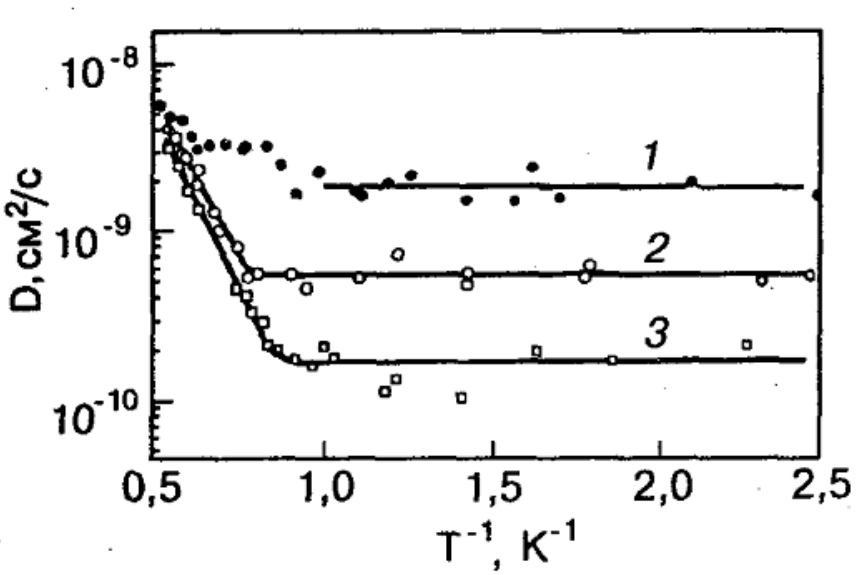

Рис. 1.4. *Температурна залежність коефіцієнта дифузії ^{3}He в ГЩУ-фазі ^{4}He при V=20,7 см^3/моль в розчинах при різних концентраціях ^{3}He: 1 – 0,25%; 2 – 0,75%; 3 – 2,17% відповідно [56].*

Пізніше були проведені експерименти з більш слабким розчином, що містить 0,006% ^{3}He в ^{4}He [57,58], і було зареєстровано різке зростання коефіцієнта дифузії при зниженні температури практично на порядок (рис. 1.5).

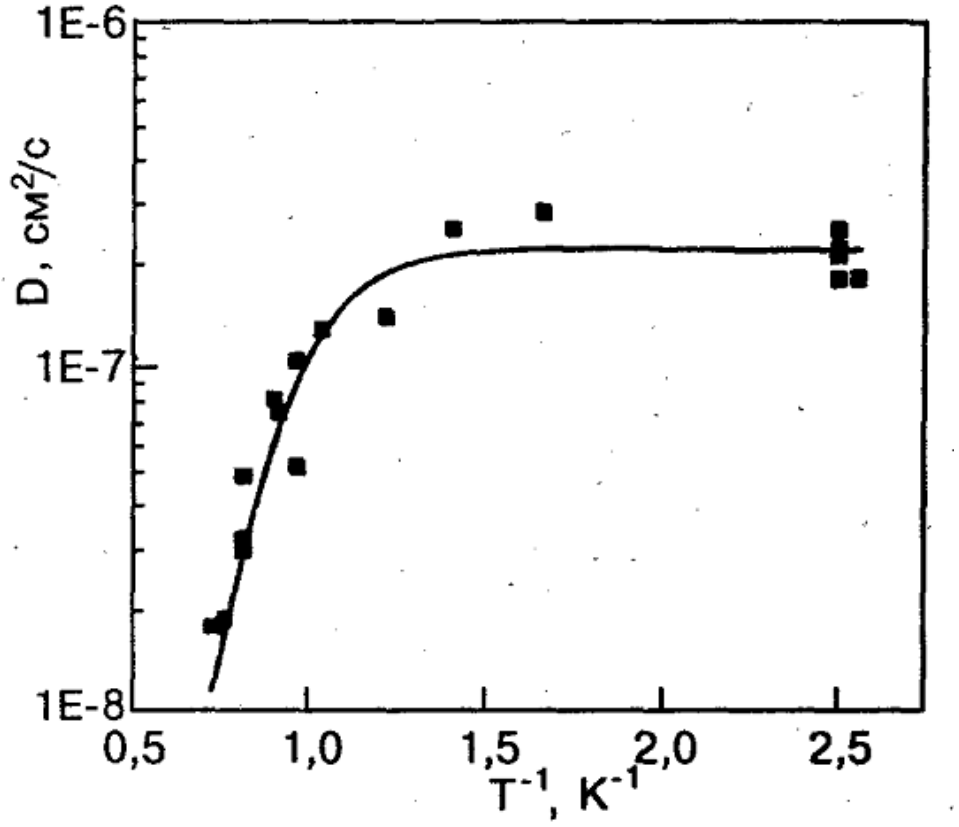

Рис. 1.5. *Температурна залежність коефіцієнта дифузії ^{3}He в ГЩУ розчині 0,006% ^{3}He при V=21см^3/моль [61].*

Наведені на рис. 1.5 експериментальні результати були пояснені в рамках передбаченої поведінки коефіцієнта дифузії в слабких розчинах ^{3}He в ^{4}He при низьких температурах, коли визначальну роль відіграє взаємодія домішкових атомів з фононами [53]. Отримані дані добре описуються залежністю:

$$D \sim \frac{a^2\Delta^2}{h\theta}\left(\frac{\theta}{T}\right)^9 \qquad (1.6)$$

де a – відстань між найближчими сусідами, Θ – температура Дебая, h –

постійна Планка. Така висока ступень температури випливає з того, що число фононів змінюється пропорційно T^3, а перетин розсіювання змінюється пропорційно T^4. Також через відмінності імпульсів фононів і домішкових атомів виникає додатковий множник $(T/\Theta)^2$, обумовлений неефективністю зіткнень.

Вираз (1.6) було отримано на основі чисто якісного розгляду і, як показали подальші розрахунки Пушкарова [59], чисельний коефіцієнт в цій формулі виявляється досить значним ~10^6 за рахунок того, що роль Θ відіграє деяка ефективна температура, рівна приблизно $\Theta/8$. Пізніше Слюсарев, Стржемечний і Бурахович [54] провели кількісний розрахунок для ГПУ фази з урахуванням можливої анізотропії і отримали рівняння:

$$D = Aa^2 \left(I^2 / \theta \right) \left(\theta / T \right)^9 \qquad (1.7)$$

де A – чисельний коефіцієнт, що дорівнює для ГЩУ фази $2{,}3 \cdot 10^5$.

Істотною є область концентраційної застосовності отриманих співвідношень (1.5-1.6). Ці співвідношення виконуються, якщо середня енергія взаємодії прімесонов менше ширини зони прімесона. З ростом концентрації ця умова може порушуватися, що призводить до збою енергетичних рівнів домішкових часток. При деякій критичній концентрації x_c повинна наступити локалізація домішкових збуджень, що було передбачене Каганом і Максимовим [62]. Експериментально ефект локалізації домішкових збуджень був виявлений в ЯМР експериментах Міхєєва, Майданова і Міхіна [63, 64] з розчином, що містить 5% ^{3}He в області молярних об'ємів 19.9 – 20.7 см^3/моль. Отримані дані наведені на рис. 1.6. Тенденція до локалізації тут проявилася в більш різкій (в порівнянні з $D \sim 1/x$) залежності коефіцієнта дифузії від концентрації в області плато.

При подальшому підвищенні концентрації домішок, енергія взаємодії домішок може перевищити ширину енергетичної зони B

домішкових збуджень. Тоді утворюється кластери практично нерухомих домішок, і при деякій критичній концентрації, x_c, домішки повністю локалізуються. Експеримент це підтвердив.

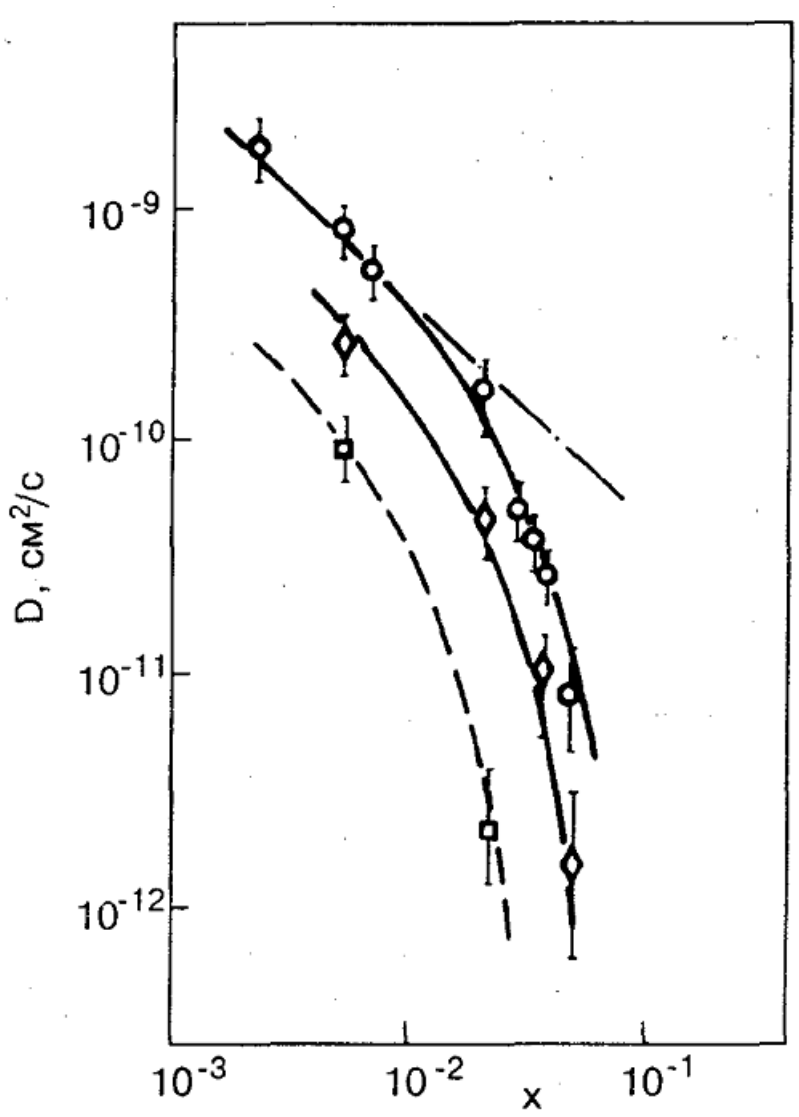

Рис. 1.6. *Залежність коефіцієнта дифузії ^{3}He від концентрації при різних молярних обсягах [64].*

Величина критичної концентації, при якій виникає локалізація, сильно залежить від молярного об'єму розчину. ЯМР експерименти показали, що при молярному об’ємі 20.7 см^3/моль величина x_c = (7±2)% ^{3}He, тунельне дифузійне перенесення практично повністю гальмується [64], а D~10^{-12}см^2/с, що є нижньою межею коефіцієнта спінової дифузії [65].

Викладені в даному розділі результати відносяться до слабких розчинів ^{3}He в ^{4}He, де в використаних ЯМР експериментах вимірювалася спінова дифузія ядер ^{3}He, які мають спін ½.

При цьому мова йшла про розчини при температурах вище температури розшарування, тобто в однорідній області. В області фазового розшарування характер дифузійних процесів сильно змінюється (см. раздел 1.4.).

В розчинах ^{4}He в ^{3}He, коли при розшаруванні утворюються включення ^{4}He, що мають спін =0, метод ЯМР не може бути застосован. Так само ЯМР метод не використовується для вивчення дифузійних процесів в концентрованих розчинах ^{3}He-^{4}He, де через локалізацію домішкових збуджень, ситуація щє більш ускладнена. Тут механізм когерентного тунельного переносу гальмується, коефіцієнт дифузії сильно зменшується.

1.4. Кінетика фазового розшарування та його вплив на дифузійні процеси

В даному розділі обговорюється зв'язок кінетики фазового розшарування твердих розчинів ^{3}He-^{4}He з дифузійними процесами в цій системі. Експериментальні дослідження кінетики розшарування проведені за допомогою прецизійного вимірювання тиску кристала при постійному об'ємі. В результаті отримані відомості про ефективний коефіцієнт дифузії ^{3}He в кристалі і проведено порівняння з наявними даними про коефіцієнт масової дифузії, отриманими раніше в ЯМР експериментах. Показано, що при низьких температурах квантова дифузія помітно пригнічується за рахунок механічних напружень, що виникають на кордоні фаз що розшарувалися. Проведено також зіставлення кінетики розшарування з кінетикою зворотного фазового переходу з розшарованого в гомогенний стан розчину.

1.4.1. Метод прецизійного вимірювання тиску для дослідження масової дифузії та кінетики фазового розшарування.

Фазове розшарування розчинів ізотопів гелію є фазовим переходом першого роду, при якому, як відомо, відчувають скачки перші похідні термодинамічного потенціалу, такі як об'єм і тиск. Величина надлишкового об'єму V_E при утворенні розчину з концентрацією x для ізотопів гелію була знайдена Малліном [33]:

$$V_E = 0.4x(1-x) \quad см^2 / моль \tag{1.8}$$

Адекватність цього співвідношення було підтверджено в багатьох експериментах. Якщо процес розшарування відбувається при постійному об'ємі, то має місце відповідна зміна тиску:

$$P_E = V_E / V\beta \tag{1.9}$$

де V і β – відповідно молярний об'єм і стисливість розчину.

При малих концентраціях P_E виявляється з достатньою точністю пропорційним концентрації, і зміна тиску можна використовувати для однозначного визначення зміни концентрації. Використовуючи для оцінки чутливості такого методу відоме значення β для чистого ^{4}He, отримуємо:

$$|\Delta P| = 10^6 |\Delta x| \ , \ Па \tag{1.10}$$

З (1.10) видно, що вимірювання тиску забезпечує високу чутливість при зміні концентрації в процесі фазового розшарування ізотопів гелію. Висока чутливість методу і наявність розроблених надійних конструкцій датчиків тиску для міллікельвіновой області температур визначили вибір експериментальної методики для вивчення кінетики розшарування і дифузійних процесів.

Розроблена методика прецизійного вимірювання тиску твердого

гелію для дослідження кінетики розшарування твердих розчинів ^{3}He-^{4}He [66-67] відповідала наступним вимогам:

- надійне охолодження зразка з малим часом теплової релаксації в порівнянні з характерним часом фазового переходу;

- геометрія зразка зводила до мінімуму неоднорідності, що виникають в процесі кристалізації;

- висока роздільна здатність при реєстрації зміни тиску в кристалі.

З урахуванням цих вимог була розроблена конструкція вимірювальної комірки, представленої на рис. 1.7. Комірка являє собою камеру, в якій зразок 1 розташовувався між мембраною 2 ємністного датчика тиску і корпусом комірки 4.

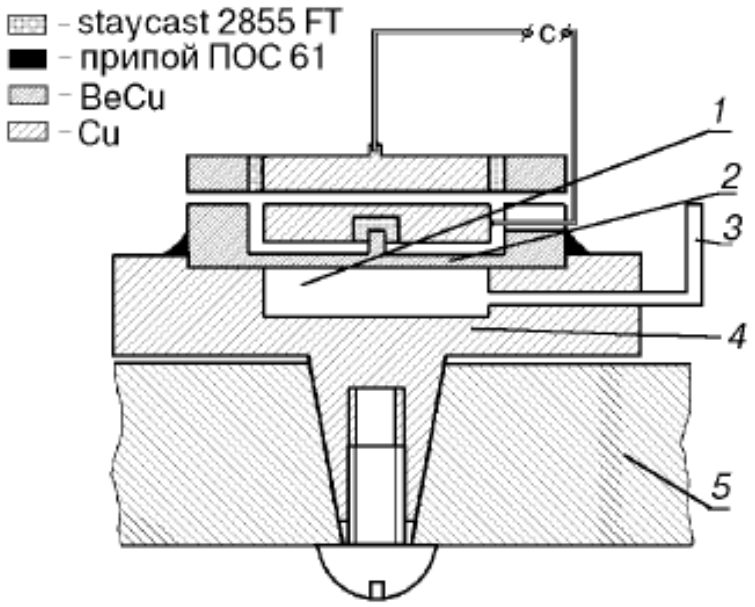

Рис. 1.7. *Схема експериментальної комірки для прецизійного вимірювання тиску [66]. 1 - зразок; 2 - ємнісний датчик тиску; 3 - капіляр заповнення; 4 - корпус комірки; 5 - плита камери розчинення.*

Зразок мав форму плоского циліндра діаметром 9 мм і висотою 1.5 мм, що полегшувало охолодження кристала. Тепловий зв'язок комірки з камерою розчинення рефрижератора здійснювалася за допомогою

ефективного конічного теплового контакту [68]. За оцінками час досягнення теплового рівноваги, обумовлене теплопровідністю кристала, становило 1с при Т=100-200мК, а час релаксації, обумовлене опором Капіци, 25-50с. Тиск зразка реєструвався ємнісним мостом General Radio 1615А з роздільною здатністю по тиску краще 8 Па.

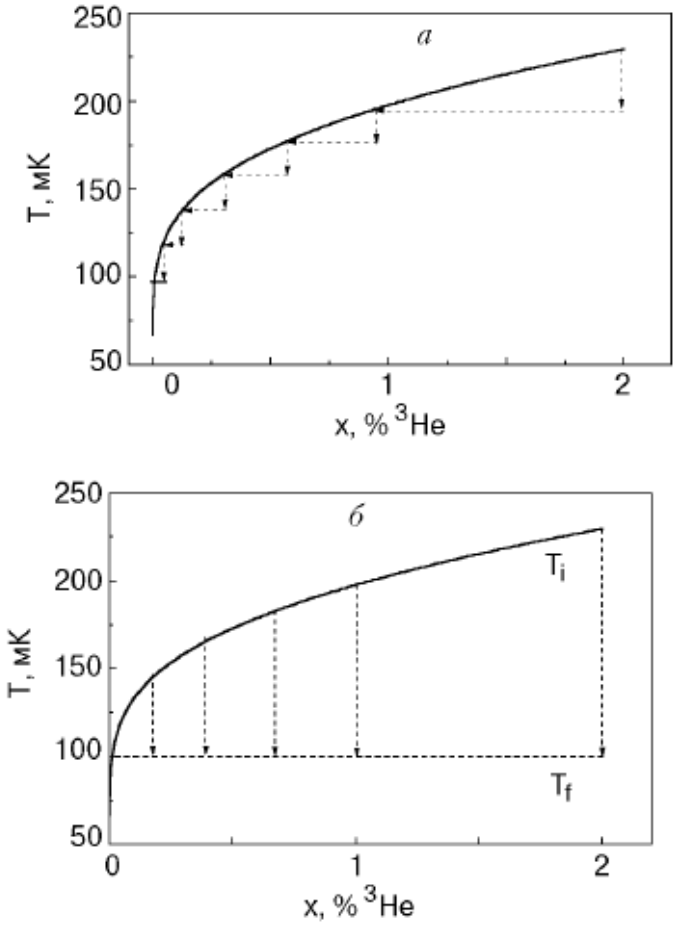

Рис. 1.8. *Схема, що ілюструє проведення експерименту з вивчення росту включень нової фази: поетапне охолодження (а); одноразове охолодження (б). Суцільна лінія відповідає рівноважній кривої розшарування.*

Зростання нової фази в процесі фазового розділення твердих розчинів ^{3}He-^{4}He вивчалося як при ступінчастому охолодженні зразків, так і при одноразовому охолодженні від різних температур до однієї і тієї ж кінцевої температури. Рис. 1.8(а) ілюструє схему експерименту при ступінчастому охолодженні зразків. Зміна температури за одну сходинку зазвичай становила 10-15 мК. Після кожного охолодження проводилась стабілізація температури при безперервній реєстрації тиску. Після досягнення рівноважного стану двухфазного кристала, здійснювалося

наступне зниження температури і т.д.

На рис. 1.8(б) наведена схема експериментів, в яких зразки охолоджувалися від різних початкових температур T_i до однієї і тієї ж кінцевої температури T_f. Зразки охолоджувалися з рівноважного стану різними за величиною кроками $\Delta T = T_i - T_f$ Після стабілізації T_f також реєструвалася зміна тиску, що віддзеркалювала кінетику росту нової фази. В експерименті двофазні зразки охолоджувалися від деякої початкової температури T_i до температури T_f, при цьому вимірювалися відповідні тиски P_i и P_f і зміна тиску від часу. На рис. 1.8 показані типові залежності зміни тиску від часу в процесі фазового розшарування.

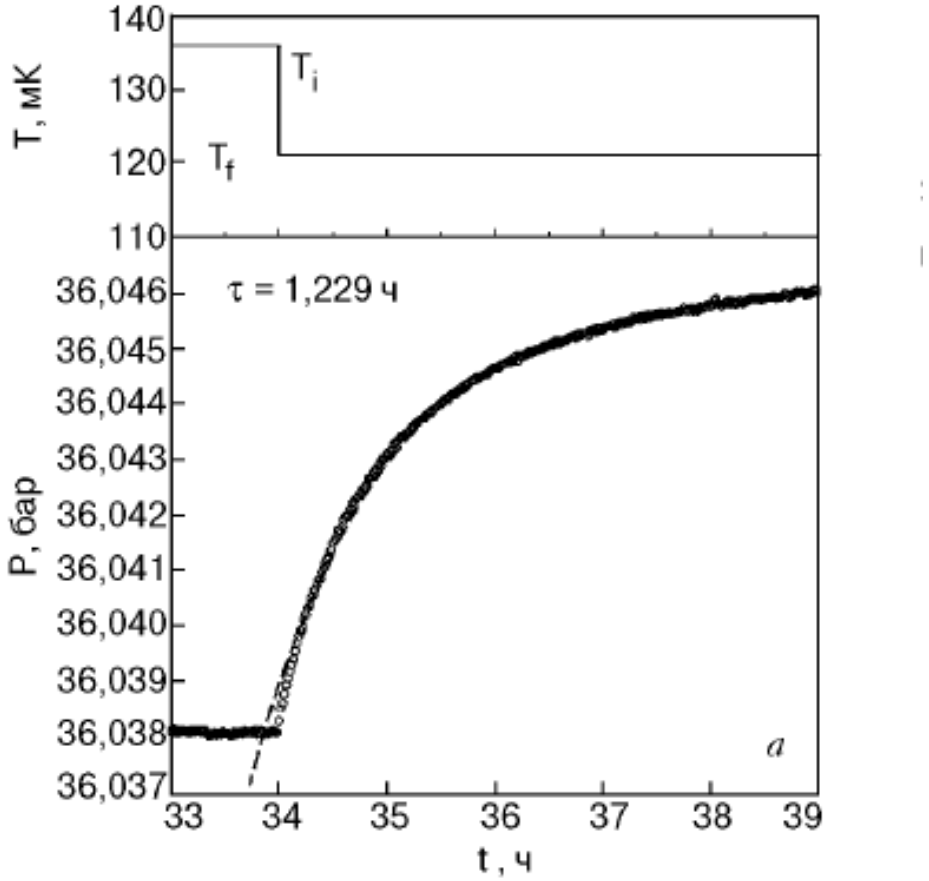

Рис. 1.9. *Термограма і відповідна динаміка зміни тиску при охолодженні двухфазного кристала з концентрацією 2.05% ^{3}He. T_i = 136 мК, T_f=121 мК. Пунктирна лінія – результат апроксимації отриманої залежності формулою (1.11).*

Експерименти показали, що зростання тиску в процесі фазового розшарування добре описується експоненціальною залежністю:

$$P\ t\ = P_f - \ P_f - P_i\ exp\ -t/\tau \qquad (1.11)$$

де τ – характеристичний час, що визначає кінетику фазового розшарування. Це дозволило в результаті експерименту знайти відповідні постійні часу розшарування τ з похибкою порядку декількох відсотків.

Для отримання відтворюваних результатів перед вимірами проводилося спеціальне термоциклірування зразків при температурах нижче температури розшарування твердого розчину. В результаті час фазового розшарування зменшувалася і після третього циклу ставало постійним, при цьому тиск кристала ставав менше вихідного, що свідчило про поліпшення його якості. Але головне - кінетика фазового переходу ставала відтворюємою.

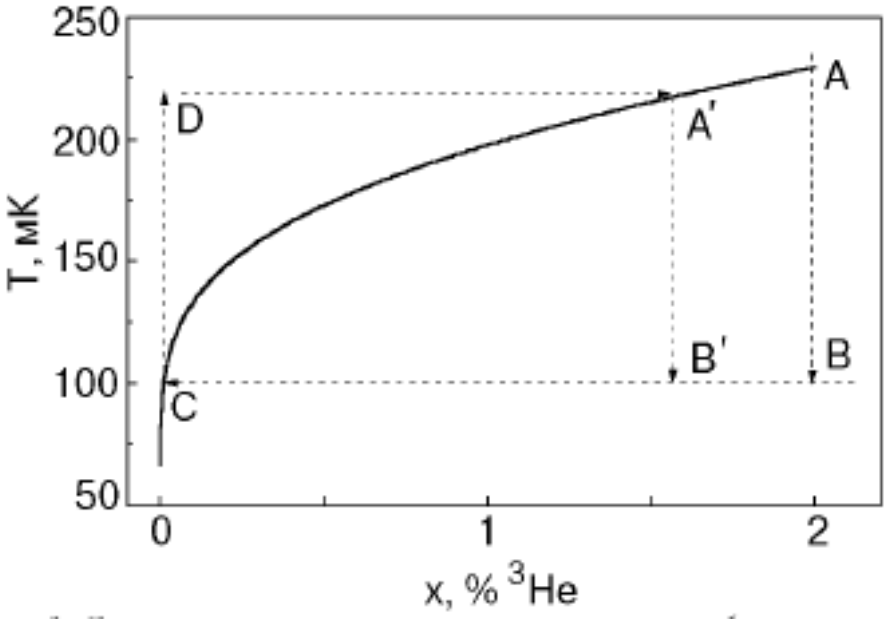

Рис. 1.10. *Схема термоциклування досліджуваних зразків*.

Схема такого термоциклирования приведена на рис. 1.10 на прикладі розчину з вихідною концентрацією 2% ^{3}He. Суцільна лінія відповідає низькотемпературній частині фазової діаграми розшарування твердих

розчинів ізотопів гелію. Відпалений зразок охолоджувався нижче температури фазового розшарування вихідного розчину (зазвичай до ~ 100мК) з максимальною швидкістю, яку дозволяла холодопродуктивність рефрижератора розчинення. Після охолодження зразка (лінія AB) температура стабілізувалася, і твердий розчин релаксовував до свого рівноважного стану (лінія BC). При цьому виникали і росли включення твердого ^{3}He, а концентрація ^{3}He в матриці зменшувалася.

Після досягнення рівноважного стану (C) плита камери розчинення швидко (за 1-2 с) відігрівалась до температури, близької до температури фазового розшарування (лінія CD) і стабілізувалася при цій температурі. Зразки твердого гелію при цьому відігрівалися за час 25-50 секунд, яке визначається опором Капіци. Твердий розчин після такого відігрівання прагнув до свого рівноважного стану (лінія DA). Включення твердого ^{3}He при цьому частково розчинялися, а концентрація ^{3}He в матриці збільшувалася. Після досягнення рівноважного стану (A) тиск в зразку ставав постійним, і зразок знову охолоджувався до тієї ж самої температури (AB). таке термоціклірування (ABCD) повторювалося для кожного зразка 4-6 разів.

В результаті такої підготовки зразків були отримані два важливих результату:

– Кинетика росту і розчинення включень ставала відтворюватися, а час τ фазового розшарування зменшувався (рис. 1.11) з номером циклу, а після третього циклу ставав постійним.

– Після циклів охолодження-відігрівання тиск в кристалі ставав менше вихідного тиску, що свідчило про поліпшення якості кристала [67,69]. Відзначимо, що після першого циклу спостерігалося більше зниження тиску, ніж при наступних (рис. 1.12). Тобто, такий процес є більш ефективним для усунення дефектів, ніж традиційний отжиг, який не прибирає повністю всі дефекти в кристалі.

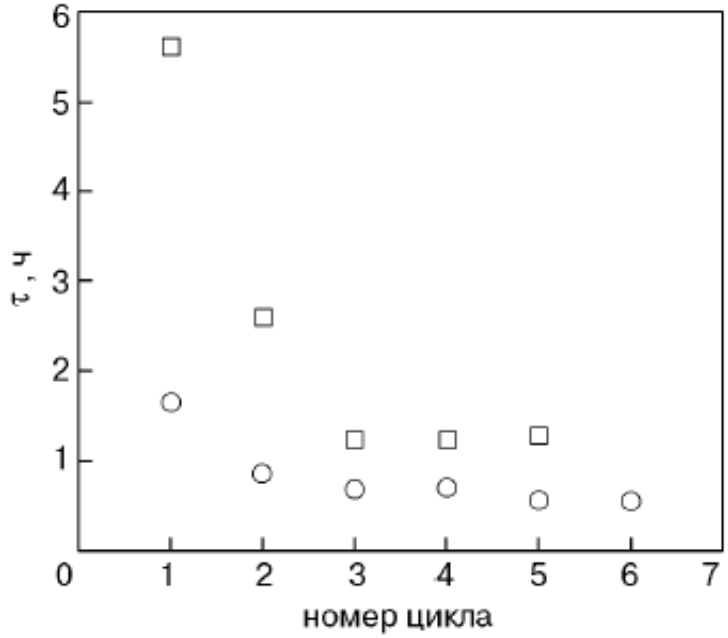

Рис. 1.11. *Вплив термоциклирования в інтервалі температур 103-230 мк на постійну часу розшарування для зразків з вихідною концентрацією 2% ^{3}He и з молярними об'емами V: □ - 20.27 см^3/моль, ○- 20.44 см^3/моль.*

Слід зазначити, що повний час фазового розшарування твердих розчинів ^{3}He-^{4}He складається з двох тимчасових інтервалів: часу виникнення стійких зародків нової фази і часу зростання цих зародків за рахунок транспорту атомів ^{3}He з навколишнього розведеного розчину. Оскільки в експериментах по вивченню кінетики росту зазвичай не проводилося відігрівання вище температури фазового розшарування, кількість зародків залишалося постійним, а під час охолодження або відігрівання відбувався часткове зростання або часткове розчинення постійного числа твердих включень ^{3}He, а процеси, пов'язані з нуклеацією, не були істотні. Зауважимо, що на більш пізніх стадіях розшарування число зародків нової фази може зменшуватися за рахунок процесу коалесценції. Однак оцінки згідно [70] показали, що час початку такого процесу становить ~ 10^7с, і встановлене в експерименті постійність величини τ протягом декількох діб підтверджує справедливість такої оцінки.

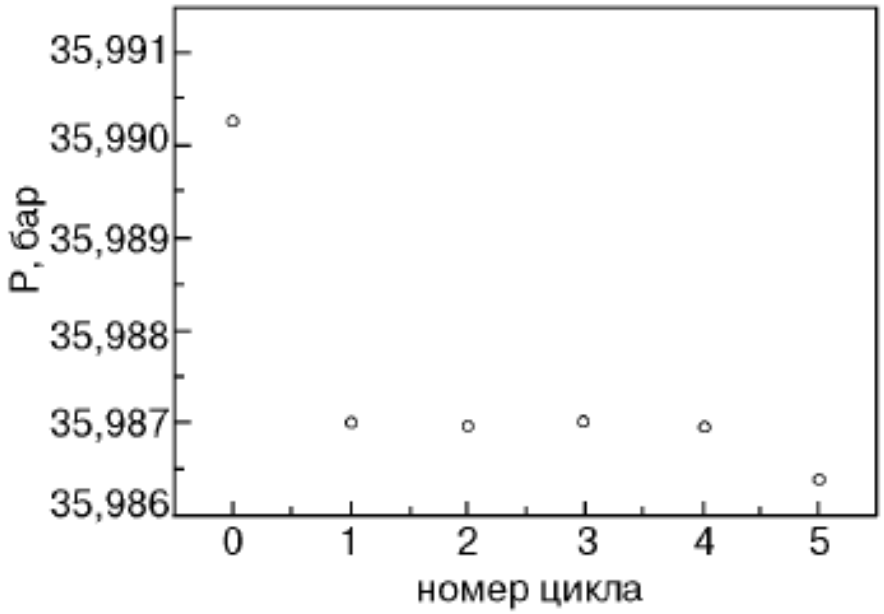

Рис. 1.12. *Залежність тиску кристала після циклу охолодження-відігрівання від номера циклу.*

1.4.2. Пригнічування квантової дифузії при фазовому розшаруванні.

Оскільки в експерименті, як було зазначено в 1.4.1, зазвичай не проводився відігрів зразка вище температури фазового розшарування, тобто кількість зародків залишалося постійним, то вимірювалася кінетика їх дифузійного росту. Це означає, що отримані значення τ можна використовувати для знаходження ефективного коефіцієнта масової дифузії.

На рис.1.13 представлені температурні залежності характеристичної постійної часу τ для трьох досліджених зразків з різними молярними об'ємами [67]. Як видно з малюнка, для зразка з молярним об'ємом 20.27 см^3/моль залежність $\tau(T)$ має яскраво виражений мінімум в районі 100 мК. Подібна тенденція спостерігається і для молярного об'єму 20.28 см^3/моль. А для більшого молярного об'єму 20.54 см^3/моль низькотемпературні вимірювання не проводилися, тому що при такому молярному об'ємі

тверді включення нової фази відповідно до фазової діаграми повинні плавитися при Т <90мК.

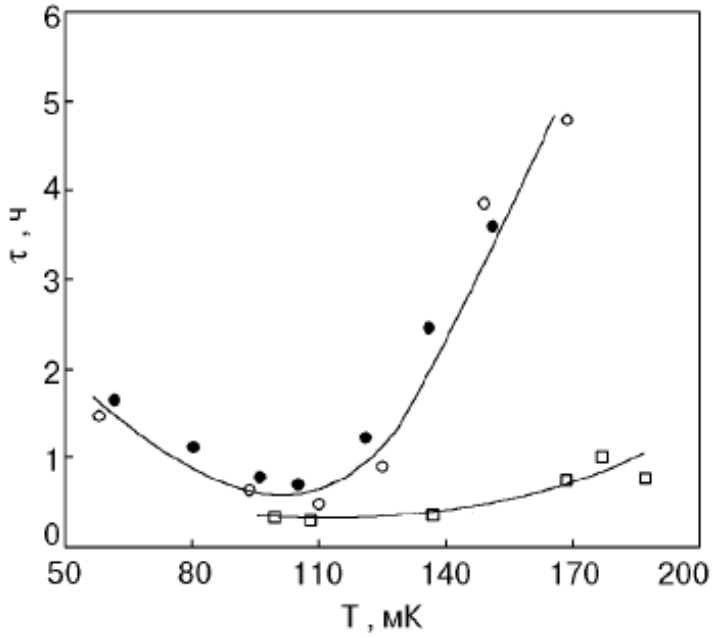

Рис. 1.13. *Температурна залежність характеристичної постійної часу фазового розшарування для зразків з різним молярним об'ємом:*

● - *20.28 см^3/моль,*

○ - *20.27 см^3/моль,*

□ - *20.54 см^3/моль.*

Знайдені значення τ природно пов'язати з особливостями дифузійних процесів в цих умовах. Для цього була встановлена кореляція між τ і ефективним коефіцієнтом дифузії D_{eff}, визначальним відповідний массоперенос [67]. Була використана найпростіша модель, зазвичай розглядається при вирішенні завдань, пов'язаних з дифузійним розпадом розчинів [71]. Передбачалося, що включення нової фази є сферами однакового радіуса, рівномірно розташованими в кристалі. Тоді в результаті рішення відповідної дифузійної задачі було отримано, що:

$$D_{eff} = (\lambda^2 \tau)^{-1} \qquad (1.12)$$

де λ- параметр, що визначає рішення дифузійної задачі. В результаті

проведеного аналізу були отримані температурні залежності D_{eff} для двох зразків з різними молярними об'ємами (Рис.1.14) Для порівняння на цьому ж рисунку наведені середні значення коефіцієнта когерентної квантової дифузії D_q, отримані з ЯМР вимірювань в однорідних розчинах. Як видно з малюнка, значення D_{eff} і D_q близькі один до одного лише при великих концентраціях (температурах). При більш низьких температурах (концентраціях) D_{eff} набагато менше, ніж D_q, Крім того, залежність D_{eff} стає немонотонною, досягаючи максимуму, тобто при низьких температурах квантова дифузія при фазовому розшаруванні пригнічується.

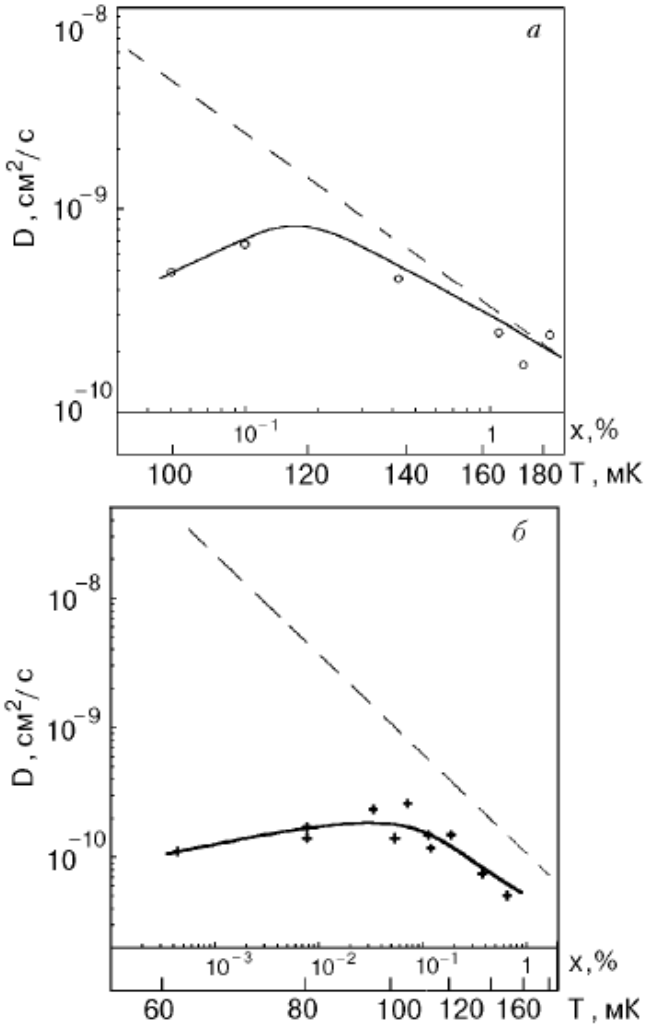

Рис. 1.14. *Температурна (концентраційна) залежність ефективного коефіцієнта дифузії (суцільні лінії, проведені по експериментальних точок, відповідним виміряним значенням постійної часу). Пунктирні лінії-середні значення коефіцієнта квантової дифузії при тих же умовах.*
a-молярний об'єм 20.54см^3/моль,
b-молярний об'єм 20.27см^3/моль.

Якісно спостережуваний ефект можна пояснити впливом на дифузний процес пружних полів, що виникають в кристалі при утворенні нової фази з великим молярним об'ємом. При наявності градієнта пружного потенціалу U дифузний потік j записується у вигляді:

$$j = -\frac{Dx}{v}\left(\frac{\nabla x}{x} + \frac{\nabla \mathrm{U}}{\mathrm{kT}}\right) \qquad (1.13)$$

де *v*- атомний об'єм, *x* - концентрація розчину. Оскільки градієнт пружного потенціалу ∇U Δвиникає як наслідок градієнта концентрації ∇x, то, згідно з принципом Ле-Шательє, величини ∇U и ∇x , що входять в (1.13), мають протилежні знаки. Оскільки перший і другий члени в дужках можна порівняти за абсолютною величиною, то дифузійний потік може істотно зменшитися, і ефективний коефіцієнт дифузії може стати набагато менше коефіцієнта квантової дифузії.

Слід зазначити, що оцінена величина ΔU багато менше ширини енергетичної зони домішкових збуджень в ГЩУ розчині (~10^{-4} К), тому такий градієнт пружного потенціалу не може привести до помітного збою енергетичних рівнів прімесонів і зменшення коефіцієнта дифузії. Це означає, що істотний вплив ΔU на рух прімесонів за рахунок прямого силового впливу має проявитися раніше, ніж за рахунок зміни частоти тунелювання під впливом цього потенціалу.

1.4.3. Порівняння кінетики розшарування і гомогенізації твердих розчинів.

Нова несподівана особливість дифузійних процесів в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He була виявлена, коли розшарований твердий розчин був переведений шляхом нагрівання в гомогенний стан [66]. Експерименти показали сильну асиметрію процесів розшарування і гомогенізації. Перехід розчину в гомогенний стан пов'язаний з розчиненням включень ОЦК фази,

що відбувається внаслідок процесів переносу.

Щоб виключити вплив першого етапу фазового переходу, пов'язаного з зародкоутворенням, процес термоциклирования проводився в області фазового розшарування, так що температура, з якою починалося охолодження кристала, була трохи нижче рівноважної температури фазового розшарування. Таким чином, при термоциклюванні здійснювалася неповна гомогенізація розпавшого розчину, проте зростання і зникнення включень нової фази в процесі переходу повністю відбивав відповідальний за ці процеси перенесення речовини в кристалі.

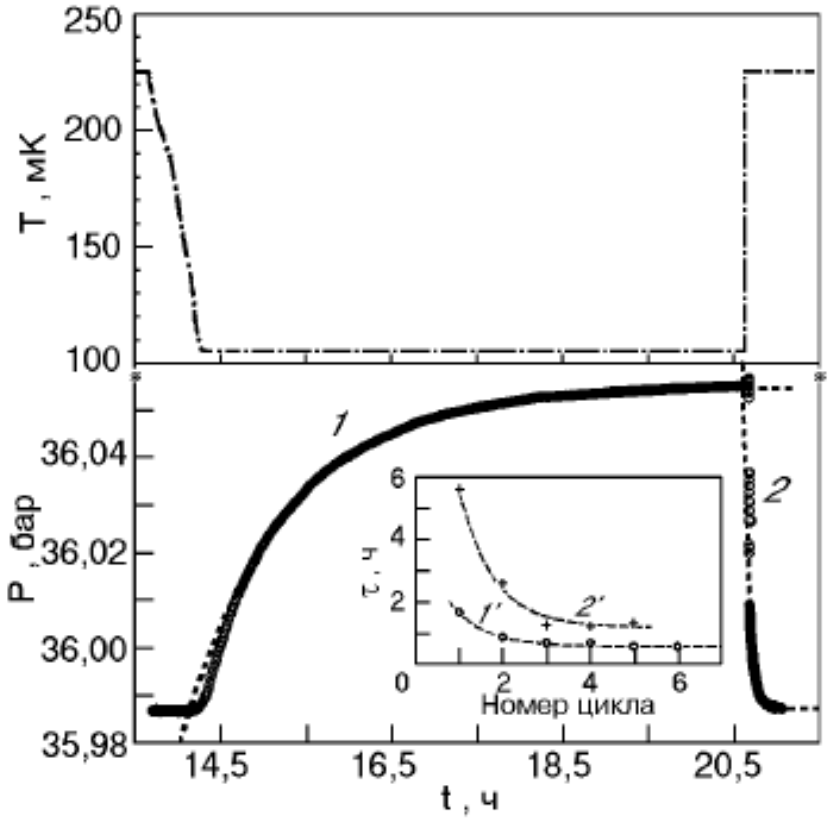

Рис. 1.15. *Зміна температури і відповідна зміна тиску в процесі фазового розшарування при охолодженні від T_i=225 мК до T_f=105 мК (крива 1) і подальшій гомогенізації до температури T_i (крива 2). Пунктир відповідає апроксимації за формулою (1.14). Вставка – залежність часу фазового розшарування від номера циклу.*

В експерименті реєстрація процесу гомогенізації проводилася за

допомогою прецизійного вимірювання тиску кристала, як і в разі розшарування. На рис. 1.15 представлена типова тимчасова залежність зміни тиску зразка як при розшаруванні, так і при гомогенізації для одного із зразків. При цьому охолодження проводилося від T_i = 225 mK до температури T_f = 105мК, а наступний відігрів від T_f до T_i. Аналіз показав, що зростання тиску в процесі розшарування (крива 1), як вже зазначалося, може бути описаний експоненційною залежністю і її можна записати у вигляді:

$$P(t) = P_0 - A\exp(-t/\tau) \qquad (1.14)$$

де P_0 – кінцевий тиск розчину, A - різниця тисків до і після розшарування, а характерна постійна часу фазового розшарування склала 1,2 години.

Пунктир на малюнку відповідає апроксимації за цією формулою. При цьому було виявлено, що величина τ зменшується при термоциклюванні зразка, що показано на вставці рис. 1.15, а починаючи приблизно з третього циклу величина τ перестає змінюватися, що, мабуть, пов'язано з поліпшенням якості кристала після перших охолоджень і відігрівання. Наведені дані відносяться до четвертого циклу охолодження і відігрівання.

Як видно з рис. 1.15, кінетика гомогенізації (крива 2) різко відрізняється від кінетики фазового розшарування (крива 1). Більш детально кінетика гомогенізації показана на рис.1.16.

Отриману зміну тиску з часом не вдається апроксимувати єдиною експоненційної залежністю. Можна виділити два режими гомогенізації - швидке неекспоненційе зменшення тиску протягом перших 30 секунд після початку фазового переходу (ділянка 1) і потім експонеціальное спадання тиску з характерною постійної часу приблизно 200 с. Ця величина зменшується при термоциклюванні, так само як і в випадку фазового розшарування. Швидкість першого процесу, можливо, визначається часом теплової релаксації, зумовленої опором Капіци. Можна

вважати, що, якщо б вдалося швидше відігріти кристал за рахунок зменшення опору Капіци, то процес гомогенізації пройшов би ще швидше.

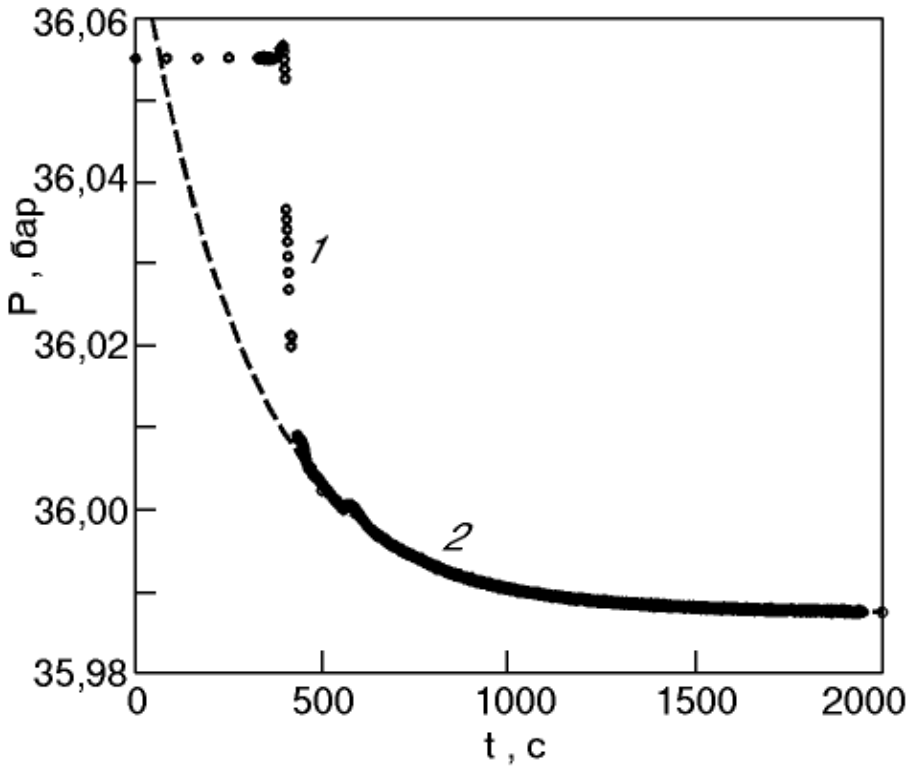

Рис. 1.16. *Кінетика гомогенізації розшарованого розчину з молярним об'ємом 20,266 см^3/моль. Ділянки 1 і 2 відповідають різним режимам гомогенізації (див. Текст). Пунктир відповідає апроксимації за формулою (1.14).*

Виявлені ефекти можна якісно пояснити в рамках моделі, що передбачає, що процес розчинення включень ^{3}He при нагріванні складається з декількох етапів [67]. Суттєвою є також зазначена в розділі 1.4.2 можливість значного уповільнення квантової дифузії поблизу межи включення під впливом пружних полів, що виникають через відмінності молярних об'ємом включення ^{3}He і матриці. В таких умовах швидкий масоперенос можливий тільки в результаті ліквідації в кристалі шару поблизу включення, що має максимальний градієнт пружного потенціалу.

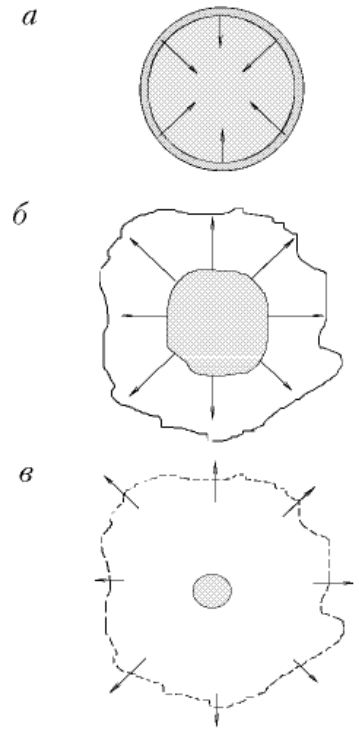

Рис. 1.17. *Схема багатоступінчастої моделі розчинення включень ^{3}He при відігріванні.*
а – розчинення ^{4}He з напруженого шару у включення;
б – «випаровування» ^{3}He із включень;
в – диффузионное розсмоктування включень.

Це може бути реалізовано на першій стадії процесу розчинення (рис. 1.17(а)), коли після підвищення температури і збільшення рівноважної концентрації ^{4}He відбувається насичення включень ^{3}He атомами ^{4}He.

Дифузійне проникнення ^{4}He в середину включення ^{3}He – розглядається як сфера радіуса R – буде відбуватися за характерний час:

$$\tau_4 = R^2 / (\pi^2 D) \qquad (1.15)$$

де відповідний коефіцієнт дифузії D описує перенос атомів ^{4}He в твердому ^{3}He шляхом хаотичних тунельних перескоків. Згідно з [53] D можна представити у вигляді:

$$D \approx J_{43} a^2 \qquad (1.16)$$

a – відстань між найближчими сусідами, а J_{43} – обмінний інтеграл, що характеризує частоту тунелювання атомів ^{4}He в матриці ^{3}He. Можна очікувати, що величина J_{43} близька до частоти тунелювання ^{3}He в кристалі

^{4}He J_{34}, яка надійно встановлена в експериментах з квантової дифузії [55]. Екстраполюючи відомі значення J_{34} до молярного об'єму, характерному для включення ($V \approx 24$ см^{3}моль), знайдемо $J_{34} \approx J_{43} \approx 2 \cdot 10^7 c^{-1}$, що дає величину $D \approx 10^{-8}$ см^2/с. Підставляючи знайдене значення D в (1.15) з врахуванням того, що $R \approx 2$мкм, отримаємо $\tau_4 \approx 0.1$с.

Таким чином, перша стадія процесу розчинення включень є досить швидкою, однак зміна тиску ΔP на цій стадії буде дуже малим. Це пояснюється тим, що зміна об'єму включення визначається зміною концентрації ^{4}He в ньому Δx_4, яке дуже мало в межах області розшарування. Частка об'єму, займаного усіма включеннями, відповідає початковій концентрації x_0, також мала. Тоді зміна тиску ΔP, пропорційне добутку двох малих величин $\Delta x_4 x_0$ (див. розділ 1.4.1), буде за оцінками менше 2% від повної зміни об'єму при фазовому розшаруванні.

Проте, ця стадія може зробити істотний вплив на процес розчинення включень, оскільки атоми ^{4}He, залишаючи напружений граничний шар навколо включень, фактично руйнують його і відкривають можливість для вільного руху прімесонів, що визначає другу стадію процесу (Рис.1.13б). Характеристичний час цієї стадії буде визначатися швидкістю виходу ^{3}He з включення, яке можна описати за аналогією з випаровуванням рідини, коли число атомів, що випаровуються з одиниці поверхні в одиницю часу, записується у вигляді [74]:

$$\alpha \sim \theta N \tag{1.17}$$

де θ – середня швидкість атомів в парі, N – їх щільність. Стосовно до нашого випадку $\theta \approx a\Delta_3$ [67] (Δ_3 – ширина енергетичної зони прімесонів ^{3}He в ГЩУ розчині), а роль N відіграє щільність атомів ^{3}He в розчині N_3, пропорціональна концентрації x:

$$N_3 = N_m x \tag{1.18}$$

де N_m- щільність атомів в розчині.

Нехтуючи відмінністю молярних об'ємів включення і розчину, можна знайти час «випаровування» включення радіусу R:

$$\tau = R / (3\Delta_3 ax) \qquad (1.19)$$

Підставляючи в (1.19) R 10^{-4} см, $\Delta_3 \sim 10^7$ с$^{-1}$ і $x \approx 10^{-2}$ % , отримуємо τ 1 с, тобто ця стадія теж виявляється дуже швидкою.

Після цієї стадії навколо включення утворюється сферичний шар, збагачений ^{3}He, товщина якого, мабуть, може становити кілька довжин вільного пробігу λ_3 примесонів ^{3}He в розчині. При $x_i \sim 10^{-2}$ % величина λ_3 становить $\sim 10^2 a$ [75], тому такі шари будуть мати товщину ~ 10^{-5} см, а їх утворення може забезпечити отримане в експерименті значення ΔP. Через велику имовірність процесів перекидання при зіткненні прімесонів поширення ^{3}He на великі відстані повинно відбуватися дифузійним чином (рис.1.13в), і характеристичний час цієї третьої стадії розчинення буде такого ж порядку, як і той що спостерігалися в процесі розпаду твердих розчинів ^{3}He-^{4}He.

В межах даної моделі стає зрозумілою зазначена нееквівалентність процесів росту і розчинення включень, оскільки процес зростання включає тільки саму повільну стадію. При цьому процес квантової дифузії виявляється обмеженим за рахунок напруженого шару на межі включення. Процес розчинення включень проявляється в повній мірі тільки при достатньо великих пересиченнях і низьких початкових температурах. При невеликих підвищеннях температури розчинення повинно відбуватися звичайним чином, що і спостерігалося при підвищенні температури невеликими сходами.

РОЗДІЛ 2
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Всі експериментальні дослідження в даній дисертаційній роботі проводилися за допомогою розробленого у ФТІНТ НАНУ автоматизованого комплексу для фізичних досліджень квантових кристалів в міллікельвіновій області температур [76].У цьому розділі описується використаний при вимірах рефрижератор розчинення, що забезпечує отримання наднизьких температур (аж до ~ 20мК). Істотною також є система термометрії, що дозволяє надійно вимірювати і підтримувати температури, щоповінні бути досягнуті,і, навіть, калібрувати вторинні термометри-опору. При роботі з твердим гелієм важливо контрольованим чином вирощувати кристали гелію безпосередньо в ході експерименту і грамотно сконструювати експериментальну комірку, що дозволяє проводити прецизійні вимірювання тиску твердого гелію. Оскільки експерименти з твердим гелієм вимагають тривалих цілодобових вимірювань, то особливого значення набуває автоматизація фізичного експерименту. Всі ці важливі особливості використаної в роботі експериментальної техніки детально аналізуються в цьому розділі.

2.1. Рефрижератор розчинення для досліджень квантових кристалів при наднизьких температурах

Головним елементом експериментальної бази для дослідження твердого гелію при наднизьких температурах є рефрижератор розчинення, який був сконструйований, виготовлений і введений в експлуатацію уФТІНТ НАНУ, в лабораторії квантових рідин і кристалів. Залежно від умов експерименту в рефрижераторі була передбачена можливість як зовнішнього циклу ^{3}He, так і криогенного циклу.

На рис. 2.1 наведена принципова схема конструкції і показані

основні елементи рефрижератора розчинення що використовувався. Рефрижератор змонтований в спеціальному безазотному гелієвому кріостаті [77] з багатошаровою суперізоляціею, що забезпечує невеликі витрати рідкого гелію без додаткового постійного азотного охолодження.

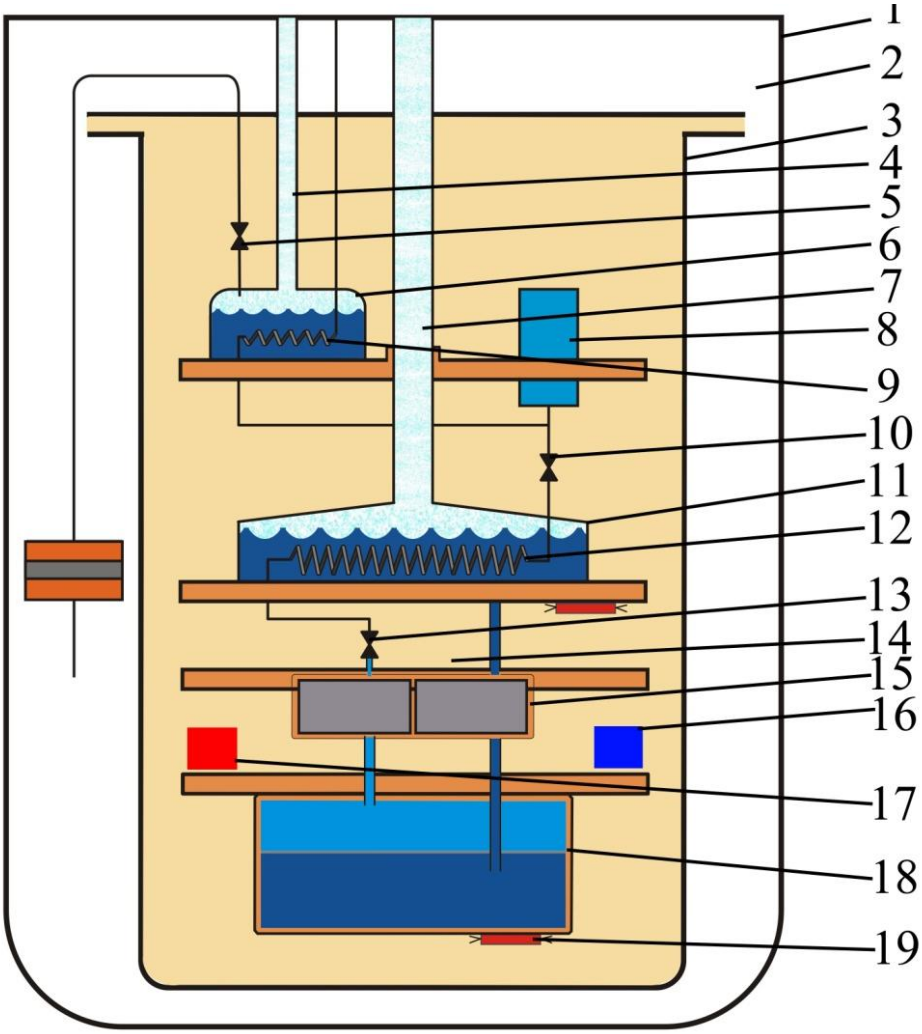

Рис. 2.1. *Принципова схема конструкції рефрижератора розчинення.*

1- безазотний гелевий кріостат; 2 – рідкий ^{4}He; 3 – вакуумна сорочка; 4 – труба відкачування градусної камери; 5 – капіляр з дроселем для заповнення градусної камери; 6 – градусна камера; 7 – труба відкачування камери випаровування; 8 – збірник; 9 – конденсор розчину; 10 – основний дросель; 11 – камера випаровування; 12 – теплообмінник камери випаровування; 13 – вторинний дросель; 14 – безперервний теплообмінник; 15 – проміжна температурна плита з теплообмінником; 16 – експериментальна комірка; 17 – кристалізаційний термометр; 18 – камера розчинення; 19 - термометр-опір.

Внутрішній діаметр кріостату 210 мм, а довжина внутрішньої колби становить 2,4 м. Градусна камера 8 з робочою температурою 1,3 – 1,4 К відкачується форвакуумними насосами АВЗ-20, з продуктивністю 20 л/с, а дросель, розташований на забірній трубці, має опір потоку $2{,}2 \cdot 10^{-10}$ см$^{-3}$.

Основними низькотемпературними елементами рефрижератора є камера випаровування 11, камера розчинення 18 і система теплообмінників 14 і 15. Циркулюючий ^{3}He спочатку охолоджується до температури 4.2 К всередині мідного капіляра, навитого спіраллю на екранах горловини кріостату, потім конденсується в капілярі 9 всередині градусної камери 6. Після цього рідкий ^{3}He збирається в збірнику 8, який забезпечує стабільність роботи рефрижератора при циркуляції. Зі збірки ^{3}He проходить через основний дросель 10 з опором $2 \cdot 10^{-11}$ см$^{-3}$ і надходить в теплообмінник камери випаровування 12, де набуває температуру 0.7-0.8 К. Мідна камера випаровування 11 об'ємом 240 см^{3}забезпечена пригнічувачем сверхтекучей плівки у вигляді полірованої діафрагми діаметром 4 мм.З камери випаровування поворотний потік ^{3}He проходить через вторинний дросель 13 опором $1.8 \cdot 10^{-}10$ см$^{-3}$і надходить в безперервний теплообмінник 14 типу «спіраль в трубці» і потім - в дискретний теплообмінник в проміжній температурній плиті 15. Спіраль безперервного теплообмінника згорнута з капіляра діаметром 2 мм і товщиною стінки 0.2 мм і вставлена в трубку діаметром 6 мм. При цьому концентрована фаза розшарованого розчину тече по внутрішній трубці, а розбавлена фаза - в просторі між трубками.

У рефрижераторі під безперервним теплообмінником розташовувалася проміжна температурна плита 15 з теплообмінником, виготовленим із суміші мідного порошку з розміром частинок 25 мкм і срібного порошку з розміром частинок 700А. При цьому площа поверхні теплообміну становила ~ 20 м^2.

Після теплообмінників циркулює потік гелію надходить в камеру розчинення 18, яка разом з фланцем вирізана з масивної заготовки з

високочистої безкисневої міді. Фланець має діаметр 131 мм, щоб забезпечити досить великий простір для розташування вимірювальних комірок 16 і термометрів 17,19. Для поліпшення теплового контакту камера розчинення і фланець були покриті тонким шаром срібла. На фланці були передбачені як конічні, так і різьбові отвори для кріплення експериментальних вимірювальних пристроїв і кріплення проводів і капілярів. Обсяг камери розчинення становив 64 $см^3$, а площа поверхні її теплообмінника 400$м^2$.

У рефрижераторі передбачено два типи циркуляції - за допомогою адсорбційної системи відкачування і за допомогою механічних насосів 2НВР60Д з продуктивністю 25 л / с і АВЗ-20 з продуктивністю 20 л / с. При виконанні даної роботи використовувався другий тип циркуляції, що дозволило значно скоротити витрату рідкого гелію на попередньому етапі охолодження, а також проводити тривалі вимірювання, які не потребують температур нижче 25-30мК. На рис.2.2 приведена принципова схема циркуляції. Як видно з малюнка, при циркуляції за допомогою механічного насоса потік газоподібного гелію проходить через відцентровий масловібійнік 5, а потім перед входом в кріостат охолоджується в азотній пастці 7, розташованої на виході механічного насоса 3, потім - в геліевій пастці 9, що знаходиться всередині кріостату. Для контролю тиску на виході насоса розташований манометр 6, який реєструє можливе блокування азотної пастки 7. На установці також передбачена запасна лінія конденсації 11, яка відкривається вентилем при блокуванні основної линії 10.

При використанні обох механічних насосів досягається температура 25-30 мК, при середній циркуляції 10^{-4} моль/с і витрата рідкого гелію становить від 10 до 15 л на добу. Мінімальна температура, досягнута при незаповненій вимірювальній комірці (без теплопритоку по капіляру заповнення) склала близько 20 мК.

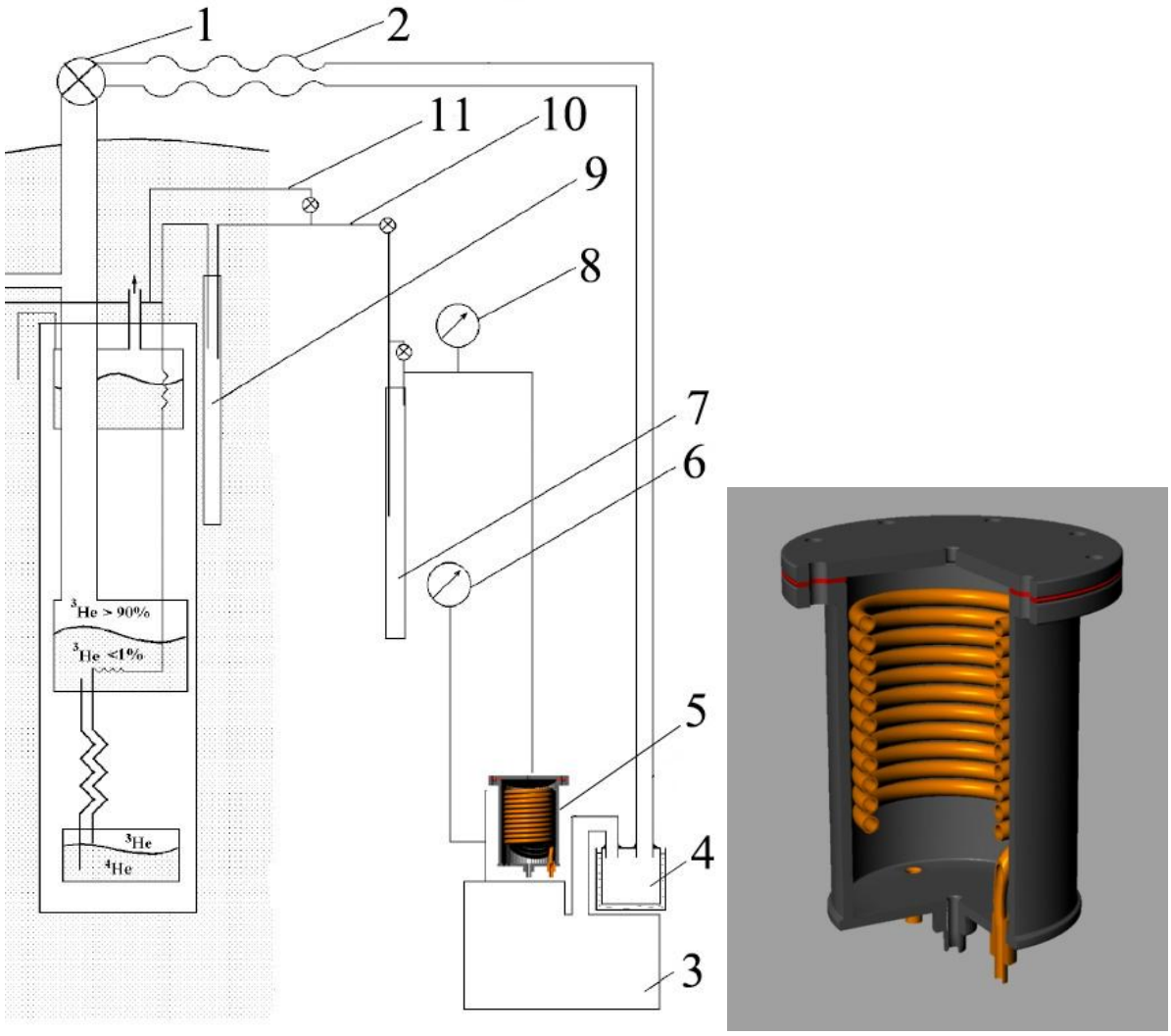

Рис. 2.2. *Принципова схема системи циркуляції ^{3}He рефрижератора розчинення. 1 – вентиль відкачування камери випаровування механічним насосом; 2 - труба відкачування ^{3}He; 3 - механічний насос; 4,7 –азотні пастки; 5 - відцентровий масловідбійник; 6,8 - манометри; 9 - гелієва пастка; 10 - основна лінія конденсації; 11 - запасна лінія конденсації.*
І зображення конструкції відцентрового масловідбійника.

В останні роки змістився акцент наднизькотемпературних досліджень, і рефрижератор використовувався при більш високих базових температурах і тривалих вимірах. З цієї причини були відключені адсорбційні насоси, холодні клапани і основний блок дискретних теплообмінників [78,79], відкорегований об'єм робочого розчину.

Рефрижератор вийшов набагато більш динамічним в запуску, став споживати менше рідкого гелію і за рахунок зменшення кількості вузлів і з'єднань став надійнішим щодо герметичності системи ^{3}He.

Зміни в конструкції рефрижератора розчинення для підвищення надійності, продуктивності і поліпшення керованості:

- система відкачування^{3}He і ^{4}He була перенесена в окреме приміщення з віброізольованою платформою для потужних насосів;

- насоси були підключені до установки трубами більшого діаметру;

- в системі відкачки^{3}He і ^{4}He знаходилося по два механічних насоса, які могли працювати як основний і резервний, так і одночасно;

- в системі відкачки ^{4}He були використані два насоси АВЗ-20;

- в системі відкачки ^{3}He були використані два насоси АВЗ-20 и 2НВР60Д;

- всі насоси були модернізовані і додатково ущільнені для запобігання втрат гелію, особливо це важливо в замкнутій системі ^{3}He;

- в лінії повернення ^{3}He в рефрижератор, на виході насоса були встановлені азотні пастки і відцентровий масловідбійник (Рис 2,2б) власної конструкції, який являє собою герметичну ємність зі спірально навитою трубкою, по якій надходить ^{3}He з виходу механічного насоса. Більш важкі краплі масляного туману відкидаються на периметр спіралі і через безліч отворів в трубці стікають в корпус масловідбійника і далі - на вихід насоса. Тривалі експерименти показали ефективність даної конструкції.

- в лінії подачі ^{4}He була передбачена резервна лінія з холодним вентилем, фільтром і дроселем. А також встановлено загальний попередній фільтр на забірних трубках ^{4}He в кріостаті;

- система автоматизації вимірювань і обробки даних була модернізована і повністю перенесена в одну кімнату з криостатом, що дозволило істотно розширити можливості управління ходом експерименту і реєстрації даних;

- у всіх останніх експериментах вимірювальні комірки були пов'язані

з камерою розчинення за допомогою слабкого теплового зв'язку, що дозволило значно мобільніше керувати температурою комірок, не вивільняючи рефрижератор з режиму при відігріванні і більш швидко і рівномірно охолоджувати комірки.

Всі ці заходи дозволили зменшити витрату гелію (до 10-15л / добу в стаціонарному режимі), досягаючи достатні для наших поточних завдань температуру близько 50 мК, збільшили час безперервної роботи і багаторазово збільшили надійність вакуумної низькотемпературної частини. Крім того, менша кількість робочого розчину дозволяло швидше виходити на режим і охолоджуватися до базової температури, а звільнений простір над камерою розчинення дав можливість установки одночасно декількох вимірювальних комірок і проведення декількох незалежних експериментів при одному охолодженні.

2.2. Експериментальна комірка та досліджувані зразки

У даній роботі основні виміри були виконані за допомогою експериментальної комірки, що дозволяє проводити прецизійні вимірювання тиску в зразку твердого гелію при його ступінчастому охолодженні або нагріванні [7]. Схема конструкції такої комірки разом з її тепловим зв'язком з камерою розчинення представлена на рис. 2.3.

Зразок 1 розташовувався в зазорі ємнісного датчика тиску Страті-Адамса [80], в якому рухливий електрод був прикріплений до гнучкої стінки 2 експериментальної комірки. Для реєстрації малих змін тиску використовувався прецизійний ємнісний міст, що забезпечує роздільну здатність по тиску ± 3Па.

Тепловий зв'язок експериментальної комірки з плитою камери розчинення 6 здійснювався через слабкий зв'язок 7, що представляє собою пучок випалених мідних дротиків. Такий слабкий зв'язок дозволяв охолоджувати і відігрівати досліджуваний зразок незалежно від кінетики

охолодження-відігрівання камери розчинення. Вимірювання температури і її стабілізація проводилася за допомогою двох термометрів опору 4 зRuO_2, прокаліброваних по кривій плавлення ^{3}He, і нагрівачів 5.

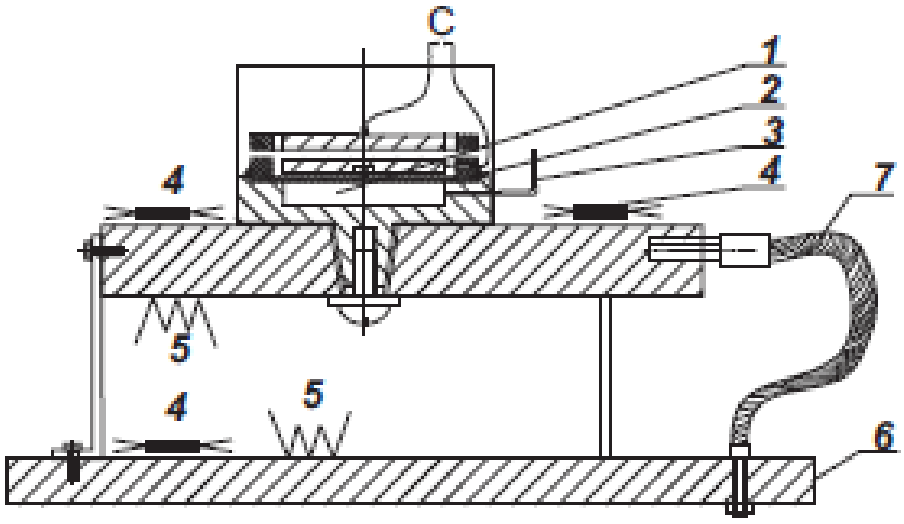

Рис. 2.3. *Конструкція вимірювальної комірки. 1 зразок; 2 - мембрана ємнісного датчика тиску; 3 - капіляр заповнення; 4 - термометр; 5 - нагрівач; 6 - плита камери розчинення; 7 -слабкий тепловий зв'язок.*

Досліджувані зразки твердих розчинів ^{3}He-^{4}He представляли собою диски діаметром 9 мм і висотою 1.5 мм і готувалися з газової суміші чистих ізотопів з необхідною концентрацією. Всі кристали вирощувалися методом блокування капіляра, після чого піддавалися термічній обробці, яка включала в себе традиційний отжиг поблизу кривої плавлення і термоциклірування в однофазній області. Така процедура приводила до підвищення якості кристалів і отримання відтворюваних результатів.

На рис. 2.4 наведена система зовнішніх комунікацій, за допомогою яких гелій конденсовався в вимірювальну комірку. Для запобігання потрапляння сторонніх домішок в досліджувану газоподібну суміш, всі комунікації попередньо відкачують форвакуумним насосом. З балона 1, тиск в якому контролювалося мановакуумметром 2, газоподібний гелій проходив через азотну пастку 3 і потрапляв в адсорбційний насос з

активованим вугіллям 4 за допомогою якого міг утворитися тиск в експериментальній комірці. Адсорбційний насос охолоджувався в транспортному дьюарі з рідким гелієм. Після насичення адсорбенту, за допомогою вентилів високого тиску 5, гелій спрямовується в експериментальну комірку 7, тиск в якій контролювалося зразковим манометром 6. Перед проведенням фізичних вимірювань і калібруванням ємнісного датчика тиску, проводилися вимірювання температурної залежності порожній комірки в робочому діапазоні температур. Такі вимірювання показали, що, хоча ємність датчика тиску має слабку температурну залежність, при проведенні прецизійних вимірів тиску її також слід враховувати. Детальніше про це написано в розділі 2.4 даної дисертаційної роботи.

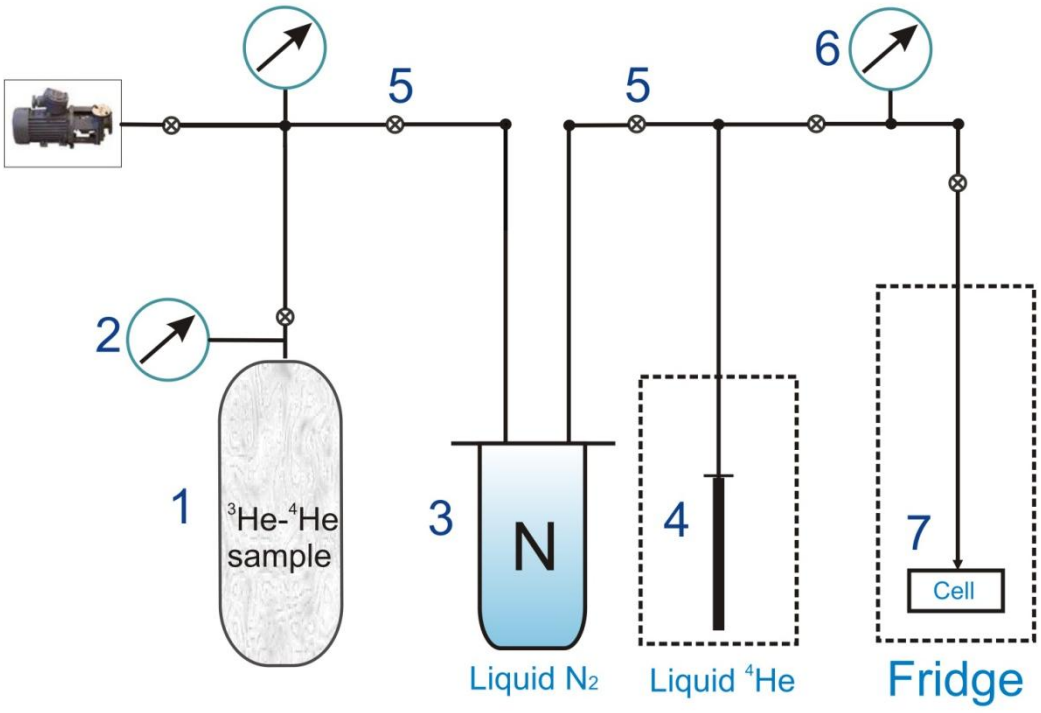

Рис. 2.4. *Схема зовнішніх комунікацій експериментальної комірки. 1 - балон для зберігання газоподібного гелію, 2 - мановакуумметри, 3 - азотна пастка, 4 - адсорбційний насос, 5 - вентиля високого тиску, 6 - зразковий манометр, 7 - вимірювальна комірка.*

Після вимірювання температурної залежності порожньої комірки, рефрижератор відігрівався до температури 1,5 – 2 К (температура калібрування залежала від тиску вирощуваного зразка твердого гелію) при якій і проводилася калібрування ємнісного датчика тиску. Тиск в комірці створювалося за допомогою газифікатора 4, а калібрування здійснювалося за допомогою зразкового манометра 6. Перед проведенням калібрування датчик піддавався процедурі тренування - багаторазового циклювання в робочому діапазоні тиску. Під час калібрування вимірювалася залежність ємності датчика комірки за допомогою цифрового вимірювача ємності MCP BR-2827 від показань зразкового манометра 6. Калібрування проводилося в діапазоні тисків 25-70 бар. Типовий графік залежності зміни ємності датчика вимірювальної комірки від тиску наведений на рис. 2.5.

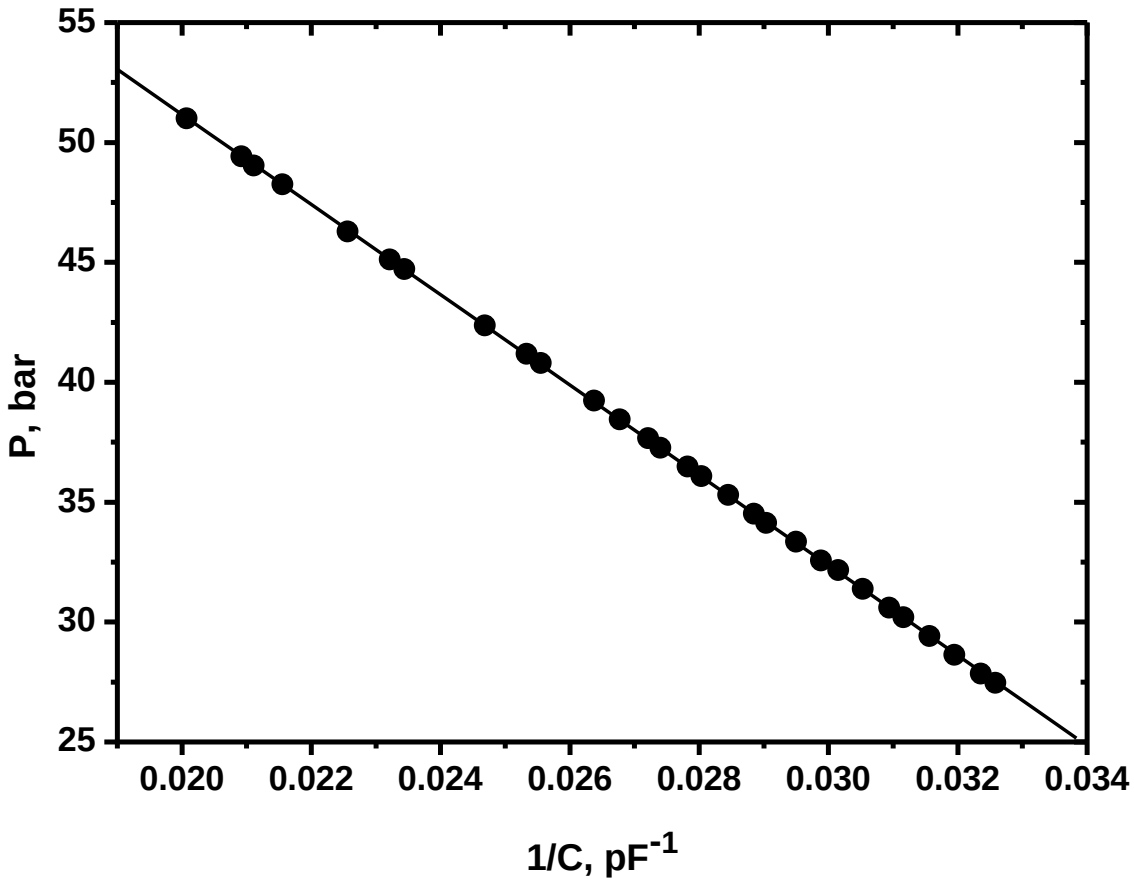

Рис. 2.5. *Типова калібрувальна залежність ємнісного датчика тиску вимірювальної комірки. ● – експериментальні дані. Лінія – апроксимація за формулою (2.1).*

Отримані дані апроксимувались формулою:

$$P = A + \frac{B}{C} \tag{2.1}$$

де A = 88,77379, B= –1880,22662.

Як видно з рис. 2.5 калібрувальні дані добре описуються лінійною залежністю, що свідчить про плоскопаралельність обкладинок ємнісного датчика тиску. Після проведення калібрування зразок вирощувався методом блокування капіляра.

Оскільки реальна концентрація зразків залежить від умов конденсації і росту кристалу і може помітно відрізнятися від концентрації ізотопів в вихідній газовій суміші, то для надійного визначення концентрації була запропонована спеціальна процедура. Для визначення вихідної концентраціїx_0однорідного розчинуin-situвикористовувалися отримані в експерименті значення надлишкового тиску ΔP, щовиникає в результаті розшарування розчину при постійному повному об'ємі системи. Величина ΔP пов'язана зі стрибком молярного об'єму ΔV_0 при розшаруванні співвідношенням [33]:

$$\Delta P = \Delta V_0 / \beta_T V_0 \tag{2.2}$$

де β_T – ізотермічна стисливість, а V_0 – молярний об'єм розчину. Зміна молярного об'єму при охолодженні розчину з вихідного стану з температурою T_0 и концентрацієюx_0до стану після розшарування з температурою T_f и концентрацією x_f можливознайти із теорії в рамках моделірегулярних розчинів [36], яка досить добре описує властивості твердих розчинів ізотопів гелію в двофазній області. В результаті згідно з [33] маємо:

$$\Delta V_0 = A[x_0(1-X_0) - x_f(1-x_f)] \tag{2.3}$$

де $A = 2R(dT_c/dP)$, Tc – критична температура фазового розшарування, R –

універсальна газова стала. Похідна від критичної температури по тиску може бути отримана з емпіричного співвідношення, запропонованого в роботі [36], згідно з яким $A \approx -0.364$ см^3/моль. Тоді, використовуючи (2.2) і (2.3), маємо:

$$x_f(1-x_f) = x_0(1-x^0) - k\Delta P \qquad (2.4)$$

$$k = -\beta_T V_0/A > 0 \qquad (2.5)$$

При кожному значенні температури T_f, до якої охолоджувався розчин, вимірювався стрибок тиску при розшаруванні ΔP, а також по фазовій діаграмі x-T, взятої з роботи [36], визначалася концентрація розчину x_f. На рис. 2.6 як приклад продемонстровані залежності $x_f(1-x_f)$ стрибка тиску ΔP для декількох зразків. Видно, що ці залежності в межах похибки експерименту можуть бути апроксімовані лінійними функціями. Це означає, що коефіцієнт при ΔP в співідношеніі (2.4) практично не залежить від концентрації. Кожна з прямих на рис. 2.6 , екстрапольована до значення $\Delta P=0$, відсікає на осі ординат відрізок, рівний $x_0(1-x_0)$,з якого визначалося точне значення вихідної концентрациі x_0відповідного зразка.

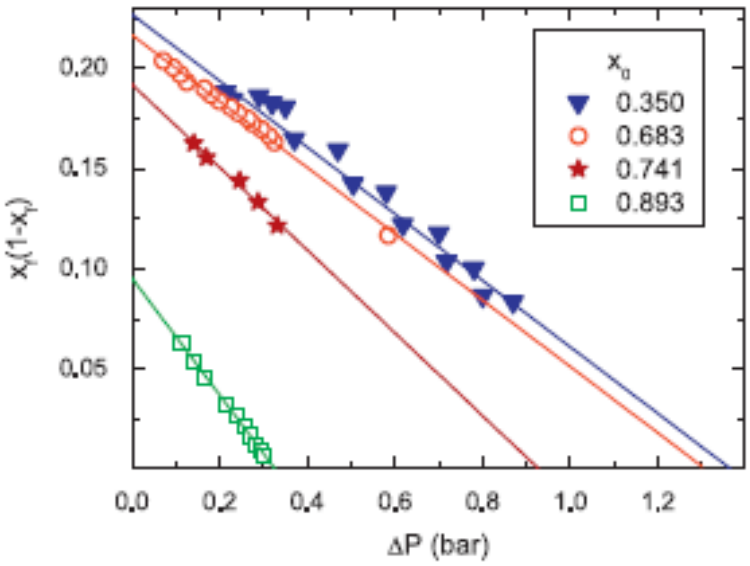

Рис. 2.6. *Залежність величини $x_f(1- x_f)$ від стрибка тиску ΔP, ілюструє метод визначення вихідної концентрації твердих розчинів ^{3}He-^{4}He.*

В експерименті зазвичай вимірюється зміна тиску твердого розчину в процесі його охолодження від деякої початкової температури T_i в однорідній області до температури T_f в області розшарування. На рис. 2.7 показана типова термограмма і відповідна зміна тиску зразка в процесі термоциклювання [1].

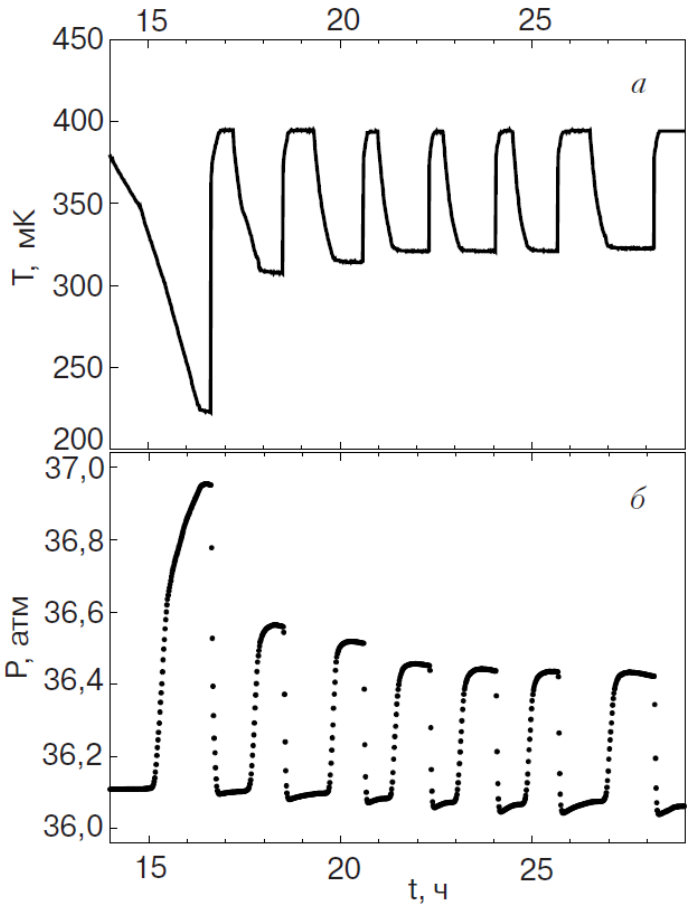

Рис. 2.7. *Часові Залежності зміни температури (а) і тиску (б) в процесі термоциклирования зразка з вихідної концентрацією* x_0=29.6%^{3}*He.*

Швидкість охолодження зразка визначалася швидкістю охолодження рефрижератора розчинення і становила 3мК / хв. Як видно з рис.2.5б, з ростом номера циклу тиск в однорідному розчині трохи зменшувалася в порівнянні з вихідним, що, мабуть, пов'язано з поліпшенням якості кристала за рахунок відпалу дефектів і заліковування пір. Починаючи з четвертого циклу тиск зразка залишалося практично незмінним, і на таких залежностях P(t) проводився пошук можливих аномалій, пов'язаних з проявом флуктуаційних ефектів.

2.3. Система термометрії

Система термометрії, складається з первинного термометра по кривій плавлення ^{3}He, термометра опору на корпусі вимірювальноїїкомірки і термометрів опору на плиті камери розчинення, камеривипаровування і плиті одноградусної камери.

Однією з головних складнощів при проведенні низькотемпературного експерименту є точне вимірювання температури. У даній роботі використовувалися два види термометрів - кристалізаційний термометр і термометри опору. В якості основного термометра використовувався кристалізаційний термометр, принцип дії якого підстави на залежності кривої ^{3}He від температури. Завдяки наявності трьох реперних точок на кривій плавлення - чіткого мінімуму, точки переходу нормального ^{3}He в надплинну А-фазу і точки переходу твердого 3He в магнітне упорядкований стан, відношення між тиском і температурою плавлення чистого ^{3}He є універсальним і вивчено з високою точністю. На підставі цих реперних точок була встановлена міжнародна шкала температури PLTS-2000 [81] в діапазоні температури від 0,9 мк до 1 К. Перевагами такого термометра є висока роздільна здатність в широкому температурному інтервалі, нечутливість до постійних магнітних полів, мале тепловиділення при вимірах і досить невеликий розмір.

У роботі використовувався кристалізаційний термометр стандартної конструкції, який кріпився до камери розчинення. Калібрування проводилася при температурі 1,3 К по зразковому манометру і реєструвалася цифровим ємнісним мостом BR-2827. Перед початком калібрування, датчик тиску попередньо тренували в робочому діапазоні тисків термометра. Тиск створювалося за допомогою газифікатора, який з'єднувався з системою комунікацій гнучким мідним капіляром. Калібрування здійснювалося за допомогою зразкового манометра в діапазоні тисків 29-35 бар. Зміна тиску проводилося східчасто, при цьому

на кожній сходинки вимірювалася рівноважне значення тиску. Такі вимірювання проводилися як при збільшенні, так і при зменшенні тиску в термометрі. Отримана калібрувальна крива добре відтворювалася для кожного із зразків. Отримана залежність тиску P від ємності C апроксимированная формулою:

$$P = \sum_{i=0}^{2} A_i \ 1/C^{\ i} \tag{2.6}$$

де $A_0 = 82{,}94$,

$A_1 = -2670{,}92$,

$A_2 = 20098{,}09$,

а зв'язок між тиском і температурою, згідно з [82] описувалася у вигляді:

$$P = \sum_{i=-3}^{9} \alpha T_i \tag{2.7}$$

де

$\alpha_{-3} = -7{,}2175 \cdot 10^{-13}$,

$\alpha_{-2} = 2{,}9055 \cdot 10^{-9}$,

$\alpha_{-1} = -5{,}0441 \cdot 10^{-6}$,

$\alpha_0 = 3{,}4461$,

$\alpha_1 = -4{,}4127$,

$\alpha_2 = 1{,}5401 \cdot 10^{1}$,

$\alpha_3 = -3{,}5780 \cdot 10^{1}$,

$\alpha_4 = 7{,}1567 \cdot 10^{1}$,

$\alpha_5 = -1{,}0429 \cdot 10^{2}$,

$\alpha_6 = 1{,}0524 \cdot 10^{2}$,

$\alpha_7 = -6{,}9301 \cdot 10^{1}$,

$\alpha_8 = 2{,}6659 \cdot 10^{1}$,

$\alpha_9 = -4{,}5298$.

Ця формула (2.7) була отримана в метрологічному інституті PTB (Національне бюро стандартів Німеччини) і апроксимує криву плавлення ^{3}He в діапазоні температур від 1 мк до 1К [100]. Чутливість ємнісного датчика склала 0,8 пФ/атм. При вимірі цифровим ємнісним мостом BR-2827, чутливість якого становить 10-4 пФ, температурне дозвіл становило 0,3 мк, що цілком достатньо для цілей даної роботи. Після проведення калібрування, робочий простір термометра блокувалося методом

блокування капіляра. При кожному охолодженні проводилася прив'язка до однієї з реперних точок - мінімум на кривій плавлення ^{3}He. Вимірювання поблизу мінімуму на кривій плавлення ^{3}He виконувалися за допомогою ручного ємнісного моста General Radio (GR) 1615-A, що дозволяло підвищити дозвіл по тиску до 12,5 Па. Калібрувальні криві до і після експерименту добре узгоджуються з точністю до 0,01%. Зміна ж температури до кімнатної і назад помітно зрушує калібровану криву, тому для кожного експерименту калібрування проводилася знов.

2.4. Автоматизована система управління, збору і обробки даних

Для автоматизації процесів вимірювання, збору, обробки та зберігання експериментальних даних була розроблена і впроваджена спеціальна система автоматизації експерименту, яка включає в себе комплекс технічних і програмних засобів, що забезпечують проведення багатоденних цілодобових експериментів. Система побудована на базі персонального комп'ютера, мультиметрів InstekGDM-8286, мультиметра Keithley 2700, ємнісного моста MCP BR-2827, кріобриджаAVS-46, а також спеціально розроблених цифрових мостів змінного струму (див. рис. 2.3.1). З її допомогою вдалося автоматизувати систему термометрії, що складається з термометра опору на корпусі вимірювальноїкомірки, термометрів опору на плиті камери розчинення, камери випаровування і плиті одноградусной камери, і систему прецизійного вимірювання тиску.

В експерименті зміна опору термометрів вимірювалися за допомогою мостів змінного струму, дані з яких через мультиметри с інтервалом в 1с надходили в персональний комп'ютер через інтерфейс RS-232 iGPIB. Така швидкість дозволяла вивчати як стаціонарні процеси, так і швидкоплинні процеси під час швидкого охолодження зразка.

Для вимірювання тиску використовувався ємнісний міст, дані якого також передавалися в персональний комп'ютер через інтерфейс

GPIB або RS-232 (рис. 2.9). Всі дані від термометрів опору і ємнісного датчика тиску проходили первинну обробку за допомогою спеціально розробленої програми. Отримані дані виводилися на монітор як в первинному вигляді (опір і ємність), так і в перерахованому за калібрувальним поліномами (температура і тиск). Надалі дані усереднювалися і зберігалися в файлі поточного експерименту в пам'яті комп'ютера.

Для автоматизації системи стабілізації температури була розроблений спеціальний регульований джерело струму, керований комп'ютером через інтерфейс RS-232 програмою, яка на основі даних про температури з кріобриджа дозволяла управляти нагрівачем. Для реалізації ступеневої зміни температури в програму заносяться опорні значення опору і в залежності від різниці між опорною та вимірюваною величиною опору, на нагрівач подається струм певної величини. Така система дозволяла стабілізувати температуру з точністю 1 мК. Крім того, програма може реалізувати відпалювання кристала і термоциклювання, зростання і переплавлені зразків твердого гелію.

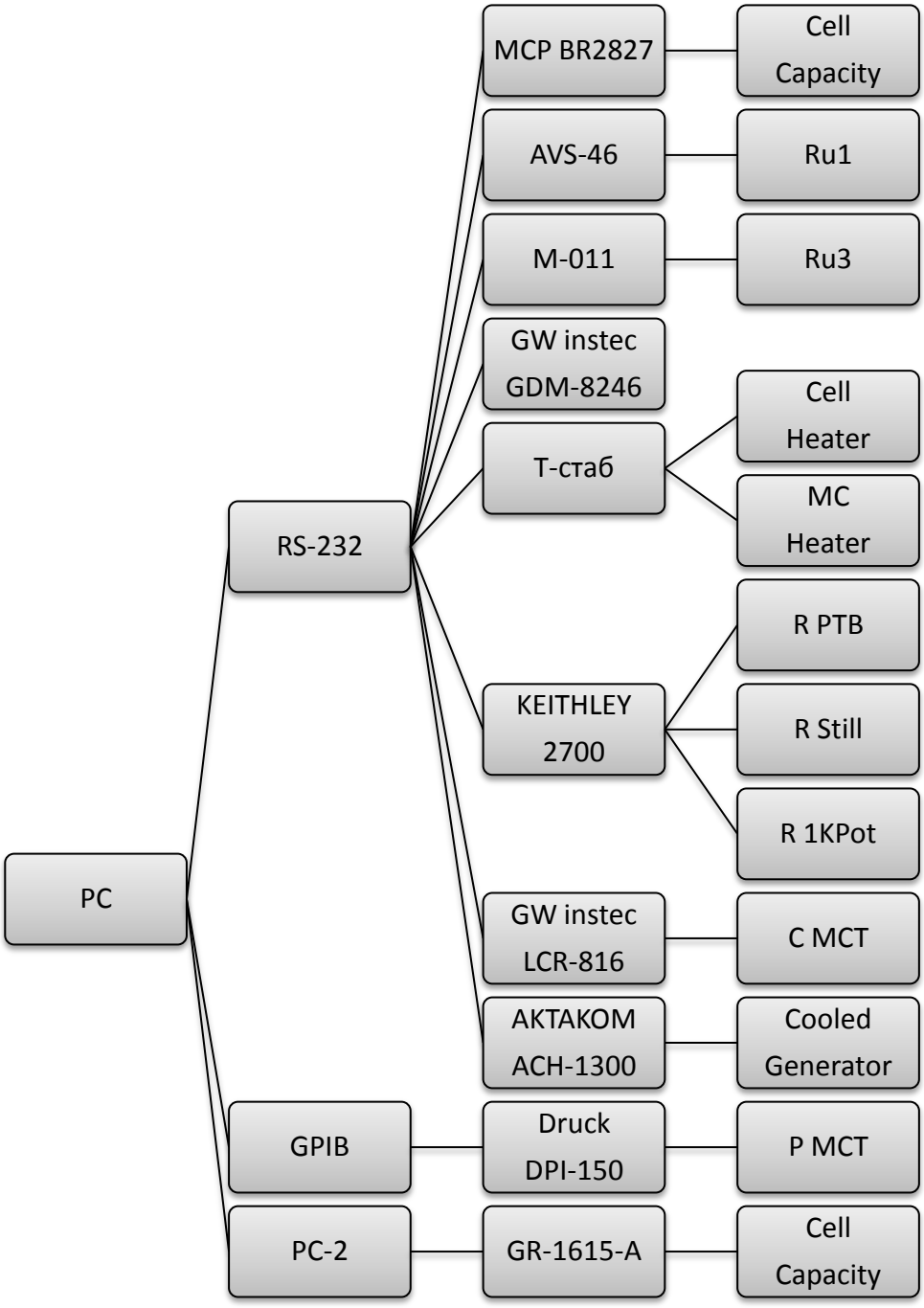

Рис. 2.9. *Блок-схема системи автоматизації управління, збору і обробки експериментальних даних.*

Для перевірки і калібрування термометрів-опору використовувався термометр, заснований на кривій плавлення ^{3}He. В межах цієї роботи ці вимірювання проводилися двома методами: за допомогою ємністьоміра і за допомогою схеми з генератором на польовому транзисторі [4]. У більш ранніх роботах вимірювання ємності тензодатчика МСТ

здійснювалися промисловими автоматичними вимірниками типу Е7-8, Е8-4, Е7-12, які мали точність 0,01пФ і пізніше за допомогою схеми з генератором на тунельному діоді, що також давало недостатню чутливість, а зовнішній тиск при калібруванні вимірювалося прецизійним вимірником високого тискуDruckDPI 150, підключеним до комп'ютера через інтерфейсGPIB. Типова калібрувальна крива для кристалізаційного термометра, отримана за допомогою метода з генеранором на польовому транзисторі [4] наведена на рис. 2.8.

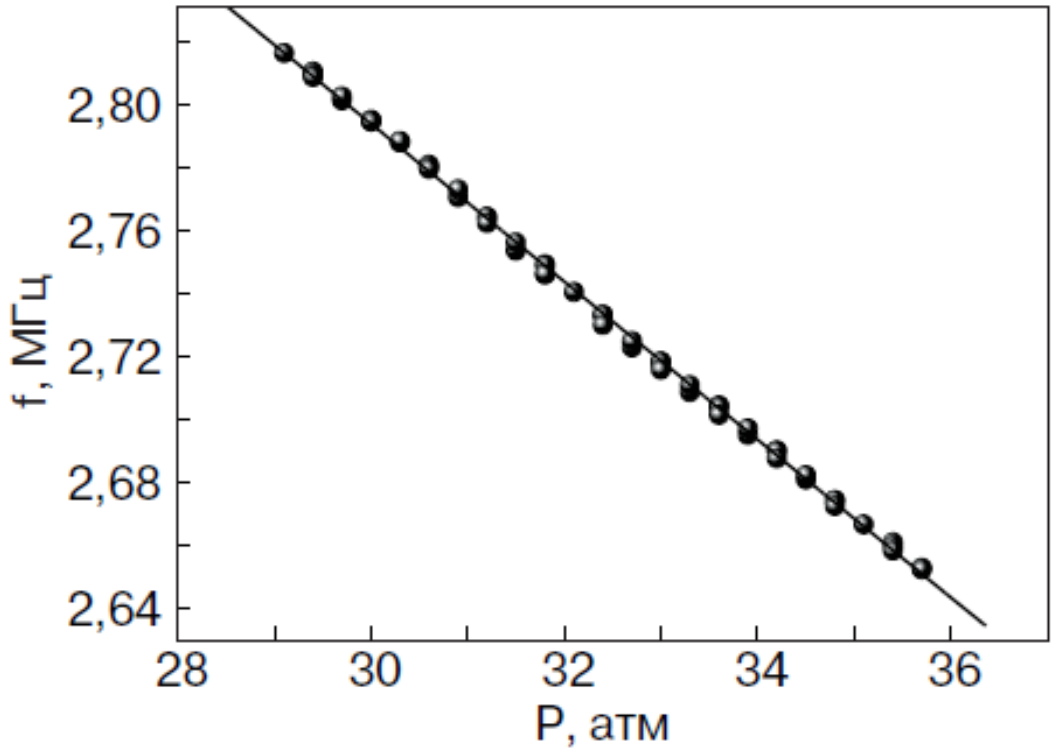

Рис. 2.8. *Калібрувальний графік залежності частоти генератора від тиску. Суцільна лінія – результат обробки даних калібрування методом найменших квадратів.*

В роботі також використовувались термометри опору з оксиду рутению, термометр опору Allen-Bradley та напівпровідниковий термометр з арсениду галлия (AsGa). Номинали використаних термометрів наведені у

таблиці 2.1 при комнатній, азотній и гелиєвій температурах.

Таблиця 2.1

Номінали використаних термометрів опору

№	Термометр	300 К	77 К	4,2 К
1	RuO_2	1000 Ом	1069 Ом	1515 Ом
2	RuO_2	828 Ом	843,6 Ом	1107 Ом
3	RuO_2	1000 Ом	1075 Ом	1516 Ом
4	AsGa	0,8 Ом	1,1 Ом	22,92 Ом
5	AllBr	160 Ом	211 Ом	2262 Ом

Термометри з Allen-Bradley і AsGa були прокалібрована по пружності парів ^{3}He в діапазоні температур 1,2 - 1,85 К і встановлені на камеру випаровування і одноградусну камеру відповідно. Термометри з оксиду рутенію були прокалібрована за допомогою кристаллизационного термометра ^{3}He в діапазоні температур від 50 мк до 1,3 К, а при високих температурах за допомогою термометра з арсеніду галію, прокалібрована в метрологічному інституті Physikalisch Technische Bundesanstalt (Берлін, Німеччина), і встановленого в рефрижераторі на плиті камери розчинення. Отримані калібрувальні дані оброблялися різними залежностями.

Розроблена система автоматизації експерименту істотно спростила проведення тривалих експериментів.

При написанні даного розділу були частково використані результати роботи [76, 4].

Короткі висновки

У даній дисертаційній роботі основні експериментальні дослідження були проведені на базі розробленого у ФТІНТ НАНУ автоматизованого комплексу для фізичних досліджень квантових кристалів в

міллікельвіновій області температур. Основний елемент комплексу - рефрижератор розчинення з «гібридною» системою циркуляції ^{3}He дозволив проводити фізичні вимірювання в області температур до 25-30 мК, забезпечуючи економну витрату рідкого гелію в процесі цілодобових експериментів (до 7 літрів рідкого ^{4}He на добу) при швидкості циркуляції ~10^{-4} моль/с.

Основним методом фізичних досліджень, використаних у цій роботі, був метод прецизійного вимірювання тиску твердого гелію при постійному об'ємі. Метод виявився дуже інформативним і зручним як для дослідження фазових переходів в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He, так і для вивчення кінетичних процесів і пошуку нових ефектів в розчинах квантових кристалів.

Для реалізації методу використовувалася експериментальна комірка у вигляді ємнісного датчика тиску. Конструкція комірки дозволяла незалежно від камери розчинення швидко змінювати температуру досліджуваного гелію і надійно її вимірювати за допомогою термометрів опору, прокалібрована з первинного кристалізаційного термометру на основі кривої плавлення ^{3}He. Використована система вимірювання тиску з використанням прецизійного ємнісного моста забезпечувала роздільну здатністю по тиску ±3 Па.

Для отримання надійних експериментальних результатів, а також для спрощення проведення тривалих багатодобових вимірювань була розроблена і впроваджена спеціальна система автоматизації, збору і обробки експериментальних даних.

РОЗДІЛ 3
ФЛУКТУАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ^{3}НЕ-^{4}НЕ ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ

Дана глава присвячена виявленню і дослідженню нового ефекту [50,51] в термодинамічній поведінці твердих розчинів поблизу температури фазового переходу першого роду - великомасшабних флуктуацій концентрації розчину. Було показано, що метод прецизійної барометрії тут дуже зручний, оскільки флуктуаційний внесок в тиск твердого тіла набагато перевищує фононний внесок. Експерименти з твердими розчинами^{3}He-^{4}He декількох концентрацій показали, що при зниженні температури і наближенні до температури фазового розшарування тиск помітно підвищувався замість зменшення згідно із законом $P \sim T^4$ відповідно до фонового внеску в тиск. Таке зростання тиску тривав аж до розшарування розчинів.

Виявлене в експериментах аномальна поведінка тиску було пояснено при обліку флуктуацій в домішковій підсистемі розчинів і отримано добре узгодження з теорією. Особлива увага приділяється кількісному порівнянні отриманих експериментальних результатів із запропонованою теорією цього явища, що дозволило визначити характерний розмір флуктуаційних нанокластеров, що містять кілька сотень атомів гелію.

3.1. Виявлення аномальної поведінки тиску поблизу температури фазового розшарування розчинів

Для пошуку можливих флуктуаційних ефектів в твердих розчинах^{3}He-^{4}He поблизу температури розшаруванняT_Sдосліджувалася залежність тиску від часу$P(t)$розчинів у міру зниження температури від деякого значення$T_i<T_s$до температури$T_f>Ts$. Спочатку досліджувався 15 зразків з концентрацією 29-36 % ^{3}He (див. табл. 3.1) [1].

Таблиця 3.1.

Вихідні характеристики досліджених зразків

Зразок	X_0,% ^{3}He	V, см^3 /моль	T_s, мК
A	29.6	21,22	358
B	32,3	21,84	374

У таблиці 3.2 наведені використані в експерименті значення параметрів T_i і T_f, а також відповідне значення тиску P_i (при температурі T_i), які характеризують процедуру виконання експерименту.

Таблиця 3.2.

Параметри, що ілюструють хід проведення експериментів

№ эксперим.	*Pi*,бар	Ti, мК	*Tf*,мК
Зразок А			
1	36.0998	384	346
2	36.1003	443	343
3	36.0954	437	344
4	36.1806	444	346
5	36.0982	442	344
6	36.0915	442	338
7	36.0907	442	337
8	36.0920	444	335
9	36.0898	444	333
10	36.4953	442	316
11	36.0940	443	348
12	36.1060	444	347
Зразок В			

13	30.0222	442	382
14	30.0264	444	358
15	30.0164	442	442

На рис. 3.1 надана отримана залежність зміни тиску $P(t) - P_i$ в процесі зниження температури поблизу фазового розшарування.

Якщо вважати, що в однорідному розчині тиск обумовлений наявністю фононів, то при зниженні температури він повинен зменшуватися за законом T^4 в порівнянні з початковим тиском P_i в міру наближення до температури T_s, де починається стрибкоподібне зростання тиску, пов'язаний з розшаруванням.

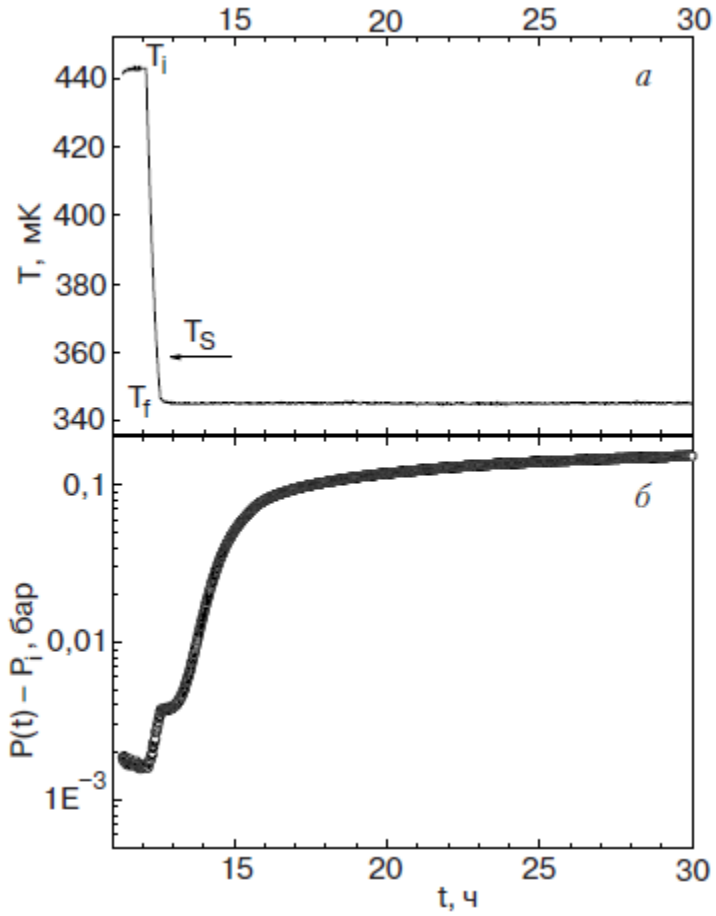

Рис. 3.1. *Термограма охолодження твердого розчину з концентрацією x_0=29.6% ^{3}He і молярним об'ємом 21,22 см^3/моль в область фазового розшарування (а) і відповідну зміну тиску (б). Температура фазового розшарування показана стрілкою.*

Як видно з рис. 3.1(б), в даному випадку поведінка тиску виявляється іншим: його зростання в міру наближення до температури розшарування T_s

починається задовго до T_s (на рис.3.1(а) вона показана стрілкою), а залежність $P(t) - P_i$виявляється немонотонною в околиці температури розшарування. І хоча зростання тиску в області предрозшаруванням становить менше 1% від повного стрибка тиску при фазовому розшаруванні, цей єфект чітко проявляється експериментально і добре відтворюється. Така поведінка тиску ми назвали аномальною, і нижче обговорюється причина його прояви.

Результати, наведені на рис.3.1, відносяться до концентрованого розчину ^{3}He-^{4}He з вмістом 29.6% ^{3}He. Для порівняння на рис. 3.2 наведені залежності $P(t) - P_i$ в слабких розчинах ^{3}He в ^{4}He (рис. 3.2(а)) і ^{4}He в ^{3}He (рис. 3.2(б)) в області температур далеко від розшарування.

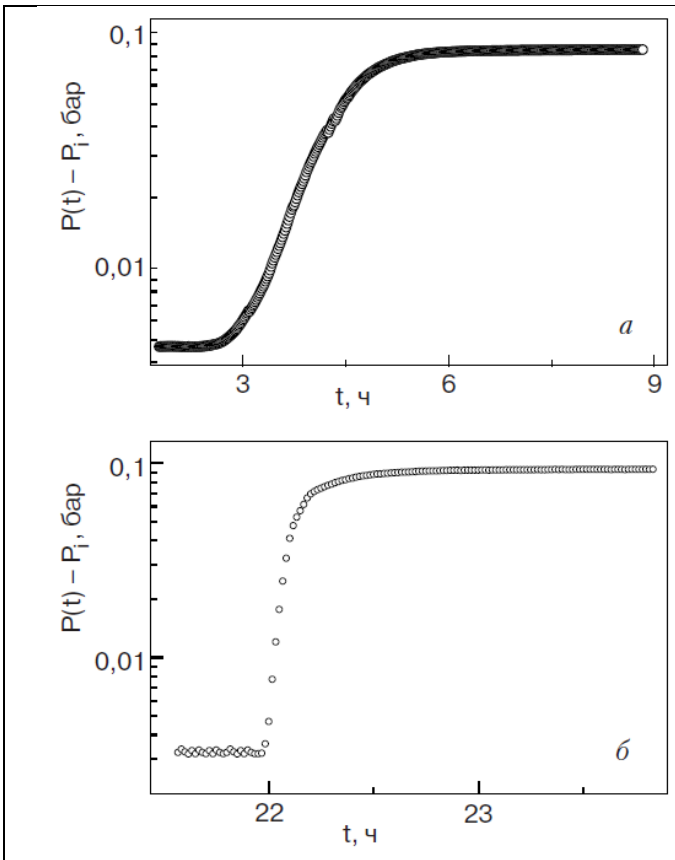

Рис. 3.2. *Типові зміни тиску при фазовому розшаруванні твердого розчину ^{3}He в ^{4}He (концентрація) x_0≈2% ^{3}He (а)*
і твердого розчину ^{4}He в ^{3}He з x_0≈2% ^{4}He (б).

В обох випадках відзначене вище аномальна поведінка тиску при розшаруванні концентрованих розчинів відсутня. Як було встановлено в [32, 33], для слабких розчинів зміна тиску з часом апроксимується залежністю:

$$P(t) = P_f - (P_f - P_i)exp(-t/\tau) \quad (3.1)$$

де τ – постійна часу фазового розшарування. Співвідношення (3.1) добре описує експериментальні дані з того моменту, коли розмір включень нової фази можна вважати практично не залежних від часу.

Зазвичай постійна часу, що характеризує релаксацію тиску при фазовому розшаруванні, становить десятки хвилин, а іноді і годин в залежності від ступеня пересичення (переохолодження) [38-40]. Зовсім інший характер носить кінетика зміни тиску в області поблизу розшарування, що проілюстровано на рис. 3.3, де у великому масштабі показана зміна тиску при ступінчастому зниженні температури.

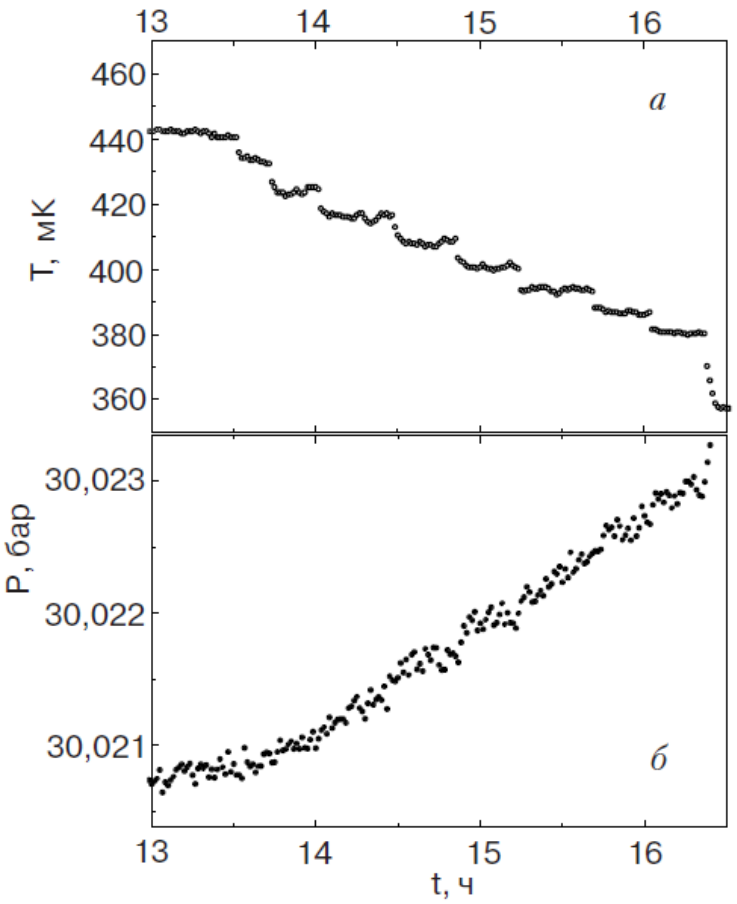

Рис. 3.3 *Кінетика зміни тиску в області пред розшаруванням (б) при ступінчастому зниженні температури (а). Вихідна концентрація 32.3% ^{3}He, молярний об'єм 21.84 см^3/моль.*

З графіків видно, що тиск практично відразу ж слідкує за зміною температури.

Виміряна температурна залежність тиску в області пред

розшаруванням (рис. 3.4) свідчить, що зростання тиску однорідного розчину, що знаходиться при постійному об, починається задовго до температури розшарування і триває при заході в метастабільну область $T<T_{ps}$.Це означає, що в зазначеній області температур працює механізм, відмінний від фононного. Таку незвичайну температурну залежність тиску однорідного розчину ^{3}He-^{4}He природно пов'язати з можливим проявом флуктуаційних ефектів.

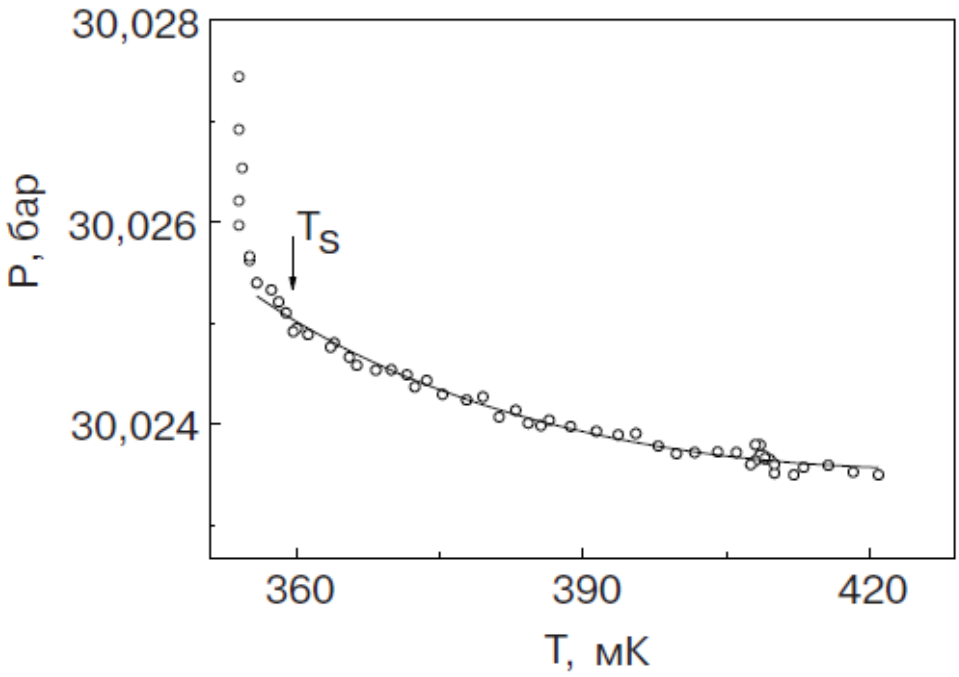

Рис. 3.4. *Температурна залежність тиску в області перед розшаруванням x_0=32.3%^{3}He. Стрілкою відзначена температура розшарування.*

Після першої серії експериментів [1], де було виявлено вплив флуктуаційних ефектів на поведінку тиску розчину, подальші експерименти проводилися з більш концентрованими розчинами, що містять до 90% ^{3}He [7]. Було проведено 25 серій вимірювань на 6 зразках різної концентрації, а основні робочі характеристики досліджених розчинів наведені в Табл. 3.3.

Проведені виміри показали, що і в цьому випадку спостерігалося аномальне поводження тиску поблизу температури розшарування. Дуже

чітко цей ефект зареєстрований на півлогарифмічній залежності зміни тиску від часу (рис. 3.5(а)).

Таблиця 3.3.

Характеристики зразків

Зразок	x_0, ^{3}He	P_0(bar)	V_0 (cm^3/mol)	T_s (K)	k(1/bar)
1	0.350	30.03	22.00	0.368	0.172
2	0.620	33.75	22.72	0.373	0.214
3	0.683	30.93	23.28	0.362	0.165
4	0.741	34.56	23.12	0.348	0.207
5	0.750	31.47	23.50	0.346	0.133
6	0.893	31.98	24.05	0.282	0.292

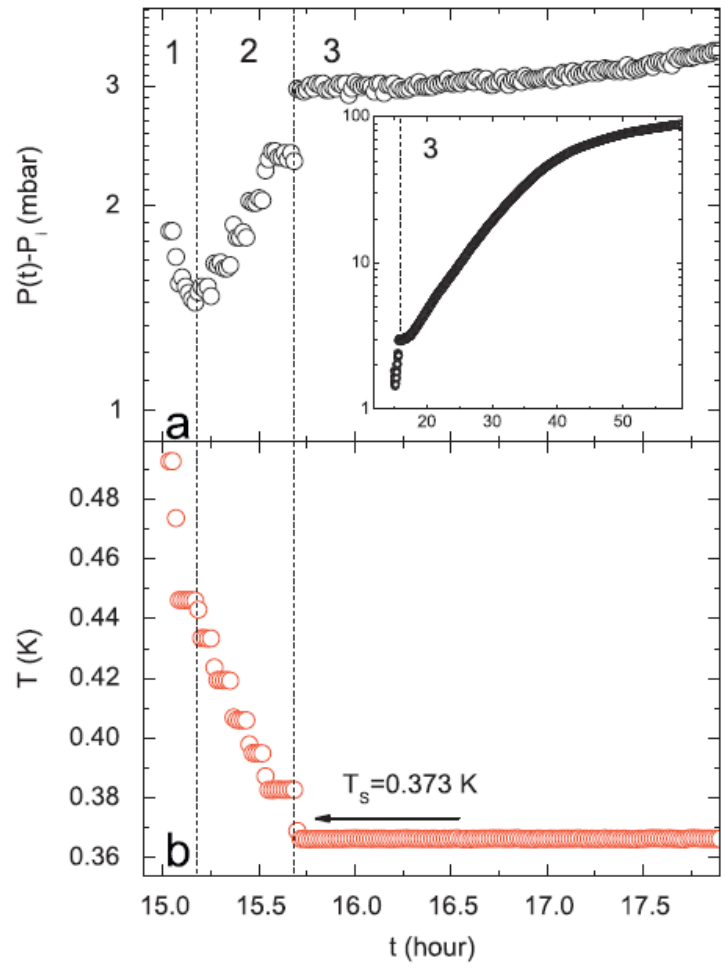

Рис. 3.5. *Зміна тиску (а) і температури (б) поблизу розшарування в процесі охолодження зразка розчину з концентрацією 62% ^{3}He и молярным об'ємом 22.72 $см^3$/моль.*
1-фононная область;
2-область передрозшарування;
3-область фазового розшарування.
На вставці - зміна тиску в усій області фазового розшарування.

В області 1, де домінує фононний внесок, повний тиск зменшувалася зі зниженням температури. Зростання тиску спостерігався в області передрозшарування (область 2). Стрибок тиску мав місце на кордоні між 2-ю і 3-ю областями, коли починалося фазове розшарування розчину (вставка на рис. 3.5(а)). В області 3 тиск ріс повільно (рис. 3.5(а)), в той час як температура залишалася постійною (рис. 3.5(б)). Аналіз флуктуаційного і фононного вкладів в тиск буде проведено в розділі 3.3.

3.2. Врахування флуктуаційних ефектів

Внесок в термодинаміку розшароваючого твердого розчину враховувався введенням спеціальної добавки до відповідних термодинамічних величин, обчисленим в наближенні самоузгодженого поля [50,51]. Для енергії міждомішкової взаємодії використовуємо досить просту відому модель [49], суть якої полягає в наступному. Взаємодія атома, розташованого в деякому вузлі *f*, з іншими домішковими атомами припускаємо постійним (рівним U_0) аж до певної координаційної сфери радіуса R_0, всередині якої знаходиться *z* атомів, що взаємодіють з даними. Взаємодія з атомами поза цією сферою вважаємо рівним нулю. Таким чином, енергія парної взаємодії $U_{ff} = U(f\text{-}f')$ домішкових атомів має вигляд:

$$U_{ff} = \begin{cases} U_0 & \left| f - f' \right| \le R_0 \\ 0 & \left| f - f' \right| > R_0 \end{cases} \qquad (3.2)$$

Радіус R_0 и параметр *z*, який назвемо ефективним координаційним числом, пов'язані співвідношенням:

$$z = \frac{4\pi R_0^3}{3\omega_0} \qquad (3.3)$$

де ω_0 – об'єм, що припадає на один вузол. Таким чином, параметр *z* служить характеристикою радіусу взаємодії і при порівнянні теорії з експериментом розглядається як підгінним параметр.

Вираз для вільної енергії в наближенні самоузгодженого поля має вигляд [50]:

$$F = \frac{T_c}{2}\sigma^2 - T\ ln\,(2\ ch\frac{T_c}{T}\sigma) \tag{3.4}$$

де σ - параметр порядку, пов'язаний з концентрацією x співвідношенням:

$$\sigma = 1 - 2x \tag{3.5}$$

Критична температура T_c виражається через енергію взаємодії U_0:

$$T_c = U_0 \frac{z}{4} \tag{3.6}$$

Параметр порядку задовольняє рівняння самоузгодження:

$$\sigma = th\,T_c\,\frac{\sigma}{T} \tag{3.7}$$

і повинен знаходитися за формулою (3.7) до тих пір, поки з ростом температури його значення не досягне граничної величини $\sigma_0 - 2x_0$, відповідає однорідному розчину з концентрацією x_0. Температура, при якій σ стає рівною σ_0, як раз і є температурою фазового розшарування T_S :

$$T_s^{-1} = \frac{1}{2T_c\sigma_0} ln\left(\frac{1+\sigma_0}{1-\sigma_0}\right) \tag{3.8}$$

При переході в однофазну область параметр порядку не залежить від температури і зберігає постійне значення σ_0.

Тиск, що вимірюється в експерименті, пов'язане з вільною енергією системи F відомим співвідношенням:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{3.9}$$

В результаті, використовуючи (3.4), отримуємо такий вираз для

надлишкового тиску, обумовленого фазовим розшаруванням:

$$\Delta P = \frac{\sigma^2 - \sigma_0^2}{2} \frac{\partial T_c}{\partial V} \tag{3.10}$$

Співвідношення (3.10), отримане в рамках моделі самоузгодженого поля, дає гарний кількісний опис поведінки тиску розчину тільки в двофазній області. Оскільки це наближення повністю ігнорує наявність флуктуацій в системі, для коректного опису однорідного розчину необхідно обчислити флуктуаційний внесок в тиск ΔP_{fl}. Для цього скористаємося виразом для флуктуаційної добавки до вільної енергії ΔF_{fl}, знайденим в [50,51]:

$$\Delta F_{fl} = \frac{T}{2N} \sum_q \ln \left[1 - \frac{u \ q}{4 T_c \lambda_0} \right] \tag{3.11}$$

де

$$\lambda_0^{-1} = \frac{T_c}{T} (1 - \sigma^2) \tag{3.12}$$

$u(q)$ – Фур'є образ функції U_{ff}, N – повне число вузлів. Оскільки радіус міждомішкової взаємодії має порядок $z^{1/3}$, то основний внесок в суму (3.11) дають складові з 0<q<q0 ~ z-1/3. Для використаної в даній роботі моделі потенціалу взаємодії (3.2) Фур'є-образ $u(q)$ має вигляд:

$$u(q) = U_0 z f(qR_0), \ f(y) = \frac{3}{y^3} (\sin y - y \cos y) \tag{3.13}$$

Функцію $f(y)$ в проміжку від початку координат до її першого нуля можна з досить хорошою точністю апроксимувати параболою виду:

$$f(y) \simeq 1 - \left(\frac{y}{4} \right)^2$$

поклавши $f(y)$=0 при y>4. В результаті

$$q_0 = \frac{4}{R_0} = 4\left(\frac{4\pi}{3z\omega_0}\right)^{1/3} \tag{3.14}$$

Використовуючи (3.9) і переходячи в вираженні для ΔP_{fl} від підсумовування до інтегрування, знаходимо, що флуктуаційний внесок в тиск в однорідної фази, а також в метастабільній області має вигляд:

$$\Delta P_{fl} = -\frac{32T}{9\pi z T_c V_0 \beta_0}\frac{\partial A}{\partial P}\,\varphi(\lambda_0) \tag{3.15}$$

де

$$\varphi(\lambda_0) = 3\lambda_0\left(1-\sqrt{\lambda_0-1}\ \operatorname{arctg}\frac{1}{\sqrt{\lambda_0-1}}\right)-1-\frac{2}{5\lambda_0} \tag{3.16}$$

$$\lambda_0^{-1} = 4x_0(1-x_0)\,T_c/T$$

V_0 і β_0 – відповідно молярний об'єм і стисливість розчину. З (3.16) випливає, що в області однорідного розчину при будь-якій фіксованій температурі флуктуаційний внесок в тиск буде тим вище, чим більше концентрація домішкового компонента (x_0 < 50%) в розчині.

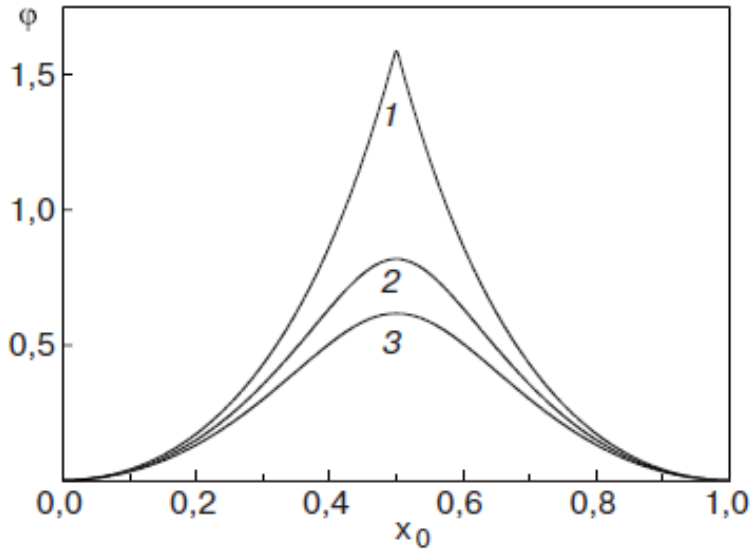

Рис. 3.6. *Концентраційна залежність функції $\varphi(\lambda_0(x_0))$, яка визначає флуктуаційний внесок в тиск згідно (3.16). 1 – T/T_c=1.0; 2 – T/T_c=1.05; 3 – T/T_c=1.1.*

Для розрахунку флуктуаційного внеску в тиск розчину згідно формулами (3.15-3.16) необхідно обчислити значення функції $\varphi(\lambda_0(x_0))$, що входить в ці формули. На рис.3.6 наведені розраховані залежності цієї функції від концентрації розчину для трьох значень температури. Аналіз показує, що в області концентрацій $0<x_0<0.45$ функція $\varphi(\lambda_0(x_0))$ добре апроксимується залежністю

$$\varphi(\lambda_0(x_0))=Ax_0^B \ ,$$

де параметри A и B слабко залежать від температури і при $T=T_c$ величина A=5,46, а B=2,11. Порівняння отриманих при теоретичному аналізі виразів для флуктуаційного тиску з результатами експерименту наведено в розділі 3.3.

3.3. Порівняння експериментальних результатів з теорією

Як уже зазначалося в розділі 3-1, в роботі було проведено дві серії експериментів по дослідженню флуктуаційних ефектів в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He. Перша серія ставилася до розчинів, що містить близько 30% ^{3}He [1]. Вихідні характеристики досліджених зразків наведені в таблицях 3.1 і 3.2.

Для аналізу отриманих температурних залежностей тиску розчинів і їх порівняння з розрахунком зручно записати повне тиск в системі у вигляді суми

$$P=P_0+\Delta P_{\mathrm{fl}}+\Delta P_{ph}, \qquad (3.17)$$

де P_0 – тиск розчину при T=0, а P_{ph} – фононний внесок в тиск.

В твердих розчинах ^{3}He-^{4}He с високим вмістом ^{3}He можна очікувати на додаткове внесок в тиск P_{ex}, пов'язаний з обмінною взаємодією між ядерними спінами ^{3}He, рівними ½. Величина P_{ex} змінюється пропорційно квадрату обмінної енергії і обернено пропорційно температурі [83]. Аналіз

показав, що в досліджуваній області температур величина P_{ex} складає ~ 2Па, що менше похибки вимірювання тиску. Тому внеском P_{ex} в тиск будемо нехтувати.

Ще один фактор, який може впливати на поведінку тиску в твердому розчині, пов'язаний з можливим утворенням в розчині скляної фази. Зазвичай така фаза виникає в нерівноважної решітці, де дефекти заморожені в процесі швидкого охолодження зразка після блокування капіляра. Внесок скляної фази в тиск зникає лише після ретельного відпалу [84-85]. У наших експериментах внеском скляної фази можна також знехтувати, тому що зразки готувалися при квазістатичному охолодженні і піддавалися надійному відпалу. Нарешті, в досліджуваній області температур був знехтуваним також внесок вакансійних збуджень в тиск [86].

Що ж стосується фононного вкладу в тиск, то він може бути адекватно описаний в рамках дебаєвського наближення, оскільки температура Дебая θ твердого гелію набагато перевищує його температуру плавлення (див., наприклад, [83]):

$$\Delta P_{ph} = -\frac{3\pi^4}{5V}\,\gamma_0\,T\left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \qquad (3.18)$$

де γ_0 – константа Грюнайзена. Значення константи Грюнайзена для чистих компонент досить близькі [87,88] і для використаного в експерименті значення молярного об'єму величина $\gamma_0 \approx 2{,}8$. Що ж стосується температури Дебая, то на момент виконання даної роботи не було надійних даних, тому при використанні формули (ф18) величина θ розглядалася як підгінний параметр. Ще одним підгінним параметром для розрахунку P_{fl} по формулам (ф15-ф16) було эффективне координаційне число *z*, що має сенс радіусу флуктуаційного кластера.

На рис. 3.7 наведені експериментальна і теоретична температурні залежності тиску розчину з концентрацією 32,3% ^{3}He для двох молярних

об'ємів. Як видно з рис. 3.7, є хороша згода експерименту і теорії в усій області температур (криві 1). На рисунку також показані температурні залежності фононного і флуктуаційного вкладів в тиск (криві відповідно 2 і 3). У всій області температур, де проводилися вимірювання, флуктуаційний внесок є домінуючим.

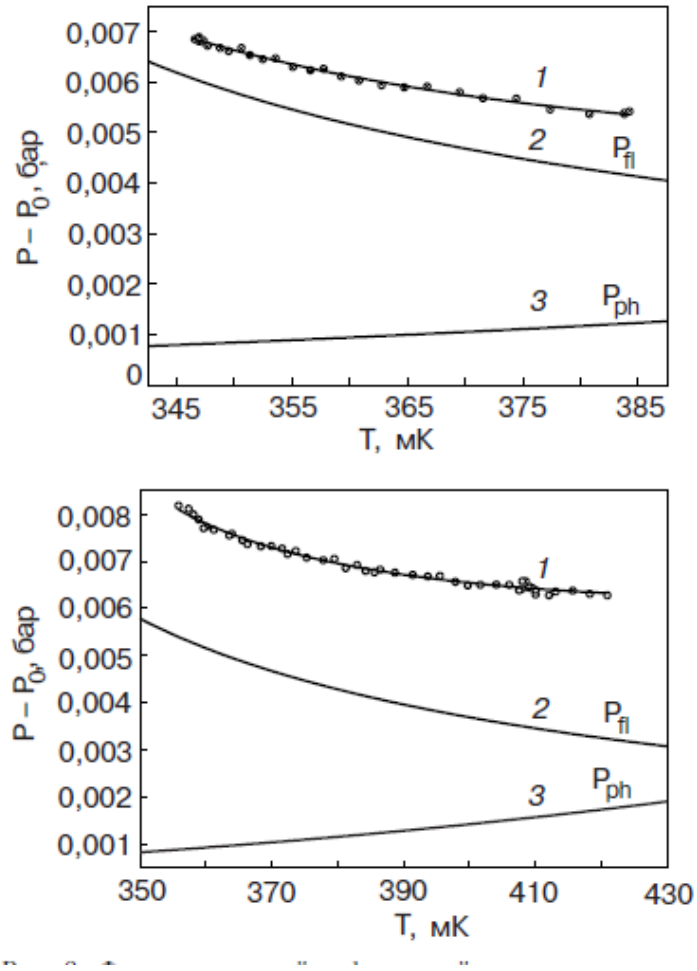

Рис. 3.7. *Температурна залежність зміни тиску в розчині з концентрацією 32,3 % ^{3}He і молярним об'емом 21,22 см^3/моль (а) і 21,84 см^3/моль (б).*

1- сумарна зміна тиску;

2- розрахунок флуктуаційного тиску згідно (3.15);

3- *розрахунок фононного вкладу згідно (3.18).*

У таблиці 3.4 наведені значення підгінних параметрів P_0. Θ *і* z, які використовувалися для порівняння експерименту з теорією. Їх значення були знайдені з умови найкращого збігу теорії і експерименту. Отримані значення P_0 дуже близькі до експериментальних значень вихідного однорідного розчину P_i, що видається цілком природним, оскільки вимірювання були проведені при досить низьких температурах. Дебаєвські температури виявилися рівними (24.3 ± 1.8) К і (24 ± 3) К для молярних об'ємів відповідно 21.22 см^3/моль і 21.84 см^3/моль. Ці значення точно

збігаються зі значеннями, знайденими в припущенні, що для температури Дебая розчинів виконується правило адитивності.

Таблиця 3.4.

Значення підгінних параметрів, які фігурують в теорії

№ експерим.	P_0. бар	Θ, К	z
Зразок А V = 21.22 см^3/ моль			
1	36.0937	20.7	774
2	36.0948	22,6	760
3	36.0959	26,1	917
4	36.0948	23,7	839
5	36.0938	25,6	879
6	36.0866	23,6	805
7	36.0864	27,6	831
8	36.0870	24,3	804
9	36.0852	26,4	912
10	36.0901	23,7	762
11	36.0892	24,3	821
12	36.0877	23,5	795
Зразок В V= 21,84 см^3/ моль			
13	30,0146	18,9	720
14	30,0191	21,9	723
15	30,0153	29,3	660

З порівняння експериментальних даних з теорією визначено

важливий параметр завдання про флуктуаційний внесок в термодинамічні величини поблизу фазового переходу першого роду - величина *z*, яка визначає просторовий масштаб взаємодії. Середнє значення цього параметра виявилося приблизно 800, що відповідає шести-восьми координаційним сферам.

Настільки велике значення величини *z* і, отже, числа атомів гелію, що ефективно взаємодіють один з одним, означає, що життєздатні зародки нової фази виникають на тлі великомасштабних флуктуацій, що сприяють реалізації фазового переходу. Внесок флуктуацій особливо істотний при великих концентраціях домішок, коли відстань між домішковими атомами порівняно з міжатомним, пружні поля домішок перекриваються, і ефективна взаємодія між ними стає квазіізотропною, зберігаючи при цьому дальнодійний характер. Гарна згода експериментальних і розрахункових температурних залежностей надлишкового тиску як в області передрозшарування, так і в метастабільній області, свідчить про те, що модель, запропонована в [1,7] для обліку кореляційних ефектів в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He, адекватна реальній термодинамічній поведінці цих систем.

Відзначимо, що для слабких розчинів ^{3}He в ^{4}He і ^{4}He в ^{3}He внесок флуктуаційних ефектів у зміну тиску малий в міру малості концентрації домішкової компоненти, і пов'язані з ним варіації тиску можуть бути зареєстровані в експерименті з істотно більш чутливими датчиками тиску. В результаті в однорідних слабких розчинах експериментально спостерігався тільки фононний внесок в тиск.

У другій серії наших експериментів, як уже вказувалося, досліджувалися більш концентровані розчини ^{3}He в ^{4}He, характеристики яких наведені в таблиці 3.3. Для порівняння отриманих експериментальних результатів з теорією використовувався той же підхід, що й у першій серії вимірів з тією лише різницею, тепер був один підгінним параметр - величина *z*. Значення температура Дебая розчинів були взяті з роботи [89],

де на підставі проведеного детально аналізу наявних даних про дебаєвські температури твердих ізотопів гелію і їх розчинів встановлено універсальний характер залежності цієї температури від молярного об'єму. Значення ще одного використаного раніше підгінного параметра P_0 було взято рівним P_i, оскільки в [1] було показано, що ці значення близькі один до одного.

Отримані значення єдиного підгінного параметра z наведені в таблиці 3-5.

Таблиця 3.5.

Параметр z для досліджуваних зразків

Зразок	x_0. ^{3}He	P_0 (бар)	z
1	0.350	30.03	1020
2	0.620	33.75	1124
3	0.683	30.93	1050
4	0.741	3436	547
5	0.750	31.47	669
6	0.893	31.98	205

З таблиці випливає, що флуктуації щільності реалізуються в формі домішкових нанокластеров з розміром в декількох параметрів решітки. Домішкові нанокластери виникають і розчиняються спонтанно в однорідному твердому розчині. Їх характеристичний розмір змінюється з концентрацією розчина x_0, досягаючи максимуму при x_0=0.5 (див. рис. 3.8). Нижче температурної спінодалі ці нанокластери перетворюються в стабільні зародки нової фази в розшарованому твердому розчині.

Зауважимо, що отримані значення підгінних параметрів z або R_0 добре узгоджуються з незалежною оцінкою розміру критичного зародка, що виникає при розпаді твердого розчину ^{3}He-^{4}He. Такі оцінки були отримані

в рамках феноменологічної теорії гомогенного зародкоутворення [89] для розчинів відповідної концентрації.

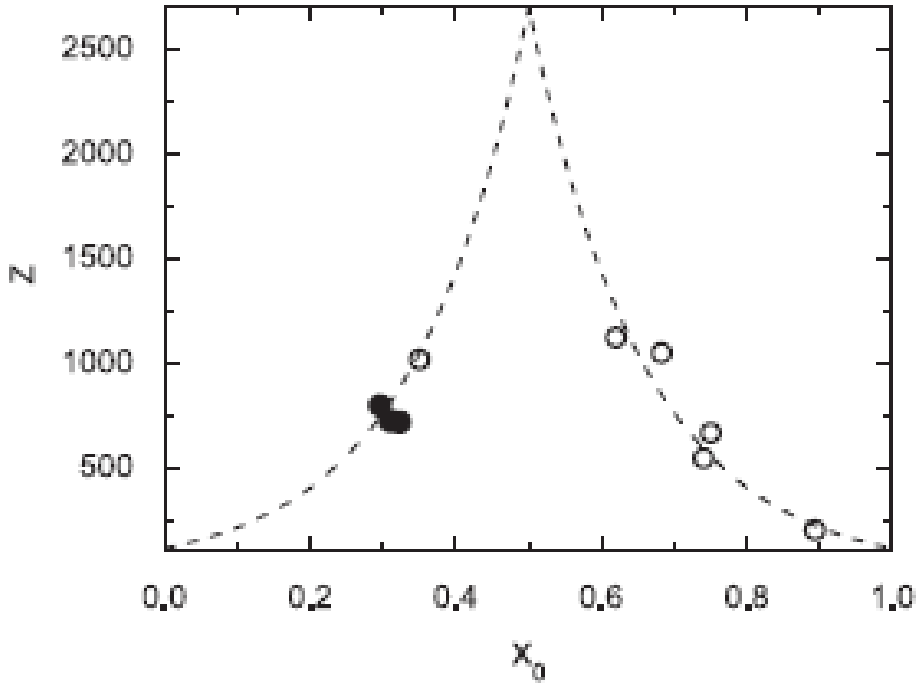

Рис. 3.8. *Концентраційна залежність параметра z. Пунктир – апроксимація відповідно до рівняння (3.19.)*

Якщо вважати, що число часток в флуктуаційна кластері z відповідає числу частинок n_c в критичному зародку нової фази, утвореної в спочатку однорідному розчині концентрації x_0 при температурі переохолодження T_f, то виходячи з [89], отримуємо:

$$z \sim n_{c=}\left[\frac{8\pi\sigma a^2}{3\mathrm{T_f}\ \ln\ x_0 / x_\mathrm{f}}\right]^3 \qquad (3.19)$$

де σ - коефіцієнт поверхневого натягу на кордоні зародок-матриця (σ ~10^2 эрг/см^2 [45]). Підставляючи в формулу (3.19) експериментальні дані, знайдені в [45]), отримуємо z ~10^3, що знаходиться в згоді зі значеннями, представленими в табл. 3.5.

Величина z характеризує типовий розмір кластерів нової фази, а її

залежність від концентрації розчину показана на рис. 3.8, ця залежність $z(x_0)$ може бути апроксимована простим аналітичним виразом:

$$z = Q\exp[-B(1+|1-2x_0|)] \qquad (3.20)$$

де Q = 62921, B=3,15. Розрахунок величини z за формулою (3.20) показаний пунктиром на рис. 3.8. Відзначимо, що число атомів в критичних зародках нової фази було також оцінено в роботах [90,91] для слабких розчинів ізотопів гелію за допомогою методики ядерного магнітного резонансу і вимірювання тиску. Для розчину з концентрацією 2% ^{3}He було отримано значення $n_c \sim 40$, що узгоджується з даними, наведеними на рис. 3.8.

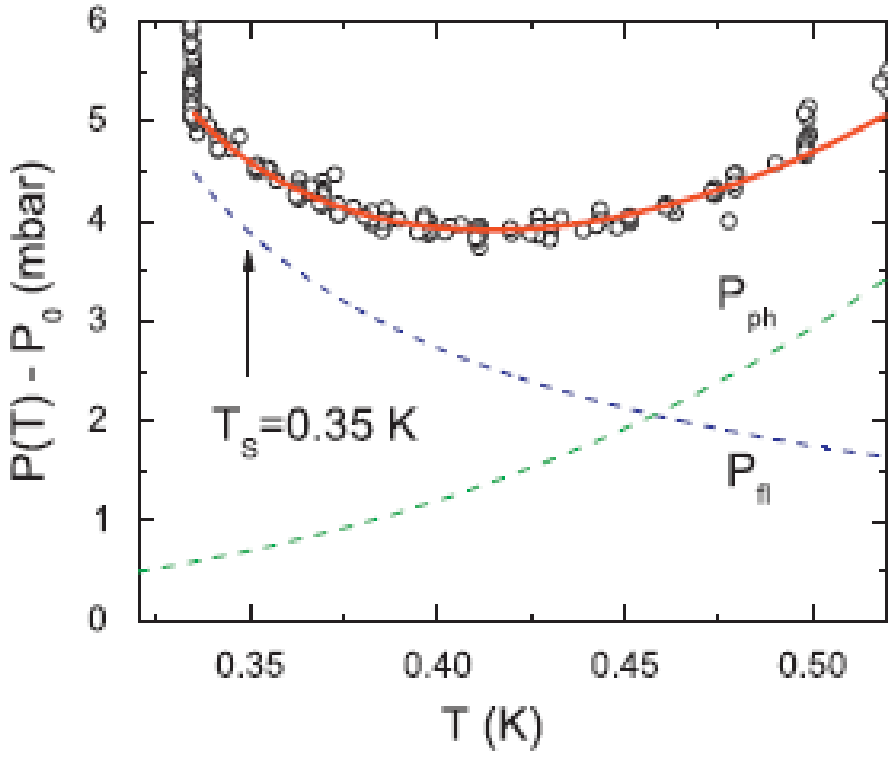

Рис. 3.9. *Температурна залежність зміни тиску в розчині з x0=0741 3He і P0=34.56бар. Символи показують результати експерименту, а суцільна лінія - теоретичний розрахунок. Фононний і флуктуаційний вклади в тиск показані пунктиром.*

Підкреслимо, що добре узгодження отриманих експериментальних даних про зміну тиску розчинів поблизу фазового розшарування з теоретичним розрахунком має місце для всіх досліджених концентрацій. На рис. 3.9 наведено порівняння теорії з експериментом для твердого розчину, що містить 74,1% ^{3}He. З графіків видно, що флуктуаційний внесок в тиск розчину поблизу температури розшарування перевищує фононний внесок.

Короткі висновки

Проведені прецизійні вимірювання тиску твердих розчинів ^{3}He-^{4}He в широкій області концентрацій дозволили вперше виявити аномальну поведінку тиску при температурах, близьких до температури розшарування розчинів. Аналіз отриманих результатів та порівняння з теоретичним описом процесу дозволили однозначно встановити, що спостерігається поведінка тиску обумовленого флуктуаційними ефектами в підсистемі домішкових атомів розчину. Спостерігається в експерименті зростання тиску при зниженні температури, це пояснюється тим, що в міру наближення до температури фазового розшарування розчинів, внесок в тиск від флуктуацій щільності зростає і починає переважати над фононним внеском.

За рахунок флуктуацій в домішковій підсистемі розчинів виникають зародки нової фази в вигляді компактних утворень (кластерів), що містять сотні атомів. Цей ефект і призводить до зростання тиску розчину задовго до температури фазового переходу. Проведений розгляд дозволяє також зробити однозначний висновок про те, що наявні експериментальні результати можуть бути успішно інтерпретовані в припущенні про дальнодійний характер взаємодії між домішками. Просторовий масштаб (кореляційна довжина) флуктуацій щільності в твердих розчинах ізотопів гелію зростає з ростом концентрації розчину і досягає максимуму при

концентрації 50%. Показано, що характерний розмір флуктуаційного нанокластера збігається з величиною критичного зародка, розрахованої в рамках теорії гомогенного зародкоутворення.

Зростання тиску за рахунок флуктуацій параметра порядку при наближенні до точки фазового переходу першого роду є ефектом, які прямують з загальних термодинамічних міркувань. Тому прояв такого ефекту можна було б очікувати і в класичних системах, наприклад, в металевих твердих розчинах. Однак в класичних системах розпад спостерігається при дуже високих температурах, де внесок від флуктуацій щільності пригнічується набагато сильнішим внеском в тиск фононної підсистеми.

Таким чином, тверді розчини ізотопів гелію унікальні в тому сенсі, що фазові розшарування в них відбувається при температурах істотно нижче температури Дебая, і тому фононний внесок в термодинаміку малий. При цьому рухливість прімесонів, обмежена лише слабкими прімесон-фононною взаємодією, практично не залежить від температури. Поєднання цих факторів як раз і дає можливість впевнено спостерігати флуктуаційні ефекти в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He.

РОЗДІЛ 4
НОВІ ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ ТА ГОМОГЕНІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ^{3}НЕ-^{4}НЕ

У цьому розділі описується виявлення і дослідження двох нових ефектів - гігантської асиметрії процесів розшарування і гомогенізації концентрованих твердих розчинів ^{3}He-^{4}He і впливу кінетики розшарування на кінетику подальшої гомогенізації розчинів. При цьому основна увага приділяється вивченню концентрованих розчинів ізотопів гелію.

4.1. Гігантська асиметрія процесів розшарування і гомогенізації твердих розчинів ^{3}He-^{4}He

В даному розділі описуються експерименти щодо подальшого дослідження аномально швидкого перенесення речовини в твердих розчинах ^{3}He - ^{4}He при фазовому переході від розшарованого стану в однорідну, тобто гомогенну область. Раніше ця проблема вивчалася в слабких твердих розчинах ^{3}He в ^{4}He [43, 73], а виявлені ефекти були якісно пояснені в рамках запропонованої моделі багатоступеневого розчинення включень ^{3}He (див. розділ 1.4.3). При цьому суттєвим моментом була наявність неділфузійного балістичного режиму перенесення домішкових атомів.

У цьому плані становить інтерес дослідження кінетики гомогенізації розшарованих розчинів ^{3}He-^{4}He при великих концентраціях домішків в матриці, коли балістичний режим не може бути реалізований. У цих умовах перенесення речовини відбувається при дуже великих градієнтах концентрації. В даному розділі наведені результати, отримані для концентрованих розчинів, що містять 30-35% ^{3}He, які зіставляються з отриманими раніше даними для слабких розчинів. Досліджується також вплив можливого перенасичення, структурного переходу ОЦК-ГПУ,

концентрації зародків нової фази.

У концентрованих розчинах зареєстрована помітна швидкість фазового розшарування, хоча, згідно з сучасними уявленнями, домішкові атоми в таких квантових кристалах повинні бути локалізовані. Це означає, що в таких умовах проявляється новий невідомий механізм масопереносу, а як і раніше швидка гомогенізація свідчить про недифузійний характер процесу.

4.1.1. Схема проведення експерименту та зразки

Експерименти проводилися в вимірювальній комірці, описаної раніше (див. Розділ 2.2.). Досліджуваний кристал мав форму циліндра діаметром 9мм і висотою 1.5 мм. Тиск у зразку вимірювалося *in situ* за допомогою ємнісного датчика тиску. Комірка перебувала в постійному тепловому контакті з плитою камери розчинення, температура якої реєструвалася кристалізаційним термометром, заснованим на кривій плавлення ^{3}He.

В роботі досліджувалися зразки трьох типів: А - слабкі розчини ^{3}He в ^{4}He, В – слабкі розчини ^{4}He в ^{3}He, С – концентровані розчини.

Відзначимо, що, крім початкової концентрації x_0, досліджені зразки відрізнялися кристалографічною структурою. Слабкі розчини ^{3}He в ^{4}He в однорідному стані мали ГПУ структуру, в новій фазі - ОЦК, а для слабких розчинів ^{4}He в ^{3}He реалізувалася зворотна ситуація. Що ж стосується концентрованих розчинів, то в умовах експерименту як початковий однорідний розчин, так і так, і обидві розшаровані фази мали ОЦК структуру. Рентгенівськими дослідженнями [34, 35] було встановлено, що початкова ОЦК структура розчинів може легко переохолоджуватися, і, як правило, перехід до рівноважної ГЩУ структурі починається тільки при відігріванні. Остання обставина підтверджена і в наших експериментах з концентрованими розчинами.

Таблиця 4.1.

Характеристики досліджуваних зразків твердих розчинів ^{3}He-^{4}He

			Кристалічна структура					
Тип зразка	початкова концентрація, x_0	P_0, бар	В однорідному стані	Після розшарування		T_s, мК	$\tau_{/1}, 10^3$ с	T_{eff}, с
				Матриця	Включення			
A	2,6% ^{3}He	34.7	ГЩУ	ГЩУ	ОЦК	231	1.80-4.68	25-280
	2,3% ^{4}He	38.6	ОЦК	ОЦК	ГЩУ	202	0,36- 39,60	102-1900*
	2,65%. ^{4}He	34.8	ОЦК	ОЦК	ГЩУ	202	0.36-36.00*	214-320*
B	1,9% ^{4}He	31.6	ОЦК	ОЦК	ГЩУ	194	0.54-54.00*	40-380
	2,9% ^{4}He	35.5	ОЦК	ОЦК	ГЩУ	211	0,72-25.20	66**
	3.3% ^{4}He	33.0	ОЦК	ОЦК	ГЩУ	221	0.72-7.56	630*-860*
C	30,5% ^{3}He	36.4	ОЦК	ОЦК	ОЦК	360	1,8-63,00	79-170
	34,2% 3He	30.3	ОЦК	ОЦК	ОЦК	380	2.16-17.28	63-176

Примітка: * - дані відносяться до зразків, які, очевидно, мали нерівноважну структуру; ** досліджувався тільки один зразок.

Отримані зразки піддавалися термічній обробці шляхом багаторазового циклірування температури від 100 мК до однорідної області, що, як було показано раніше [43], призводить до підвищення якості кристала і отримання відтворюваних результатів. Зокрема, знайдені експериментально значення температури розшарування розчинів TS (табл.4.1) в межах похибки відповідала рівноважній фазовій діаграмі, розрахованої в роботі [36].

У наших експериментах реєструвалася зміна тиску ΔP згодом при зниженні або підвищенні температури, а відповідні концентрації розчинів визначалися по діаграмі стану [36]. Добре відомо, що концентрація ізотопів гелію в твердому зразку може помітно відрізнятися від концентрації початкової газової суміші. Тому концентрація однорідного розчину *in situ* x_0 уточнювалася за допомогою формули Малліна [33], яка в

разі охолодження з однорідного стану до температури T_i може бути записана у вигляді:

$$x_0(1-x_0) - x_i\ (1- x_i) = 2.5\beta\ V_\mu\ (P_i - P_0)\ , \qquad (4.1)$$

де P_0 – рівноважний тиск в однорідному стані, x_i і P_i – рівноважне значення концентрації і тиску в розшароваючому розчині при температурі T_i, а β і V_μ – стисливість і молярний об'єм розчину. Для слабких розчинів величина x_0 безпосередньо розраховувалася по виміряної різниці $\Delta P=P_i-P_0$ і значенням x_i з діаграми стану. В якості β були використані відомі значення стисливості чистого ^{4}He або ^{3}He. У разі концентрованих розчинів, коли значення β невідомі, будували залежність $x_i(1-x_i)$ від ΔP_i, з якої значення $x_0(1-x_0)$ знаходили екстраполяцією до ΔP_i=0. Приклад такого графіка для розчину 30.5% представлений на рис. 4.1. Кут нахилу дозволяє визначити величину β.

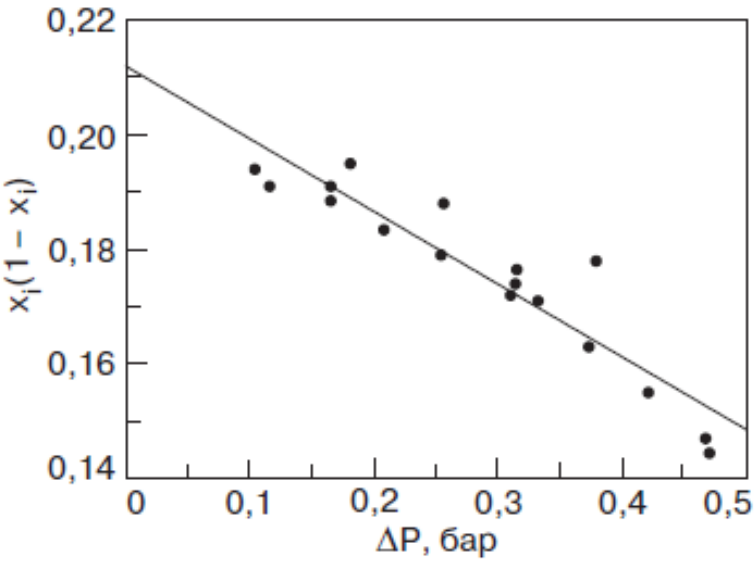

Рис. 4.1. *Залежність xi(1-xi) від ΔPi для розчину с концентрацією 30,5% ^{3}He. Використовувалася для знаходження стисливості концентрованих розчинів.*

Для даного розчину β= 2.6·10-3 бар-1, що приблизно на 40% менше

адитивного значення для початкового розчину.

Експеримент проводився в такий спосіб. Досліджуваний зразок з однорідного стану піддавався охолодженню в двофазну область до температури T_i, від якої потім проводили зворотний відігрів в однорідну область до температури T_0. Схема такого експерименту показана на рис.4.2 на тлі фазової діаграми твердих розчинів ^{3}He-^{4}He. Для кожного з трьох типів зразків величина T_i змінювалася в помітних межах, що дозволяло змінювати величину пересичення матриці $\Delta x = x_0 - x(T_i)$. У більшості експериментів значення T_i задавалися шляхом ступінчастого охолодження зразка, при цьому особливу роль в умовах, коли $\Delta T_1 > T_{1+i}$ грала величина першої сходинки охолодження $\Delta T_1 = T_{S0} - T_{f1}$. Саме на цій стадії формується певна щільність зародків нової фази, які, як звичайно вважається, при подальшому охолодженні лише піддаються диффузионному зростанню.

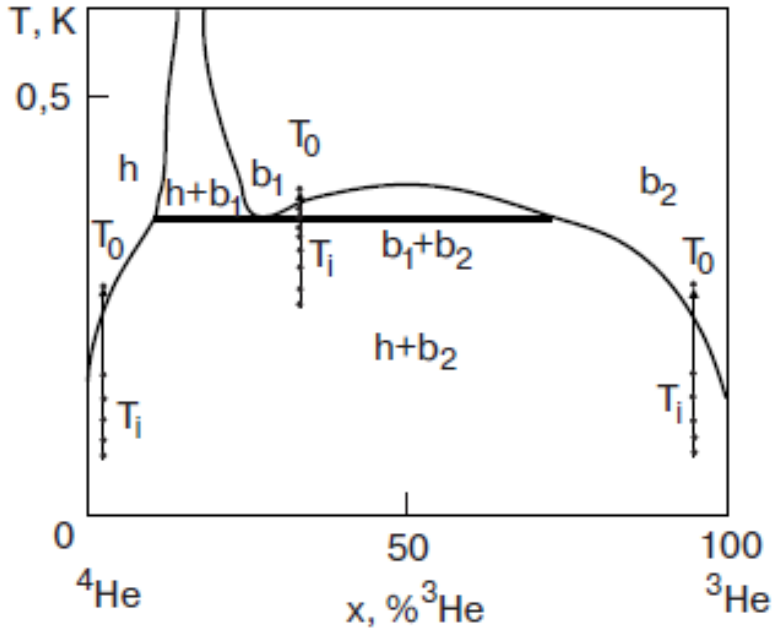

Рис. 4.2. *Схема рівноважної фазової діаграми твердих розчинів ^{3}He-^{4}He при тиску 35,1 бар і ліній відігрівання зразків типу A, B і C від різних початкових температур T_i до кінцевої температури T_f. (h – ГЩУ фаза, b_1 и b_2 – ОЦК фази).*

4.1.2. Кінетика розшарування і гомогенізації концентрованих твердих розчинів ^{3}He-^{4}He

Кінетика розшарування і гомогенізації концентрованих твердих розчинів P(t), що відображають кінетику фазового розшарування та подальшої гомогенізації наведені на рис. 4.3 для зразків типу A, B і C. Як видно на графіках, характер цих залежностей у всіх випадках однаковий, а відмінність носить лише кількісний характер.

Тимчасові залежності зміни тиску $\Delta P(t)$, що відображають зміну середньої концентрації матриці в процесі розшарування, при досить великих проміжках часу добре описується експоненціальною залежністю виду:

$$\Delta P(t) = Pf - P(t) = (Pf - Pi)exp(-t/\tau) \qquad (4.2)$$

де P_i і P_f – відповідно початковий і кінцевий рівноважний тиск в зразку, τ - характеристична постійна часу, що визначає кінетику процесу. У даних дослідженнях кінетика розшарування для зразків всіх трьох типів добре описується залежністю (4.2).

Що ж стосується процесу гомогенізації, то в ряді випадків його вдавалося описати, в межах розкиду експериментальних точок, за допомогою двох характерних проміжків часу, що відповідають двом стадіям процесу-швидкій τ_1 і повільній τ_2 з ваговим множником h:

$$\Delta P(t) = [hexp(-t/\tau_1) + (1-h)exp(-t/\tau_2)](P_f - P_i) \qquad ,(4.3)$$

як це показано на вставці на рис. 4.3(в), де представлена також залежність зміни температури і її апроксимація експоненційної функцією. В цьому випадку постійна часу зміни температури τ_T виявляється 50с і близькою до значення характерного часу швидкого етапу розчинення τ_1. Це означає, що швидкість гомогенізації в цих умовах визначається швидкістю зміни температури. Нижня межа значень τ_T обмежується теплоопором Капіци на

кордоні твердий гелій - стінка комірки.

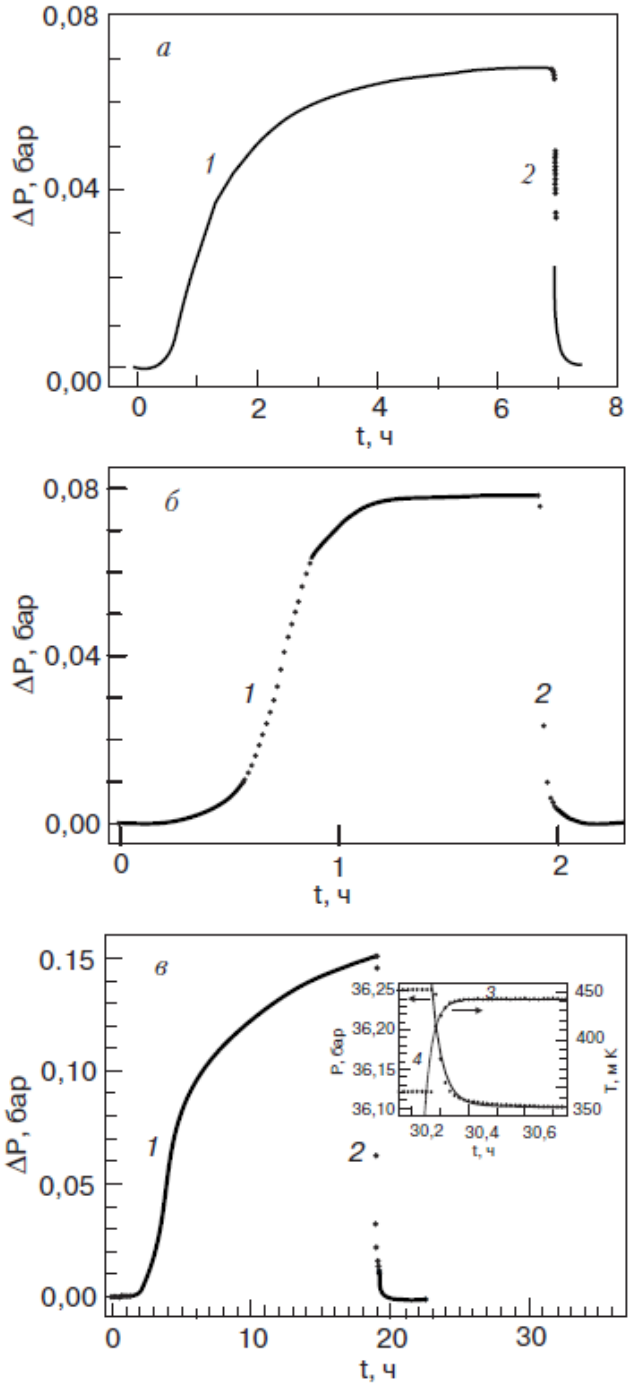

Рис. 4.3. *Типова кінетика зміни тиску в процесі фазового розшарування (1) і подальшої гомогенізації (2):*
(а)-зразок А. P_0=35.9867бар
(б)- зразок В. P_0=31.4368бар
(в)- зразок С. P_0=35.4368бар.
На вставці представлено зміна температури і відповідні зміни тиску для початкового етапу відігрівання зразка. Суцільна лінія 4 - розрахунок за формулою (4.3) при h=0.96, τ_1=135с, τ_2=2217с; суцільна лінія 3 відповідає апроксимації зміни температури функцією з одною експонентою.

Якщо час зміни температури помітно менше 50 с, то опис зміни

тиску, при гомогенізації за допомогою формули (4.3) виявляється неможливим: ваговій множник h виходить при цьому більше 1, що, мабуть, можна розглядати як наслідок дуже швидкої зміни тиску ΔP. Що ж до другого етапу гомогенізації, що визначається часом τ_2, то обробка показує, що τ_2, в крайньому випадку, на порядок більше, ніж τ_1.

Описати зміну тиску при гомогенізації залежністю (4.3) і отримати при цьому характерний час τ_1 , помітно перевищує постійну часу встановлення температури τ_T, виявилося можливим тільки для концентрованих розчинів, отриманих при дуже малих пересиченнях. У слабких розчинах ^{3}He в ^{4}He і ^{4}He в ^{3}He цього не вдавалося, мабуть, через вплив ОЦК-ГПУ переходу. На рис. 4.4 представлена залежність знайдених в цьому випадку значень τ_1 від величини τ_{f1} – постійної часу розпаду однорідного твердого розчину, що характеризує концентрацію зародків нової фази при переохолодженні до температури *Tf1*, при якій був приготований даний зразок.

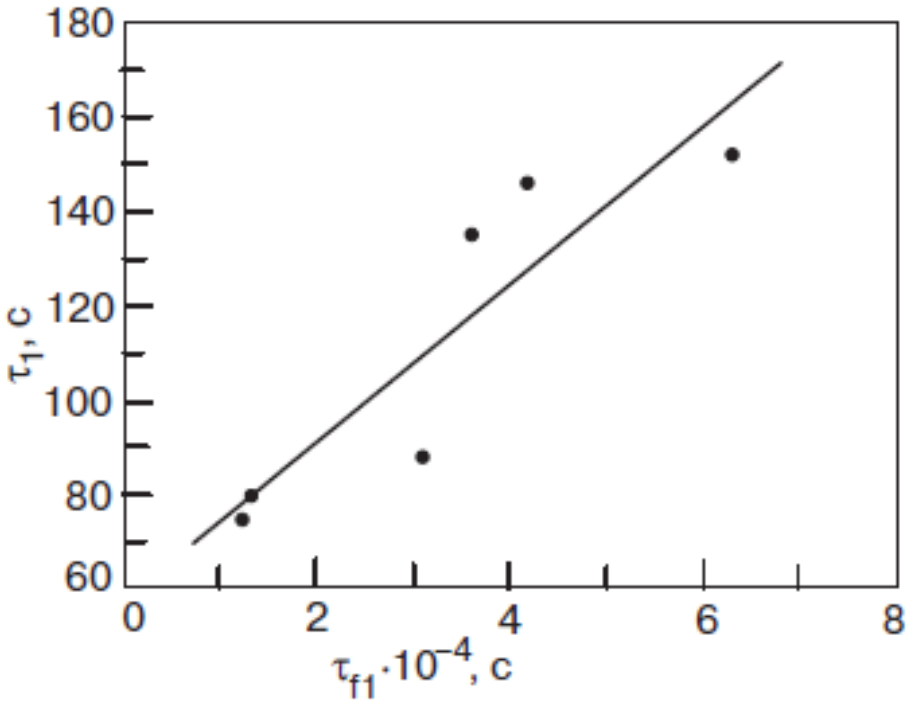

Рис. 4.4. *Залежність характерного часу швидкої стадії гомогенізації в розчині з початковою концентрацією 30,5% ^{3}He від величини τ_{f1}.*

На рис. 4.4 видно помітне збільшення τ_1 у міру зростання τ_{f1}. Відзначимо, що цей малюнок відображає процеси, що відбуваються суто якісно. Реальна залежність $\tau_1(\tau_{f1})$ є, мабуть, більш сильною, оскільки мінімальні значення τ_1, спостерігаються при великих пересиченнях, є свідомо завищеними через близькість до характерних проміжків часу встановлення температури. При великих пересиченнях величина τ1 лише на 20-30% більше τ_T, а при найменших пересиченнях - в 2-3 рази. У таблиці 4-3 показано діапазон знайдених значень τ_{f1} для зразків даної концентрації. При малих пересиченнях значення τ_{f1} для всіх зразків швидко зменшувалися у міру збільшення ΔT_1, а при великих пересиченнях виходили на постійне значення, як це спостерігалося в попередніх експериментах [45,92]. Для порівняння наведені також величини τ_{eff}, отримані при обробці часових залежностей однією експонентою і характеризують по порядку величини швидкості гомогенізації.

4.1.3. Аналіз результатів для розчинів різної концентрації.

Кінетика розшарування твердих розчинів ^{3}He-^{4}He, як було встановлено в попередніх дослідженнях [43, 92, 93], пов'язана з дифузійними процесами в системі. Згідно з існуючими уявленнями, перенесення речовини при досить низьких температурах може бути забезпечений лише за рахунок процесів тунелювання. У слабких розчинах ^{3}He в ^{4}He туннелирование домішок призводить до явища квантової дифузії, яке (в однорідних розчинах) добре вивчено як теоретично, так і експериментально (див., наприклад, [93,44,55]). У слабких розчинах ^{4}He в ^{3}He когерентний рух домішок, характерний для квантової дифузії, неможливо через відсутність ідеальної періодичності за рахунок випадкової орієнтації ядерних спінів ^{3}He. Тому перенесення речовини в такій системі здійснюється шляхом хаотичного тунелювання.

Збільшення концентрації домішок в обох випадках послаблює

диффузионное руху через збій енергетичних рівнів домішок в різних вузлах решітки під впливом взаємодії домішок один з одним. Коли цей збій рівнів в сусідніх вузлах решітки перевищує ширину енергетичної зони домішкових квазичастинок, тунелювання виявляється неможливим, і це призводить до локалізації домішок. Явище локалізації було виявлено в ЯМР експериментах з розчинами ^{3}He в ^{4}He [63]. І експеримент, і теоретичні оцінки показують, що критична концентрація, при якій повинна наступити локалізація в розчинах ^{3}He-^{4}He, менше 10% ^{3}He, і можна було б очікувати, що в більш концентрованих розчинах взагалі не повинен відбуватися будь-якої массоперенос.

Однак експерименти по розпаду твердих розчинів ^{3}He-^{4}He, в тому числі і виконані в даній роботі, спростовують таку зору і свідчать про те, що в концентрованих розчинах спостерігається досить інтенсивний масоперенос, в крайному випадку в умовах фазового розшарування. Більш того, коли зразки, отримані при великих пересиченнях, гомогенізовались в умовах максимальних швидкостей нагріву, час першого етапу розчинення включень зменшувалася до невимірних в умовах експерименту величин. Про це свідчить неможливість обробки первинних експериментально отриманих часових залежностей навіть за допомогою двох експонент. Мабуть, цей факт можна розглядати як свідчення існування дуже швидкого і, швидше за все, недіфузійнного механізму перенесення речовини. Слід підкреслити, що така ситуація має місце для всіх досліджених розчинів, включаючи і неконцентровані. Можна вважати, що у всіх подібних випадках характерний час першої стадії гомогенізації розпавших розчинів становить не більше 20-30С, а час розпаду може досягати 2-3 годин. Характерний час гомогенізації може бути в 300-400 разів менше, ніж відповідний час розшарування. Ще більше розбіжність спостерігалося для концентрованих розчинів. Більш детально вплив кінетики фазового розшарування на кінетику подальшої гомогенізації розглядається в наступному розділі 4.2.

Формально процеси росту і розчинення включень в твердих розчинах відрізняються напрямком градієнта концентрації *gradx*. Відомо, що рішення дифузійної задачі в сферичній геометрії при постійних внутрішньому і зовнішньому радіусах симетрично щодо *gradx.* Облік зміни радіуса включення призводить до деякої асиметрії. Однак пов'язане з цим відмінність характерних проміжків часу розшарування і гомогенізації не перевищує порядк величини (див., Наприклад [72]) і не може пояснити сильнішу асиметрію, яка, без сумніву, має в своїй основі фізичну природу, тобто відмінність механізмів перенесення речовини при зростанні включень і їх розчиненні.

Відзначимо, що в п'яти експериментах (з більш, ніж 50) зі слабкими розчинами ^{4}He в ^{3}He були знайдені значення τ_1, перевищують 200с. Зразки в цих експериментах були отримані при найменших пересиченнях, і ми вважаємо, що в них виникали зародки з нерівноважної структурою (ОЦК замість ГПУ). Подальший відігрів таких зразків при гомогенізації, як уже згадувалося вище, стимулював перехід ОЦК-ГПУ, і цей процес накладався на процес розчинення включень.

Таким чином, проведені експерименти показали, що в процесах розшарування і гомогенізації твердих розчинів ^{3}He-^{4}He атоми гелію в кристалі зберігають високу рухливість, яка забезпечує встановлення рівноважного стану навіть при концентрації домішок, що набагато перевищує критичну концентрацію, яка призводить до самолокалізації в разі однорідних розчинів. При цьому зростання зародків нової фази, мабуть, здійснюються дифузійним шляхом, а розчинення відбувається набагато швидше, ніж це випливає з теоретичних оцінок для чисто дифузійних процесів.

Характерною особливістю процесів розчинення включень в розчині є наявність великих градієнтів концентрації розчину в початковий момент часу. У таких неідеальних розчинах, якими є розчини ізотопів гелію, це призводить до появи значної рушійної сили, що змушує атоми домішок

здійснювати стрибки в напрямку градієнта концентрації (див., наприклад [94]). Можливо, що такий ефект здатний «розблокувати» самолокалізацію домішок. Не виключено також, що при досить великих градієнтах концентрації необхідно змінити і самі дифузійні рівняння.

4.2. Вплив кінетики розшарування на кінетику подальшої гомогенізації

Експерименти проводилися на зразках, вирощених з газової суміші ізотопів гелію з концентрацією 90% ^{3}He. Фазове розшарування досліджуваного розчину ініціювалося зниженням температури комірки від початкового значення T_i вище температури розшарування T_{PS} до значення T_f в області розшарування. При цьому використовувалися два способи охолодження - швидке і повільне зниження температури. Після досягнення в системі повного розшарування ініціювався зворотній фазовий перехід в гомогенний стан. Для цього розшарований твердий розчин швидко відігрівався до температури вище кривої фазового розшарування. Швидкість відігрівання лімітувався тільки швидкістю встановлення теплової рівноваги в системі. Як було відзначено в розділі 4.1.2, нижня межа постійної часу зміни температури τ_T обмежується теплоопором Капіци на кордоні твердий гелій-стінка комірки.

На відміну від попередніх експериментів, де вимірювальна комірка перебувала в постійному тепловому контакті з плитою камери розчинення, в даній роботі комірка була пов'язана з камерою розчинення через слабкий тепловий зв'язок. Це дозволяло за допомогою терморегулятора змінювати температуру комірки в широких межах в порівнянні з базовою температурою рефрижератора. Швидке охолодження зразків здійснювалося після виключення нагрівача терморегулятора, коли комірка швидко приймала температуру камери розчинення. Щоб досягти повільного охолодження зразків, використовувалося ступеневе зниження

температури невеликими сходами. В експерименті кінетика фазового розшарування та кінетика гомогенізації досліджувалася за допомогою прецизійних вимірювань тиску твердого гелію при постійному об'ємі в залежності від часу.

В роботі було експериментально досліджено 8 випадків фазового розшарування розчину і його подальшої гомогенізації при різних швидкостях розшарування: 3 фазові переходи при швидкому розшарування і 5 переходів при повільному розшаруванні. Отримані результати добре відтворюються, і на рисунках 4.5-4.6 наведено типові тимчасові залежності тиску *P(t)* твердого розчину в процесі фазового розшарування та подальшої гомогенізації при різних швидкостях розшарування, а також відповідні часові залежності температури *T(t)* вимірювальної комірки.

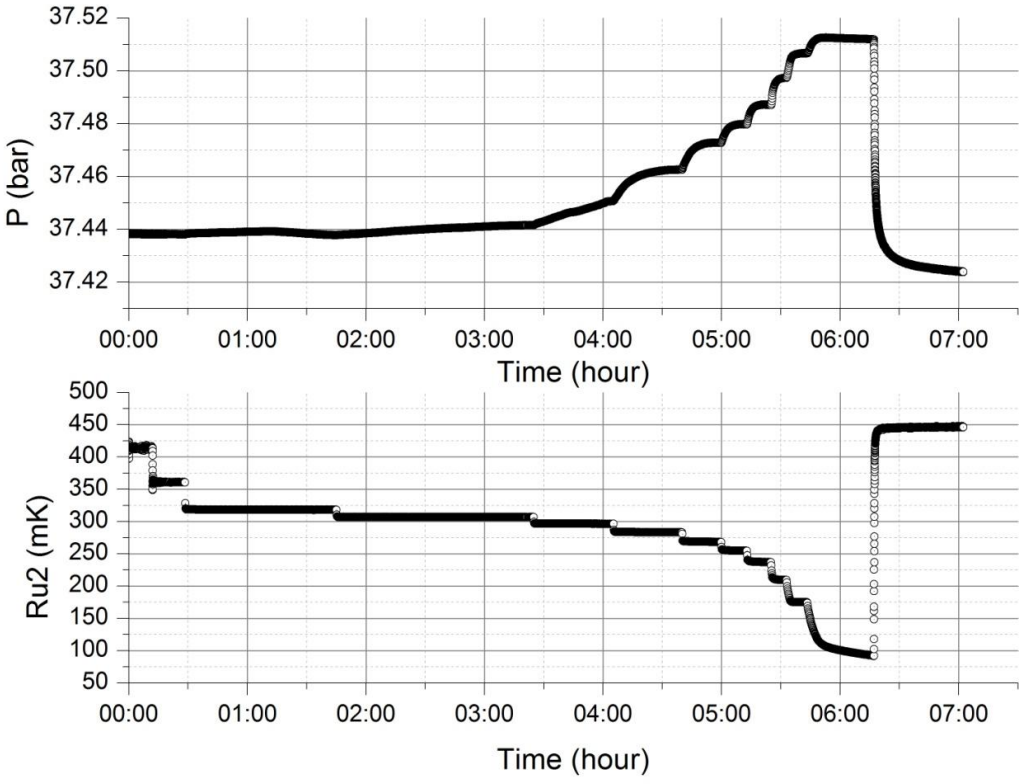

Рис.4.5. *Зміна температури і відповідна зміна тиску в процесі повільного ступеневого розшарування і подальшої гомогенізації.*

Рис. 4.5 відповідає умовам повільного охолодження від деякої початкової температури $T_i \approx 420$ мК в область нижче температури фазового розшарування за допомогою ступеневої зниження температури на 10-15 мК в кожній сходинці. Зазвичай при таких умовах зародки нової фази виникають на першій сходинці охолодження, а при подальшому охолодженні відбувається дифузійние зростання зародків. Розшарування завершується приблизно через 6 годин, а потім в результаті різкого нагріву відбувається гомогенізація розчину за дуже короткий час.

Рис.4.6 відповідає умовам швидкого охолодження в область розшарування за допомогою однієї великої сходинки з $T_{PS} - T_f$ ~40-50 мК за короткий час. В цьому випадку в розчині досягається велика пересичення від концентрації c_0 в однорідному розчині до концентрації c_f в розшарованому розчині, охолодженому до температури T_f . Фазове розшарування завершується вже практично через годину після початку нагрівання.

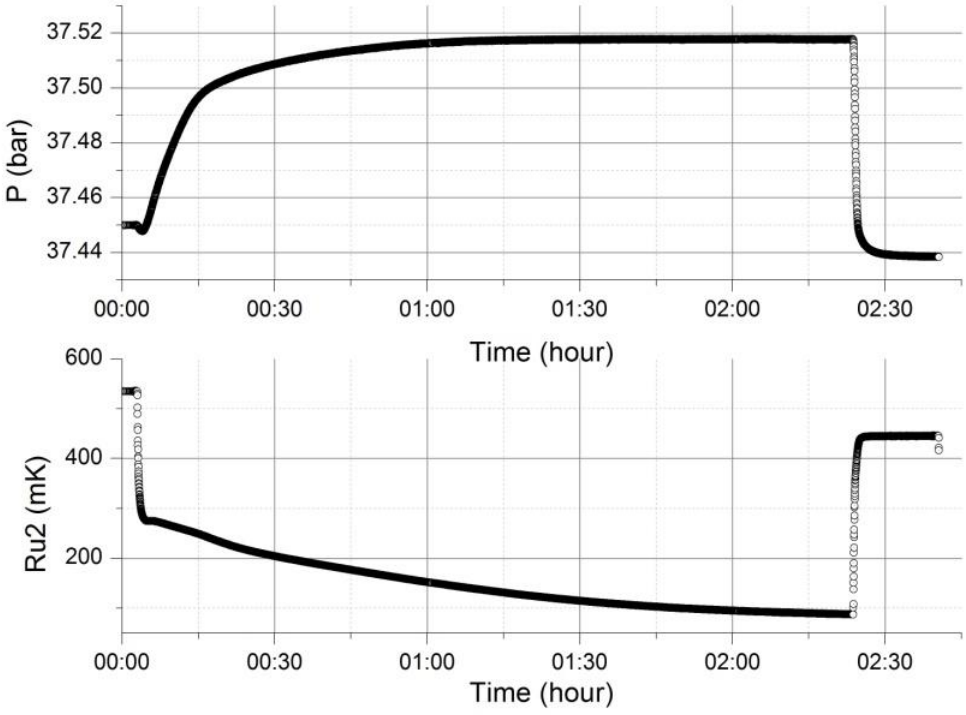

Рис. 4.6. *Кінетика розшарування і подальшої гомогенізації при швидкому розшаруванні.*

При швидкому охолодженні на тимчасовій залежності температури зразка помітно виділення теплоти фазового переходу завдяки використанню слабкого теплового зв'язку між зразком і камерою розчинення. В цьому випадку теплота переходу відводилася до джерела холоду за досить великий час (не менше години), і термометр показував помітний перегрів комірки.

Зміна тиску в кристалі *P(t)* при переході в гомогенний стан найкраще описується сумою двох експонент:

$$P(t) = P_h + B_1 exp(-t/\tau_{h1}) + B_2 exp(-t/\tau_{h2}) \quad ,(4.4)$$

де τ_{h1} і τ_{h2} - постійні часу гомогенізації розшарованого розчину.

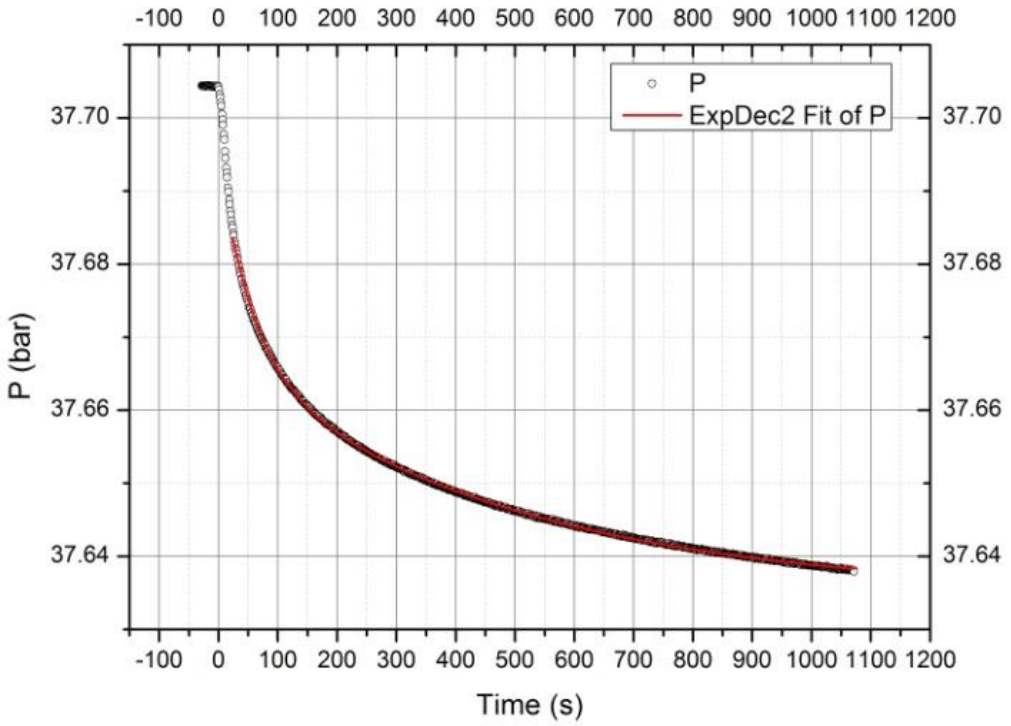

Рис.4.7 *Типова зміна тиску розшарованого твердого розчину в процесі його гомогенізації для випадку повільного розшарування. Суцільна лінія - апроксимація за формулою (4.4).*

На рисунках 4.7 і 4.8 більш детально наведено типова зміна тиску в процесі гомогенізації розшарованого розчину для двох випадків – відповідно повільного і швидкого розшарування. На графіках також показана апроксимація отриманих даних за формулою (4.4). У перші 30-50с лінія гомогенізації розчину відрізняється від експоненційної залежності, а потім вона добре описується формулою (4.4). При цьому кінетика гомогенізації сильно залежить від того, як був отриманий розшарований розчин - швидким або повільним охолодженням. Постійні часу гомогенізації τ_{h1} і $\tau_{h2,}$ що входять в (4.4), в разі швидкого розшарування в 5-7 разів менше, ніж при повільному розшаруванні.

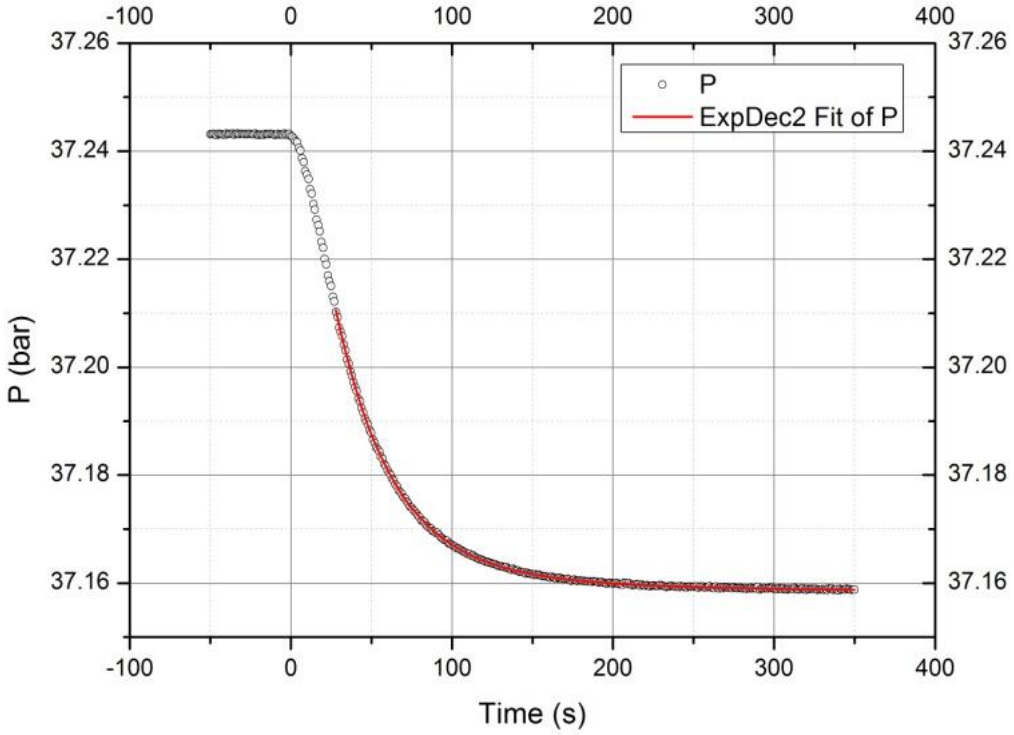

Рис. 4.8. *Типове зміна тиску розшарованого твердого розчину в процесі його гомогенізації для випадку швидкого розшарування. Суцільна лінія – апроксимація за формулою (4.4)*

Вплив кінетики фазового розшарування розчину на кінетику подальшої гомогенізації більш наочно демонструється на рис. 4.9, де

наведено відносну зміну тиску $\Delta P(t)/\Delta P_{max}$ в процесі гомогенізації. Тут ΔP_{max} – повна зміна тиску після завершення процесу гомогенізації. Графіки показують сильний вплив кінетики розшарування на кінетику подальшої гомогенізації. Для випадку швидкого охолодження (крива 2) гомогенізація розчину практично закінчується через 200сек, а при повільному охолодженні (крива 1) гомогенізація триває навіть через 1000сек після початку переходу.

Причина такого сильного впливу кінетики фазового розшарування на кінетику подальшої гомогенізації може бути пояснена якісно в рамках моделі гомогенного зародкоутворення [89].

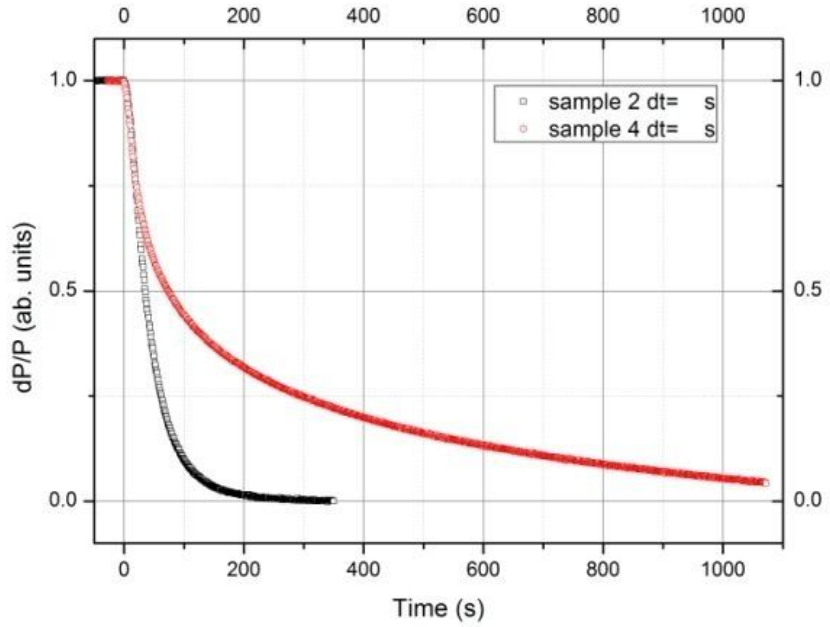

Рис. 4.9. *Порівняння кінетики гомогенізації в зразках, де попереднє фазове розшарування було отримано при повільному (крива 1) і швидкому (крива 2) охолодженні.*

Відповідно до цієї моделі ключовою характеристикою кінетики фазового переходу є швидкість зародкоутворення I_0, коли число часток в зародку досягає критичного значення n_c. Було показано, що значення I_0

експоненціально залежить від ступеня пересичення розчину c_0/c_f при розшаруванні:

$$I_0 = \sqrt{\frac{3\beta}{2\pi}} c_0^2 \, exp\left(\frac{-\beta^3}{2ln^2 \; c_0 / c_f} \right) \tag{4.5}$$

де

$$\beta = 8\pi / 3 \, (\sigma a^2) / T_f \tag{4.6}$$

σ - поверхневий натяг на межі зародок-матриця, і a – міжатомна відстань. Максимальна концентрація нової фази:

$$N_m = (4c_0)^{1/4} (I_0/\beta)^{3/4} \tag{4.7}$$

Як випливає з виразів (4.5) і (4.7), значення I_0 і N_m сильно зростають при швидкому охолодженні, коли досягається велике пересичення c_0/c_f. Це означає, що досягається більш висока концентрація зародищей, що істотно полегшує зворотний фазовий перехід в гомогенне стан.

Таким чином, проведена серія експериментів з кінетики фазового розшарування та гомогенізації твердого розчину ^{3}He-^{4}He показала сильний вплив швидкості охолодження системи в область розшарування на кінетику подальшої гомогенізації. Повільне охолодження призводить до різкого зростання характерного часу гомогенізації, що якісно узгоджується з теорією гомогенного зародкоутворення.

Короткі висновки

Описані в цьому розділі експерименти і їх аналіз показали, що гігантська асиметрія процесів розшарування і гомогенізації твердих розчинів ізотопів гелію має місце як в слабких розчинах ^{3}He в ^{4}He і ^{4}He в ^{3}He, так і в концентрованихных розчинах ^{3}He-^{4}He. Встановлено, що у всіх

типах вивчених розчинів швидкість початкового етапу гомогенізації може перевершувати швидкість розшарування більш, ніж в 500 разів. При цьому була виявлена ще одна нова особливість - швидкість гомогенізації істотно залежить від кінетики попереднього розшарування розчинів. При швидкому охолодженні в область фазового розшарування постійні часу гомогенізації більш ніж в 5 разів менші, ніж в разі повільного охолодження. Отримані результати узгоджуються з моделлю гомогенного зародкоутворення.

Зростання зародків нової фази в процесі фазового розшарування зазвичай здійснюється дифузійним шляхом, а розчинення включень при гомогенізації відбувається набагато швидше, ніж це випливає з оцінок для чисто дифузійних процесів. Більш детально зв'язок кінетики розшарування твердих розчинів ^{3}He-^{4}He з дифузійними процесами розглядається в розділі 5 даної дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 5
ФАЗОВЕ РОЗШАРУВАННЯ ТА ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У КОНЦЕНТРОВАНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ^{3}НЕ-^{4}НЕ

Дифузійні процеси в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He, що відбуваються при їх фазовому розшаруванні, мають ряд суттєвих особливостей в порівнянні з процесами в однорідних розчинах, що реєструються в ЯМР експериментах (див. розділ 1.3). Серед відмінностей слід згадати вплив пружних напружень, що виникають в розчині при розшаруванні в результаті утворення фаз з помітною відмінністю молярних об'ємів. Крім того, в умовах фазового розшарування дифузія відбувається при кінцевому градієнті концентрації, а процес вирівнювання концентрації описується коефіцієнтом взаємної дифузії, на відміну від коефіцієнта самодифузії, що реєструється в ЯМР експериментах.

Що стосується твердих розчинів ^{4}He в ^{3}He, то оскільки атом ^{4}He на відміну від ^{3}He, не має ядерного спина, то інформація про його рух твердому гелії не може бути отримана за допомогою ядерного магнітного резонансу. У даній роботі відомості про масову дифузію були отримані непрямим шляхом з прецизійних вимірювань тиску при постійному об'ємі.

В цьому розділі повідомляються результати нових експериментальних досліджень кінетики фазового розшарування концентрованих твердих розчинів ^{3}He-^{4}He і їх порівняння з теорією [95], в якій рішення дифузійної задачі адекватно відповідає умовам експерименту. При цьому основна увага приділяється зв'язку між кінетикою зростання нової фази і дифузійними процесами в системі, що дозволило вперше отримати відомості про масову дифузію в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He. З урахуванням аналізу наявних експериментальних даних про слабкі розчини ізотопів гелію, отримана загальна картина поведінки масової дифузії у всьому діапазоні концентрацій.

5.1. Особливості експериментальної методики

В роботі досліджувалися тверді розчини ^{3}He-^{4}He з початковими концентраціями 34,0, 61,3 і 89,9% ^{3}He в області температур ~ 100 – 400 мК і тиском ~ 30-35 бар. Такі умови експерименту дозволили виключити вплив структурного переходу ОЦК-ГПУ. Фазова діаграма системи, що відповідає цим умовам, схематично показана на рис.5.1. Область, де обидві розшаровані фази мають ОЦК структуру, заштрихована. Як видно з рис.5.1, ця область дуже обмежена по температурі. Однак, як показали рентгенівські дослідження [34 - 35], початкова ОЦК структура розчину легко переохолоджується, і, як правило, перехід в рівноважну ГПУ структуру починається тільки при помітному нагріванні. Саме така ситуація спостерігалася в справжніх експериментах. Перехід зародків нової фази, що мають нерівноважну ОЦК структуру, в більш щільну ГПУ структуру можна було легко ідентифікувати по різкому падінні тиску в зразку. Такі зразки не розглядалися в даній роботі, що, як вже зазначалося, дозволило уникнути можливого впливу ОЦК-ГПУ переходу на кінетику процесу.

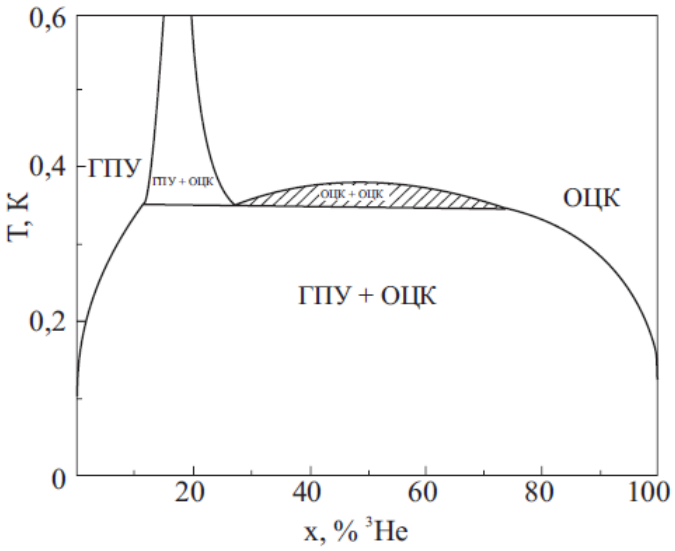

Рис. 5.1. *Схема фазової діаграми твердих розчинів ^{3}He-^{4}He при тиску 54 атм. Тип кристалічної решітки вказано на рисунку.*

Експерименти проводилися в вимірювальній комірці, описаній в розділі 2.2. Для того щоб швидко охолоджувати досліджуваний зразок і при необхідності його швидко відігрівати, використовувався слабкий тепловий зв'язок комірки з камерою розчинення рефрижератора розчинення. Стабілізація і вимір температури здійснювався за допомогою двох термометрів опору з $Ru0_2$, прокаліброваних по кривій плавлення ^{3}He.

В експерименті проводилися прецизійні вимірювання тиску кристала в процесі ступеневого охолодження за допомогою ємнісного датчика тиску, в якому рухомим електродом служила стінка вимірювальної комірки. Для реєстрації малих змін тиску використовувався спеціальний прецизійний ємнісний міст, що забезпечує роздільну здатність по тиску ±3 Па.

Всі досліджені кристали вирощувалися методом блокування капіляра заповнення, після чого піддавалися термічній обробці, яка включала в себе традиційний віджиг поблизу кривої плавлення і термоциклірування в однофазній області. Ця процедура призводить до підвищення якості кристалів і отримання відтворюваних результатів.

Важливим методичним моментом стало достовірно оцінити концентрацію твердого розчину, яка залежить від умов конденсації і росту кристалу і може помітно відрізнятися від концентрації початкової газової суміші. Для визначення початкової концентрації x_0 однорідного розчину *in situ* використовувалися отримані в експерименті значення надлишкового тиску ΔP, виникає в результаті розшарування розчину при постійному об'ємі. величина ΔP пов'язана з надмірною молярним об'ємом ΔV при утворенні розчину співвідношенням:

$$\Delta P = \Delta V/\beta V_\mu \,, \qquad (5.1)$$

де β і V_μ – відповідно стисливість і молярний об'єм розчину. В рамках теорії регулярних розчинів, яка добре описує властивості твердих розчинів ^{3}He-^{4}He [32], можна записати надлишковий молярний об'єм при

охолодженні розчину з початкового стану з температурою T_0 и концентраціею x_0 до стану після фазового розшарування з температурою T_f и концентраціею x_f в вигляді [33]:

$$\Delta V = 0,364\,[x_0(1-x_0) - x_f(1-x_f)] \tag{5.2}$$

Тоді з формул (5.1) і (5.2) можна отримати:

$$x_f(1-x_f) = x_0(1-x) - \frac{\beta V_\mu}{0,364}\Delta P \tag{5.3}$$

Кінцева концентрація розчину x_f кожен раз визначалася за відомою фазовою діаграмою [36] для виміряного значення T_f. Відповідно до виразу (5.3) залежність $x_f(1-x_f)$ від ΔP повинна бути лінійною, що ілюструє рис. 5.2. Відрізок, що відсікається на осі ординат, дозволяє визначити початкову концентрацію однорідного твердого розчину x_0.

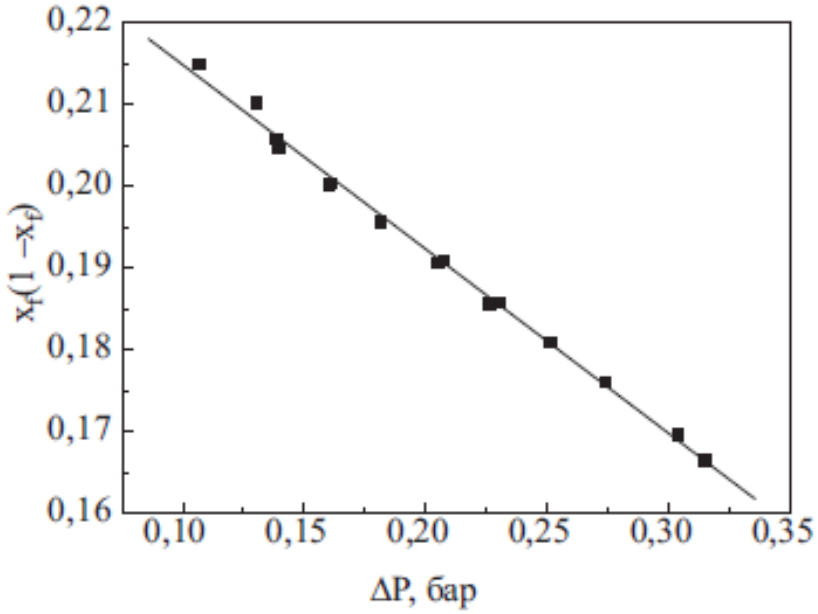

Рис. 5.2. *Типова залежність $x_f(1-x_f)$ від ΔP, ілюструє метод визначення початкової концентрації твердого розчину ^3He-^4He.*

В експерименті було проведено кілька серій вимірювань, основні робочі характеристики досліджених зразків, а також деякі параметри,

отримані при аналізі і обробці експериментальних даних, підсумовано в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

Характеристики досліджених зразків твердих розчинів ^{3}He – ^{4}He, одержуваних в процесі ступеневого охолодження

№ ступ.	*T*, мК	x_f, % ^{3}He	Δ*P*, мбар	Δ*t*=*R*²/*D*, г	*Nm* 10^8	$D^{(ou)}$ 10^{16}, см^2/с
1	335,5	22,48	296,8	1,45	4,7	
2	332,2	21,21	337,73	3,73	0	1,66
3	327,1	19,86	371,8	4,07	0	1,52
4	321,8	18,56	394.68	5,69	0	1,09
5	316.6	17,37	433.88	7.09	0	0,87
Примітка: Початкова концентрація 34,0 % ^{3}He (температура фазового розшарування T_{ps} - 367 мК)						
№ ступ.	*T*, мК	x_f, % ^{3}He	Δ*P*, мбар	Δ*t*=*R*²/*D*, г	*Nm* 10^8	$D^{(ou)}$ 10^{16}, см^2/с
1	353	74,3	200,7	12,2	2,7	
2	350	75,5	231,7	2,6	0	5,17
3	347	76,3	251,3	0,9	0	15,28
4	344	***77,2***	273,9	*1,2*	0	11,02
5	340	78,3	303,7	1.8	0	7,05
6	338	78,9	315	1,5	0	9,02
Примітка: Початкова концентрація 61,3% ^{3}He (T_{ps}=378 мК)						
№ ступ.	*T*, мК	x_f, % ^{3}He	Δ*P*, мбар	Δ*t*=*R*²/*D*, г	*Nm* 10^8	$D^{(ou)}$ 10^{16}, см^2/с
1	256	94,1	102,3	7,41	3,4	
2	245	95,0	133,1	2,83	0	8,6

3	236	95,7	156,5	1,97	0	12,0
4	216	97,0	205,0	1,756	0	14,0
5	206	97,6	228,0	0,75	0	33,0

Примітка: Початкова концентрація 89,9% ^{3}He (T_{ps}=284 мК).

5.2. Кінетика охолодження та відповідна зміна тиску і концентрації розчину

В експерименті реєструвалася тимчасова еволюція тиску розчину *P(t)* в процесі його фазового розшарування. На рис. 5.3 наведена типова кінетика охолодження одного з зразків і відповідна залежність *P(t)*.

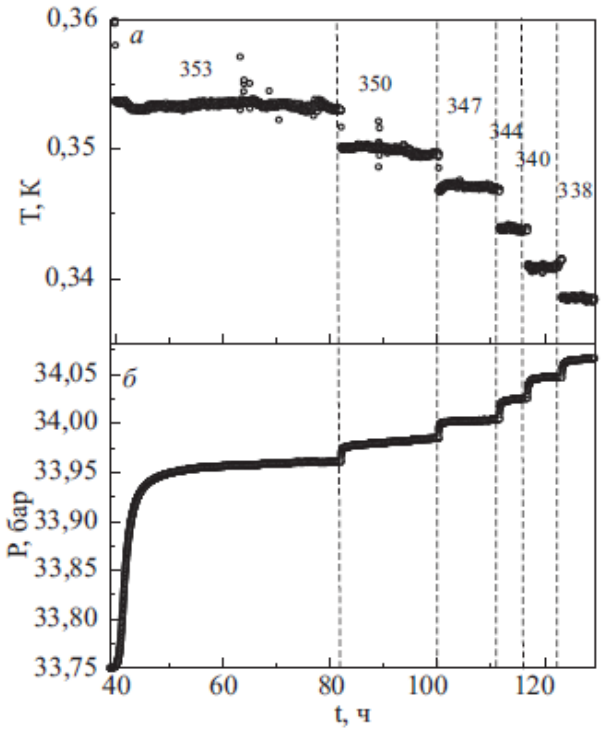

Рис. 5.3. *Типова ступенева зміна температури (а) і відповідна зміна тиску (б) в зразку з початковою концентрацією 61.3% ^{3}He.*

Спостережувану в експерименті залежність *P(t)* можна зіставити з розрахунком тимчасової еволюції тиску, проведеної в роботі [95] на підставі дифузійного опису кінетики изотопического фазового розшарування розчинів.

У розглянутій моделі передбачається, що в процесі першого ступеня

охолодження при переході з однорідного початкового розчину в область розшарування народжуються зародки з концентрацією, яка відповідає термодинамічній рівновазі на фазовій діаграмі. Для подальших маленьких сходинок охолодження концентрація зародків залишається постійною, відбувається лише їх дифузне зростання, тобто розмір включення нової фази *r(t)* в процесі розшарування є функцією часу. При цьому припускє, що зародки-включення рівномірно розподілені по об'єму, і кожен з них характеризується деякою еквівалентній сферою радіуса R, що обмежує область його зростання.

Для зручності вводиться безрозмірний відносний радіус включення нової фази:

$$\rho(t) = r(t) / R \tag{5.3}$$

Оскільки в процесі фазового розшарування дифузійні процеси відбуваються по-різному всередині включення нової фази (*in*) і поза ним (*out*), вводяться коефіцієнти дифузії $D^{(in)}$ і $D^{(out)}$ для внутрішньої і зовнішньої областей і два відповідні характерні безрозмірні проміжки часу:

$$\tau^{in} = \frac{tD^{in}}{R^2} \equiv a\tau; \quad \tau^{(out)} = \frac{tD^{out}}{R^2} \equiv \tau \tag{5.4}$$

Тоді введення безрозмірного параметра $a = D^{(in)} / D^{(out)}$, що являє собою відношення коефіцієнтів дифузії, дозволило в [95] вирішити дифузійну задачу щодо одного часового параметру τ.

Розподіл концентрації всередині еквівалентної сфери схематично показано на рис. 5.4.

Після першої сходинки охолодження від початкової температури T_0 до температури T_1 концентрація ^{4}He всередині зародка постійна і дорівнює рівноважній концентрації, що відповідає фазовій діаграмі при даній температурі. При цьому концентрація поза зародком зростає від

рівноважної концентрації матриці $(x^{(out)}_{eq})_i$ до початкової концентрації x_0 (рис.5.4а). При наступних сходинках охолодження розподіл концентрації змінюється в міру дифузійних процесів всередині і поза зародком-включенням. У момент часу, відповідний охолодженню від температури T_{i-1} до температури T_i концентрація ^{4}He на кордоні між зародком і матрицею збільшується, а поза зародком зменшується (рис. 5.4(б)).

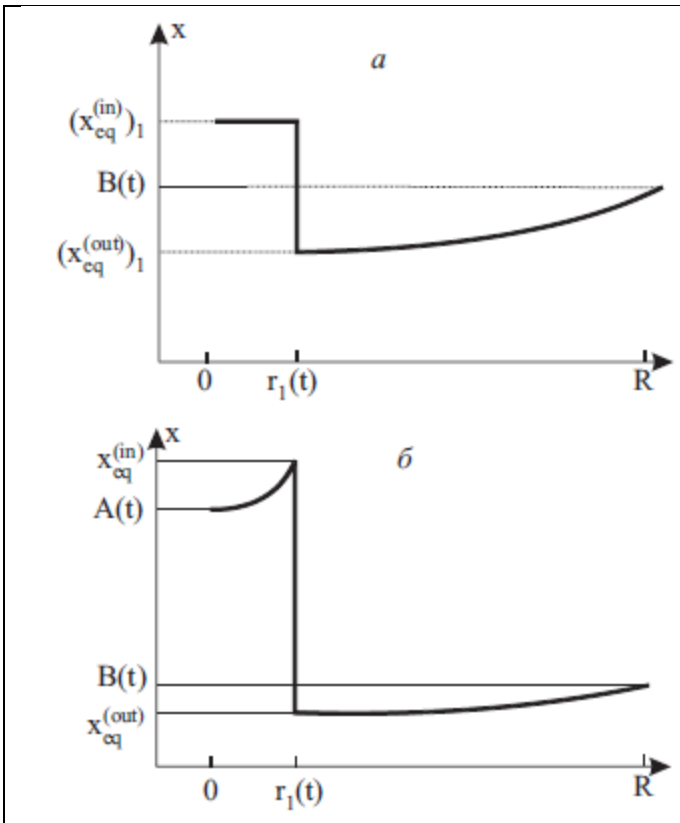

Рис. 5.4. *Профіль концентрацій при утворенні зародка нової фази (перша сходинка охолодження) (а) і при подальшому дифузійному зростанні зародка (і-я сходинка охолодження) (б)*

На підставі часових залежностей концентрації дифундують речовини в [95] була обчислена залежність тиску кристала від часу. Це дозволило порівняти теоретичний розрахунок з отриманими експериментальними даними. Ситуація спрощується при розгляді першої сходинки охолодження, коли враховуються тільки дифузійні процеси зовні включення. В цьому випадку при порівнянні теорії з експериментом є лише один підгінний параметр розмірністю часу:

$$\Delta t = R^2 / D^{(out)} \qquad (5.5)$$

Відповідно до формули (5.4) цей параметр переводить безрозмірний узагальнений час τ в реальний час $t=\Delta t\tau$, реєстроване в експерименті. Підгінний параметр Δt знаходимо з умови мінімуму середньоквадратичного відхилення між експериментальною і теоретичною залежностями $P(t)$ при варіюванні цього параметра. Отримані в результаті такої підгонки розрахункові значення відносної зміни тиску в процесі першої сходинки розшарування наведені на рис. 5.5 разом з експериментальними даними. Добре підтвердження експерименту і теорії було отримано для всіх серій вимірювань.

Ситуація стає трохи складніше при розгляді другої і наступних сходинок охолодження. У цьому випадку, як видно з рис. 5.4(б), змінюється концентрація як всередині, так і зовні включення нової фази, і необхідно враховувати обидва дифузійних процеси з коефіцієнтами дифузії відповідно $D^{(in)}$ і $D^{(out)}$ [95].

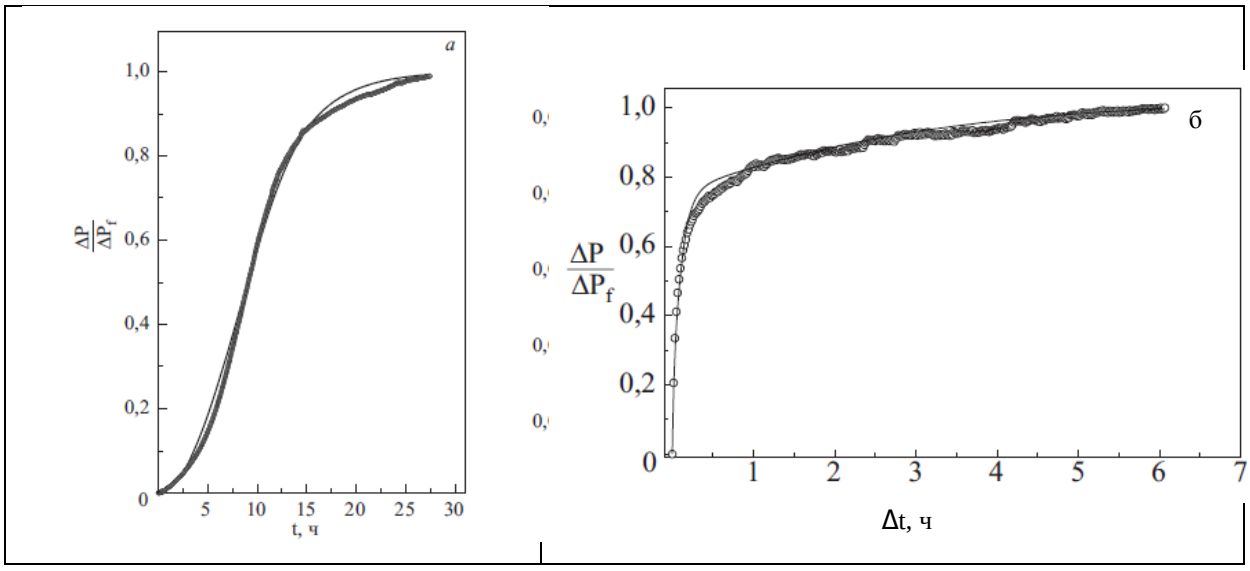

Рис. 5.5. *Порівняння виміряного відносно зміни тиску з розрахунком (суцільна лінія):* (*а*) *– в процесі першої сходинки охолодження,* (*б*) *– в процесі четвертої сходинки охолодження.*

Тоді, крім підгінного параметра Δt , з'являється другий підгінний параметр a. Розрахована типова залежність зміни тиску в процесі четвертої

сходинки охолодження і її порівняння з експериментом показана на рис. 5.5б. Отримані при підгонці значення Δt разом з іншими парамеіра досліджених розчинів наведені в таблиці 5.1.

Процес фазового розшарування, як і будь-який фазовий перехід першого роду, починається з співутворення стійких зародків нової фази. Якщо припустити, що в системі відсутні готові центри зародкоутворення, тобто має місце гомогенна нуклеація, то концентрація зародків N_m в залежності від температури, концентрації і ступеня пересичення була обчислена в [43,89], а її значення наведені в табл. 5.1. Тоді згідно з [95] був знайдений радіус еквівалентної сфери, тобто розмір області, в якій йде формування і зростання зародків нової фази:

$$R = (a^3 / N_m)^{1/3} \qquad (5.6)$$

Згідно з (5.6) для серії вимірювань з початковою концентрацією розчину x_0=34.0% ^{3}He було отримано значення R=2,2·10^{-6}см, для x_0=61,3% ^{3}He отримано R=1,8·10^{-6} см, а для x_0=89,9% ^{3}He – R=6,6·10^{-6} см.

Формули (5.5) та (5.6) дозволяють знайти коефіцієнт масової дифузії в твердому розчині поза зародком $D^{(out)}$ (див. наступний розділ).

5.3. Коефіцієнт масової дифузії в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He

Коефіцієнт масової дифузії поза зародком нової фази був знайдений з використанням виразів (5.5)-(5.6) $D^{(out)} = R^2/\Delta t$, і отримані значення наведені в таблиці 5.1. Для перших сходинок охолодження значення коефіцієнта дифузії не наведено, оскільки в процесі утворення і зростання зародків нової фази на першій сходинці сильно змінюється концентрація в матриці, а в разом з нею і коефіцієнт дифузії.

На рис. 5.6 показані отримані значення коефіцієнта масової дифузії ^{4}He в твердому ^{3}He (права частина рисунка) і ^{3}He в ^{4}He (ліва частина рисунка). При цьому, крім даних цієї роботи, наведені також результати

робіт [43, 92], отримані раніше для слабких розчинів і перелічені в межах даного підходу.

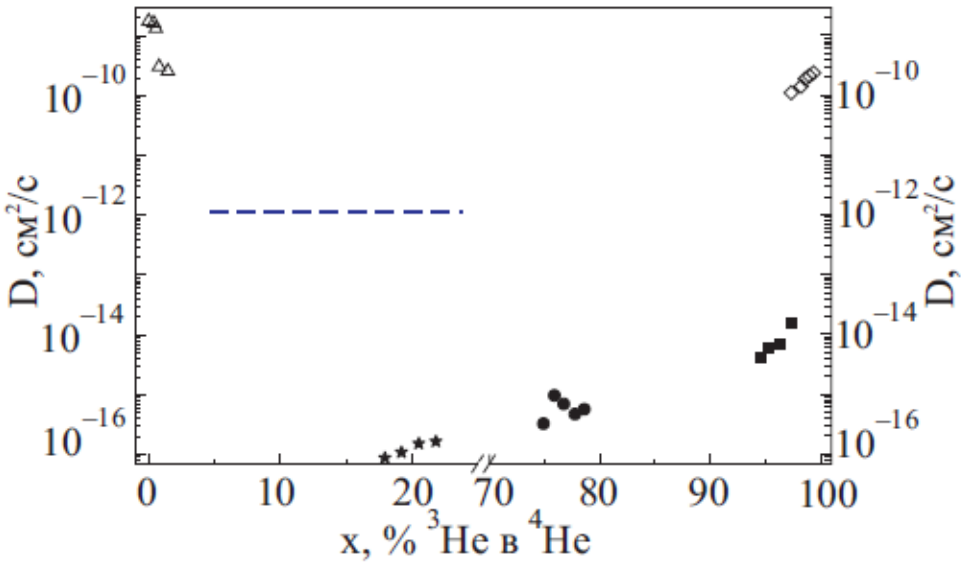

Рис. 5.6. *Концентраційна залежність коефіцієнта масової дифузії в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He. Експериментальні точки (•), (■),(*) – дана робота; (Δ) – [43], (◇) – [92]. Пунктирна лінія – див. текст.*

Досліджені розчини ^{4}He в ^{3}He після розшарування при досить низьких температурах є матрицею, що складається практично з чистого ^{3}He, і включення з майже чистого ^{4}He. Оскільки в експерименті мова йде про температури значно вище температур ядерного впорядкування в твердому ^{3}He, то через хаотичне розташування його ядерних спинив в матриці зонний рух домішок в такій матриці неможливо [53]. В таких умовах атоми ^{4}He можуть рухатися в матриці твердого ^{3}He за рахунок випадкових тунельних перескоків. Це призводить до того, що коефіцієнт дифузії виявляється не залежним від температури, а при малих концентраціях і від концентрації.

Відзначимо, що в дуже слабких розчинах ^{4}He в ^{3}He (близьких по концентрації до 100% ^{3}He) коефіцієнт масової дифузії не може перевищувати коефіцієнта самодифузії в твердому ^{3}He. Це обумовлено

тим, що коефіцієнт дифузії в розчині ^{4}He в твердому ^{3}He визначається обмінним інтегралом J_{43}, величина якого, як було зазначено в [44], не може бути більше обмінного інтеграла J_{33} в чистому ^{3}He при однакових молярних об'емах. При невеликій кількості домішок ^{4}He коефіцієнт дифузії в розчині відрізняється від значення, виміряного в чистому ^{3}He (~10^{-8}см^2/с) [96] і під впливом пружних напружень може становити ~ 10^{-9}- 10^{-10} см^2/с. З ростом концентрації домішок за рахунок зростання пружних напружень і взаємодії між домішками коефіцієнт дифузії зменшується до значення ~ 10^{-16} см^2/с (рис. 5.6).

Зовсім інший характер носять дифузійні процеси в слабких твердих розчинах ^{3}He в ^{4}He. Домішки ^{3}He в матриці ^{4}He внаслідок великої ймовірності тунельного обміну між сусідніми частинками перетворюються в своєрідні квазічастинки (прімесони), здатні практично вільно рухатися по кристалу. Такий рух відбувається в межах енергетичної зони, пов'язаної з частотою тунелювання. У розчині рух прімесонів обмежується лише їх зіткненнями між собою і з іншими збужденіями або з дефектами кристала. Все це призводить до реалізації квантової дифузії і незвичайного поводження коефіцієнта дифузії. При дуже малій концентрації домішок їх рух визначається зіткненнями з фононами, що призводить до сильного росту коефіцієнта дифузії з пониженням температури (~T^{-9}). З ростом концентрації домішок стає істотним взаємодія прімесонів один з одним, в результаті чого коефіцієнт дифузії стає обернено пропорційним концентрації і не залежать від температури. Нарешті, при подальшому зростанні концентрації домішок в решітці виникають спотворення, пов'язані з великим розходженням молярних об'ємів ^{3}He і ^{4}He, що перешкоджає зближенню прімесонів на відстані, при яких потенційна енергія перевищує ширину енергетичної зони. Це призводить до локалізації домішок і різкого падіння коефіцієнта дифузії. Відзначимо, що всі зазначені вище особливості поведінки домішок ^{3}He в твердому ^{4}He були встановлені шляхом вимірювання коефіцієнта спінової дифузії методом

ЯМР, коли, крім дифузійного переносу спіна, внесок в в процес перенесення вносить взаємне перевертання сусідніх спінів (*flip-flop*) під дією обмінної або диполь-дипольної взаємодії. Тому коефіцієнт спінової дифузії може відрізнятися від коефіцієнта масової дифузії, якщо істотні механізми передачі спінів без переміщення атомів [55]. Такі механізми реалізуються лише між найближчими сусідами, тому можливі лише в досить концентрованих розчинах. У слабких розчинах ^{3}He в ^{4}He коефіцієнт спінової дифузії можна вважати збігається з коефіцієнтом масової дифузії.

Пунктирною лінією на рис. 5.6 показана нижня межа коефіцієнта спінової магнітодипольної дифузії, розрахованої в роботі [65], який може бути визначений методом ЯМР. Видно, що коефіцієнти масової дифузії, отримані в даній роботі при вимірюванні тиску, на кілька порядків нижче цієї межі. Це означає, що запропонована в роботі методика дозволяє реєструвати більш повільні дифузійні процеси, ніж ЯМР методика.

В умовах фазового розшарування мова йде про реальний масо перенос і, природно, для концентрованих розчинів коефіцієнт масової дифузії стає набагато менше коефіцієнта спінової дифузії, виміряного в роботі [97]. При підвищенні концентрації ^{3}He вище ~7%, як уже зазначалося, в однорідних розчинах спостерігається самолокалізація домішкових збуджень [64], що призводить до різкого падіння коефіцієнта спінової дифузії. У той же час в реальних умовах розшарування дифузійні процеси відбуваються і відіграють визначальну роль в фазовий перехід у всьому діапазоні концентрацій (0 - 100% ^{3}He). Очевидно, вирішальну роль тут відіграє градієнт концентрації, що виникає в твердому розчині при фазовому розшаруванні і як би знімає самолокалізацію домішкових збуджень. Хоча коефіцієнт дифузії в таких умовах дуже малий, D ~10-15 – 10-16 см^2/с (рис. 5.6), фазове розшарування йде досить інтенсивно, оскільки з ростом концентрації збільшується кількість центрів зародкоутворення і, отже, зменшується дифузійна довжина домішкових атомів.

Короткі висновки

Таким чином, проведені експерименти і подальший їх аналіз дозволив отримати перші систематичні відомості про масову дифузію в твердих розчинах ^{3}He-^{4}He в умовах фазового розшарування, коли в системі є градієнт концентрації.

Дані, отримані з прецизійних вимірювань тиску, дозволили побудувати картину еволюції дифузійних процесів у міру зростання концентрації.

У концентрованих розчинах коефіцієнт масової дифузії на кілька порядків нижче, ніж в слабких розчинах. Це обумовлено тим, що внаслідок збою енергетичних рівнів в сусідніх вузлах решітки за рахунок взаємодії домішок і наявності пружних напружень, перенесення атомів можливий шляхом випадкових тунельних перескоків. Когерентна квантова дифузія в цьому випадку пригнічена.

Незважаючи на малість коефіцієнта масової дифузії в концентрованих розчинах, процес фазового розшарування відбувається за розумний час із-за великого числа зародків нової фази і малої дифузійної довжини.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу задачу в області фізики низьких температур, а саме: експериментально виявлені особливості фазового розшарування твердих концентрованих розчинів ^{3}He–^{4}He та зворотного переходу – гомогенізації розчину.

Метою дисертаційної роботи є експериментальне виявлення особливостей фазового розшарування твердих концентрованих розчинів ^{3}He–^{4}He та зворотного переходу – гомогенізації розчину.

Основні результати, які були отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Виявлено новий ефект у термодинамічній поведінці твердих розчинів ^{3}He–^{4}He поблизу фазового розшарування – великомасштабні флуктуації концентрації розчину. Показано, що при охолодженні розчину поблизу температури розшарування, його тиск помітно зростає за рахунок флуктуаційних ефектів, а не зменшується разом з фононним внеском.
2. Встановлено, що при наближенні до температури розшарування за рахунок флуктуацій у домішковій підсистемі розчинів утворюються зародки нової фази у вигляді кластерів, які містять сотні атомів, що погоджується з теорією.
3. Експериментально зареєстрована у концентрованих розчинах гігантська асиметрія процесів розшарування та гомогенізації. Встановлено, що швидкість початкового етапу гомогенізації може перевищувати швидкість розшарування більше, ніж у 500 разів. При цьому, швидкість гомогенізації суттєво залежить від кінетики попереднього розшарування розчинів.
4. Знайдено коефіцієнт масової дифузії та побудовано картину еволюції дифузійних процесів із зростанням концентрації. Також показано, що в кожній з областей концентрацій, дифузія має зовсім різну природу.

Висловлюю свою щиру вдячність моєму науковому керівнику доктору фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Майданову Володимиру Андрійовичу за вибір актуального і цікавого напрямку досліджень, розуміння та співпрацю на всіх етапах роботи.

Дякую всім моїм співавторам і співробітникам відділу фізики квантових рідин та кристалів С. С. Соколову, О. С. Рибалко, В. Ю. Рубанському, О. О. Лісунову, І. А. Гриценко, за допомогу в проведенні експериментів, досвідчені поради і дружню підтримку в процесі роботи над дисертацією. А також щиро дякую моїй сім'ї за терпіння та підтримку як при тривалих дослідженнях, так і при оформленні результатів.

Я також вдячний співробітникам ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України за всебічну допомогу на різних етапах мого навчання в аспірантурі і подальшій роботі в інституті.

Окрему подяку висловлюю Рудавському Е.Я., який зацікавив мене дослідженнями твердого гелію та першим ознайомив з фізикою низьких температур.

Також хотів би згадати про двох осіб, яких вже немає з нами, але які зробили дуже великий внесок в ці дослідження: Григорьєв Віктор Микитович, який як ніхто інший розумівся на фізиці твердого гелію, і Анцигіна Тетяна Миколаївна, видатний математик та фізик-теоретик, співпраця з нею лягла до основи одного з розділів роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1 Обнаружение флуктуационных эффектов вблизи температуры фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / Т.Н.Анцыгина, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Э.Я.Рудавский, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников, К.А.Чишко // ФНТ. – 2005. – Т.31, №12. – С.1395–1404.

2 Гигантская асимметрия процессов расслоения и гомогенизации твердых астворов ^{3}He–^{4}He / 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. – 2005. – Т.31, №1. – С.43–49.

3 Gigant asymmetry of phase separation and homogenization kinetics in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, Ye.Syrnikov // J.Phys.and Chem.of Solids. – 2005. – V.66, Iss.8/9. – P.1471–1474.

4 Кристаллизационный термометр для сверхнизких температур с охлаждаемым генератором на полевом транзисторе / В.А.Майданов, М.И.Мильченко, Н.П.Михин, А.С.Неонета, А.В.Полев, В.Н.Репин, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, С.Ф.Семенов, Е.В.Сырников, В.А.Шилин, Е.О.Вехов // ФНТ. – 2005. – Т.31, №11. – С.1312–1316.

5 Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, R.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Y.Syrnikov, A.Penzev // J.Low Temp.Phys. – 2007. – V.148, Iss.5/6. – P.719–724.

6 Фазовое расслоение и диффузионные процессы в концентрированных твердых растворах ^{3}He–^{4}He / 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. – 2009. – Т.35, №11. – С.1063–1072.

7 Homogeneous ^{3}He–^{4}He solid solutions in the pre–separation region / T.N.Antsygina, A.A.Lisunov, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi, **S.P.Rubets**, E.Ya.Rudavskii, K.A.Chishko // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V.406, Iss.20. – P.3870–3875.

8 Влияние кинетики фазового расслоения на кинетику гомогенизации твердых растворов ^{3}He–^{4}He / И.А.Гриценко, В.А.Майданов, **С.П.Рубец**, Э.Я.Рудавский. А.С.Рыбалко // ФНТ. – 2018. – Т.44, № 4. – С.398–401.

9 **Рубец С.П.** Фононный и вакансионный вклады в температурную зависимость давления твердых растворов ^{3}He–^{4}He / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.28.

10 **Рубец С.П.** Корреляционные и флуктуационные эффекты при изотопическом фазовом расслоении твердых растворов гелия / А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Е.В.Сырников// Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.30.

11 **Рубец С.П.** Определение концентрации твердого раствора ^{3}He–^{4}He in–situ / А.В.Полев, А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.31.

12 Kinetics of nucleation and phase separation of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, V.Slezov, Ye.Syrnikov // 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2004), Aug 29–Sept 4, 2004: book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2004. – P.56.

13 Anomalously fast homogenization rate of phase–separated solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2004), Aug 29–Sept 4, 2004: book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2004. – P.87.

14 Phase separation and homogenization of ^{3}He–^{4}He solid mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // 5th Intern. Conf. on Low Temp. Chemistry (LTC5), Sept. 7–10, 2004: book of abstr. – Germany, Berlin, 2004. – P.93.

15 Gigantic asymetry of phase separation and homogenization kinetics in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**,

E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Quantum Condensed Systems, Nov.16–19, 2004: book of abstr. – Japan, Kashiwa, 2004. – P.135.

16 Измерение сверхнизких температур с помощью кристаллизационного термометра резонансным методом / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, А.В.Полев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2005. – С.25.

17 **Рубец С.П.** Аномальное поведение давления вблизи температуры фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2005. – С.25.

18 Pressure anomaly and fluctuation effects near phase separation of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko // 24 Intern. Conf. On Low Temp. Phys. (LT–24), August 10–17, 2005: book of abstr. – USA, Florida, Orlando, 2005. – P.223.

19 Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Intern. Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2006), August 1–6, 2006: book of abstr. – Japan, Kyoto, 2006. – P.20.

20 The anomalous fast homogenization of phase–separated solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, E.Rudavskii, **S.Rubets**, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Intern. Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2006), August 1–6, 2006: book of abstr. – Japan, Kyoto, 2006. – P.21.

21 Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko // 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, Sept. 3–8, 2006: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2006. – P.69.

22 The anomalous mass transport under homogenization of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, E.Rudavskii, **S.Rubets**, A.Rybalko,

Ye.Syrnikov / 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2006), Sept. 3–8, 2006: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2006. – P.71.

23 Аномально быстрый перенос вещества при гомогенизации расслоившихся твердых растворов ^{3}He–^{4}He / В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, Э.Я.Рудавский, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников // 34–е Совещание по физике низких температур (НТ–34), 26–30 сентября, 2006: тезисы докладов. – Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2006. – С.189.

24 Флуктуационные эффекты в области фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / Т.Н.Анцыгина, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, Э.Я.Рудавский, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников, К.А.Чишко // 34–е Совещание по физике низких температур (НТ–34), 26–30 сентября, 2006: тезисы докладов – Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2006. – С.222.

25 Phase separation kinetics and mass diffusion in concentrated solid ^{3}He–^{4}He / V.Grigorev, I.Degtyarev, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubansky, **S.Rubets**, .Rudavskii, A.Rybalko, V.Tikhii // International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2009), August 5–11, 2009: book of abstr. – USA, Illinois, Evanston, Northwestern University, 2009. – P.57.

26 Массовая диффузия в концентрированных твердых растворах ^{3}He–^{4}He / 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 // 35–е Совещание по физике низких температур (НТ–35), 29 сентября – 2 октября, 2009: тезисы докладов – Россия, Черноголовка, 2009. – С.18.

27 **Рубец С.П.** Наблюдение флуктуационных эффектов в твердых растворах ^{3}He–^{4}He различной концентрации / **С.П.Рубец**, А.А.Лисунов, В.Ю.Рубанский // 2–а Всеукраїнська конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 1–5 червня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2009. – С.132.

28 **Rubets S.** Concentration dependence of fluctuation effects in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / **S.Rubets**, A.Lisunov, V.Rubanskyi // International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 7–1, 2010: book of abstr. –

Ukraine, Kharkiv, 2010. – P.108.

29 Concentration dependence of fluctuation effects in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsigina, K.Chishko, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubanskyi, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, V.Tikhii // 8th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2010), July 26–31, 2010: book of abstr. – Russia, Chernogolovka, 2010. – P.71.

30 Fluctuation effects in concentrated ^{3}He–^{4}He solid mixtures near the phase separation temperature / T.Antsigina, K.Chishko, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubanskyi, **S.Rubets**, E.Rudavskii // II International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 6–10, 2011: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P.106.

31 Kinetics of phase separation and homogenization of solid solutions ^{4}He in ^{3}He / **S.P.Rubets**, I.A.Gritsenko, O.O.Lisunov, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi, E.Ya Rudavskii, O.S.Rybalko, D.A.Shepilov, S.M.Smirnov // VIII International Conference for Professionals & Young Scientists «Low Temperature Physics», May 29 – June 2, 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P.122.

32 Edwards D.O. Phase separation in solid ^{3}He - ^{4}He mixtures as shown by specific heat measurements / D.O.Edwards, A.S.McWilliams, J.G.Daunt // Phys.Rev.Lett. – 1962. – V.9, Iss.5. – P.195–197.

33 Mullin W.J. Theory of phase separation in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / W. J. Mullin // Phys.Rev.Lett. – 1968. – V.20, Iss.6. – P.254–257.

34 Ehrlich S. Phase separation in solid mixtures of Helium-3 and Helium-4 / S. Ehrlich, R. O. Simmons // J.Low Temp.Phys. – 1987. – V.68, Iss.1/2. – P.125–146.

35 Fraas B.A. X-ray study of phase and structures in ^{3}He - ^{4}He solid solutions / B.A.Fraas, R.O.Simmons // Phys.Rev.B. – 1987. – V.36, Iss.1. – P.97–106.

36 Edwards D.O. Calculation of the phase diagram of ^{3}He -^{4}He solid and liquid mixtures / D.O.Edwards, S.Balibar // Phys.Rev.B. – 1989. – V.39, Iss.7. – P.4083–4097.

37 Isotopic phase separation in solid He^3–He^4 mixtures / M.F.Panczyk, R.A.Scribner, J.R.Gonano, E.D. Adams // Phys.Rev.Lett. – 1968. – V.21, Iss.9. –

P.594–597.

38 Arnold R.H. Pressure dependence of the isotopic phase separation temperature in solid ^{3}He-^{4}He mixtures / R.H.Arnold, P.B.Pipes // Phys.Rev.B. – 1980. – V.21, Iss.11. – P.5156–5158.

39 Iwasa I. Diffusion of ^{3}He atoms in phase-separated solid helium / I.Iwasa, H.Suzuki // Proc. 17 Intern. Conf. on Low Temp. Phys. (LT-17). Amsterdam e.a.: North-Holl.Phys.Publ. – 1984. – P.531-532.

40 Burgess A.E. Thermal conductivity of phase-separated solid ^{3}He-^{4}He mixtures / A.E.Burgess, M.J.Crooks // Phys.Lett.A. – 1972. – V.39, Iss.3. – P. 183–185.

41 Haley R.P. The Formation and Melting of ^{3}He Clusters in Phase-Separated Solid ^{3}He-^{4}He Mixtures / R.P.Haley, E.D.Adams // J.Low Temp.Phys. – 1998. – V.110, Iss.1/2. – P.121–126.

42 NMR Study of Solid ^{3}He Droplets In Phase-Separated ^{3}He-^{4}He Mixtures / S.C.J.Kingsley, V.Maidanov, J.Saunders, B.Cowan // J.Low Temp.Phys. – 1998. – V.113, Iss.5/6. – P.1017–1023.

43 Кинетика роста и растворения включений ^{3}He в расслоившихся твердых растворах ^{3}He в ^{4}He / А.Н.Ганьшин, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов [и др.] // ФНТ. – 1999 – Т.25, №8/9. – С.796-814.

44 Phase separation in solid ^{3}He–^{4}He mixtures: Comparison with theory of homogeneous nucleation / A.Smith, V.Maidanov, E.Rudavskii [et al.] // Phys.Rev.B. – 2003. – V.67, Iss.24. – P.245314-1–245314-7.

45 Кинетика фазового перехода в твердых растворах ^{4}He в ^{3}He при различных степенях пересыщения / В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев [и др.] // ФНТ. – 2004. – Т.30, №2. – С.177–183.

46 Guggenheim E.A. Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys / E.A.Guggenheim. – Oxford: Clarendon Press, 1952. – 270 p.

47 Хилл Т. Статистическая механика: Принципы и избранные приложения / Т.Хилл; пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 485 с.

48 Prigogine I. The molecular theory of solutions. / Von I.Prigogine, A.Bellemans, V.Mathot. – Amsterdam: North-Holland, 1957. – 448 c.

49 Браут Р. Фазовые переходы / Р.Браут. – М.: Мир, 1967. – 288с.

50 Анцыгина Т.Н. Особенности поведения теплоемкости распадающихся твердых растворов ^{3}He-^{4}He / Т.Н.Анцыгина, В.А.Слюсарев, К.А.Чишко // ФТТ. –1998.– Т.40, №2. – Р.355-361.

51 Antsygina T.N. Fluctuation effects in the heat capacity of ^{3}He-^{4}He solid solutions / T.N.Antsygina, K.A.Chishko, V.A.Slusarev // J.Low Temp.Phys. – 1998. – V.111, Iss.3/4. – P.577–582.

52 Edwards D.O. Lattice imperfections, isotopic ordering and nuclear spin interaction in solid helium as shown by specific heat measurements / D.O.Edwards, A.S.McWilliams, J.G.Daunt // Phys.Lett. –1962. – V1, Iss.6. – P.218–220.

53 Андреев А.Ф. Квантовая теория дефектов в кристаллах /А.Ф.Андреев, И.М.Лифшиц. // ЖЭТФ. – 1969. – Т.56, №.6. – С.2057–2068.

54 Слюсарев В.А. Квантовая диффузия He^{3} в твердом He^{4}. II. Туннельно-прыжковое приближение / В.А.Слюсарев, М.А.Стржемечный, И.А.Бурахович // ФНТ. –1978. – Т.4, №6. – С.698-705.

55 Григорьев В.Н. Диффузия в твердом гелии (обзор) / В.Н.Григорьев // ФНТ. – 1997. – Т.23, №1. – С.5–20.

56 Richards M.G. Evidence for Isotopic Impuritons in Solid Helium/ M.G.Richards, J.Pope and A.Widom // Phys.Rev.Lett. – 1972. – V29, Iss.11. – P.708–711.

57 Квантовая диффузия примесей ^{3}He в твердом ^{4}He / В.Н.Григорьев, Б.Н.Есельсон, В.А.Михеев, Ю.Е.Шульман // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т.17, №1. – С.25-28.

58 Григорьев В.Н. Новые особенности квантовой диффузии ^{3}He в твердом гелии / В.Н.Григорьев, Б.Н.Есельсон, В.А.Михеев // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т.18, №5. – С.289–291.

59 Пушкаров Д.И. Микроскопическая квантовая теория дефектов при низких температурах / Д.И.Пушкаров // ЖЭТФ. – 1970. – Т. 59. – С.1755–1764.

60 Обнаружение рассеяния примесонов на фононах в твердом гелии /В.А.Михеев, Б.Н.Есельсон, В.Н.Григорьев, Н.П.Михин // ФНТ. – 1977. – Т.3,

№3. – С.385–388.

61 Квантовая диффузия примесонов ^{3}He в твердом ^{4}He / Б.Н.Есельсон, В.А.Михеев, В.Н.Григорьев, Н.П.Михин // ЖЭТФ. – 1978. – Т.74, №6.– С.2311–2319.

62 Каган Ю.М. Квантовая диффузия в нерегулярных кристаллах / Ю.М.Каган, Л.А.Максимов // ЖЭТФ. – 1983. – Т 84, №2. – С.792-810.

63 Михеев В.А. Обнаружение явления локализации примесей He^3 в кристаллах He^4 / В.А.Михеев, В.А.Майданов, Н.П.Михин // ФНТ. – 1982. – Т.8, №9. – С.1000–1005.

64 Михеев В.А. Квантовая диффузия в твердых растворах изотопов гелия в условиях сильной локализации атомов He^3 / В.А.Михеев, Н.П.Михин, В.А.Майданов // ФНТ. – 1983. – Т.9, №9. – С.901-913.

65 Слюсарев В.Л. Спиновая диффузия в твердых растворах He^3-He^4 / В.Л.Слюсарев, М.А.Стржемечный // ФНТ. – 1983. – Т.9, №12. – С.1235–1239.

66 Исследование кинетики фазового расслоения твердых растворов ^{3}He–^{4}He с помощью прецизионных измерений давления / А.Н.Ганьшин, В.А.Майданов, Н.Ф.Омелаенко [и др.] // ФНТ. – 1998. – Т.24, №9. – С.815–822.

67 Кинетика роста и растворения включений ^{3}He в расслоившихся твердых растворах ^{3}He в ^{4}He / А.Н.Ганьшин, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов [и др.] // ФНТ. – 1999. – Т.25, №8–9. – С.796–814.

68 Рыбалко А.С. Электро- и теплопроводность конических тепловых контактов, используемых при сверхнизких температурах / А.С.Рыбалко, М.Б.Стерин // ФНТ. – 1996. – Т.22, №9. – С.1095–1099.

69 Influence of temperature cycling on the kinetics of new phase growth in two-phase solid ^{3}He–^{4}He mixtures / A.Ganshin, V.Grigorev, V. Maidanov [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2000. – V.284–288, Part 1. – P.369–370.

70 Лифшиц И.М. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов / И.М.Лифшиц, В.В.Слезов // ЖЭТФ. – 1959. – Т.35, №2. – С.479–492.

71 Немонотонная температурная зависимость скорости массопереноса при

изотопическом фазовом разделении твердых растворов ^{3}He–^{4}He / А.Н.Ганьшин, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов [и др.] // ФНТ. – 1999. – Т.25, №4. – С. 356–361.

72 Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б.Я.Любов. – М.: Наука, 1981. – 295 с.

73 Аномально быстрый перенос вещества в процессе растворения твердых кластеров ^{3}He в расслоившемся растворе ^{3}He в ^{4}He / А.Н.Ганьшин, В.А.Майданов, Н.Ф.Омелаенко [и др.] // ФНТ. – 1998. – Т.24, №11. – С.1117–1120.

74 Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И.Френкель. – М.; Л.: Изд. АН СССР, 1945. – 424 с.

75 Allen A.R. Anomalous temperature dependence of D and T_2 for dilute solutions of ^{3}He in solid ^{4}He / A.R.Allen, M.G.Richards, J.Schratter // J.Low Temp.Phys. – 1982. – V.47, Iss.3/4. – P.289–320.

76 Автоматизированный комплекс для физических исследований квантовых кристаллов в милликельвиновой области температур / А.Н.Ганьшин, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов [и др.] // ФНТ. – 2001. – Т.27, №7. – С.799–810.

77 А.с. № 947593 СССР, МКИ F 25 D 3/10. Криостат / В.А.Гончаров, В.Н.Лукашов, Н.П.Першин, Э.Я.Рудавский (СССР). - № 3213959/23-26; Заявлено 05.12.80; Опубл. 30.07.82, Бюл. № 28. – 2с.

78 A compact dilution refrigerator with vertical heat exchanger for operation to 2 mK / Yu.M.Bunkov, A.M.Guenault, D.J.Hayward [et al.] // J.Low Temp.Phys. – 1991. – V.83, Iss.5/6. – P.257–272.

79 Keith V.A recipe for sintering submicron silver powders / V.Keith, M.G.Ward // Cryogenics. – 1984. – V.24, Iss.5. – P.249–250.

80 Adams E.D. High-resolution capacitive pressure gauges / E.D.Adams // Rev.Sci.Instrum. –1993. – V.64, Iss.3. – P.601–611.

81 The provisional low temperature scale from 0,9 mK to 1K, PLTS-2000 / R.L.Rusby, M.Durieux, A.L.Reesink [et al.] // J.Low Temp.Phys. – 2002. – V.126, Iss.1/2. – P.633-642.

82 SchusterG. Temperature scale extension below ITS-90 based on ^{3}He melting

pressure / G.Schuster, A.Hoffmann, D.Hechtfischer // Bureau international des poids et mesures. Comité consultatif de thermométrie. – 1996. – V.19. – P.25–27.

83 Trikey S. Thermodynamic, Elastic, and Magnetic Properties of Solid Helium / S.Trikey, W.Kirk, E.Adams // Rev.Mod.Phys. – 1972 – V.44, Iss.4. – P.668–715.

84 Observation of a glassy phase of ^{4}He in the region of supersolid effects / V.N.Grigorev, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi [et al.] // Phys.Rev.B. – 2007. – V.76, Iss.22. – P.224524-1–224524-6.

85 Search for a disordered phase in solid ^{3}He deformed *in situ* / A.A.Lisunov, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi [et al.] // Phys.Rev.B. – 2011. – V.83, Iss.13. – P.132201-1—132201-4.

86 Grigor'ev V. The Universality of Energy Spectrum Parameters of Phonon and Vacancy Excitations in Solid Helium / V.Grigor'ev, Ye.Vekhov // J.Low Temp.Phys. – 2007. – V. 149, Iss.1/2. – P.41–51.

87 Greywall D.S. Specific heat of bcc ^{3}He / D.S.Greywall // Phys.Rev.B. – 1977. – V.15, Iss.5. – P.2604–2623.

88 Greywall D.S. Elastic constants of hcp ^{4}He / D.S.Greywall // Phys.Rev.B. – 1977. – V.16, Iss.11. – P.5127–5128.

89 Slezov V.V. Maximum number of new-phase particles nucleated during the decay of solid solutions / V.V.Slezov, J.Schmelzer // Phys.Sol.State. – 1997. – V.39, Iss.12. – P.1971 – 1977.

90 Poole M. Spinodal Decomposition in Solid Isotopic Helium Mixtures/ M.Poole, J.Saunders, B.Cowan // Phys.Rev.Let. – 2006. – V.97, Iss.12. – P.125301-1–125301-4.

91 Poole M. Stages of Homogeneous Nucleation in Solid Isotopic Helium Mixtures / M.Poole, J.Saunders, B.Cowan // Phys.Rev.Let. – 2008. – V.100, Iss.7. – P.074301-1–074301-4.

92 Концентрационная зависимость коэффициента диффузии в распадающихся слабых твердых растворах ^{4}He в ^{3}He / В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев [и др.] // ФНТ. – 2003. – Т.29, №11. – С.1163–1172.

93 Andreev A.F. Quantum Crystals / A.F.Andreev // Progr.Low Temp.Phys. – 1982. – V.8. – P.67–131.

94 Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Дж.Маннинг; пер. с англ. – М.:Мир, 1971. – 278 с.

95 Григорьев В.Н. Диффузионное описание кинетики изотопического фазового расслоения твердых растворов ^{3}He-^{4}He / В.Н.Григорьев, И.А.Дегтярев, С.С.Соколов // ФНТ. – 2005. – Т.31, №11. – С.1250–1257.

96 Есельсон Б.Н. Спиновая диффузия в твердом He^{3} / Б.Н.Есельсон, В.А.Михеев, В.Н.Григорьев // ФНТ. – 1976. – Т.2, №10. – С.1229–1231.

97 Григорьев В.Н. Особенности спиновой диффузии в ОЦК фазе концентрированных твердых растворов He^{3}–He^{4} / В.Н.Григорьев, Б.Н.Есельсон, В.А.Михеев // ФНТ. – 1975. – Т.1, №10. – С.1318-1321.

ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гигантская асимметрия процессов расслоения и гомогенизации твердых астворов ^{3}He–^{4}He / 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. – 2005. – Т.31, №1. – С.43–49.

2. Кристаллизационный термометр для сверхнизких температур с охлаждаемым генератором на полевом транзисторе / В.А.Майданов, М.И.Мильченко, Н.П.Михин, А.С.Неонета, А.В.Полев, В.Н.Репин, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, С.Ф.Семенов, Е.В.Сырников, В.А.Шилин, Е.О.Вехов // ФНТ. – 2005. – Т.31, №11. – С.1312–1316.

3. Обнаружение флуктуационных эффектов вблизи температуры фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / Т.Н.Анцыгина, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Э.Я.Рудавский, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников, К.А.Чишко // ФНТ. – 2005. – Т.31, №12. – С.1395–1404.

4. Gigant asymmetry of phase separation and homogenization kinetics in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, Ye.Syrnikov // J.Phys.and Chem.of Solids. – 2005. – V.66, Iss.8/9. – P.1471–1474.

5. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, R.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Y.Syrnikov, A.Penzev // J.Low Temp.Phys. – 2007. – V.148, Iss.5/6. – P.719–724.

6. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, R.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Y.Syrnikov, A.Penzev // J.Low Temp.Phys. – 2007. – V.148, Iss.5/6. – P.719–724.

7. Homogeneous ^{3}He–^{4}He solid solutions in the pre–separation region /

T.N.Antsygina, A.A.Lisunov, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi, **S.P.Rubets**, E.Ya.Rudavskii, K.A.Chishko // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V.406, Iss.20. – P.3870–3875.

8. Влияние кинетики фазового расслоения на кинетику гомогенизации твердых растворов ^{3}He–^{4}He / И.А.Гриценко, В.А.Майданов, **С.П.Рубец**, Э.Я.Рудавский. А.С.Рыбалко // ФНТ. – 2018. – Т.44, № 4. – С.398–401.

9. **Рубец С.П.** Фононный и вакансионный вклады в температурную зависимость давления твердых растворов ^{3}He–^{4}He / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.28.

10. **Рубец С.П.** Корреляционные и флуктуационные эффекты при изотопическом фазовом расслоении твердых растворов гелия / А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Е.В.Сырников// Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.30.

11. **Рубец С.П.** Определение концентрации твердого раствора ^{3}He–^{4}He in–situ / А.В.Полев, А.А.Пензев, **С.П.Рубец**, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004: тези доповідей. – Україна, Харків, 2004. – С.31.

12. Kinetics of nucleation and phase separation of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, V.Slezov, Ye.Syrnikov // 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2004), Aug 29–Sept 4, 2004: book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2004. – P.56.

13. Anomalously fast homogenization rate of phase–separated solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2004), Aug 29–Sept 4, 2004: book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2004. – P.87.

14. Phase separation and homogenization of ^{3}He–^{4}He solid mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // 5th Intern. Conf. on Low Temp. Chemistry (LTC5), Sept. 7–10, 2004: book of abstr. – Germany, Berlin, 2004. – P.93.

15. Gigantic asymetry of phase separation and homogenization kinetics in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, A.Polev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Quantum Condensed Systems, Nov.16–19, 2004: book of abstr. – Japan, Kashiwa, 2004. – P.135.

16. Измерение сверхнизких температур с помощью кристаллизационного термометра резонансным методом / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, А.В.Полев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2005. – С.25.

17. **Рубец С.П.** Аномальное поведение давления вблизи температуры фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / **С.П.Рубец**, А.А.Пензев, Е.В.Сырников // Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2005. – С.25.

18. Pressure anomaly and fluctuation effects near phase separation of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko // 24 Intern. Conf. On Low Temp. Phys. (LT–24), August 10–17, 2005: book of abstr. – USA, Florida, Orlando, 2005. – P.223.

19. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Intern. Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2006), August 1–6, 2006: book of abstr. – Japan, Kyoto, 2006. – P.20.

20. The anomalous fast homogenization of phase–separated solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, E.Rudavskii, **S.Rubets**,

A.Rybalko, Ye.Syrnikov // Intern. Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2006), August 1–6, 2006: book of abstr. – Japan, Kyoto, 2006. – P.21.

21. Fluctuation effects at pre–separation region in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsygina, K.Chishko, V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko // 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, Sept. 3–8, 2006: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2006. – P.69.

22. The anomalous mass transport under homogenization of solid ^{3}He–^{4}He mixtures / V.Grigorev, V.Maidanov, A.Penzev, E.Rudavskii, **S.Rubets**, A.Rybalko, Ye.Syrnikov / 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2006), Sept. 3–8, 2006: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2006. – P.71.

23. Аномально быстрый перенос вещества при гомогенизации расслоившихся твердых растворов ^{3}He–^{4}He / В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, Э.Я.Рудавский, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников // 34–е Совещание по физике низких температур (НТ–34), 26–30 сентября, 2006: тезисы докладов. – Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2006. – С.189.

24. Флуктуационные эффекты в области фазового расслоения концентрированных твердых растворов ^{3}He–^{4}He / Т.Н.Анцыгина, В.Н.Григорьев, В.А.Майданов, А.А.Пензев, Э.Я.Рудавский, **С.П.Рубец**, А.С.Рыбалко, Е.В.Сырников, К.А.Чишко // 34–е Совещание по физике низких температур (НТ–34), 26–30 сентября, 2006: тезисы докладов – Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2006. – С.222.

25. Phase separation kinetics and mass diffusion in concentrated solid ^{3}He–^{4}He / V.Grigorev, I.Degtyarev, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubansky, **S.Rubets**, .Rudavskii, A.Rybalko, V.Tikhii // International Symposium on Quantum Fluids and Solids (QFS–2009), August 5–11, 2009: book of abstr. – USA, Illinois, Evanston, Northwestern University, 2009. – P.57.

26. Массовая диффузия в концентрированных твердых растворах ^{3}He–^{4}He

/ 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 // 35–е Совещание по физике низких температур (НТ–35), 29 сентября – 2 октября, 2009: тезисы докладов – Россия, Черноголовка, 2009. – С.18.

27. **Рубец С.П.** Наблюдение флуктуационных эффектов в твердых растворах ^{3}He–^{4}He различной концентрации / **С.П.Рубец**, А.А.Лисунов, В.Ю.Рубанский // 2–а Всеукраїнська конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 1–5 червня, 2005: тези доповідей – Україна, Харків, 2009. – С.132.

28. **Rubets S.** Concentration dependence of fluctuation effects in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / **S.Rubets**, A.Lisunov, V.Rubanskyi // International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 7–1, 2010: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2010. – P.108.

29. Concentration dependence of fluctuation effects in solid ^{3}He–^{4}He mixtures / T.Antsigina, K.Chishko, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubanskyi, **S.Rubets**, E.Rudavskii, A.Rybalko, V.Tikhii // 8th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2010), July 26–31, 2010: book of abstr. – Russia, Chernogolovka, 2010. – P.71.

30. Fluctuation effects in concentrated ^{3}He–^{4}He solid mixtures near the phase separation temperature / T.Antsigina, K.Chishko, A.Lisunov, V.Maidanov, V.Rubanskyi, **S.Rubets**, E.Rudavskii // II International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 6–10, 2011: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P.106.

31. Kinetics of phase separation and homogenization of solid solutions ^{4}He in ^{3}He / **S.P.Rubets**, I.A.Gritsenko, O.O.Lisunov, V.A.Maidanov, V.Yu.Rubanskyi, E.Ya Rudavskii, O.S.Rybalko, D.A.Shepilov, S.M.Smirnov // VIII International Conference for Professionals & Young Scientists «Low Temperature Physics», May 29 – June 2, 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P.122.

ДОДАТОК Б
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals CC2004, August 29 – September 4, 2004, Wroclaw, Poland;
- 5th International Conference on Low Temperature Chemistry, September 5–10, 2004, Berlin, Germany;
- Quantum Condensed Systems, (Kashiwa, Japan, November 16–19, 2004);
- Конференції молодих вчених «Фізика низьких температур», 25–27 травня, 2004, Харків, Україна;
- 24th International Conference on Low Temperature Physics LT–24, August 10–17, 2005, Orlando, Florida, USA;
- Конференції молодих вчених «Фізика низьких температур», 24–26 травня, 2005, Харків, Україна;
- 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals CC2006, September 3–8, 2006, Kharkiv, Ukraine;
- 34 Совещание по физике низких температур НТ–34, 26–30 сентября, 2006, п. Лоо, Ростов-на-Дону, Россия;
- International Symposium on Quantum Fluids and Solids QFS2006, August 1–6, 2006, Kyoto, Japan;
- International Symposium on Quantum Fluids and Solids. QFS2009, August 5–11, 2009, Evanston, Illinois, USA;
- 2 Всеукраїнська конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», 1–5 червня, 2009, Харків, Україна;
- 35 Совещание по физике низких температур НТ–35, 29 сентября – 2 октября, 2009, Черноголовка, Россия;
- International Conference for Young Scientists, “Low Temperature Physics”, June 7–11, 2010, Kharkiv, Ukraine;
- 8th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals

CC2010, July 26–31, 2010, Chernogolovka, Moscow region, Russia;

- II International Conference for Young Scientists, “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2011, Kharkiv, Ukraine;
- VIII International Conference for Professionals & Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine.